

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**

**Tatjana KRIVOROTOVA**

**POLIETILENOKSIDO ŠONINES GRANDINES  
TURINČIŲ POLIELEKTROLITŲ SINTEZĖ  
GYVYBINGOSIOS RADIKALINĖS POLIMERIZACIJOS  
METODAIS**

**Daktaro disertacija**

**Fiziniai mokslai, chemija (03P)**

**Vilnius, 2010**

Disertacija rengta 2005-2009 metais Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Polimerų chemijos katedroje. Darbas atliktas vykdant FP 6 projektą „SOCON“, kontrakto Nr. MRTN-CT-2004-512331.

Darbo vadovas:

Prof. dr. Ričardas Makuška (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

# TURINYS

SANTRUMPOS .....	5
ĮVADAS .....	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	11
1.1. GYVYBINGOJI RADIKALINĖ POLIMERIZACIJA .....	11
1.1.1. Gyvybingosios radikalinės polimerizacijos esmė ir metodai.....	11
1.1.2. RAFT polimerizacijos ypatybės .....	13
1.1.3. Blokinių kopolimerų sintezė RAFT metodu .....	19
1.1.4. ATRP polimerizacijos ypatybės .....	22
1.1.5. Jonines ir polieterines grupes turinčių monomerų ATRP .....	26
1.2. MAKROMONOMERŲ POLIMERIZACIJOS YPATUMAI .....	28
1.2.1. Radikalinė makromonomerų polimerizacija .....	28
1.2.2. Makromonomerų santykinis aktyvumas kopolimerizacijoje .....	33
1.2.3. Iš makromonomerų gautų kopolimerų mikrostruktūra .....	35
1.3. LITERATŪROS APŽVALGOS APIBENDRINIMAS .....	42
2. DARBO METODIKOS .....	44
2.1. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR REAGENTAI .....	44
2.2. SINTEZĖS METODIKOS .....	48
2.2.1. RAFT ir ATRP pagalbinių medžiagų sintezė .....	48
2.2.2. Statistinė kopolimerizacija .....	50
2.2.3. Blokinių kopolimerų sintezė .....	50
2.2.4. Katijoninių kopolimerų sintezė ATRP metodu .....	52
2.3. ANALIZĖS METODIKOS .....	54
2.3.1. Kopolimerų molekulinės masės nustatymas molekulinų sietų chromatografijos metodu.....	54
2.3.2. Adsorbcijos tyrimas kvarcinių mikrosvarstyklių metodu .....	54
2.3.3. Tribologiniai tyrimai .....	54
2.3.4. Kopolimerų tirpalų šviesos sklaidos matavimai .....	55
2.3.5. Spektroskopinis kopolimerų tyrimas .....	56
2.3.6. Liofilizavimas .....	56

2.4. KOPOLIMERIZACIJOS KINETIKOS, KOPOLIMERŲ SUDĖTIES IR MOLEKULINĖS MASĖS SKAIČIAVIMAS .....	56
2.4.1. PEO <sub>n</sub> MEMA ir MAR (METAC) kopolimerizacijos kinetikos aprašymas	56
2.4.2. Blokinių amfifilinių kopolimerų sudėties ir vidutinės skaitinės molekulinės masės apskaičiavimas .....	58
2.4.3. Katijoninių kopolimerų sudėties skaičiavimas .....	60
3. EKSPERIMENTŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	62
3.1. PEO <sub>n</sub> MEMA IR MAR (METAC) KOPOLIMERIZACIJA .....	62
3.1.1. PEO <sub>n</sub> MEMA ir MAR RAFT kopolimerizacijos kinetika .....	64
3.1.2. PEO <sub>n</sub> MEMA ir MAR santykiniai aktyvumai kopolimerizacijoje.....	69
3.1.3. PEOMEMA ir METAC RAFT kopolimerizacija .....	74
3.2. AMFIFILINIŲ BLOKINIŲ KOPOLIMERŲ SINTEZĖ RAFT METODU ....	77
3.2.1. Polilaurilmetakrilato sintezė ir savybės .....	78
3.2.2. P(LMA) <sub>x</sub> -b-P(PEO <sub>n</sub> MEMA) <sub>y</sub> diblokinių kopolimerų sintezė .....	83
3.2.3. P(LMA) <sub>x</sub> -b-P(MAR) <sub>z</sub> diblokinių kopolimerų sintezė.....	88
3.2.4. Blokiniai terpolimerai P(LMA) <sub>60</sub> -b-P(MAR) <sub>113</sub> -b-P(PEO <sub>5</sub> MEMA) <sub>y</sub> .....	92
3.2.5. Amfifilinių kopolimerų agregacija tirpaluose.....	95
3.3. KATIJONINIŲ KOPOLIMERŲ SINTEZĖ ATRP METODU .....	99
3.3.1. PEO-b-P(METAC) <sub>x</sub> kopolimerų sintezė .....	99
3.3.2. Katijoninių „šepečiai ant šepečių“ struktūros kopolimerų sintezė.....	103
3.3.3. Katijoninių „šepečiai ant šepečių“ kopolimerų tyrimas kvarco mikrosvarstyklių ir AJM metodais.....	109
IŠVADOS .....	113
LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	116
PUBLIKUOTŲ DARBŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	136

## SANTRUMPOS

### Panaudotų medžiagų santrumpos

AIBN	2,2'-Azoizobutironitrilas
AETAC	<i>N</i> -[2-(akriiloiloksi)etil]- <i>N,N,N</i> -trimetilamonio chloridas
AETAC- <i>X-sk</i> - P(PEO <sub>45</sub> MEMA)	Skiepytasis <i>N</i> -[2-(akriiloiloksi)etil]- <i>N,N,N</i> -trimetilamonio chlorido ir polietilenoksido metakrilato kopolimeras; X – krūvį turinčių grandžių dalis, mol%
AN	Akrilnitrilas
Bpy	2,2'-bipiridinas
DMSO-d <sub>6</sub>	Deuteruotas dimetilsulfoksidas
D <sub>2</sub> O	Deuterio oksidas
HMTETA	1,1,4,7,10,10- <i>N,N',N'',N'''</i> -heksametiltrietilentetra-aminas
<i>i</i> -PrOH	Izopropanolis (2-propanolis)
LMA	Laurilmetakrilatas
MAR	Metakrilo rūgštis
MDB	<i>S</i> -metoksikarbonilfenilmetilditiobenzen-karboksilatas
MeOH	Metanolis
MMA	Metilmetakrilatas
METAC	<i>N</i> -[2-(metakriiloiloksi)-etil]- <i>N,N,N</i> -trimetilamonio chloridas
Me <sub>6</sub> TREN	Tris(2-dimetilaminoetil)aminas
NaSS	Natrio stirensulfonatas
PEO	Polietilenoksidas
PEO <sub>n</sub> -OH	Polietilenoksidas monometileteris (n = 45, 113)
PEO <sub>n</sub> R(M)A	Polietilenoksido alkiloksi(met)akrilatas, n = 3, 5, 8, 45, 74 R :=Me-, Et-, <i>t</i> -Bu-
PEO <sub>45</sub> MEMA- <i>st</i> - METAC-X	Statistinis polietilenoksido metiletermetakrilato ir <i>N</i> -[2-(metakriiloiloksi)etil]- <i>N,N,N</i> -trimetilamonio chlorido kopolimeras: X – krūvį turinčių grandžių dalis, mol%
PEO <sub>45</sub> VB	PEO makromonomeras, besibaigias vinilbenzilgrupe (n = 45)
PHBMA	Poli(3-hidroksibutirato) metakrilatas
P(LMA) <sub>x</sub>	Polilaurilmetakrilatas, x – polimerizacijos laipsnis
P(LMA) <sub>x</sub> - <i>b</i> -P(MAR) <sub>z</sub>	Polilaurilmetakrilato ir poli(metakrilo rūgšties)

	blokinis kopolimeras
$P(LMA)_x-b-P(MAR)_y-$ $b-P(PEO_5MEMA)_z$	Polilaurilmetakrilato, poli(metakrilo rūgštis) ir poli(polietilenoksido metiletermetakrilato) blokinis terpolimeras
$P(LMA)_x-b-$ $P(PEO_nME(M)A)_y$	Polilaurilmetakrilato ir poli(polietilenoksido (met)akrilato) blokinis kopolimeras
PMMA	Polimetilmetakrilatas
THF	Tetrahidrofuranas

### Sąvokų ir metodų santrumpos

AJM	Atominės jėgos mikroskopija
ATRP	Atomo pernašos radikalinė polimerizacija
DLS	Dinaminė šviesos sklaida
EPR	Elektronų paramagnetinio rezonanso spektroskopija
GRP	Gyvybingoji radikalinė polimerizacija
GPA	Grandinės perdavos agentas
EO	Etilenoksido grandys
ĮRP	Įprastinė radikalinė polimerizacija
KMK	Krizinė micelių susidarymo koncentracija
LS	Šviesos sklaida
makroGPA	Polimerinis grandinės perdavos agentas
MM	Makromonomeras
MMP	Molekulinių masių pasiskirstymas
$M_n$	Polimero vidutinė skaitinė molekulinė masė
$M_w$	Polimero vidutinė masinė molekulinė masė
MWCO	Molekulinių masių perskyrimo riba
MSC	Molekulinių sietų chromatografija
RAFT	Grįžtamoji jungimosi-fragmentacijos grandinės perdavos polimerizacija
PAM	Paviršinio aktyvumo medžiaga
PL	Polimerizacijos laipsnis
$R_g$	Sukimosi spindulys
$R_h$	Hidrodinaminis spindulys
$R_p$	Polimerizacijos greitis
RI	Lūžio rodiklio jutiklis
$r_x$	Santykinis monomero (x) aktyvumas
SLS	Statinė šviesos sklaida
TR	Tarpinis radikalas

## ĮVADAS

Didžioji dalis sintetinių polimerinių medžiagų šiuo metu gaminama radikalinės polimerizacijos metodu. Tokį pasirinkimą lemia platus monomerų ratas, paprastos reakcijos sąlygos bei didelis polimerizacijos greitis. Šis metodas ypatingas tuo, kad bet kuriuo polimerizacijos momentu kartu vyksta inicijavimo, grandinės augimo, nutrūkimo ir perdavos procesai, lemiantys platų susidarančių polimerų molekulinį masių pasiskirstymą (MMP), o kartu ir pačių polimerų savybes.

Vienas iš šiuolaikinės polimerų chemijos uždavinių – gauti numatytos molekulinės masės ir architektūros polimerines medžiagas. Neseniai buvo sukurti nauji radikalinės polimerizacijos metodai, kurie priskiriami gyvybingajai (valdomai) polimerizacijai (GRP). Makromonomerų (MM) gyvybingoji radikalinė polimerizacija yra efektyvus būdas gauti polimerinius šepetinius (cilindrinius) polimerus. Šepetiniai polimerai – tai makromolekulės, kuriose prie pagrindinės grandinės tankiai prijungta šoninių mažesnės molekulinės masės polimerinių (oligomerinių) grandinių. Dėl tarp šoninių grandinių pasireiškiančių stūmos jėgų, tokios makromolekulės įgauna neįprastų savybių, pvz., standumą, cilindrinę formą, didelį segmentų tankį. Cilindrinius molekulinis šepetčius galima susintetinti įprastine radikaline (ko)polimerizacija, tačiau tuomet jiems būdingas platus ir multimodalinis MMP (dėl makromonomero polimerizacijos ypatybių) bei plati kopolimerų sudėties sklaida. Šias problemas pilnai arba dalinai tikimasi išspręsti, šepetinių polimerų sintezei panaudojus gyvybingąją radikalinę polimerizaciją.

Plačiai tiriama šepetinių polimerų klasė – polietilenoksido (PEO) (polietilenglikolio) šonines grandines turintys (ko)polimerai, kurių pagrindinė grandinė yra hidrofobinė (pvz., (met)akrilato tipo). Tokie šepetiniai polimerai yra efektyvūs emulsikliai emulsinei hidrofobinių monomerų polimerizacijai vandenyje ir alkoholiuose, iš jų gaunamos membranos ličio akumuliatorių technologijose, dėl biosuderinamumo gali būti naudojami medicinoje. PEO šepetiniai polimerai yra tipiški nanodariniai ir gali būti pritaikyti daugelyje nanotechnologijų.

## Darbo aktualumas

Nors gyvybingosios radikalinės polimerizacijos metodai išvystyti palyginti nesenai – per paskutiniuosius 15 metų – šios technologijos jau pasiekė gamybą. Būtent, naudojant GRP yra gaminami kai kurie blokiniai ir skiepytieji kopolimerai, kurie naudojami kaip priedai polimerų mišiniuose, rišikliai, sandarikliai. Numatoma, kad daug naujų produktų, sukurtų naudojant šias technologijas, turėtų būti pasiūlyta rinkai kelerių metų bėgyje. Planuojama [1], kad naudojant GRP metodus greitu laiku bus pagaminta polimerų bendrai daugiau kaip 20 milijardų JAV dolerių sumai, ir tai sudarys apie 10 % visų įplaukų, gaunamų realizavus įprastinės radikalinės polimerizacijos produktus.

Neabejojama, kad tarp naujų GRP metodais pagamintų produktų nemažą dalį sudarys sudėtingos struktūros kopolimerai, kuriuose kaitaliojasi hidrofobiniai, hidrofiliniai ar jonogeniniai blokai, makromolekulės įgauna cilindro, žvaigždės ar šepečio formą. Norint tokias struktūras gauti, reikia mokėti valdyti jonogeninių monomerų ir makromonomerų polimerizaciją, o tai pasiekti gana sunku, kadangi papildomų problemų atsiranda dėl tokių monomerų sąveikos su tirpikliu, inicijavimo sistemos komponentais, tirpumo, terpės klampos ir pan. Iki šiol diskutuojama ir dėl makromonomerų santykinio aktyvumo GRP kopolimerizacijoje. Šis klausimas makromonomerų GRP net svarbesnis negu įprastinėje radikalinėje kopolimerizacijoje, kadangi dėl besiskiriančių arba kintančių reakcijos eigoje santykinų aktyvumų susidaro makromolekulės, turinčios kintantį išilgai makromolekulės šoninių grandinių tankį. Blokinių kopolimerų, kurių vienas blokas „makromonomerinis“, sintezė GRP metodais irgi sudėtingesnė ir reikalaujanti kruopščių tyrimų, kadangi makromonomero polimerizacijai paprastai reikalingos kitokios sąlygos.

Nustačius, kad krūvį turintys šepetiniai polimerai atrankiai sorbuojasi ant įvairių paviršių ir keičia jų savybes (sumažina trintį, atstumia baltymus ir pan.), susidomėjimas tokiomis struktūromis per pastaruosius keletą metų stipriai išaugo. Tokių kopolimerų sintezė GRP metodais atveria naujas galimybes, kadangi produktai yra monodispersiniai, tiksliai reguliuojamas segmentų dydis, galima sukurti gana sudėtingą makromolekulės architektūrą.



## Darbo tikslas

Susintetinti ir ištirti norimos sudėties polielektrolitinius polimerinius šepetinius polimerus, sudarytus iš krūvį turinčios poli(met)akrilato pagrindinės grandinės ir šoninių polietilenoksido grandinių.

Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti tokie *uždaviniai*:

1. Ištirti statistinę PEO makromonomerų, besiskiriančių polietilenoksido grandinės ilgiu, kopolimerizaciją su metakrilo rūgštimi bei metakriloilksietiltrimetilamonio chloridu, vykdomą įprastinės radikalinės ir RAFT polimerizacijos metodais.
2. Susintetinti šepetinius amfifilinius blokinius kopolimerus, vykdant laurilmetakrilato, metakrilo rūgšties ir polietilenoksido metiletermetakrilato RAFT polimerizaciją, ir ištirti jų savybes.
3. Susintetinti ir ištirti katijoninius polielektrolitus, turinčius ypatingai didelį šoninių PEO grandinių tankį („šepečiai ant šepečių“ struktūrą).
4. Ištirti katijoninių šepetinių polimerų adsorbciją ant neigiamą krūvį turinčių paviršių.

## Mokslinis naujumas ir praktinė svarba

Sukurta metodika PEO makromonomerų kopolimerizacijos kinetikai tirti, užrašant  $^1\text{H}$  BMR spektrus *in situ* ir įvertinant likutinę monomerų koncentraciją reakcijos mišinyje. Pirmą kartą nuodugniai ištirta metakrilo rūgšties (MAR) ir dviejų skirtingų molekulinų masių polietilenoksido metakrilatų  $\text{PEO}_n\text{MEMA}$  ( $n = 5, 45$ ) kopolimerizacija įprastiniu radikaliniu ir RAFT metodais. Pirmą kartą susintetinti blokiniai amfifiliniai polilaurilmetakrilato ir  $\text{PEO}_n\text{MEMA}$  kopolimerai RAFT metodu, ištirtos jų savybės ir agregacija tirpaluose. Pirmą kartą susintetinti „šepečiai ant šepečių“ struktūros katijoniniai kopolimerai, kuriuose yra labai didelis PEO grandinių tankis. Šie kopolimerai yra perspektyvios paviršius kondicionuojančios medžiagos, pasižyminčios antiflokuliacinėmis ir drėgmę sulaikančiomis savybėmis.

## **Ginamieji teiginiai**

1. Kopolimerizuojant PEO metakrilatus RAFT metodu, gaunami šepetiniai kopolimerai su siauru MMP ir maža sudėties sklaida.
2. Katijoniniai polielektrolitai su ypatingai dideliu šoninių PEO grandinių tankiu sorbuojasi labai hidratuotais sluoksniais ir iki minimumo sumažina trinties jėgas tarp modifikuotų paviršių.

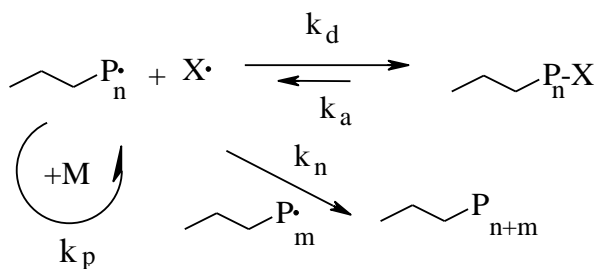
# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. GYVYBINGOJI RADIKALINĖ POLIMERIZACIJA

### 1.1.1. Gyvybingosios radikalinės polimerizacijos esmė ir metodai

Terminą „gyvybingoji polimerizacija“ 1956 m. įvedė M. Szwarc [2], taip apibrėždamas anijoninės polimerizacijos procesą, kurio metu polimerinė grandinė auga, o nutrūkimo ir grandinės perdavos reakcijų nėra. Tokios polimerizacijos metu susidaro polimero grandinės su „gyvais“ galais. Gyvybingosios polimerizacijos apibrėžimas nenusako, kokios molekulinės masės bus polimerinės grandinės ir koks bus molekulių masių pasiskirstymas (MMP); nusakoma tik tai, kad polimerinė grandinė galėtų augti toliau. Vėliau buvo pasiūlytas „valdomos polimerizacijos“ terminas [3]. Jis apibrėžia tokią polimerizaciją, kai galima valdyti sintetinamo polimero molekulinę masę ir MMP, bet nieko nesako apie grandinės išlikimą gyvybinga. Šiame darbe bus naudojamas gyvybingosios radikalinės polimerizacijos (GRP) terminas. Juo apibūdinama polimerizacija, kurios metu grandinės nutrūkimas yra grįžtamojo pobūdžio ir susidaro apibrėžtos molekulinės masės ir MMP produktai.

Vykdam GRP, negrįžtamų bimolekulinio nutrūkimo reakcijų nėra arba jų dalis maža; vietoje jų vyksta grįžtamosios augančiųjų radikalų reakcijos su iniciatoriaus fragmentais arba su specialiais aktyviais priedais [3]:



1.1 schema. GRP principinė schema:  $k_p$ ,  $k_d$ ,  $k_a$ ,  $k_n$  – atitinkamai polimerizacijos, deaktivacijos, aktyvacijos ir nutrūkimo reakcijų greičio konstantos;  $P_n$ ,  $P_m$  – augančios grandinės;  $P\text{-X}$  – „snaudžianti“ grandinė;  $X$  – aktyvus priedas

Polimerizaciją galima kontroliuoti tik tada, kada polimerizacijos reakcijos greitis yra tūkstančius kartų didesnis negu bimolekulinio nutrūkimo reakcijų greitis. Polimerinę grandinę užbaigia „snaudžianti“ galinė grupė  $[-P_n-X]$ , galinti skilti susidarant augančiam radikalui, kuris toliau tęsia grandinės augimą. Nuo pasikartojančio grandinės nutrūkimo ir augimo („snaudulio“ ir „gyvavimo“) ciklo priklauso palaiptis polimerinės grandinės ilgėjimas, o, tuo pačiu, ir GRP ypatybės [3]:

- ✓ augančiųjų grandinių skaičius nepriklauso nuo reakcijos trukmės ir konversijos;
- ✓ polimerizacijos eigoje vidutinė skaitinė molekulinė masė ( $M_n$ ) nenutrūkstamai auga ir tiesiškai priklauso nuo konversijos;
- ✓  $M_n$  priklauso nuo monomero ir iniciatoriaus koncentracijų santykio;
- ✓ polimerams būdingas siauras MMP;
- ✓ susinaudojus monomerui, polimerizacija sustoja; pridėjus monomero, polimerizacija vyksta toliau.

Kadangi tiek įprastinė radikalinė polimerizacija (IRP), tiek GRP vyksta dalyvaujant laisviesiems radikalams, tarp šių procesų yra daug bendro, bet yra ir skirtumų [3]:

- ✓ augančio radikalo gyvavimo trukmė IRP yra mažesnė kaip 1 s, o GRP – iki kelių valandų, nes GRP procese dalyvauja „snaudžiančios“ grandinės;
- ✓ IRP inicijavimo stadija lėta, todėl iniciatorius paprastai nesusinaudoja iki pat polimerizacijos pabaigos; GRP inicijavimo greitis dažniausiai didelis, ir tai užtikrina visų grandinių augimą vienu metu;
- ✓ GRP vyksta lėčiau negu IRP, kadangi aktyvių radikalų koncentracija antruoju atveju yra žymiai didesnė;
- ✓ pastovi radikalų koncentracija IRP pasiekama, susilyginus inicijavimo ir grandinės nutrūkimo reakcijų greičiams; pastovi augančių radikalų koncentracija GRP nusistovi esant pusiausvyrai tarp aktyvių (augančių) ir neaktyvių („snaudžiančių“) grandinių;

- ✓ ĮRP metu nuolat susidaro naujos grandinės; GRP visos grandinės pradeda augti proceso pradžioje ir palaipsniui ilgėja tol, kol išsieikvoja monomeras.

Priklausomai nuo naudojamų specialių (aktyvių) priedų, galima išskirti keletą GRP metodų [3]:

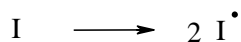
- ✓ GRP dalyvaujant nitroksido radikalams, dažniausiai 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksilui ar jo analogams (anglų k. ji įvardijama kaip „*NMR Polymerization*“, „*Nitroxide Mediated Radical Polymerization*“);
- ✓ GRP dalyvaujant *iniferter*‘iams (alkiltiokarbamatams, fenilazotrifenilmetanui ir kt.);
- ✓ atomo pernašos radikalinė polimerizacija (anglų kalba „*Atom Transfer Radical Polymerization*“, „*ATR Polymerization*“ ar tiesiog „*ATRP*“); ji aktyvuojama oksidacijos-redukcijos proceso, vykstančio tarp „snaudžiančios“ grandinės ir organiniu ligandu soliubilizuoto kintamo oksidacijos laipsnio metalo komplekso;
- ✓ grįžtamoji jungimosi-fragmentacijos grandinės perdavos polimerizacija (anglų kalba „*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization*“ ar „*RAFT Polymerization*“).

Plačiau aptarsime atomo pernašos radikalinės polimerizacijos ir grįžtamosios jungimosi-fragmentacijos grandinės perdavos polimerizacijos metodus, kadangi būtent juos naudojome atliekant šį darbą. Juos vadinsime tiesiog ATRP ir RAFT.

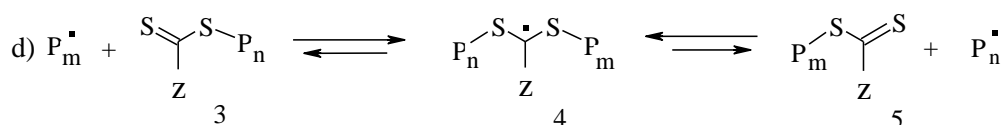
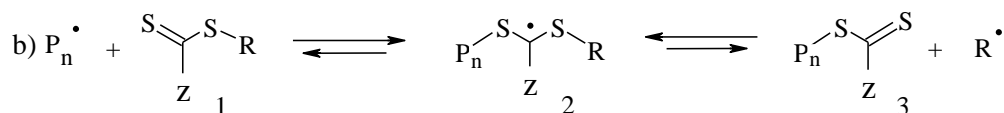
### 1.1.2. RAFT polimerizacijos ypatybės

RAFT polimerizacija yra palyginti naujas GRP metodas. Jos pradininkais laikomi E. Rizzardo su kolegomis [4]. Iki šiol RAFT mechanizmas nėra pilnai iširtas. Skirtingai nei ATRP, kuri jautri tirpiklio poliškumui, RAFT polimerizacija tinka daugeliui monomerų ir gali būti vykdoma daugelyje tirpiklių. Skirtingai nei NMR polimerizacija, kuriai reikia aukštų temperatūrų, RAFT polimerizacija vykdoma švelniose sąlygose, kurios artimos įprastinės radikalinės polimerizacijos sąlygoms.

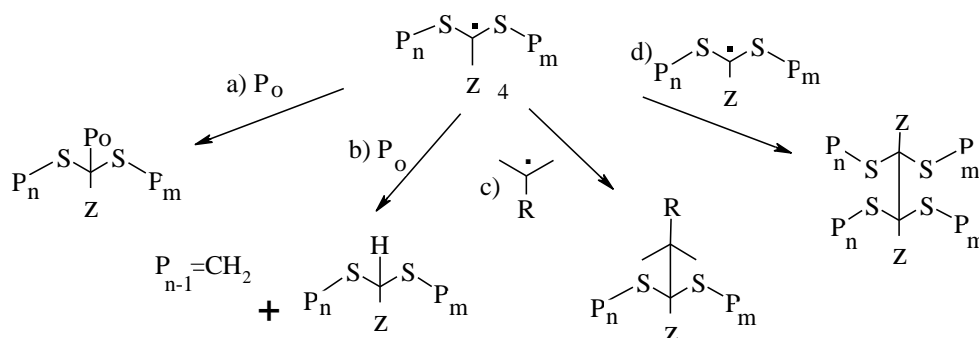
I. Inicijavimas:



II. Grandinės augimas:



III. Grandinės nutrūkimas:



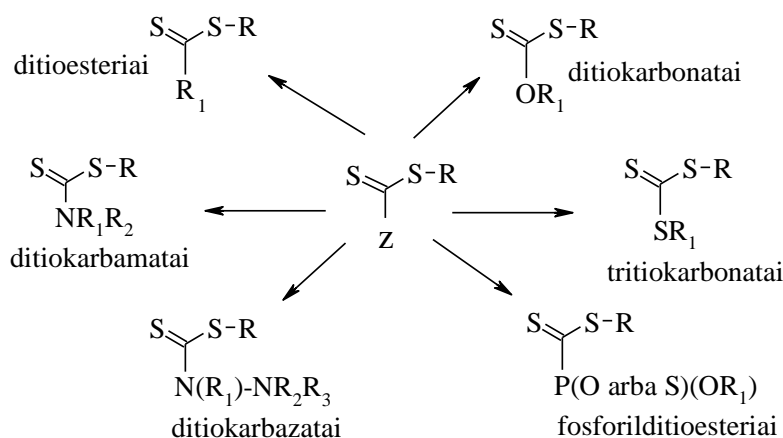
1.2 schema. RAFT polimerizacijos mechanizmas [5]

RAFT polimerizacijos mechanizmas pavaizduotas 1.2 schemoje [5]. II stadijos metu susidaręs radikalas reaguoja su monomeru ir susidaro augantis radikalas ( $P_n^{\bullet}$ ). II stadijoje (II stadija, b) radikalas  $P_n^{\bullet}$  greitai jungiasi su grandinės perdavos agentu ( $RSC(Z)=S$ ), susidarant tarpiniam junginiui (1), nuo kurio atskyla nueinanti grupė  $R^{\bullet}$ . Pastarajam radikalui reaguojant su monomeru susidaro naujas augantis makroradikalas  $P_m^{\bullet}$  (II stadija, c). Sekančioje stadijoje nusistovi pusiausvyra tarp augančių radikalų ( $P_m^{\bullet}$  ir  $P_n^{\bullet}$ ) ir tarpinio junginio (4) (II stadija, d). Dėl šios pusiausvyros  $P_m^{\bullet}$  ir  $P_n^{\bullet}$  galimybės augti yra vienodos, todėl jų polimerizacijos laipsniai (PL) artimi, o polimero MMP siauras.

Inicijavimas, grandinės augimas ir nutrūkimas vyksta pagal radikalinės polimerizacijos mechanizmą, t.y. dalyvaujant radikalams [5].

Nors, lyginant su ĮRP, RAFT polimerizacijos metu negrižtamų grandinės nutrūkimų skaičius mažas (1.2 schema, III), tačiau gali būti savitų pašalinių reakcijų [5-8]. Jei tarpinis radikalas (4) yra gerai stabilizuotas, t.y. jei Z grupė yra elektronų akceptorius, jis makroradikalus prijungia lengvai, tačiau juos „paleidžia“ lėtai. Tokiu būdu didėja tarpinių radikalų (4) koncentracija ir pašalinių reakcijų tikimybė (1.2 schema, III stadija).

Dažniausiai RAFT polimerizacijoje naudojami grandinės perdavos agentai (GPA) yra tiokarboniltiojunginiai [5, 9-11], kurių bendra formulė yra Z-(C=S)-S-R. Priklausomai nuo Z-grupės struktūros, gali būti skiriamos 6 grandinės perdavos agentų grupės (1.3 schema).



1.3 schema. Grandinės perdavos agentai RAFT polimerizacijoje

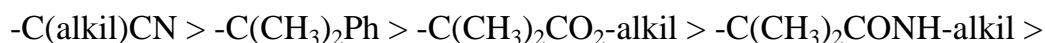
Nuo Z-grupės struktūros priklauso GPA prisijungimo prie radikalo greitis, tarpinio radikalo (4) vidutinė gyvavimo trukmė, taigi, ir gyvybingosios polimerizacijos greitis [12]. Metakrilatų radikalai dėl erdvinių trukdžių prie GPA –C=S ryšio prisijungia sunkiai, tuo tarpu akrilatų radikalai jungiasi daug lengviau. Sėkmingam GRP vyksmui būtina, kad jungimosi-fragmentacijos pusiausvyra būtų pastumta tarpinio radikalo (4) susidarymo kryptimi. Taigi, norint pasiekti gerą polimerizacijos valdymą, svarbu parinkti tinkamą Z-grupę [12]. Jei Z-grupė yra elektronų akceptorė, padidėja makroradikalo prisijungimo prie C=S grupės tikimybė, o tai skatina gyvybingųjų polimero grandinių

susidarymą. Kuo labiau delokalizuo­tas nesuporuoto elektrono tankis, tuo radikalas (4) stabilesnis. Jeigu tarpinis radikalas (4) labai stabilizuotas, P-S ryšys skyla sunkiai, todėl galima ilga inhibavimo trukmė arba net polimerizacijos stabdymas. Polimerizacijos stabdymo ir inhibavimo priežastys iki galo neištirtos. Tuo atveju, kai tarpinis radikalas (4) mažai stabilizuotas ir P-S ryšys skyla greitai, polimerizacija tampa panaši į IRP, nes gyvybingumas prarandamas arba polimerizacijos pradžioje, arba polimerizacijos eigoje [8, 13-16]. Kai Z-grupė yra fenil-, laisvas elektronas delokalizuojamas žiede, todėl tarpinis radikalas (4) yra stipriai stabilizuotas. Fenilmetilgrupės atveju aromatinio žiedo dvigubo ryšio elektronų konjugacija su radikalo elektronu mažesnė, todėl gaunamas mažiau stabilus tarpinis radikalas (4) [13]. Elektronų akceptoriniai pakaitai – naftil-, etilen-, -CN arba -CF<sub>3</sub> grupės – taip pat gerai stabilizuoja tarpinį radikalą (4) [6]. Elektronų donorinės grupės (alkoksi- ir amino-) tarpinį radikalą destabilizuoja. Z-grupės įtaka RAFT polimerizacijai buvo iš­­tirta, naudojant gausybę monomerų [10, 17-19]. Nustatyta, kad daugeliui monomerų labiausiai tinkama Z-grupė yra fenilgrupė, kadangi ji subalansuoja tarpinių radikalų (1.2 schema, 2 arba 4) stabilumą ir aktyvumą. Fenilmetilgrupės atveju tarpinis radikalas yra mažiau stabilus, lengviau vyksta jo nutrūkimas [15]. Lyginant S-metoksikarbonilfenilmetildi­tiobenzenkarboksilatą (MBD) su S-metoksikarbonilfenilmetiltiokarbonatu paaiškėjo, kad metiltiokarbonato atveju susidaro du grandinės perdavos agentai: dar nesureagavęs GPA ir grandinės perdavos makroagentas. Šių GPA grandinės perdavos konstantos skiriasi, todėl gautiems polimerams būdingas bimodalinis MMP [16]. Pradinėje polimerizacijos stadijoje nueinanti erdviškai nedidelė esterio grupė sudaro palankias sąlygas monomerui prisijungti. Be to, ji lengvai atskyla sudarant fenilgrupe stabilizuotą antrinį radikalą.

R-grupė stipriai įtakoja nutrūkimo reakcijos atrankumą ir perinicjavimą. R-grupė turi būti tokia, kad S-R ryšys būtų silpnas. Svarbiausia, kad R-grupė būtų lengviau nueinanti nuo tarpinio radikalo (2) nei augantis radikalas P<sub>n</sub>· (1.2 schema), ir lengvai inicijuotų grandinės augimą. Iš R-grupės susidarančio radikalo stabilumą lemia pakaitai. Jie turi būti elektronų akceptoriai ir turi erdviškai stabilizuoti radikalą. R-grupės pakaitai yra



skirstomi pagal anglies atomą (pirminis, antrinis ar tretinis) [13]. Buvo nustatytos GPA, turinčių tą pačią Z-grupę, perdavos konstantų vertės (met)akrilatų ir stireno polimerizacijoje. Priklausomai nuo R-grupės struktūros, perdavos konstantos mažėjo šia kryptimi [9]:



Metilmetakrilato (MMA) polimerizacija vyko geriausiai, kai  $R = -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$  arba  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$  [13]. Būtent tokias R-grupes turintiems GPA būdingos didelės perdavos konstantų vertės metakrilatų polimerizacijoje, todėl, naudojant tokius GPA, gaunami siauro MMP polimerai. Buvo įrodyta, kad R-grupė turi mažesnę įtaką RAFT polimerizacijai nei Z-grupė, nes R-grupė dalyvauja tik pradinėje polimerizacijos stadijoje [13, 16]. GPA visiškai sunaudojamas, kai monomerų konversija pasiekia apie 15 %. R-grupės cheminė sudėtis augančio radikalo prisijungimo prie tiokarbonilgrupės  $-\text{C}=\text{S}$  greitį lemia nežymiai, nes R-grupė nutolusi nuo  $-\text{C}=\text{S}$  grupės ir nėra konjuguota su  $-\text{C}=\text{S}$  grupe. MMA polimerizacija, esant MDB, yra geriau valdoma negu su GPA, kuriame yra *t*-butilgrupė [20]. Iš MDB gauti makroGPA yra mažai polidispersiniai ir norimos molekulinės masės [13]. Naudojant MDB, procesas valdomas gerai, ir tai priklauso nuo konjugacijos tarp aromatinio žiedo ir karboksigrupės, kuri stabilizuoja R· radikalą ir padidina jo stabilumą,

Metakrilatų RAFT polimerizacija yra inicijuojama tipiniais radikalinės polimerizacijos iniciatoriais (azo- ar peroksijunginiais [9, 19]),  $\gamma$ - ( $^{60}\text{Co}$ ) ar UV spinduliuote [21, 22, 25, 26], ir gali būti vykdoma tiek masėje, tiek įvairiausiuose tirpikliuose (benzene, metilbenzene, etilmetilketone, etilacetate, dimetilmetanamide, joniniuose skysčiuose, alkoholiuose ar vandenyje) [5, 27, 28]. Tirpiklio cheminė sudėtis gali gana stipriai lemti RAFT polimerizacijos eigą. Pvz., naudojant cianizopropilditiobenzoatą, didesnė MMA konversija pasiekama acetonitrile ir dimetilformamide, negu benzene; ten, kur didesnė konversija, platesnis ir gautų polimerų MMP [5]. Ši tendencija aiškinama tuo,

kad benzene yra mažesnės ir grandinės augimo, ir grandinės perdavos greičio konstantos [21]. RAFT polimerizaciją vykdant aukštoje temperatūroje, siauro MMP polimerą galima gauti tik reakcijos pradžioje, nes yra didelės ir grandinės augimo, ir grandinės perdavos greičio konstantos. Kita vertus, aukštoje temperatūroje ditiobenzoato grupė gali skilti. Pvz., polimerą po polimerizacijos 30 val. laikant 120°C temperatūroje [29, 30], arba vykdant termolizę AIBN tirpale [31], polimero grandinės tampa negyvybingomis.

Didelę įtaką polimerizacijai RAFT metodu turi aktyvaus makroradikalo ir „snaudžiančios“ grandinės, ekranuotos ditiobenzoatu, koncentracijų santykis. Iš vienos pusės, polimerizacija greitai vyksta tik tada, kada yra pakankamai aktyvių makroradikalų. Iš kitos pusės, didelė radikalų koncentracija palanki nutrūkimo reakcijoms. Be to, jeigu susintetintas polimeras bus naudojamas kaip makroGPA kitiems monomerams prijungti, patartina polimerizaciją baigti esant vidutinei konversijai. Pasiiekus gilią konversiją, polimerizacijos greitis mažėja, grandinės augimas lėtėja, todėl didėja šalutinių reakcijų, tame tarpe, negrįžtamo nutrūkimo, tikimybė, ir dalis polimerinių grandinių tampa negyvybingomis [4].

Polimerizuojant RAFT metodu, paprastai gaunami rožinės arba geltonos spalvos polimerai, todėl, naudojant UV-Vis spektroskopiją, galima nustatyti „gyvybingų“ grandinių koncentraciją [6, 19, 32]. Polimero teorinę molekulinę masę RAFT polimerizacijoje galima apskaičiuoti iš monomero ir GPA koncentracijų santykio, padauginto iš monomero konversijos. Monofunkcinio GPA atveju teorinė skaitinė molekulinė masė  $M_{th}$  apskaičiuojama pagal lygtį [3]:

$$M_{th} = \frac{[M_M]}{[GPA]} \cdot M_M \cdot q + M_{GPA}, \quad 1.1$$

čia  $q$  – monomero konversija molinėmis dalimis;  $[M_M]$ ,  $[GPA]$  – monomero ir GPA koncentracija;  $M_M$ ,  $M_{GPA}$  – monomero ir GPA molekulinė masė.

### 1.1.3. Blokinių kopolimerų sintezė RAFT metodu

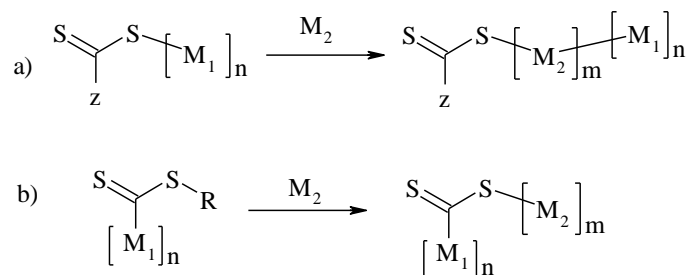
RAFT polimerizacija plačiai naudojama blokinių kopolimerų sintezei. Tokie kopolimerai, priklausomai nuo terpės, gali sudaryti įvairias micelines struktūras, kurios įdomios praktiniu požiūriu, pvz., soliubilizuoja įvairias medžiagas, naudojamos kaip pernašos agentai, mikroreaktoriai ir pan.

Blokinių kopolimerų sintezė remiasi tuo, kad pirmojo monomero polimerizacijos metu gautos polimerinės (oligomerinės) grandinės su galine tiokarboniltiogrupe tampa polimeriniu grandinės perdavos agentu (makroGPA) antrojo monomero polimerizacijai. Tokiu būdu gali būti gauti multiblokiniai kopolimerai, nuosekliai (norima tvarka) pridėdant reikiamus monomeres (1.4 schema) [11, 34].

Blokinių kopolimerų sintezė RAFT metodu gali būti vykdoma dviem būdais:

I) Pirmojo monomero blokas prijungiamas prie GPA R-grupės vietoje. Toks makroGPA gaunamas, RAFT metodu polimerizuojant pirmąjį monomerą (1.4 schema, a). Šio būdo trūkumas tas, kad makroGPA tirpale vykdamas antrojo monomero polimerizaciją, kartu su blokiniu kopolimeru gali susidaryti ir antrojo monomero homopolimeras (inicijuojant radikalinės polimerizacijos iniciatoriui) [35], arba susidaryti pirmojo monomero homopolimeras, jam atskilus nuo makroGPA [36, 37]. Be to, dėl pašalinių bimolekulinio nutrūkimo reakcijų gali susidaryti  $M_1M_2M_1$  struktūros blokiniai kopolimerai [38].

II) Pirmojo monomero blokas prijungiamas prie GPA Z-grupės vietoje. Šiuo atveju prie GPA kovalentiškai prijungiamas bet koku metodu susintetintas pirmojo monomero blokas (1.4 schema, b). Antrojo monomero homopolimeras ir diblokinis kopolimeras susidaryti gali, tačiau triblokiniai kopolimerai nesusidaro [39, 40].



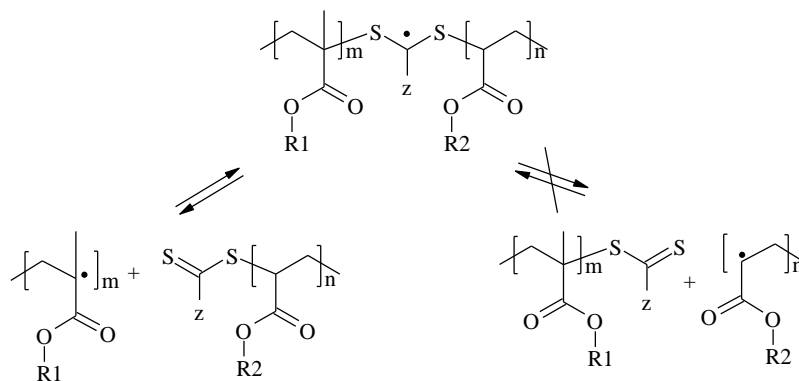
*1.4 schema: Diblokiniio kopolimero sintezė RAFT metodu*

Diblokinį kopolimerą gauti I būdu galima tik tada, jeigu pirmojo monomero blokas pasižymi tokiais pat savybėmis, kaip ir mažamolekulio GPA R-grupė, t.y., pirmojo monomero blokas turi būti panaši ar netgi geresnė nueinanti grupė, negu antrojo monomero blokas [34, 41-43]. Jau buvo minėta, kad nueinančios grupės radikalo stabilumas priklauso nuo jo pakaitų. Kuo labiau delokaliziuotas nesuporuotas radikalo elektronas ir kuo labiau jis uždengtas pakaitais, tuo radikalas stabilesnis. Priklausomai nuo R-grupės šakotumo grandinės perdavos konstanta mažėja tokia seka: tretinis radikalas >> antrinis radikalas > pirminis radikalas. Ši seka galioja ir R-grupę pakeitus polimerine (oligomerine) pirmojo monomero grandine. Pagal susidarančio makroradikalo stabilumą polimerines grandines galima išdėstyti tokia seka: polimetakrilato >> polistireno ≈ poliakrilato (1.5 schema) [44, 45]. Monomerų tiekimo eiliškumas, sintetinant kai kuriuos blokinius kopolimerus RAFT metodu, nėra svarbus, pvz., butilakrilatas sėkmingai polimerizuojamas nuo polistireno makroGPA ir atvirkščiai – stirenas puikiai polimerizuojasi nuo polibutilakrilato makroGPA [46]. Bet kokia seka galima gauti blokinius stireno ir 4-vinilbenzilchlorido [47] bei natrio 2-akrilamido-2-metilpropansulfonato ir natrio 3-akrilamido-3-metilbutanoato kopolimerus [48].

Apie antrojo bloko susidarymą galima spręsti iš MSC chromatogramų: didėjant antrojo monomero konversijai, makroGPA molekulinės masės signalas pasistumia į didesnių molekulinų masių pusę [14, 49-54].

Gilėjant monomero konversijai, didėja nutrūkimo reakcijų santykinė dalis, todėl visiškai išvengti „negyvų“ grandinių neįmanoma [55]. Literatūroje yra duomenų apie RAFT GPA inaktyvavimą aukšta temperatūra (120°C), UV

spinduliuote [30], šarminė terpe [56-58], oksiduojančiais junginiais [59, 60] ir net ilgalaikė dialize vandenyje [41]. Kartais molekulinę sietų chromatogramose matoma mažesnės molekulinės masės polimero smailė, priskiriama negyvybingoms pirmojo monomero bloko grandinėms.



1.5 schema. Tarpinio makroradikalo, prie kurio prisijungę polimetakrilato ir poliakrilato blokai, skilimo galimybės

Gyvybingas makroGPA yra būtina, bet nepakankama sąlyga sėkmingai blokinių kopolimerų sintezei RAFT metodu. Problemų gali atsirasti tada, kada abu blokai skiriasi savo poliškumu ir tirpumu [19, 42, 61]. Paprastai blokinius kopolimeras susidaro lengviau, jei tirpiklis yra geras abiem blokams. Kita vertus, kartais blokinių kopolimerą, be to, pasižymintį siauru MMP, pavyksta gauti ir heterogeninėmis sąlygomis [62].

Paprastai antrojo monomero polimerizacija nuo pirmojo monomero makroGPA vyksta sunkiau, jei pirmojo monomero blokas yra didelis (grandinė ilga). Įdomu pažymėti, kad nuo pirmojo monomero bloko ilgio dažnai priklauso ir antrojo monomero polimerizacijos greitis. Šis efektas dar nėra visai aiškus, galima priežastis – skirtinga terpės klampa [63-66]. Didėjant terpės klampai, sumažėja polimerizacijos reakcijų nutrūkimo greičio konstanta bei inicijavimo efektyvumas. Pirmasis iš paminėtų reiškinių turėtų paspartinti polimerizaciją, o antrasis – lėtinti. Yra duomenų, kad polimerizaciją labiau veikia inicijavimo efektyvumo sumažėjimas, dėl kurio sumažėja radikalų koncentracija.

