

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**  
**FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS**

**Vaidas KLIMKEVIČIUS**

**KATIJONINIŲ ŠEPETINIŲ STATISTINIŲ IR DIBLOKINIŲ  
KOPOLIMERŲ SINTEZĖ IR JŲ PANAUDOJIMAS TITANO  
DIOKSIDO NANODALELIŲ DISPERSIJOMS STABILIZUOTI**

**Daktaro disertacija**

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

**Vilnius, 2017**

Disertacija rengta 2012-2016 metais Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Polimerų chemijos katedroje. Darbas atliktas vykdant LMT finansuojamą mokslininkų grupių projektą MIP-054/2015 bei Šveicarijos finansuojamos tyrėjų mainų programos SCIEX-NMS projektą Nr. 13.030.

Mokslinis vadovas:

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

## TURINYS

SANTRUMPOS.....	6
ĮVADAS .....	11
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	15
1.1. ŠEPETINIŲ KOPOLIMERŲ SINTEZĖ .....	15
1.1.1. Grižtamosios deaktyvacijos radikalinė polimerizacija.....	15
1.1.2. RAFT polimerizacija.....	18
1.1.3. RAFT GPA sintezės metodai .....	26
1.1.4. Šepetinių (ko)polimerų sintezė.....	31
1.1.5. Polietilenoksido šonines grandines turinčių šepetinių (ko)polimerų sintezė, savybės ir panaudojimas .....	42
1.2. NANODALELIŲ DISPERSIJOS IR JŲ STABILIZAVIMAS.....	53
1.2.1. Nanodalelių aglomeracija ir jų stabilizavimo metodai.....	54
1.2.2. Nanodalelių dispersijoms stabilizuoti naudojami stabilizatoriai..	58
1.2.3. Titano dioksido vandeninių nanodalelių dispersijų stabilizavimas.....	61
1.2.4. TiO <sub>2</sub> nanodalelių dispersijų reologinės savybės.....	64
1.3. LITERATŪROS APŽVALGOS APIBENDRINIMAS .....	65
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS.....	67
2.1. Naudotos medžiagos ir reagentai .....	67
2.1.1. Monomerai ir oligomerai, naudoti (ko)polimerų sintezėje .....	67
2.1.2. Organinės medžiagos .....	68
2.1.3. Neorganinės medžiagos.....	69
2.1.4. Tirpikliai .....	70
2.2. Sintezių metodikos .....	71
2.2.1. Grandinės perdavos agentų sintezė .....	71

2.2.2.	Polimerų sintezė .....	76
2.3.	Tyrimų metodikos .....	79
2.3.1.	MSC tyrimai .....	79
2.3.2.	BMR analizė.....	80
2.3.3.	TiO <sub>2</sub> nanodalelių dispersijų paruošimas.....	80
2.3.4.	TiO <sub>2</sub> nanodalelių dispersijų stabilumo tyrimai.....	80
2.3.5.	Polimerų adsorbcijos ant TiO <sub>2</sub> nanodalelių tyrimas.....	81
2.3.6.	Paviršinio potencialo matavimai .....	81
2.3.7.	TiO <sub>2</sub> nanodalelių dispersijų reologiniai tyrimai .....	81
3.	REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	83
3.1.	PEO metakrilatų RAFT (ko)polimerizacijos tyrimas .....	83
3.1.1.	RAFT grandinės perdavos agentų sintezė .....	83
3.1.2.	GPA struktūros įtaka PEO <sub>43</sub> MEMA RAFT polimerizacijai .....	85
3.1.3.	Metakrilatinių makromonomerų su skirtingo ilgio PEO pakaitais RAFT polimerizacija.....	88
3.1.4.	HEMA, DMAEMA ir METAC RAFT polimerizacija .....	97
3.1.5.	PEO <sub>x</sub> MEMA ir METAC statistinė RAFT kopolimerizacija .....	99
3.1.6.	Diblokinių šepetinių p(PEO <sub>x</sub> MEMA)- <i>b</i> -p(PEO <sub>y</sub> MEMA) ir katijoninių šepetinių p(PEO <sub>x</sub> MEMA)- <i>b</i> -pMETAC kopolimerų sintezė.....	101
3.2.	Titano dioksido nanodalelių dispersijų stabilizavimas naudojant katijoninius šepetinius kopolimerus .....	110
3.2.1.	Titano dioksido nanodalelių dispersijų stabilizavimui naudotų kopolimerų savybės.....	110
3.2.2.	Titano dioksido nanodalelių vandeninių dispersijų stabilizavimas.....	113

3.2.3. Katijoniniais šepetiniais kopolimerais stabilizuotų TiO <sub>2</sub> nanodalelių vandeninių dispersijų reologijos tyrimai .....	130
IŠVADOS .....	143
PUBLIKUOTŲ DARBŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	145
CURRICULUM VITAE.....	147
LITERATŪRA .....	148

## SANTRUMPOS

<b>ACVR</b>	– 4,4'-azodi-(4-cianvalerijonų rūgštis)
<b>AFCT</b>	– prijungimo-fragmentacijos grandinės perdava (angl. <i>Addition-Fragmentation Chain Transfer</i> )
<b>AIBN</b>	– 2,2'-azodiizobutironitrilas
<b>AM</b>	– akrilamidas
<b>AN</b>	– akrilnitrilas
<b>AR</b>	– akrilo rūgštis
<b>ATRP</b>	– atomo pernašos radikaline polimerizacija (angl. <i>Atom Transfer Radical Polymerization</i> )
<b>BCPA</b>	– 2-(((butiltio)karbontioil)tio)propano rūgštis
<b>BCPCT</b>	– butil-(2-cianpropan-2-il)karbontrioatas
<b>BCVA</b>	– 4-(((butiltio)karbontioil)tio)-4-cianvalerijonų rūgštis
<b>BMA</b>	– butilmetakrilatas
<b>BP</b>	– benzoilperoksidas
<b>CL</b>	– kaprolaktonas
<b>CuAAC</b>	– Cu(I) katalizuojama <i>Huisgen</i> azidų-alkinų ciklizacija
<b>Đ</b>	– dispersiškumas (molekulinių masių dispersija)
<b>DCC</b>	– <i>N,N'</i> -dicikloheksilkarbodiimidis
<b>DLS</b>	– dinaminė šviesos sklaida (angl. <i>Dynamic Light Scattering</i> )
<b>DLVO</b>	– <i>Derjaguin, Landau, Verwey</i> ir <i>Overbeek</i> teorija
<b>DMAEMA</b>	– 2-(dimetilamino)-etilmetakrilatas
<b>DMAP</b>	– 4-(dimetilamino)-piridinas
<b>DMF</b>	– <i>N,N</i> -dimetilformamidas
<b>DMSO-d<sub>6</sub></b>	– deuteruotas dimetilsulfoksidas
<b>DO</b>	– dioksanas
<b>EBCMP</b>	– etil-2-(((butiltio)karbontioil)tio)-2-metilpropanoatas
<b>EBCP</b>	– etil-2-(((butiltio) karbontioil)tio)propanoatas
<b>EDMAT</b>	– <i>S</i> -etil- <i>S'</i> -( $\alpha, \alpha'$ -dimetil- $\alpha''$ -acto rūgšties) tritiokarbonatas

<b>EO</b>	– etilenoksidai
<b>EPR</b>	– elektronų paramagnetinis rezonansas
<b>EtOAc</b>	– etilacetatas
<b>GPA</b>	– grandinės perdavos agentas
<b>Hal</b>	– halogenas
<b>HEA</b>	– 2-hidroksietilakrilatas
<b>HEMA</b>	– 2-hidroksietilmetakrilatas
<b>HPMAM</b>	– <i>N</i> -(2-hidroksipropil)akrilamidas
<b>IET</b>	– izoelektrinis taškas
<b>ITO</b>	– indžio alavo oksidas
$\gamma$	– šlyties greitis
$k_i$	– inicijavimo reakcijos greičio konstanta
$k_{add}$	– augančio radikalo prisijungimo prie grandinės perdavos agento arba tarpinio radikalo greičio konstanta
$(k_{-add})$	– tarpinio radikalinio junginio fragmentacijos į pradinę augančią grandinę greičio konstanta
$k_\beta$	– tarpinio radikalo fragmentacijos į polimerizaciją reinitijuoti galinčią grupę greičio konstanta
<b>KMK</b>	– kritinė micelių susidarymo koncentracija
$k_p$	– polimerinės grandinės augimo greičio konstanta
$k_{re-in}$	– reinitijavimo greičio konstanta
$k_{tr}$	– grandinės nutrūkimo dėl rekombinacijos greičio konstanta
$k_{td}$	– grandinės nutrūkimo dėl disproporcionavimo greičio konstanta
<b>LALS</b>	– šviesos sklaida mažu kampu (angl. <i>Low Angle Light Scattering</i> )
<b>LAM</b>	– mažiau aktyvuoti monomerai (angl. <i>Less Activated Monomers</i> )
<b>LD</b>	– lazerinė difrakcija

<b>LCST</b>	– žemutinė kritinė tirpimo temperatūra (angl. <i>Lower Critical Solution Temperature</i> )
<b>LMA</b>	– laurilmetakrilatas
<b>LR</b>	– <i>Lawesson</i> reagentas
<b>LRP</b>	– gyvybingoji (kontroliuojama) radikalinė polimerizacija (angl. <i>Controlled/living radical polymerization</i> )
<b>M</b>	– molekulinė masė
<b>MA</b>	– metilakrilatas
<b>MADIX</b>	– makromolekulių dizainas dalyvaujant ksantatams (angl. <i>Macromolecular Design via Interchange of Xanthates</i> )
<b>makroGPA</b>	– polimerinis grandinės perdavos agentas
<b>MAM</b>	– labiau aktyvuoti monomerai (angl. <i>More Activated Monomers</i> )
<b>MAR</b>	– metakrilo rūgštis
<b>MBCFA</b>	– metil-2-(((butiltio)karbontioil)tio)-2-fenilacetatas
<b>MeOH</b>	– metanolis
<b>METAC</b>	– [2-(metakriloiloksi)etil]-trimetilamonio chloridas
<b>MMA</b>	– metilmetakrilatas
<b>MMP</b>	– molekulių masių pasiskirstymas
<b>M<sub>n</sub></b>	– polimero skaitinė molekulinė masė
<b>MSC</b>	– molekulių sietų chromatografija
<b>M<sup>n</sup>/L</b>	– kintamo oksidacijos laipsnio metalo kompleksas
<b>M<sub>w</sub></b>	– polimero masinė molekulinė masė
<b>MWCO</b>	– membrana, atskirianti molekules pagal molekulinę masę (angl. <i>Molecular Weight Cut-Off</i> )
<b>NBS</b>	– <i>N</i> -bromsukcinimidas
<b>NIBS</b>	– neinvazinė grįžtamosios skaidos technologija
<b>NIPAM</b>	– <i>N</i> -izopropilakrilamidas
<b>NMP</b>	– <i>N</i> -metilpirolidonas
<b>NMP</b>	– polimerizacija tarpininkaujant nitroksido radikalams



	(angl. <i>Nitroxide Mediated Polymerization</i> )
<b>NVC</b>	– <i>N</i> -vinilkaprolaktamas
<b>NVP</b>	– <i>N</i> -vinilpirolidonas
<b>OCRP</b>	– radikalinė polimerizacija, dalyvaujant kobalto organiniams junginiams (angl. <i>Organocobalt-Mediated Radical Polymerization</i> )
<b>OHRP</b>	– radikalinė polimerizacija, dalyvaujant organiniams heteroatomų turintiems junginiams (angl. <i>Organoheteroatom-Mediated Radical Polymerization</i> )
<b>PDMS</b>	– poli(dimetilsiloksanas)
<b>PEG</b>	– polietilenglikolis
<b>PEO</b>	– polietilenoksidas
<b>PEOMEA</b>	– polietilenoksido monometileterio akrilatas
<b>PEO<sub>x</sub>MEMA</b>	– polietilenoksido monometileterio metakrilatas
<b>PGMA</b>	– poliglicidilmetakrilatas
<b>pK<sub>a</sub></b>	– rūgšties disociacijos konstanta
<b>PL</b>	– polimerizacijos laipsnis
<b>P<sub>m</sub> ir P<sub>n</sub></b>	– auganti polimerinė grandinė
<b>PMMA</b>	– polimetilmetakrilatas
<b>PSD</b>	– dalelių dydžio pasiskirstymas
<b>PTC</b>	– tarpfazinis katalizatorius (angl. <i>Phase-Transfer Catalyst</i> )
<b>q</b>	– monomero konversija
<b>RALS</b>	– šviesos sklaida stačiu kampu
<b>R-grupė</b>	– reinicijuojanti grandinės perdavos agento grupė
<b>R<sup>•</sup></b>	– radikalas
<b>RAFT</b>	– grįžtamoji prijungimo-fragmentacijos grandinės perdava (angl. <i>Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer</i> )
<b>RDRP</b>	– grįžtamosios deaktyvacijos radikalinė polimerizacija

	(angl. <i>Reversible Deactivation Radical Polymerization</i> )
<b>RI</b>	– lūžio rodiklio jutiklis (angl. <i>Refractive Index detector</i> )
<b>(R)ITP</b>	– grįžtamoji jodo pernašos polimerizacija (angl. <i>Reversible Iodine-Transfer Polymerization</i> )
<b>ROP</b>	– polimerizacija vykstant žiedo atidarymo reakcijai (angl. <i>Ring-Opening Polymerization</i> )
<b>RP</b>	– įprasta radikalinė polimerizacija
<b>SANS</b>	– neutronų sklaida mažu kampu (angl. <i>Small-Angle Neutron Scattering</i> )
<b>SAXS</b>	– rentgeno spinduliuotės sklaida mažu kampu (angl. <i>Small-Angle X-ray Scattering</i> )
<b>SET-LRP</b>	– elektrono pernašos gyvybingoji radikalinė polimerizacija (angl. <i>Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization</i> )
<b>St</b>	– stirenas
<b>TEA</b>	– trietilaminas
<b>TEMPO</b>	– 2,2,6,6- tetrametilpiperidin-1-oksilas
<b>TGA</b>	– termogravimetrinė analizė
<b>TMA</b>	– 4-metakriloksietiltrimelito anhidridas
<b>TMS</b>	– trimetilsilanas
<b>VAc</b>	– vinilacetatas
<b>Z-grupė</b>	– stabilizuojanti grandinės perdavos agento grupė
<b>ξ</b>	– zeta potencialas (elektrokinetinis potencialas)
<b>-b-</b>	– blokinio kopolimero žymėjimas
<b>-s-</b>	– statistinio kopolimero žymėjimas

## ĮVADAS

Nanotechnologija – sparčiausiai besivystanti mokslinių tyrimų sritis, jau dabar turinti platų savo pritaikymą ir geras ateities perspektyvas. Siekiant praplėsti ir pagerinti polimerkeraminių dangų ar kompozitų savybes, kaip užpildas naudojamos nanodalelės. Jos tapo nepakeičiamos šiuolaikinėse technologijose dėl unikalių nuo dalelių dydžio priklausančių mechaninių, cheminių ir optinių savybių. Norimų savybių produktus galima gauti, naudojant dispersijas, kuriose nanodalelės yra tolygiai pasiskirstę. Stabilios dispersijos gaunamos tik naudojant priedus (stabilizatorius), todėl vis daugiau dėmesio skiriama naujų stabilizatorių kūrimui. Yra nustatyta, kad efektyviausiai nanodalelių dispersijas stabilizuoja sudėtingos struktūros ir funkcionalumo medžiagos, dažniausiai, šepetinės struktūros polielektrolitai.

Dauguma polimerinių medžiagų gaunamos, vykdant radikalinę polimerizaciją. Jos populiarumą lemia tai, kad šis metodas mažai jautrus priemaišoms, monomerų funkcionalumui, paprastos sintezės sąlygos. Atsiradus poreikiui turėti kontroliuojamų molekulinį parametrų (norimos molekulinės masės ir mažo dispersiškumo) ir tam tikros struktūros (pvz., blokinius ar šepetinius) polimerus, įprastos radikalinės polimerizacijos nebeužtenka. Prieš porą dešimtmečių atrastas grįžtamosios deaktyvacijos radikalinės polimerizacijos (angl. *Reversible Deactivation Radical Polymerization*, RDRP)<sup>1</sup>, dar kitaip žinomos kaip gyvybingoji radikalinė polimerizacija (angl. *Controlled/living Radical Polymerization*, LRP), principas. Plačiausiai naudojami RDRP metodai yra šie: atomo pernašos radikalinė polimerizacija (angl. *Atom Transfer Radical Polymerization*, ATRP)<sup>2</sup>, grįžtamoji prijungimo-fragmentacijos grandinės perdavos (angl. *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*, RAFT)<sup>3</sup> polimerizacija ir nitroksidais kontroliuojama radikalinė polimerizacija (angl. *Nitroxide Mediated Polymerization*, NMP)<sup>4</sup>. Tik atradus RDRP, atsirado galimybė kurti sudėtingos struktūros (blokinius, šepetinius, žvaigždinius, gradientinius ir pan.) polimerus, kurių panaudojimo galimybės yra labai plačios, taip pat ir nanodalelių dispersijos stabilizuoti.

## Darbo aktualumas

Dėl ypač didelio paviršiaus ploto nanodalelės yra linkusios sulipti ir sudaryti aglomeratus, todėl nanodalelių vandenines dispersijas būtina stabilizuoti. Norint išlaikyti dispersijas stabilias, reikalingi priedai – stabilizatoriai, t.y. įvairios funkcinės mažamolekulės ar polimerinės medžiagos. Mažos molekulinės masės jonogeninių ar paviršinio aktyvumo medžiagų kaip nanodalelių dispersijų stabilizatorių efektyvumas ne visada pakankamas, reikalingi „superstabilizatoriai“, kurie paprastai yra sudėtingos struktūros daugiafunkcinės polimerinės medžiagos. Nanodalelių, kurių paviršiaus krūvis teigiamas, dispersijas labai gerai stabilizuoja anijoniniai šepetinės struktūros polielektrolitai. Deja, šie stabilizatoriai netinkami, jei nanodalelių paviršiaus krūvis yra neigiamas, o būtent tokios yra  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiN}$  ir  $\text{TiO}_2$  nanodalelės. Efektyvus tokių nanodalelių dispersijų stabilizavimas gali būti pasiektas tik naudojant katijoninius šepetinius kopolimerus. Deja, mokslinėje literatūroje, mūsų žiniomis, yra tik viena publikacija, aprašanti katijoninių šepetinių kopolimerų panaudojimą  $\text{SiO}_2$  nanodalelių vandeninėms dispersijoms stabilizuoti<sup>5</sup>, o informacijos apie tokių kopolimerų panaudojimą  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijoms stabilizuoti nėra.

Sudėtingos struktūros šepetinių kopolimerų sintezė tampa tikru iššūkiu net patyrusiems polimerų chemijos specialistams. Blokinės ir šepetinės struktūros kopolimerams sintetinti tinka RDRP metodai, iš jų didžiausią potencialą turi RAFT. Dėl galimybės sintetinti įvairaus funkcionalumo, sudėties ir architektūros kopolimerus šis metodas populiarumu lenkia ir ATRP, ir NMP. RAFT metodo panaudojimą šiek tiek stabdo tai, kad yra mažas komercinių RAFT grandinės perdavos agentų (GPA) pasirinkimas, jie nepakankamai atrankūs ir brangūs. GPA turėtų būti parenkami, atsižvelgiant į polimerizuojamo monomero (ar jų grupės) struktūrą ir, jei nėra tinkamų, sintetinami, pasitelkiant šiuolaikinius organinės sintezės metodus. GPA sintezė polimerus kuriančioje laboratorijoje turi dar vieną privalumą: GPA funkciją atliekančias grupes galima prijungti prie polimerinės grandinės, o tai yra vienas iš svarbių etapų, sintetinant šepetinius kopolimerus. Taigi, naudojant RAFT

polimerizaciją, galima susintetinti norimos sudėties ir struktūros šepetinius ir katijoninius šepetinius kopolimerus, kurie būtų tinkami  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijoms stabilizuoti.

### **Darbo tikslas**

Susintetinti ir ištirti įvairios sudėties ir architektūros mažo dispersiškumo šepetinius kopolimerus ir juos panaudoti titano dioksido nanodalelių vandeninėms dispersijoms stabilizuoti.

Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti tokie **uždaviniai**:

1. Susintetinti grandinės perdavos agentus (GPA), tinkamus metakrilatų RAFT polimerizacijai kontroliuoti, ir įvertinti jų efektyvumą.
2. Ištirti ir palyginti skirtingo ilgio polietilenoksido (PEO) pakaitus turinčių metakrilatinių makromonomerų  $\text{PEO}_x\text{MEMA}$  ( $x = 5, 9, 19, 43$ ) RAFT polimerizaciją.
3. Ištirti  $\text{PEO}_x\text{MEMA}$  ir ketvirtines amonio grupes turinčio monomero [2-(metakriloiloksi)etil]-trimetilamonio chlorido (METAC) kopolimerizaciją RAFT metodu ir susintetinti įvairios sudėties statistinius  $\text{PEO}_x\text{MEMA}$ -METAC kopolimerus.
4. Ištirti blokinių šepetinių kopolimerų sintezės RAFT metodu galimybes ir susintetinti diblokinius šepetinius neutralius ir katijoninius kopolimerus, kopolimerizacijai naudojant du  $\text{PEO}_x\text{MEMA}$  makromonomerus su skirtingu PEO grandinės ilgiu arba  $\text{PEO}_x\text{MEMA}$  ir METAC.
5. Įvairios architektūros ir sudėties šepetinius katijoninius kopolimerus panaudoti  $\text{TiO}_2$  nanodalelių vandeninėms dispersijoms stabilizuoti, įvertinant polimerų struktūros ir sudėties įtaką dispersijų stabilumui ir jų reologinėms savybėms.

### **Mokslinis naujumas ir praktinė svarba**

Siekiant kontroliuoti metakrilatinių makromonomerų RAFT polimerizaciją, buvo susintetinti literatūroje neaprašyti RAFT grandinės perdavos agentai, tinkami šepetinių statistinių ir diblokinių kopolimerų

sintezei. Pirmą kartą iširta ir palyginta PEO metakrilatų ( $\text{PEO}_x\text{MEMA}$ ), besiskiriančių PEO grandinės ilgiu ( $x = 5, 9, 19, 43$ ), RAFT polimerizacijos kinetika. Susintetinti mažo dispersiškumo norimo polimerizacijos laipsnio ir sudėties statistiniai katijoniniai šepetiniai kopolimerai. Nustatytos optimalios blokinių šepetinių kopolimerų sintezės RAFT metodu sąlygos. Pirmą kartą susintetinti diblokiniai šepetiniai kopolimerai, kurių blokai skiriasi tik šoninių grandinių ilgiu. Statistiniai ir diblokiniai katijoniniai šepetiniai kopolimerai pirmą kartą panaudoti koncentruotoms  $\text{TiO}_2$  nanodalelių vandeninėms dispersijoms stabilizuoti. Įvertinta katijoninių šepetinių kopolimerų struktūros (grandžių sekos, krūvio tankio ir PEO šoninių grandinių ilgio) įtaka  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų stabilumui. Stabilizuotų  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų ir akrilinių plėvėdarių mišiniai gali būti naudojami labai kietoms gera adhezija pasižyminčioms nanokompozitinėms dangoms gauti.

### **Ginamieji teiginiai**

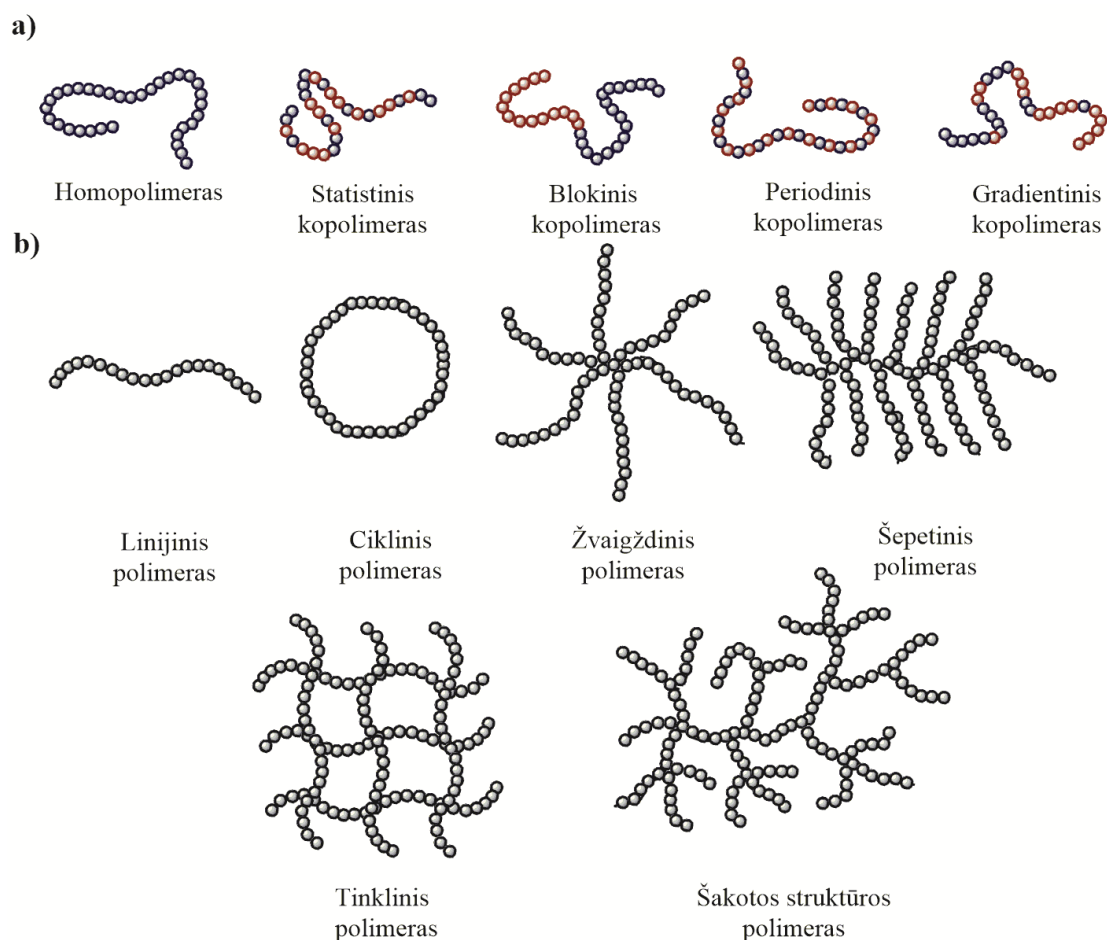
1. RAFT polimerizacija yra tinkamas metodas įvairios sudėties ir architektūros katijoniniams šepetiniams statistiniams ir diblokiniams kopolimerams sintetinti.
2. Diblokinių katijoninių šepetinių kopolimerų dispersiškumą galima sumažinti, RAFT polimerizaciją vykdant „vieno indo“ principu.
3. Statistiniai katijoniniai didelio krūvio tankio šepetiniai kopolimerai su gana ilgomis PEO šoninėmis grandinėmis yra labai geri koncentruotų  $\text{TiO}_2$  nanodalelių vandeninių dispersijų stabilizatoriai.
4. Diblokiniai katijoniniai šepetiniai kopolimerai netinka  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijoms stabilizuoti; jie veikia kaip efektyvūs flokuliantai.

## 1. LITERATŪROS APŽVALGA

### 1.1. ŠEPETINIŲ KOPOLIMERŲ SINTEZĖ

#### 1.1.1. Grįžtamosios deaktyvacijos radikalinė polimerizacija

Grįžtamosios deaktyvacijos radikalinė polimerizacija (RDRP) literatūroje dar žinoma kaip „gyvybingoji“ (kontroliuojama) radikalinė polimerizacija (LRP). Šis metodas panašus į įprastą radikalinę polimerizaciją (RP) tuo, kad polimerinė grandinė auga pagal radikalinį mechanizmą. Vykdamas RDRP, kitaip negu RP, augantis makroradikalas yra aktyvus labai trumpą laiką, nes yra dinaminė pusiausvyra tarp aktyvacijos metu susidarantių augančių ir deaktyvacijos metu susidarantių „snaudžiančių“ polimerinių grandinių. Aktyvacijos-deaktyvacijos pusiausvyra yra stipriai pastumta į „snaudžiančių“ grandinių susidarymo pusę. Kadangi dauguma grandinių yra „snaudžiančios“, RDRP greitis yra ženkliai mažesnis, lyginant su RP greičiu. Dėl dinaminės pusiausvyros tarp augančių ir „snaudžiančių“ grandinių visos polimerinės grandinės auga vienu metu ir yra beveik tokio paties ilgio. Vykdamas RDRP, pavyksta iki minimumo sumažinti nutrūkimo reakcijų tikimybę ir tokiu būdu susintetinti norimos molekulinės masės (polimerizacijos laipsnio) polimerus, pasižyminčius siauru molekulinės masės pasiskirstymu (angl. *Molecular Weight Distribution*). Be to, susidariusios „snaudžiančios“ polimerinės grandinės išlieka gyvybingos ne tik polimerizacijos metu, bet ir po jos, pvz., išgryninus susintetintą polimerą<sup>6</sup>. Dėl šių priežasčių atsirado galimybė polimerines grandines pratęsti papildomai pridėdamas kito monomero, t.y. sintetinti blokinius kopolimerus. Naudojant RDRP galima kontroliuoti įvairiu funkcionalumu pasižyminčių monomerų polimerizaciją, polimerų sintezę vykdamas švelniomis sąlygomis. Atsirado galimybė sintetinti norimos architektūros (ko)polimerus: gradientinius, diblokinius, triblokinius, žvaigždinius, šepetinius, mikrogelius ir pan. (1.1 pav.), kurių anksčiau nebuvo įmanoma susintetinti RP metodais.