RAFT polimerizacija yra perspektyvus gyvybingosios radikalinės polimerizacijos metodas. Ji yra tinkama dideliame monomerų ratui ir gali būti

vykdoma gana švelniose sąlygose. Tinkamo grandinės perdavos agento pasirinkimas yra vienas iš svarbesnių veiksnių, lemiančių RAFT polimerizacijos rezultatus. Polimerizuojant RAFT metodu yra susintetintos sudėtingos struktūros (architektūros) polimerinės medžiagos.

#### 1.1.4. ATRP polimerizacijos ypatybės

Atomo pernašos radikalinės polimerizacijos (ATRP) sistemoje radikalai susidaro organiniam halogenidui dalyvaujant grįžtamame oksidacijos-redukcijos procese su kintamo oksidacijos laipsnio metalo kompleksiniu junginiu (1.6 schema) [3].

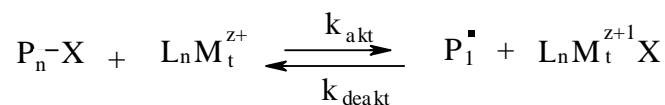
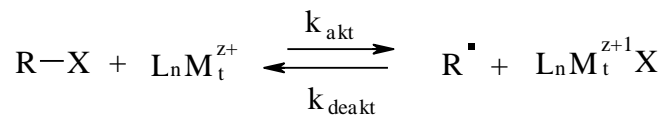
ATRP remiasi (pseudo)grįžtama halogeno atomo pernaša tarp iniciatoriaus (R-X) arba augančios grandinės galo ( $P_n-X$ ) ir kintamo oksidacijos laipsnio metalo komplekso  $L_nM_t^{z+}$  [3]. Po pernašos susidaro aktyvus radikalas, galintis prijungti monomerą, ir metalo kompleksas  $L_nM_t^{z+1}X$ , kuriame metalas yra jau aukštesniame oksidacijos laipsnyje. Procesą greitį lemia polimerizacijos aktyvacijos ( $k_{akt}$ ) ir deaktyvacijos ( $k_{deakt}$ ) greičių konstantos. ATRP polimerizacijos greitis yra pirmojo laipsnio pagal monomerą ir iniciatorių [3]:

$$R_p = k_p [P\cdot][M] = k_p K_{pus} [I]_0 \frac{[M_t^{z+}]}{[M_t^{z+1}]} [M] \quad 1.2$$

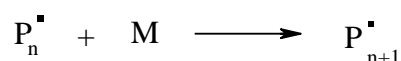
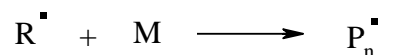
$$\text{čia } K_{pus} = \frac{k_{akt}}{k_{deakt}} = \frac{[P\cdot][M_t^{z+1}]}{[PX][M_t^{z+}]} \quad 1.3$$

Jeigu pradinė metalo, esančio aukštesniame oksidacijos laipsnyje, koncentracija  $M_t^{z+1}$  yra nepakankama,  $k_{akt}$  vertė būna didelė, ir tada gali vykti daug pašalinių reakcijų [67, 68]. Jeigu metalo koncentracija  $M_t^{z+1}$  yra pakankamai didelė,  $k_{akt}$  sumažėja ir  $k_{deakt}$  padidėja. Tokiu būdu nusistovi pusiausvyra tarp dviejų oksidacijos laipsnių metalo jonų koncentracijų, palaikanti pastoviai mažą radikalų koncentraciją ir užtikrinanti gyvybingosios polimerizacijos vyksmą.

### I. ATRP inicijavimas:

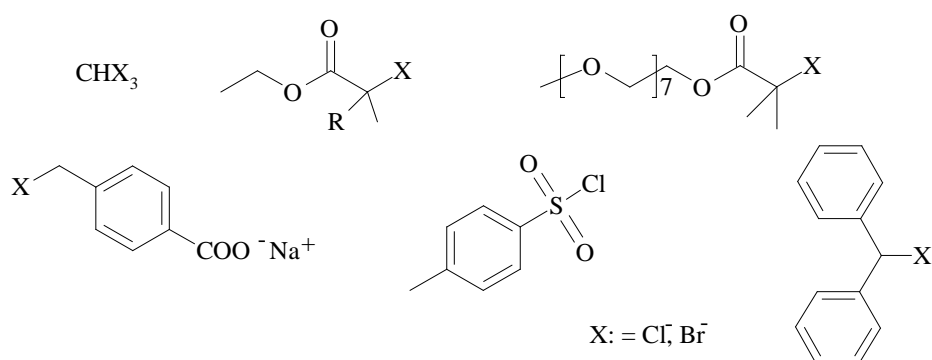


### II. ATRP grandinės augimo stadija:



1.6 schema. ATRP mechanizmas:  $RX$  – organinis halogenidas;  $L_n$  – ligandas;  $M_t^{z+}$ ,  $M_t^{z+1}$  – žemesniame ir aukštesniame oksidacijos laipsnyje esantis kintamo oksidacijos laipsnio metalo jonas;  $M$  – monomeras;  $P_n$ ,  $P_{n+1}$  – polimerinės grandinės;  $X$  – halogenas

Nuo ATRP iniciatoriaus priklauso augančiųjų grandinių kiekis. Jeigu inicijavimo stadija greita, o nutrūkimo reakcijų beveik nėra, augančiųjų grandinių kiekis yra pastovus ir lygus pradinei iniciatoriaus koncentracijai. ATRP iniciatoriai yra organiniai halogenidai (1.7 schema).



1.7 schema. Organiniai halogenidai, naudojami ATRP inicijuoti

ATRP greitis yra proporcingas iniciatoriaus koncentracijai pirmuoju laipsniu. Norint gauti numatytos molekulinės masės ir siauro MMP polimerus, halogengrupė ( $X$ ) turi greitai ir atrankiai migruoti tarp augančios grandinės ir

kintamo oksidacijos laipsnio metalo. Parenkant iniciatorių, taikomos trys pagrindinės taisyklės [67]:

1. tretinis halogenalkanas yra geresnis iniciatorius negu antrinis, o antrinis – geresnis negu pirminis, nes tretiniai halogenalkanai sudaro stabilesnius radikalus negu antriniai, ar tuo labiau negu pirminiai;
2. iniciatoriaus stabilizuojančias grupes, pagal jų gebėjimą stabilizuoti susidariusį radikalą, galima išdėstyti tokia seka:  $CN > C(O)R > C(O)OR \sim Ph > Cl > Me$ . Ši seka patvirtina pirmąją taisyklę: susidariusio radikalo nesuporuotas elektronas turi būti delokalizuos, todėl elektronoakceptoriniai pakaitai iniciatoriaus radikalą stabilizuoja;
3. halogenalkanus pagal C-X ryšio stiprį galima išdėstyti tokia seka:  $R-Cl > R-Br > R-I$ . Taigi, chloralkanai yra mažiau efektyvūs iniciatoriai, negu jodalkanai. Deja, jodalkanų panaudojimas ATRP inicijuoti yra ribotas, nes jie jautrūs šviesai, be to, linę skilti heterolitiškai. Geriausi iniciatoriai yra brom- ir chlordaniniai.

Paprastai iniciatorius ir kintamo oksidacijos laipsnio metalo druska parenkami taip, kad jų sudėtyje būtų tas pats halogenas, tačiau kartais naudojama ir mišri (turinti du halogenidus) inicijavimo sistema. Mišrioje inicijavimo sistemoje R-Br/ $M_n$ -Cl didžioji dalis makromolekulių užsibaigia C-Cl ryšiu, nes šis ryšis yra stipresnis [68]. Tokiu atveju inicijavimo greitis tampa dar didesniu už grandinės augimo greitį. PMMA sintezei naudojant etil-2-bromizobutirato/CuCl inicijavimo sistemą, susintetintas siauresnio MMP polimeras, negu naudojant etil-2-bromizobutirato/CuBr sistemą.

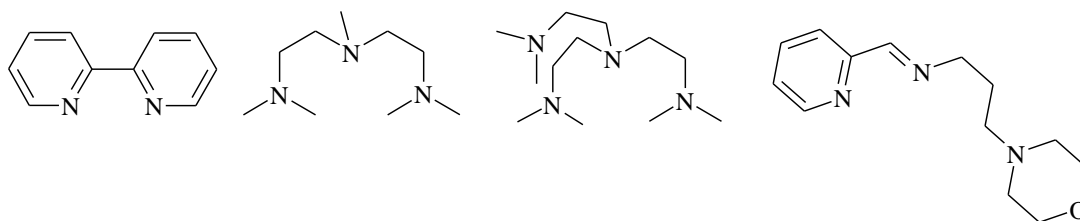
ATRP katalizatorius yra kintamo oksidacijos laipsnio metalo (paprastai, vario) jonų ir organinio ligando kompleksas [68]. Vienvalenčio vario jonų kompleksas veikia kaip polimerizacijos aktyvatorius, o divalenčio – kaip deaktyvatorius. Katalizatorius yra vienas iš svarbiausių ATRP sistemos komponentų, nulemiantis pusiausvyrą tarp „snaudžiančios“ ir aktyvios grandinės. Galima išvardinti keletą būtinų sąlygų kintamo oksidacijos laipsnio metalams, kad jie galėtų būti tinkami kaip ATRP katalizatoriai [68]:

1. metalas turi turėti du stabilius oksidacijos laipsnius, kurie skirtųsi vienu elektronu;



2. metalo jonas turi būti linkęs sudaryti ryšį su halogenais;
3. ligandai turi stipriai kompleksuoti abiejuose oksidacijos laipsniuose esančius metalo jonus.

Vario druskos yra lengvai prieinamos ir pigios. Pirmą kartą ATRP buvo atlikta, naudojant vario halogenidų ir 2,2'-bipiridino (Bpy) kompleksą [69, 70]. Be Bpy, naudojami ir šakoti polidentatiniai junginiai, turintys aminogrupių. Ligandai soliubilizuoja Cu jonus organinėje terpėje; nuo jų priklauso Cu jonų oksidacijos-redukcijos potencialo vertės [71, 72] bei halogenofiliškumas [73].



1.8 schema. Tipiniai ATRP ligandai

Ligandų aktyvumas priklauso nuo koordinuojančių aminogrupių skaičiaus: kuo jų daugiau, tuo koordinacija stipresnė. Ligandų aktyvumas priklauso ir nuo jų struktūros: aktyvesni ciklinę struktūrą arba aminogrupių tiltelius turintys ligandai.

ATRP galima vykdyti tiek masėje, tiek ir tirpaluose, o taip pat ir heterogeninėse sistemose (emulsijose, suspensijose). Gali būti naudojami įvairūs tirpikliai – benzenas, toluenas, anizolas, difenileteris, etilacetatas, acetonas, dimetilformamidas, įvairūs alkoholiai, vanduo ir kt.

Labai svarbūs rodikliai, nusakantys ATRP galimybes, yra aktyvacijos ir deaktyvacijos greičio konstantos  $k_{akt}$  ir  $k_{deakt}$ . Buvo ištirta vario komplekso stochiometrijos, tirpiklio poliškumo ir kitų parametrų įtaka Cu(I)-Bpy katalitinei sistemai 35°C temperatūroje [74]. Naudojant  $Cu^1(Bpy)_2^+Br^-$  kompleksą mažai poliniuose tirpikliuose, aktyvacijos greitis buvo nedidelis. Didžiausios aktyvacijos greičio konstantos vertės buvo pasiektos acetonitrilo tirpale, o taip pat acetonitrilo ir vandens mišinyje, esant moliniam komplekso komponentų santykiui  $Bpy : CuBr \approx 2 : 1$ . Polinėje terpėje (acetonitrile arba acetonitrilo ir vandens mišinyje)  $Br^-$  anijonas yra stabilus ir gerai tirpus, todėl

susidaro  $\text{Cu}(\text{Bpy})_2^+\text{Br}^-$  kompleksai. Mažiau poliniuose tirpikliuose  $\text{Br}^-$  yra destabilizuotas, todėl jo ryšys su vienvalečio vario jonais yra žymiai patvaresnis, ir susidaro  $\text{Cu}(\text{Bpy})_2^+\text{CuBr}^{2-}$  struktūros kompleksai. Tirpikliu naudojant tetraetilenglikolio dimetileterį, didžiausia aktyvacijos greičio konstantos vertė pasiekama, esant  $\text{Bpy} : \text{Cu}^{1+} \approx 1 : 1$ . Manoma [74], kad tetraetilenglikolio dimetileteris komplekse pakeičia vieną Bpy molekulę, ir vario kompleksas tampa mažiau reaktingu. Įdėjus daugiau tetraetilenglikolio dimetileterio, polimerizacijos aktyvacijos greičio konstanta sumažėja.

Nustatyta, kad ATRP vyksta greičiau, jei tirpikliu naudojamas vanduo arba vandens ir organinio tirpiklio mišiniai [73, 75]. Vanduo geriau soliubilizuoja divalentį varį, negu vienvalentį, todėl, vykstant mainų reakcijai, vandens molekulės išstumia halogeno jonus; soliubilizuotas divalečio vario kompleksas nelinkęs redukuotis iki vienvalečio vario komplekso, galinčio aktyvuoti „snaudžiančią“ grandinę. Naudojant papildomus vario (II) halogenidų kiekius, papildomai įvedant organinių arba neorganinių halogenidų ir reakciją vykdamas vandens ir organinio tirpiklio mišiniuose, divalečio vario komplekso suardymą galima sumažinti iki minimumo. Taip padidinama deaktyvacijos greičio konstanta, sumažėja bendras ATRP polimerizacijos greitis, ir polimerizacija valdoma geriau.

#### 1.1.5. Jonines ir polieterines grupes turinčių monomerų ATRP

ATRP būdu sėkmingai polimerizuojami labai įvairūs monomerai: stirenas ir jo dariniai, (met)akrilatai, (met)akrilamidai, akrilnitrilas ir kt. [76]. Jei nėra pašalinių reakcijų, polimerizacijos greitis priklauso nuo pusiausvyros konstantos ( $K_{pus} = k_{akt}/k_{deakt}$ ), kurios vertė yra savita kiekvienam monomerui, jei polimerizacija vykdoma tose pačiose sąlygose (tas pats iniciatorius, ligandas, tirpiklis ir pan.). Jei  $K_{pus}$  vertė maža, ATRP procesas yra lėtas, ir atvirkščiai, jei  $K_{pus}$  vertė didelė, susidaro daug radikalų ir polimerizacija yra greita [76].  $K_{pus}$  vertė yra mažesnė akrilatams negu metakrilatams ir priklauso nuo monomero pakaitų:  $\text{CN} > \text{Ph} > \text{C}(\text{O})\text{OR} > \text{C}(\text{O})\text{NR}_2 > \text{COC}(\text{O})\text{R}$  [76]. Būtent, dėl didelės  $K_{pus}$  vertės ir pakankamai lengvos „snaudžiančių“ grandinių aktyvacijos, metakrilo monomerų ATRP vyksta gana lengvai. Bene labiausiai

ištirta MMA ATRP polimerizacija. Žinoma, kad geriausi šios polimerizacijos iniciatoriai yra sulfonilchloridas [77] ir 2-brompropionitrilas [78].

Monomerai, kuriuose yra karboksigrupių, ATRP katalizatorius ardo, kadangi dėl karboksigrupių pertekliaus kintamo oksidacijos laipsnio metalo jonai lengviau kompleksuojasi su monomero karboksigrupėmis negu su atrankiais ligandais [79, 80]. Nepageidaujamo kompleksavimo galima išvengti, jeigu rūgštinis monomeras naudojamas druskos formoje, o polimerizacijos terpės pH vertė yra didesnė kaip 8. Kita galimybė – vietoje rūgštinių monomerų naudoti lengvai skylančius jų esterius, pvz., trimetilsililmetakrilatą, *t*-butilmetakrilatą, tetrahidropiranilmetakrilatą ar benzilmetakrilatą [81-85], kurių grandys po polimerizacijos gali būti kiekybiškai hidrolizuojamos iki rūgštinių grupių.

Katijoniniai monomerai dažniausiai polimerizuojami vandenyje arba vandens ir organinių tirpiklių mišiniuose, todėl čia lieka tos pačios problemos, kurios būdingos ATRP vandeninėje terpėje [86-89].

Yra duomenų [88, 90], kad ATRP greitis padidėja, polimerizuojant monomerus, turinčius polieterinių grupių. Buvo palyginti PEO<sub>10</sub>MEMA ir alkilmetakrilato polimerizacijos greičiai ir nustatyta, kad sparčiau vyksta PEO<sub>10</sub>MEMA polimerizacija: vienos valandos bėgyje pasiekta 90 % PEO<sub>10</sub>MEMA konversija, kai tuo tarpu per tą patį laiką pasiekta tik 35 % MMA konversija [91]. Šis efektas siejamas su konkuruojančiu polietilenoksido grandžių ir ATRP ligando kompleksavimusi su vario jonais. PEO ryšiai su kompleksadariu buvo patvirtinti naudojant <sup>1</sup>H BMR spektroskopiją: į dietilenglikolį pridėjus vario bromido ir ligando komplekso, <sup>1</sup>H BMR spektrai toluene-d<sub>8</sub> pakito – pasikeitė ligando protonų cheminiai poslinkiai.

Manoma, kad ATRP polimerizacijai gali daryti įtaką ir katalizatoriaus koordinacija su kai kuriais monomerais – 2-(dietilamino)etilmetakrilatu [92] ar tetrahidrofurfurilmetakrilatu [93].

Taigi, ATRP yra perspektyvus gyvybingosios radikalinės polimerizacijos metodas. Metodas jautrus monomerų bei tirpiklio cheminei sudėčiai, ypač, jeigu jie gali sudaryti kompleksus su vario jonais. ATRP yra

tinkamas metodas katijoninių monomerų polimerizacijai, todėl jį galima naudoti sudėtingos struktūros katijoninių makromolekulių sintezei.

## 2.1. MAKROMONOMERŲ POLIMERIZACIJOS YPATUMAI

### 1.2.1. Radikalinė makromonomerų polimerizacija

Makromonomerais (MM) vadinami polimeriniai arba oligomeriniai junginiai, grandinės gale turintys dvigubą ryšį. Dažniausiai tai yra poli(met)akrilatai, polistirenas arba polietilenoksidas (PEO), turintieji galines metakrioloil- arba vinilbenzilgrupes [94-97].

MM polimerizacija turi savo ypatumų:

- ✓ jau pradinis polimerizacijos mišinys yra klampus;
- ✓ dvigubųjų ryšių koncentracija maža;
- ✓ augančio radikalo ir MM sąveika labiau panaši į polimer-polimerinę sąveiką, negu į polimero ir monomero sąveiką;
- ✓ aktyvaus centro aplinkoje didelis šoninių grandinių tankis.

Visi šie ypatumai leidžia manyti, kad MM polimerizacija gali stipriai priklausyti nuo polimerizuojamo mišinio terpės klampos. MM polimerizacija yra panaši į mažamolekulių monomerų polimerizaciją gelio efekto stadijoje. Ši stadija pasiekama esant giliai monomero konversijai koncentruotuose tirpaluose (arba masėje), kai dėl didelės polimero koncentracijos padidėja reakcijos mišinio klampa ir sumažėja augančio radikalo judrumas. Gelio efektą sukelia sumažėjusi nutrūkimo reakcijos greičio konstanta ( $k_n$ ); augimo reakcijos greičio konstanta ( $k_p$ ) tuo metu išlieka beveik nepakitusi. Gelio efekto metu ima sparčiai didėti polimerizacijos reakcijos greitis ( $R_p$ ), susidarančio polimero polimerizacijos laipsnis (PL), o tuo pačiu, ir vidutinė molekulinė masė ( $M_n$ ,  $M_w$ ).

Makromonomerus polimerizuojant įvairiose terpėse, tame tarpe, ir koncentruotuose tirpaluose, konversijos nuo laiko priklausomybėse autopagreitėjimo nestebima. Tai nesunku paaiškinti: jau nuo pat MM polimerizacijos pradžios sistema yra gelio efekto būsenoje [97].

Didinant MM koncentraciją polimerizacijos mišinyje, paprastai PL sparčiai didėja, tačiau, pasiekus tam tikrą MM koncentraciją, PL kitimas

sulėtėja [97]. Tai siejama su konkrečių MM savybėmis, pvz., polistireno MM perėjimu į stikliškajį būvį polimerizacijos terpėje.

Naudojant EPR spektroskopiją buvo nustatyta iš MM gauto makroradikalo koncentracija, jo gyvavimo trukmė ir struktūra [97-101]. Makroradikalų, gautų iš skirtingos molekulinės masės ( $M_n = 4400$  ir  $12400$ ) MM, turinčių galines metakriloilgrupes, EPR spektrai yra panašūs [101]. Tačiau jie skiriasi nuo MM, besibaigiančių galinėmis vinilbenzilgrupėmis, EPR spektrų [97]. Kadangi iš MM gautų makroradikalų gyvavimo trukmė ilgesnė, negu iš įprastų monomerų gautų makroradikalų, tai efektyvioji iš MM gautų makroradikalų koncentracija reakcijos terpėje yra didesnė [97]. Taigi, didesnę iš MM gautų makroradikalų koncentraciją lemia didelė reakcijos terpės klampa bei šakota makroradikalo struktūra [100].

Kaip ir mažamolekuliams monomerams, kai polimerizacija yra pastovioje būsenoje, MM radikalinės polimerizacijos greičio ( $R_p$ ) išraiška užrašoma taip [3]:

$$R_p = \left( \frac{k_p}{k_n^{1/2}} \right) [MM]^\beta_t (f \cdot k_i)^{1/2} [I]^\gamma_t, \quad (1.4)$$

čia  $k_p$ ,  $k_n$ ,  $k_i$  – atitinkamai augimo, nutrūkimo ir iniciatoriaus skilimo greičio konstantos;  $f$  – inicijavimo efektyvumas;  $[MM]_t$  ir  $[I]_t$  – MM ir iniciatoriaus koncentracija tam tikru laiko momentu  $t$ ;  $\beta$ ,  $\gamma$  – reakcijos laipsnis pagal MM ir I.

Paprastai mažamolekulių monomerų polimerizacijoje  $\beta \approx 1$ . MM polimerizacijoje dažniausiai  $\beta > 1$  [102], ir tai siejama su didele polimerizacijos terpės klampa. Esant didelei klampai, sumažėja nutrūkimo reakcijų galimybė, todėl padidėja santykis  $k_p/k_n^{1/2}$ .

MM polimerizacijos reakcijos laipsnis pagal I gali būti kintantis [102]. Esant mažai pradinei MM koncentracijai reakcijos mišinyje arba jei jo PL mažas,  $\gamma \approx 0,5$ , kadangi tuo metu bimolekulinis nutrūkimas vyksta lengvai. Esant didesnei pradinei MM koncentracijai reakcijos mišinyje arba esant dideliame MM PL,  $\gamma < 0,5$ , nes bimolekulinis nutrūkimas vyksta sunkiau. Be to, didėjant polimerizacijos terpės klampai, gali stiprėti „gardelės“ efektas, kurio

dėka vis daugiau ir daugiau pirminių radikalų yra inaktyvuojama (mažėja  $f$ ). Reakcijos laipsnio pagal iniciatorių kitimas reakcijos eigoje yra būdinga MM polimerizacijos ypatybė [102].

Tiriant MM, sudarytų iš sindiotaktinio arba izotaktinio PMMA, besibaigiančių vinilbenzilgrupe, polimerizaciją, nustatyta, kad  $k_p$  ir  $k_n$  vertės yra daug didesnės izotaktiniam makromonomerui [3]. Toks nelauktas efektas buvo paaiškintas didesniu izotaktinio MM segmentų judrumu, o tai dar kartą patvirtina terpės klampos svarbą MM polimerizacijoje.

Inicijavimo efektyvumas ( $f$ ) priklauso nuo terpės klampos, todėl ir nuo MM koncentracijos: ją didinant, mažėja pirminių radikalų judrumas ir didėja jų rekombinavimo tikimybė. Tai vadinama „gardelės“ arba pirminio rekombinavimo efektu [99, 102, 103]. MM polimerizacijos metu pirminiai radikalai gali rekombinuoti gana lengvai, nes dvigubųjų ryšių koncentracija makromonomeruose maža. O štai dviejų iš MM gautų augančių makroradikalų rekombinavimo reakcijos vyksta sunkiai. Dėl šakotos augančio makroradikalo struktūros jo reakingumas dažniausiai yra daug mažesnis, lyginant su mažamolekuliais radikalais.

Buvo tirta polistireno MM molekulinės masės įtaka jo polimerizacijai [97]. Buvo nustatyta, kad MM molekulinę masę padidinus nuo 4400 iki 4980,  $k_p$  vertė sumažėjo nuo 22 iki 4,8 l·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>,  $k_n$  vertė sumažėjo nuo 8400 iki 1300 l·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, o  $k_p/k_n^{1/2}$  santykis pakito nuo 0,24 iki 0,13. Kita vertus,  $R_p$  ir PL vertės makromonomerui gali būti ir didesnės, negu mažamolekuliams monomerams. Pvz., polimerizuojant PEO metakrilatus nustatyta [104], kad  $k_p/k_n^{1/2}$  santykis PEO<sub>67</sub>MEMA yra didesnis, negu PEO<sub>5</sub>MEMA. Šį rezultatą lemia šakota makroradikalo struktūra: iš vienos pusės, ji apsaugo makroradikalą nuo nutrūkimo reakcijų, iš kitos pusės – lėtina polimerizaciją; kuris iš šių veiksnių dominuos, tas ir nulems, kokios bus  $R_p$  vertės.

Buvo palyginti MMA ir MM, besibaigiančio metakriloilgrupe, polimerizacijos rezultatai [97] (1.1 lentelė). MM  $k_p$  vertės buvo ~20, o  $k_n$  vertės net ~140-17 000 kartų mažesnės negu MMA. Šie rezultatai aiškinami, akcentuojant terpės klampą, šakotą makroradikalo struktūrą ir erdvinis trukdžius reakcijoms vykti.

1.1 lentelė. MMA ir polistireninio MM, besibaigiančio metakriloilgrupe, radikalinės polimerizacijos rezultatai

Monomeras	[M], mol·l <sup>-1</sup>	k <sub>p</sub> , l·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	k <sub>n</sub> ·10 <sup>-3</sup> , l·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	R <sub>p</sub> ·10 <sup>6</sup> , mol·l <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	PL
MMA <sup>a</sup>	0,220	515	26 000	6,4	39
	0,148	515	26 000	3,3	20
	0,037	515	26 000	1,1	7
MM <sup>b</sup>	0,220	28	1,5	21,0	590
	0,114	25	25	3,5	47
	0,037	30	190	0,58	5

<sup>a</sup> duomenys iš [105] ir [106]

<sup>b</sup> duomenys [99]

Kaip žinoma,  $R_p$  ir PL vertės priklauso nuo  $k_p$  ir  $k_n$  verčių. Kai MM koncentracija 0,037 mol·l<sup>-1</sup>, jo  $R_p$  ir PL vertės yra mažesnės negu MMA atveju, nes terpės klampa yra dar maža ir mažai lemia  $k_n$  (1.1 lentelė). Esant didesnėms MM koncentracijoms, jo polimerizacijos greitis ir polimerizacijos laipsnis yra didesni už MMA polimerizacijos greitį ir laipsnį, nes, didinant MM koncentraciją,  $k_n$  vertė labai sumažėja. Reikia atkreipti dėmesį, kad MM  $k_n$  vertė, lyginant su atitinkamu MMA rodikliu, yra labai maža net ir labai prakiestame tirpale. MMA atveju  $k_p$  ir  $k_n$  vertės visai nepriklauso nuo monomero koncentracijos.

K. Ito su bendradarbiais tyrinėjo amfifilinių PEO makromonomerų, kuriuose yra vinilbenzil- arba metakriloil- galinės grupės, homopolimerizaciją deuteruotame vandenyje (D<sub>2</sub>O) ir deuteruotame benzene [100, 107-110]. Jie pastebėjo, kad MM  $k_p$  vertė benzene yra artima stireno  $k_p$  vertei masėje, o D<sub>2</sub>O ji yra ~30-50 kartų didesnė negu benzene. MM  $k_n$  vertė nelabai priklauso nuo to, ar polimerizuojama vandenyje, ar benzene. PEO makromonomero, besibaigiančio vinilbenzilgrupe (PEO<sub>45</sub>VB),  $R_p = 210 \cdot 10^{-6}$  mol·l<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> vandenyje ir tik  $3,9 \cdot 10^{-6}$  mol·l<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> benzene, kai tuo tarpu stirenui šie rodikliai gana artimi:  $R_p = 940 \cdot 10^{-6}$  mol·l<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> masėje [111] ir  $500 \cdot 10^{-6}$  mol·l<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> vandenyje [111]. Padaryta išvada, kad vandenyje MM sudaro mices, ir tai padidina MM dvigubųjų ryšių lokalią koncentraciją. Be to, ilginant alifatinį intarpą tarp

vinilbenzilgrupės ir PEO grandinės, makromonomeras tampa labiau hidrofobiniu ir dar tvarkingiau išsidėsto micelėje, todėl  $k_p$  vertė didėja [109, 110, 112].

Buvo pasiūlyta „tikrąsias“ amfifilinių MM  $k_{p,m}$  ir  $k_{n,m}$  vertes apskaičiuoti naudojant matematinės išraiškas, į kurias įeina micelės skersmuo [108]:

$$\begin{aligned} k_p &= k_{p,m} / \phi_m \\ k_n &= k_{n,m} / \phi_m \end{aligned} \quad (1.5)$$

čia  $k_{p,m}$ ,  $k_{n,m}$  ir  $k_p$ ,  $k_n$  – atitinkamai „micelinės“ ir įpastinės radikalinės polimerizacijos augimo ir nutrūkimo greičio konstantos,  $\phi_m$  – micelių skersmuo. Buvo nustatyta, kad „micelinėje“ radikalinėje polimerizacijoje  $k_{p,m} = 120 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  ir  $k_{n,m} = 590 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Šios vertės yra mažesnės negu  $k_p$  ir  $k_n$  vertės, nustatytos iš tiesioginių EPR spektroskopijos matavimų, ir jos nėra pastovios, nes atvirkščiai proporcingos micelių skersmeniui. Be to, buvo nustatyta, kad MM PL paprastai yra kelis kartus didesnis negu micelės agregacijos laipsnis [109, 113]. Tai rodo, kad polimerizacija vyksta ne vienos micelės rėmuose, polimerizacijos metu micelės persitvarko, susilieja. Kita vertus, šį neatitikimą galėjo lemti ir temperatūros skirtumai: statinės šviesos sklaidos matavimai buvo atlikti 25°C, o polimerizacija – 60°C temperatūroje.

Statinės šviesos sklaidos metodu buvo nustatyti micelių matmenys [109], o fluorimetriniais tyrimais – įvertintas PEO MM hidrofobinių ir hidrofilinių dalių išsidėstymas micelėse [112]. Hidrofobinės vinilbenzil- arba metakriloilgrupės sudaro hidrofobinį micelių branduolį. PEO makromonomero, besibaigiančio vinilbenzilgrupe, krizinė micelių susidarymo koncentracija yra nuo  $1,8\cdot 10^{-5}$  iki  $7,1\cdot 10^{-5}$  M, molekulių skaičius micelėse siekia nuo 19 iki 1800 [110]. Taigi polimerai, turintieji šonines PEO grandines, vandenyje micelizuojasi [107]. Būtent micelizacija ir aiškinamas PEO šonines grandines turinčių MM (ko)polimerizacijos greičio vandenyje padidėjimas [97, 104, 110, 115-117].



### 1.2.2. Makromonomerų santykinis aktyvumas kopolimerizacijoje

Jau prieš 25 metus pasirodė pirmasis straipsnis, kuriame nagrinėjamas amfifilinių PEO makromonomerų aktyvumas kopolimerizacijoje [118]. Jame pateikti vinilbenzil- ir metakrioloilgrupėmis besibaigiančių PEO makromonomerų kopolimerizacijos su stirenu tyrimo duomenys. Kai etilenoksido (EO) grandžių polimerizacijos laipsnis nedidelis ( $n = 1, 2, 3$ ), PEO metakrilatų ir stireno kopolimerizacija yra artima azeotropinei. PEO MM molekulinę masę padidinus ( $n = 35, 62$ ), jo santykinis aktyvumas kopolimerizacijoje sumažėja. Nustačius, kad PEO MM aktyvumas kopolimerizacijoje priklauso nuo jo molekulinės masės, suabejota, ar tai galima paaiškinti tik erdviniais trukdžiais, kurie atsiranda prie šakoto augančio makroradikalo jungiantis MM [118]. Nustatyta, kad šio MM  $k_p$  vertė lygi  $10^2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , o kopolimerizacijos aktyvacijos energija yra 20-40  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Tai liudija, kad polimerizacijos greitį limituoja naujų cheminių ryšių susidarymas, o ne fiziniai reiškiniai, tame tarpe, difuzija. Padaryta prielaida, kad MM aktyvumas kopolimerizacijoje gali priklausyti nuo vadinamojo kinetinio išskirtojo tūrio [119]: augančio makroradikalo ir MM segmentai negali laisvai patekti į vienas kito vietą, todėl sumažėja makroradikalui ir MM priklausančių aktyvių vietų (dvigubųjų ryšių ir aktyviųjų centrų) tarpusavio susidūrimo tikimybė [119].

Ištyrus PEO<sub>5</sub>MEMA ir PEO<sub>3</sub>EMA kopolimerizaciją su MAR arba su natrio stirensulfonatu (NaSS) DMSO-d<sub>6</sub> [120] nustatyta, kad komonomerų santykinų aktyvumų  $r$  vertės labai mažai priklauso nuo PEO grandinės ilgio:  $r_{\text{PEO}_5\text{MEMA}} = 0,98$  ir  $r_{\text{MAR}} = 0,75$ ;  $r_{\text{PEO}_3\text{EMA}} = 1,02$  ir  $r_{\text{MAR}} = 0,71$ ;  $r_{\text{PEO}_5\text{MEMA}} = 0,50$  ir  $r_{\text{NaSS}} = 0,70$ ;  $r_{\text{PEO}_3\text{EMA}} = 0,63$  ir  $r_{\text{MAR}} = 0,71$ . Čia pateiktos  $r$  vertės šiek tiek skiriasi nuo kitame darbe [121] gautų PEO<sub>5</sub>MEMA ir MAR santykinų aktyvumų ( $0,98 < r_{\text{PEO}_5\text{MEMA}} < 1,18$  ir  $0,97 < r_{\text{MAR}} < 1,25$ ), tačiau tokį skirtumą galėjo lemti kita kopolimerizacijos terpė (D<sub>2</sub>O). PEO<sub>5</sub>MEMA ir PEO<sub>3</sub>EMA santykinis aktyvumas kopolimerizacijoje su vienu ir tuo pačiu monomeru skiriasi mažai, ir tai visiškai suprantama, nes šių makromonomerų molekulinė masė skirtumas nežymus. Akrilnitrilo (AN) santykinis aktyvumas

mažai priklauso nuo to, ar jis kopolimerizuojamas su PEO<sub>8</sub>MEMA [122] ( $r_{\text{PEO}_8\text{MEMA}} = 1,35$  ir  $r_{\text{AN}} = 0,38$ ), ar su alkilmetakrilatais [123]. O štai AN kopolimerizuojant su PEO<sub>21</sub>MEMA, į kopolimerą įeina žymiai mažiau MM grandžių negu jo buvo monomerų mišinyje [122]. Kopolimerizacijoje su AN PEO<sub>8</sub>MEMA yra aktyvesnis negu PEO<sub>21</sub>MEMA. Makromonomerų santykinio aktyvumo kopolimerizacijoje mažėjimą ilgėjant PEO grandinei nustatė ir kiti autoriai, tyrinėję įvairios molekulinės masės PEO<sub>n</sub>MEMA ( $n = 5, 9, 21$ ) ir PEO<sub>m</sub>MEA ( $m = 10, 20, 40$ ) kopolimerizaciją [124].

Tiriant PEO<sub>23</sub>MEMA, laurilmetakrilato (LMA) ir MAR terpolimerizaciją THF nustatyta [125], kad didelė MAR ir PEO<sub>23</sub>MEMA konversija gaunama tada, kai pradiniam terpolimerizacijos mišinyje yra daug LMA. Ši tendencija paaiškinta geru augančio makroradikalo, PEO<sub>23</sub>MEMA ir MAR tirpumu daug LMA turinčioje terpėje.

Apskaičiavus PEO<sub>23</sub>MEMA, LMA ir MAR monomerų porų santykinis aktyvumas terpolimerizacijoje paaiškėjo, kad PEO<sub>23</sub>MEMA aktyviai reaguoja su MAR besibaigiančiu augančiu makroradikalu, tačiau negali prisijungti prie makroradikalo, besibaigiančio MM grandimi ( $r_{\text{MAR}} = 0,6-0,9$ ,  $r_{\text{PEO}_{23}\text{MEMA}} = 0$ ) [125]. Labai panašiai elgiasi ir LMA-PEO<sub>23</sub>MEMA pora:  $r_{\text{LMA}} = 1,23$ ,  $r_{\text{PEO}_{23}\text{MEMA}} = 0$ . Buvo padaryta išvada, kad MAR-LMA-PEO<sub>23</sub>MEMA terpolimerą sudaro MAR ir LMA grandžių blokai, kurie yra atskirti pavienėmis PEO<sub>23</sub>MEMA grandimis. Autoriai neaiškina PEO<sub>23</sub>MEMA inertiškumo augančio makroradikalo, besibaigiančio MM grandimi, atžvilgiu, tačiau galima numatyti, kad tokį elgesį lemia erdviškai sunkus MM ir šakoto makroradikalo kontaktas.

Žinoma [126], kad PEO dariniai ir polistirenas yra termodinamiškai nesuderinami ir pasižymi skirtingu tirpumu įvairiuose tirpikliuose. Buvo tiriama dviejų makromonomerų, vinilbenzilgrupe besibaigiančio polistireno (PSMM,  $M_n = 2300$ ), ir PEO<sub>113</sub>MEMA kopolimerizacija [127, 128]. Stireno ir MMA santykiniai aktyvumai artimi ( $r_{\text{St}} = 0,52$  ir  $r_{\text{MMA}} = 0,46$ ), o makromonomerų  $r$  vertės priklauso nuo tirpiklio: benzene  $r_{\text{PSMM}} = 2,16$ ,  $r_{\text{PEO}_{113}\text{MEMA}} = 0,02$ ; dioksane  $r_{\text{PSMM}} = 0,02$ ,  $r_{\text{PEO}_{113}\text{MEMA}} = 2,20$ ; DMF

$r_{\text{PSMM}} = 0,01$ ,  $r_{\text{PEO}_{113}\text{MEMA}} = 1,80$ . Benzene PSMM tirpumas geras, o PEO<sub>113</sub>MEMA – žymiai prastesnis, todėl pradinėje kopolimerizacijos stadijoje prie augančio makroradikalo lengviau prisijungia PSMM. Augantis makroradikalas, turintis daugiau PSMM grandžių, yra termodinamiškai labiau suderinamas su PSMM, todėl PSMM prisijungia lengviau ir jo santykinis aktyvumas didesnis. Dioksanas ir DMF geriau tirpina PEO<sub>113</sub>MEMA, todėl ir jo  $r$  vertės šiuose tirpikliuose didesnės. Taigi, makromonomerų santykinis aktyvumas gali lemti jų tirpumai reakcijos terpėje.

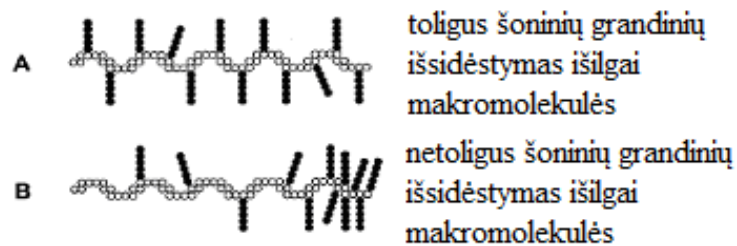
PEO makromonomerų kopolimerizacijai įtakos gali turėti įvairios sąveikos su reakcijos terpės komponentais. Pastebėta, kad PEO MM kopolimerizuojant su maleino rūgšties anhidridu (MRA) [129], MM santykinis aktyvumas mažėja, didinant jo molekulinę masę. Tai aiškinama ne tik padidėjusiais erdviniais trukdžiais, bet ir sustiprėjusia donor-akceptorine sąveika tarp MRA ir EO deguonies atomų. MRA yra elektronų akceptorius ir lengvai kompleksuojasi su elektronų donoriais, tačiau tokią sąveiką gali susilpninti konkuruojantis elektronodonorinių grupių turintis tirpiklis, pvz., tretinis aminas. Toks aiškinimas kelia kai kurių abejonių, nes eteriniai deguonies atomai PEO grandinėse pasižymi silpnomis donoringomis savybėmis, todėl jų sąveika su MRA turėtų būti silpna ir vargu ar galėtų turėti didelės įtakos  $r$  vertėms.

Kopolimerizuojant PEO makromonomerą, besibaigiantį vinilbenzilgrupe, su *N*-fenilmaleimidu įvairiuose tirpikliuose (benzene, vandenyje, THF, THF ir vandens mišinyje), susidaro įvairios sudėties kopolimerai [115]. Manoma, kad kopolimero sudėtį lemia tokie faktoriai: 1) savita kiekvieno monomero sąveika su tirpikliu; 2) donor-akceptorinė sąveika tarp MM ir *N*-fenilmaleimido; 3) augančio makroradikalo sąveika su monomerais ir tirpikliu; 4) vandenilinis ryšis tarp MM galinės hidroksigrupės ir *N*-fenilmaleimido tretinio amino.

### 1.2.3. Kopolimerų, gautų iš makromonomerų, mikrostruktūra

Pastaruoju metu padaugėjo publikacijų, kuriose nagrinėjami MM (ko)polimerizacijos ypatumai. Naudojant vadinamąjį „makromonomerų“ (arba

dar kitaip – „skiepijimo per“) metodą, galima gauti cilindrinis molekulinis šepečius – makromolekules, turinčias tankų šoninių grandinių „mišką“. „Makromonomerų“ metodas įprastinėje radikalinėje polimerizacijoje turi visą eilę trūkumų: platus gaunamų polimerų MMP, didelė kopolimerų sudėties sklaida, šoninės grandinės išilgai makromolekulės išsidėsčiusios netolygiai (1.9 schema).



1.9 schema. Šoninių grandinių išsidėstymo išilgai makromolekulės būdai [130]

Kai kuriuos „makromonomerų“ metodo trūkumus galima pašalinti naudojant gyvybingosios radikalinės polimerizacijos metodus. Šoninių grandinių išsidėstymo makromolekulėse tvarka priklauso nuo MM ir mažamolekulio komonomero santykinų aktyvumų ( $r_{MM}$  ir  $r_x$ ) verčių. Savo ruožtu, santykiniai aktyvumai priklauso ne tik nuo komonomerų (met)akriloilgrupių reaktingumo, bet ir nuo terpės cheminės prigimties, klampos, o taip pat MM ir augančio makroradikalo sąveikos. Daugiausia darbų, skirtų šepetinių makromolekulių mikrostruktūrai palyginti, atlikta naudojant gyvybingąją radikalinę polimerizaciją ATRP.

Buvo tirta poli(3-hidroksibutirato) metakrilato (PHBMA,  $M_n = 2010$ ) ir MMA įprastinė radikaline ir ATRP kopolimerizacija [131]. Analizuojant molekulines masės kitimą molekulinų sietų chromatografijos metodu nustatyta, kad polimerizacijoje eigoje abiem atvejais mažėjo MM smailė ir didėjo kopolimerui priskiriama smailė, t.y. MM buvo sunaudojamas jam įsiterpiant į kopolimero grandinę. ATRP kopolimerizacijoje kopolimero molekulinė masė didėjo proporcingai monomerų konversijai, be to, molekulinės masės sklaida buvo gana maža ( $M_w/M_n < 1,2$ ). Tai rodo, kad visų polimerinių grandinių augimo trukmė buvo beveik vienoda, o tai yra vienas iš

gyvybingosios radikalinės polimerizacijos požymių. Vykdamas IRP, jau po 2 reakcijos valandų chromatogramoje stebima didelės molekulinės masės kopolimero smailė. Reakciją vykdamas 24 val., ši smailė išplatėja, tačiau kartu padidėja ir mažamolekulė „uodega“, kuri atsiranda, matomai, dėl perdavos ir nutrūkimo reakcijų. Santykiniai monomerų aktyvumai buvo apskaičiuoti pagal Mayo-Lewis lygtį, taikant supaprastintą V. Jaacks metodą [132]. Pagal šį metodą kopolimerizacijai naudojamas toks monomerų mišinys, kuriame yra tik 1,0 mol % MM. Nustačius, kad ATRP kopolimerizacijoje  $r_{\text{MMA}} = 0,52 \pm 0,14$ , MM santykinis aktyvumas įvertintas kaip atvirkščias jam dydis, t.y.  $1/r_{\text{MMA}} = 1,90$ . Vykdamas to paties MM ir MMA IRP,  $r_{\text{MMA}} = 0,59 \pm 0,09$ , o  $1/r_{\text{MMA}} = 1,70$ . Nors abiem atvejais MMA santykinis aktyvumas yra artimos, tačiau jos yra mažesnės negu nustatytos K. Matyjaszewski grupėje, kopolimerizuojant MMA su didesnės molekulinės masės PHBMA ( $M_n = 2800$ ):  $r_{\text{MMA}} = 1,09 \pm 0,02$ ;  $1/r_{\text{MMA}} = 0,91$  (IRP);  $r_{\text{MMA}} = 0,57 \pm 0,02$ ;  $1/r_{\text{MMA}} = 1,75$  (ATRP) [133]. Pastarajame darbe pateikta visa makromonomerų  $1/r_{\text{MMA}}$  verčių seka, gauta vykdamas ATRP ir IRP. Aptariant rezultatus konstatuojama, kad MM kopolimerizaciją IRP sąlygomis lemia terpės klampa bei augančio šakoto makroradikalo struktūra. Vykdamas IRP, makromolekulė susidaro per keletą sekundžių, monomero jungimosi prie augančio makroradikalo dažnis matuojamas milisekundėmis, ir čia privalomą turi judresnis mažamolekulis monomeras [133]. GRP metu polimero makromolekulės auga tol, kol vyksta reakcija (dažniausiai, valandas). Šiuo atveju mažamolekulio monomero ir MM jungimosi prie augančio makroradikalo dažnis matuojamas sekundėmis arba minutėmis, todėl daugiau galimybių, kad augančio makroradikalo aktyvųjį centrą pasieks ir MM, be to, įgijęs prisijungimui tinkamą konformaciją.

Teigiama [131], kad ATRP būdu gauto kopolimero mikrostruktūra priklauso nuo MM ir mažamolekulio monomero molinio santykio (1.2 lentelė). Kai kopolimerizacijos mišinyje yra 0,96-2,8 mol% MM, šoninių grandinių tankis didesnis kopolimero makromolekulės pradžioje, kai 4,6-6,5 mol% – tolygus visoje kopolimero grandinėje, o kai 9,0 mol% – didesnis makromolekulės gale. Daroma išvada, kad, didinant PHBMA dalį pradiniam

mišinyje, MM aktyvumas kopolimerizacijoje mažėja. Tai galima paaiškinti MM grandinės ir augančio makroradikalo termodinaminiu nesuderinamumu, o taip pat MM ir makroradikalo grandinių įsiskverbimo į vienas kito tūrį laipsnio sumažėjimu [134].