1.1 pav. Polimerų makromolekulės, besiskiriančios pagal sudėtį (a) ir architektūrą (b)

Pagal „snaudžiančių“ polimerinių grandinių susidarymo mechanizmą RDRP metodai skirstomi į tris grupes. „Snaudžiančios“ grandinės gali susidaryti:

- 1) augančiam makroradikalui susijungus su santykinai stabiliu radikalu (NMP<sup>4</sup> (angl. *Nitroxide-Mediated Radical Polymerization*), OCRP<sup>7</sup> (angl. *Organocobalt-Mediated Radical Polymerization* ));
- 2) dėl degeneracinės grandinės perdavos (RAFT<sup>3</sup> (angl. *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*), MADIX<sup>8</sup> (angl. *Macromolecular Design via Interchange of Xanthates*), (R)ITP<sup>9</sup> (angl. *Reversible Iodine-Transfer Polymerization*), OHRP<sup>10</sup> (angl. *Organoheteroatom-Mediated Radical Polymerization*));



3) dėl atomo pernašos (ATRP<sup>2</sup> (angl. *Atom Transfer Radical Polymerization*), SET-LRP<sup>11</sup> (angl. *Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization*)).

NMP ir OCRP yra RDRP pavyzdžiai, kai „snaudžiančios“ polimerinės grandinės susidaro dalyvaujant santykinai stabiliems radikalams<sup>4,7</sup>. Nitroksido radikalai kambario temperatūroje yra stabilūs, t.y. jie negali inicijuoti polimerizacijos, tačiau nutraukia augančią polimerinę grandinę, sudarydami stabilius aduktus. Polimerizaciją vykdant aukštoje temperatūroje (120–140 °C), nitroksido radikalų aduktas su augančia polimerine grandine tampa mažiau stabilu ir gali skilti, regeneruodamas makroradikalus, kurie gali augti toliau. Polimerinei grandinei prisijungus vieną ar keletą monomerinių grandžių, nitroksido radikalai vėl sudaro aduktą, taip palikdami grandinę „snausti“. Plačiausiai naudojamas nitroksidas – 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksilas (TEMPO). NMP metodo privalumai yra paprasta polimerizacijos technika bei komerciškai prieinami nitroksido radikalai. NMP trūkumai – aukšta polimerizacijos temperatūra, lėtas grandinės augimas, ribotas tinkamų metodui monomerų pasirinkimas, nepakankama polimerizacijos kontrolė pasiekus galias konversijas.

„Snaudžiančių“ grandinių susidarymą dėl degeneracinės grandinės perdavos geriausiai atspindi RAFT<sup>3</sup> ir MADIX<sup>8</sup> polimerizacijos metodai, o (R)ITP<sup>9</sup> ir OHRP<sup>10</sup> yra specifiniai ir taikomi rečiau. RAFT – degeneracinės grandinės perdavos procesas, kuris yra labai panašus į įprastą radikalinę polimerizaciją. Skylant terminiam iniciatoriui ir susidariusiems radikalams reaguojant su monomeru, susidaro makroradikalas ir pradeda augti polimerinė grandinė. Makroradikalams jungiantis prie RAFT grandinės perdavos agento (GPA) (paprastai, tiokarboniltiogrupės turinčio junginio) aktyvaus >C=S ryšio, susidaro stabilizuotas tarpinis radikalinis junginys. Jis nedalyvauja nutrūkimo reakcijose, tačiau gali grįžtamai fragmentuotis ir regeneruoti makroradikalus, kurie toliau auga. Tokiu būdu kontroliuojama polimerizacija gali vykti iki gilių konversijų.

„Snaudžiančios“ polimerinės grandinės taip pat gali susidaryti dėl atomo pernašos (ATRP<sup>2</sup>) arba elektrono pernašos (SET-LRP<sup>11</sup>). ATRP yra paremta oksidacijos-redukcijos procesais tarp augančių/„snaudžiančių“ polimerinių grandinių ir kintamo oksidacijos laipsnio metalų kompleksų. Polimerizacijos metu alkilhalogenidai (X-Hal arba P<sub>n</sub>-Hal) dalyvauja grįžtamose redokso reakcijose su kintamo oksidacijos laipsnio metalų (Cu, Ti, Mo, Fe, Ru, ir kt.) kompleksais M<sup>n</sup>/L. Metodo privalumai – paprastos polimerizacijos sąlygos, platus reakcijų temperatūrinis intervalas (nuo 0 iki 150 °C) ir plati tinkamų tirpiklių gama. Vienas didžiausių ATRP trūkumų, kuris apsunkina šio metodo panaudojimą pramoniniu mastu, yra susintetintų polimerų užteršimas naudoto metalo likučiais ir papildomas polimero gryninimas.

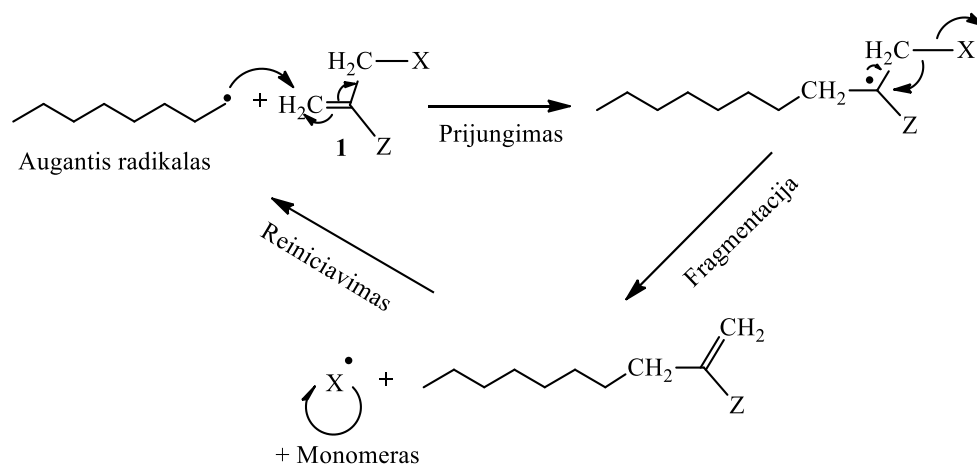
SET-LRP metodo privalumai – žema polimerizacijos temperatūra, nedideli katalizatoriaus kiekiai, ypač greita polimerizacija ir galimybė susintetinti didelę molekulinę masę ir mažą molekulinę masių dispersiją pasižyminčius polimerus. Susintetinti polimerai yra bespalviai ir nereikalauja jokio papildomo gryninimo. Naudojant SET metodą, galima sintetinti linijinius poliakrilatus, polimetakrilatus ir polivinilchloridą kambario ar žemesnėje temperatūroje.

Lyginant visus šiuo metu žinomus RDRP metodus, vienu iš universaliausių galima laikyti RAFT polimerizaciją. Polimerizaciją šiuo metodu galima vykdyti įvairiomis sąlygomis (žemoje ir aukštoje temperatūroje, organiniuose tirpikliuose ir vandenyje, ir pan.), naudoti įvairias funkcines grupes turinčius monomerus ir susintetinti įvairios architektūros polimerus. Apie 1/3 dalis visų mokslinių publikacijų, aprašančių polimerų sintezę RDRP metodais, yra susiję su RAFT.

### **1.1.2. RAFT polimerizacija**

Mokslinis susidomėjimas RDRP galimybėmis labai smarkiai išaugo per paskutinius porą dešimtmečių<sup>8,12</sup>. Sąvoka „gyvybingoji radikalinė polimerizacija“ (angl. *Living Radical Polymerization*, LRP) buvo pasiūlyta

japonų mokslininko Otsu<sup>13</sup> dar 1982 metais, jam išsamiai tyrinėjant iniferterius<sup>14</sup>. Terminas „iniferteris“ apibūdina junginius, kurie gali inicijuoti, dalyvauti grandinės perdavos ir nutraukimo reakcijose. Tarp tokių junginių geriausiomis savybėmis pasižymėjo tiuramo disulfidai ((R<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). Deja, dėl lėto inicijavimo šios sistemos pasižymėjo prasta polimerizacijos reakcijos kontrole<sup>15</sup>. 1986 m. Australijos mokslininkų grupė iš CSIRO panaudojo polimetilmetakrilato (PMMA) makromonomerus, turinčius polimerinę lengvai nueinančią grupę X kaip grandinės perdavos agentus (GPA), vykdant radikalinę polimerizaciją<sup>16</sup>. Jie šį procesą pavadino prijungimo-fragmentacijos grandinės perdava (angl. *Addition-Fragmentation Chain Transfer*, AFCT)<sup>16-18</sup> (1.1 schema). Buvo aprašyta, kaip augantis radikalas prisijungia prie PMMA makromonomero, atskylant nueinančiai grupei X ir dėl grandinės perdavos susidaro nauja auganti polimerinė grandinė ir naujas alkeno galinę grupę turintis makromonomeras. Vėliau tokioms sintezėms buvo panaudota ir daugiau skirtingų makromonomerų, veikiančių kaip grandinės perdavos agentai.

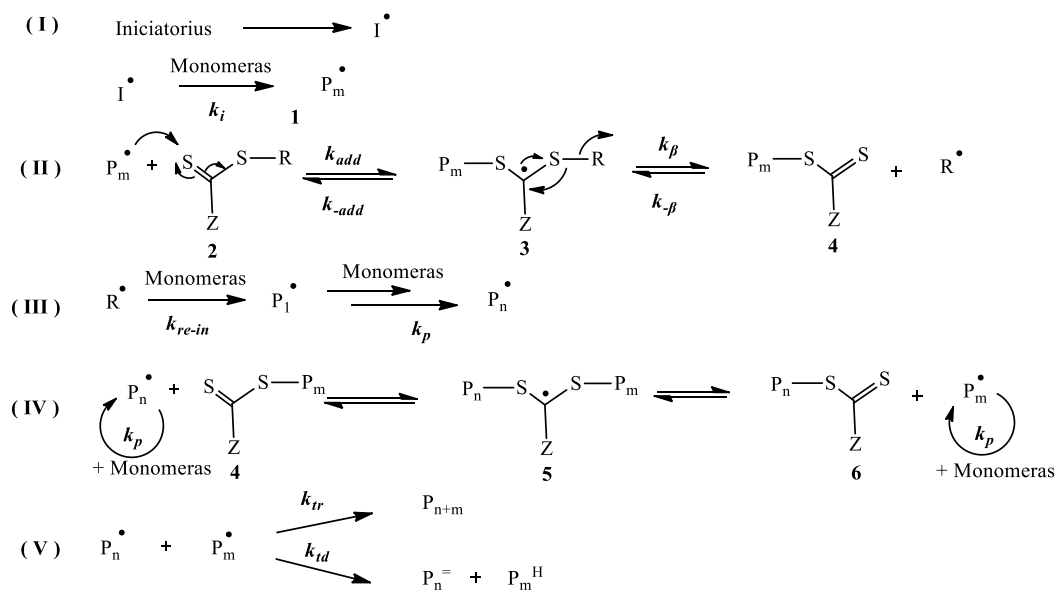


1.1 schema. Principinė AFCT polimerizacijos schema: 1 – GPA, X – lengvai homolitiškai atskylanti nueinanti grupė, pvz., S-alkil (SR)<sup>17,19</sup>, Br<sup>18</sup> arba SnR<sup>20</sup>, Z – aktyvuojanti grupė.

Dauguma pagal 1.1 schemą susintetintų polimerų pasižymėjo didele molekulinę masių dispersija. Tik daugiau nei po dešimtmečio, 1998 m., ta pati CSIRO mokslininkų grupė atrado, kad prognozuojamos molekulinės masės ir

maža molekulių masių dispersija pasižyminčius polimerus galima susintetinti panaudojus tiokarboniltiogrupes turinčius junginius. Šis metodas buvo pavadintas grįžamosios prijungimo-fragmentacijos grandinės perdavos (RAFT) polimerizacija<sup>21</sup>, o jos metu naudojami tiokarboniltiojunginiai – GPA.

Bendras RAFT polimerizacijos mechanizmas<sup>22,23</sup> pateiktas 1.2 schemoje. Laisvieji radikalai, susidarę skylant radikaliniam iniciatoriui, prisijungia monomerą (1, I stadija, greičio konstanta  $k_i$ ). Augantis radikalas jungiasi prie RAFT GPA (2) >C=S ryšio (greičio konstanta  $k_{add}$ ), taip susidarant tarpiniam radikaliniui junginiui (3, II stadija), kurio struktūra buvo įrodyta CSIRO mokslininkų grupės, naudojant elektronų paramagnetinio rezonanso (EPR) spektroskopiją<sup>24</sup>. II stadijoje susidaręs tarpinis radikalinis junginys gali fragmentuotis tiek atgal į pradinį augantį radikalą ( $k_{-add}$ ), tiek į polimerizaciją reinitijuoti galinčią grupę R ( $k_{\beta}$ ), susidarant „snaudžiančiai“ grandinei (4, makro-GPA). Atskilusi R- grupė gali vėl inicijuoti polimerizaciją ( $k_{re-in}$ ) ir pradėti naujos polimerinės grandinės augimą ( $k_p$ , III stadija) arba grįžtamai reaguoti su makro-GPA ( $k_{\beta}$ , II stadija). Kai GPA visiškai išsieikvoja, augantys makroradikalai reaguoja tik su makro-GPA ir pasiekama pagrindinė RAFT pusiausvyra (IV stadija). Ši pusiausvyra dėl labai greitos perdavos tarp augančių makroradikalų ir „snaudžiančios“ grandinės užtikrina visų polimerinių grandinių augimą vienodu greičiu. Būtent dėl šios priežasties susintetinti polimerai pasižymi siauru molekulių masių pasiskirstymu (MMP). Paskutinė (V) RAFT polimerizacijos stadija aprašo galimą grandinės nutrūkimą. Kaip ir įprastos RP metu, grandinės gali nutrūkti dėl rekombinacijos ( $k_{tr}$ ) arba disproporcionavimo ( $k_{td}$ ). Vykdamas RAFT polimerizaciją, nutrūkimo reakcijų tikimybė sumažėja iki minimumo, dėl to didžioji dalis polimerinių grandinių turi reinitijuojančią grupę R viename ir tiokarboniltiogrupę kitame grandinės gale. Tai įrodyta nustatant polimerų galines grupes <sup>1</sup>H BMR, UV ir masių spektroskopijos (MALDI-TOF, ESI)<sup>25</sup> metodais.



1.2 schema. RAFT polimerizacijos mechanizmas<sup>22,23</sup>

RAFT metodu susintetintų polimerų molekulinė masė tiesiškai priklauso nuo konversijos ir gali būti lengvai apskaičiuojama. Jei darytume prielaidą, kad visas GPA sureagavo, o didžioji dalis makromolekulių susidarė pagal RAFT polimerizacijos mechanizmą, tai teorinę vidutinę skaitinę polimero molekulinę masę galima apskaičiuoti naudojant formulę:

$$M_{n, \text{teor}} = \frac{[\text{Monomeras}] \cdot M_{\text{monom.}} \cdot q}{[\text{GPA}]} + M_{\text{GPA}} \quad (1)$$

čia  $M_{n, \text{teor}}$  – teorinė vidutinė skaitinė polimero molekulinė masė;  $[\text{Monomeras}]$ ,  $[\text{GPA}]$  – atitinkamai monomero ir GPA molinės koncentracijos;  $M_{\text{monom.}}$ ,  $M_{\text{GPA}}$  – atitinkamai monomero ir GPA molekulinės masės,  $q$  – monomero konversija.

Teigiami nuokrypiai nuo pagal (1) lygtį apskaičiuotų verčių rodo, kad RAFT GPA polimerizacijos metu išsieikvojo nepilnai, o tai reiškia, kad dalis grandinių augo ne pagal RAFT mechanizmą ir dažnai tai yra RP būdu augusios grandinės. Atidžiai parinkus reakcijos sąlygas, įmanoma pasiekti ir išlaikyti aukštą polimerinių grandinių „gyvybingumo“ laipsnį ir sumažinti molekulių masių dispersiją.

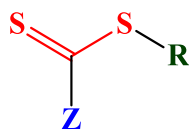
Molekulinių masių dispersija taip pat priklauso nuo pradinio GPA (1.2 schema, 2) ir makro-GPA (1.2 schema, 4) savybių<sup>26</sup>. Norint pasiekti siaurą molekulinių masių pasiskirstymą, GPA ir reakcijos sąlygos turi būti parinktos taip, kad GPA būtų sunaudotas pradinėse polimerizacijos stadijose. RAFT GPA sunaudojimo greitis priklauso nuo perdavos konstantų į GPA ir makro-GPA verčių<sup>27,28</sup>:

$$-\frac{d[\text{GPA}]}{d[\text{M}]} = C_{tr} \cdot \frac{[\text{GPA}]}{[\text{M}] + C_{tr}[\text{GPA}] + C_{-tr}[\text{makro-GPA}]} \quad (2)$$

čia  $C_{tr} = k_{tr}/k_p$ ,  $C_{-tr} = k_{-tr}/k_i$ ,  $k_{tr} = k_{add}[k_\beta/(k_{-add}+k_\beta)]$ ,  $k_{-tr} = k_{-add}[k_{-add}/(k_{-add}+k_\beta)]$ .

Perdavos konstantos  $C_{-tr}$  vertė priklauso nuo atskilusios R-grupės savybių, t.y., jos jungimosi prie monomero arba atgal prie makro-GPA (1.2 schema, 4) tikimybės. Jei perdavos konstantos  $C_{-tr}$  vertė didelė, tai GPA sunaudojamas greitai. GPA sunaudojimo greitis gali sumažėti esant didelei RAFT GPA koncentracijai.

Galimybė polimerizuoti įvairios cheminės sudėties ir funkcionalumo monomerus yra didelis RAFT metodo privalumas, tačiau kiekvienai monomerų grupei būtina parinkti tinkamus GPA. Iš įvairių monomerų susidariusių radikalų aktyvumas yra skirtingas, todėl polimerizacijos efektyvumas labai priklauso nuo GPA. Dauguma monomerų pagal savo aktyvumą polimerizacijos proceso metu gali būti skirstomi į dvi pagrindines grupes<sup>29</sup>: labiau aktyvuoti monomerai (angl. *More Activated Monomers*, MAM) ir mažiau aktyvuoti monomerai (angl. *Less Activated Monomers*, LAM). MAM grupei priskiriami monomerai, kuriuose vinilgrupės konjuguotos su karbonilgrupe ar aromatiniu žiedu, pvz., (met)akrilatai, (met)akrilamidai, stirenas. LAM paprastai šalia vinilgrupės turi vandenilio, anglies, deguonies ar azoto atomus, pvz., etilenas, vinilacetatas ar *N*-vinilpirolidonas. Efektyvi kiekvienos grupės monomerų polimerizacijos kontrolė pasiekama parenkant tokius GPA, kurių aktyvumas atitinka polimerizuojamą monomerą. RAFT GPA aktyvumas priklauso nuo jų struktūros, t.y. nuo R ir Z-grupių. Bendra RAFT GPA struktūra pateikta 1.2 pav.



1.2 pav. RAFT grandinės perdavos agento struktūra

RAFT GPA yra mažamolekuliai organiniai junginiai, turintys tiokarboniltiogrupes. RAFT polimerizacijos kontrolei svarbi tiek R-grupė, tiek ir Z-grupė<sup>27,28</sup>. R-grupė reinicijuoja polimerinės grandinės augimą, o Z-grupė aktyvuoja tiokarbonilryšį, taip palengvindama radikalo prijungimą bei stabilizuodama tarpinį radikalą (aduktą).

### 1.1.2.1. Z-grupės įtaka RAFT GPA efektyvumui

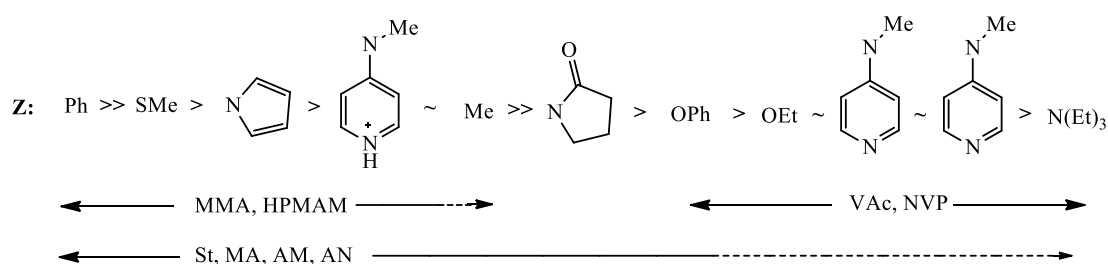
RAFT GPA Z-grupė lemia ne tik augančio radikalo prijungimo prie tiokarbonilgrupės greitį, bet ir tarpinio radikalinio junginio (1.2 schema, 3 ir 5) fragmentacijos greitį bei grandinės perdavos agento stabilumą. Keičiant Z-grupės struktūrą, GPA aktyvumą galima pakeisti net per 5 eiles<sup>23</sup>. Didžiausiu aktyvumu pasižymi ditioesteriai ir tritiokarbonatai<sup>27</sup>, kurių anglies ar sieros atomai yra greta tiokarboniltiogrupės. Aromatiniai ditioesteriai (Z = aril-) yra patys aktyviausi RAFT GPA MAM polimerizacijoje, tačiau, esant didelėms jų koncentracijoms, polimerizacija gali sulėtėti. Ditioesteriai nėra labai stabilūs ir hidrolizuojasi esant *Lewis* rūgščių. Tritiokarbonatai (Z = S-alkil) yra vieni geriausių GPA; jų perdavos konstanta didelė, jie yra homolitiškai stabilūs (lyginant su ditioesteriais) ir nestabdo polimerizacijos, net ir esant didelei GPA koncentracijai. RAFT GPA, kuriuose azoto ar anglies atomai yra greta tiokarbonilgrupės (pvz., *O*-alkilksantanai<sup>30</sup>, *N,N*-dialkilditiokarbamatai<sup>31</sup> ar *N*-alkil-*N*-arilditiokarbamatai<sup>23</sup>), labai mažai aktyvūs prijungiant augantį radikalą<sup>32</sup>.

Augantys radikalai, kurių grandinės gale yra MAM grandis, yra mažai aktyvūs ir lėtai prijungia monomerą ar GPA, t.y.  $k_p$  ir  $k_{add}$  vertės yra mažos. Šiuo atveju, norint užtikrinti gerą polimerizacijos kontrolę, reikia naudoti didesniu aktyvumu pasižyminčius GPA. Tokių monomerų polimerizacijai kontroliuoti panaudojus ditioesterius, tritiokarbonatus ar aromatinius

ditiokarbamatus, gaunami mažai dispersiniai produktai. Priešingai, MAM polimerizacijos kontrolė yra prasta, jei kaip GPA naudojami *N*-alkil-*N*-arilditiokarbamatai ar *O*-alkilksantanai, kurių perdavos konstantų vertės yra mažesnės.

Augantys radikalai, kurių grandinės gale yra LAM grandis, yra labai aktyvūs, greitai prisijungia monomerą ir GPA, t.y.  $k_p$  ir  $k_{add}$  vertės yra didelės. LAM polimerizacijos kontrolei gali būti sėkmingai naudojami *N*-alkil-*N*-arilditiokarbamatai ar *O*-alkilksantanai. Deja, „snaudžiančios“ poli(LAM) grandinės sunkiai atskelia reinicijuojančias grandines, todėl, naudojant aktyvesnius RAFT GPA, polimerizacija stabdoma arba inhibuojama<sup>27,32</sup>.

Z-grupių seka pagal jų aktyvumą pateikta 1.3 pav.



1.3 pav. RAFT GPA Z-grupių seka pagal aktyvumą. Augančio radikalo prijungimo greičiai ( $k_{add}$ ) mažėja, o fragmentacijos greičiai ( $k_{\beta}$ ) didėja iš kairės į dešinę

GPA Z-grupė turi didelę įtaką tarpinių radikalinių junginių (1.2 schema, 3 ir 5) stabilumui. Jei Z-grupė yra prisijungusi per arilgrupę, tai susidarantis tarpinis radikalinis junginys yra stabilizuotas ir fragmentacijos greičiai ženkliai mažesni nei tada, kai Z-grupė prisijungusi per anglies, deguonies, azoto ar sieros atomus. Nors ditiobenzoatai dėl labai didelių augančio radikalo prisijungimo greičio konstantos ( $k_{add}$ ) verčių laikomi aktyviausiais RAFT GPA, tačiau dėl ypatingai lėtos fragmentacijos ( $k_{\beta}$ ) polimerizacija gali būti stabdoma<sup>33</sup> arba vykti grandinės nutrūkimo reakcijos<sup>34</sup>, stabilizuotiems tarpiniams radikaliniams junginiams (1.2 schema, 3 ir 5) tarpusavyje



rekombinuojant ar disproporcionuojant<sup>35</sup>. Šis efektas pastebėtas naudojant didesnes GPA koncentracijas ir polimerizuojant greičiau į grandines besijungiančius monomeras (pvz., akrilatus, vinilesterius ir pan.)<sup>36</sup>.

### 1.1.2.2. R-grupės įtaka RAFT GPA efektyvumui

Nuo RAFT GPA R-grupės priklauso tarpinio radikalo pasiskirstymo koeficiento  $\phi$  vertės:

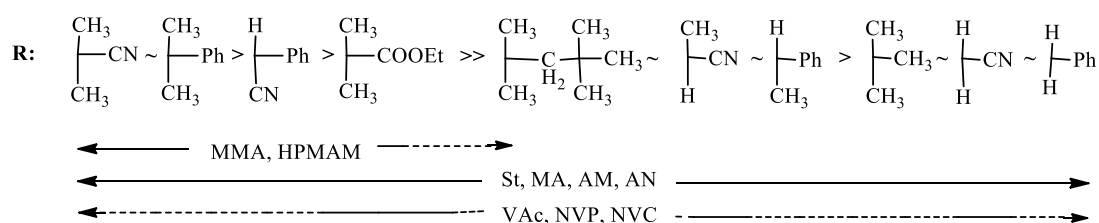
$$\phi = \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}} \quad (3)$$

čia  $\phi$  yra pasiskirstymo koeficientas,  $k_{\beta}$  ir  $k_{-add}$  – atitinkamai tarpinio radikalinio junginio (1.2 schema, 3 ar 5) fragmentacijos į tikslinį produktą arba grįžimo į pradinius junginius greičių konstantų vertės.

Koeficientas  $\phi$  lemia tarpinio radikalinio junginio polinkį fragmentuotis į tikslinį produktą. Efektyvių RAFT GPA R-grupė turi būti lengvai atskylanti, lyginant su augančia grandine ( $P_m$  ar  $P_n$ ). RAFT GPA pasiskirstymo koeficiento  $\phi$  vertė turėtų būti didesnė kaip 0,5, o makro-GPA  $\phi \sim 0,5$ . R-grupė privalo efektyviai reinitijuoti polimerizaciją ( $k_{re-in} > k_p$ ), kitaip polimerizacija gali sulėtėti ar net visai sustoti<sup>37</sup>. Didelę įtaką tarpinio radikalo fragmentacijos greičiui turi atskilusios R-grupės (radikalo  $R^{\bullet}$ ) stabilumas.  $\phi$  vertės didėja tokia iš R-grupės susidariusių radikalų seka: pirminis < antrinis < tretinis.  $\phi$  vertei įtakos turi ir R-grupės poliškumas bei steriniai efektai, pvz., elektronus pritraukiančios R-grupės mažina augančio radikalo prijungimo prie tiokarbonilgrupės greitį, tačiau didina fragmentacijos greitį, todėl padidėja  $\phi$  vertė. Būtent dėl šių faktorių cianalkilgrupės turintys RAFT GPA pasižymi didelėmis grandinės perdavos konstantos vertėmis, lyginant su analogiškais arilgrupės turinčiais GPA<sup>38</sup>.

Metakrilatų, metakrilamidų (ar kitų 1,1-dipakeistų monomerų, kurių augančio radikalo  $P_n^{\bullet}$  aktyvus centras yra tretinis C atomas) polimerizacijos kontrolę gali užtikrinti tik tretinį anglies atomą (pvz., 2-ciano-2-propil-)<sup>28</sup> arba antrinį anglies atomą su arilalkilpakaitu (pvz.,  $\alpha$ -cianobenzil-)<sup>39,40</sup> turinčios R-grupės. Monomerų, kuriems būdingos didelės  $k_p$  vertės (akrilatų, akrilamidų,

vinilesterių ir vinilamidų), polimerizacija kontroliuojama naudojant GPA, kurių R-grupės turi pirminius arba antrinius anglies atomus. Tokių monomerų polimerizacijai kontroliuoti naudojant tretines R-grupes turinčius GPA (pvz., 2-ciano-2-propil-)<sup>28</sup>, gaunami prasti rezultatai, nes atskilusios R-grupės reinicijavimo greičio konstantos  $k_{re-in}$  yra mažesnės už tokių monomerų polimerizacijos greičio konstantą  $k_p$ . 1.4 pav. pateikta RAFT GPA R-grupių seka pagal perdavos konstantos ( $k_{tr} = k_{add} \phi$ ) vertes.