1.2 lentelė. Tikėtina šepetinio (cilindrinio)polimero, gauto ATRP būdu, mikrostruktūra [131]

PHBMA kiekis pradiniam mišinyje, mol%	Skiepytojo kopolimero mikrostruktūra
0,96-2,8	
4,6-6,5	
9,0	

1.3 lentelė.  $r_{MMA}$  ir  $1/r_{MMA}$  vertės MMA ir PDMSMA kopolimerizacijoje

Polimerizacijos metodas	$r_{MMA}^*$	$1/r_{MMA}$
ĮRP	2,98 [130]; 2,00 [135]	0,34 [130]; 0,5 [135]
ATRP	1,37 [130]; 1,24 [130, 133];	0,73 [130]; 0,81 [130, 133];
	1,34 [135]; 1,17 [133]	0,75 [137]; 0,85 [133]
RAFT	1,70 [130]; 1,49 [130]	0,59 [130]; 0,67 [130]

V. Jaacks metodu nustatyta [132], pradiniam monomerų mišinyje esant 5 mol % MM

Buvo ištirta MMA ir poli(dimetilsiloksano) metakrilato (PDMSMA,  $M_n = 2370$ ) kopolimerizacija ĮRP, ATRP ir RAFT sąlygomis [130, 133, 135]. Nustatyta, kad  $1/r_{MMA}$  vertė ĮRP yra žymiai mažesnė už vienetą (1.3 lentelė) Pradinėje kopolimerizacijos stadijoje susidarančiose makromolekulėse yra daug MMA ir mažai MM grandžių, ir tai aiškinama tiek mažu MM judriu klampioje terpėje, tiek termodinaminiu nesuderinamumu tarp organinio monomero MMA ir ilgą silicio organinę grandinę turinčio MM. Vėlesnėse kopolimerizacijos stadijose, kada reakcijos mišinyje ima dominuoti nesureagavęs MM, MM grandžių į kopolimerą įjungiami daugiau, tokios grandys makromolekulėse net gali dominuoti. Kopolimerą išskiriant esant

giliai konversijai, jame bus įvairios sudėties ir molekulinės masės makromolekulių.

Skirtingai nuo ĮRP, kurioje inicijavimo stadija yra daug lėtesnė negu grandinės augimas, ATRP metu visos grandinės yra inicijuojamos dar nepasiekus 10 % monomerų konversijos, be to, makromolekulės molekulinė masė priklauso nuo konversijos. Šiuo atveju polimerizacijos sistema ilgai išlieka neklampi, t.y., terpės klampos įtaka čia žymiai mažesnė. Sumažinus tirpiklio kiekį pradiniam polimerizacijos mišinyje,  $1/r_{\text{MMA}}$  vertė sumažėja, nes padidėja MM ir augančio makroradikalo nesuderinamumas (blogas tirpumas), net atsiskiria mikrofazės. Naudojant polidimetilsiloksano makroiniciatorių, nesuderinamumo tarp augančio makroradikalo ir MM problema išnyksta, ir  $1/r_{\text{MMA}}$  padidėja iki 0,85. Visais atvejais  $1/r_{\text{MMA}}$  vertės vykdant ATRP yra didesnės negu vykdant ĮRP (1.3 lentelė). Makromolekulės, susidariusios ATRP metu, yra labiau homogeniškos šoninių grandinių pasiskirstymo atžvilgiu, negu gautos ĮRP, be to, jos visos turi labai panašų šoninių grandinių išsidėstymą išilgai makromolekulės.

D. M. Haddleton grupė tyrė  $\text{PEO}_n\text{MEMA}$  ( $n = 2, 6, 23, 45$ ) molekulinės masės įtaką jo aktyvumui kopolimerizacijoje su MMA, reakciją vykdant ĮRP ir ATRP metodais [92]. Nustatyta, kad ATRP sąlygomis  $\text{PEO}_6\text{MEMA}$   $1/r_{\text{MMA}}$  vertė yra didesnė nei naudojant  $\text{PEO}_2\text{MEMA}$ ; dar labiau pailginus PEO grandinę,  $1/r_{\text{MMA}}$  vertė vėl sumažėja ir toliau jau nebeprisiekia PEO grandinės ilgio (1.4 lentelė). Kadangi buvo naudojamas didelis MMA perteklius, tai terpės klampa buvo santykinai maža ir ji nedarė įtakos ĮRP ir ATRP procesams.  $1/r_{\text{MMA}}$  padidėjimas  $\text{PEO}_6\text{MEMA}$  atveju buvo siejamas su padidėjusia šio MM galimybe sudaryti kompleksus su variu. Teigiama, kad  $\text{PEO}_6\text{MEMA}$ , kuriame yra 6 EO grupės, yra geras ligandas  $\text{Cu}^{1+}$  ar  $\text{Cu}^{2+}$  jonams (autoriai neakcentuoja, bet tikriausiai čia svarbesnis  $\text{Cu}^{1+}$ , kuris yra aktyvus makroradikalo – „snaudžiančios“ grandinės pusiausvyros dalyvis).  $\text{PEO}_6\text{MEMA-Cu}^+$  komplekse katalizatorius yra pakankamai arti monomero dvigubą ryšio, ir tai lemia didesnę  $\text{PEO}_6\text{MEMA}$  aktyvumą kopolimerizacijoje su MMA nei tai būdinga kitiems  $\text{PEO}_n\text{MEMA}$  makromonomerams.

1.4 lentelė.  $1/r_{MMA}$  vertės MMA ir PEO<sub>n</sub>MEMA kopolimerizacijoje, vykdomoje IRP ir ATRP metodais

n, PEO <sub>n</sub> MEMA	$1/r_{MMA}$	
	IRP	ATRP
2	1,02	1,18
6	1,05	1,67
23	1,07	1,32
45	1,05	1,35

1.5 lentelė. PEO<sub>23</sub>MEMA ATRP kopolimerizacijos su įvairiais monomerais rezultatai

	Komonomas X	<sup>a</sup> r <sub>x</sub>	1/r <sub>x</sub>	Šaltinis
1	propilenoksido-4-nonilfenileterakrilatas	0,35	2,85	[140]
2	2-(trimetilsililoksi)-etilmetakrilatas	0,77	1,22	[136, 137]
3	polietilenoksido fenileterakrilatas	0,67	1,51	[139]
4	oktadecilakrilatas	0,58	1,30	[138]
5	izotaktinis polihidroksibutirato metakrilatas	1,12	0,89	[141]
6	ataktinis polihidroksibutirato metakrilatas	1,02	0,98	[141]

<sup>a</sup>Nustatyta pagal V. Jaacks metodą [132]

Buvo vykdoma PEO<sub>23</sub>MEMA ir eilės (met)akrilo monomerų ATRP kopolimerizacija (1.5 lentelė) [136-141]. Komonomerų santykinų aktyvumų  $r$  vertės rodo (1.5 lentelė, 1-4 eilutės), kad pirmoje reakcijos stadijoje susidarančiose makromolekulėse dominuoja PEO<sub>23</sub>MEMA grandys, o baigiantis reakcijai vaizdas pasikeičia, t.y. kitame makromolekulės gale jau turėtų dominuoti kito komonomero grandys. Taigi šiuo atveju susidaro makromolekulės, kuriose yra šoninių grandinių gradientas. ATRP metodu kopolimerizuojant polihidroksibutirato metakrilatą (PHBMA) su MMA, PEO<sub>1</sub>MEMA arba PEO<sub>5</sub>MEMA nustatyta [141], kad aktyvesnis yra antrasis monomas, o makromolekulės pasižymi monomerinių grandžių gradientu išilgai pagrindinės grandinės. Mažesnis sudėties gradientas būdingas PHBMA-



PEO<sub>5</sub>MEMA kopolimerams. Kopolimerizacijai imant PEO<sub>23</sub>MEMA,  $r_{\text{PHBM}}$  ir  $r_{\text{PEO}_{23}\text{MEMA}}$  vertės tampa artimos (1.5 lentelė, 5, 6 eilutės), ir gaunamas statistinis kopolimeras. Dviejų makromonomerų PEO<sub>23</sub>MEMA ir PDMSMA kopolimerizacijoje aktyvesnis yra PEO<sub>23</sub>MEMA, jo grandžių į makromolekulę įeina daugiau [142].

Vykdamt amfifilinio PEO akrilato RAFT terpolimerizaciją su MAR ir MMA, buvo gauti terpolimerai, kuriuose, lyginant su pradiniu reakcijos mišiniu, buvo daugiau MAR grandžių ir mažiau MM grandžių [143]. Be to, keičiant EO grandinės ilgį makromonomere, jo aktyvumas terpolimerizacijoje nepakito. Nors autoriai komentarų nepateikia, tačiau galima manyti, kad MM kopolimerizacijos ypatumai pasireiškia naudojant ir mažiausios molekulinės masės makromonomerą, kadangi ir jis gana didelis ( $n = 20$ ). Iš kitos pusės, MM reakcijos mišinyje buvo mažai (tik 1 mol %), ir šis kiekis negalėjo stipriai pakeisti nei terpės klampos, nei augančio makroradikalo struktūros.

Ištyrus PEO<sub>2</sub>MEMA ir PEO<sub>23</sub>MEMA kopolimerizaciją RAFT sąlygomis [144], buvo apskaičiuoti [145] tariamieji santykiniai monomerų aktyvumai, esant skirtingam GPA kiekiui. Kai  $[\Sigma\text{M}]/[\text{GPA}] = 100$ ,  $r_{\text{PEO}_{23}\text{MEMA}} = 3,06$  ir  $r_{\text{PEO}_{2}\text{MEMA}} = 0,33$ ; kai  $[\Sigma\text{M}]/[\text{GPA}] = 200$ ,  $r_{\text{PEO}_{23}\text{MEMA}} = 1,67$  ir  $r_{\text{PEO}_{2}\text{MEMA}} = 0,60$ . Grandžių pasiskirstymas abiejų kopolimerų makromolekulėse yra nevienalytis, makromolekulėms būdingas šoninių grandinių gradientas. Pradinėje makromolekulės dalyje yra daugiau PEO<sub>23</sub>MEMA grandžių, ypač tuo atveju, kai GPA koncentracija didesnė. Esant didesniai GPA kiekiui, kopolimerizacija vyksta lėčiau, ir tai yra palanku mažiau judriam MM. Viena iš priežasčių, kodėl PEO<sub>23</sub>MEMA aktyvesnis kopolimerizacijoje, gali būti geresnis jo tirpumas etanolyje. Taip pat manoma, kad susidaro GPA ir monomerų asociatai, kurie gali lemti kopolimerų sudėtį.

PEO<sub>74</sub>-*t*-BuMA arba PEO<sub>134</sub>-*t*-BuMA makromonomerus kopolimerizuojant su stirenu NMP metodu, gauti amfifiliniai kopolimerai [146]. Nustatyta, kad kopolimerizacijoje su PEO<sub>74</sub>-*t*-BuMA  $1/r_{\text{st}} = 1,16$ , o su PEO<sub>134</sub>-*t*-BuMA –  $1/r_{\text{st}} = 1,01$ . Iš šių duomenų matyti, kad MM aktyvumas kopolimerizacijoje mažėja, didinant jo molekulinę masę. Panašūs duomenys

gauti vykdant ĮRP, tik šiuo atveju MM buvo mažesnės molekulinės masės [147]:  $1/r_{st} = 0,98$  (PEO<sub>34</sub>-*t*-BuMA) ir  $1/r_{st} = 0,85$  (PEO<sub>65</sub>-*t*-BuMA).

Šepetinių (cilindrinų) polimerų mikrostruktūros klausimas yra atviras, reikalaujantis papildomų tyrimų. Norint pilnai palyginti ĮRP ir GRP procesus, reikia papildomų duomenų, kadangi turi būti išlaikytos tos pačios polimerizacijos sąlygos (tirpiklis, monomerų koncentracija, temperatūra, slėgis), kopolimerizacijos kinetikai ĮRP ir GRP sąlygomis sekti naudojami tie patys analizės metodai, procesai aprašomi tais pačiais matematiniais modeliais. Nėra bendros nuomonės, ar tie patys santykiniai monomerų aktyvumai tinka ĮRP ir GRP procesams [148-150], tuo labiau neaišku, kiek santykiniai aktyvumai skiriasi, kai kopolimerizacijoje dalyvauja MM [130].

MM kopolimerizuojant ĮRP ir GRP metodais, daugeliu atvejų susidaro skirtingos mikrostruktūros makromolekulės. ĮRP makromolekulės „užauga“ per keletą sekundžių, todėl, jei monomerų santykiniai aktyvumai skiriasi, kopolimerizacijos pradžioje ir pabaigoje susidaro skirtingos sudėties makromolekulės, t.y. bus didelė kopolimero sudėties sklaida. Vykiant GRP, makromolekulės auga viso proceso metu, todėl kopolimero sudėties sklaida bus maža (visos makromolekulės turės tą pačią arba labai panašią sudėtį), tačiau, jei monomerų santykiniai aktyvumai skiriasi, išilgai makromolekulės susidarys grandžių gradientas.

### 1.3. LITERATŪROS APŽVALGOS APIBENDRINIMAS

Monomerų santykiniai aktyvumai ĮRP ir RAFT kopolimerizacijoje artimi, todėl RAFT metodą galima naudoti statistinių jonogeninių kopolimerų sintezei. Amfifilinių blokinių kopolimerų sintezė RAFT metodu gali būti sudėtinga, kadangi parinktas RAFT GPA gali būti geras vienai monomerų klasei (vienam blokui), tačiau iš jo gautas makroGPA – blogas antram blokui. Dar vienas RAFT metodo trūkumas – gana mažas RAFT GPA stabilumas.

ATRP metodas turi daug privalumų: sistemos komponentai lengvai prieinami, stabilūs, gali būti polimerizuojama gamtai draugiškoje vandeninėje terpėje. Kita vertus, metodas yra jautrus tirpiklio ir monomerų prigimčiai, todėl polimerizacijos greitis gali kisti labai plačiose ribose. ATRP polimerizacija jau

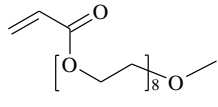
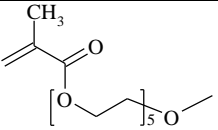
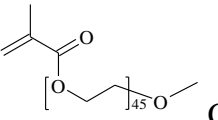
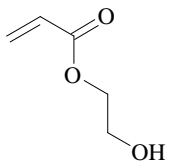
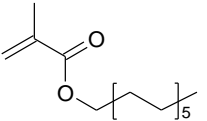
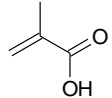
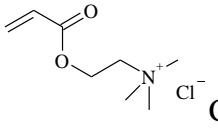
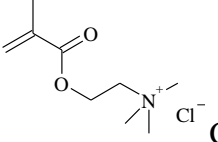
naudojama įvairiems PEO grandines turintiems kopolimerams gauti, todėl šį metodą tikslinga panaudoti katijoninių polielektrolitų, turinčių ypatingai didelį šoninių PEO grandinių tankį, sintezei.

Pastaruoju metu gana intensyviai tiriami šepetiniai polimerai. Vienas iš būdų tokioms medžiagoms gauti yra makromonomerų (ko)polimerizacija. Jeigu radikaline makromonomerų kopolimerizacija jau gana plačiai ištyrinėta, tai straipsnių, skirtų makromonomerų gyvybingajai kopolimerizacijai, ypač RAFT metodu, yra mažai, todėl numatyti šiuo metodu gaunamų kopolimerų sudėtį ir, tuo labiau, sudėties sklaidą kol kas sunku.

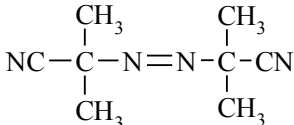
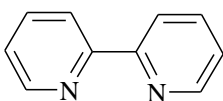
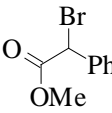
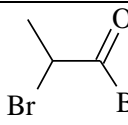
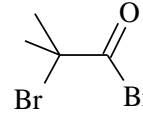
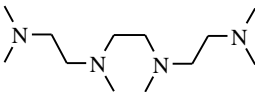
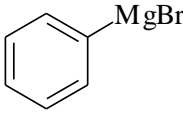
## 2. DARBO METODIKOS

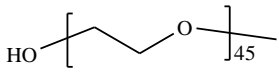
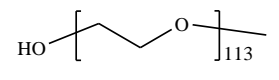
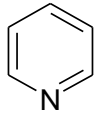
### 2.1. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR REAGENTAI

#### 2.1.1. Monomerai

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
1	2	3
Polietilenoksido metileterakrilatas (PEO <sub>8</sub> MEA), <i>Aldrich</i>	M <sub>r</sub> 480; d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,09 g/ml	 C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>10</sub>
Polietilenoksido metiletermetakrilatas (PEO <sub>5</sub> MEMA), <i>Aldrich</i>	M <sub>r</sub> 300; t <sub>vir.</sub> 141°C (2 kPa); d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,05 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,452	 C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>
Polietilenoksido metiletermetakrilatas (PEO <sub>45</sub> MEMA), <i>Aldrich</i>	M <sub>r</sub> 2080; d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,079 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,405	 C <sub>95</sub> H <sub>191</sub> O <sub>47</sub>
2-Hidroksietilakrilatas, (HEA), <i>Aldrich</i>	M <sub>r</sub> 116; t <sub>vir.</sub> 90-92°C (1,6 kPa); d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,011 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,450	 C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Laurilmetakrilatas (LMA), <i>Fluka</i>	M <sub>r</sub> 254,42; t <sub>vir.</sub> 142°C (0,5 kPa); d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 0,879 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,499	 C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Metakrilo rūgštis (MAR), <i>Fluka</i> , distiliuota vakuume	M <sub>r</sub> 86,09; t <sub>vir.</sub> 163°C; d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,015 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,431	 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
N-[2-(akriloiloksi)etil]-N,N,N-trimetilamonio chlorido (AETAC) 80 % vandeninis tirpalas, <i>Polysciences, Inc.</i>	M <sub>r</sub> 193,67; d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,132 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,478	 C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Cl
N-[2-(metakriloiloksi)etil]-N,N,N-trimetilamonio chlorido (METAC) 75 % vandeninis tirpalas, <i>Polyscience, Inc.</i>	M <sub>r</sub> 207,7; d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,105 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,469	 C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Cl

2.1.2. Medžiagos, naudotos kopolimerizacijai ir kopolimerų analizėje

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
2,2'-Azoizobutironitrilas (AIBN), <i>Aldrich</i> , prieš naudojimą du kartus perkristalintas iš metanolio	$M_r$ 164,2; $t_{lyd.}$ 102°C; $d_4^{20}$ 0,9510 g/ml	 $C_8H_{12}N_4$
Amonio acetatas, <i>Aldrich</i>	$M_r$ 77,08	$CH_3CO_2NH_4$
Anglies disulfidas, <i>Riedel-de Haen</i>	$M_r$ 76,1; $t_{vir.}$ 46°C; $d_4^{20}$ 1,266 g/ml; $n_D^{20}$ 1,627	$CS_2$
2,2'-Bipiridinas (Bpy), <i>Aldrich</i>	$M_r$ 156,19; $d_4^{20}$ 0,978 g/ml; $n_D^{20}$ 1,509	 $C_{10}H_8N_2$
Metil-2-brom-2- feniletanoatas, <i>Aldrich</i>	$M_r$ 229,07; $d_4^{20}$ 1,46 g/ml; $n_D^{20}$ 1,554	 $C_9H_9O_2Br$
2-Brompropionilbromidas, <i>Fluka</i>	$M_r$ 79,10; $d_4^{20}$ 1,5 g/ml; $n_D^{20}$ 1,509	 $C_3H_4OBr_2$
2-Bromizobutirilbromidas, <i>Fluka</i>	$M_r$ 229,9; $d_4^{20}$ 0,978 g/ml; $n_D^{20}$ 1,86	 $C_4H_6OBr_2$
1,1,4,7,10,10- <i>N,N',N'',N'''</i> - heksametiltrietilentetra- aminas (HMTETA), <i>Fluka</i>	$M_r$ 230,39; $t_{vir}$ 130°C (1,5 kPa); $d_4^{20}$ 0,847 g/ml; $n_D^{20}$ 1,456	 $C_{12}H_{30}N_4$
Fenilmagnio bromidas, 1 M tirpalas THF, <i>Aldrich</i>	$M_r$ 181,31; $d_4^{20}$ 1,00 g/ml	 $C_6H_5BrMg$
Kalio hidroksidas, <i>Reachim</i>	$M_r$ 56,11	KOH
Kalcio karbonatas, <i>Reachim</i>	$M_r$ 106	$CaCO_3$
Kalcio chloridas, <i>Lachema</i>	$M_r$ 110,99	$CaCl_2$

1	2	3
Polietilenoksidas monometileteris (PEO <sub>45</sub> -OH), <i>Aldrich</i>	M <sub>r</sub> 2000; t <sub>lyd.</sub> 54-56°C	 C <sub>91</sub> H <sub>184</sub> O <sub>46</sub>
Polietilenoksidas monometileteris (PEO <sub>113</sub> -OH), <i>Aldrich</i>	M <sub>r</sub> 5000; t <sub>lyd.</sub> 60-64°C	 C <sub>227</sub> H <sub>456</sub> O <sub>114</sub>
Magnio (II) sulfatas, <i>Reachim</i>	M <sub>r</sub> 120,36	MgSO <sub>4</sub>
Skruzdžių rūgštis, <i>Fluka</i>	M <sub>r</sub> 46,03; t <sub>vir.</sub> 100,7°C; d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,219 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,371	HCOOH CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Piridinas, <i>Aldrich</i>	M <sub>r</sub> 79,10; d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 0,978 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,509	 C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
37 % vandeninis vandenilio chlorido tirpalas, <i>Reachim</i>	M <sub>r</sub> 36,46; t <sub>vir.</sub> 48°C; d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,18 g/ml	HCl
Vario (I) chloridas, <i>Aldrich</i>	M <sub>r</sub> 99,00	CuCl
Vario (I) bromidas, <i>Aldrich</i>	M <sub>r</sub> 143,4	CuBr

### 2.1.3. Tirpikliai

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
Acto rūgštis, <i>Aldrich</i>	M <sub>r</sub> 60,05; t <sub>vir.</sub> 117-118°C; d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,049 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,371	H <sub>3</sub> CCOOH C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Anizolas, <i>Fluka</i>	M <sub>r</sub> 108; t <sub>vir.</sub> 154°C; d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 0,995 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,377	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
Chloroformas, <i>Barta a Cihlar</i>	M <sub>r</sub> 119,4; t <sub>vir.</sub> 61,7°C; d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,492 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,446	CHCl <sub>3</sub>
Dietileteris, <i>Lachema</i>	M <sub>r</sub> 74,12; t <sub>vir.</sub> 34,6°C; d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 0,708 g/ml; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,353	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O

1	2	3
1,4-Dioksanas, <i>Reachim</i> , 12 val. virintas su metaliniu Na ir distiliuotas	$M_r$ 88,10; $t_{vir.}$ 102°C; $d_4^{20}$ 1,0338 g/ml; $n_D^{20}$ 1,422	$C_4H_8O_2$
2-Propanolis ( <i>i</i> -PrOH), <i>Penta</i>	$M_r$ 60,10; $t_{vir.}$ 82°C; $d_4^{20}$ 0,785 g/ml; $n_D^{20}$ 1,377	$C_3H_8O$
Etilacetatas, <i>Reachim</i>	$M_r$ 88,10; $t_{vir.}$ 77,1°C; $d_4^{20}$ 0,899 g/ml; $n_D^{20}$ 1,373	$C_4H_8O_2$
Heksanas, <i>Chempur</i>	$M_r$ 86,18; $t_{vir.}$ 68°C; $d_4^{20}$ 0,655 g/ml; $n_D^{20}$ 1,375	$C_6H_{14}$
Metanolis, <i>Rotisolv HPLC, ROTH</i>	$M_r$ 32,04; $t_{vir.}$ 64,5°C; $d_4^{20}$ 0,793 g/ml; $n_D^{20}$ 1,329	$CH_4O$
Metilenchloridas, <i>Aldrich</i>	$M_r$ 84,9; $t_{vir.}$ 39,8-40°C; $d_4^{20}$ 1,325 g/ml; $n_D^{20}$ 1,424	$CH_2Cl_2$
Tetrahidrofuranas (THF), <i>Riedel-de Haen</i> , džiovintas $CaH_2$ ir distiliuotas	$M_r$ 72,11; $t_{vir.}$ 68°C; $d_4^{20}$ 0,889 g/ml; $n_D^{20}$ 1,405	$C_4H_8O$
Toluenas, <i>Reachim</i>	$M_r$ 92,1; $t_{vir.}$ 110-111°C; $d_4^{20}$ 0,865 g/ml; $n_D^{20}$ 1,496	$C_7H_8$

#### 2.1.4. Deuteruoti tirpikliai

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
Deuterio oksidas, <i>Aldrich</i>	$M_r$ 20,03; $t_{vir.}$ 101,4°C; $d_4^{20}$ 1,107 g/ml; $n_D^{20}$ 1,328	$D_2O$
Deuteruotas chloroformas, <i>Aldrich</i>	$M_r$ 120,38; $t_{vir.}$ 60,9°C; $d_4^{20}$ 1,50 g/ml; $n_D^{20}$ 1,444	$CDCl_3$
Deuteruotas dimetilsulfoksidai, <i>Aldrich</i>	$M_r$ 84,17; $t_{vir.}$ 55°C (0,7 kPa); $d_4^{20}$ 1,190 g/ml; $n_D^{20}$ 1,476	$C_2D_6SO$

## 2.2. SINTEZIŲ METODIKOS

### 2.2.1. RAFT ir ATRP pagalbinių medžiagų sintezė

#### 2.2.1.1. S-metoksikarbonilfenilmetilditiobenzenkarboksilato sintezė [16]

20 ml 1 M fenilmagnio bromido (20 mmol) tirpalo THF pašildoma iki 40°C ir į jį sulašinamas anglies disulfidas (1,52 g, 20 mmol). Praėjus 1 val., supilamas  $\alpha$ -bromfenilmetiletanoatas (5,00 g, 21,8 mmol), tirpalo temperatūra pakeliama iki 80°C ir virinama su grįžtamuju aušintuvu 24 val. Pasibaigus reakcijai, mišinys atšaldomas, į gautą suspensiją įpilama 20 ml distiliuoto vandens ir mišinys ekstrahuojamas dietileteriu (3 x 30 ml). Organinis sluoksnis plaunamas distiliuotu vandeniu (3 x 100 ml), išdžiovinamas sausu magnio sulfatu, filtruojamas ir, naudojant rotacinį garintuvą, sukonzentruojamas iki raudonai oranžinės aliejinės liekanos, kuri saugoma -20°C temperatūroje. S-metoksikarbonilfenilmetilditiobenzenkarboksilato (MDB) išeiga 3,1 g (44 %).

<sup>1</sup>H-BMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,70 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>); 5,60 (s, 1H, -S(Ph)CH-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7,3-7,4 (m, 5H, Ph); 7,4-7,6 (m, 3H, 3,4,5-Ph); 7,9-8,1 (d, 2H, 2,6-Ph).

#### 2.2.1.2. Monometileterpolietilenoksido 2-bromizopropionoato sintezė [86]

Į 10,0 g (2,17 mmol) azeotropiškai išdžiovinto monometileterpolietilenoksido (PEO<sub>113</sub>-OH) tirpalo toluene (~150 ml) įlašinama sauso trietilamino (0,43 ml, 4,3 mmol). Tirpalas ledo vonioje atvėsinaamas iki 5°C temperatūros, ir į jį lėtai sulašinamas 2-bromizopropionilbromidas (0,99 g, 4,3 mmol). Reakcija vykdoma ledo vonioje, po to 24 val. maišant kambario temperatūroje. Reakcijai pasibaigus, PEO<sub>113</sub>-Br nusodinamas į dietilerį, nuosėdos nufiltruojamos, išdžiovinamos, po to ištirpinamos 150 ml šarminio vandens (pH 8-9) ir ekstrahuojamos CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 25 ml). Organinis ekstraktas surenkamas, išdžiovinamas sausu magnio sulfatu, sukonzentruojamas naudojant rotacinį garintuvą ir išdžiovinamas. Po pakartotinių tirpinimo šarminiame vandenyje, ekstrakcijos ir koncentravimo operacijų gautas



produktas išdžiovinamas vakuuminėje džiovykloje 40°C temperatūroje. Produkte buvo 95 mol% PEO<sub>113</sub>-Br, išeiga 7,15 g (64 %).

<sup>1</sup>H-BMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,94 (s, 6H, -(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Br); 3,3 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); 3,4-3,7 (m, 452H, -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>113</sub>-); 4,23 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>OCO-).

#### 2.2.1.3. 2-(2-brompropioniloksi)etilakrilato sintezė [151]

10,0 ml (87 mmol) 2-hidroksietilakrilato ištirpinama sauso piridino (7,75 ml, 95,7 mmol) ir sauso CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 ml) mišinyje. Tirpalas ledo vonioje atvėsina iki 5°C temperatūros, ir į jį lėtai sulašinamas 2-brompropionilbromidas (9,11 ml, 87 mmol). Reakcija vykdoma ledo vonioje, po to 24 val. maišant kambario temperatūroje. Reakcijai pasibaigus, nuosėdos nufiltruojamos, filtratas išdžiovinamas sausu magnio sulfatu ir sukonzentruojamas naudojant rotacinį garintuvą. Gautas aliejinis produktas gryninamas distiliuojant vakuume ir laikomas -20°C temperatūroje. 2-(2-brompropioniloksi)etilakrilato (BPEA) išeiga 11,5 g (53 %).

<sup>1</sup>H-BMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,94 (s, 3H, -(CH<sub>3</sub>)-Br); 4,43 (s, 4H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-); 5,89 (d, 1H, H-C=); 6,14 (dd, 1H, =CH-); 6,43 (d, 1H, H-C=).

#### 2.2.1.4. Tris(2-dimetilaminoetil)amino sintezė [152]

6,2 g (42 mmol) tris(aminoetil)amino, 20 ml 85 % skruzdžių rūgšties ir 17 ml 30 % formaldehido mišinys kolboje, sujungtoje su Dino-Starko gaudykle vandeniui surinkti, 12 val. kaitinamas 120°C temperatūroje. Gautas mišinys parūgštinamas konc. HCl, ir lakios frakcijos išgarinamos naudojant rotacinį garintuvą. Nuosėdos ištirpinamos 20 ml 25 % NaOH tirpalo, metilintas produktas ekstrahuojamas dietileteriu (3 x 10 ml), organinės frakcijos surenkamos, išdžiovinamos NaOH granulėmis. Išdžiovintas mišinys nufiltruojamas ir filtratas sukonzentruojamas nugarinant. Gautas aliejinis produktas gryninamas distiliuojant vakuume. Tris(2-dimetilaminoetil)amino (Me<sub>6</sub>TREN) išeiga 6,00 (62 %).

<sup>1</sup>H-BMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,96 (s, 18H, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,37-2,09 (m, 12H, -N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N).

## 2.2.2. Statistinė kopolimerizacija

### 2.2.2.1. $PEO_n$ MEMA ir MAR arba METAC RAFT kopolimerizacija

$PEO_n$ MEMA ( $n = 5, 45$ ) ir MAR arba METAC RAFT kopolimerizacija vykdoma  $80^\circ\text{C}$  temperatūroje standartinėse BMR ampulėse. Į ampulės supilamas jau paruoštas monomerų, GPA, iniciatoriaus ir  $^1\text{H}$  BMR vidinio standarto tirpalas  $\text{D}_2\text{O}$ -dioksano mišinyje. Standartinė kopolimerizacijos metodika:  $PEO_{45}$ MEMA (2,40 g, 1,15 mmol), MAR (99 mg, 1,15 mmol), MDB (5,8 mg,  $1,9 \cdot 10^{-2}$  mmol) ir AIBN (0,63 mg,  $3,8 \cdot 10^{-3}$  mmol) ištirpinami  $\text{D}_2\text{O}$  (4,29 g) ir dioksano (9,90 g) mišinyje. Į reakcijos mišinį įdedama 84 mg (0,78 mmol) anizolo (vidinio BMR standarto). Taip paruoštas 15 % koncentracijos monomerų tirpalas išpilstomas į 8 BMR ampulės. Kiekvienoje BMR ampulėje kopolimerizacijos mišinys prieš reakciją apie 20 min. prapučiamas azotu. Vienos iš ampulių  $^1\text{H}$  BMR spektras užrašomas prieš polimerizaciją. Tada ampulės užkemšamos ir termostatuojamos  $80^\circ\text{C}$  temperatūroje. Ampulės išimamos 0,5-2 val. intervalais ir atšaldomos iki  $-20^\circ\text{C}$  temperatūros. Tada reakcijos mišinys ampulėse dvigubai praskiedžiamas  $\text{D}_2\text{O}$  ir dioksano (30/70, %) mišiniu. Tais atvejais, kai kopolimerizuojama su MAR, mišinys papildomai neutralizuojamas pridedant natrio karbonato (14 mg, 0,13 mmol).  $^1\text{H}$  BMR spektrai užrašyti 300 MHz UNITY INOVA VARIAN spektrometru kambario temperatūroje.

### 2.2.2.2. $PEO_n$ MEMA ir MAR (METAC) įprastinė radikaline kopolimerizacija

Procedūros tos pačios, kaip 2.2.2.1 metodikoje, tik vietoje MDB naudojamas 2-propanolis (*i*-PrOH, 1,43 g, 23,8 mmol), kuris atlieka negrįžtamo GPA vaidmenį. Reakcija vykdoma  $60^\circ\text{C}$  temperatūroje.

## 2.2.3. Blokinių kopolimerų sintezė

### 2.2.3.1. Polilaurilmetakrilato sintezė

Laurilmetakrilatas (LMA), MDB ir AIBN ištirpinami sausame dioksane. Medžiagų santykiai ir tirpiklio kiekiai nurodyti 3.4 lentelėje. Polimerizacijos mišinys 30 min. prapučiamas azotu ir polimerizuojama  $80^\circ\text{C}$  temperatūroje. Pasibaigus reakcijai, mišinys atšaldomas, reakcijos produktas

nusodinamas į metanolį, paskui 3 kartus persodinamas iš benzeno į metanolį ir išdžiovinamas vakuuminėje džiovykloje. Produktas yra klampaus sirupo pavidalo, rožinės spalvos.

$^1\text{H-BMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,1-0,8 (m,  $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ , pagrindinė metakrilato grandinė), 3,95 (s, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ ), 7,9-7,2 (m, 5H,  $-\text{ArH}$ ).

#### 2.2.3.2. $P(\text{LMA})_x$ - $b$ - $P(\text{PEO}_n\text{MEMA})_y$ kopolimerų sintezė

Sumaišoma 1,052 g ( $3,39 \cdot 10^{-2}$  mmol)  $P(\text{LMA})_{122}$ , 1,017 g ( $3,39 \cdot 10^{-2}$  mmol)  $\text{PEO}_5\text{MEMA}$  ir 0,0018 g ( $11,3 \cdot 10^{-3}$  mmol) AIBN. Reakcijos mišinys 30 min. prapučiamas azotu ir polimerizuojama  $80^\circ\text{C}$  temperatūroje. Reakcijai pasibaigus, mišinys atšaldomas, polimerizacijos produktas nusodinamas pilant į heksaną, nuosėdos išdžiovinamos, paskui ištirpinamos THF-vandens mišinyje (30/70, v/v) ir tirpalas savaitę dializuojamas THF-vandens mišinyje (20/80, v/v), naudojant 12000-14000 MWCO dializės žarną. Pasibaigus dializei, naudojant rotacinį garintuvą dializatas sukonzentruojamas iki sausos liekanos ir išdžiovinamas vakuuminėje džiovykloje.

$^1\text{H-BMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,1-0,6 (m,  $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ , pagrindinė metakrilato grandinė); 3,78 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ); 3,84-3,48 (m,  $(4 \cdot n - 2)\text{H}$ , čia  $n = 5, 45$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O-}$ ); 3,95 (s, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ , LMA); 4,08 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$ ,  $\text{PEO}_n\text{MEMA}$ ); 7,9-7,2 (m, 5H,  $-\text{ArH}$ ).

#### 2.2.3.3. $P(\text{LMA})_x$ - $b$ - $P(\text{MAR})_z$ kopolimerų sintezė

1,48 g ( $9,87 \cdot 10^{-2}$  mmol)  $P(\text{LMA})_{60}$ , 1,13 g (0,0132 mol) MAR ir 0,0054 g ( $3,29 \cdot 10^{-2}$  mmol) AIBN ištirpinama 10,4 g dioksano. Reakcijos mišinys 30 min. prapučiamas azotu, ir polimerizuojama  $80^\circ\text{C}$  temperatūroje. Reakcijai pasibaigus, mišinys atšaldomas ir polimerizacijos produktas ekstrahuojamas benzenu (3 x 20 ml). Organinės frakcijos surenkamos, sukonzentruojamos naudojant rotacinį garintuvą ir išdžiovinamos. Gaunami rožinės spalvos milteliai, kurie išdžiovinami vakuuminėje džiovykloje.  $P(\text{LMA})_{60}$ - $b$ - $P(\text{MAR})_{113}$  išeiga 2,35 g (90 %).

$^1\text{H-BMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,1-0,8 (m,  $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ , pagrindinė metakrilato grandinė), 3,95 (s, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ ), 7,9-7,2 (m, 5H,  $-\text{ArH}$ ).

#### 2.2.3.4. $P(LMA)_x$ - $b$ - $P(MAR)_z$ - $b$ - $P(PEO_5MEMA)_y$ kopolimerų sintezė

0,50 g (1,66 mmol) PEO<sub>5</sub>MEMA, 0,45 g ( $17,9 \cdot 10^{-3}$  mmol), P(LMA)<sub>60</sub>- $b$ -P(MAR)<sub>113</sub> ir 0,0015 g ( $9,1 \cdot 10^{-3}$  mmol) AIBN ištirpinama 2,0 g dioksano ir vandens mišinio (80/20, %). Reakcijos mišinys 30 min. prapučiamas azotu, ir polimerizuojama 80°C temperatūroje 6 val. Reakcijos mišinys atšaldomas ir vieną savaitę dializuojama THF-vandens mišinyje, naudojant 12000-14000 MWCO dializės žarną. Naudojant rotacinį garintuvą dializatas sukonzentruojamas iki sausos liekanos ir išdžiovinamas vakuuminėje džiovykloje.

<sup>1</sup>H-BMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,1-0,6 (m, -C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> ir pagrindinė metakrilato grandinė); 3,78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-O-); 3,84-3,48 (m, 18H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-); 3,95 (s, 2H, -COOCH<sub>2</sub>-, LMA); 4,08 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>-, PEO<sub>5</sub>MEMA); 7,9-7,2 (m, 5H, -ArH).

#### *2.2.4. Katijoninių kopolimerų sintezė ATRP metodu*

##### 2.2.4.1. PEO-P(METAC)<sub>x</sub> kopolimerų sintezė

1,730 g 75 % vandeninio METAC tirpalo (METAC 1,211 g; 5,8 mmol), 1 g (0,19 mmol) PEO<sub>113</sub>-Br ir 0,1215 g (0,78 mmol) Bpy ištirpinama 4,09 g *i*-PrOH ir vandens mišinyje (47/53, %). Reakcijos mišinys 20 min. prapučiamas azotu ir į jį įdedama CuBr (55,99 mg, 0,389 mmol). METAC ATRP vykdoma kambario temperatūroje, kol reakcijos mišinys nusidažo žaliai. PEO-P(METAC)<sub>x</sub> (x = 53, 125) kopolimerai nusodinami į acetoną ir nuosėdos nufiltruojamos. Reakcijos mišiniai, kuriuose yra kopolimerai su trumpesne METAC grandine (PEO-P(METAC)<sub>x</sub>, x = 2, 5, 9, 20), 3 dienas dializuojami distiliuotame vandenyje, naudojant 3000-4000 MWCO dializės žarną, sukonzentruojami rotaciniu garintuvu, ir produktas išdžiovinamas vakuuminėje džiovykloje 40°C temperatūroje. Po to kopolimeras ištirpinamas MeOH, tirpalas praleidžiamas pro silikagelio kolonėlę ir džiovinamas vakuuminėje džiovykloje 40°C temperatūroje. PEO-P(METAC)<sub>20</sub> išeiga 1,75 g (79,5 %).

ATRP kinetikai tirti vietoje vandens buvo naudojamas D<sub>2</sub>O. Bandiniai po 0,4 ml buvo imami polimerizacijos metu kas 10 min., praskiedžiami D<sub>2</sub>O ir

supilami į standartines BMR ampules.  $^1\text{H}$  BMR spektrai užrašyti 300 MHz *UNITY INOVA VARIAN* spektrometru kambario temperatūroje.

#### 2.2.4.2. Daugiafunkcinio makroiniciatoriaus P(AETAC-BPEA) sintezė

4,73 g *N*-[2-(akriloiloksi)etil]-*N,N,N*-trimetilamonio chlorido (AETAC) vandeninio tirpalo (AETAC 3,76 g, 19,49 mmol), 1,22 g (4,88 mmol) BPEA ir 0,025 g (0,15 mmol) AIBN praskiedžiami 21,24 ml *i*-PrOH ir vandens mišinio (40/60, %). Reakcijos mišinys 15 min. prapučiamas azotu ir polimerizuojama 60°C temperatūroje 12 val. Kopolimeras išsodinamas į didelį kiekį šalto acetono, praplaunamas šaltu acetonu ir išdžiovinamas vakuuminėje džiovykloje 40°C temperatūroje. Išeiga 4,3 g (83 %).

$^1\text{H}$ -BMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 4,6-4,0 (m, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$  iš AETAC, 4H,  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$  iš BPEA); 3,7 (s,  $-\text{CH}_2\text{N}$ ); 3,2 (s, 9H,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ); 2,7-1,2 (m, akrilato pagrindinė grandinė; d, 3H,  $-\text{CHCH}_3\text{Br}$ ); 1,1 (m, 3H,  $\text{CHCH}_3\text{CH}_2$ ).

#### 2.2.4.3. PEO<sub>45</sub>MEMA polimerizacija nuo daugiafunkcinio makroiniciatoriaus P(AETAC-BPEA)

4,06 g 50 % vandeninio PEO<sub>45</sub>MEMA tirpalo (PEO<sub>45</sub>MEMA 2,03 g; 0,98 mmol) ir 0,1 g (0,07 mmol) P(AETAC-BPEA) ištirpinama 7,57 ml *i*-PrOH ir vandens mišinio (33/67, %). Reakcijos mišinys 40 min. prapučiamas azotu ir į jį įdedama CuCl (4,70 mg, 0,047 mmol) bei Bpy (0,015 g, 0,098 mmol). PEO<sub>45</sub>MEMA ATRP vykdoma 60°C temperatūroje 42 val. Polimerizacijos mišinys 2 savaites dializuojamas vandenyje, naudojant 12000-14000 MWCO dializės žarną. Naudojant rotacinį garintuvą, dializatas ne aukštesnėje kaip 40°C temperatūroje sukonzentruojamas ir džiovinamas vakuuminėje džiovykloje 40°C temperatūroje. Išeiga 0,97 g (41 %).

$^1\text{H}$ -BMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 2,2-1,1 (m, (met)akrilato pagrindinė grandinė); 3,2 (s, 9H,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ); 3,3 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ); 3,9-3,4 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ).

## 2.3. ANALIZIŲ METODIKOS

### 2.3.1. *Kopolimerų molekulinės masės nustatymas molekulių sietų chromatografijos metodu*

Kopolimerų molekulinė masė nustatyta naudojant efektyviosios skysčių chromatografijos sistemą ir mišrių porų kolonėlę PL gel MIXED-B LS (10  $\mu\text{m}$ , molekulių masių skiriamoji geba  $400\text{-}1\cdot 10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), jutikliai – diferencinis refraktometras (Shodex IR), šviesos sklaidos (DAWN DSP-F, Wyatt technology Corp.) ir klampos (Viscotek model TDA 301 ir 71).  $\text{PEO}_n\text{MEMA-MAR}$  ir  $\text{PEO}_n\text{MEMA-METAC}$  kopolimerų eliuentas buvo acetatinis buferis, eliuento tėkmės greitis 0,75 ml/min.  $\text{P(LMA)}_x$ ,  $\text{P(LMA)}_x\text{-}b\text{-P(PEO}_n\text{MEMA)}_y$ ,  $\text{P(LMA)}_x\text{-}b\text{-P(MAR)}_z$  ir  $\text{P(LMA)}_x\text{-}b\text{-P(MAR)}_z\text{-}b\text{-P(PEO}_5\text{MEMA)}_y$  (blokkopolimerai, kuriuose yra karboksigrupė, prieš užrašant chromatogramą buvo metilinami jodmetanu [35]) eliuentas yra THF, eliuento tėkmės greitis 0,5 ml/min. Katijoninių „šepėčiai ant šepėčių“ struktūros kopolimerų molekulinė masė buvo nustatoma naudojant kolonėlę PL Aquagel MIXED (8  $\mu\text{m}$ , molekulių masių skiriamoji geba  $100\text{-}1\cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Eliuentas – acetatinis buferis, eliuento tėkmės greitis 0,75 ml/min. Duomenys buvo kaupiami ir apdorojami naudojant Astra ir triSEC programas. Visi matavimai atlikti 30°C temperatūroje.

### 2.3.2. *Adsorbcijos tyrimas kvarcinių mikrosvarstyklių metodu*

Naudojant kvarcines mikrosvarstykles (QCM-D, model D300, Q-Sense AB, Sweden), nustatyti rezonansinio dažnio ( $\Delta f$ ) bei sklaidos ( $\Delta D$ ) pokyčiai.  $\Delta f$  vertė yra susijusi su tam tikrame paviršiuje adsorbuotos medžiagos mase ( $\Delta m$ ). Eksperimento pradžioje, naudojant distiliuotą vandenį, nustatoma stabili bazinė linija. Paskui pro matavimo celę praleidžiamas vandeninis polimero tirpalas ir įvertinamas adsorbcijos kitimas laiko bėgyje.

### 2.3.3. *Tribologiniai tyrimai*

Trinties ir sukibimo su pavyzdžio paviršiumi jėgos buvo įvertintos 0,1 ml tūrio celėje, naudojant Nanoscope Multimode III Pico Force atominės jėgos mikroskopą (Veeco Instruments, Inc.). Pavyzdį veikiančios jėgos vertės buvo

nustatytos naudojant AFM Tune IT v2.5 programą (ForceIT). Prizmės judėjimo greitis pastovus ir lygus  $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , kiekvienas pavyzdys matuojamas 5 kartus. Trinties jėga nustatyta, prizmės judėjimo greičiui esant  $4 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Visi matavimai atlikti  $27^\circ\text{C}$  temperatūroje.