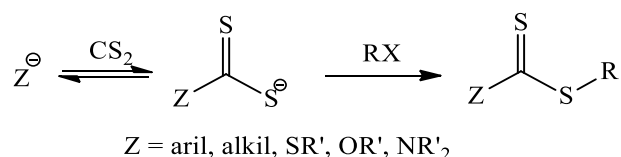


1.4 pav. RAFT GPA R-grupių seka pagal perdavos konstantos  $k_{tr}$  vertę, kuri mažėja iš kairės į dešinę

### 1.1.3. RAFT GPA sintezės metodai

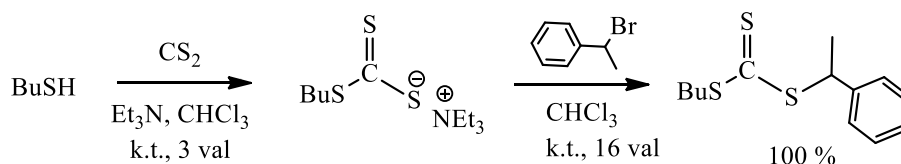
RAFT polimerizacija, nors ir yra vienas iš populiariausių RDRP metodų, deja, turi ir limituojančių faktorių. Vienas pagrindinių – mažas komercinių GPA pasirinkimas. Kiekvienam monomerui ar monomerų grupei, priklausomai nuo jų aktyvumo ir polimerizacijos greičio konstantos  $k_p$ , GPA turi būti parenkami individualiai<sup>41</sup>. Literatūroje aprašoma daug ir įvairių sintezės būdų, kuriuos naudojant galima gauti norimos struktūros GPA<sup>38,42,43</sup>. Dažniausiai naudojami RAFT GPA sintezės būdai yra šie: (A) karboditioato druskos alkilinimas naudojant alkilhalogenidą; (B) tioacilinimas; (C) karboksirūgšties ar esterio tioliacija; (D) ketoformo reakcija, (E) tiolio pakeitimas, (F) ditiolio rūgšties prijungimas per olefino dvigubąjį ryšį, (G) radikaliniis bis(tioacil)disulfido pakeitimas; (H) radikaline R-grupės pakeitimo reakcija.

A. Karboditioato druskos alkilinimo reakcija – vienas iš labiausiai paplitusių ir lengviausiai įvykdomų GPA sintezės būdų (1.3 schema):



### 1.3 schema. RAFT GPA sintezė, naudojant karboditioato druskas

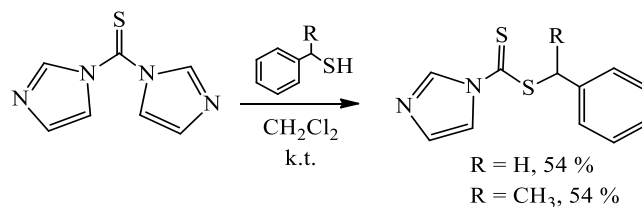
Šis metodas tinka visų pagrindinių RAFT GPA sintezei (dithioesterių, tritiokarbonatų, ksantanų, ditiokarbamatų), bet dažniausiai naudojamas sintetinant pirmines ar antrines R-grupes turinčius GPA. Tretines R-grupes turintys RAFT GPA šiuo metodu sintetinami sunkiai, nes nukleofilinio pakeitimo reakcija su tretiniais halogenidais yra lėta ir gautų produktų išeigos mažos. Ir atvirkščiai, šiuo metodu sintetinamų antrinių ar pirminių RAFT GPA išeiga siekia iki 100 %<sup>44</sup>. 1.4 schemoje pateikiama butil(1-feniletil)karbontrioato, turinčio antrinę R-grupę, sintezės schema.



### 1.4 schema. Butil(1-feniletil)karbontrioato sintezė karboditioato alkilinimo metodu<sup>44</sup>

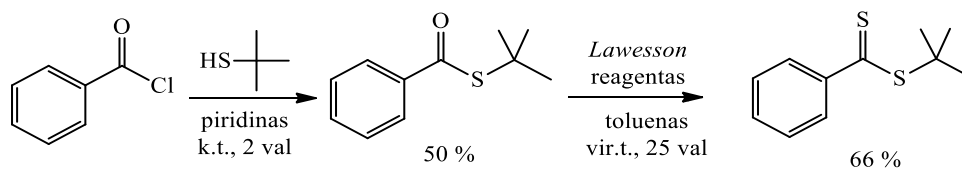
B. Alternatyva sintetinti RAFT GPA yra tioacilinimo reakcijos. Šiuo metodu GPA sintetinami naudojant tiofosgenus ar iš jų gautus junginius (pvz., 1,1'-tiokarbonildiimidazolą). Šis sintezės variantas dažniausiai naudojamas tuo atveju, kai dėl mažo Z-grupės nukleofiliškumo (pvz., jei tai fenoksi-, tiofenoksigrupės) nepavyksta susintetinti GPA (A) metodu. Šiuo metodu, fenoliams ar tiofenoliams reaguojant su tiofosgeno junginiais, dažniausiai sintetinamos tritiokarbonato grupę turinčios medžiagos, pvz., benzilariltritiokarbonatas<sup>45</sup>, tačiau produkto išeiga nėra didelė (23–44 %). Benzil-1-imidazolilditiokarbamato sintezė (1.5 schema) atliekama naudojant benzilmerkaptanus ir

1,1'-tiokarbonil-diimidazolą. Tai svarbus GPA sintezės metodas, aprašytas CSIRO mokslininkų grupės, kuri šiuos GPA efektyviai taiko RAFT polimerizacijos tyrimuose<sup>31</sup>.



1.5 schema. Benzil- ir feniletil-1-imidazolilditiokarbamato<sup>45</sup> sintezė

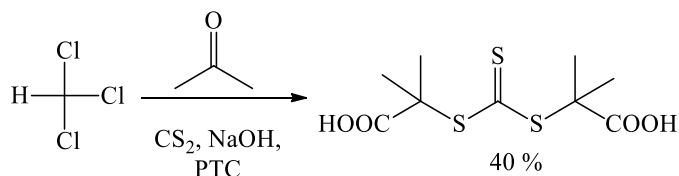
C. Karboksirūgščių ir esterių tioliacija – tai aktyvių karbonilinių junginių reakcija su fosforo pentasulfidais (*Lawesson* reagentas (LR))<sup>46</sup> ar tetratiofosfatais (*Davy* reagentas)<sup>47</sup>, juos pakeičiant į tiokarbonilinius junginius. Vienas geriausiai šį metodą atspindinčių pavyzdžių – tai karboksirūgščių chloranhidridų reakcija su tioliais ir susidariusių tiolesterių pakeitimas į ditioesterinius junginius, veikiant *Lawesson* reagentu<sup>28</sup> (1.6 schema). Analogišką reakciją aprašė *Sudalai ir kt.*<sup>48</sup>, ten ditioesteriniai junginiai buvo susintetinti, karboksilinius junginius veikiant  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  *in situ* su tioliais.



1.6 schema. Benzoiltioesterių tioliacijos reakcija, veikiant *Lawesson* reagentu<sup>28</sup>

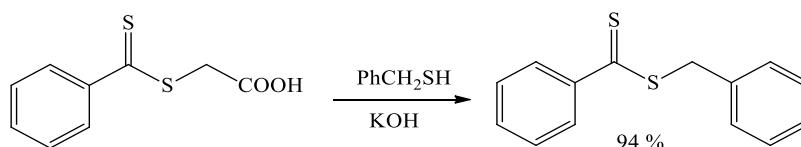
D. Ketoformo reakcija naudojama sintetinti tritiokarbonatus, ditiokarbamatus ir ksantanus, turinčius tretines karboksigrupes<sup>49,50</sup>. Jos metu vyksta žiedo atidarymo reakcija, kai tarpinis chlorepoksiunginys atakuojamas nukleofilais, paprastai, karboditioato druskomis. Karboksigrupes turintys RAFT GPA sintetinami, palaipsniui vykstant acilchlorido hidrolizės reakcijai<sup>51</sup>. Kaip tokios sintezės pavyzdį galima

pateikti šarmu katalizuojamą ir tarpfazinės katalizės sąlygomis vykdomą anglies disulfido, acetono ir chloroformo reakciją (1.7 schema).



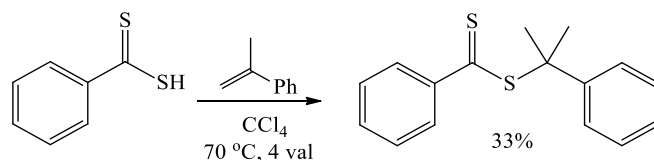
1.7 schema. Tretinės karboksigrupes turinčių RAFT GPA sintezė<sup>51</sup>

E. Naujus RAFT GPA galima susintetinti ir pakeičiant tiolių sandarą (paprastai, tioglikolio rūgšties dithioesterių), į juos įvedant norimas funkcines grupes<sup>52–54</sup>. Pvz., benziltioliui peresterifikuojant 2-((fenilkarbontioil)tio)acto rūgštį, gaunamas benzilditiobenzoatas<sup>55</sup> (1.8 schema). Produktas pasižymi labai gera išeiga, kadangi, dėl skirtingo pradinių medžiagų ir tikslinio produkto tirpumo vandeniniuose ir organiniuose tirpikliuose, reakcijos pusiausvyra pastumiama į tikslinio produkto susidarymo pusę. Taip pat tai nulemia lengvą ir paprastą produktų gryninimo procesą.



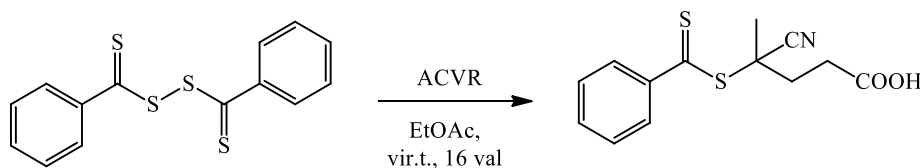
1.8 schema. RAFT GPA sintezė, vykdant tiolių pakeitimo reakciją<sup>55</sup>

F. Dar vienas RAFT GPA sintezės metodas – ditiolio rūgšties *Markovnikov* prijungimo reakcija prie dvigubojo ryšio vinilgrupėje, pvz., prie stireno,  $\alpha$ -metilstireno, vinilacetato, vinileterių ir vinilsulfonų<sup>56</sup>. Deja, vykdant šią reakciją gautų produktų (pvz., kumilditiobenzoato) išeiga būna maža. Ditiobenzenkarboksirūgšties ir  $\alpha$ -metilstireno reakcijos produkto išeiga siekė tik 33 %<sup>23</sup> (1.9 schema).



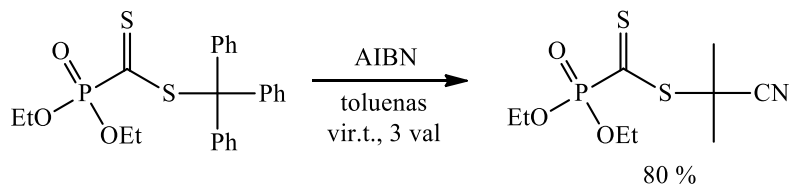
1.9 schema. Kumilditiobenzoato sintezė *Markovnikov* prijungimo metodu<sup>23</sup>

G. Bis(tioacil)disulfidų skilimas, juos veikiant radikalinais azoiniciatoriais, yra neabejotinai pats efektyviausias metodas funkciniam tretines R-grupes turintiems RAFT GPA gauti<sup>57-59</sup>. Šiuo metodu galima sintetinti visų grupių RAFT GPA – ditioesterius, tritiokarbonatus, ksantanus ir ditiokarbamatus. Efektyvus GPA – 4-cian-4-((fenilkarbontioil)tio) pentano rūgštis buvo susintetinta, bis(tioacil)disulfidinį tiltelį atakuojant iniciatoriumi 4,4'-azobis(4-cianvalerijonų rūgštimi) (ACVR) (1.10 schema).



1.10 schema. 4-cian-4-((fenilkarbontioil)tio) pentano rūgšties sintezė bis(tioacil)disulfido radikalinio skilimo metodu<sup>58</sup>

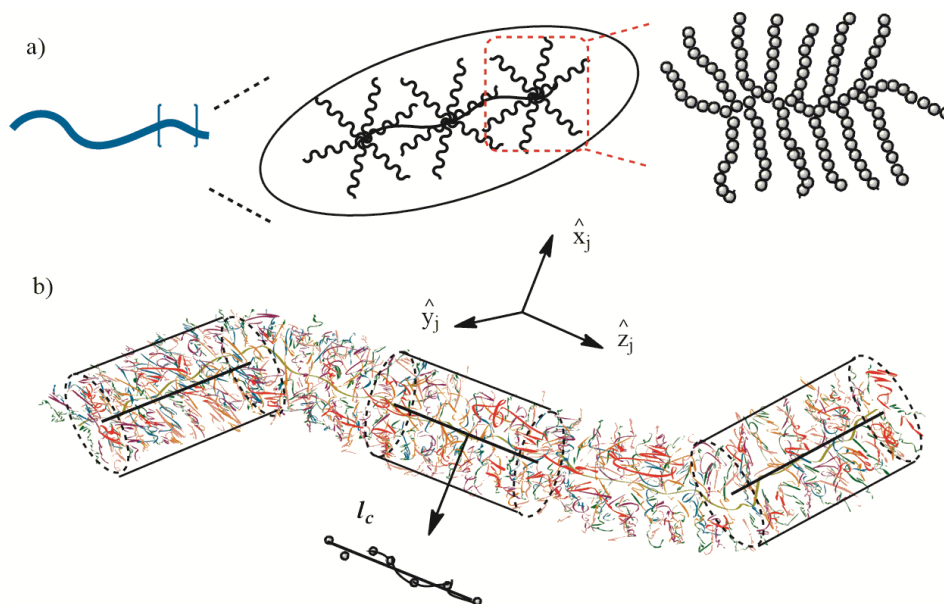
H. R-grupės radikalinio pakeitimo reakcijos metu jos pakeičiamos iniciatoriaus radikalais. Šiuo atveju pirmtako R-grupės turi būti lengvai nueinančios, lyginant jas su tikslinio produkto R-grupėmis. *Alberti ir kt.*<sup>60</sup> aprašė 2-cian-2-propil-ditiobenzoato sintezę, RAFT GPA trifenilmetilgrupę pakeičiant 2-cian-2-propilgrupe (1.11 schema).



1.11 schema. RAFT GPA sintezė, keičiant prekursoriaus R-grupę<sup>60</sup>

#### 1.1.4. Šepetinių (ko)polimerų sintezė

Šepetiniai (ko)polimerai yra tokie šakoti polimerai, kuriuose šoninės grandinės (atšakos) yra prijungtos prie pagrindinės grandinės (1.5 pav.). Šepetiniai polimerai, turintys šonines grandines, prijungtas prie besikartojančio pagrindinės grandinės segmento, dažnai vadinami cilindriniais. Tokie polimerai pasižymi labai dideliu šoninių grandinių tankiu<sup>61</sup>.



1.5 pav. Cilindrinų šepetinių polimerų struktūros schematinis ir erdvinis vaizdavimas<sup>65</sup>

Cilindrinų šepetinių polimerų struktūra (1.5 pav., a)) unikali tuo, kad, kitaip nei linijinių polimerų, šių polimerų makromolekulės yra standžios ir nesusisuka į pavienius gniužulus; jos gali sudaryti didesnes savitvarkes struktūras, kurių matmenys siekia iki kelių šimtų nanometrų. Didelio tankio šepetinių (ko)polimerų makromolekulės tirpale gali sudaryti mices, kurioms dažniausiai būdingos daug mažesnės kritinės micelių susidarymo koncentracijos, lyginant su linijiniais diblokiniais (ko)polimerais ar paviršinio aktyvumo medžiagomis. Šepetinių polimerų erdvinė struktūra buvo ištirta kompiuterinio modeliavimo metodais<sup>62</sup>. Šepetinio polimero statistinį segmentą  $l_c$  sutapatinus su erdvinėmis koordinatėmis (1.5 pav., b)) ir prilyginus vektoriui  $\hat{z}_j$ , jis tampa lygus statistinio cilindro ilgiui. Tokiu atveju vektoriai  $\hat{x}_j$  ir  $\hat{y}_j$

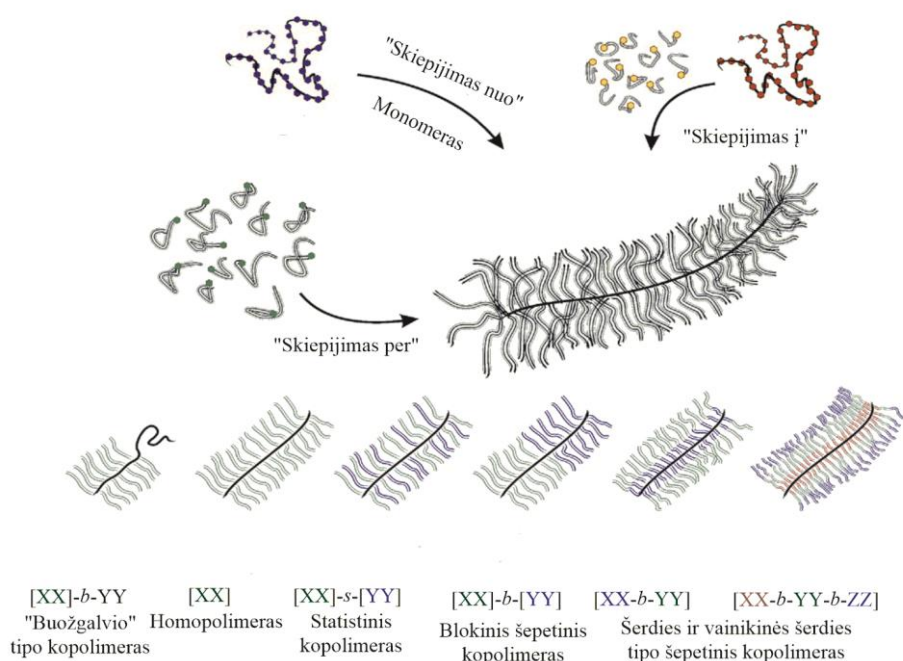
(idealiu atveju  $\hat{x}_j = \hat{y}_j$ ) atitinka šoninių grandinių erdvinius ilgius ir apibrėžia statistinio cilindro (makromolekulinio šepėčio) skerspjūvio plotą. Žinant šiuos parametrus, galima apskaičiuoti šepetinių polimerų užimamą tūrį ir konformaciją erdvėje. *Claesson ir kt.*<sup>63,64</sup> tyrinėjo šepetinius kopolimerus PEO<sub>45</sub>MEMA:METAC-X (X – METAC grandžių kiekis kopolimere, mol %) ir įvertino jų matmenis tirpale. Šepetinių polimerų tirpalų savybės buvo tirtos BMR spektroskopijos<sup>65</sup>, statinės ir dinaminės šviesos sklaidos, mažo kampo rentgeno spinduliuotės sklaidos (SAXS)<sup>66,67</sup> bei mažo kampo neutronų sklaidos (SANS)<sup>63</sup> metodais. Buvo įrodyta, kad šepetiniai kopolimerai PEO<sub>45</sub>MEMA:METAC-X yra cilindriniai. Cilindrinio šepetinio polimero PEO<sub>45</sub>MEMA, kuriame šoninių grandinių tankis didžiausias, lyginant su PEO<sub>45</sub>MEMA:METAC-X, statmenas cilindro ilgiui sukimosi spindulys  $R_g$  lygus 32,5 Å. Nustatyta, kad cilindrinų polimerų makromolekuliniai parametrai priklauso nuo temperatūros ir šoninių grandinių tankio. Keliant temperatūrą ir mažinant šepetinio polimero šoninių grandinių tankį ( $X > 0$ ),  $R_g$  mažėja.

Cilindrinių šepetinių polimerų sintezė pirmą kartą aprašyta XX amžiaus devintojo dešimtmečio pradžioje, kai *Masson ir kt.*<sup>68,69</sup> atliko makromonomerų polimerizaciją ir gavo didelio tankio šonines grandines turinčius polimerus. ( $\omega$ -Metakriloiloksi)polistireno ( $M_n \approx 1100$  ir  $3000$  g/mol) ir ( $\omega$ -metakriloiloksi)polietilenglikolio ( $M_n \approx 700$ – $2000$  g/mol) makromonomerai buvo polimerizuojami įprastos radikalinės (RP) ir anijoninės polimerizacijos metodais. Buvo nustatyta, kad ( $\omega$ -metakriloiloksi)polietilenglikolio makromonomerų polimerizaciją galima vykdyti tik RP metodu, nes žemose temperatūrose, kurios reikalingos anijoninei polimerizacijai, PEO makromonomerai yra linkę išsėsti. Šie darbai buvo labai svarbi paskata kitiems mokslininkams pradėti kurti naujas šepetinių polimerų sintezės strategijas. Atradus RDRP metodus, mokslininkams atsirado galimybė sintetinti norimos sudėties ir struktūros cilindrinus šepetinius polimerus, keičiant pagrindinės ir šoninių grandinių prigimtį bei ilgį, įjungiant blokinių kopolimerų struktūras ir



pan.<sup>61</sup>. Šioje apžvalgoje didžiausias dėmesys skiriamas šepetinių polimerų sintezei RAFT metodu.

Pagal tai, kaip šoninės grandinės prijungiamos prie pagrindinės polimerinės grandinės, šepetinių polimerų sintezės metodai skirstomi į tris pagrindines grupes: „skiepijimas į“ (šoninių grandinių prijungimas prie susintetintos pagrindinės polimerinės grandinės)<sup>70-72</sup>; „skiepijimas nuo“ (šoninių grandinių augimas nuo pagrindinėje polimerinėje grandinėje esančių polimerizacijos centrų)<sup>50,73-79</sup>; „skiepijimas per“ (makromonomerų polimerizacija)<sup>50,80-85</sup> (1.6 pav.).



1.6 pav. Cilindrinų šepetinių polimerų sintezės būdai ir galimos jų struktūros<sup>86</sup>

#### 1.1.4.1. Šepetinių polimerų sintezė „skiepijimo į“ metodu

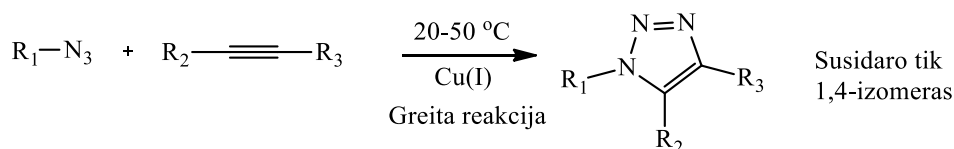
Šepetinių polimerų sintezės „skiepijimo į“ metodas – tai atskirai paruoštų šoninių grandinių prijungimas prie pagrindinės polimerinės grandinės. Jo privalumas – galima susintetinti norimų rodiklių šonines grandines prieš suformuojant makromolekulinį šepetį. Naudojant šį metodą, sudėtinga susintetinti šepetinius polimerus, turinčius didelį šoninių grandinių tankį, efektyviai priskiepyti galima tik sąlyginai trumpas šonines grandines, be to, reikalingi efektyvūs grandinių prijungimo metodai. Dėl šoninių grandinių

sterinių efektų tokiu metodu gautas makromolekulinis šepetys paprastai yra mažo tankio. Be to, reikalingos sudėtingos produkto gryninimo procedūros, atskiriant neprisijungusias grandines.

Mokslinėje literatūroje galima rasti daug būdų, kaip polimerines šonines grandines prijungti prie pagrindinės, iš kurių pagrindiniai yra šie<sup>87</sup>:

- Cu(I) katalizuojama *Huisgen* azido-alkino ciklizacijos reakcija CuAAC<sup>71,88</sup>;
- hetero-*Diels-Alder* ciklinio jungimosi reakcija<sup>89</sup>;
- β-ketoesterio ir galinės aminogrupės sujungimo reakcija<sup>90</sup>;
- galinių grupių -COOH ir -OH esterifikacijos reakcija<sup>91</sup>;
- tiolio-disulfido mainų reakcija<sup>92</sup>;
- tiolio-epoksido ar tiolio-alkenų/alkinų sujungimo reakcija<sup>93,94</sup>;
- ciklinio karbonato-pirminio amino sujungimo reakcija<sup>95</sup>.

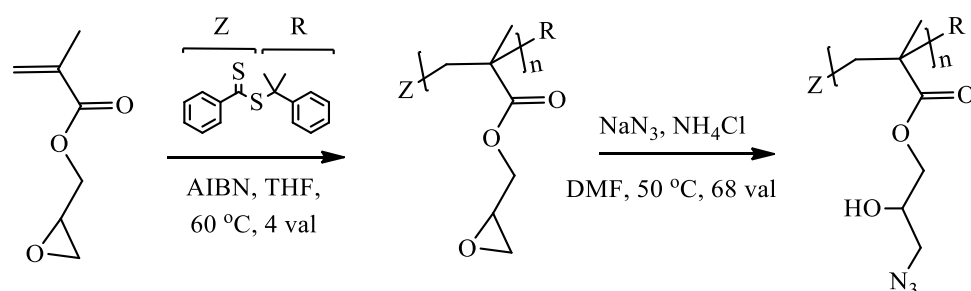
Bene patraukliausios yra taip vadinamos „klik“ reakcijos, kurioms priklauso *Huisgen* 1,3-dipolinės ciklizacijos<sup>70,71</sup>, hetero-*Diels-Alder*<sup>89</sup> ir tiolių-alkenų/alkinų<sup>93,94</sup> reakcijos. Cu(I) katalizuojama *Huisgen* azidų-alkinų ciklizacijos (CuAAC) reakcija, kurios metu susidaro 1,2,3-triazolai, yra pritaikoma ir šepetinių polimerų sintezei „skiepijimo į“ metodu (1.12 schema). CuAAC reakcija pirmą kartą aprašyta 2001 m., kai *Kolb*, *Finn* ir *Sharpless* pasiūlė „klik“ chemijos metodą, kurį naudojant galima lengvai ir selektyviai sujungti du molekulinis blokus. Reakcijos metu pasiekama didelė produktų išeiga, nesusidaro pašaliniai produktai, o reakcija gali vykti švelniomis sąlygomis, taip pat ir vandeninėse terpėse<sup>96</sup>.



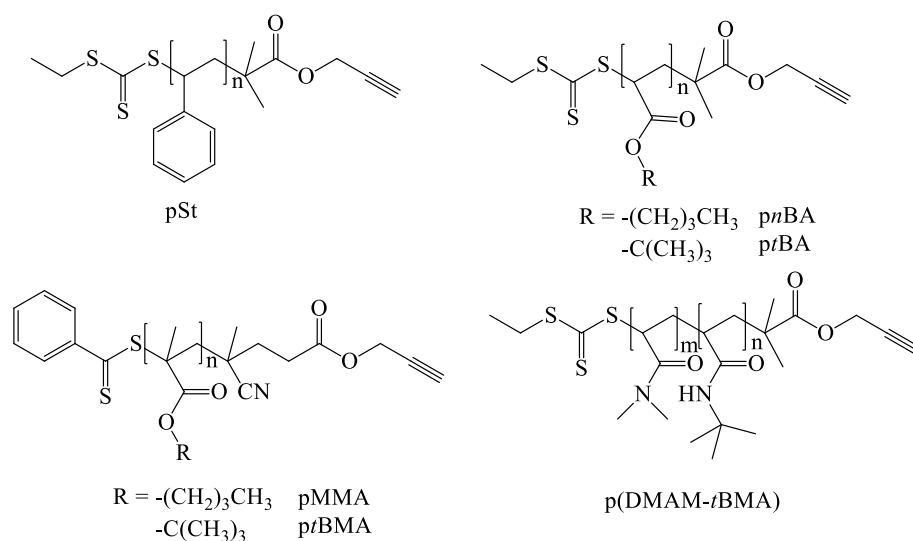
1.12 schema. Cu(I) katalizuojama azidų-alkinų ciklizacijos reakcija

Šepetinių kopolimerų sintezę „skiepijimo į“ metodu, kombinuojant RAFT polimerizaciją ir „klik“ chemijos metodus, savo apžvalgiame straipsnyje aprašo *Harvison* ir *Lowe*<sup>87</sup>. Cilindriniai šepetiniai polimerai,

turintys skirtingas šonines grandines, buvo susintetinti taikant CuAAC metoda<sup>71</sup>. Vykdamt RAFT polimerizaciją, buvo susintetintas poliglicidilmetakrilatas (pGMA), kuris po to buvo modifikuotas, epoksigrupes keičiant azido grupėmis ir taip gaunant „klik“ reakcijoms reikalingą produktą pGMA-N<sub>3</sub> (1.13 schema). GMA polimerizacija buvo gerai kontroliuojama (Đ = 1,14–1,20), produkto išeiga didelė, PL = 100–870, modifikavimo laipsnis siekė net 96 %.



1.13 schema. Poliglicidilmetakrilato sintezė ir jo modifikavimas, įvedant azido grupes<sup>71</sup>.