#### 2.3.4. Kopolimerų tirpalų šviesos sklaidos matavimai

$\text{P(LMA)}_x\text{-}b\text{-P(PEO}_5\text{MEMA)}_y$  ir  $\text{P(LMA)}_x\text{-}b\text{-P(MAR)}_z$  kopolimerų tirpalai buvo tiriami naudojant dinaminės šviesos sklaidos (DLS) spektroskopą ALV-6000 su 22 mW He-NE lazeriu, išsklaidytos šviesos registravimo kampas  $30^\circ\text{-}150^\circ$ .

Atliekant DLS matavimus, išmatuojama šviesos sklaidos fluktuacijų labai mažame tirpalo tūryje laiko priklausomybė. Iš tos priklausomybės apskaičiuojamas difuzijos koeficientas  $D$  ir pagal Stokes-Einstein lygtį nanodalelių (agregatų, micelių) hidrodinaminis spindylus:

$$R_h = \frac{\lambda \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_0 \cdot D}, \quad (2.1)$$

čia  $\lambda$  – Boltzmann konstanta,  $T$  – absoliuti temperatūra,  $\eta_0$  – tirpiklio klampa.

Statinės šviesos sklaidos (SLS) kopolimerų tirpaluose matavimai atlikti naudojant tą patį spektroskopą ALV-6000. Duomenys buvo apdoroti, juos pateikiant Zimm diagramoje:

$$\frac{K \cdot c}{R \cdot (\theta)} = \frac{1}{M_w} + \frac{1}{3} \frac{R_g^2}{M_w} \cdot q^2 + 2 \cdot A_2 \cdot c, \quad (2.2)$$

čia  $K$  – optinė konstanta,  $c$  – polimero koncentracija;  $R(\theta)$  – Rayleigh santykis,  $q$  – konstanta,  $M_w$  – masinė molekulinė masė;  $R_g$  – makromolekulės sukimo spindulys;  $A_2$  – antrasis virialinis koeficientas.

Iš Zimm diagramų buvo apskaičiuota makromolekulių (jų agregatų) masinė molekulinė masė  $M_w$ , makromolekulių (jų agregatų) sukimo spindulys  $R_g$  ir antrasis virialinis koeficientas  $A_2$ .

Kopolimerų tirpalų lūžio rodiklio pokyčiai THF arba vandenyje nustatyti naudojant skaitmeninį Brice-Phoenix refraktometrą.

### 2.3.5. Spektroskopinis kopolimerų tyrimas

FT-IR spektrai užrašyti *PERKIN ELMER Spectrum BX* spektrometru sausame ore 20°C temperatūroje, naudojant KBr tablečių metodą. BMR spektrai užrašyti *UNITY INOVA VARIAN 300 MHz* spektrometru 5 mm BMR ampulėse 29°C temperatūroje (<sup>1</sup>H-BMR). Kopolimerų tirpalai buvo ruošiami CDCl<sub>3</sub> arba D<sub>2</sub>O.

### 2.3.6. Liofilizavimas

Medžiagos buvo liofilizuotos -40°C temperatūroje naudojant *Christ ALPHA 2-4 LSC* liofilizatorių. Tirpiklis pilnai pašalinamas per 72 val. Medžiagos džiovinimas vyksta keliais etapais: 1) pirma tirpalas užšaldomas; 2) žemoje temperatūroje vykdomas pagrindinis džiovinimas; 3) likę 5-10 % tirpiklio pašalinama liekamojo džiovinimo metu, temperatūrą palaipsniui keliant iki 0°C.

Buvo liofilizuojami komerciniai monomerai, pirkti vandeninių tirpalų pavidalu (50 % PEO<sub>45</sub>MEMA ir 75 % METAC), kai jei naudoti (ko)polimerizacijos kinetikai tirti bei blokiniams kopolimerams tirti.

## 2.4. KOPOLIMERIZACIJOS KINETIKOS, KOPOLIMERŲ SUDĖTIES IR MOLEKULINĖS MASĖS SKAIČIAVIMAS

### 2.4.1. PEO<sub>n</sub>MEMA ir MAR (METAC) kopolimerizacijos kinetikos aprašymas

#### 2.4.1.1. Liekamosios monomerų koncentracijos skaičiavimas iš BMR spektrų

Nesureagavusių monomerų PEO<sub>n</sub>MEMA (n = 5, 45) ir MAR (METAC) kiekiui <sup>1</sup>H BMR ampulėse įvertinti buvo naudojamas vidinio standarto metodas. Vidinio standarto kiekis reakcijos mišinyje yra pastovus, todėl lyginant su juo, galima apskaičiuoti PEO<sub>n</sub>MEMA (C<sub>1</sub><sup>t</sup>) ir MAR (METAC) (C<sub>2</sub><sup>t</sup>) koncentraciją polimerizacijos mišinyje bet kuriuo metu:

$$C_1^t = \frac{C_1^0 \cdot (H_a / H_s)^t}{(H_a / H_s)^0}, \quad (2.3), \quad C_2^t = \frac{C_2^0 \cdot (H_d / H_s)^t}{(H_d / H_s)^0} \quad (2.4)$$



čia  $C_1^0$  ir  $C_2^0$  – pradinės PEO<sub>n</sub>MEMA ir MAR (METAC) koncentracijos (mmol/l),  $C_1^t$  ir  $C_2^t$  – PEO<sub>n</sub>MEMA ir MAR (METAC) koncentracijos (mmol/l) praėjus trukmei ( $t$ ) nuo reakcijos pradžios;  $H_a$ ,  $H_b$ ,  $H_s$  – atitinkamai PEO<sub>n</sub>MEMA ir MAR (METAC) metakriloilgrupių bei anizolo (vidinio standarto) protonų signalų plotai <sup>1</sup>H BMR spektre (3.1 pav.).

Iš <sup>1</sup>H BMR spektrų apskaičiuotų abiejų monomerų liekamųjų koncentracijų priklausomybė nuo trukmės aproksimuojama 3-ojo arba 4-ojo laipsnio polinomais, naudojant kompiuterinę programą „CurveExpert“, pasiekiant koreliacijos koeficientą ne mažesnį kaip 0,99. Aproksimuotos kreivės buvo naudojamos tolimesniems kinetiniams skaičiavimams.

#### 2.4.1.2. Monomerų mišinio sudėties ir kopolimerų sudėties apskaičiavimas

Atskirų monomerų konversijos ( $q_1$  ir  $q_2$ ) bei bendra konversija  $q_\Sigma$  (mol%) apskaičiuojamos:

$$q_1 = \frac{C_1^0 - C_1^t}{C_1^0} \cdot 100\% \quad (2.5); \quad q_2 = \frac{C_2^0 - C_2^t}{C_2^0} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

$$q_\Sigma = \frac{C_1^0 - C_1^t + C_2^0 - C_2^t}{C_1^0 + C_2^0} \cdot 100\% \quad (2.7).$$

Momentinė monomerų mišinio sudėtis ( $f_1^t$ ), momentinė kopolimero sudėtis ( $F_1^t$ ) ir vidutinė kopolimero sudėtis  $\bar{F}_1^t$  (mol%) kopolimerizacijos eigoje apskaičiuojamos:

$$f_1^t = \frac{C_1^t}{C_1^t + C_2^t} \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

$$F_1^t = \frac{C_1^t - C_1^{t+dt}}{C_1^t - C_1^{t+dt} + C_2^t - C_2^{t+dt}} \cdot 100\%, \quad (2.9)$$

$$\bar{F}_1^t = \frac{C_1^0 - C_1^t}{C_1^0 - C_1^t + C_2^0 - C_2^t} \cdot 100\%, \quad (2.10)$$

čia  $C_1^t$  ir  $C_2^t$  – atitinkamai PEO<sub>n</sub>MEMA ir MAR (METAC) koncentracija (mmol/l) reakcijos mišinyje laiko momentu  $t$ ;  $C_1^{t+dt}$  ir  $C_2^{t+dt}$  – atitinkamai

PEO<sub>n</sub>MEMA ir MAR (METAC) koncentracija (mmol/l) polimerizacijos mišinyje laiko momentu  $t+dt$ , čia  $dt$  labai be galo maža polimerizacijos trukmė ( $dt \rightarrow 0$ ).

### 2.4.1.3. Komonomerų santykinų aktyvumų apskaičiavimas

Santykiniai monomerų aktyvumai  $r_{\text{PEO}_n\text{MEMA}}$  ir  $r_{\text{MAR}}$  ( $r_{\text{METAC}}$ ) bei jų paklaidos apskaičiuoti netiesiniu EVM (*angl.* Error in variables) metodu [153], įvertinant kintamųjų dydžių (pradinio mišinio ir kopolimero sudėties) nustatymo paklaidų įtaką santykiniams aktyvumams. Skaičiuojant buvo priimta, kad pradinio mišinio ir kopolimero sudėtys BMR metodu nustatomos su bendra 5 % paklaida, todėl skaičiuojamu rezultatu patikimumas - 95 %. Skaičiavimai atlikti naudojant RREVM kompiuterinę programą [154].

### 2.4.2. Blokinių amfifilinių kopolimerų sudėties ir vidutinės skaitinės molekulinės masės apskaičiavimas

LMA polimerizacijos kinetika buvo tiriama naudojant <sup>1</sup>H BMR spektroskopijos duomenis. Monomerų sunaudojimas ir konversija apskaičiuojami lyginant metilengrupių, esančių šalia esterinio deguonies, protonų signalų plotus monomere (4,1 ppm) ir polimere (3,9 ppm):

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \ln \left( \frac{I_{3,9} + I_{4,1}}{I_{4,1}} \right) \quad (2.11), \quad q = \frac{I_{3,9}}{I_{3,9} + I_{4,1}} \cdot 100\% \quad (2.12).$$

Kopolimero P(LMA)<sub>x</sub>-b-P(PEO<sub>5</sub>MEMA)<sub>z</sub> sudėtis (mol%) apskaičiuojama iš <sup>1</sup>H BMR spektro, lyginant LMA metilengrupės protonų signalo ties 4,1 ppm bei PEO<sub>5</sub>MEMA metilengrupės protonų signalo ties 3,9 ppm plotus:

$$m_{\text{PEO}_5\text{MEMA}} = \frac{I_{4,1}}{I_{4,1} + I_{3,9}} \cdot 100\% \quad (2.13).$$

Vidutinė skaitinė P(LMA)<sub>x</sub> molekulinė masė ( $M_n^{P(\text{LMA})_x}$ ) apskaičiuojama iš <sup>1</sup>H BMR spektro lyginant P(LMA)<sub>x</sub> metilengrupės, esančios šalia esterinio

deguonies, protonų signalo ( $I_{3,9}$ ) plotą su ditiobenzoato *o*-aromatinių protonų signalo ( $I_{7,9}$ ) plotu:

$$M_n^{P(LMA)_x} = \frac{I_{3,9}}{I_{7,9}} \cdot M^{LMA} + M^{MDB} \quad (2.14)$$

čia  $M^{LMA}$  ir  $M^{MDB}$  – atitinkamai LMA ir MDB molekulinės masės.

Vidutinė skaitinė  $P(LMA)_x$  molekulinė masė ( $M_n^{P(LMA)_x}$ ) buvo skaičiuojama ir iš UV-Vis spektroskopijos duomenų:

$$M_n^{P(LMA)_x} = \frac{c^{LMA}}{c^{MDB}} \cdot M^{LMA} + M^{MDB} \quad (2.15)$$

čia  $M^{LMA}$  ir  $M^{MDB}$  – LMA ir MDB molekulinė masė;  $c^{LMA}$  – LMA (monomerinių grandžių) koncentracija (mol/l),  $c^{MDB}$  – MDB koncentracija (mol/l), nustatyta iš kalibracinės kreivės. Tyrimai atliekami, matuojant  $P(LMA)_x$  tirpalo šviesos sugertį esant šviesos bangos ilgiui  $\lambda = 520$  nm; sugertis šioje srityje priklauso nuo makromolekulės galuose esančių ditiosterių grupių.  $P(LMA)_x$  tirpalų sugertis butilacetate buvo užrašoma UV-Vis spektrofotometru Cintra 101.

Vidutinė skaitinė  $P(LMA)_x$ -*b*- $P(PEO_5MEMA)_y$  molekulinė masė  $M_n^{P(LMA)_x-b-P(PEO_5MEMA)_y}$  apskaičiuojama naudojant lygtį:

$$M_n^{P(LMA)_x-b-P(PEO_5MEMA)_y} = M_n^{P(LMA)_x} + \frac{m^{PEOMEMA} \cdot M^{PEOMEMA}}{m^{LMA} \cdot M^{LMA}} \cdot M_n^{P(LMA)_x} \quad (2.16)$$

čia  $M^{LMA}$  ir  $M^{PEOMEMA}$  – LMA ir PEO<sub>5</sub>MEMA molekulinės masės;  $m^{LMA}$  ir  $m^{PEOMEMA}$  – atitinkamai  $P(LMA)_x$  ir  $P(PEO_5MEMA)_y$  molinės dalys blokiniame kopolimere.

Vidutinė skaitinė  $P(LMA)_x$ -*b*- $P(MAR)_z$  molekulinė masė  $M_n^{P(LMA)_x-b-P(MAR)_z}$  buvo apskaičiuota iš potenciometrinio titravimo šarmu vandens ir THF mišinyje (70/30, v/v) duomenų [157] naudojant lygtį:

$$M_n^{PLMA-b-PMAR} = M_n^{P(LMA)_x} + \frac{X_{BMR}^{P(LMA)_x} \chi^{MAR}}{\chi^{LMA_x}} M^{MAR} \quad (2.17)$$

čia  $\chi^{MAR}$ ,  $\chi^{LMA}$  – atitinkamai MAR ir LMA molinės dalys kopolimere,  $M^{MAR}$  – MAR molekulinė masė,  $X_{BMR}^{P(LMA)_x}$  – P(LMA)<sub>x</sub> polimerizacijos laipsnis.

### 2.4.3. Katijoninių kopolimerų sudėties skaičiavimas

Kopolimero PEO-METAC<sub>x</sub> sudėčiai apskaičiuoti palyginami METAC trimetilamonio grupės protonų ties 3,0 ppm ( $I_{3,0}$ ) ir PEO metoksigrupės protonų ties 3,3 ppm signalų plotai ( $I_{3,3}$ ):

$$\chi(METAC) = \frac{I_{3,0}}{I_{3,0} + 3 \cdot I_{3,3}} \quad (2.18).$$

Vidutinė skaitinė PEO-(METAC)<sub>x</sub> molekulinė masė  $M_n^{PEO-METAC_x}$  apskaičiuojama naudojant lygtį:

$$M_n^{PEO-METAC_x} = M^{PEO-Br} + x \cdot M^{METAC} \quad (2.19)$$

čia  $M^{PEO-Br}$  ir  $M^{METAC}$  – atitinkamai PEO-Br ir METAC molekulinės masės;  $x$  – P(METAC)<sub>x</sub> polimerizacijos laipsnis.

METAC konversija (q, mol%) bei METAC sunaudojimas, vykstant polimerizacijai, apskaičiuojami:

$$q = \left[ 1 - \left( \frac{9 \cdot I_{5,4}}{I_{3,0}} \right)_t : \left( \frac{9 \cdot I_{5,4}}{I_{3,0}} \right)_0 \right] \quad (2.20), \quad \ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \ln \left( \left( \frac{9 \cdot I_{5,4}}{I_{3,0}} \right)_0 : \left( \frac{9 \cdot I_{5,4}}{I_{3,0}} \right)_t \right) \quad (2.21)$$

čia  $\left( \frac{9 \cdot I_{5,4}}{I_{3,0}} \right)_0$  ir  $\left( \frac{9 \cdot I_{5,4}}{I_{3,0}} \right)_t$  – METAC metakrioloilgrupės protonų ( $I_{5,4}$ ) ir trimetilamonio grupės protonų ( $I_{3,0}$ ) signalų plotų santykis polimerizacijos pradžioje ir momentu  $t$ .

Kopolimero P(AETAC-BPEA) sudėčiai apskaičiuoti palyginami AETAC metilengrupės (šalia trimetilamonio grupės) protonų ties 3,7 ppm ( $I_{3,7}$ ) ir BPEA bei AETAC metilengrupės, esančios šalia esterinio deguonies, protonų signalų plotai ties 4,0-4,6 ppm ( $I_{4,0-4,6}$ ):

$$AETAC^1 = \frac{I_{3,7}}{I_{3,7} + 0,5 \cdot (I_{4,0-4,6} - I_{3,7})} \quad (2.22).$$

Skiepytųjų kopolimerų sudėtis (AETAC grandžių kiekis, mol%) ir tariamasis PEO<sub>45</sub>MEMA polimerizacijos laipsnis (PL) apskaičiuojami, lyginant AETAC trimetilamonio grupės protonų ties 3,3 ppm ( $I_{3,3}$ ) ir PEO<sub>45</sub>MEMA metoksigrupės protonų signalo ties 3,2 ppm plotus ( $I_{3,2}$ ):

$$AETAC^2 = \frac{I_{3,2}}{3 \cdot I_{3,3} + I_{3,2}} \cdot 100\% \quad (2.23)$$

$$PL = \frac{3 \cdot I_{3,3}}{I_{3,2} \cdot \frac{BPEA, mol\%}{AETAC^1, mol\%}} \quad (2.24).$$

Atšakų sudarymui sunaudotų BPEA grandžių dalis P(AETAC-BPEA) kopolimere apskaičiuota lyginant metilgrupės, esančios šalia C-C ryšio, protonų ties 1,1 ppm ( $I_{1,1}$ ) ir metileno grupės protonų, esančių šoninėse grandinėse, signalų plotus:

$$\frac{BPEA_{\text{šakotumas}}}{BPEA} = \frac{4 \cdot I_{1,1}}{3 \cdot (I_{4,0-4,6} - I_{3,7})} \quad (2.25).$$

### 3. EKSPERIMENTŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. PEO<sub>n</sub>MEMA IR MAR (METAC) KOPOLIMERIZACIJA

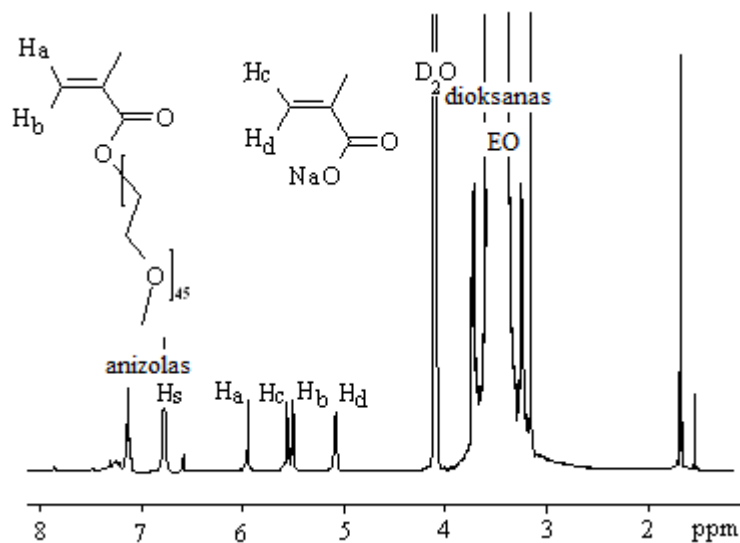
Kopolimero savybės priklauso nuo monomerinių grandžių išsidėstymo išilgai makromolekulės. Žinoma, kad monomerai su artimais vienetui santykiniais aktyvumais kopolimerizacijoje, sudaro statistinius kopolimerus. Jeigu vieno monomero santykinis aktyvumas žymiai didesnis negu kito, kopolimerizacijos pradžioje, eigoje ir pabaigoje susidaro makromolekulės, turinčios skirtingą sudėtį, t.y. stebimas kopolimero sudėties kitimas konversijos atžvilgiu. Norint šio nepageidaujamo efekto išvengti, siūlomi įvairūs monomerų santykinų aktyvumų reguliavimo metodai (parenkant tirpiklį, kompleksuojančius priedus, temperatūrą), tačiau jie pasiteisina ne visada. Papildomos monomerų santykinų aktyvumų reguliavimo galimybės atsivėrė sukūrus gyvybingosios radikalinės polimerizacijos (GRP) metodus. Kopolimerizacijos, naudojant GRP metodus, kinetika ištirta dar nepakankamai, ir čia ypatingą susidomėjimą kelia monomerų mišiniai, kuriuose yra makromonomerų arba jonogeninių monomerų. Atliekant šį darbą, buvo siekiama palyginti PEO makromonomerų įprastinę bei RAFT kopolimerizaciją bei įvertinti šių metodų galimybes sintetinti mažo polidispersiškumo kopolimerus.

Buvo tiriama PEO<sub>n</sub>MEMA ( $n = 5, 45$ ) ir metakrilo rūgšties (MAR) arba PEO<sub>45</sub>MEMA ir *N*-[2-(metakriloiloksi)etil]-*N,N,N*-trimetilamonio chlorido (METAC) kopolimerizacija tiek įprastiniu radikaliniu, tiek RAFT metodu. PEO<sub>45</sub>MEMA yra tipinis makromonomeras (MM), turintis galinę metakriloilgrupę ir polietilenoksido pakaitą (apie 45 etilenoksido (EO) grandis). PEO<sub>5</sub>MEMA turi tą pačią struktūrą kaip ir PEO<sub>45</sub>MEMA, tik žymiai mažesnę molekulinę masę (tik 5 EO grandys).

PEO<sub>n</sub>MEMA ( $n = 5, 45$ ) kopolimerizacija su MAR buvo tiriama esant 3 skirtingoms pradinėms monomerų mišinio sudėtims: PEO<sub>n</sub>MEMA : MAR = 80:20, 50:50 ir 20:80 mol%. MM (ko)polimerizacijos kinetiką tirti gravimetriniu metodu sudėtinga, nes susidariusį kopolimerą sunku atskirti nuo nesureagavusio MM (MM dažnai elgiasi kaip polimeras). Net po daugkartinio

nusodinimo kopolimeruose lieka nesureagavusio MM priemaišų. MM kopolimerizacijos kinetikai tirti labiau tinka metodai, kurie remiasi likutinės komonomerų koncentracijos reakcijos terpėje nustatymu. Šiuo tikslu buvo naudojama BMR [156, 157], UV ir IR [158] spektroskopija, o taip pat chromatografija [95, 159].

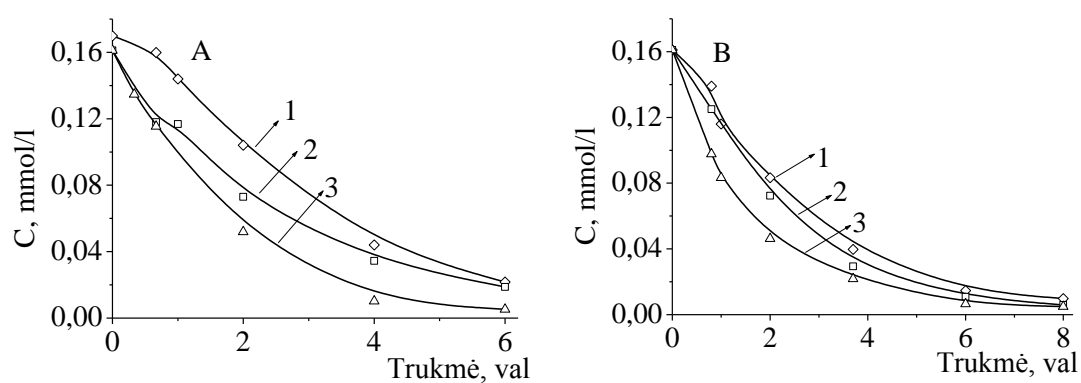
Šiame darbe liekamajai monomerų koncentracijai polimerizacijos eigoje nustatyti panaudota  $^1\text{H}$  BMR spektroskopija. 3.1 paveiksle pateiktas  $\text{PEO}_{45}\text{MEMA}$  ir MAR reakcijos mišinio  $^1\text{H}$  BMR spektras, užrašytas prieš kopolimerizaciją. Signalai ties 5,95 ir 5,52 ppm priklauso  $\text{PEO}_{45}\text{MEMA}$  metakriloilgrupės protonams ( $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ), o ties 5,60 ir 5,10 ppm – natrio metakrilato metakriloilgrupės protonams ( $\text{H}_c$  ir  $\text{H}_d$ ). Norint pasiekti, kad  $\text{PEO}_{45}\text{MEMA}$  ir MAR metakriloilgrupių protonų signalai nepersiklotų, MAR reikia neutralizuoti: tuomet  $\text{H}_c$  ir  $\text{H}_d$  signalai pasistumia nuo 5,95 ir 5,52 ppm į 5,60 ir 5,10 ppm.



3.1 pav. Pradinio  $\text{PEO}_{45}\text{MEMA}$  ir MAR kopolimerizacijos mišinio  $^1\text{H}$  BMR spektras

Siekiant kiekybiškai nustatyti likutinę monomerų koncentraciją kopolimerizacijos eigoje, vidiniu standartu buvo pasirinktas anizolas, kuris yra inertinis ir lengvai nustatomas  $^1\text{H}$  BMR spektroskopijos būdu. Jis turi tris protonų signalus: tripletą ties 7,1 ppm, kvadrupletą ties 6,8 ppm bei singletą ties 3,8 ppm. Pirmasis ir paskutinis signalai persikloja atitinkamai su RAFT

agento aromatinių protonų ir etilenoksido grandies protonų signalais, o kvadrupletas ties 6,8 ppm analizei tinka. Be to, anizolo virimo temperatūra gana aukšta, jis negaruoja polimerizacijos metu. Monomerų koncentracija kopolimerizacijos metu nustatyta lyginant monomerų metakriloilgrupės protonų signalų plotus su anizolo protonų signalo ties 6,80 ppm plotu. PEO<sub>n</sub>MEMA ir MAR koncentracijų kitimo laike eksperimentiniai taškai buvo aprašyti polinomais naudojant kompiuterinę programą CurveExpert 1.3 (3.2 pav.) Iš aproksimuotų priklausomybių buvo apskaičiuota monomerų konversija ( $q$ ), momentinė monomerų koncentracija reakcijos mišinyje ( $C_1^t, C_2^t$ ), momentinė ir vidutinė kopolimero sudėtis ( $F_1^t, \bar{F}_1^t$ ) bei santykiniai monomerų aktyvumai ( $r_1, r_2$ ).



3.2 pav. Liekamosios monomerų koncentracijos priklausomybė nuo reakcijos trukmės, kopolimerizuojant radikaliniu (A) ir RAFT (B) metodais. Pradinio monomerų mišinio sudėtis  $[PEO_5MEMA]_0:[MAR]_0, mol\% = 20:80$  (1);  $50:50$  (2);  $80:20$  (3)

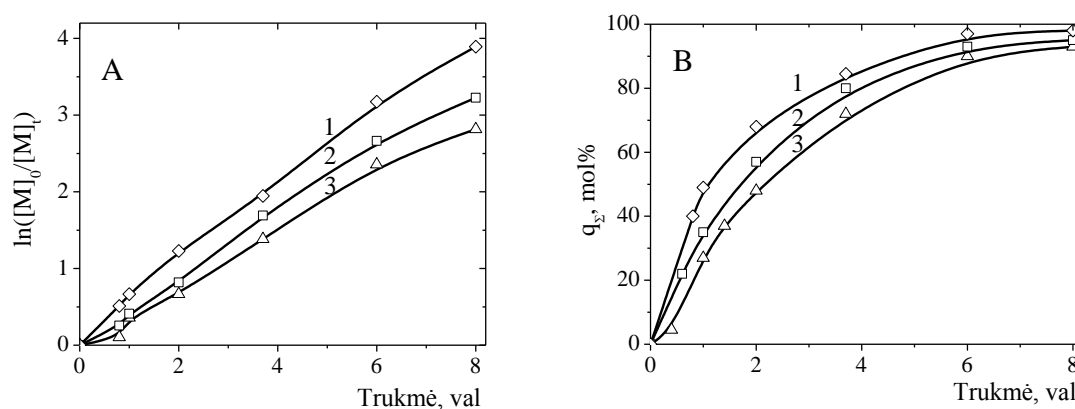
### 3.1.1. PEO<sub>n</sub>MEMA ir MAR RAFT kopolimerizacijos kinetika

PEO<sub>n</sub>MEMA ir MAR kopolimerizuojant RAFT metodu, molinis monomerų, GPA ir iniciatoriaus santykis parinktas taip, kad radikalų koncentracija reakcijos metu būtų pastovi:  $[M]_0/[AIBN]_0 = 600$ ,  $[MDB]_0/[AIBN]_0 = 5$ .

3.3 pav. pateikiamos PEO<sub>5</sub>MEMA ir MAR RAFT kopolimerizacijos kinetinės kreivės pusiaulogaritminėse koordinatėse (A) bei šių monomerų konversijos kitimas laike (B). Priklausomybės pusiaulogaritminių koordinačių



sistemoje yra tiesinės arba artimos tiesėms. Yra žinoma [144, 160], kad tiesinės priklausomybės pusiaulogaritinėse koordinatėse gaunamos tuomet, kai radikalų koncentracija polimerizacijos metu nekinta (pastoviosios radikalų koncentracijos būvis). Lyginant 3.3 A ir B paveikslus, matyti, kad pastovioji radikalų koncentracija išlieka iki labai gilių konversijų. Kopolimerizacijos greitis šiek tiek priklauso nuo pradinės monomerų mišinio sudėties: kuo monomerų mišinyje daugiau MAR, tuo kopolimerizacija greitesnė.

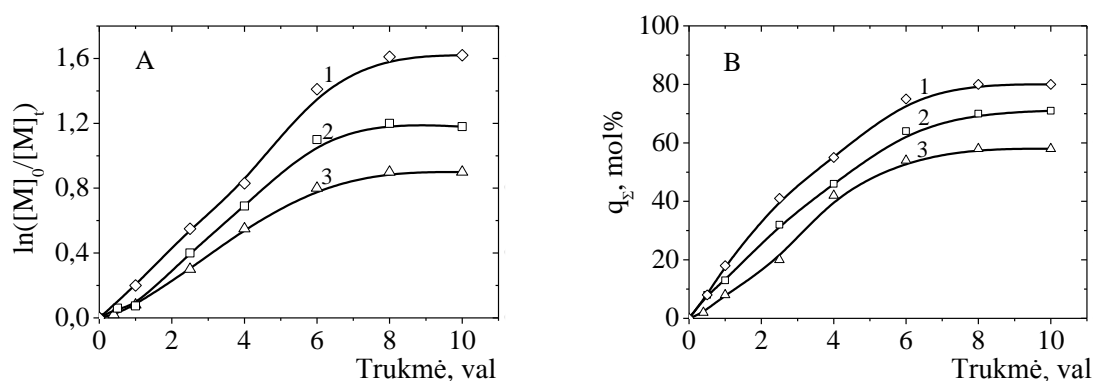


3.3 pav. *PEO<sub>5</sub>MEMA ir MAR RAFT kopolimerizacijos kinetinės kreivės pusiaulogaritinėse koordinatėse (A) bei šių monomerų konversijos kitimas laike (B). [PEO<sub>5</sub>MEMA]<sub>0</sub>:[MAR]<sub>0</sub>, mol% = 20:80 (1); 50:50 (2); 80:20 (3)*

PEO<sub>45</sub>MEMA ir MAR kopolimerizacijos kinetinės kreivės pusiaulogaritinėse koordinatėse skiriasi nuo aukščiau aptartųjų – tiesinė priklausomybė išlieka tik pirmąsias 6 val. (3.4 pav., A). Kopolimerizuojant ilgiau, monomerų koncentracijų kitimas jau neaprašomas pagal pseudopirmojo laipsnio dėsnį. Matomai, esant didesnei konversijai nutrūkimo reakcijų daugėja, ir bendroji radikalų koncentracija ima mažėti.

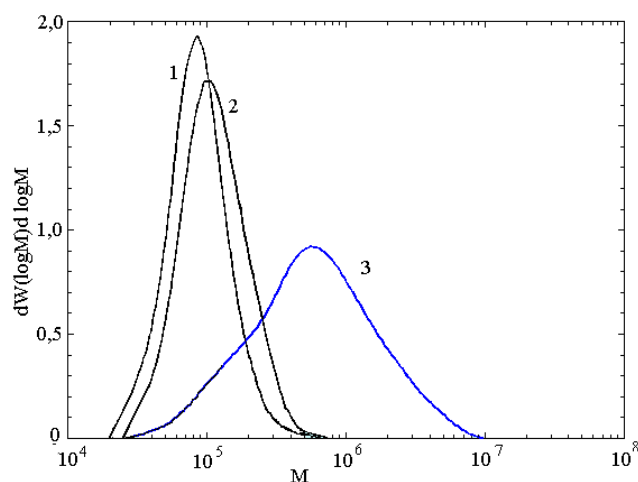
Kai pradiniam monomerų mišinyje daugiau PEO<sub>45</sub>MEMA, radikalų koncentracija pradeda mažėti pasiekus 55 mol% monomerų konversiją; kai monomerų mišinyje daugiau MAR, radikalų koncentracija pradeda mažėti pasiekus 80 mol% konversiją. Radikalų koncentracija gali sumažėti dėl nutrūkimo reakcijų, kurios būdingos ir RAFT procesui; panašūs efektai aprašyti ankstesniuose darbuose [149, 160]. K. Matyjaszewski teigia [130], kad RAFT polimerizacija gali netekti gyvybingumo padidėjus terpės klampai.

Didesne klampa pasižymi reakcijos terpės, kuriose yra didesnis MM kiekis bei pasiekus gilesnę konversiją. Kadangi pagrindinėje RAFT proceso pusiausvyroje dalyvauja dvi polimerinės grandinės (bimolekulinė reakcija), tai kopolimerizacijoje dalyvaujantis MM gali erdviškai trukdyti reakcijai tarp tiokarboniltiogrupe besibaigiančios („snaudžiančios“) grandinės ir augančio makroradikalo, kuriame arti aktyvaus centro yra didelis pakaitas. Jei mainų reakcijos labai sulėtėja, prarandamas polimerizacijos proceso gyvybingumas, ir ji virsta įprastine (klasikine) radikaline polimerizacija.



3.4 pav.  $PEO_{45}MEMA$  ir MAR RAFT kopolimerizacijos kinetinės kreivės pusiaulogaritinėse koordinatėse (A) bei šių monomerų konversijos kitimas laike (B).  $[PEO_{45}MEMA]_0:[MAR]_0$ , mol% = 20:80 (1); 50:50 (2); 80:20 (3)

Nutrūkimo reakcijų vaidmuo  $PEO_{45}MEMA$  kopolimerizacijoje labai svarbus; labai sumažėjus radikalų koncentracijai, kopolimerizacija visai sustoja (3.4 pav., B). Kai pradiniam monomerų mišinyje  $PEO_{45}MEMA$  yra daug (80 mol%), didžiausia monomerų konversija nesiekia ir 60 mol%. Idealiu atveju RAFT procesas – tai polimerizacija be grandinės nutrūkimo aktų. Polimero grandinės auga lėtai, polimerizacijos terpės klampa lieka gana maža viso proceso metu ir padidėja tik pasiekus galias konversijas. Klamos reiškiniai ypatingai svarbūs, kai kopolimerizacijoje dalyvauja MM ir kai jo reakcijos mišinyje yra daug. Pusiausvyra tarp „snaudžiančių“ ir augančių polimerinių grandinių, esant gretimai MM grandžiai, nusistovi sunkiau.



3.5 pav. Statistinių  $PEO_{45}MEMA$ - $MAR$  kopolimerų, susintetintų kopolimerizuojant RAFT (1, 2) ir įprastiniu radikaliniu (3) metodais, molekulių masių pasiskirstymo kreivės.  $[PEO_{45}MEMA]_0:[MAR]_0 = 50:50$  mol%,  $q = 47$  mol% (1), 69 mol% (2) ir 68 mol% (3).

RAFT metodu gautiems polimerams paprastai būdingas mažas polidispersiškumas. 3.5 paveiksle pateiktos trijų kopolimerų MMP kreivės, nustatytos molekulių sietų chromatografijos (MSC) metodu: du kopolimerai gauti RAFT metodu, vienas – vykdant įprastinę radikalinę polimerizaciją. RAFT metodu susintetintų kopolimerų MMP kreivės yra unimodalinės, pasiskirstymas siauras. Nustatyta, kad šių kopolimerų molekulinė masė didėja, gilėjant konversijai. Šių kopolimerų molekulinę masę, polidispersiškumą ir klampą nusakantys rodikliai pateikti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė.  $PEO_{45}MEMA$  ( $M_1$ ) ir  $MAR$  ( $M_2$ ) statistinės kopolimerizacijos rezultatai.  $[PEO_{45}MEMA]_0:[MAR]_0 = 50:50$  mol%

Metodas	t, val.	$q_{\Sigma}$ , mol%	$\bar{F}_1^t$ , mol%	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	PL	$[\eta]$ , dL/g
RAFT <sup>a</sup>	4	47	47	74,1	95,2	1,28	72	0,148
RAFT <sup>a</sup>	8	49	49	93,2	126	1,35	88	0,154
Įprast. <sup>b</sup>	4	48	48	330	937	2,84	316	0,345

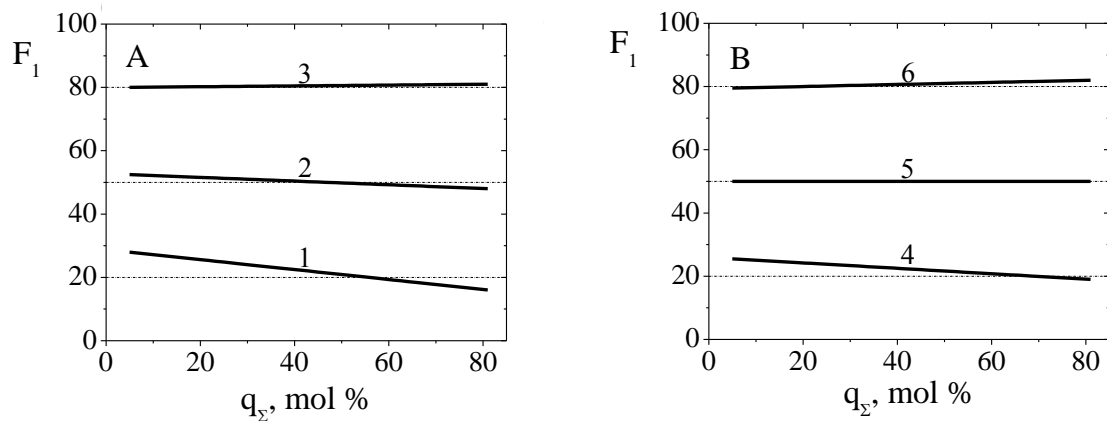
<sup>a</sup> $[\Sigma M] = 2,30$  mmol,  $[AIBN] = 3,8 \cdot 10^{-3}$  mmol,  $[MDB] = 1,9 \cdot 10^{-2}$  mmol

<sup>b</sup> $[\Sigma M] = 2,30$  mmol,  $[AIBN] = 3,3 \cdot 10^{-2}$  mmol

RAFT metodu gautų kopolimerų polidispersiškumo rodiklis yra dvigubai mažesnis, negu analogiškų kopolimerų, susintetintų vykdant įprastinę

kopolimerizaciją. Panašų polidispersiškumą turėjo ir PMMA, susintetintas RAFT metodu, dalyvaujant tam pačiam GPA [17, 18]. RAFT metodu susintetintų kopolimerų ribinis klampos skaičius yra mažas, ir tai galima sieti su labai šakota šepetinių kopolimerų struktūra [161, 162].

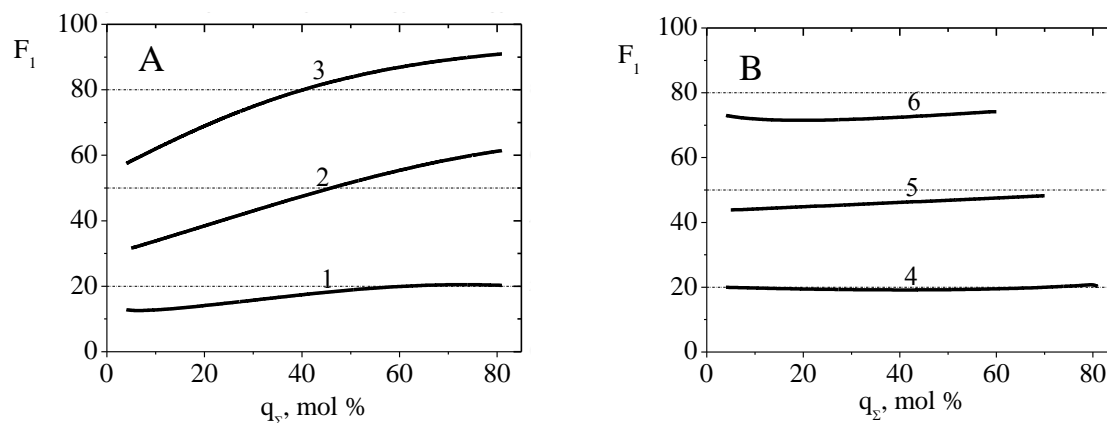
PEO<sub>5</sub>MEMA ir MAR kopolimerizuojant įprastiniu ir RAFT metodais, momentinių kopolimerų sudėčių priklausomybės nuo konversijos beveik nesiskyrė (3.6 pav.). Kada pradiniam monomerų mišinyje yra daug PEO<sub>5</sub>MEMA, momentinė kopolimero sudėtis išlieka pastovi iki 80 mol% monomerų konversijos. Kada pradiniam monomerų mišinyje daugiau MAR, reakcijos eigoje kopolimere šiek tiek daugėja MAR grandžių.



3.6 pav. PEO<sub>5</sub>MEMA ir MAR kopolimerų momentinės sudėties ( $F_1 \equiv$  PEO<sub>5</sub>MEMA) priklausomybė nuo bendros monomerų konversijos, įprastinėje (A) ir RAFT (B) kopolimerizacijoje.  $[PEO_5MEMA]_0: [MAR]_0, mol\% = 20:80$  (1, 4);  $50:50$  (2, 5);  $80:20$  (3, 6)

Kopolimerizuojant PEO<sub>45</sub>MEMA-MAR, kopolimerų momentinių sudėčių priklausomybės nuo konversijos įprastinėje radikalinėje ir RAFT kopolimerizacijoje skiriasi iš esmės (3.6 pav.). Įprastinėje kopolimerizacijoje, esant mažoms monomerų konversijoms, susidaro kopolimerai, kuriuose yra mažesnis PEO<sub>45</sub>MEMA grandžių kiekis, negu MM buvo pradiniam monomerų mišinyje. Kopolimerizacijos eigoje greičiau eikvojasi aktyvesnė MAR, todėl momentinė kopolimerų sudėtis kinta, ir susidaro nevienalyčiai pagal sudėtį kopolimerai. Mažesnis PEO<sub>45</sub>MEMA aktyvumas būdingas ir

RAFT kopolimerizacijai, tik šiuo atveju momentinė kopolimerų sudėtis mažai priklauso nuo konversijos.



3.7 pav.  $PEO_{45}MEMA$  ir MAR kopolimerų momentinės sudėties ( $F_1 \equiv PEO_{45}MEMA$ ) priklausomybė nuo bendros monomerų konversijos įprastinėje (A) ir RAFT (B) kopolimerizacijoje.  $[PEO_{45}MEMA]_0$ :  $[MAR]_0$ , mol% = 20:80 (1, 4); 50:50 (2, 5); 80:20 (3, 6)

### 3.1.2. $PEO_nMEMA$ ir MAR santykiniai aktyvumai kopolimerizacijoje

Žinant liekamąją monomerų koncentraciją kopolimerizacijos metu (esant tam tikrai konversijai), galima apskaičiuoti santykinus monomerų aktyvumus ( $r_1$ ,  $r_2$ ) ir jų kitimą kopolimerizacijos bėgyje.  $PEO_nMEMA$  ( $n = 5, 45$ ) ( $M_1$ ) ir MAR ( $M_2$ ) santykiniai aktyvumai įprastinės ir RAFT kopolimerizacijos metu buvo apskaičiuoti naudojant netiesinį kintamųjų paklaidų (EVM) metodą [153, 154]. Lyginant su tiesiniais metodais (mažiausių kvadratų, Kelen-Tüdös ir kt.), EVM yra pranašesnis, nes santykiniai aktyvumai skaičiuojami tiesiogiai iš visų kopolimero sudėties diagramos taškų, jų netransformuojant į tiesinį pavidalą. Be to, santykinus aktyvumus EVM pateikia elipsinių pasiklivimo zonų formoje, kurios rodo santykinų aktyvumų nustatymo paklaidų santykinę koreliaciją. Tai labai svarbu, siekiant patikimai įvertinti  $r_1$  ir  $r_2$  kitimą kopolimerizacijos metu. Įdomu pažymėti, kad  $PEO_nMEMA$  ir MAR santykiniai aktyvumai, apskaičiuoti Kelen-Tüdös bei Fineman-Ross metodais, mažai skyrėsi nuo apskaičiuotųjų naudojant EVM.

Norint įvertinti, ar keičiasi monomerų santykiniai aktyvumai kopolimerizacijos eigoje,  $r_1$  ir  $r_2$  vertės buvo apskaičiuotos ne iš tiesioginių eksperimentinių taškų, bet iš aproksimuotų priklausomybių. Eksperimentinių taškų aproksimavimas būtinas, nes tik tokiu atveju galima nustatyti momentinę monomerų mišinio ir kopolimero sudėtį bet kuriuo reakcijos momentu, o taip pat išvengti didelio šių rodiklių svyravimo, nes eksperimentinės paklaidos diferencijavimo metu gali kardinaliai pakeisti rodiklių kitimo kryptį.

3.2 lentelė. PEO<sub>5</sub>MEMA ( $M_1$ ) ir MAR ( $M_2$ ) santykiniai aktyvumai įprastinėje ir RAFT kopolimerizacijoje

q, mol%	Įprastinė radikalinė			RAFT		
	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$
10	0,80	0,57	0,46	0,55	0,65	0,36
20	0,79	0,59	0,47	0,57	0,69	0,39
40	0,82	0,61	0,50	0,59	0,69	0,41
60	0,82	0,60	0,49	0,63	0,67	0,42
Vid.	0,81	0,59	0,48	0,59	0,68	0,40

PEO<sub>5</sub>MEMA santykinis aktyvumas  $r_1$  įprastinėje radikalinėje kopolimerizacijoje yra didesnis negu MAR santykinis aktyvumas  $r_2$  (3.2 lentelė). Kai abiejų monomerų santykinų aktyvumų vertės yra mažesnės už 1, prie makroradikalo dažniausiai jungiasi svetimas monomeras, ir kopolimerą sudaro trumpos PEO<sub>5</sub>MEMA ( $M_1$ ) ir MAR ( $M_2$ ) grandinių atkarpos. Mūsų apskaičiuotos šių monomerų  $r_1$  ir  $r_2$  vertės gerai koreliuoja su publikuotais duomenimis:  $r_1 = 1,02$ ,  $r_2 = 0,71$  dimetilsulfoksido [120] ir  $r_1 = 1,02$ ,  $r_2 = 1,03$  vandenyje [121]. Nežymus skirtumas tarp mūsų ir kitų autorių nustatytų  $r_1$  ir  $r_2$  verčių yra lengvai paaiškinamas, nes kopolimerizuojant jonogeninius monomeras santykiniai aktyvumai priklauso nuo reakcijos terpės cheminės sudėties. Pvz., aprašytas  $r$  verčių kitimas MMA ir MAR kopolimerizacijoje, ją vykdant skirtingos sudėties dioksano ir vandens mišiniuose [163]. Santykinis PEO<sub>5</sub>MEMA aktyvumas RAFT kopolimerizacijoje yra mažesnis, o MAR – didesnis, negu įprastinėje kopolimerizacijoje.

Azeotropinė PEO<sub>5</sub>MEMA-MAR monomerų mišinio sudėtis yra tuomet, kai pradiniam mišinyje yra apie 68 mol% PEO<sub>5</sub>MEMA įprastinėje kopolimerizacijoje ir apie 15-22 mol% PEO<sub>5</sub>MEMA RAFT.

Kaip matyti iš 3.3 lentelės, PEO<sub>45</sub>MEMA santykinis aktyvumas dar mažesnis negu PEO<sub>5</sub>MEMA, matomai dėl erdvinių trukdžių, kuriuos sukelia santykinai didelės molekulinės masės PEO grandinės, ypač kai MM prisijungia prie makroradikalo, kurio pabaigoje yra MM.

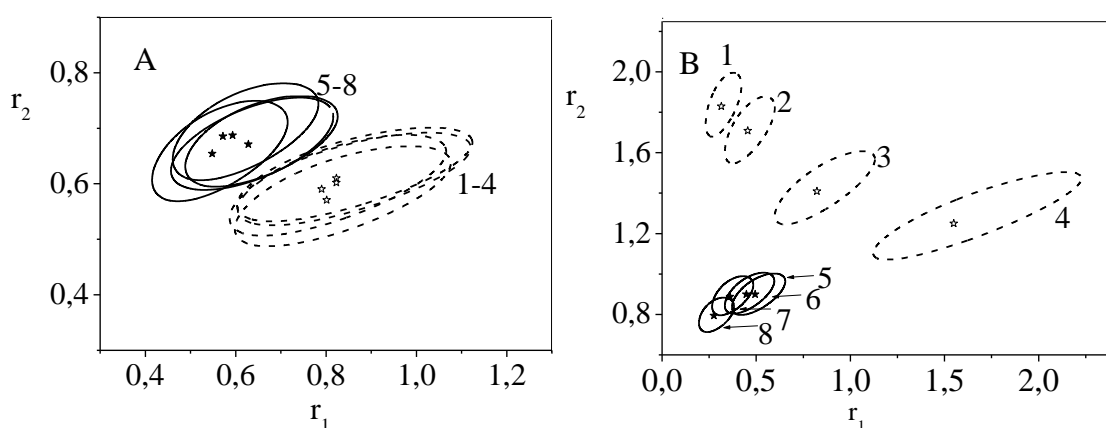
3.3 lentelė. PEO<sub>45</sub>MEMA ( $M_1$ ) ir MAR ( $M_2$ ) santykiniai aktyvumai įprastinėje radikalineje ir RAFT kopolimerizacijoje

q, mol%	Įprastinė radikaline			RAFT		
	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$
10	0,31	1,83	0,57	0,49	0,90	0,44
20	0,46	1,70	0,78	0,45	0,90	0,46
40	0,82	1,41	1,16	0,36	0,89	0,32
60	1,55	1,25	1,94	0,28	0,79	0,22
Vid.	0,79	1,54	1,11	0,40	0,87	0,35

Tiek įprastinėje radikalineje, tiek ir RAFT kopolimerizacijoje PEO<sub>45</sub>MEMA santykinis aktyvumas priklauso nuo monomerų konversijos. Tokia priklausomybė rodo, kad MM kopolimerizacija priklauso taip vadinamoms ypatingoms kopolimerizacijos sistemoms. Didėjant konversijai, PEO<sub>45</sub>MEMA santykinis aktyvumas didėja įprastinėje radikalineje kopolimerizacijoje ir mažėja RAFT. PEO<sub>45</sub>MEMA santykinis aktyvumas įprastinėje radikalineje kopolimerizacijoje didėja stipriai: nuo 0,31, esant 10 mol% konversijai, iki 1,55, esant 60 mol% konversijai. MAR santykinio aktyvumo mažėjimas ne toks ryškus: nuo 1,83, esant 10 mol% konversijai, iki  $r_2 = 1,25$ , esant 60 mol% konversijai.  $r_1 \cdot r_2$  sandauga įprastinėje radikalineje kopolimerizacijoje esant didelėms konversijoms artėja prie 1: komonomerai prie augančio radikalo jungiasi netvarkingai ir atsitiktinai, susidaro statistiniai kopolimerai. Taigi, PEO<sub>45</sub>MEMA įsijungia į grandinę atsitiktiniu būdu, tačiau didesnė jo dalis sunaudojama kopolimerizacijos pabaigoje.

RAFT kopolimerizacijoje mažėja ir  $r_1$ , ir  $r_2$ , tačiau kitimas gana mažas: nuo  $r_1 = 0,49$ , esant 10 mol% konversijai, iki  $r_1 = 0,28$ , esant 60 mol% konversijai; nuo  $r_2 = 0,90$ , esant 10 mol% konversijai, iki  $r_2 = 0,79$ , esant 60 mol% konversijai. Didėjant konversijai RAFT kopolimerizacijos metu sandauga  $r_1 \cdot r_2$  artėja į 0, t.y. makroradikalas linkęs prijungti svetimą monomerą.

Monomerų santykinų aktyvumų priklausomybę nuo konversijos galima akivaizdžiau pamatyti juos grafiškai vaizduojant kartu su pasiklojimo zonomis. 3.8 A pav. pateiktos 95 % pasiklojimo zonos PEO<sub>5</sub>MEMA ir MAR santykinų aktyvumų vertėms įprastinėje radikalinėje ir RAFT kopolimerizacijoje. Šių monomerų santykinų aktyvumų pasiklojimo zonos persidengia ir mažai kinta, konversijai didėjant nuo 10 iki 60 mol%. Taigi, galima drąsiai teigti, kad tiek įprastinėje, tiek RAFT kopolimerizacijoje PEO<sub>5</sub>MEMA ir MAR santykiniai aktyvumai nuo konversijos nepriklauso. Kita vertus, šių monomerų santykiniai aktyvumai priklauso nuo kopolimerizacijos metodo:  $r_1$  ir  $r_2$  verčių pasiklojimo zonos radikalinėje ir RAFT kopolimerizacijoje beveik nepersidengia (3.8 pav. A).



3.8 pav. PEO<sub>5</sub>MEMA ( $M_1$ ) ir MAR (A) bei PEO<sub>45</sub>MEMA ( $M_1$ ) ir MAR (B) santykiniai aktyvumai (žvaigždutės) bei jų 95 % pasiklojimo zonos radikalinėje (1-4) ir RAFT (5-8) kopolimerizacijoje, bendrai monomerų konversijai esant 10 (1, 5), 20 (2, 6), 40 (3, 7) ir 60 (4, 8) mol%

PEO<sub>45</sub>MEMA ir MAR santykinų aktyvumų pasiklojimo zonos RAFT kopolimerizacijoje persidengia. Vykdam tų pačių monomerų įprastinę

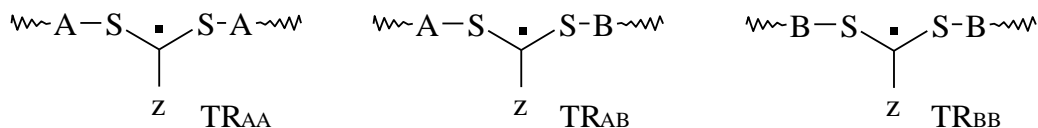


kopolimerizaciją, monomerų santykinų aktyvumų pasiklivimo zonos, nustatytos esant skirtingai monomerų konversijai, visai nepersidengia, t.y.  $r_1$  ir  $r_2$  vertės akivaizdžiai priklauso nuo konversijos.

Tų pačių monomerų santykiniai aktyvumai įprastinėje ir RAFT kopolimerizacijoje skiriasi, kadangi skiriasi grandinės augimo mechanizmai. Įprastinėje kopolimerizacijoje makromolekulės pradeda augti ir nutrūksta viso proceso metu. Be to, didelės molekulinės masės makromolekulės susidaro jau polimerizacijoje pradžioje, todėl reakcijos terpė greitai pasidaro klampi. Pastebėta [99], kad klampioje terpėje makromonomerų PEO pakaitai linke persipinti su polimerui priklausančiomis PEO grandinėmis. Be abejonės, tai didina PEO makromonomero koncentraciją reakcijos zonoje (prie polimerinių, tame tarpe, augančio makroradikalo, grandinių), ir dėl to didėja  $r_1$ . RAFT kopolimerizacijoje polimerinė grandinė auga lėtai, ir reakcijos terpė išlieka mažai klampi iki gilių konversijų. Tai patvirtina ir 3.1 lentelės duomenys, kurioje pateikta įprastinės ir RAFT kopolimerizacijos metu susidariusių kopolimerų molekulinė masė bei klampa.

Nors pradinės monomerų mišinių sudėtys buvo vienodos, įprastinės ir RAFT kopolimerizacijos metu gautų kopolimerų sudėtis skiriasi [144, 148, 149, 164]. Reakcijos mišinyje esant GPA, pasikeičia augančių makroradikalų balansas. Be to, negalima pamiršti, kad RAFT makroradikalas auga visos kopolimerizacijos metu, o įprastinės kopolimerizacijos metu atsiranda vis nauji augantys radikalai, kurių gyvavimo trukmė yra maža. RAFT kopolimerizacija vyksta susidarant trims skirtingiems tarpiniams monomerų A ir B radikalams  $TR_{AA}$ ,  $TR_{BB}$  ir  $TR_{AB}$  (3.1 schema) [150]. Šių tarpinių radikalų skilimas vyksta priklausomai nuo susidariusių radikalų  $A^\bullet$  ir  $B^\bullet$  stabilumo. Pvz., vykstant MMA ir stireno kopolimerizacijai, PMMA makroradikalas atskyla nuo tarpinio radikalo  $TR_{AB}$  100 kartų greičiau, negu polistireno makroradikalas [200].  $[A^\bullet]/[B^\bullet]$  santykis RAFT kopolimerizacijoje gali pakisti žymiai labiau negu įprastinėje radikalinėje kopolimerizacijoje, ir tai turės įtakos komonomerų eikvojimosi greičiui. Atlikus RAFT kopolimerizacijos modeliavimą nustatyta

[148], kad RAFT metodu gauto kopolimero sudėtis priklauso nuo inicijavimo greičio bei tarpinio radikalo perdavos konstantos.



*3.1 schema. Galimos tarpinių RAFT makroradikalų struktūros, susidaranti kopolimerizacijoje dalyvaujant monomerams A ir B*

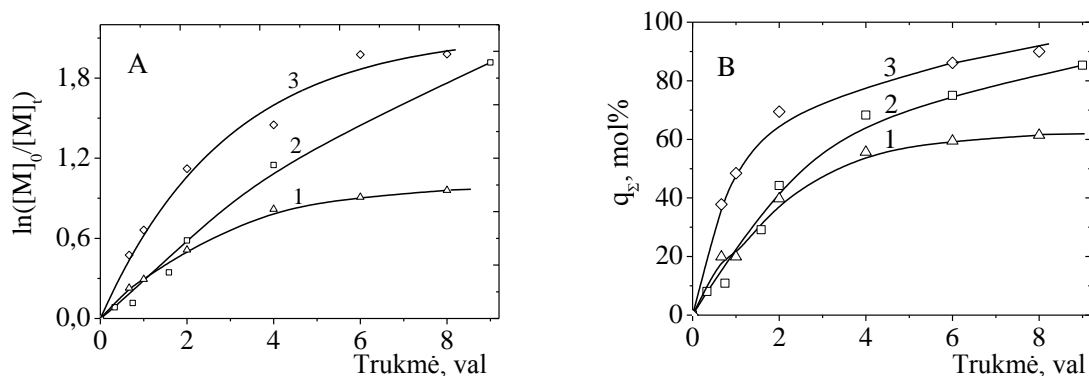
Apibendrinant kopolimerizacijos įprastiniu radikaliniu ir RAFT metodais rezultatus galima pasakyti, kad PEO<sub>5</sub>MEMA ir MAR santykiniai aktyvumai kopolimerizacijoje nepriklauso nuo monomerų konversijos, tačiau šiek tiek priklauso nuo polimerizacijos metodo. PEO<sub>5</sub>MEMA elgiasi kaip įprastas mažamolekulis monomeras. PEO<sub>5</sub>MEMA ir MAR RAFT kopolimerizacija išlieka gyvybinga iki gilių konversijų. Vykdamas PEO<sub>45</sub>MEMA ir MAR kopolimerizaciją, kurioje dalyvauja tipinis makromonomeras, RAFT procesas netenka gyvybingumo, kai monomerų konversija pasiekia ~55 mol%, (kai pradiniam mišinyje PEO<sub>45</sub>MEMA yra 80 mol%) ir ~80 mol% (kai pradiniam mišinyje PEO<sub>45</sub>MEMA yra 20 mol%). Kopolimerizuojant RAFT metodu, susidaro kopolimerai su maža sudėties sklaida.

*3.1.3. PEOMEMA ir METAC RAFT kopolimerizacija*

Darbų, skirtų PEO grandinę turinčio monomero ir katijoninio monomero METAC radikalinės kopolimerizacijos kinetikai tirti, yra nedaug. Kaip ir MAR, METAC yra jonogeninis monomeras, todėl jo santykinis aktyvumas kopolimerizacijoje gali stipriai priklausyti nuo reakcijos terpės cheminės sudėties. METAC turi ketvirtinę amonio grupę, kuri pasižymi elektronakceptoriniu efektu; ši grupė gali įvairiai sąveikauti su tirpikliais ir komonomerais, pasikeičiant METAC dvigubo ryšio elektroniniam tankiui, o kartu ir polimerizacijos reakcijų eigai.

Siekiant išvengti kopolimero tinklinimo reakcijų (plačiau apie tinklinimo reakcijas, dalyvaujant PEO makromonomerams, išdėstyta 3.2.2. skyriuje), įprastinę šių monomerų kopolimerizaciją teko vykdyti tirpale,

kuriame buvo 30 % izopropanolio. Vykdamt PEO<sub>45</sub>MEMA ir METAC RAFT kopolimerizaciją, molinis monomerų, GPA ir iniciatoriaus santykis parinktas taip, kad radikalų koncentracija kopolimerizacijos eigoje būtų pastovi:  $[M]_0/[AIBN]_0 = 600$ ,  $[MDB]_0/[AIBN]_0 = 5$ .

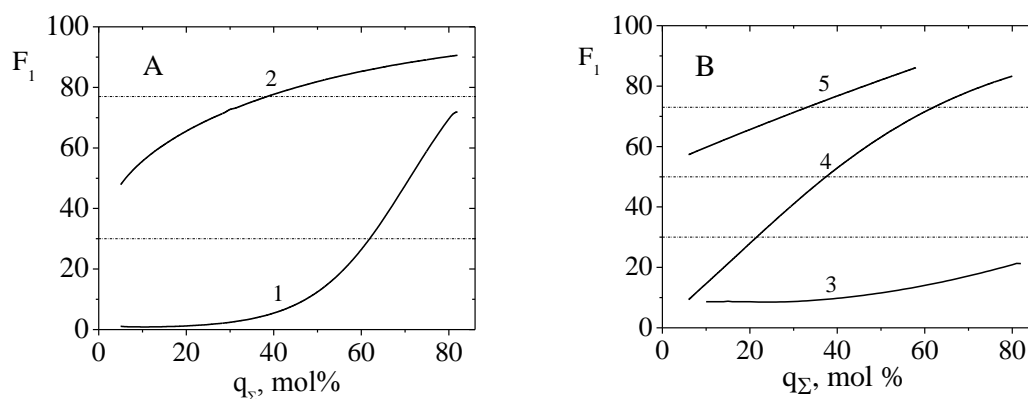


3.8 pav. PEO<sub>45</sub>MEMA ir METAC RAFT kopolimerizacijos kinetinės kreivės pusiaulogaritminėse koordinatėse (A) bei šių monomerų konversijos kitimas laike (B).  $[PEO_{45}MEMA]_0:[METAC]_0$ , mol% = 75:25 (1); 50:50 (2); 30:70 (3)

Lyginant kinetines monomerų eikvojimosi kreives pusiaulogaritminėse koordinatėse ir monomerų konversijos kreives matyti, kad, kai pradiniam reakcijos mišinyje yra daugiau METAC, pastovi radikalų koncentracija išlieka iki beveik 65 mol% monomerų konversijos (3.8 pav.). Žymiai greičiau vyksta kopolimerizacija, kai monomerų mišinyje yra daugiau METAC. Kai pradiniam monomerų mišinyje daugiau PEO<sub>45</sub>MEMA, radikalų koncentracija pradeda mažėti pasiekus apie 50 mol% monomerų konversiją (3.8 pav., 1 kreivė), t.y., tiesinė priklausomybė pusiaulogaritminėse koordinatėse išlaikoma tik pirmąsias 3 val. Kopolimerizuojant ilgiau, kinetika jau neaprašoma pseudopirmojo laipsnio dėsnio išraiška.

Reakcijos pradžioje METAC yra aktyvesnis, ir jo grandžių į kopolimerą įeina daugiau (3.9 pav., 1, 3 kreivės). Esant gilioms konversijoms, reakcijos mišinyje METAC lieka nedaug, todėl net esant tam pačiam PEO<sub>45</sub>MEMA aktyvumui, jo grandžių į kopolimerą įeina vis daugiau. Taigi, kopolimerų momentinė sudėtis reakcijos eigoje kinta – METAC grandžių kiekis kopolimere mažėja, o PEO<sub>45</sub>MEMA – didėja. Tai ypač akivaizdu įprastinėje kopolimerizacijoje, kai pradiniam monomerų mišinyje yra daugiau METAC

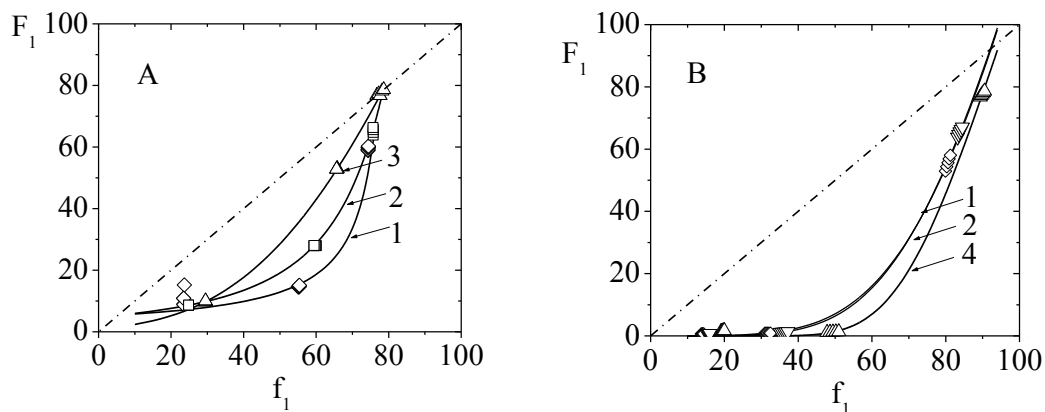
(3.9 pav., 1 kreivė). Kopolimerizuojant RAFT metodu, kai monomerų mišinyje yra daug METAC, į kopolimerą įeina mažai PEO<sub>45</sub>MEMA grandžių. Kai pradiniame monomerų mišinyje yra daug PEO<sub>45</sub>MEMA, nepriklausomai nuo sintezės metodo momentinė kopolimerų sudėtis laiko bėgyje kinta mažai (3.9 pav. 2, 5 kreivės). Kopolimerizacija RAFT metodu, pasiekus apie 60 mol% konversiją, sustoja.



3.9 pav. PEO<sub>45</sub>MEMA ir METAC kopolimerų momentinės sudėties ( $F_1 \equiv$  PEO<sub>45</sub>MEMA) priklausomybės nuo monomerų konversijos, kopolimerizuojant įprastiniu (A) ir RAFT (B) metodais. [PEO<sub>45</sub>MEMA]<sub>0</sub>:[METAC]<sub>0</sub>, mol% = 30:70 (1, 3); 50:50 (4); 75:25 (2, 5)

PEO<sub>45</sub>MEMA ir METAC santykinų aktyvumų nustatyti kopolimerizacijoje nepavyko, kadangi  $r_1$  (PEO<sub>45</sub>MEMA) vertės dažniausiai būdavo neigiamos. Neklasikinio pobūdžio (neaprašomos Mayo-Lewis lygtimi) šių kopolimerų sudėties diagramos (3.10 pav.), o taip pat neigiamos  $r$  vertės rodo, kad komonomerų santykiniai aktyvumai priklauso nuo monomerų mišinio sudėties.

Lyginant PEO<sub>45</sub>MEMA-MAR ir PEO<sub>45</sub>MEMA-METAC kopolimerų, susidariusių esant skirtingai monomerų konversijai, sudėties sklaidą galima teigti, kad PEO<sub>45</sub>MEMA-METAC kopolimerai yra žymiai nevienalytiškesni, ir tai stebima tiek įprastinėje, tiek RAFT kopolimerizacijoje. Nuo pradinės monomerų mišinio sudėties priklauso tiek gaunamų PEO<sub>45</sub>MEMA-METAC kopolimerų nevienalytiškumas, tiek ir kopolimerizacijos greitis: kuo daugiau METAC monomerų mišinyje, tuo kopolimerizacija greitesnė ir tuo didesnė kopolimero išeiga.



3.10 pav. Momentinės kopolimerio sudėties ( $F_1$ , PEO<sub>45</sub>MEMA, mol%) priklausomybė nuo monomerų mišinio sudėties ( $f_1$ , PEO<sub>45</sub>MEMA, mol%) įprastinėje (A) ir RAFT (B) kopolimerizacijoje, bendrai monomerų konversijai esant 10 (1), 20 (2), 40 (3) ir 60 (4) mol%

### 3.2. AMFIFILINIŲ BLOKINIŲ KOPOLIMERŲ SINTEZĖ RAFT METODU

Didelės molekulinės masės alifatinių (met)akrilatų polimerai yra svarbūs daugelyje medžiagų mokslo sričių, ir to priežastis dažniausiai yra žemųjų stiklėjimo temperatūra [165]. Amfifiliniai blokiniai kopolimerai, kai hidrofobinio bloko stiklėjimo temperatūra didelė (pvz., polistireno (~ 90°C) [166] ar PMMA (100-120°C) [167]), sudaro micles, turinčias „stikliškąjį“ branduolį. Tokios micelės vadinamos „užšaldytomis“, nes jas sudarančios makromolekulės nedalyvauja mainuose tarp micelių. „Užšaldytos“ micelės išlieka stabilios, keičiant temperatūrą ar į jų tirpalą pridedant druskų. Hidrofobiniai blokai su mažesne stiklėjimo temperatūra (polibutilakrilatas (20°C), poliizobutilenas (-55°C) [168]) sudaro micles, į kurias įeinančios makromolekulės dalyvauja mainuose tarp micelių. Yra žinoma, kad blokinių kopolimerų agregacija vandenyje labiau priklauso nuo hidrofobinio bloko dydžio, negu nuo hidrofilinio [167].

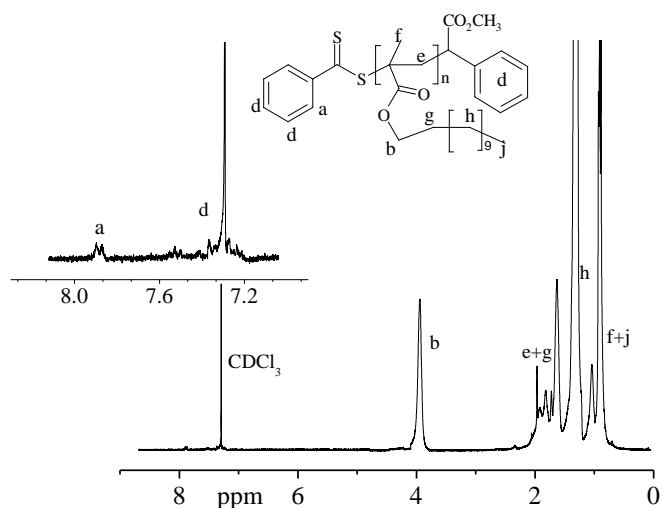
Jonogeninius amfifilinius blokinius kopolimerus galima priskirti paviršinio aktyvumo medžiagoms. Vandeninguose tirpaluose jonogeninis blokas sudaro išorinį micelės sluoksnį ir negali patekti į hidrofobinį micelės vidų. Jonogeniniai blokiniai kopolimerai suteikia stabilumo lateksams,

efektyviai pakeičia mažamolekules paviršinio aktyvumo medžiagas (PAM) emulsinėje polimerizacijoje.

### 3.2.1. Polilaurilmetakrilato sintezė ir savybės

Polilaurilmetakrilatas  $P(LMA)_x$  (čia  $x$  – polimerizacijos laipsnis) buvo susintetintas vykdant RAFT polimerizaciją sausame dioksane, esant moliniam *S*-metoksikarbonilfenilmetilditiobenzenkarboksilato (MDB) ir AIBN santykiui 2,5 arba 4 (3.4 lentelė).

Siekiant nustatyti monomero konversiją, reakcijos eigoje buvo užrašomi reakcijos mišinių  $^1H$  BMR spektrai. Užrašyti ir išskirtų polimerų  $^1H$  BMR spektrai (3.10 pav.), iš kurių buvo skaičiuojama  $P(LMA)_x$  molekulinė masė ( $M_n$ ).  $P(LMA)_x$  molekulinė masė taip pat buvo nustatoma UV spektroskopijos ir MSC metodais. Lyginant eksperimentiškai nustatytas ir teoriškai apskaičiuotas molekulinės mases, buvo galima įvertinti susidariusio makroGPA gyvybingumą (3.4 lentelė).



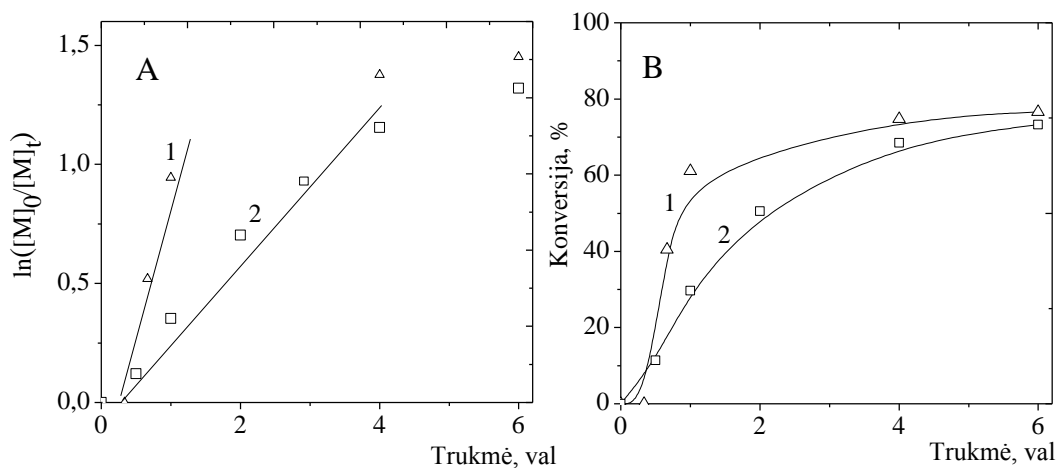
3.10 pav.  $P(LMA)_{122}$   $^1H$  BMR spektras  $CDCl_3$ .

3.4 lentelė. RAFT metodu susintetinto  $P(LMA)_x$  rodikliai.

$[M] = 1,7 \text{ mol/l}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $t = 7 \text{ val}$

P(LMA) <sub>x</sub>	$\frac{[LMA]_0}{[AIBN]_0}$	$\frac{[MDB]_0}{[AIBN]_0}$	q, %	$M_n \cdot 10^{-3}$				$M_w/M_n$
				MSC	UV	BMR	Teor	
1	300	2,5	82	-	-	-	-	-
2 P(LMA) <sub>60</sub>	300	4	78	15,0	9,3	15,2	10,2	1,08
3 P(LMA) <sub>122</sub>	600	2,5	55	25,5	28,2	31,1	34,0	1,19
4 -	600	4	**	-	-	-	-	-
5* P(LMA) <sub>260</sub>	600	2,5	95	49,2	62,6	66,0	58,0	1,08
6 -	1000	2,5	45	-	-	-	-	-
7 -	1000	10	**	-	-	-	-	-

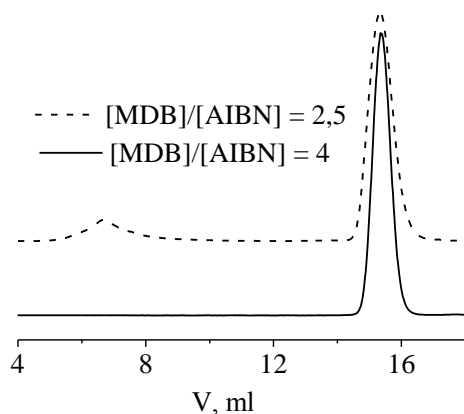
\* polimerizacija masėje; \*\* polimero negauta teorinė  $M_n$  apskaičiuota pagal 1.1 formulę



3.11 pav. LMA eikvojimosi greičio pusiaulogaritmėse koordinatėse (A) ir konversijos (B) priklausomybė nuo reakcijos trukmės, RAFT polimerizacija vykdant dioksane  $80^\circ\text{C}$  temperatūroje.  $[LMA]_0 = 1,7 \text{ mol/l}$ ,  $\frac{[LMA]_0}{[AIBN]_0} = 300$ ,  $\frac{[MDB]_0}{[AIBN]_0} = 2,5$  (1) ir 4 (2)

Kai  $\frac{[MDB]_0}{[AIBN]_0} = 2,5$ , RAFT polimerizacija vyksta gana greitai, 1 val. bėgyje pasiekiant 60 % monomero konversiją (3.11 pav., B). Esant didesniajam santykiniam MDB kiekiui ( $\frac{[MDB]_0}{[AIBN]_0} = 4$ ), ta pati konversija pasiekama tik po 4 val., tačiau šiuo atveju tikėtina geresnė polimerizacijos

proceso kontrolė. Reikia pastebėti, kad po 6 polimerizacijos valandų pasiekama ta pati monomerų konversija, nepriklausomai nuo  $[MDB]_0/[AIBN]_0$  santykio. Monomero eikvojimosi greičio pusiaulogaritmėse koordinatėse priklausomybė, esant 4-gubam MDB pertekliui, yra tiesinė, o tai rodo, kad radikalų koncentracija polimerizacijos metu yra pastovi. Esant mažesniai MDB pertekliui ( $[MDB]_0/[AIBN]_0 = 2,5$ ), LMA koncentracijos mažėjimas pusiaulogaritmėje koordinatėse yra tiesinis tik polimerizacijos pradžioje (3.11 pav., A). Esant mažam GPA kiekiui, polimerizacija vyksta greitai, todėl galima manyti, kad šalia RAFT vyksta ir įprasti radikaliniai procesai, taip pat ir, biradikalinės nutrūkimo reakcijos. Šią prielaidą patvirtina MSC eliuacijos kreivė, kuri yra bimodalinė (3.12 pav.). Antra smailė eliuacijos kreivėje, kurios eliuacijos tūris mažas, rodo, kad yra žymiai didesnės molekulinės masės polimero, kuris galėjo susidaryti pagal klasikinės (įprastos) radikalinės polimerizacijos mechanizmą. Esant didesniai MDB kiekiui, eliuacijos kreivė yra unimodalinė, t.y. dominuoja RAFT mechanizmas. Reikia pastebėti, kad RAFT polimerizacija gali sėkmingai vykti ir esant mažam  $[GPA]_0/[AIBN]_0$  santykiui; pvz., LMA polimerizacija vyko, kai 1,4-bis(2-tiobenzoiltio)prop-2-il)benzeno buvo tik 1,6 karto daugiau negu AIBN [169].



3.12 pav.  $P(LMA)_x$  MSC eliuacijos kreivės.  $[MDB]_0/[AIBN]_0 = 2,5$  (polimerizacijos trukmė 3 val.) ir 4 (polimerizacijos trukmė 7 val.);  $[LMA]_0/[AIBN]_0 = 300$



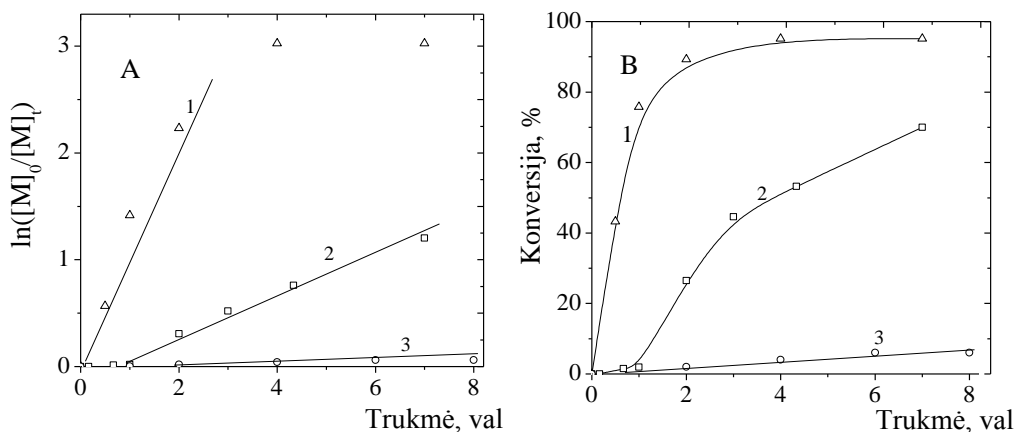
Kada iniciatoriaus koncentracija labai maža ( $[LMA]_0/[AIBN]_0 = 600$ ), LMA koncentracija polimerizacijos metu kinta pagal pseudopirmojo laipsnio kinetinį dėsnį net ir tada, kai  $[MDB]_0/[AIBN]_0 = 2,5$  (3.13 pav.), tačiau šiuo atveju stebimas ~1 val. indukcinis periodas, kuris gali atsirasti dėl kelių priežasčių:

- ✓ didelės liekamosios deguonies koncentracijos [170];
- ✓ didelio tarpinio junginio patvarumo (tarpinis radikalas 2, 1.2 schema) arba mažos MDB grandinės perdavos konstantos į LMA [12,13].

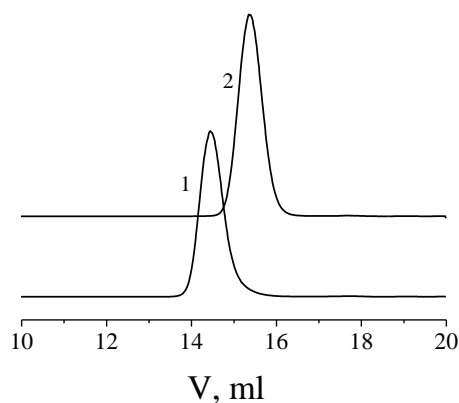
Molekulinis deguonis gali inhibuoti susidarant peroksiradikalams, kurie nutraukia grandinę. Kai kuriuose literatūros šaltiniuose [171-173] ilgas indukcinis periodas siejamas su nepakankamu GPA grynumu.

RAFT polimerizaciją galima vykdyti didelės monomerų koncentracijos tirpaluose bei masėje. Žinoma, kad dėl didelės monomero koncentracijos padidėja terpės klampa, ypač esant didelei konversijai. Paprastai maža tirpalų koncentracija skatina vidumolekulines (ryšio skilimo) reakcijas ir slopina tarpmolekulines (makroradikalo nutrūkimo) reakcijas. Polimerizacijos terpes praskiedus, lengviau pasiekiamas RAFT polimerizacijos gyvybingumas, susidaro mažiau polidispersiniai polimerai. Kita vertus, jeigu polimerizacijos terpė praskiedžiama pernelyg daug, polimerizacijos gyvybingumas irgi gali būti prarandamas [174].

Atliekant šį darbą, buvo palyginta LMA polimerizacija masėje ir dioksane. Polimerizacijos greitis masėje buvo didelis, po 1 val. pasiekiant 75 % monomero konversiją (3.13 pav., B), be to, polimerizacija išliko gyvybinga iki 90 % konversijos (2 val. bėgyje) (3.13 pav., A ir B). Polimerizacijos greitis dioksane buvo akivaizdžiai mažesnis ir, kaip matyti iš LMA koncentracijos mažėjimo priklausomybės pusiaulogaritinėje koordinačių sistemoje, polimerizacija buvo gyvybinga iki 70 % konversijos (7 val.). Abiejų polimerų gyvybingumą patvirtino MSC eliucijos kreivės (3.14 pav.). MSC eliucijos kreivės yra unimodalinės, tik polimerizuojant masėje susidaro žymiai didesnės molekulinės masės polimeras.



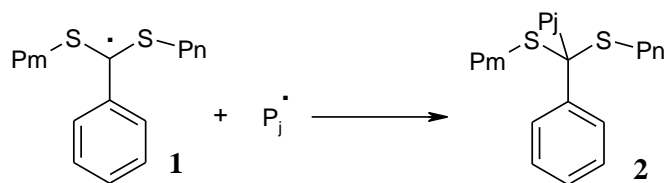
3.13 pav. LMA eikvojimosi greičio pusiaulogaritminese koordinatėse (A) ir konversijos (B) priklausomybė nuo polimerizacijos trukmės, RAFT polimerizacija vykdoma masėje (1) ir dioksane (2, 3) 80°C temperatūroje.  $[LMA]_0 = 1,7 \text{ mol/l}$ ,  $[LMA]_0/[AIBN]_0 = 600$ ,  $[MDB]_0/[AIBN]_0 = 2,5$  (1, 2) ir 4 (3)



3.14 pav.  $P(LMA)_x$  MSC eliuacijos kreivės.  $P(LMA)_x$  gautas masėje (1) ir dioksane (2),  $[MDB]_0/[AIBN]_0 = 2,5$ ,  $[LMA]_0/[AIBN]_0 = 600$ , polimerizacijos trukmė 7 val

Kai  $[LMA]_0/[AIBN]_0 = 1000$ , nepriklausomai nuo MDB kiekio, arba kai  $[LMA]_0/[AIBN]_0 = 600$  ir  $[MDB]_0/[AIBN]_0 = 4$ , LMA konversija labai maža. RAFT polimerizacijos sulėtėjimas arba visiškai nutrūkimas aiškinamas tuo, kad padidėja tarpinio makroradikalo koncentracija (3.2 schema, 1). Tarpinio makroradikalo (1) koncentracija gali padidėti dėl pernelyg didelio jo stabilumo arba dėl pernelyg didelės pradinės MDB koncentracijos [15, 175-

177]. Tarpinis makroradikalas gali dalyvauti ir nutrūkimo reakcijose, susidarant stabiliam radikalui (3.2 schema, 2).



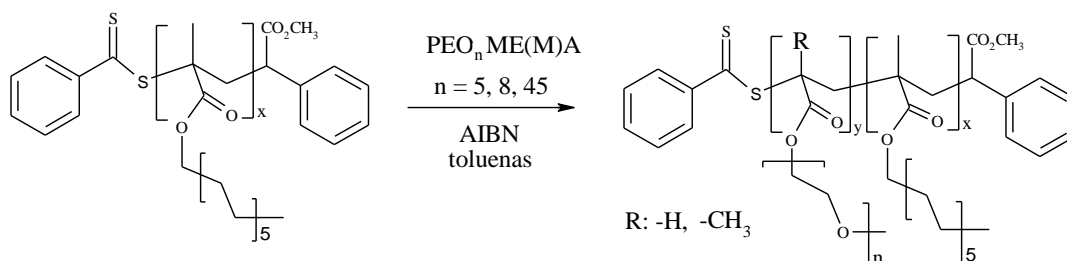
3.2 schema. Tarpinis RAFT radikalas ir jo nutrūkimas

Naudojant RAFT metodą, susintetinti trys žinomos molekulinės masės ir mažo polidispersiškumo LMA homopolimerai –  $P(LMA)_{60}$ ,  $P(LMA)_{122}$  ir  $P(LMA)_{260}$  (apatinis indeksas rodo polimerizacijos laipsnį). Šie polimerai turi MDB fragmentą grandinės gale, todėl kaip makroGPA jie buvo naudojami diblokinių kopolimerų sintezei.

### 3.2.2. $P(LMA)_x$ - $b$ - $P(PEO_nMEMA)_y$ diblokinių kopolimerų sintezė

Amfifiliniai blokiniai kopolimerai yra paviršinio aktyvumo medžiagos (PAM), kurios savo savybėmis skiriasi nuo mažamolekulių PAM. Atliekant šį darbą, buvo siekiama gauti amfifilinius diblokinius kopolimerus, kuriuose būtų šoninės polietilenoksido (PEO) grandinės.

Tokius blokinius kopolimerus galima gauti vykdant akrilo monomerų polimerizaciją nuo makroGPA, sudaryto iš metakrilato grandžių (3.3 schema). Kadangi iš metakrilatų susidarantys tretiniai radikalai yra žymiai stabilesni už iš akrilatų gaunamus antrinius radikalus, tai susidaręs tarpinis radikalas lengviau (ir greičiau) skils į stabilesnio makroradikalo pusę (1.5 schema), o tai užtikrins antrojo bloko augimą.



3.3 schema. Blokinių kopolimerų  $P(LMA)_x$ - $b$ - $P(PEO_nME(M)A)_y$  sintezė

PEO monomerų polimerizacija yra jautri reakcijos sąlygoms, kadangi gana lengvai gali vykti tinklinimo reakcijos. Vienų mokslininkų nuomone, gelis susidaro dėl grandinės perdavos reakcijos į PEO grandinę [178], kitų – dėl monomere esančių polietilenoksido dimetakrilatų [179], o tretieji laikosi nuomonės, kad gelio prigimtis yra fizikinė [180]. Gelio susidarymo galima išvengti [178]:

- ✓ polimerizaciją vykdant praskiestuose tirpaluose;
- ✓ į polimerizacijos terpę dedant grandinės perdavos agentų (pvz.,  $\text{CCl}_3\text{Br}$ , *i*-PrOH).

Siekiant išsiaiškinti, ar radikalas perduodamas į PEO grandinę, monometileterpolietilenoksido ( $\text{PEO}_{45}\text{-OH}$ ) tirpale buvo sukurtos sąlygos, artimos  $\text{PEO}_n\text{MEMA}$  įprastinės radikalinės polimerizacijos sąlygoms, t.y. buvo naudoti neutralūs (pH 7), rūgštiniai (pH 4) arba šarminiai (pH 9)  $\text{PEO}_{45}\text{-OH}$  vandeniniai tirpalai, kuriuose buvo nuo 1 % iki 10 % AIBN nuo PEO masės. PEO vandeniniai tirpalai buvo laikomi 60°C temperatūroje 24 val. dujinio azoto arba oro atmosferoje. Viename eksperimente AIBN buvo pakeistas vandenilio peroksidu ir tirpalas laikytas 20°C temperatūroje. Buvo matuojama vandeninio  $\text{PEO}_{45}\text{-OH}$  tirpalo ( $c = 0,018 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) santykinė klampa, o taip pat UV spektroskopijos metodu įvertinta, ar tirpale yra peroksijunginių [181]. Peroksijunginių ir gelio aptikta tik vienu atveju – kai PEO buvo veikiamas 30 % vandenilio peroksido tirpalu. Kitais atvejais santykinės produktų klamos mažai skyrėsi nuo pradinio PEO tirpalo klamos. Mūsų nuomone, radikalinės polimerizacijos sąlygomis PEO grandinės „pažeidimas“ nežymus, ir tai nėra gelio susidarymo priežastis.

Nors makroGPA turėtų atlikti grandinės perdavos agento vaidmenį, bet, matyt, jo koncentracijos nepakako ir, kai pradinė  $\text{PEO}_{45}\text{MEMA}$  koncentracija buvo 25 %, tinklinimas vyko. Siekiant išvengti tinklinimo reakcijų,  $\text{PEO}_{45}\text{MEMA}$  koncentracija reakcijos mišinyje buvo sumažinta iki 18 %.

Polimerizuojant  $\text{PEO}_8\text{MEA}$  RAFT metodu  $\text{P(LMA)}_x$  tirpale, buvo gautas diblokinis kopolimeras (3.5 lentelė), kuriame  $\text{PEO}_8\text{MEA}$  blokas šiek tiek ilgesnis, negu buvo tikėtasi pagal makromonomero ir makroGPA santykį.

Tai gali reikšti, kad dalis makroGPA buvo negyvybingi, todėl tikrasis makromonomero ir makroGPA santykis buvo didesnis.

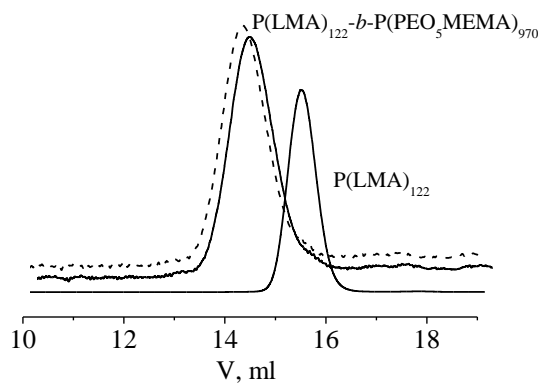
3.5 lentelė. Diblokinių kopolimerų  $P(LMA)_x-b-P(PEO_nME(M)A)_y$  sintezės ir tyrimų rezultatai.  $[PEO_nME(M)A]_0 = 18\%$  (toluene),  $T = 80^\circ C$ ,  $t = 6$  val.