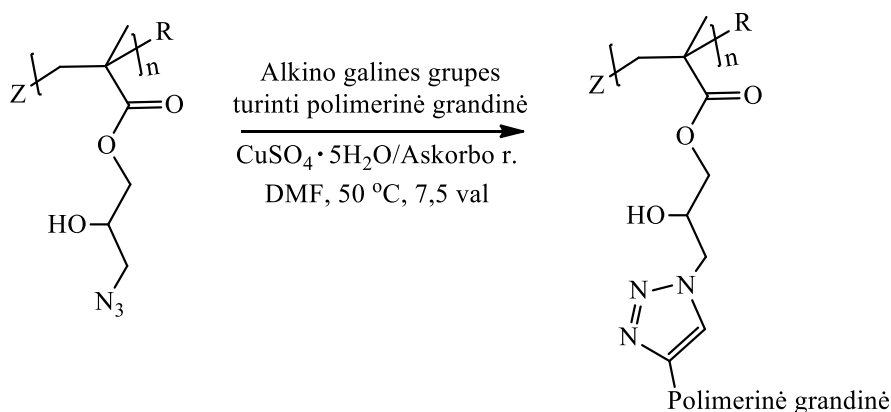


1.14 schema. Galines alkino grupes turinčių polimerinių grandinių, naudotų CuAAC „klik“ reakcijose sintetinant šepetinius polimerus, pavyzdžiai<sup>71</sup>.

Alkino grupes turintys RAFT GPA buvo susintetinti, prie 4-cianpentano rūgšties ditiobenzoato (CTP) arba *S*-etil-*S'*-( $\alpha,\alpha'$ -dimetil- $\alpha''$ -acto rūgšties) tritriokarbonato (EDMAT) prijungiant propargilo alkoholį. Šie RAFT GPA buvo panaudoti galines alkino grupes turinčioms polimerinėms grandinėms

gauti (1.14 schema). Susintetinti polimerai (PL = 40–100) pasižymėjo siauru molekulinį masių pasiskirstymu ( $\bar{D} = 1,07\text{--}1,17$ ) ir buvo naudojami CuAAC reakcijai su pGMA-N<sub>3</sub>.

CuAAC „klik“ reakcijos, nepriklausomai nuo šoninių grandinių tipo ir struktūros, buvo vykdomos DMF tirpale inertinėje atmosferoje, dalyvaujant CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O ir askorbo rūgšties katalizinei sistemai (1.15 schema). Taip buvo susintetinti šepetiniai polimerai, turintys skirtingo ilgio šonines grandines<sup>71</sup>. MSC metodu nustatyta, kad, jungiant šonines grandines molekulinė masė didėjo, o susidariusių šepetinių polimerų dispersiškumas buvo mažas ( $\bar{D} < 1,33$ ). Rezultatai rodo, kad „skiepijimo į“ metodas yra tinkamas makromolekuliniams šepėčiams sintetinti.

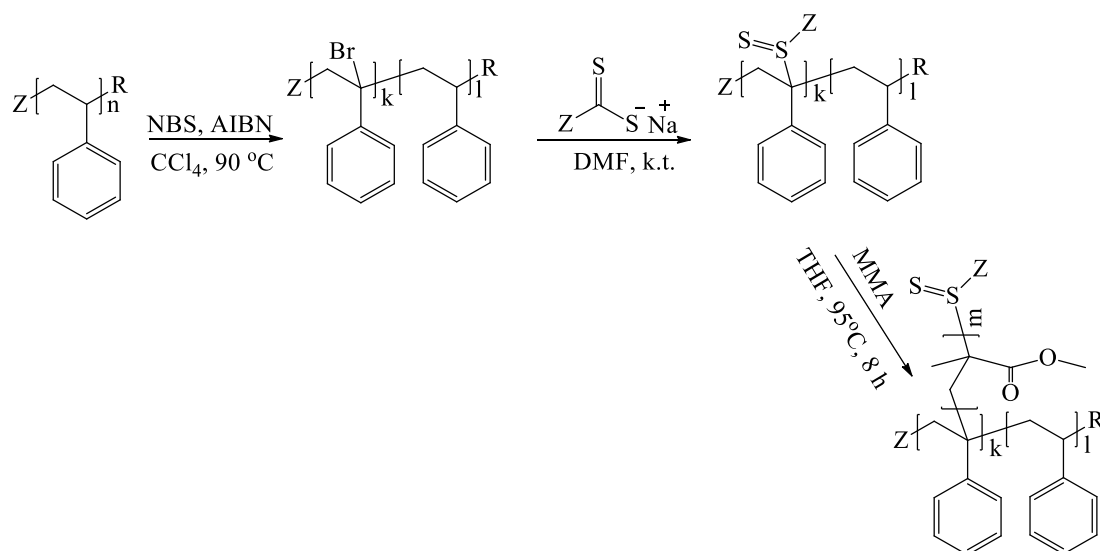


1.15 schema. Šepetinių polimerų sintezė, vykdant CuAAC „klik“ reakciją<sup>71</sup>

#### 1.1.4.2. Šepetinių polimerų sintezė „skiepijimo nuo“ metodu

Šepetinių polimerų sintezė „skiepijimo nuo“ metodu remiasi parinktų monomerų polimerizacija nuo pagrindinėje polimerinėje grandinėje esančių inicijuojančių ar polimerizaciją kontroliuojančių centrų. Vykiant „skiepijimą nuo“ galima taikyti įvairius RDRP metodus, todėl gali būti sintetinami įvairios struktūros kontroliuojamų parametru šepetiniai polimerai. (Re)iniciovimo efektyvumas, vykdant „skiepijimą nuo“, yra mažesnis, lyginant su įprasta RAFT polimerizacija, kadangi yra sunkiau monomerams patekti prie aktyvių reakcijos centrų. Šiuo metodu susintetintų šepetinių polimerų šoninių grandinių tankis gali siekti 50–90 %<sup>97,98</sup>. Norint susintetinti šepetinius polimerus RAFT

„skiepijimo nuo“ metodu, pirmiausia reikia modifikuoti pagrindinę polimero grandinę, į kiekvieną (ar daugumą) grandžių įvedant RAFT GPA grupes. Yra žinomi trys pagrindiniai metodai, kurie naudojami siekiant įvesti RAFT GPA į polimerinę grandinę: 1) halogenintų pagrindinės grandinės grandžių alkilinimas karbodioato ar karbotritioato druskomis<sup>76</sup>; 2) CuAAC „klik“ chemijos reakcijos<sup>82</sup> ir 3) karbodiimidais katalizuojama esterifikacija<sup>99</sup>.



1.16 schema. Šepetinių polimerų sintezė RAFT „skiepijimo nuo“ metodu<sup>76</sup>

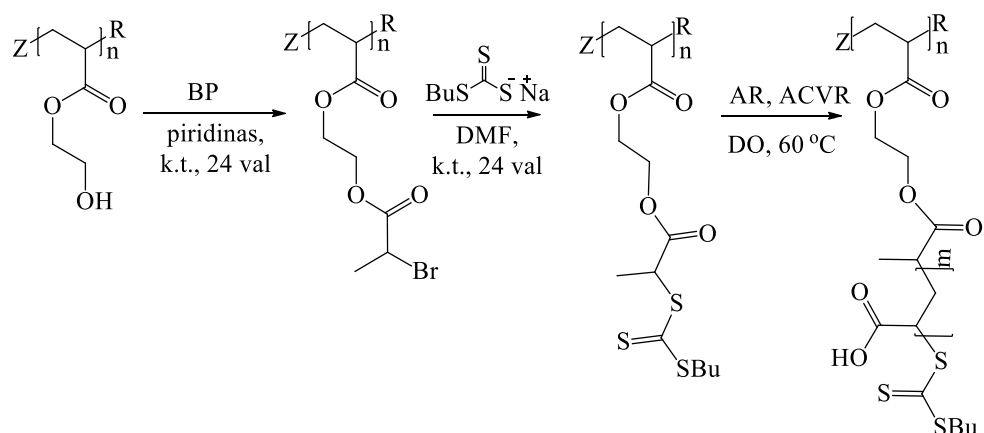
*Rajendran ir kt.*<sup>76</sup> šepetinius polimerus sintetino, vykdant polimerizaciją nuo RAFT GPA grupėmis modifikuotų pSt grandinių (1.16 schema). Pirmiausia RAFT metodu buvo susintetintas monodispersinis ( $\bar{M}_n = 1,28\text{--}1,33$ ,  $PL = 150\text{--}200$ ) polistirenas, kurio grandys buvo selektyviai brominamos naudojant *N*-bromosukcinimidą (NBS). PSt brominimo laipsnis siekė tik 18–26 %, o polimerų dispersiškumas brominimo metu padidėjo ( $\bar{M}_n = 1,43\text{--}1,47$ ). Bromintas pSt grandines veikiant ditiokarboksilato druskomis, susidarė polimeras, kurio grandinėje buvo daug GPA grandžių (multi-GPA). Teigiama, kad brominto polimero modifikavimo laipsnis siekė 100 %. Tai kelia tam tikrų abejonių, nes yra žinoma<sup>38</sup>, kad tokio tipo reakcijos tarp tretinio halogenido ir ditiokarboksilato druskos vyksta sunkiai, pasiekiamos mažos produktų išeigos (žr. 1.1.3 skyrelį). Vykiant MMA RAFT polimerizaciją multi-GPA tirpale, buvo susintetinti šepetiniai polimerai, kurių dispersiškumas buvo didelis ( $\bar{M}_n = 2,2\text{--}2,5$ ).

Kitas GPA grupių įvedimo į pagrindinę grandinę metodas pavaizduotas 1.17 schemeje<sup>100</sup>. Pirmiausia RAFT polimerizacijos metodu buvo susintetintas poli(2-hidroksietil)akrilatas (pHEA) ( $\bar{M}_n = 1,32$ ,  $q = 42\%$ ). Po to jis buvo modifikuotas 2-brompropionilbromidu (BPB), tokiu būdu į pagrindinę grandinę įvedant antrines halogeno grupes. RAFT multi-GPA buvo susintetintas, prie bromintos pHEA grandinės (pHEA-Br) nukleofilinio pakeitimo ( $S_N2$ ) būdu prijungus butiltiokarbontioiltionatrio druską. Ištyrus  $^1H$  BMR spektroskopijos metodu nustatyta, kad nukleofilinio pakeitimo reakcija vyko labai gerai: net 90 mol % bromintų pHEA grandžių buvo pakeistos butiltiokarbontioiltiodariniais, o bendras pHEA grandinės modifikavimo GPA grupėmis laipsnis siekė apie 80 mol %. Šepetiniai polimerai buvo susintetinti, vykdant akrilo rūgšties (AR) polimerizaciją multi-GPA tirpale. Nustatyta, kad šepetinių polimerų molekulinės masės yra artimos teoriškai apskaičiuotoms, o jų dispersiškumas mažas ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,18-1,36$ ).

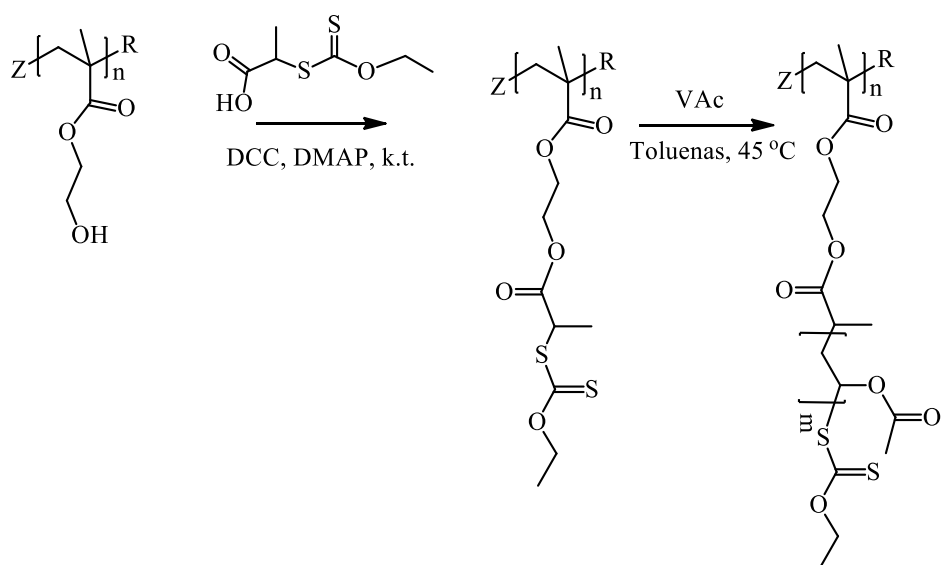
Panašus atvejis, kai RAFT „skiepijimo nuo“ metodu prie pagrindinės polimerinės pHEMA grandinės „priauginamos“ polivinilacetato (pVAc) šoninės grandinės, parodytas 1.18 schemeje<sup>99</sup>. Buvo susintetinti karboksigrupes turintys ksantaniniai GPA, kurie karbodiimidiniu metodu prijungti prie monodispersinio pHEMA ( $\bar{M}_n = 1,11$ ,  $PL = 409$ ). pHEMA modifikavimo laipsnis, nustatytas BMR spektroskopijos metodu, siekė 100 %. Šepetiniai polimerai pHEMA-*s*-pVAc, kurių šoninių grandinių  $PL = 50-60$ , pasižymėjo mažu dispersiškumu ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,21-1,26$ ), o tai rodo, kad RAFT polimerizacija „skiepijimo nuo“ metodu vyko kontroliuojamai.

RAFT GPA prie pagrindinės polimero grandinės gali būti prijungiamos, vykdant „klik“ chemijos reakcijas. Prie susintetintos ir azidinėmis grupėmis modifikuotos polimerinės grandinės CuAAC metodu buvo prijungti mažamolekuliai alkino galines grupes turintys GPA<sup>85</sup>. „Klik“ chemijos reakcijos produkto išeiga buvo vidutinė (56 %), be to, polimero dispersiškumas „klikinimo“ metu išaugo nuo 1,05 iki 1,42. Naudojant taip paruoštus multi-

GPA, susintetinti didelės molekulinės masės ( $M_n = 75,4\text{--}151,2$  kDa) monodispersiniai šepetiniai polimerai ( $\mathcal{D} = 1,10\text{--}1,21$ ).