	$[PEO_nME(M)A]_0/[AIBN]_0$	$[P(LMA)]_0/[AIBN]_0$	$[AIBN]_0 \cdot 10^6$ , mol	q, %	$M_n \cdot 10^{-3}$		$M_w/M_n$	Kopolimero pavadinimas
					MSC	BMR		
1	300	3	9,7	gelis	-	-	-	-
2	300	1,4	9,7	69	130	127	1,23	$P(LMA)_{260}-b-P(PEO_8MEA)_{260}$
3	300	3	9,7	82	31,1	36,3	1,10	$P(LMA)_{60}-b-P(PEO_5MEMA)_{67}$
4	1800	2	45	53	308	324	1,20	$P(LMA)_{122}-b-P(PEO_5MEMA)_{970}$
5	2500	4	1,4	74	245	263	1,19	$P(LMA)_{122}-b-P(PEO_5MEMA)_{776}$
6	200	2	9,5	88	88	89	1,29	$P(LMA)_{260}-b-P(PEO_5MEMA)_{77}$
7	2000	2	9,5	95	144	142	1,28	$P(LMA)_{260}-b-P(PEO_5MEMA)_{254}$
8	300	4	1,6	41	62	68	1,14	$P(LMA)_{260}$ **
9	600	0,6	1,6	23	62	69	1,10	$P(LMA)_{260}$ **

\*\* blokinė RAFT polimerizacija su  $PEO_{45}MEMA$

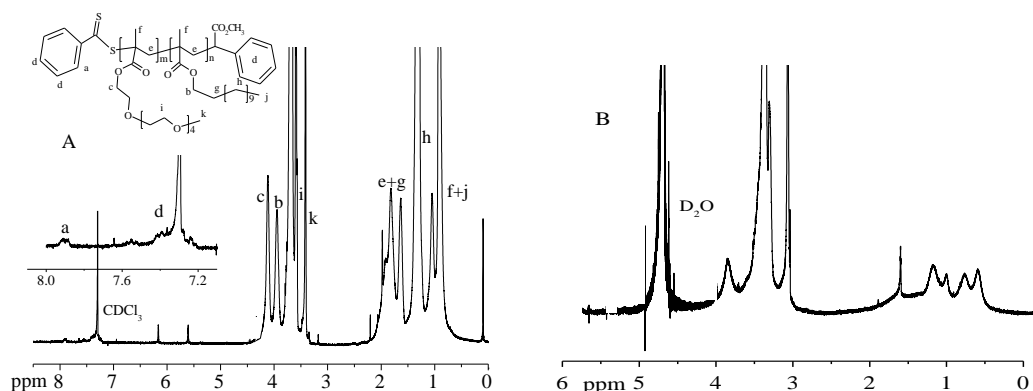
Diblokiniai kopolimerai gauti ir tada, kada  $P(LMA)_x$  tirpale buvo vykdoma  $PEO_5MEMA$  RAFT polimerizacija. Naudojant trumpiausią makroGPA  $P(LMA)_{60}$ , antrojo bloko ilgis buvo gerai prognozuojamas, skaičiuojant teorinę  $P(LMA)_{60}-b-P(PEO_5MEMA)_y$  molekulinę masę:  $PL_{teor.} = 82$  (3.5 lentelė, 3 eilutė). Naudojant didesnės molekulinės masės makroGPA  $P(LMA)_{122}$ , susidaro 1,5-2 kartus ilgesnis  $P(PEO_5MEMA)_y$  blokas, negu turėtų susidaryti pagal monomero ir makroGPA santykį  $PL_{teor.} \approx 470$  (3.5 lentelė, 4, 5 eilutės). Taigi, ir šiuo atveju dalis makroGPA galėjo būti praradę galines ditiobenzoato grupes, tačiau tai nesutrukdė gauti blokinius kopolimerus su unimodaliu ir siauru molekulių masių pasiskirstymu (3.15 pav.). Didžiausios molekulinės masės makroGPA  $P(LMA)_{260}$  taip pat gyvybingas, ir

P(PEO<sub>5</sub>MEMA) bloko molekulinė masė yra artima teorinei ( $PL_{\text{teor.}} = 88$ , 3.5 lentelė, 6 eilutė), arba mažesnė ( $PL_{\text{teor.}} = 950$ , 3.5 lentelė, 7 eilutė). Iš BMR spektrų apskaičiuotos molekulinės masės gerai sutampa su MSC metodu nustatytais molekuliniams masėms (3.5 lentelė).



3.15 pav.  $P(LMA)_{122}$  ir  $P(LMA)_{122}$ - $b$ - $P(PEO_5MEMA)_{970}$  MSC eliucijos kreivės, gautos lūžio rodiklio (—) ir šviesos sklaidos (----) jutiklių pagalba

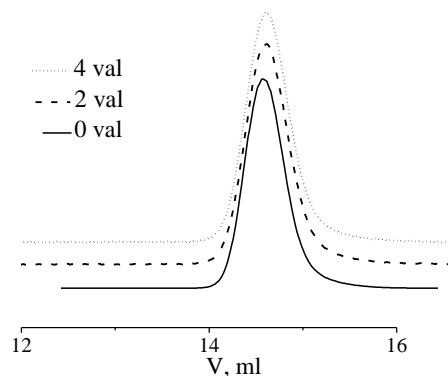
Pradinę informaciją apie blokinių kopolimerų agregaciją įvairiuose tirpikliuose gali suteikti BMR spektroskopija. 3.16 pav. pateikti blokinių kopolimerų <sup>1</sup>H BMR spektrai CDCl<sub>3</sub> ir D<sub>2</sub>O. CDCl<sub>3</sub> yra geras tirpiklis tiek P(LMA)<sub>x</sub>, tiek ir P(PEO<sub>5</sub>MEMA)<sub>y</sub> blokams, o D<sub>2</sub>O – tik P(PEO<sub>5</sub>MEMA)<sub>y</sub> blokui.



3.16 pav.  $P(LMA)_{60}$ - $b$ - $P(PEO_5MEMA)_{67}$  kopolimerio <sup>1</sup>H BMR spektrai CDCl<sub>3</sub> (A) ir D<sub>2</sub>O (B)

Abiejuose spektruose puikiai matomi  $P(\text{PEO}_5\text{MEMA})_y$  protonų signalai – šalia esterinio deguonies esančių metilengrupių ties 4,08 ppm ir etilenoksigrupių ties 3,48-3,84 ppm.  $P(\text{LMA})_x$  metilengrupės, esančios šalia esterinio deguonies, protonų signalai ties 3,95 ppm ir alifatinės grandinės protonų signalai ties 0,6-2,1 ppm matomi tik spektruose, užrašytuose  $\text{CDCl}_3$  tirpale. Kopolimero tirpalo  $\text{D}_2\text{O}$  spektre alifatinės grandinės protonų signalų nematyti, kadangi šie protonai atsiduria micelių branduoliuose, t.y. juos ekranuoja  $P(\text{PEO}_5\text{MEMA})_y$  grandinės.

$P(\text{LMA})_x$  tirpale vykdant  $\text{PEO}_{45}\text{MEMA}$  RAFT polimerizaciją, blokinių kopolimerų gauti nepavyko. Reakcijos mišinio, kuriame yra  $\text{PEO}_{45}\text{MEMA}$  ir  $P(\text{LMA})_{260}$ , MSC eliucijos kreivės liko nepakitusius tiek po 2, tiek po 4 val. (3.17 pav.). Tai neabejotinai rodo, kad kopolimerizacija nevyko (3.5 lentelė, 8, 9 eilutės). Matomai, šiuo atveju pasireiškė „makromonomero efektas“: makromonomero patekimą į reakcijos zoną riboja difuziniai procesai, polimerizacija vyksta klampioje terpėje, aktyviųjų centrų koncentracija maža, augimo stadijos metu sąveikauja du „polimerai“.



3.17 pav. Reakcijos mišinio, kuriame yra  $P(\text{LMA})_{260}$  ir  $\text{PEO}_{45}\text{MEMA}$ , MSC eliucijos kreivės po 0, 2 ir 4 val.  $[\text{PEO}_{45}\text{MEMA}]_0/[\text{AIBN}]_0 = 300$ ,  $[\text{P}(\text{LMA})_{260}]_0/[\text{AIBN}]_0 = 4$ ,  $[\text{AIBN}]_0 = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

K. Matyjaszewski grupėje nemažai darbų buvo skirta makromonomerų poli(dimetilsiloksano)metakrilato ( $M_n$  2200) ir (PMMA)metakrilato ( $M_n$  11 900) polimerizacijai [182]. Jie postulavo, kad gyvybingosios kopolimerizacijos sąlygomis (tai ypač aktualu ATRP atveju) makromonomero aktyvumas turėtų būti didesnis negu įprastinėje radikalinėje kopolimerizacijoje.

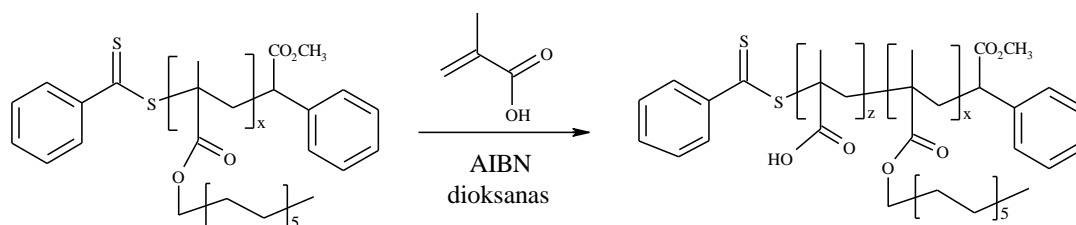
Pagrindinė to priežastis – reakcijos terpės klamos įtaka įprastinėje (ko)polimerizacijoje, ypač pirmojoje proceso dalyje, yra didesnė, negu gyvybingosios polimerizacijos metu, kur makromolekulių molekulinė masė auga kartu su konversija. Bet vis dėl to makromonomero aktyvumas lieka mažas. Dėl mažo makromonomero aktyvumo RAFT tarpinio radikalo susidarymo-skilimo pusiausvyra gali pasistumti į PEO<sub>45</sub>MEMA radikalo susidarymo pusę. Tokiu atveju AIBN turėtų inicijuoti PEO<sub>45</sub>MEMA homopolimerizaciją, tačiau mūsų sąlygomis nevyko net ši reakcija.

Antra priežastis, apsunkinanti P(PEO<sub>45</sub>MEMA)<sub>y</sub> bloko susidarymą, gali būti susijusi su tirpiklio pasirinkimu: PEO<sub>45</sub>MEMA kopolimerizacija su P(LMA)<sub>x</sub> vyko heterogeninėmis sąlygomis, nors buvo išbandyta visa eilė tirpiklių – benzenas, toluenas, THF, dioksanas ir jo mišiniai su vandeniu. Deja, nėra universalaus tirpiklio, gerai tirpinančio ir makromonomerą, ir P(LMA)<sub>x</sub>.

Apibendrinant šį skyrių galima teigti, kad susintetinti P(LMA)<sub>x</sub> pasirodė esantys tinkami kaip makroGPA amfifilinių kopolimerų sintezei. Buvo susintetinti šepetiniai amfifiliniai kopolimerai, sudaryti iš dviejų blokų: P(LMA)<sub>x</sub> ir P(PEO<sub>n</sub>ME(M)A)<sub>y</sub> (n = 5, 8). Blokiniai amfifiliniai kopolimerai vandenyje sudaro mices.

### 3.2.3 P(LMA)<sub>x</sub>-b-P(MAR)<sub>z</sub> diblokinių kopolimerų sintezė

MAR RAFT polimerizacija nuo makroGPA P(LMA)<sub>x</sub> buvo vykdoma dioksane arba jo mišiniuose su vandeniu, nes tirpiklis turi tirpinti ir hidrofobinę, ir hidrofilinę kopolimero dalis (3.8 schema). P(LMA)<sub>x</sub>-b-P(MAR)<sub>z</sub> blokinių kopolimerų, susintetintų RAFT metodu, sintezės ir tyrimų rezultatai pateikti 3.6 lentelėje.



3.8 schema. Diblokinių kopolimerų P(LMA)<sub>x</sub>-b-P(MAR)<sub>z</sub> sintezė



3.6 lentelė. Diblokinių kopolimerų  $P(LMA)_x-b-P(MAR)_z$  sintezės ir tyrimo rezultatai.  $[P(LMA)_x + MAR] = 20\%$  (dioksane),  $T = 80^\circ\text{C}$ , 6 val.

	$\frac{[MAR]_0}{[AIBN]_0}$	$\frac{[PLMA]_0}{[AIBN]_0}$	$\frac{[AIBN]_0}{10^6, \text{ mol}}$	$q, \text{ mol}\%$	$M_n \cdot 10^{-3}$		$M_w/M_n$	Polimero pavadinimas
					MSC	PT*		
1	200	10	11,3	39	-	-	-	-**
2	600	10	11,3	62	-	-	-	-***
3	300	3	11,3	73	35,0	36,0	1,23	$P(LMA)_{122}-b-$ $P(MAR)_{57}$
4	350	3	11,3	97	24,9	24,4	1,15	$P(LMA)_{60}-b-$ $P(MAR)_{107}$
5	400	3	11,3	90	24,8	25,0	1,10	$P(LMA)_{60}-b-$ $P(MAR)_{113}$
6	600	3	11,3	83	27,7	28,6	1,62	$P(LMA)_{60}-b-$ $P(MAR)_{151}$
7	100	2	36,2	81	36,0	71,5	1,38	$P(LMA)_{260}-b-$ $P(MAR)_{63}$
8	900	2	36,2	95	55,6	119	2,06	$P(LMA)_{260}-b-$ $P(MAR)_{620}$

\* PT – potenciometrinis titravimas šarmu

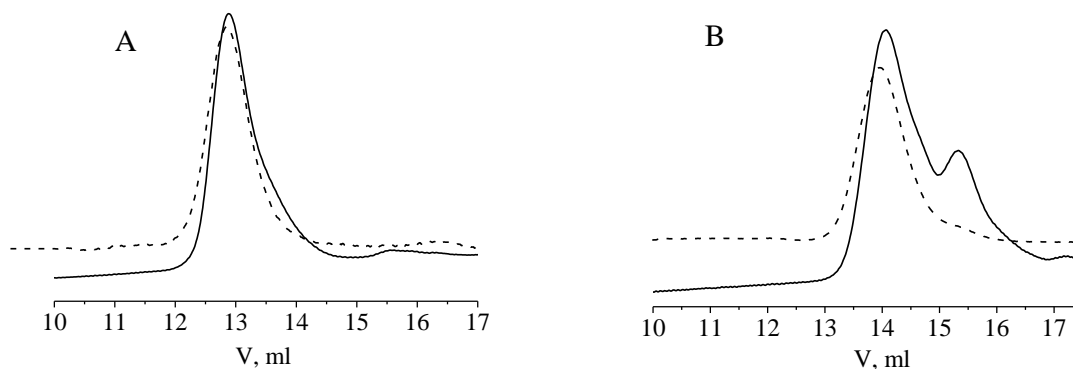
\*\* polimerizacijos trukmė 12 val.; \*\*\* – polimerizacijos trukmė 24 val

Siekiant sumažinti galimybę susidaryti  $P(MAR)_z$  homopolimerui  $P(LMA)_x$  tirpale, buvo naudojamas didelis makroGPA  $P(LMA)_{122}$  ir iniciatoriaus santykis (10/1) (3.6 lentelė, 1, 2 eilutės). Deja, kopolimerizacija tokiomis sąlygomis nevyko. Reakcijos produktas buvo klampus sirupo pavidalo, labai panašus į pradinį  $P(LMA)_{122}$  tirpalą, tik bespalvis. Tai liudija, kad įvyko galinių ditiobenzoato grupių termolizė [29, 30] arba AIBN poveikyje ditiobenzoato grupės atskilo nuo „snaudžiančios“ grandinės [31]. Užrašius reakcijos produkto FT-IR spektrą paaiškėjo, kad jis yra identiškąs  $P(LMA)_{122}$  spektrui, t.y. antrasis blokas nesusidarė (3.18 pav., B).

MAR polimerizacija nuo  $P(LMA)_{60}$  buvo sėkminga, ir susidariusio blokinio kopolimero  $P(LMA)_{60}-b-P(MAR)_{107}$  FT-IR spektre matoma plati karboksigrupės sugerties juosta ties  $3700-3200 \text{ cm}^{-1}$ .  $P(LMA)_{60}-b-P(MAR)_{107}$  kopolimero MSC eliucijos kreivės yra unimodalinės (3.18 pav.), rodančios, kad  $P(MAR)_z$  augimas buvo gerai valdomas.

Didinant  $\frac{[MAR]_0}{[AIBN]_0}$  santykį polimerizacijos mišinyje, gaunamas didesnis MAR polimerizacijos laipsnis. Kita vertus, didinant  $\frac{[MAR]_0}{[AIBN]_0}$

santyki,  $P(LMA)_{60}\text{-}b\text{-}P(MAR)_z$  kopolimero išeiga mažėja (3.6 lentelė, 4–6 eilutės). Akivaizdu, kad RAFT polimerizacija tapo nevaldoma, kadangi labai padidėjo kopolimero  $P(LMA)_{60}\text{-}b\text{-}P(MAR)_{151}$  polidispersiškumo rodiklis (3.6 lentelė, 6 eilutė).

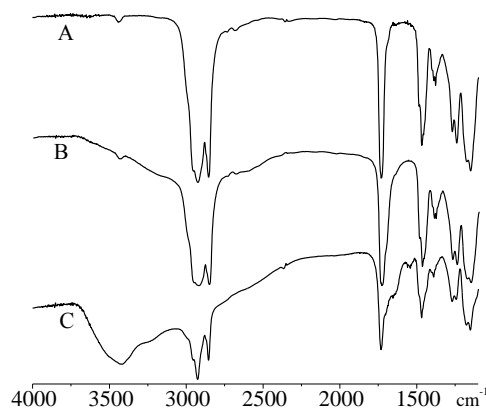


3.18 pav.  $P(LMA)_{60}\text{-}b\text{-}P(MAR)_{107}$  (A) ir  $P(LMA)_{260}\text{-}b\text{-}P(MAR)_{620}$  (B) MSC eliucijos kreivės, gautos lūžio rodiklio (—) ir šviesos sklaidos (---) jutiklių pagalba. Anijoninių kopolimerų MSC užrašytos THF, prieš tai MAR grandis pavertus MMA grandimis kopolimerus metilinant

MAR polimerizaciją vykdant nuo makroGPA  $P(LMA)_{260}$ , gautų kopolimerų molekulinės masės, nustatytos MSC ir potenciometrinio titravimo metodais, smarkiai skiriasi.  $P(MAR)_z$  bloko polimerizacijos laipsnis yra didesnis, negu teoriškai apskaičiuotas (3.6 lentelė, 7 eilutė:  $PL_{\text{teor.}} = 40$ ; 8 eilutė:  $PL_{\text{teor.}} = 428$ ). Lūžio rodiklio jutiklio atsakas  $P(LMA)_{260}\text{-}b\text{-}P(MAR)_{150}$  MSC chromatogramoje yra bimodalinis (3.18 pav. B). Didesnio eliucijos tūrio (apie 15,6 ml) smailė priskiriama  $P(MAR)$  homopolimero (jo metilintam dariniui –  $P(MMA)$ ). Molekulinių masių pasiskirstymo kreivėje, kuri gauta naudojant šviesos sklaidos (LS) jutiklį, irgi yra nedidelis petys. Žinoma, kad lūžio rodiklio parodymai proporcingi medžiagos koncentracijai, tuo tarpu šviesos sklaidos jutiklio – jos molekulinei masei. Tai reiškia, kad mažos molekulinės masės komponentai šviesos sklaidos jutiklio kreivėse gali būti neregistruojami, ir atvirkščiai – didelės molekulinės masės komponentai matomi, net jei jų koncentracija maža. Mažesnio eliucijos tūrio (apie 15,5 ml) smailė priskiriama kopolimerui  $P(LMA)_{260}\text{-}b\text{-}P(MAR)_{620}$ . Yra žinoma [63], kad blokinių kopolimerų polidispersiškumo rodiklio vertės padidėja, jeigu arba

pirmasis blokas (makroGPA), arba antrasis blokas yra ilgi. Šio reiškinio priežastis nėra iki galo aiški; paprastai tai siejama su padidėjusia polimerizacijos terpės klampa.

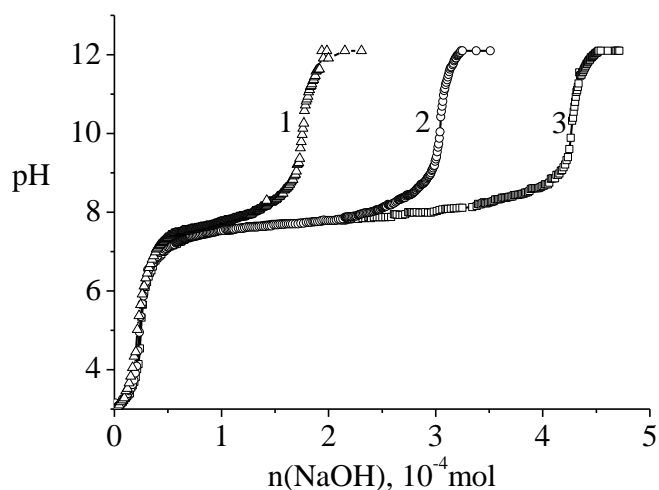
Kopolimerų  $M_n$  vertės apskaičiuotos iš MSC elucijos kreivių, o taip pat iš kopolimerų sudėties, nustatytos pagal karboksigrupių kiekį. Sintetinant nuo trumpo makroGPA  $P(LMA)_{60}$ , abiem metodais nustatyta blokinių kopolimerų molekulinė masė mažai skiriasi (3.6 lentelė). Didinant MAR kiekį polimerizacijos mišinyje, jo kiekis kopolimere didėja. Kaip matyti iš polidispersiškumo rodiklio, esant dideliame monomero ir iniciatoriaus santykiui ( $[MAR]_0/[AIBN]_0 = 600$ ), polimerizacija nevaldoma, be to, susidarė trumpesnis  $P(MAR)_y$  blokas, negu numatyta. Sintetinant nuo ilgo makroGPA  $P(LMA)_{260}$ , blokinių kopolimerų molekulinė masė, nustatyta abiem metodais, nesutampa, be to, MSC nustatyta molekulinė masė yra akivaizdžiai netiksli, kadangi ji yra mažesnė negu naudoto  $P(LMA)_{260}$  molekulinė masė. Netikslios analizės naudojant MSC priežastys gali būti kelios: a) ne visos karboksigrupės buvo metilintos; b) dalis kopolimero turėjo tinklinę struktūrą ir buvo sulaikyta prieškolonėje, ir pan.



3.19 pav. FT-IR spektrų fragmentas: A –  $P(LMA)_{122}$ ; B –  $P(LMA)_{122}$  po MAR RAFT polimerizacijos; C –  $P(LMA)_{60}$ -b- $P(MAR)_{107}$

Siekiant nustatyti kopolimero sudėtį ir apskaičiuoti antrojo bloko molekulinę masę, buvo atliktas anijoninių blokinių kopolimerų  $P(LMA)_x$ -b- $P(MAR)_z$  potenciometrinis titravimas (3.19 pav.). Titravimo kreivėse stebimi du ekvivalentiniai taškai. Pirmasis ekvivalentinis taškas (ties pH 5) rodo HCl, kurios buvo pridėta į kopolimero tirpalą siekiant užtikrinti pilną karboksigrupių

protonizavimą. Antrajame ekvivalentiniame taške (ties pH 10) neutralizuojamos karboksigrupės metakrilo rūgšties grandyse. Tarpės pH vertėms esant žemiau 5, kopolimerai išsėdavo; esant aukštesnėms pH vertėms, kopolimerai tirpo vandens ir THF mišinyje (70/30, v/v). Kadangi organinio tirpiklio dalis tirpiklių mišinyje yra didelė, tai pH vertės yra tariamosios, o apskaičiuotos savitosios rūgštinės jonizacijos konstantos yra vadinamos „plaukiančiomis“ [183].



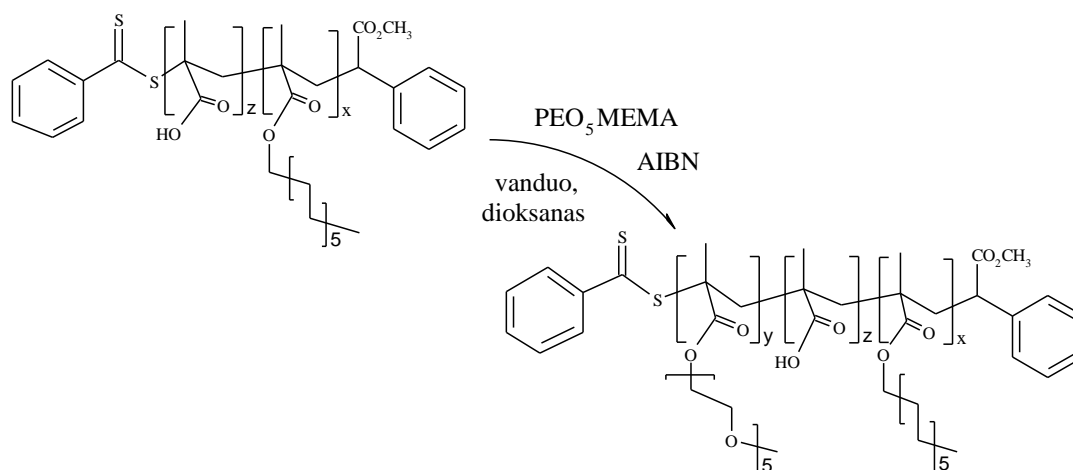
3.20 pav.  $P(LMA)_{122}\text{-}b\text{-}P(MAR)_{57}$  (1),  $P(LMA)_{60}\text{-}b\text{-}P(MAR)_{107}$  (2) ir  $P(LMA)_{60}\text{-}b\text{-}P(MAR)_{151}$  (3) potenciometrinio titravimo kreivės

Anijoninių blokinių kopolimerų savybės, lyginant su pradiniais hidrofobiniais makroGPA, yra skirtingos: jie netirpsta nei  $\text{CHCl}_3$ , nei DMSO, tačiau sudaro opalescuojančius tirpalus THF-vandens, dioksano-vandens arba DMSO-vandens mišiniuose. Anijoniniai amfifiliniai blokiniai kopolimerai  $P(LMA)_x\text{-}b\text{-}P(MAR)_z$  gauti, kai  $[P(LMA)_x]_0/[AIBN]_0$  molinis santykis 2 arba 3. Šį santykį padidinus iki 10, blokiniai kopolimerai nesusidaro. Blokinių kopolimerų struktūra patvirtinta FT-IR spektrų duomenimis, sudėtis nustatyta potenciometrinio titravimo metodu, o molekulinė masė – MSC. Šie kopolimerai vandenyje sudaro mices.

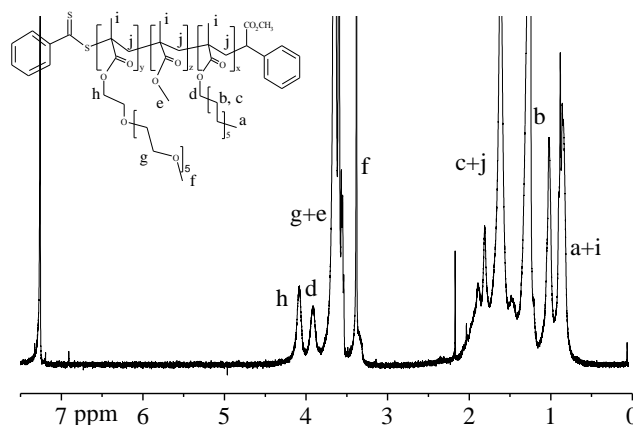
#### 3.2.4. Blokiniai terpolimerai $P(LMA)_{60}\text{-}b\text{-}P(MAR)_{113}\text{-}b\text{-}P(PEO_5\text{MEMA})_y$

Blokinis kopolimeras  $P(LMA)_{60}\text{-}b\text{-}P(MAR)_{113}$ , kurio polidispersiškumo rodiklis mažiausias ( $M_w/M_n = 1,10$ ), panaudotas kaip RAFT makroGPA

triblokinių kopolimerų sintezei, vykdant PEO<sub>5</sub>MEMA RAFT polimerizaciją (3.5 schema). Kaip ir kitiems anijoniniams kopolimerams, prieš nustatant triblokinių kopolimerų molekulinę masę MSC metodu, jų karboksigrupės buvo metilinamos [34]. Nustačius rūgštinių grupių kiekį bei užrašius metilintų blokinių terpolimerų <sup>1</sup>H BMR spektrus CDCl<sub>3</sub>, apskaičiuota jų sudėtis.



3.5 Schema. Blokinių terpolimerų  $P(LMA)_{60}$ - $b$ - $P(MAR)_{113}$ - $b$ - $P(PEO_5MEMA)_y$  sintezė



3.21 pav. Blokinio terpolimero  $P(LMA)_{60}$ - $b$ - $P(MAR)_{113}$ - $b$ - $P(PEO_5MEMA)_{84}$  <sup>1</sup>H BMR spektras

Blokinių terpolimerų susidarymą patvirtino <sup>1</sup>H BMR spektrai (3.21 pav.) – juose atsirado stiprus multiplietinis signalas ties 3,5-3,8 ppm, priskiriamas oksietilengrupėms, esančioms PEO grandinėje, ir signalas ties 3,4 ppm, priskiriamas PEO grandinės gale esančiai metoksigrūpei. Signalai ties 4,1 ppm

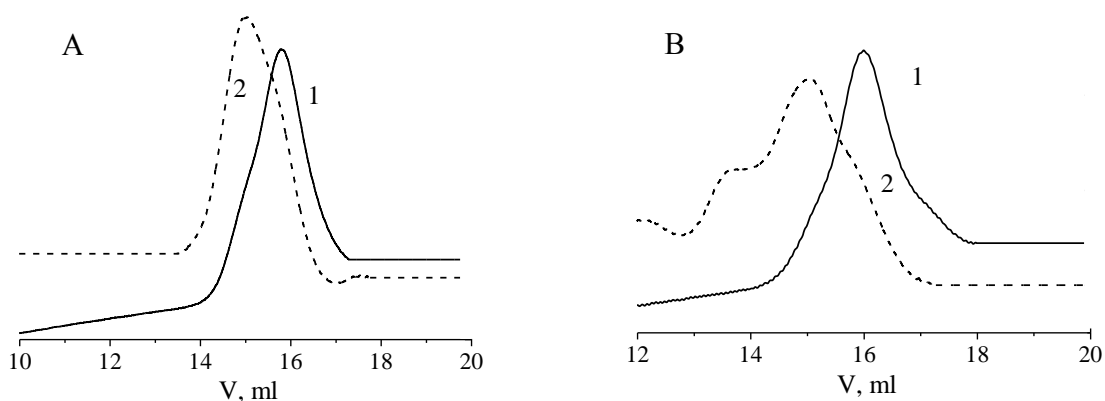
ir 3,9 ppm priklauso šalia esterinio deguonies atomo esančioms metilengrupėms atitinkamai PEOMEMA ir LMA grandyse. Palyginus signalų ties 4,1 ppm ir 3,9 ppm intensyvumus bei nustatius karboksigrupių kiekį, buvo apskaičiuota blokinių terpolimerų sudėtis.

3.7 lentelė. Blokinių terpolimerų  $P(LMA)_{60-b}-P(MAR)_{113-b}-P(PEO_5MEMA)_y$  sintezės ir tyrimo rezultatai.  $[PEO_5MEMA] = 20 \%$ ,  $T = 80^\circ C$ , 6 val

[PEO <sub>5</sub> MEMA] <sub>0</sub> / [AIBN] <sub>0</sub>	[P(LMA) <sub>60-b</sub> -P(MAR) <sub>113</sub> ] <sub>0</sub> / [AIBN] <sub>0</sub>	[AIBN] <sub>0</sub> 10 <sup>6</sup> , mol	q, mol%	M <sub>n</sub> · 10 <sup>-3</sup>		M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Pavadinimas
				MSC	PT*		
1 400	2	9,1	47	47	39	1,9	P(LMA) <sub>60-b</sub> -P(MAR) <sub>113-b</sub> -P(PEO <sub>5</sub> MEMA) <sub>84</sub>
2 400	1,5	9,1	62	55	67	2,4	P(LMA) <sub>60-b</sub> -P(MAR) <sub>113-b</sub> -PEO <sub>5</sub> MEMA) <sub>140</sub>

\* PT – potenciometrinio titravimo duomenys

Kaip matyti iš MSC eliuacijos kreivių (3.22 pav.), ilgėjant P(PEO<sub>5</sub>MEMA)<sub>y</sub> blokui, terpolimero molekulinį masių pasiskirstymas lieka unimodalinis, o M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> pasiekia vertes, būdingas įprastinės radikalinės polimerizacijos būdu gautiems polimerams (3.7 lentelė). Iš šių duomenų galima spręsti, kad dalis makroGPA P(LMA)<sub>60-b</sub>-P(MAR)<sub>113</sub> buvo negyvybinga. Šviesos sklaidos jutiklis rodo bimodalinį molekulinį masių pasiskirstymą (3.22 (B) pav., 2 kreivė). Mažesnio eliuavimo tūrio (13,5 ml) (didesnės molekulinės masės frakcijos) smailę, gal būt, galima priskirti makromolekulių agregatams, kurie gali susidaryti dėl hidrofobinių sąveikų. Šviesos sklaidos bei lūžio rodiklio jutiklių atsako skirtumai aptarti anksčiau 3.2.2. skyriuje.



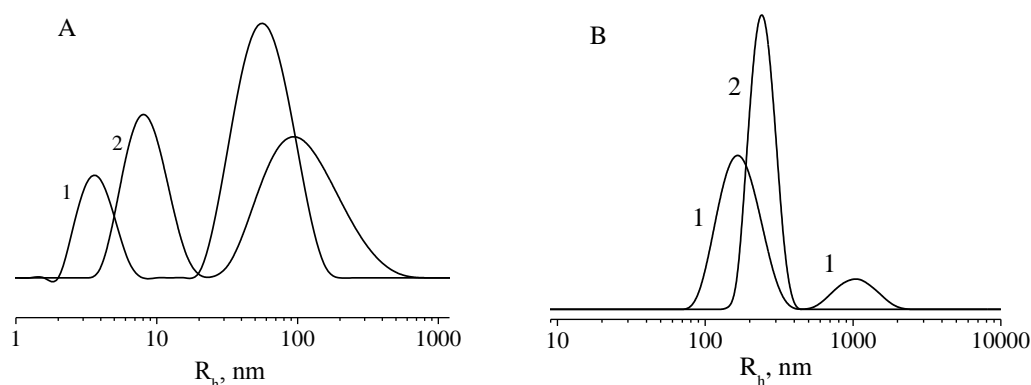
3.22 pav.  $P(LMA)_{60}$ - $b$ - $P(MAR)_{113}$ - $b$ - $P(PEO_5MEMA)_{84}$  (A) ir  $P(LMA)_{60}$ - $b$ - $P(MAR)_{113}$ - $b$ - $P(PEO_5MEMA)_{140}$  (B) MSC eliucijos kreivės, gautos lūžio rodiklio (—) ir šviesos sklaidos (---) jutiklių pagalba

Apibendrinant galima konstatuoti, kad vykdant RAFT polimerizaciją pavyko gauti blokinius terpolimerus, kuriuose trečiajame bloke yra 84 ir 140 PEO<sub>5</sub>MEMA grandžių (3.7 lentelė). Šie terpolimerai yra unikalūs tuo, kad juose esantys blokai labai skirtingi: pirmasis – hidrofobinis, antrasis – anijoninis, trečiasis –hidrofilinio šepečio struktūros.

### 3.2.5. Amfifilinių kopolimerų agregacija tirpaluose

Makromolekulių agregatų morfologija gali būti įvairi. Ji priklauso nuo blokinių kopolimerų struktūros, dydžio, lankstumo, pasirinkto tirpiklio, tirpalų paruošimo būdo. Yra žinoma [184, 185], kad, didinant hidrofilinį bloką, galima stebėti agregatų morfologijos kitimą iš sferų į cilindrus, iš cilindrų į vezikules ir t.t. Šepetinių blokinių kopolimerų agregatų tyrimo dinaminės (DLS) ir statinės (SLS) šviesos sklaidos metodais rezultatai pateikti 3.8 lentelėje.  $P(LMA)_{60}$ - $b$ - $P(PEO_5MEMA)_{67}$  ir  $P(LMA)_{260}$ - $b$ - $P(PEO_5MEMA)_{77}$  kopolimerų tirpalai THF yra skaidrūs, t.y., galima manyti, kad šiame tirpiklyje kopolimerai yra pilnai ištirpę. Deja, taip nėra. DLS metodu buvo nustatyta, kad hidrodinaminių spindulių  $R_h$  pasiskirstymo funkcija yra bimodalinė (3.23 pav., A). Iš vidutinių  $R_h$  verčių galima spręsti, kad mažesnių matmenų ( $R_h = 4-8$  nm) dalelės yra makromolekulės, o didesnių ( $R_h = 50-125$  nm) – jų agregatai.

Bimodalinis  $R_h$  pasiskirstymas būdingas ir tų pačių kopolimerų tirpalams vandenyje, tik čia agregatų matmenys jau žymiai didesni, be to, nelieka atskirų (neagreguotų) makromolekulių (3.8 lentelė). Matomai, vandenyje susidaro micelių tipo agregatai, kurių vidinę dalį (branduolį) sudaro  $P(LMA)_x$  grandinės, o išorinį sluoksnį –  $P(PEO_5MEMA)_y$  grandinės. THF yra geras (ar patenkinamas) tirpiklis ir  $P(PEO_5MEMA)_y$ , ir  $P(LMA)_x$  alifatinei grandinei, todėl šiame tirpiklyje makromolekulės agreguojasi silpniau, abiejų blokų domenai gali būti šalia, sudarydami kompaktiškesnes struktūras.



3.23 pav. Blokinių kopolimerų  $P(LMA)_{60}\text{-}b\text{-}P(PEO_5MEMA)_{67}$  (1) ir  $P(LMA)_{260}\text{-}b\text{-}P(PEO_5MEMA)_{77}$  (2) (A) bei  $P(LMA)_{260}\text{-}b\text{-}P(MAR)_{63}$  (1) ir  $P(LMA)_{60}\text{-}b\text{-}P(MAR)_{113}$  (2) THF tirpale (B) hidrodinaminių spindulių  $R_h$  pasiskirstymo kreivės

Yra žinoma [186, 187], kad blokkopolimerų micelių matmenys atspindi makromolekulių matmenis. Panaši tendencija stebima ir tiriant amfifilinius blokinius kopolimerus: kuo didesnis  $P(LMA)_x$  blokas, tuo agregatų  $R_h$  vandenyje didesnis. SLS metodu nustatyta kopolimerų  $P(LMA)_{60}\text{-}b\text{-}P(PEO_5MEMA)_{67}$  ir  $P(LMA)_{260}\text{-}b\text{-}P(PEO_5MEMA)_{77}$  (ar jų agregatų) molekulinė masė. THF tirpaluose abiejų kopolimerų  $M_w \sim 10^5$  g/mol, o vandeniniuose tirpaluose  $\sim 10^7$  g/mol. Šie duomenys rodo, kad agregatus vandenyje gali sudaryti 100-250 makromolekulių. THF tirpale agregatus sudaro tik maža dalis makromolekulių, todėl apie agregacijos laipsnį spręsti sunkiau.



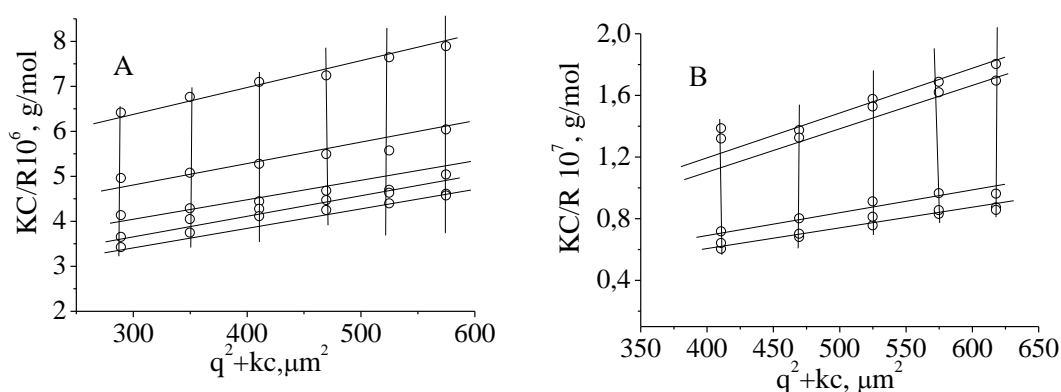
3.8 lentelė. Šepetinių kopolimerų DLS ir SLS tyrimo rezultatai

Kopolimero pavadinimas	Vandenyje*				THF			
	R <sub>h</sub> , nm	R <sub>g</sub> , nm	A <sub>2</sub> ·10 <sup>7</sup> , mol·l <sup>-2</sup> ·g <sup>-2</sup>	R <sub>g</sub> /R <sub>h</sub> **	R <sub>h</sub> , nm	A <sub>2</sub> ·10 <sup>7</sup> , mol·l <sup>-2</sup> ·g <sup>-2</sup>	R <sub>g</sub> , nm	R <sub>g</sub> /R <sub>h</sub> **
P(LMA) <sub>60</sub> -b-P(PEO <sub>5</sub> MEMA) <sub>67</sub>	50 ir 120	55	3·10 <sup>-4</sup>	0,46	4 ir 50	1,91	70	1,4
P(LMA) <sub>260</sub> -b-P(PEO <sub>5</sub> MEMA) <sub>77</sub>	60 ir 151	150	0,127	0,99	8 ir 125	0,29	53	1,1
P(LMA) <sub>60</sub> -b-P(MAR) <sub>113</sub>	31 ir 80	90	0,003	1,12	255	-	-	-
P(LMA) <sub>260</sub> -b-P(MAR) <sub>63</sub>	39 ir 112	126	0,062	1,12	255 ir 960	-	-	-
P(LMA) <sub>260</sub> -b-P(MAR) <sub>620</sub>	32 ir 112	107	0,029	0,95	255 ir 955	-	-	-

\* tirpinama THF ir vandens mišinyje (70/30, v/v) ir dializuojama vandenyje 3 dienas

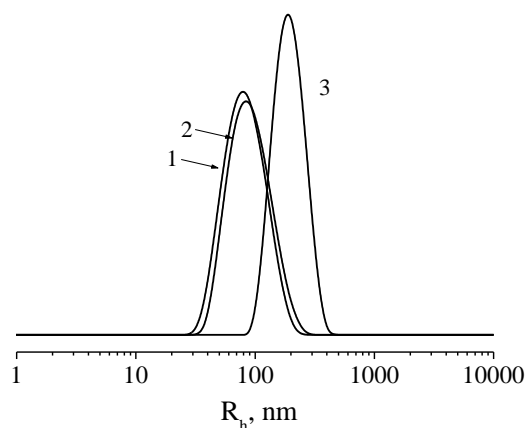
\*\* skaičiavimams naudotas didesnis R<sub>h</sub>

Kopolimerų P(LMA)<sub>x</sub>-b-P(PEO<sub>5</sub>MEMA)<sub>y</sub> tirpalų tiek THF, tiek ir vandenyje antrųjų virialinių koeficientų A<sub>2</sub> vertės yra labai mažos (atitinkamai 10<sup>-7</sup> mol·l·g<sup>-2</sup> ir 10<sup>-10</sup> mol·l·g<sup>-2</sup> eilės). Didelės agregatų R<sub>h</sub> vertės ir mažos tirpalų A<sub>2</sub> vertės rodo, kad tirpiklis mažai sąveikauja su kopolimerų segmentais, t.y., jis neprasiskverbia į micelės branduolio vidų. Tai ypač būdinga vandeniniams šių kopolimerų tirpalams.



3.24 pav. P(LMA)<sub>260</sub>-b-P(PEO<sub>5</sub>MEMA)<sub>77</sub> kopolimero Zimm diagramos THF (A) ir vandenyje (B)

SLS metodu nustatytas makromolekulių sukimo spindulys  $R_g$ , kuris nusako matematiškai aprašomus makromolekulių matmenis. Iš  $R_g/R_h$  santykio galima spręsti apie agregatų morfologiją [188]. Santykis  $R_g/R_h < 1$  būdingas sferiniams agregatams,  $R_g/R_h > 1$  – elipsoidiniams,  $R_g/R_h > 2$  – lazdelės formos. Kaip matyti iš 3.8 lentelės, susintetintų kopolimerų agregatai vandenyje turėtų būti sferinės formos, o THF – elipsoidiniai. Apie agregatų morfologiją galima spręsti ir iš Zimm diagramų, sudarytų pagal SLS rezultatus: jei  $Kc/R(\Theta)$  priklausomybė nuo  $c$  Zimm diagramoje (kai  $\Theta = 0$ ) išlinksta į viršų, galima tikėtis, kad tirpale yra sferiniai agregatai, jei į apačią – lazdelės formos agregatai, o jei priklausomybė tiesinė – elipsoidiniai agregatai [189]. Kaip matyti iš Zimm diagramos, vandeniniame  $P(LMA)_{260}$ - $b$ - $P(PEO_5MEMA)_{77}$  kopolimero tirpale agregatai turėtų būti elipsoidiniai (3.24 pav. B). Taigi, du nepriklausomai tyrimai ( $R_g/R_h$  ir Zimm diagramos) vienareikšmiškai patvirtina susintetintų kopolimerų agregatų morfologiją tirpaluose.



3.25 pav.  $P(LMA)_{60}$ - $b$ - $P(MAR)_{113}$  hidrodinaminių spindulių pasiskirstymo kreivės THF. Kopolimero koncentracija  $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  (1),  $1,93 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  (2) ir  $4,44 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  (3)

Blokiniai kopolimerai  $P(LMA)_x$ - $b$ - $P(MAR)_z$  vandenyje sudaro agregatus, kurių branduolyje yra  $P(LMA)_x$ ; šių kopolimerų agregatai THF yra atvirkštiniai, t.y. jų branduolyje yra  $P(MAR)_z$  grandinės. Kopolimero  $P(LMA)_{60}$ - $b$ - $P(MAR)_{113}$  agregatų hidrodinaminių spindulių pasiskirstymas THF yra unimodalinis, vandeninėje terpėje – bimodalinis (3.23 pav., B).

Agregatų matmenys didėja, didinant kopolimero koncentraciją THF (3.25 pav.); galima manyti, kad kartu kinta ir agregatų morfologija. Įdomu, kad kai hidrofobinis blokas didelis ( $P(LMA)_{260}$ ),  $P(LMA)_x-b-P(MAR)_z$  kopolimerų matmenys tiek vandenyje, tiek THF nepriklauso nuo  $P(MAR)_z$  bloko dydžio (3.8 lentelė).

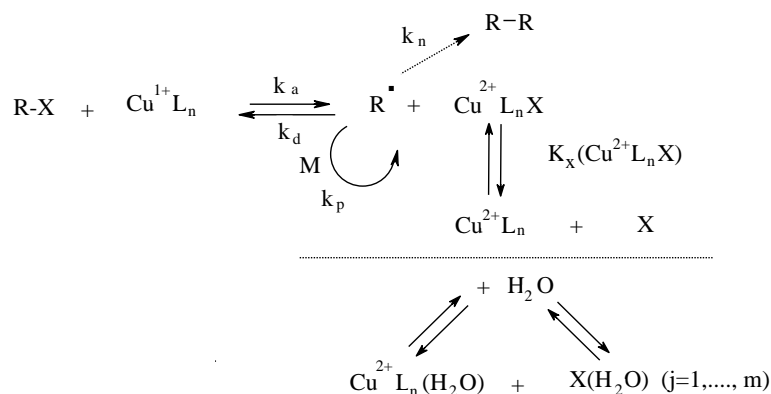
### 3.3. KATIJONINIŲ KOPOLIMERŲ SINTEZĖ ATRP METODU

Vandenyje tirpių katijoninių polimerų savybės taip pat priklauso ir nuo teigiamo krūvio išsidėstymo išilgai pagrindinės makromolekulės grandinės. Jas lemia ne tik elektrostatinės jėgos, bet ir makromolekulės liaunumas, vandeniliniai ryšiai, hidrofobinės sąveikos. Vykstant sąveikai tarp teigiamą krūvį turinčių makromolekulių ir priešingai įkrautų mažamolekulių junginių (koloidinių dalelių paviršių), galima gauti naujas medžiagas, modifikuoti paviršius ir pan.

#### 3.3.1. *PEO-b-P(METAC)<sub>x</sub> kopolimerų sintezė*

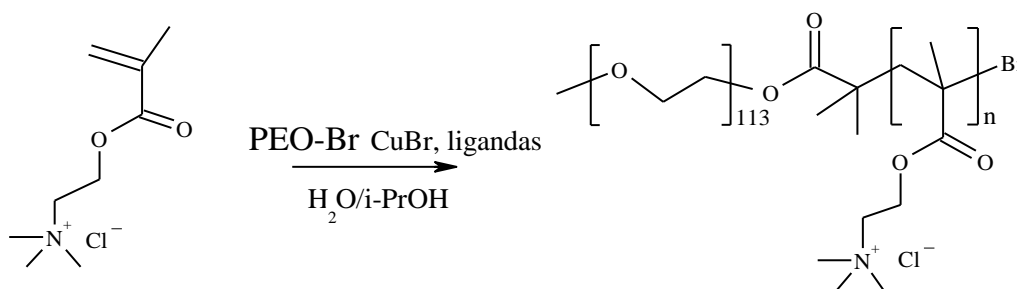
ATRP vandenyje yra sudėtingesnis procesas, negu ATRP organinėje terpėje [190]. Vandens molekulės pakeičia vario komplekso koordinaciją, divalenčio vario komplekse užimdamos halogenidinių ligandų vietą (3.9 schema). Vienvalenčio vario kompleksas vandenyje linkęs disproporcionuoti į  $Cu^{2+}$  ir  $Cu^0$  [191, 192]. Siekiant pagerinti ATRP gyvybingumą vandeninėse terpėse, naudojami tokie būdai: 1) padidinama  $Cu^{2+}$  druskų koncentracija, tokiu būdu padidinant deaktyvacijos greičio konstantą; 2) dedama halogeno anijoną turinčių druskų – tetrabutilamonio bromido (chlorido) [73] ar natrio chlorido [73, 193], slopinančių vario komplekso hidrolizę; 3) naudojamas organinis kofirpiklis, sumažinantis aktyvacijos greičio konstantą.

Izopropanolis yra labai tinkamas tirpiklis katijoninių esterinių monomerų polimerizacijai, nes jame, priešingai nei metanolyje, nevyksta tokių monomerų alkoholizė [85, 194]. Didelę įtaką ATRP daro ir ligando prigimtis, nes vario komplekso efektyvumas priklauso nuo jo oksidacijos-redukcijos potencialo [72].



### 3.9 Schema. Galimos šalutinės vario komplekso reakcijos vandenyje [73]

Siekiant gauti ATRP makroiniciatorių, santykinai didelės molekulinės masės polietilenoksido monometileris ( $M_n$  5000, PL 113) buvo acilinamas 2-bromizobutirilbromidu. Naudojant šį makroiniciatorių, buvo susintetinti PEO ir P(METAC) $_x$  blokiniai kopolimerai: METAC polimerizuojamas ATRP metodu izopropanolio (*i*-PrOH) ir vandens mišinyje (50/50, %) kambario temperatūroje, [METAC] $_0$ /[PEO-Br] $_0$  santykiui esant 6,6, 30 ir 150 (3.7 schema, 3.26 pav., 3.9 lentelė).

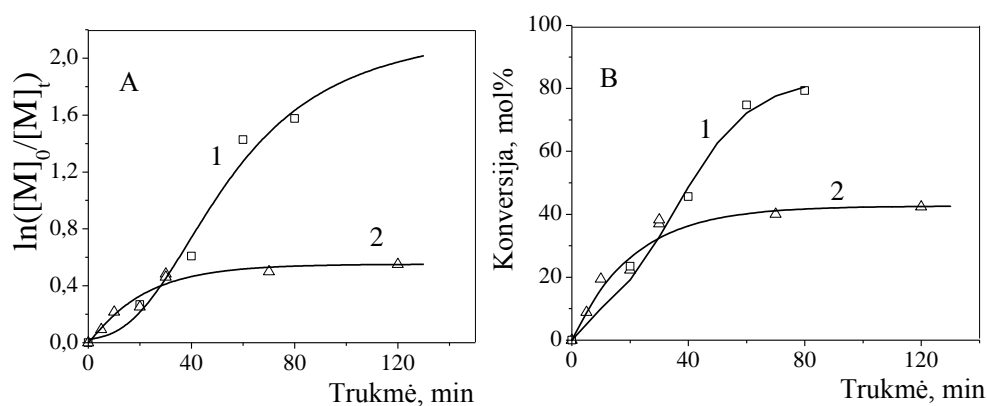


### 3.7 schema. METAC ATRP nuo PEO-Br makroiniciatoriaus

METAC eikvojimasis polimerizacijos metu buvo nustatomas  $^1\text{H}$  BMR spektroskopijos metodu, lyginant METAC metakriloilgrupės protonų signalų ties 5,44 arba 5,88 ppm ir to paties monomero trimetilamonio grupės protonų signalo ties 3,00 ppm intensyvumus.

Kaip matyti iš 3.26 pav., didžiausia METAC konversija pasiekama naudojant CuBr-Bpy katalizatorių. Yra žinoma [6], kad Bpy naudoti ATRP polimerizacijoje trukdo mažas jo kompleksų tirpumas vandenyje. Ši problema sumažinama, į reakcijos mišinį įpylus *i*-PrOH. Kaip matyti iš 3.26 pav., iki 70-

80 mol% monomero konversijos METAC eikvojimāsi polimerizacijos metu galima aprašyti pseudopirmojo laipsnio kinetine lygtimi. Ligandu naudojant Me<sub>6</sub>TREN, METAC polimerizacija nevaldoma (3.26 pav., 2 kreivė). Mažesnis polimerizacijos gyvybingumas naudojant šį ligandą aiškinamas didele vario jonų disproporcionavimo reakcijų tikimybe [195], nors PEO-(METAC)<sub>9</sub> eliucijos kreivė yra unimodalinė (3.28 pav).

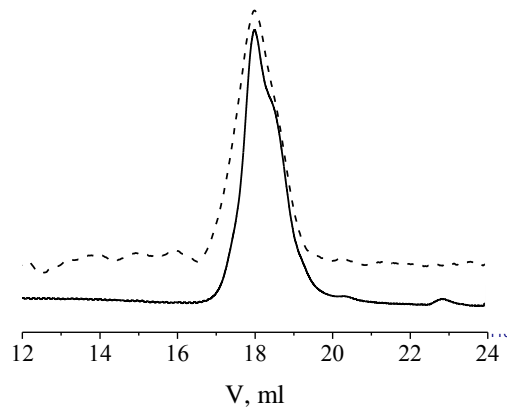


3.26 pav. METAC ATRP kinetinės kreivės pusiauologaritminėse koordinatėse (A) bei konversijos (B) priklausomybė nuo polimerizacijos trukmės. Ligandas Bpy (1) arba Me<sub>6</sub>TREN (2), [METAC]<sub>0</sub> = 0,11 mol/l, [METAC]<sub>0</sub>/[PEO-Br]<sub>0</sub> = 30, [Bpy]<sub>0</sub>/[PEO-Br]<sub>0</sub> = 2; [CuBr]<sub>0</sub>/[PEO-Br]<sub>0</sub> = 1

3.9 lentelė. PEO-*b*-P(METAC)<sub>x</sub> kopolimerų sintezės ir tyrimo rezultatai. [CuBr]<sub>0</sub>/[PEO-Br]<sub>0</sub> = 1, [METAC]<sub>0</sub> = 0,50 mol/l

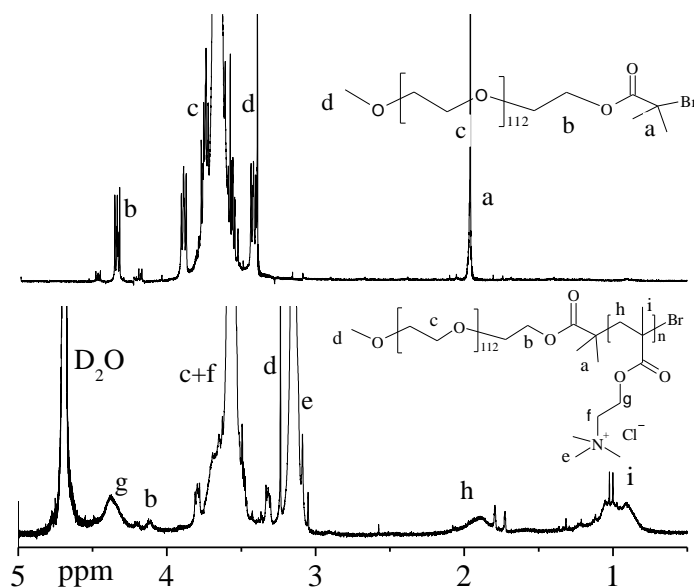
Pavadinimas	[M]: [PEO-Br]	*L, [L]:[I]	Išeiiga %	METAC mol%	M <sub>n</sub> ·10 <sup>-3</sup>		M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
					BMR	MSC	
PEO-(METAC) <sub>5</sub>	6,6	1, 2	93	83	6,2	-	-
PEO-(METAC) <sub>2</sub>	6,6	2, 1	85	67	5,6	8,5	1,13
PEO-(METAC) <sub>20</sub>	30	1, 2	80	95	9,3	-	-
PEO-(METAC) <sub>9</sub>	30	2, 1	61	89	6,9	10,2	1,18
PEO-(METAC) <sub>125</sub>	150	1, 2	83	99	31	-	-
PEO-(METAC) <sub>33</sub>	150	2, 1	52	98	16	-	-

\*L: 1 – Bpy; 2 – Me<sub>6</sub>TREN



3.27 pav. PEO-P(METAC)<sub>9</sub> MSC eliucijos kreivės, gautos lūžio rodiklio (—) ir šviesos sklaidos (---) jutiklių pagalba

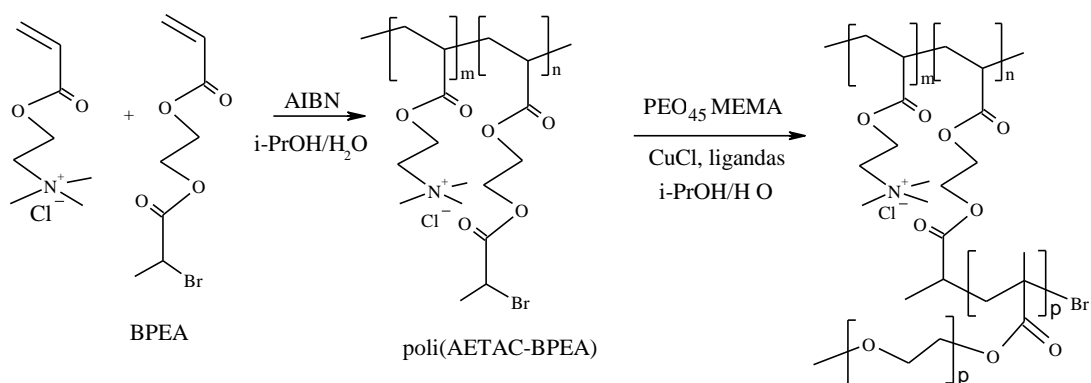
PEO-*b*-P(METAC)<sub>x</sub> blokinių kopolimerų susidarymą patvirtino <sup>1</sup>H BMR spektrai (3.29 pav.) – juose atsirado stiprus signalas ties 3,15 ppm, priskiriamas trimetilamonio grupėms METAC grandyse, ir signalas ties 4,4 ppm, priskiriamas METAC metilengrupėms šalia esterinio deguonies atomo. Signalų ties 3,15 ppm (METAC trimetilamonio grupės) ir 3,25 ppm (PEO metoksigrupės) intensyvumų palyginimas leido apskaičiuoti blokinių kopolimerų sudėtį.



3.28 pav. PEO-Br makroiniciatoriaus CDCl<sub>3</sub> (viršuje) ir PEO-(METAC)<sub>53</sub> D<sub>2</sub>O (apačioje) <sup>1</sup>H BMR spektrai

### 3.3.2. Katijoninių „šepėčiai ant šepėčių“ struktūros kopolimerų sintezė

Katijoniniai „šepėčiai ant šepėčių“ struktūros kopolimerai buvo susintetinti per dvi stadijas: pirmojoje stadijoje susintetintas makroiniciatorius ATRP polimerizacijai, o antrojoje nuo šio makroiniciatoriaus vykdyta PEO<sub>45</sub>MEMA polimerizacija. Makroiniciatorius, turintis labilų bromo atomą, gautas kopolimerizuojant 2-(2-brompropioniloksi)etilakrilatą (BPEA) ir *N*-[2-(akriiloiloksi)etil]-*N,N,N*-trimetilamonio chloridą (AETAC) (3.8 schema).

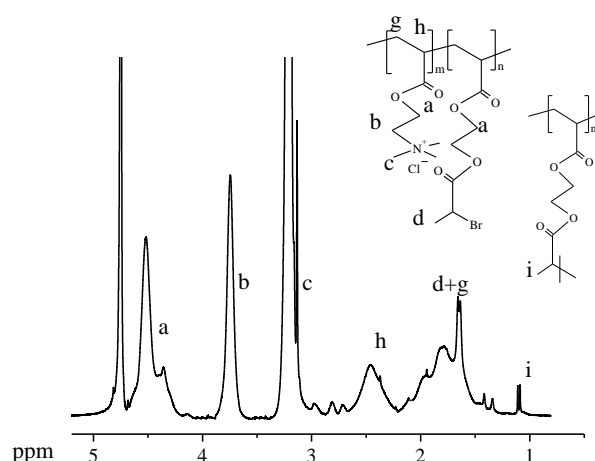


### 3.8 schema. Katijoninių „šepėčiai ant šepėčių“ struktūros kopolimerų sintezė

BPEA ir AETAC buvo kopolimerizuojami vandens ir *i*-PrOH mišinyje. *i*-PrOH atlieka dvejopą vaidmenį: padeda ištirpinti vandenyje netirpstantį BPEA ir, kaip grandinės perdavos agentas, apsaugo labilų bromo atomą nuo grandinės perdavos reakcijų. Kopolimerizuojant BPEA ir AETAC vandenyje, buvo gauti dalinai susiūti kopolimerai. Kopolimerizaciją vykdant praskiestuose tirpaluose, kuriuose yra *i*-PrOH, buvo gauti tirpūs kopolimerai, tačiau molekulinė masė buvo mažesnė [190, 196].

P(AETAC-BPEA) kopolimero <sup>1</sup>H BMR spektras pateiktas 3.29 pav. Šio kopolimero sudėtis buvo apskaičiuota, lyginant signalo ties 3,7 ppm, priskiriamo AETAC trimetilamonio grupės protonams, ir signalo ties 4,2-4,7 ppm, priskiriamo BPEA bei AETAC metilengrupės protonams, integralus. Nustatyta, kad kopolimere yra 14 mol% BPEA grandžių; tai reiškia, kad maždaug kas 6-ta grandis kopolimere gali turėti labilų Br atomą, t.y., būti inicijuojančia vieta PEO<sub>45</sub>MEMA ATRP polimerizacijai.

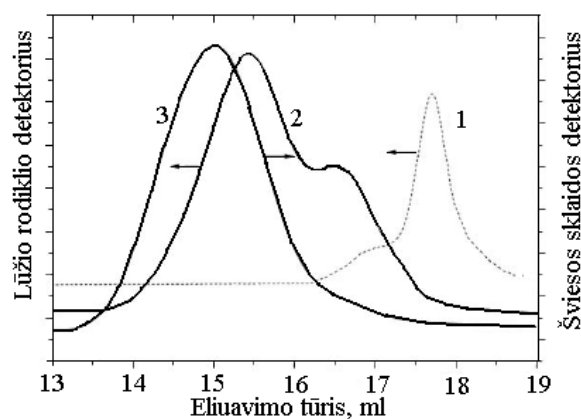
P(AETAC-BPEA) kopolimero  $^1\text{H}$  BMR spektre matomas multipletas ties 1,4-2,1 ppm, priskiriamas akrilato pagrindinės grandinės metileno ir BPEA metil- ir metilengrupių protonams ( $\text{H}_d$ ,  $\text{H}_g$ ) (3.29 pav.). Dubletas ties 1,6 ppm rodo, kad metilgrupės kaimynystėje yra labilus bromo atomas, galintis inicijuoti ATRP polimerizaciją. Silpnas protonų signalas ties 1,1 ppm priskiriamas metilgrupėms, kurios yra šalia anglies-anglies grandinės ( $\text{H}_i$ ). Šis signalas rodo, kad dalies Br atomų buvo netekta, vykstant pašalinėms reakcijoms, pvz., vykstant grandinės perdavos reakcijoms į monomerą ar polimerą. Iš esmės, šis signalas patvirtina, kad kopolimerizacijos metu vyko ir pašalinės reakcijos, dėl kurių buvo gautas dalinai sutinklintas kopolimeras. Įvertinus signalo ties 1,1 ppm intensyvumą, nustatyta, kad maždaug 1 iš 9 BPEA grandžių kopolimere neturi Br atomo. Jeigu atsišakojimas polimerinėje grandinėje atsiranda kas 9-oje BPEA grandyje, o BPEA grandys sudaro 6-ąją dalį visų grandžių, tai viena atšaka turėtų tecti vidutiniškai 54 pagrindinės grandinės grandims. Vadinasi, makroiniciatorius P(AETAC-BPEA) yra šiek tiek (mažai) šakotas, o inicijuojančių vietų jame yra kiek mažiau negu tikėtasi: 8/9 teoriškai numatyto kiekio, t.y., inicijuojančiomis galima laikyti kas 8-tą makroiniciatoriaus grandį.



3.29 pav. P(AETAC-BPEA) makroiniciatoriaus, kuriame yra 14 mol% BPEA grandžių,  $^1\text{H}$  BMR spektras



P(AETAC-BPEA) kopolimero MSC eliuacijos kreivė turi dvi smailes: didesnės smailės eliuavimo tūris apie 17,7 ml, o mažesnės – 17,0 ml (3.30 pav.). Mažesnio eliuavimo tūrio (didesnės molekulinės masės frakcijos) smaile būtų galima priskirti dalinai šakoto P(AETAC-BPEA) frakcijai, nes molekulinė masė turėtų padidėti dėl grandinės perdavos reakcijų į polimerą ir monomerą. Iš MSC duomenų apskaičiuota, kad makroiniciatoriaus vidutinė skaitinė molekulinė masė lygi  $M_n = 19\,200$ , o masinė –  $M_w = 51\,600$ . Žinant vidutinę skaitinę molekulinę masę ir kopolimero sudėtį, buvo apskaičiuota, kad makroiniciatorių sudaro apie 100 monomerinių grandžių, iš kurių 12 gali inicijuoti PEO<sub>45</sub>MEMA polimerizaciją.

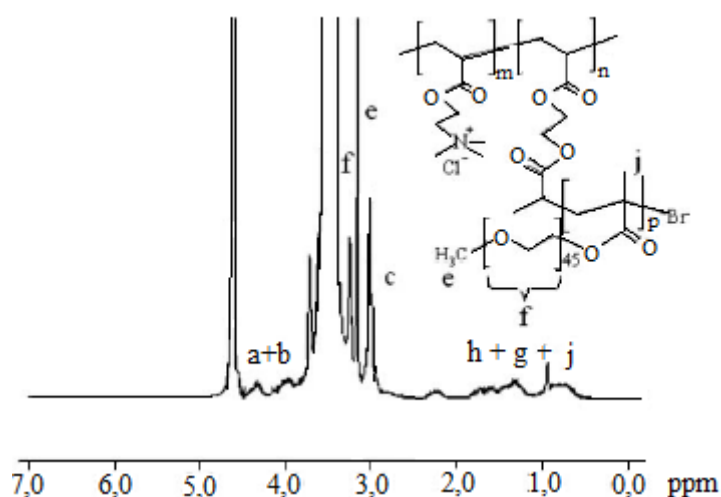


3.30 pav. P(AETAC-BPEA) (1) ir AETAC-27-sk-PEO<sub>45</sub>MEMA (2, 3) MSC eliuacijos kreivės

Vandeninė terpė ATRP polimerizacijai buvo būtina, nes katijoninis makroiniciatorius tirpus tik vandenyje ir alifatiniuose žemesniuosiuose alkoholiuose; vandenyje tirpus ir PEO<sub>45</sub>MEMA, be to, jis parduodamas kaip 50% vandeninis tirpalas. Dėl didelio vandens poliškumo ATRP greitis yra didelis, tačiau yra ir didelė tikimybė nutrūkimo reakcijoms [73]. Papildomų problemų atsiranda, ATRP inicijavimui naudojant makroiniciatorių: kadangi grandinės auga šalia viena kitos, padidėja biradikalinių nutrūkimo reakcijų galimybė, ir dėl to susidaro dalinai tinklinti polimerai. Siekiant sumažinti polimerizacijos greitį ir biradikalinių nutrūkimo reakcijų dalį, ATRP buvo vykdoma vandens – *i*-PrOH mišiniuose (67/33, %).

Atliekant tyrimus, buvo išbandyti 3 ligandai – komerciniai HMTETA ir bipyridino (Bpy) bei mūsų susintetintas Me<sub>6</sub>TREN. Pagal tai, kaip gerėja vario komplekso redukcinės savybės, ligandus galima išdėstyti į eilę: Me<sub>6</sub>TREN < Bpy < HMTETA [72]. Didžiausio polimerizacijos greičio galima tikėtis, naudojant HMTETA, todėl polimerizacija su juo buvo vykdyta kambario temperatūroje. Bpy yra geras ligandas organinėje terpėje; vandenyje jis tirpsta sunkiai, tačiau vandens – *i*-PrOH mišiniuose tirpumo problemų nelieka.

Katalizatorius CuCl buvo pasirinktas, remiantis prielaida [68, 197], kad halogeno anijonų Br<sup>-</sup> ir Cl<sup>-</sup> kaita padidina inicijavimo greitį, aktyvacijos greičio konstantai liekant nepakitusiai (arba mažėjant), todėl pasiekiamas geresnis polimerizacijos valdymas.



3.31 pav. AETAC-17-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) <sup>1</sup>H BMR spektras

Kaip matyti iš 3.10 lentelėje pateiktų duomenų, skiepytųjų kopolimerų išeiga buvo gera, išskyrus AETAC-50-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA), kur, matomai, reakcijos trukmė buvo nepakankama. Akivaizdu, kad, ligandų naudojant Bpy, ATRP yra lėta, tačiau gerai valdoma, todėl skiepytieji kopolimerai turi laukiamą grandžių skaičių (žr. AETAC-27-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA), lyginti [M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub> ir PL). Panašūs rezultatai gauti, ligandų naudojant HMTETA: ir šiuo atveju skiepytųjų PL gerai sutampa su moliniu PEO<sub>45</sub>MEMA ir makroiniciatoriaus inicijuojančių vietų santykiu. Be to, HMTETA turi privalumų, nes ATRP reakcija greitai vyksta ir kambario temperatūroje. Vario kompleksai su

Me<sub>6</sub>TREN turi prasčiausias redukcines savybes, todėl polimerizacija, naudojant šį ligandą, buvo vykdoma 40°C temperatūroje. PEO<sub>45</sub>MEMA skiepijimas naudojant šį ligandą buvo mažiau efektyvus, nes susidariusių šoninių atšakų PL mažesnis, negu numatyta. Polimerizacijos metu reakcijos terpė tapo drumsta ir įgavo rudą atspalvį; tai galima sieti su Cu(I)-Me<sub>6</sub>TREN komplekso disproporcionavimu, kuris vandeninėje terpėje yra gana dažnas [195].

3.10 lentelė. Katijoninių „šepečiai ant šepečių“ struktūros kopolimerų sintezės sąlygos ir rezultatai

Pavadinimas	[M] <sub>0</sub> : [I] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	[CuCl] <sub>0</sub> : [I] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	Ligandas <sup>c</sup> [L] <sub>0</sub> : [I] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	T, °C	t, val	Išieiga %	AETAC, mol%	PL <sub>PEO<sub>45</sub>MEMA</sub>
AETAC-50- <i>sk</i> -P(PEO <sub>45</sub> MEMA)	14	1,4	1; 2,8 <sup>d</sup>	60	42	41	50	6
AETAC-27- <i>sk</i> -P(PEO <sub>45</sub> MEMA)	16	1,4	1; 2,8 <sup>d</sup>	60	168	94	27	16
AETAC-8- <i>sk</i> -P(PEO <sub>45</sub> MEMA)	70	1,4	2; 1,4 <sup>d</sup>	20	12	85	8	67
AETAC-17- <i>sk</i> -P(PEO <sub>45</sub> MEMA)	42	1,4	3; 1,4 <sup>d</sup>	40	48	77	17	31

<sup>a</sup> Monomeras – PEO<sub>45</sub>MEMA

<sup>b</sup> P(AETAC-BPEA) inicijuojančių grandžių koncentracija [I] = 0,07 mmol

<sup>c</sup> Ligandas: 1 – Bpy; 2 – HMTETA; 3 – Me<sub>6</sub>TREN

<sup>d</sup> molinis ligando ir inicijuojančių grandžių santykis

„Šepečiai ant šepečių“ struktūros kopolimero AETAC-17-*sk*-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) <sup>1</sup>H BMR spektras pateiktas 3.31 paveiksle. „Šepečiai ant šepečių“ struktūros kopolimerų sudėtis buvo apskaičiuota lyginant PEO<sub>45</sub>MEMA metoksigrupės protonų signalo ties 3,3 ppm ir AETAC trimetilamonio grupės protonų signalo ties 3,2 ppm integralus. Iš tų pačių duomenų apskaičiuotas ir PEO<sub>45</sub>MEMA polimerizacijos laipsnis (3.10 lentelė).

AETAC-*X-sk*-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) kopolimerai yra tirpūs vandenyje (pH ~ 7), ir tirpalai išlieka homogeniniai bent 3 dienas. Kai kurių „šepečiai ant šepečių“ struktūros kopolimerų molekulinė masė buvo nustatyta dviem

metodais – statinės šviesos sklaidos ir MSC su dviem jutikliais (lūžio rodiklio ir šviesos sklaidos). AETAC-8-*sk*-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) molekulinės masės nepavyko įvertinti nei statinės šviesos sklaidos, nei MSC metodais: šio kopolimero tirpale buvo akivaizdžiai didelių matmenų agregatų, kurie nepateko į chromatografinę kolonėlę (buvo sulaikyti prieškolonėlėje). Statinės šviesos sklaidos metodu nustatyta AETAC-27-*sk*-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) molekulinė masė  $M_w = 600\,000$ , makromolekulės inercijos spindulys  $R_g = 24\text{ nm}$ .

AETAC-27-*sk*-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) kopolimero eliucijos kreivės pateiktos 3.30 pav. Lūžio rodiklio jutiklio atsakas kopolimero MSC chromatogramoje yra bimodalinis. Kopolimerų MMP bimodališkumas gali būti susijęs su tuo, kad makroiniciatorių sudarė dviejų tipų makromolekulės – linijinės ir šakotos, todėl skiepijant prie jų buvo gautos skirtingų matmenų makromolekulės. Šviesos sklaidos jutiklio atsakas buvo pasislinkęs į didesnių molekulinį masių pusę ir unimodalinis. Šią smailę būtų galima priskirti tiriamos makromolekulės agregatams. Šviesos sklaidos bei lūžio rodiklio jutiklių atsako skirtumai aptarti anksčiau (3.2.2. skyriuje). Taigi, tyrimai MSC su dviem jutikliais patvirtino, kad AETAC-27-*sk*-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) kopolimeras acetatiniame buferyje linkęs sudaryti agregatus. MSC metodu nustatyti kopolimero AETAC-27-*sk*-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) molekulinį masių vidurkiai yra tokie:  $M_n = 490\,000$  ir  $M_w = 895\,000$ . Tai, kad  $M_w$  vertė yra 1,5 karto didesnė, negu nustatyta statinės šviesos sklaidos metodu, patvirtina hipotezę apie kopolimero makromolekulių agregaciją. MSC metodu nustatyta  $M_n$  vertė gana gerai sutampa su  $M_n$  verte, apskaičiuota žinant PEO<sub>45</sub>MEMA polimerizacijos laipsnį ir makroiniciatoriaus inicijuojančių vietų skaičių (3.10 lentelė). Skaičiuojant AETAC-27-*sk*-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) (inicijuojančių vietų  $n = 12$ ,  $PL = 16$ ), gaunama  $M_n = 399\,000$ , o skaičiuojant AETAC-8-*sk*-PEO<sub>45</sub>MEMA ( $PL = 67$ ) –  $M_n = 1\,670\,000$ .

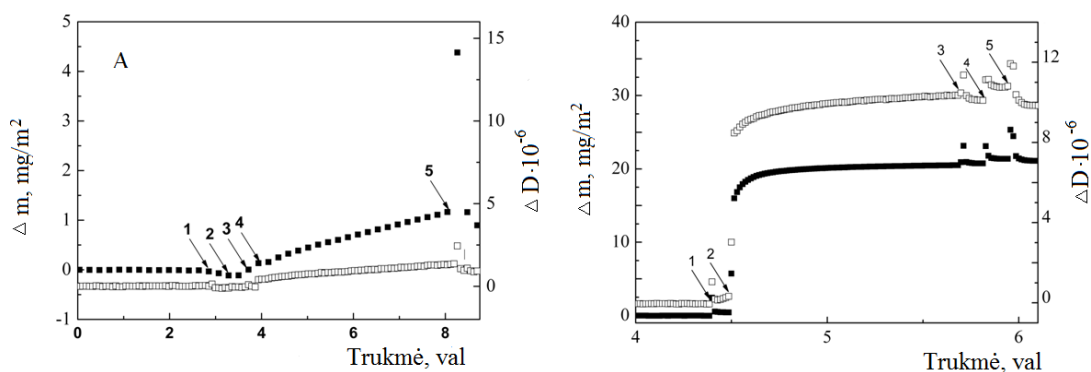
### 3.3.3. *Katijoninių „šepečiai ant šepečių“ kopolimerų tyrimas kvarco mikrosvarstyklių ir AJM metodais*

Šepetiniai (cilindriniai) polimerai pasižymi patrauklia savybe labai sumažinti trintį tarp dviejų paviršių, ant kurių jie sorbavosi. Tribologiniai

tyrimai parodė, kad paviršiuje adsorbuotas krūvį turintis šepetinio polimeras trinties koeficientą gali sumažinti iki 0,001 [198]. Labiausiai tikėtina, kad šis reiškinys susijęs su polimero grandinių tarpusavio stūmos jėgomis, trukdančioms paviršiams suartėti, bei paviršinio solvatinio tirpiklio molekulių sluoksnio susidarymu. Šepetiniai polielektrolitiniai kopolimerai yra potencialūs sąnarių protezų paviršiaus modifikatoriai ir drėkikliai [199], kadangi čia mažas trinties koeficientas būtinas. VU Polimerų chemijos katedroje buvo sintetinti statistiniai PEO<sub>45</sub>MEMA ir METAC kopolimerai (PEO<sub>45</sub>MEMA-*st*-METAC-X, X – METAC molinė dalis kopolimere, mol%, sintetinti pagal įprastinę pomomerizaciją [200]), o Švedijos Karališkajame technologijos institute atlikti tokių kopolimerų tyrimai kvarco mikrosvarstyklių (KMS), elipsometrijos, refleksometrijos ir kitais metodais, įvertinant tokių kopolimerų sąveiką su priešingą krūvį turinčiu paviršiumi [200-203]. Pasirodė, kad adsorbuoto ant SiO<sub>2</sub> paviršiaus kopolimero masė mažėja, kai didinama METAC dalis kopolimere. Nustatyta, kad kopolimerai gerai drėkina SiO<sub>2</sub> paviršių, kai kopolimere yra ≤ 25 mol% METAC grandžių, o PEO<sub>45</sub>MEMA-*st*-METAC-10 kopolimerų sluoksniai ant paviršiaus yra nevienalyčiai. Kadangi AETAC-X-*sk*-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) (X = 8, 27) kopolimeruose yra labai didelis šoninių PEO grandinių tankis, buvo tikimasi, kad šių kopolimerų sluoksniai ant SiO<sub>2</sub> paviršiaus irgi pasižymės geromis drėkinančiomis savybėmis.

Naudojant KMS galima nustatyti labai mažą adsorbuotos medžiagos masės pokytį paviršiuje bei stebėti energijos sklaidą – sistemos vidinės energijos mažėjimą, jai virstant kitomis energijos rūšimis. Taigi, KMS metodu nustatoma bendra labai ploname paviršiaus sluoksnyje adsorbuota masė, kurią sudaro ne tik polimero, bet ir jį supančios terpės (pvz., tirpiklio) masė. Adsorbuotos terpės masė priklauso nuo polimero struktūros ypatybių, todėl šiuo metodu galima nustatyti, pvz., kaip adsorbuojančiame paviršiuje išsidėsto skiepytojo kopolimero šoninės grandinės. KMS kristalas – tai labai jautrus adsorbuojantis paviršius, kuris bet kokį kristalo masės pokytį ( $\Delta m$ ) keičia į nustatomą rezonansinio dažnio pokytį, sąlygojamą ant paviršiaus adsorbuotos medžiagos masės pokyčio.

Šiuo metodu buvo tirti „šepėčiai ant šepėčių“ struktūros AETAC-X-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) (X = 8, 27) kopolimerai ir statistiniai PEO<sub>45</sub>MEMA ir METAC kopolimerai, susintetinti naudojant įprastinę radikalinę polimerizaciją.

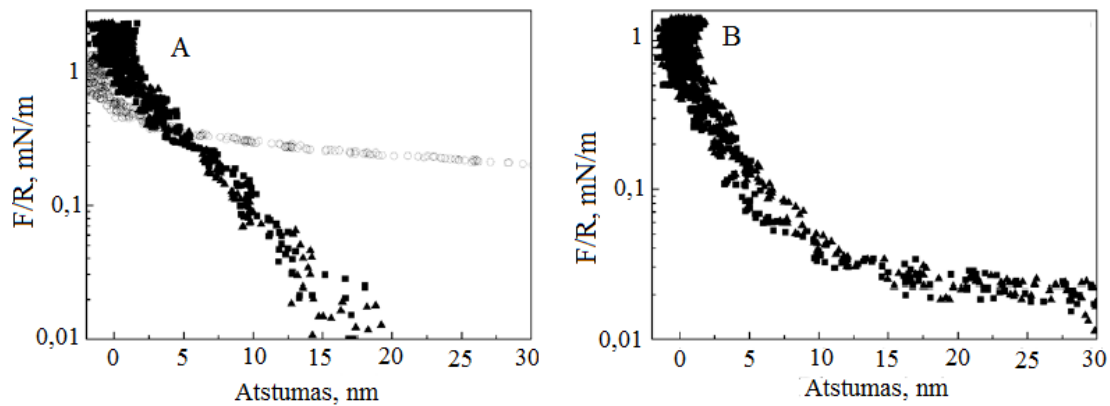


3.32 pav. AETAC-8-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) (A) ir AETAC-27-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) (B) adsorbcijos ant SiO<sub>2</sub> paviršiaus KMS kinetiniai tyrimai, pateikti bendros adsorbuotos masės (■) ir energijos sklaidos (□) pokyčiais. Kopolimero tirpalo kiekis: 10 (1), 50 (2), 100 (3), 500 ppm (4); praplauta vandeniui (5)

Nustatyta, kad AETAC-8-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) kopolimero bendros adsorbuotos masės kiekis ir energijos sklaidos vertė yra žymiai mažesni, negu AETAC-27-sk-PEO<sub>45</sub>MEMA (3.32 pav.). AETAC-8-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) beveik nesiadsorbuoja, nors ir P(PEO<sub>45</sub>MEMA), ir katijoniniai kopolimerai, kuriuose yra PEO grandžių, turėtų rodyti didelį giminingumą SiO<sub>2</sub> paviršiumi [204]. Maža adsorbcija galima dėl šio polimero tendencijos agreguoti tirpaluose, kuri jau buvo aptarta (107 psl.). Lyginant AETAC-27-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) adsorbcijos ant SiO<sub>2</sub> paviršiaus rezultatus su PEO<sub>45</sub>MEMA-st-METAC-25 adsorbcija matyti, kad „šepėčiai ant šepėčių“ kopolimero adsorbuotos masės pokytis bei energijos sklaidos vertė yra dvigubai didesni. Tikėtina, kad naujos struktūros kopolimeras ant SiO<sub>2</sub> paviršiaus sudaro storesnį ir stipriau sorbuotą sluoksnį.

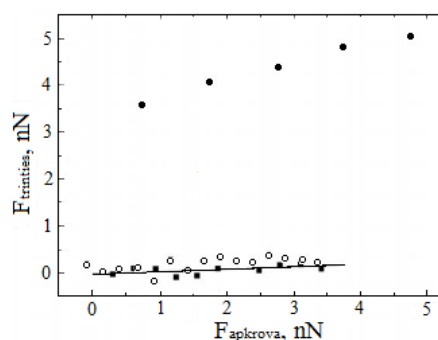
Katijoninis „šepėčiai ant šepėčių“ struktūros kopolimeras AETAC-27-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) giminingas SiO<sub>2</sub> paviršiumi, nes PEO grandys sudaro glaudų sluoksnį ant SiO<sub>2</sub> paviršiaus [204]. Plokštelės paviršiuje adsorbuota kopolimero ir jo sluoksnyje esančio vandens masė buvo labai didelė, 20 mg/m<sup>2</sup>. Paprastai cilindrinė panašios struktūros ir cheminės sudėties

kopolimerų sluoksniuose yra apie 80-90 % adsorbuoto vandens. Netgi eliminavus šį vandens kiekį, ant paviršiaus sorbuoto kopolimero kiekis yra pakankamai didelis – 2-4 mg/m<sup>2</sup>.



3.33 pav. Tarp dviejų SiO<sub>2</sub> plokštelių veikiančių jėgų priklausomybė nuo atstumo tarp jų vandeniniame tirpale: (A) – plokštelės padengtos AETAC-27-sk-PEO<sub>45</sub>MEMA; (B) – PEO<sub>45</sub>MEMA-st-METAC-25. Tuščiaviduriai rutuliukai – jėga, veikianti tarp nepadengtų plokštelių.

Naudojant atominės jėgos mikroskopiją, buvo tiriama trinties jėga tarp dviejų pamerktų į vandenį SiO<sub>2</sub> plokštelių, padengtų įvairiais katijoniniais polimerais. Plokšteles artinant vieną prie kitos, stūmos jėga didėja (3.33 pav.). Tarp dviejų į vandenį pamerktų SiO<sub>2</sub> plokštelių dominuoja tolumo veikimo dvigubojų elektrinio sluoksnio stūmos jėgos. AETAC-27-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) polimero adsorbcija ant SiO<sub>2</sub> plokštelės drastiškai sumažina tarp dviejų paviršių veikiančias jėgas ir rodo, kad krūviai tarp jų pilnai kompensuoti (3.33 A pav.). Tarp plokštelių su sorbuotu polimeru esant 15-20 nm atstumui, stūmos jėgos tampa labai mažos (0,02-0,06 mN/m), o esant didesniai atstumui – iš viso nestebimos. SiO<sub>2</sub> plokšteles padengus PEO<sub>45</sub>MEMA-st-METAC-25 kopolimeru (3.33 B pav.), stūmos jėgos tarp vienodai įkrautų paviršių išlieka ir esant didesniai negu 20 nm atstumui tarp jų, tačiau stūmos jėgų vertės mažos. Šis eksperimentas rodo, kad adsorbuotas AETAC-27-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) sukuria šiek tiek geresnį sterinį sluoksnį SiO<sub>2</sub> plokštelės paviršiuje, lyginant su analogišku PEO<sub>45</sub>MEMA-st-METAC-25 sluoksniu.



3.34 pav. Trinties jėgos priklausomybė nuo apkrovos. SiO<sub>2</sub> paviršius padengtas P(METAC) (●); AETAC-27-sk-PEO<sub>45</sub>MEMA (■); PEO<sub>45</sub>MEMA-st-METAC-25 (○). Eksperimentiniai AETAC-27-sk-PEO<sub>45</sub>MEMA taškai aproksimuoti tiese

Trinties jėgos tarp dviejų nepadengtų SiO<sub>2</sub> plokštelių [202, 204] vandenyje yra mažos, kadangi plokšteles drėkina vanduo. Plokšteles padengus katijoniniu polielektrolitu, trinties jėgos dar labiau sumažėja, pasiekdamos labai mažas vertes (3.34 pav). Didinant apkrovą, trinties jėga tarp katijoniniais polimerais padengtų plokštelių didėja tolygiai ir nežymiai. Trinties koeficientas tiek METAC-25-st-PEO<sub>45</sub>MEMA, tiek ir AETAC-27-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) atveju yra labai mažas – 0,02-0,06 eilės, ir jo vertės šiek tiek mažesnės, naudojant „šepečiai ant šepečių“ struktūros kopolimerą. Maža trinties jėga rodo, kad ant šalia esančių plokštelių adsorbuoti polimero sluoksniai ne tik kad tarpusavyje nepersipina, bet ir vienas kitą atstumia. Maksimalią tyrimuose naudotą apkrovą perskaičiavus į šlyties įtempį, nustatyta, kad adsorbuotas AETAC-27-sk-P(PEO<sub>45</sub>MEMA) sluoksnis yra pakankamai stiprus, atlaiko net 35 MPa šlyties įtempį.

Taigi, katijoniniai „šepečiai ant šepečių“ struktūros kopolimerai yra potencialūs neigiamą krūvį turinčių paviršių modifikatoriai, vandeniniuose tirpaluose pasižymintys geromis antifrikcinėmis, antiflokuliacinėmis



## IŠVADOS

1. Pirmą kartą nuodugniai ištirta metakrilo rūgšties (MAR) ir dviejų skirtingų molekulinų masių polietilenoksido metakrilatų PEO<sub>n</sub>MEMA (n = 5, 45) kopolimerizacija įprastiniu radikaliniu ir RAFT metodais. Sukurta metodika PEO makromonomerų kopolimerizacijos kinetikai tirti, užrašant <sup>1</sup>H BMR spektrus *in situ* ir įvertinant likutinę monomerų koncentraciją reakcijos mišinyje bei momentinę kopolimero sudėtį iki gilių konversijų.
2. Nustatyta, kad vykdant PEO<sub>5</sub>MEMA-MAR RAFT kopolimerizaciją, pastovi radikalų koncentracija išlieka iki labai gilių konversijų. PEO<sub>45</sub>MEMA-MAR RAFT kopolimerizacijoje, kai naudojamas makromonomero perteklius, sistemos gyvybingumas prarandamas esant 55 mol% konversijai. Kopolimerizuojant RAFT metodu, susintetinti mažo molekulinų masių polidispersiškumo ( $M_w/M_n < 1,4$ ) bei mažos sudėties sklaidos PEO<sub>45</sub>MEMA-MAR šepetiniai statistiniai kopolimerai.
3. Netiesiniu kintamųjų paklaidų metodu apskaičiuoti monomerų PEO<sub>n</sub>MEMA ir MAR santykiniai aktyvumai įprastinėje ir RAFT kopolimerizacijoje, esant įvairioms konversijoms. Santykinius monomerų aktyvumus  $r_1$  ir  $r_2$  pateikus elipsoidinių pasiklivimo sričių formoje, įvertintas jų kitimas makromonomerų kopolimerizacijos metu. Nustatyta, kad santykinis PEO<sub>5</sub>MEMA aktyvumas įprastinėje ir RAFT kopolimerizacijose yra beveik pastovus ir nepriklauso nuo kopolimerizacijos metodo bei monomerų konversijos. PEO<sub>45</sub>MEMA santykinis aktyvumas kopolimerizacijoje yra mažesnis negu PEO<sub>5</sub>MEMA ir kinta kopolimerizacijos metu – didėja įprastinėje radikalinėje kopolimerizacijoje ir mažėja RAFT kopolimerizacijoje.
4. Detaliai ištirta laurilmetakrilato (LMA) RAFT polimerizacija, grandinės perdavos agentu naudojant *S*-metoksikarbonilfenilmetilditiobenzoatą (MDB). Nustatyta, kad gyvybingos PLMA grandinės augimo sąlygos yra esant [MDB]:[AIBN] = 4, tačiau šis santykis gali būti ir mažesnis, jei iniciatoriaus koncentracija labai maža. Susintetinti mažo polidispersiškumo

( $M_w/M_n = 1,08-1,19$ ) PLMA, kurių polimerizacijos laipsnis (PL) 60 ir 122, buvo pilnai gyvybingi ir tinkami polimeriniai grandinės perdavos agentai (makroGPA) blokinių kopolimerų sintezei. Dalis didelės molekulinės masės ( $M_n$  apie 60 000, PL 260) PLMA grandinių gyvybingumą buvo praradusios.

5. Ištirta blokinių amfifilinių kopolimerų sintezė RAFT metodu kaip, makroGPA naudojant PLMA. Susintetintos blokinių amfifilinių kopolimerų PLMA-*b*-PPEO<sub>5</sub>MEMA ir PLMA-*b*-PMAR serijos, kuriose kopolimerai skiriasi hidrofobinio ir hidrofilinio blokų ilgiu bei molekuline mase. Nustatyta, kad antrojo bloko ilgis (molekulinė masė) gerai nuspėjamas, skaičiuojant monomero ir makroGPA santykį, o kopolimerų polidispersiškumas mažas ( $M_w/M_n < 1,3$ ), jeigu monomero ir iniciatoriaus santykis nėra labai didelis ( $[M]:[I] < 500$ ). PPEO<sub>45</sub>MEMA RAFT polimerizacija nuo PLMA nevyko.
6. Ištirta amfifilinių blokinių kopolimerų agregacija tirpaluose. P(LMA)<sub>x</sub>-*b*-P(PEO<sub>5</sub>MEMA)<sub>z</sub> kopolimerai THF tirpale yra dviejose formose – atskirų makromolekulių ( $R_h$  4-8 nm) ir elipsoidinių agregatų ( $R_h$  50-125 nm). Vandenyje šie kopolimerai sudaro tik sferinius agregatus, į kuriuos įeina 100-250 makromolekulių ir kurių matmenų pasiskirstymo funkcija yra bimodalinė ( $R_h$  apie 56-60 nm ir 120-150 nm). P(LMA)<sub>x</sub>-*b*-P(MAR)<sub>y</sub> kopolimerai sudaro agregatus ir vandenyje, ir THF, tik antruoju atveju susidarančių atvirkštinių agregatų (branduolyje – PMAR) matmenys keletą kartų didesni ( $R_h$  iki 960 nm). Kai hidrofobinis PLMA blokas didelis, agregatų matmenys tiek vandenyje, tiek THF nepriklauso nuo PMAR bloko dydžio.
7. Pirmą kartą susintetinti katijoniniai „šepečiai ant šepečių“ struktūros kopolimerai, kuriuose labai didelis PEO grandinių tankis, be to, PEO grandinės yra nutolusios nuo krūvį turinčios pagrindinės grandinės. „Šepečiai ant šepečių“ gauti, vykdant PEO makromonomero gyvybingąją radikalinę polimerizaciją nuo poliakrilatinio katijoninio ATRP makroiniciatoriaus, kurį sudarė apie 100 monomerinių grandžių, iš jų

maždaug aštuntoji dalis buvo inicijuojančios. Susintetinti didelės molekulinės masės kopolimerai ( $M_n$  500 000 ir daugiau), kuriuose krūvį turinčių grandžių buvo nuo 8 iki 50 mol%.

8. Katijoniniai „šepečiai ant šepečių“ struktūros kopolimerai gerai sorbuojasi ant neigiamą krūvį turinčio paviršiaus labai storu sluoksniu ( $20 \text{ mg/m}^2$ ), sudarydami stipriai hidratuotus (turinčius daugiau kaip 80 % vandens) sluoksnius. Adsorbuotas sluoksnis yra pakankamai stiprus, atlaikantis 35 MPa šlyties įtempį, o jo paviršiuje dėl tankaus PEO grandinių šepetinio kopolimero veikia stiprios erdvinės stūmos jėgos. Trinties jėga tarp adsorbuotais sluoksniais padengtų plokštelių yra labai maža, trinties koeficiento vertė siekia tik 0,02-0,06. „Šepečiai ant šepečių“ struktūros kopolimerai yra perspektyvios neigiamą krūvį turinčius paviršius modifikuojančios medžiagos, pasižyminčios antiflokuliacinėmis ir drėgmę sulaikančiomis savybėmis.

## Literatūros sąrašas

1. Braunecker W. A., Matyjaszewski K., Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.*, 2007, 32, 93.
2. Szwarc M., Living polymers. *Nature*, 1956, 178, 1169.
3. Moad G., Solomon D. H., *The chemistry of radical polymerization*, Elsevier Ltd, 2006, 607.
4. Le T. P. T, Moad G., Rizzardo E., Thang S. H., PCT Int. Pat. Appl. WO 9801478 A1 980115, 1998.
5. Barner-Kowollik C., Handbook of RAFT polymerization, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2008, 555.
6. Benaglia M., Rizzardo E., Alberti A., Guerra M., Searching for more effective agents and conditions for the RAFT polymerization of MMA: influence of dithioester substituents, solvent, and temperature. *Macromolecules*, 2005, 38, 3129.
7. Geelen P., Klumperman B., Intermediate radical termination in reversible addition-fragmentation chain transfer-mediated polymerization: identification of termination products. *Macromolecules*, 2007, 40, 3914.
8. De Brouwer H., Schellekens M. A. J., Klumperman B., Monteiro M. J., German A. L., Controlled radical copolymerization of styrene and maleic anhydride and the synthesis of novel polyolefin-based block copolymers by reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2000, 38, 3596.
9. Chiefari J., Chong Y. K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T. P. T., Mayadunne R. T. A., Meijs G. F., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules* 1998, 31, 5559.
10. Perrier S., Takolpuckdee P., Macromolecular design via reversible addition-fragmentation chain transfer RAFT/xanthates (madix) polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, 43, 5347.
11. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H., Living radical polymerization by the RAFT process. *Aust. J. Chem.*, 2005, 58, 379.
12. Chiefari J., Mayadunne R. T. A., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M. A., Thang S. H., Thiocarbonylthio compounds (SdC(Z)S-R) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain

- transfer (RAFT polymerization). effect of the activating group Z. *Macromolecules*, 2003, 36, 2273.
13. Chong B. Y. K., Krstina J., Le T. P. T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H., Thiocarbonylthio compounds [S=C(Ph)S-R] in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Role of the free-radical leaving group (R). *Macromolecules*, 2003, 36, 2256.
  14. Davies M. C., Dawkins J. V., Hourston D. J., Radical copolymerization of maleic anhydride and substituted styrenes by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Polymer*, 2005, 46, 1739.
  15. Barner-Kowollik C., Quinn J. F., Nguyen T. L. U., Heuts J. P. A., Davis T. P., Kinetic investigations of reversible addition-fragmentation chain transfer polymerizations: cumyl phenyldithioacetate mediated homopolymerizations of styrene and methyl methacrylate. *Macromolecules*, 2001, 34, 7849.
  16. Perrier S., Takolpuckdee P., Westwood J., Lewis D. M., Versatile chain transfer agent for reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization to synthesize functional polymeric architectures. *Macromolecules*, 2004, 37, 2709.
  17. Smith A. E., Xu X., McCormick C. L., Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization. *Progr. Polym. Sci.*, 2010, 35, 45.
  18. Boyer C., Bulmus V., Davis T. P., Ladmiral V., Liu J., Perrier S., Bioapplications of RAFT polymerization. *Chem. Rev.*, 2009, 109, 5402.
  19. Mertoglu M., Garnier S., Laschewsky A., Skrabania K., Storsberg J., Stimuli responsive amphiphilic block copolymers for aqueous media synthesised via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerisation (RAFT). *Polymer*, 2005, 46, 7726.
  20. Tang T., Castelleto V., Parras P. ir k t., Thermo-responsive poly(methyl methacrylate)-blockpoly(*N*-isopropylacrylamide) block copolymers synthesized by RAFT polymerization: micellization and gelation. *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, 207, 1718.
  21. Quinn J. F., Barner L., Barner-Kowollik C., Rizzardo E., Davis T. P., Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization initiated with ultraviolet radiation. *Macromolecules*, 2002, 35, 7620.

22. Yu-Gang L., Peng-Jie S., Yunshen Z., Cai-Yuan P., Synthesis and characterization of block comb-like copolymers P(A-MPEO)-block-PSt. *Polym. Int.*, 2004, 53, 349.
23. Olaj O. F., Schnöll-Bitai I., Solvent effects on the rate constant of chain propagation in free radical polymerization. *Monatshefte für Chemie*, 1999, 130, 731.
24. Vana P., Albertin L., Barner L., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: Unambiguous end-group assignment via electrospray ionization mass spectrometry. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40, 4032.
25. Barner L., Quinn J. F., Barner-Kowollik C, Vana P, Davis T. P., Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization initiated with  $\gamma$ -radiation at ambient temperature: an overview. *Eur. Polym. J.*, 2003, 39, 449.
26. Quinn J. F., Barner L., Davis T. P., Thang S. H., Rizzardo E., Living free radical polymerisation under a constant source of gamma radiation - an example of reversible addition-fragmentation chain transfer or reversible termination? *Macromol. Rapid. Commun.*, 2002, 23, 717.
27. Perrier S., Davis T. P., Carmichael A. J., Haddleton D. M., First report of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerisation in room temperature ionic liquids. *Chem. Commun.*, 2002, 2226.
28. McCormick C. L., Lowe A. B., Aqueous RAFT polymerization: recent developments in synthesis of functional water-soluble (co)polymers with controlled structures. *Acc. Chem. Res.*, 2004, 37, 312.
29. Postma A., Davis T. P., Moad G., O'Shea M. S., Thermolysis of RAFT-synthesized polymers. A convenient method for trithiocarbonate group elimination. *Macromolecules*, 2005, 38, 5371.
30. Xu J., He J., Fan D., Tang W., Yang Y., Thermal decomposition of dithioesters and its effect on RAFT polymerization. *Macromolecules*, 2006, 39, 3753.
31. Perrier S., Takolpuckdee P., Mars C. A., Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: end group modification for functionalized polymers and chain transfer agent recovery. *Macromolecules*, 2005, 38, 2033.
32. Zhang L., Nguyen T. L. U., Bernard J., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Stenzel M. H.; Shell-cross-linked micelles containing cationic polymers

- synthesized via the RAFT process: toward a more biocompatible gene delivery system. *Biomacromolecules*, 2007, 8, 2890.
33. Barner L., Davis T. P., Stenzel M. H., Barner-Kowollik C., Complex macromolecular architectures by reversible addition-fragmentation chain transfer chemistry: theory and practice. *Macromol. Rapid. Commun.*, 2007, 28, 539.
  34. Chong B. Y. K., Le T. P. T., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H., A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: the RAFT process. *Macromolecules*, 1999, 32, 2071.
  35. De Lambert B., Charreyre M.-T., Chaix C., Pichot C., Poly(*N*-tert-butyl acrylamide-*b*-*N*-acryloylmorpholine) amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization: synthesis, purification and characterization. *Polymer*, 2007, 48, 437.
  36. Nejad E. H., Castignolles P., Gilbert R. G., Guillaneuf Y., Synthesis of methacrylate derivatives oligomers by dithiobenzoate-RAFT-mediated polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2008, 46, 2277.
  37. Albertin L., Stenzel M., Barner-Kowollik C., Foster L. J. R., Davis T. P., Well-defined glycopolymers from RAFT Polymerization: poly(methyl 6-O-methacryloyl- $\beta$ -D-glucoside) and its block copolymer with 2-hydroxyethyl methacrylate. *Macromolecules*, 2004, 37, 7530.
  38. Daviesa M. C., Dawkins J. V., Hourston D. J., Radical copolymerization of maleic anhydride and substituted styrenes by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Polymer*, 2005, 46, 1739.
  39. Stenzel M. H., Davis T. P., Star polymer synthesis using trithiocarbonate functional  $\beta$ -cyclodextrin cores (reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization). *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40, 4498.
  40. Jesberger M., Barner L., Stenzel M. H., Malmström E., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Hyperbranched polymers as scaffolds for multifunctional reversible addition-fragmentation chain-transfer agents: a route to polystyrene-*core*-polyesters and polystyrene-*block*-poly(butyl acrylate)-*core*-polyesters. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2003, 41, 3847.

41. Vasilieva Y. A., Thomas D. B., Scales C. W., McCormick C. L., Direct controlled polymerization of a cationic methacrylamido monomer in aqueous media via the RAFT process. *Macromolecules*, 2004, 37, 2728.
42. Garnier S., Laschewsky A., Synthesis of new amphiphilic diblock copolymers and their self-assembly in aqueous solution. *Macromolecules*, 2005, 38, 7580.
43. Xin X., Wang Y., Liu W., Synthesis of zwitterionic block copolymers via RAFT polymerization. *Eur. Polym. J.*, 2005, 41, 1539.
44. Chong Y. K., Le T. P. T., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H., Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT): direct ESR observation of intermediate radicals. *Macromolecules*, 1999, 32, 5457.
45. Rizzardo E., Chiefari J., Chong B. Y. K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T. P. T., Mayedunne R. T., Meijs G. F., Moad C. L., Moad G., Thang S. H., Rheological properties of model alkali-soluble rheology modifiers. *Macromol. Symp.*, 1999, 143, 1291.
46. Such G. K., Evans R. A., Davis T. P., The use of block copolymers to systematically modify photochromic behavior. *Macromolecules*, 2006, 39, 9562.
47. Save M., Manguian M., Chassenieux C., Charleux B., Synthesis by RAFT of amphiphilic block and comblike cationic copolymers and their use in emulsion polymerization for the electrosteric stabilization of latexes. *Macromolecules*, 2005, 38, 280.
48. Sumerlin B. S., Donovan M. S., Mitsukami Y., Lowe A. B., McCormick C. L., Water-soluble polymers. 84. controlled polymerization in aqueous media of anionic acrylamido monomers via RAFT. *Macromolecules*, 2001, 34, 6561.
49. Yusa S., Shimada Y., Mitsukami Y., Yamamoto T., Morishima Y., pH-responsive micellization of amphiphilic diblock copolymers synthesized via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Macromolecules*, 2003, 36, 4208.
50. Arotcarena M., Heise B., Ishaya S., Laschewsky A., Switching the inside and the outside of aggregates of water-soluble block copolymers with double thermoresponsivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 124, 3787.
51. Hao X., Stenzel M. H., Barner-Kowollik C., Davis T. P., Evans E., Molecular composite materials formed from block copolymers containing a side-chain



- liquid crystalline segment and an amorphous styrene/maleic anhydride segment. *Polymer*, 2004, 45, 7401.
52. Liu C., Ni P., Fang X., Zhou X., Synthesis of amphiphilic diblock copolymers poly[2-(*N*, *N*-dimethylamino)ethyl methacrylate]-*b*-poly(stearyl methacrylate) and their self-assembly in mixed solvent. *Colloid. Polym. Sci.*, 2009, 287, 45.
  53. Chiu T. Y. J., Davis T. P., Stenzel M. H., Barner-Kowollik C., Transesterification of poly(ethyl- $\alpha$ -hydroxymethacrylate) prepared via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, 43, 5699.
  54. Bernard J., Hao X., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Stenzel M. H., Synthesis of various glycopolymer architectures via RAFT polymerization: from block copolymers to stars. *Biomacromolecules*, 2006, 7, 232.
  55. Vana P., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Kinetic analysis of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerizations: conditions for inhibition, retardation, and optimum living polymerization. *Macromol. Theory Simul.*, 2002, 11, 823.
  56. Albertin L., Stenzel M. H., Barner-Kowollik C., Davis T. P., Effect of an added base on (4-cyanopentanoic acid)-4-dithiobenzoate mediated RAFT polymerization in water. *Polymer*, 2006, 47, 1011.
  57. Thomas D. B., Convertine A. J., Hester R. D., Lowe A. B., McCormick C. L., Hydrolytic susceptibility of dithioester chain transfer agents and implications in aqueous RAFT polymerizations. *Macromolecules*, 2004, 37, 1735.
  58. Convertine A. J., Lokitz B. S., Lowe A. B., Scales C. W., Myrick L. J., McCormick C. L., Aqueous RAFT polymerization of acrylamide and *N,N*-dimethylacrylamide at room temperature. *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, 26, 791.
  59. P. Vana, L. Albertin, L. Barner, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Unambiguous end-group assignment via electrospray ionization mass spectrometry, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40, 4032.
  60. Ren Y., Zhu Z., Huang J., Radical copolymerization of maleimide with ethyl  $\alpha$ -ethylacrylate and  $\alpha$ -ethylacrylic acid via RAFT. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42, 3828.

61. Stenzel M. H., Barner-Kowollik C., Davis T. P., Dalton H. M., Amphiphilic block copolymers based on poly(2-acryloyloxyethyl phosphorylcholine) prepared via RAFT polymerisation as biocompatible nanocontainers. *Macromol. Biosci.*, 2004, 4, 445.
62. McLeary J. B., Klumperman B., RAFT mediated polymerisation in heterogeneous media. *Soft. Matter*, 2006, 2, 45.
63. Wong K. H., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Stenzel M. H., Honeycomb structured porous films from amphiphilic block copolymers prepared via RAFT polymerization. *Polymer*, 2007, 48, 4950.
64. Convertine A. J., Sumerlin B. S., Thomas D. B., Lowe A. B., McCormick C. L., Synthesis of block copolymers of 2- and 4-vinylpyridine by RAFT polymerization. *Macromolecules*, 2003, 36, 4679.
65. Yusa S.-I., Fukuda K., Yamamoto T., Ishihara K., Morishima Y., Synthesis of well-defined amphiphilic block copolymers having phospholipid polymer sequences as a novel biocompatible polymer micelle reagent. *Biomacromolecules*, 2005, 6, 663.
66. Yusa S.-I., Shimada Y., Mitsukami Y., Yamamoto T., Morishima Y., Heat-induced association and dissociation behavior of amphiphilic diblock copolymers synthesized via reversible addition-fragmentation chain transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 2004, 37, 7507.
67. Matyjaszewski K., Wang, J.-L., Grimaud T., Shipp D. A., Controlled/"living" atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using various initiation systems. *Macromolecules*, 1998, 31, 1527.
68. Matyjaszewski K., Shipp D. A., Wang J.-L., Grimaud T., Patten T. E., Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 1998, 31, 6836.
69. Wang J. S., Matyjaszewski K., Controlled "living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 5614.
70. Wang J.-S., Matyjaszewski K., Controlled/"living" radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process. *Macromolecules*, 1995, 28, 7901.

71. Qiu J., Matyjaszewski K., Thouin L., Amatore C, Cyclic voltammetric studies of copper complexes catalyzing atom transfer radical polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 201, 1625.
72. Coullerez G., Carlmark A., Malmström E., Jonsson M., Understanding copper-based atom-transfer radical polymerization in aqueous media. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2004, 108, 7129.
73. Tsarevsky N. V., Pintauer T., Matyjaszewski K., Deactivation efficiency and degree of control over polymerization in ATRP in protic solvents. *Macromolecules*, 2004, 37, 9768.
74. Nanda A. K., Matyjaszewski K., Effect of [bpy]/[Cu(I)] ratio, solvent, counterion, and alkyl bromides on the activation rate constants in atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 2003, 36, 599.
75. Perrier S., Armes S. P., Wang X. S., Malet F., Haddleton D. M., Copper(I)-mediated radical polymerization of methacrylates in aqueous solution. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2001, 39, 1696.
76. Matyjaszewski K., Davis T. P., Handbook of radical polymerization, *Wiley-Interscience*, 2002, 922.
77. Grimaud T., Matyjaszewski K., Controlled/"living" radical polymerization of methyl methacrylate by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 1997, 30, 2216.
78. Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., McDermott N. E., Controlled/"living" radical polymerization of styrene and methyl methacrylate catalyzed by iron complexes. *Macromolecules*, 1997, 30, 8161.
79. Wang X.-S., Jackson R. A., Armes S. P., Facile synthesis of acidic copolymers via atom transfer radical polymerization in aqueous media at ambient temperature. *Macromolecules*, 2000, 33, 255.
80. Ashford E. J., Naldi V., O'Dell R., Billingham N. C., Armes S. P., First example of the atom transfer radical polymerisation of an acidic monomer: direct synthesis of methacrylic acid copolymers in aqueous media. *Chem. Commun.*, 1999, 1285.
81. Munirasu S., Ruehe J., Dhamodharan R., Ambient temperature ATRP of benzyl methacrylate as a tool for the synthesis of block copolymers with styrene. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44, 2848.

82. Lowe A. B., Billingham N. C., Armes S. P., Synthesis and aqueous solution properties of novel zwitterionic block copolymers. *Chem. Commun.*, 1997, 1035.
83. Inomata K., Kawasaki S., Kameyama A., Nishikubo T., Synthesis and photochemical properties of novel multifunctional photopolymers with both pendant epoxy groups and phenacyl ester groups. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2001, 39, 530.
84. Kim J., Tirrell D. A., Synthesis of well-defined poly(2-ethylacrylic acid). *Macromolecules*, 1999, 32, 945.
85. Soykan C., Coskun M., Ahmedzade M., Synthesis and characterization of phenacyl methacrylate and acrylonitrile copolymers and determination of monomer reactivity ratios. *Polym. Int.*, 2000, 49, 479.
86. Li Y., Armes S. P., Jin X., Zhu S., Direct synthesis of well-defined quaternized homopolymers and diblock copolymers via ATRP in protic media. *Macromolecules*, 2003, 36, 8268.
87. Tsarevsky N., Pintauer T., Mtyjaszewski K., Atom transfer radical polymerization of ionic monomers in aqueous solution: mechanistic studies and synthesis. *Polym. Prepr.*, 2002, 43, 203.
88. Wang X.-S., Armes S. P., Facile Atom transfer radical polymerization of methoxy-capped oligo(ethylene glycol) methacrylate in aqueous media at ambient temperature. *Macromolecules*, 2000, 33, 6640.
89. Cheng N., Azzaroni O., Moya S., Huck W. T. S., The effect of  $[Cu^I]/[Cu^{II}]$  ratio on the kinetics and conformation of polyelectrolyte brushes by atom transfer radical polymerization. *Macromol. Rapid. Commun.*, 2006, 27, 1632.
90. Haddleton D. M., Perrier S., Bon S. A. F., Copper(I)-mediated living radical polymerization in the presence of oxyethylene groups: online  $^1H$  NMR spectroscopy to investigate solvent effects. *Macromolecules*, 2000, 33, 8246.
91. Haddleton D. M., Crossman M. C., Dana B. H., Duncalf D. J., Heming A. M., Kukulj D., Shooter A. J., Atom transfer polymerization of methyl methacrylate mediated by alkylpyridylmethanimine type ligands, copper(I) bromide, and alkyl halides in hydrocarbon solution. *Macromolecules*, 1999, 32, 2110.
92. Lad J., Harrison S., Mantovani G., Haddleton D. M., Copper mediated living radical polymerisation: interactions between monomer and catalyst. *Dalt. Trans.*, 2003, 4175.

93. Rajendrakumar K., Dhamodhara R., Ambient temperature ATR copolymerization of tetrahydrofurfuryl methacrylate and methyl methacrylate: reactivity ratio determination. *Eur. Polym. J.*, 2009, 45, 2685.
94. Tsutsumi K., Tsukahara Y., Okamoto Y., Study on the solvent effect on radical polymerization of polystyrene macromonomer. *Polym. J.*, 1994, 26; 13.
95. Masuda E., Kishiro S., Kitayama T., Hatada K., Radical polymerization of highly isotactic and syndiotactic poly(methyl methacrylate). *Macromonomers, Polym. J.*, 1991, 23, 847.
96. Ishizu K., Shen X.X., Tsubaki K.-I., Radical copolymerization reactivity of methacryloyl-terminated poly(ethylene glycol methylether) with vinylbenzyl-terminated polystyrene macromonomers. *Polymer*, 2000, 41, 2053.
97. Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y., Shimada S., Radical polymerization behavior of macromonomers. 2. Comparison of styrene macromonomers having a methacryloyl end group and a vinylbenzyl end group. *Macromolecules*, 1990, 23, 5201.
98. Hatada K., Kitayama T., Masuda E., Kamachi M., Electron paramagnetic resonance observation of propagating radicals in the polymerization of highly syndiotactic  $\omega$ -(*p*-vinylbenzyl)poly(methyl methacrylate) macromonomer. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 1990, 11, 101.
99. Tsutsumi K., Okamoto Y., Tsukahara Y., Radical polymerization behaviour of macromonomers: 3. Effect of macromonomer concentration. *Polymer*, 1994, 35, 2205.
100. Ito K., Hashimura K., Itsuno S., Yamaha E., Poly(ethylene oxide) macromonomers. 8. Preparation and polymerization of hydroxypoly (ethylene oxide) macromonomers. *Macromolecules*, 1991, 24, 3977.
101. Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y., Shimada S., On the propagating radical of macromonomer. *Macromolecules*, 1989, 22, 2869.
102. Tsukahara Y., Mizuno K., Segawa A., Yamashita Y., Study on the radical polymerization behavior of macromonomers. *Macromolecules*, 1989, 22, 1546.
103. Ito K., A theory generalized to cage effects in radical formation for determining initiator efficiency. *Polym. J.*, 1985, 17, 421.
104. Xiao H., Pelton R., A. Hamielec, Preparation and kinetic characterization of copolymers of acrylamide and poly(ethylene glycol) (meth)acrylate macromonomers. *Polymer*, 1996, 37, 1201.

105. Brandrup J., Immergut E. H., Polymer handbook, 3-rd Ed., Wiley, New York, 1989, p. II/71.
106. Odian G., Principles of polymerization; 3rd Ed.; Wiley; New York; 1991; 275.
107. Ito K., Tomi Y., Kawaguchi S., 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*, 1992, 25, 1534.
108. Nomura E., Ito K., Kajiwara A., Kamachi M. M., Radical polymerization kinetics of poly(ethylene oxide) macromonomers. *Macromolecules*, 1997, 30, 2811.
109. Ito K., Tanaka K., Tanaka H., Imai G., Kawaguchi S., Itsuno S., Poly(ethylene oxide) macromonomers. 7. Micellar polymerization in water. *Macromolecules*, 1991, 24, 2348.
110. Maniruzzaman M., Kawaguchi S., Ito K., Micellar copolymerization of styrene with poly(ethylene oxide) macromonomer in water: approach to unimolecular nanoparticles via pseudo-living radical polymerization. *Macromolecules*, 2000, 33, 1583.
111. Burnett B. M., Cameron G. G., Joiner S. N., Solvent effects on the free radical polymerization of styrene. *Trans. Faraday Soc.*, 1973, 69, 322.
112. Kawaguchi S., Yekta A., Duhamel J., Winnik M. A., Ito K., Fluorescence probe study of micelle formation of poly(ethylene oxide) macromonomers in water. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 7891.
113. Cochin D., Zana R., Cdau F., Photopolymerization of micelle-forming monomers. 2. Kinetic study and mechanism photopolymerization of micelle-forming monomers. 2. Kinetic study and mechanism. *Macromolecules*, 1993, 26, 5765.
114. Geetha B., Mandal A. B., Ramasami T., Synthesis, characterization, and micelle formation in an aqueous solution of methoxypoly(ethylene glycol) macromonomer, homopolymer, and graft copolymer. *Macromolecules*, 1993, 26, 4083.
115. Cianga L., Sarac A., Ito K., Yagci Y., Synthesis and characterization of new alternating, amphiphilic, comblike copolymers of poly(ethylene oxide) macromonomer and *N*-phenylmaleimide. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, 43, 479.

116. Kawaguchi S., Winnik M. A., Ito K., <sup>1</sup>H NMR study of dispersion copolymerization of *n*-butyl methacrylate with poly(ethylene oxide) macromonomer in deuterated methanol-water. *Macromolecules*, 1996, 29, 4465.
117. Mendrek A., Mendrek S., Adler H.-J., Dworak A., Kuckling D., Amphiphilic behaviour of poly(glycidol)-based macromonomers and its influence on homopolymerisation in water and in water/benzene mixture. *Polymer*, 2010, 51, 342.
118. Ito K., Tsuchida H., Hayashi A., Titano T., Yamaha E., Matsumoto T., Reactivity of poly(ethylene oxide) macromonomers in radical copolymerization. *Polym. J.*, 1985, 17, 827.
119. Morawetz H., Cho J.-R., Gans P. J., Consequences of the excluded volume effect on the rate of reactions involving two randomly coiled polymer chains. I. theoretical study. *Macromolecules*, 1973, 6, 624;
120. Belleney J., Hélarý G., Migonney V., 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.*, 2002, 38, 439.
121. Smith B. L., Klier J., Determination of monomer reactivity ratios for copolymerizations of methacrylic acid with poly(ethylene glycol) monomethacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 68, 1019.
122. Yan F., Déjardin P., Galin J. C., Hydrophilic graft polyacrylonitrile copolymers: synthesis and characterization in dilute solution. *Polymer*, 1990, 31, 736.
123. Peng F. M., The reactivity ratios of acrylonitrile copolymerization. *J. Macromol. Sci., Part A, Pure Appl. Chem.*, 1985, 22, 1241.
124. Becer C. R., Hahn S., Fijten M. W. M., Thijs H. M. L., Hoogenboom R., Schubert U. S., Libraries of methacrylic acid and oligo(ethylene glycol) methacrylate copolymers with LCST behavior. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2008, 46, 7138.
125. Restrepo A. S., Pinzón N. M., Ju L.-K., Synthesis of pH-sensitive surfactants by the terpolymerization of methacrylic acid, methoxy poly(ethylene glycol) methacrylate, and lauryl methacrylate: initiator effect and reactivity ratio study. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42, 2950.

126. Suzuki T., Murakami Y., Inui T., Takegami Y., Morphological study of hydrophilic-hydrophobic polymer system by inverse gas chromatography: physical blend of poly(ethylene oxide) with polystyrene. *Polym. J.*, 1981, 13, 1027.
127. Ishizu K., Shen X.X., Tsubaki K.-I., Radical copolymerization reactivity of methacryloyl-terminated poly(ethylene glycol methylether) with vinylbenzyl-terminated polystyrene macromonomers, *Polymer*, 2000, 41, 2053.
128. Ishizu K., Shen X., Radical copolymerization reactivity of maleate – terminated poly(ethylene glycol) with vinylbenzyl – terminated polystyrene macromonomers. *Polymer*, 1999, 40, 3251.
129. Suzuki T., Tomono T., Syntheses of monomethoxy polyethyleneglycol vinyl ether macromonomers and their radical copolymerization with maleic anhydride. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 2829.
130. Shinoda H., Matyjaszewski K., Improving the structural control of graft copolymers. copolymerization of poly(dimethylsiloxane) macromonomer with methyl methacrylate using RAFT polymerization. *Macromol. Rapid. Commun.*, 2001, 22, 1176.
131. Nguyen S., Marchessault R. H., Atom transfer radical copolymerization of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) macromonomers and methyl methacrylate. *Macromolecules*, 2005, 328, 290.
132. Jaacks V., A novel method of determination of reactivity ratios in binary and ternary copolymerizations. *Makromol. Chem.*, 1972, 161, 161.
133. Shinoda H., Matyjaszewski K., Structural control of poly(methyl methacrylate)-*g*-poly(lactic acid) graft copolymers by atom transfer radical polymerization (ATRP). *Macromolecules*, 2001, 34, 6243.
134. Tsukahara Y., Hayashi N., Jiang X.-L., Yamashita Y., Radical copolymerization behavior of macromonomers; incompatibility effect. *Polym. J.*, 1989, 21, 377.
135. Shinoda H., Matyjaszewski K., Okrasa L., Mierzwa M., Pakula T., Structural control of poly(methyl methacrylate)-*g*-poly(dimethylsiloxane) copolymers using controlled radical polymerization: effect of the molecular structure on morphology and mechanical properties. *Macromolecules*, 2003, 36, 4772.
136. Neugebauer D., Zhang Y., Pakula T., Sheiko S. S., Matyjaszewski K., Densely grafted and double-grafted PEO brushes via ATRP. A route to soft elastomers. *Macromolecules*, 2003, 36, 6746.



137. Neugebauer D., Zhang Y., Pakula T., Matyjaszewski K., Heterografted PEO–PnBA brush copolymers. *Polymer*, 2003, 44, 6863.
138. Neugebauer D., Theis M., Pakula T., Wegner G., Matyjaszewski K., Densely heterografted brush macromolecules with crystallizable grafts. Synthesis and bulk properties. *Macromolecules*, 2006, 39, 584.
139. Neugebauer D., Zhang Y., Pakula T., Gradient graft copolymers derived from PEO-based macromonomers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44, 1347.
140. Neugebauer D., Graft copolymers with hydrophilic and hydrophobic polyether side chains. *Polymer*, 2007, 48, 4966.
141. Neugebauer D., Rydz J., Goebel I., Dacko P., Kowalczyk M., Synthesis of graft copolymers containing biodegradable poly(3-hydroxybutyrate) chains. *Macromolecules*, 2007, 40, 1767.
142. Neugebauer D., Zhang Y., Pakula T., Matyjaszewski K., PDMS-PEO Densely grafted copolymers. *Macromolecules*, 2005, 38, 8687.
143. Sprong E., de Wet-Roos D., Tonge M., Sanderson R., Solution and latex properties of model alkali-soluble rheology modifiers, synthesized via the reversible addition-fragmentation chain transfer process, and the effects of the ethylene oxide chain length on the rheological properties. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42, 2502.
144. Pietsch C., Fijten M. W. M., Lambermont-Thijs H. M. L., Hoogenboom R., Schubert U. S., Unexpected reactivity for the RAFT copolymerization of oligo(ethylene glycol) methacrylates. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2009, 47, 2811.
145. Puskas J. E., McAuley K. B., Chan S. W. P., Fundamental aspects of measuring copolymerization reactivity ratios using real-time FT-IR monitoring. *Macromol. Symp.*, 2006, 243, 46.
146. Wang Y., Lu G., Huang J., Copolymerization of the macromonomer poly(ethylene oxide) with styryl end group and styrene in the presence of poly( $\epsilon$ -caprolactone) with 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy end group by controlled radical mechanism. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42, 2093.

147. Wang Y., Huang J., Controlled radical copolymerization of styrene and the macromonomer of PEO with a methacryloyl end group. *Macromolecules*, 1998, 31, 4057.
148. Feldermann A., Toy A. A., Phan H., Stenzel M. H., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Reversible addition-fragmentation chain transfer copolymerization: influence of the RAFT process on the copolymer composition. *Polymer*, 2004, 45, 3997.
149. Cuervo-Rodríguez R., Bordegé V., Sánchez-Chaves M., Fernández-García M., Free-radical copolymerization of ethyl  $\alpha$ -hydroxymethylacrylate with methyl methacrylate by reversible addition-fragmentation chain transfer. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44, 5618.
150. Favier A., D'Agosto F., Charreyre M.-T., Pichot C., Synthesis of N-acryloxysuccinimide copolymers by RAFT polymerization, as reactive building blocks with full control of composition and molecular weights. *Polymer*, 2004, 45, 7821.
151. Matyjaszewski K., Gaynor S. G., Kulfan A., Podwika M., Preparation of hyperbranched polyacrylates by atom transfer radical polymerization. 1. Acrylic AB\* monomers in "living" radical polymerizations. *Macromolecules*, 1997, 30, 5192.
152. Ciampolini M., Nardi N., Five-coordinated high-spin complexes of bivalent cobalt, nickel and copper with this(2-dimethylaminoethyl)amine. *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 41.
153. Dube M., Sanayei R. A., Penlidis A., O'Driscoll K. F., Reilly P. M., A Microcomputer program for estimation of copolymerization reactivity ratios. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1991, 29, 703.
154. Polic A. L., Duever T. A., Penlidis A., Case studies and literature review on the estimation of copolymerization reactivity ratios. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1998, 36, 813.
155. Bussels R., Bergman-Göttgens C., Klumperman B., Meuldijk J., Konning C., Triblock copolymer synthesis via controlled radical polymerization in solution using *S*-tert-alkyl-*N,N*-alkoxycarbonylalkyldithiocarbamate RAFT Agents. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44, 6419.
156. Larraz E., Elvira C., Gallardo A., San Román J., Radical copolymerization studies of an amphiphilic macromonomer derived from Triton X-100.

- Reactivity ratios determination by in situ quantitative  $^1\text{H}$  NMR monitoring. *Polymer*, 2005, 46, 2040.
157. Abdollahi M., Sharifpour M., A new simple procedure to calculate monomer reactivity ratios by using on-line  $^1\text{H}$  NMR kinetic experiments: Copolymerization system with greater difference between the monomer reactivity ratios. *Polymer*, 2007, 48, 25.
  158. Kurmaz S. V., Rochunkin V. P., Primenenije IR-spektroskopiji dlia issledovanija kinetiki radikalnoi sopolimerizaciji. *Vysokomol. Soed. A*, 1997, 39, 1557.
  159. Hernandez-Barajas J., Hunkeler D. J., Inverse-emulsion copolymerization of acrylamide and quaternary ammonium cationic monomers with block copolymeric surfactants: copolymer composition control using batch and semi-batch techniques. *Polymer*, 1997, 38, 449.
  160. Sahnoun M., Charreyre M.-T., Veron L., Delair T., D'agosto F., Synthetic and characterization aspects of dimethylaminoethyl methacrylate reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, 43, 3551.
  161. Dérand H, Wesslén B, Wittgren B, Wahlund K.-G. Poly(ethylene glycol) graft copolymers containing carboxylic acid groups: aggregation and viscometric properties in aqueous solution. *Macromolecules*, 1996, 29, 8770.
  162. Tsubaki K., Ishizu K., Synthesis and solution properties of cylinder brushes derivated domain locking of poly(diblock macromonomer)s. *Polymer*, 2001, 42, 8387.
  163. Bezuglyi V. B., Voskresenskaya I. B., Issledovanie sopolimerizacii metakrilovoj kisloty s metakrilatom i butilmetakrilatom v vodnodioksanovoj srede. *Vysokomol. Soedin. A*, 1975; 17, 100.
  164. Wang Y, Li A. L., Liang H., Lu J., Reversible addition-fragmentation chain transfer radical copolymerization of ( $\alpha$ -pinene and methyl acrylate. *Eur. Polym. J.*, 2006, 42, 2695.
  165. Ash B. J., Siegel R. W., Schadler L. S., Glass-Transition Temperature Behavior of Alumina/PMMA Nanocomposites, *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42, 4371.

166. Voulgaris D., Tsitsianis C., Aggregation behavior of polystyrene/poly(acrylic acid) heteroarm star copolymers in 1,4-dioxane and aqueous media. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202, 3284.
167. Riess G., Micellization of blok copolymers. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, 1107.
168. Jada A., Guy H., Siffert B., Riess G., Structure of polystyrene-block-poly(ethylene oxide) diblock copolymer micelles in water. *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, 197, 3697.
169. Patton D. L., Mullings M., Fulghum T., Advincula R. C., A facile synthesis route to thiol-functionalized  $\alpha,\omega$ -telechelic polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Macromolecules*, 2005, 38, 8597.
170. Saricilara S., Knott R., Barner-Kowollik C., Davis T. P., Heutsa J. P. A., Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of 3-[tris(trimethylsilyloxy) silyl] propyl methacrylate. *Polymer*, 2003, 44, 5169.
171. Plummer R., Goh Y.-K., Whittaker A. K., Monterio M. J., Effect of impurities in cumyl dithiobenzoate on RAFT-mediated polymerization. *Macromolecules*, 2005, 38, 5352.
172. Nejad E. H., Castignolles P., Gilbert R. G., Guillemeuf Y., Synthesis of methacrylate derivatives oligomers dithiobenzoate-RAFT-mediated polymerization. *J J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2008, 46, 2277.
173. Favier A., Barner-Kowollik C., Davis T. P., Stenzel M. H., A detailed on-line FT/NIR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopic investigation into factors causing inhibition in xanthate-mediated vinyl acetate polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, 205, 925.
174. Favier A., Charreyre M.-T., Pichot C., A detailed kinetic study of the RAFT polymerization of a bi-substituted acrylamide derivative: influence of experimental parameters. *Polymer*, 2004, 45, 8661.
175. Barner-Kowollik C., Quinn J. F., Morsley D. R., Davis T. P., Modeling the reversible addition-fragmentation chain transfer process in cumyl dithiobenzoate-mediated styrene homopolymerizations: Assessing rate coefficients for the addition-fragmentation equilibrium, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2001, 39, 1353.
176. Perrier S., Barner-Kowollik C., Quinn J. F., Vana P., Davis T. P., Origin of inhibition effects in the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methyl acrylate. *Macromolecules*, 2002, 35, 8300.

177. Barner-Kowollik C., Coote M. L., Davis T. P., Radom L., Vana P., The reversible addition-fragmentation chain transfer process and the strength and limitations of modeling: Comment on "the magnitude of the fragmentation rate coefficient", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2003, 41, 2828.
178. Bo G., Wesslen B., Wesslen K. B., Amphiphilic comb-shaped polymers from poly(ethylene glycol) macromonomers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1992, 30 1799.
179. Yan F., Dejardin P., Galin J. C., Hydrophilic graft polyacrylonitrile copolymers: 1. Synthesis and characterization in dilute solution. *Polymer*, 1990, 31, 736.
180. Gramain P., Frere Y., Polyacrylate graft polymers prepared by grafting of monomethoxypoly(ethylene oxide) homopolymers onto acrylic acid: self-gelling. *Macromol. Chem.*, 1987, 188, 593.
181. Skug D., West D., *Osnovy analiticeskoj chimii*, Moskva, Mir, 1979, 438.
182. Shinoda H., Miller P. J., Matyjaszewski K., Improving the structural control of graft copolymers by combining ATRP with the macromonomer method. *Macromolecules*, 2001, 34, 3186.
183. Mangei M., The potentiometric titration of weak polyacids. *Eur. Polym. J.*, 1970, 6, 807.
184. Chéton F., Brûlet A., Oberdissse J., Gnonou Y. ir kt., Structure of polypeptide-based diblock copolymers in solution: stimuli-responsive vesicles and micelles. *Langmiur*, 2005, 21, 4308.
185. Zheng Y., Won Y.-Y., Bates F. S., Scriven H. T., Directly resolved core-corona structure of block copolymer micelles by cryo-transmission electron microscopy. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 10331.
186. Liu T., Z. Zhou, C. Wu, V. M. Nace, B Chu, Effects of block lengths on the association numbers and micellar sizes of  $B_nE_mB_n$  type triblock copolymer micelles in aqueous solution. *Macromolecules*, 1997, 30, 7624.
187. Liu T., Zhou Z., Wu C., Chu B., Schneider D. K., Nace V. M., Self-assembly of poly(oxybutylene)-poly(oxyethylene)-poly(oxybutylene) ( $B_6E_{46}B_6$ ) triblock copolymer in aqueous solution. *J. Phys. Chem., Part B*, 1997, 101, 8808.
188. Letchford K., Burt H., A review of the formation and classification of amphiphilic block copolymer nanoparticulate structures: micelles, nano-

- spheres, nanocapsules and polymersomes. *Eur. J. Pharmac. Biopharm*, 2007, 65, 259.
189. Zimm B. H.; The Scattering of light and the radial distribution function of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 1093.
190. Pyun J., Kowalewski T., Matyjaszewski K., Synthesis of polymer brushes using atom transfer radical polymerization. *Macromol. Rapid. Commun.*, 2003, 24, 1043.
191. Perrier S., Haddleton D. M., Effect of water on copper mediated living radical polymerization. *Macromol. Symp.*, 2002, 182, 261.
192. Tsarevsky N. V., Matyjaszewski K., Environmentally benign atom transfer radical polymerization: towards “green” Processes and Materials. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44, 5098.
193. Masci G., Bontempo D., Tiso N., Diociaiuti M., Mannina L., Capitani D., Crescenzi V., Atom transfer radical polymerization of potassium 3-sulfopropyl methacrylate: direct synthesis of amphiphilic block copolymers with methyl methacrylate. *Macromolecules* 2004, 37, 4464.
194. Bories-Azeau X., Armes S. P., Unexpected transesterification of tertiary amine methacrylates during methanolic ATRP at ambient temperature: a cautionary tale. *Macromolecules*, 2002, 35, 10241.
195. Tsarevsky N. V., Braunecker W. A., Matyjaszewski K., Electron transfer reactions relevant to atom transfer radical polymerization. *J. Organomet. Chem.*, 2007, 692, 3212.
196. Matyjaszewski K., Pyun J., Gaynor S. G., Preparation of hyperbranched polyacrylates by atom transfer radical polymerization. *Macromol. Rapid. Commun.*, 1998, 19, 665.
197. Xia J., Zhang X., Matyjaszewski K., Atom transfer radical polymerization of 4-vinylpyridine. *Macromolecules*, 1999, 32, 3531.
198. Raviv U., Giasson S., Kampf N., Gohy J.-F., Jérôme R., Klein J., Lubrication by charged polymers. *Nature*, 2003, 425, 163.
199. Jay G. D., Torres J. R., Rhee D. K., Helminen H. J., Hytinen M. M., Cha C.-J., Elsaid K., Kim K.-S., Cui Y., Warman M. L., Association between friction and wear in diarthrodial joints lacking lubricin. *Arthritis Rheum.*, 2007, 56, 366.

200. Naderi A., Iruthayaraj J., Vareikis A., Makuška R., Claesson P. M., Surface properties of bottle-brush polyelectrolytes on mica: effects of side chain and charge densities. *Langmuir*, 2007, 23, 12222.
201. Pettersson T., Naderi A., Makuška R., Claesson P. M., Lubrication properties of bottle-brush polyelectrolytes: an AFM study on the effect of side chain and charge density. *Langmuir*, 2008, 24, 3336.
202. Iruthayaraj J., Poptoshev E., Vareikis A., Makuška R., van der Wal A., Claesson P. M., Adsorption of low charge density polyelectrolyte containing poly(ethylene oxide) side chains on silica: effects of ionic strength and pH. *Macromolecules*, 2005, 38, 6152.
203. Olanya G., Iruthayaraj J., Poptoshev E., Makuška R., Vareikis A., Claesson P. M., Adsorption characteristics of bottle-brush polymers on silica: effect of side chain and charge density, adsorption characteristics of bottle-brush polymers. *Langmuir*, 2008, 24, 5341.
204. Yan X., Perry S. S., Spencer N. D., Pasche S., De Paul S. M., Textor M., Reduction of friction at oxide interfaces upon polymer adsorption from aqueous solutions. *Langmuir*, 2004, 20, 423.

## PUBLIKUOTŲ DARBŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

### Moksliniai straipsniai žurnaluose, įrašytuose į Mokslinės informacijos instituto (ISI) sąrašą:

1. Krivorotova T., Makuska R., Naderi A., Claesson P. M., Dedinaite A., Synthesis and interfacial properties of novel cationic polyelectrolytes with brush-on-brush structure of poly(ethylene oxide) side chains. *Eur. Polym. J.*, 2010, 46, 171–180.
2. Krivorotova T., Vareikis A., Gromadzki D., Netopilík M., Makuška R., Conventional free-radical and RAFT copolymerization of poly(ethylene oxide) containing macromonomers. *Eur. Polym. J.*, 2010, 46, 546–556.
3. Krivorotova T., Udrėnaitė E., Gromadzki D., Makuška R., Synthesis of amphiphilic diblock copolymer brushes by successive RAFT polymerization of lauryl methacrylate and PEO-containing macromonomer. *Chemija*, 2010, 21, 63.

### Tarptautinių konferencijų medžiaga:

1. Krivorotova T., Vareikis A., Makuška R., Synthesis of ionogenic amphiphilic methacrylate terpolymers containing dodecyl- and poly(ethylene glycol) side chains. *Programme and Proceedings of Baltic Polymer Symposium*, 2006. Birini, Latvia, 2006, p. 36.
2. Krivorotova T., Vareikis A., Stupak R., Mažeika D., Makuška R., Conventional free-radical and RAFT copolymerization of PEO containing macromonomer. *Polymer Chemistry and Technology: Proceedings of Scientific Conference Chemistry and Chemical Technology*. Kaunas, Lithuania, 2009, p. 88.
3. Krivorotova T., Dumbaitė J., Gromadzki D., Vareikis A., Udrėnaitė E., Makuška R., Synthesis of amphiphilic diblock copolymers by RAFT polymerization. *Baltic Polymer Symposium 2009: Programme and Proceedings of Baltic Polymer Symposium 2009*. Ventspils, Latvia, p. 72.



### **Tarptautinių konferencijų tezės:**

1. Krivorotova T., Kazlaitė T., Vareikis A., Udrėnaitė E., Makuška R., Synthesis of comb polyelectrolytes using RAFT polymerization technique. *Baltic Polymer Symposium 2007: Programme and Book of Abstracts*. Druskininkai, Lithuania, p. 61.
2. Krivorotova T., Vareikis A., Makuška R., Reactivity ratio of PEG macromonomer in conventional and RAFT terpolymerizations. *Baltic Polymer Symposium 2008: Programme and Book of Abstracts*., 2008, Otepaa, Estonia, p 53.
3. Krivorotova T., Vareikis A., Makuška R., Synthesis of cationic polyelectrolytes containing poli(ethylene oxide) chains by aqueous ATRP. *International Conference "Polyelectrolites 2008". Book of Abstracts*. Coimbra, Portugal, 2008 , p. 20.
4. Krivorotova T., Vareikis A., Makuška R., Synthesis of cationic polyelectrolytes containing poly(ethylene oxide) chains by aqueous ATRP., *VI Open Ukrainian Conference of Young Scientists on Polymer Science, Book of Abstracts*, 2008, Kyiv, Ukraina, p. 80.
5. Makuska R., Krivorotova T., Vareikis A., Gromadzki D., RAFT (co)polyerization of PEO macromonomers yielding random and block copolymers with bottles-brush structure. *11-th Pacific Polymer Conference 2009*, Cairns, Australia, 2009, p. 1.