1.17 schema. Šepetinių kopolimerų pHEA-*s*-pAR sintezė RAFT „skiepijimo nuo“ metodu<sup>100</sup>



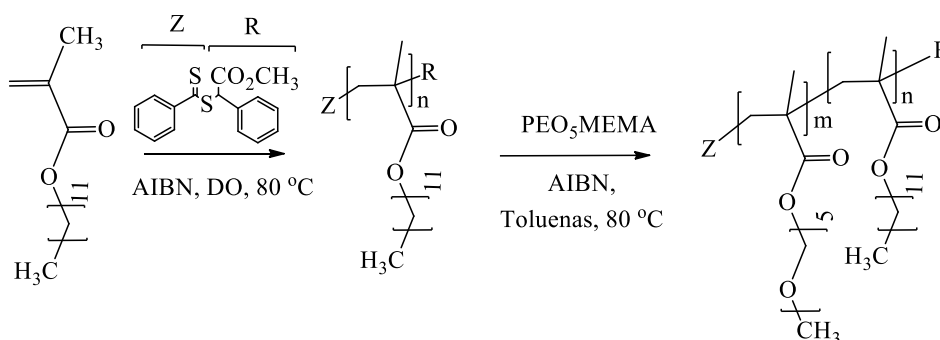
1.18 schema. Šepetinių polimerų sintezė RAFT „skiepijimo nuo“ pHEMA grandinių metodu<sup>99</sup>

### 1.1.4.3. Šepetinių polimerų sintezė „skiepijimo per“ metodu

Šepetinių polimerų sintezė „skiepijimo per“ metodu atliekama vykdant makromonomerų polimerizaciją. Šiuo metodu susintetinti makromolekuliniai šepčiai pasižymi maksimaliu (iki 100 %) šoninių grandinių tankiu, be to, yra

galimybė tiksliai reguliuoti šoninių grandinių skaičių polimerinėje grandinėje<sup>101</sup>. Deja, ir šis šepetinių polimerų sintezės metodas turi tam tikrų apribojimų ir trūkumų. Vienas jų – steriniai didelių matmenų makromonomero grandinės trukdžiai, kurie lėtina makromonomero polimerizaciją. Vykstant makromonomerų polimerizacijai, reakcijos mišinio klampa didėja labai greitai, todėl sunku pasiekti gilią konversiją ir susintetinti didelės molekulinės masės šepetinius polimerus. Kita problema – sudėtingas šepetinio polimero gryninimo procesas, kadangi jį reikia išvalyti nuo nesureagavusio makromonomero<sup>86</sup>. Dauguma kontroliuojamos architektūros šepetinių polimerų buvo susintetinti, vykdant „skiepijimą per“ ATRP metodu<sup>83,102–105</sup>, nors tam taip pat puikiai tinka RAFT metodas.

Šepetinių blokinių kopolimerų sintezė, vykdant dviejų pakopų RAFT polimerizaciją parodyta 1.19 schemeje<sup>106</sup>.

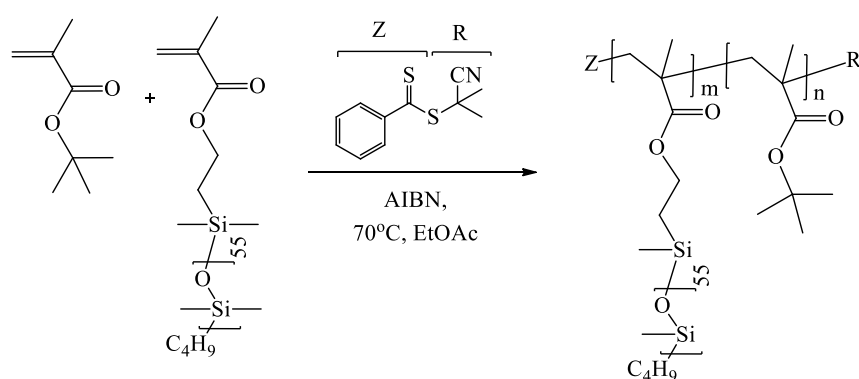


1.19 schema. Blokinių kopolimerų pLMA-*b*-p(PEO<sub>5</sub>MEMA) sintezės schema<sup>106</sup>

Pirmiausia buvo vykdoma laurilmetakrilato (LMA) polimerizacija, kuri buvo gerai kontroliuojama ( $\bar{D} = 1,09–1,19$ ). Monomero konversija siekė 55–95 %, o šepetinių polimerų PL buvo iki 260. pLMA panaudojus kaip makro-GPA, buvo vykdoma PEO šonines grandines turinčio monomero PEO<sub>5</sub>MEMA RAFT polimerizacija. Susintetinta keletas pLMA-*b*-pPEO<sub>5</sub>MEMA blokinių kopolimerų, kurių rodikliai buvo nustatyti MSC ir BMR spektroskopijos metodais. Makromonomero su ilgesnėmis šoninėmis PEO grandinėmis PEO<sub>45</sub>MEMA polimerizacija nuo makro-GPA nevyko ir blokinių kopolimerų pLMA-*b*-pPEO<sub>45</sub>MEMA gauti nepavyko. Manoma, kad



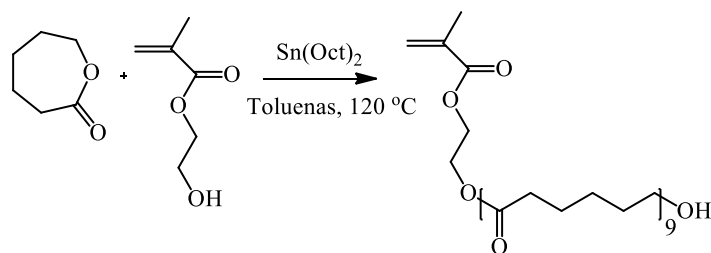
tai susiję su literatūroje aprašytais steriniais makromonomerų, turinčių ilgas šonines grandines, trukdžiais<sup>86</sup>. RAFT „skiepijimo per“ metodas taip pat efektyviai pritaikytas poli(dimetilsiloksano) (PDMS) šepetiniams kopolimerams sintetinti. *Shinoda ir kt.*<sup>107</sup> savo darbe aprašė poli(dimetilsiloksano) metakrilato makromonomero ( $M_n$  2370 g/mol) (PDMS-MA) ir metilmetakrilato (MMA) RAFT kopolimerizaciją bei skirtingų monomerų reakingumo įtaką PDMS šoninių grandinių pasiskirstymui pagrindinėje statistinio šepetinio kopolimero grandinėje. *Li ir kt.*<sup>108</sup> savo publikacijoje aprašė sintezės kelią poli(metakrilo rūgšties)-*stat*-poli(dimetilsiloksano) (pMAR-*s*-PDMS) savitvarkiams (angl. *self-assembly*) šepetiniams polimerams gauti atliekant poli(*t*-butilmetakrilato)-*s*-poli(dimetilsiloksano) p(*t*-BMA-*s*-PDMS) hidrolizę. Buvo susintetinti statistiniai, gradientiniai ir blokiniai p(*t*-BMA)-*b*-pPDMS kopolimerai, pasiekiant labai geras išeigas (94–100 %) ir mažą dispersiškumą ( $\mathcal{D} < 1,30$ ) (1.20 schema).



1.20 schema. Šepetinių kopolimerų p(*t*-BMA)-*s*-PDMS sintezės schema<sup>107</sup>

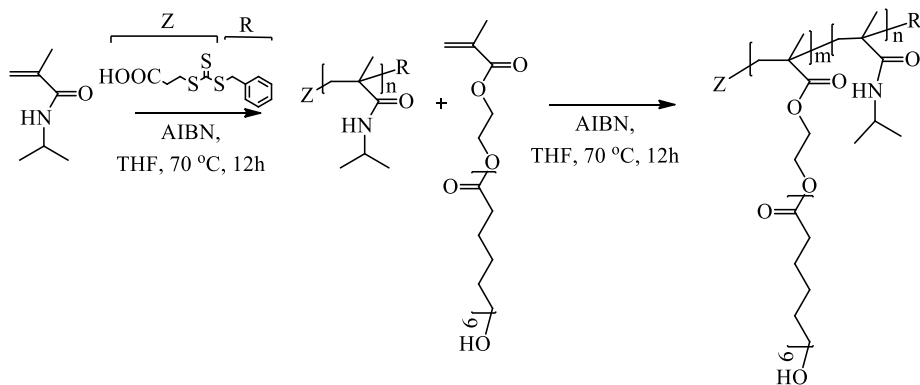
Buvo vykdoma įvairios struktūros kopolimerų sintezė RAFT polimerizacijos metodu, keičiant dviejų skirtingų dimetilsiloksanų makromonomerų kiekius reakcijos mišiniuose<sup>109</sup>. Kontroliuojama kopolimerizacija vyko iki gilių konversijų (70–100 %), produktai pasižymėjo monomodaliniu MMP ir mažu dispersiškumu ( $\mathcal{D} < 1,20$ ). Aprašyta amfifilinių šepetinių kopolimerų poli(*N*-izopropilakrilamidas)-*blok*-poli[2-hidroksietilmetakrilatas-poli( $\epsilon$ -kapolaktonas)<sub>9</sub>] (pNIPAAm-*b*-p(HEMA-pCL<sub>9</sub>)) sintezė<sup>110</sup>. HEMA-pCL<sub>9</sub> makromonomeras ( $M_n$  1725 g/mol,  $\mathcal{D} = 1,073$ ) buvo gautas,

vykdant  $\epsilon$ -kapolaktono žiedo atidarymo polimerizaciją (angl. *Ring-Opening Polymerization*, ROP) 2-hidroksietilmetakrilato tirpale (1.21 schema).



1.21 schema. HEMA-pCL<sub>9</sub> makromonomero sintezė ROP metodu<sup>110</sup>

Blokiniai amfifiliniai šepetiniai kopolimerai pNIPAAm-*b*-p(HEMA-pCL<sub>9</sub>) buvo gauti pirmiausia susintetinus pNIPAAm ( $M_n = 16,75$  kDa,  $\bar{D} = 1,209$ ), kuris buvo panaudotas kaip makro-GPA antrajam p(HEMA-pCL<sub>9</sub>) blokui „priauginti“ (1.22 schema). Nustatyta, kad antrojo p(HEMA-pCL<sub>9</sub>) bloko polimerizacijos laipsnis mažas ir siekia tik 3 ( $M_n = 21,08$  kDa,  $\bar{D} = 1,343$ ) arba 9 ( $M_n = 31,09$  kDa,  $\bar{D} = 1,589$ ). Siekiant padidinti antrojo bloko polimerizacijos laipsnį, prarandama polimerizacijos kontrolė. Tai aiškinama steriniais didelių matmenų makromonomero grandinės trukdžiais.



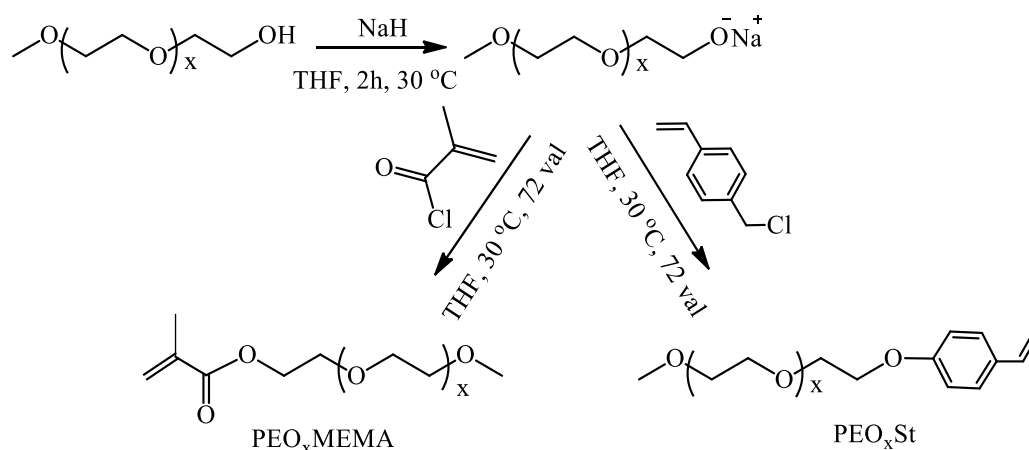
1.22 schema. Šepetinių blokinių kopolimerų pNIPAAm-*b*-(HEMA-pCL<sub>9</sub>) sintezė RAFT „skiepijimo per“ metodu<sup>110</sup>

### 1.1.5. Polietilenoksido šonines grandines turinčių šepetinių (ko)polimerų sintezė, savybės ir panaudojimas

Polietilenglikolis (PEG), dar vadinamas polietilenoksidu (PEO), yra neutralus, netoksiškas, dideliu liaunumu pasižymintis sintetinis polimeras<sup>111</sup>. Šis polimeras tirpsta vandenyje, kadangi su vandens molekulėmis sudaro

vandenilinius ryšius. Kita vertus, PEO tirpus ir daugumoje polinių bei nepolinių organinių tirpiklių. PEO yra hidrofilinis ir biosuderinamas polimeras, todėl plačiai taikomas biomedicinoje<sup>112</sup>. PEO tirpalams būdinga žemutinė kritinė tirpimo temperatūra (angl. *Lower Critical Solution Temperature*, LCST), o tai ypatingai svarbu, siekiant šias medžiagas pritaikyti vaistų pernašos sistemose<sup>113</sup>. Dėl didelio elastingumo šie polimerai gali būti naudojami kaip plastifikatoriai, gerinantys keraminių medžiagų mechanines savybes<sup>114–116</sup>. PEO gali sorbuotis ant hidrofobinių paviršių ir būti pritaikytas kaip paviršinio aktyvumo medžiaga<sup>117</sup>. Tyrimai parodė, kad šiomis ir kitomis praktiniam pritaikymui reikalingomis savybėmis gali pasižymėti ir įvairios sudėties (ko)polimerai, turintys PEO šonines grandines.

### 1.1.5.1. PEO makromonomerų sintezė ir jų radikaline polimerizacija „skiepijimo per“ metodu

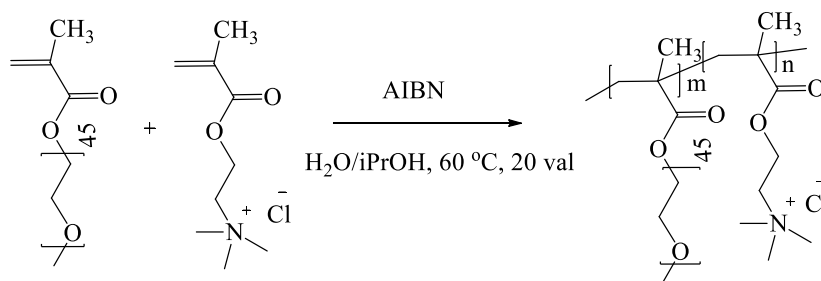


1.23 schema. Metakrilatinių ir stireninių PEO makromonomerų sintezė<sup>118</sup>

Pirmoji publikacija, aprašanti šepetinių polimerų sintezę, vykdant radikaline ( $\omega$ -metakriloiloksi)polietilenoksido makromonomerų ( $M_n \approx 700\text{--}2000$  g/mol) polimerizaciją, pasirodė XX amžiaus devintojo dešimtmečio pradžioje<sup>69</sup>. Makromonomerų polimerizacija, kitaip „skiepijimo per“ metodas, yra tinkamiausias PEO šonines grandines turinčių šepetinių (ko)polimerų sintezei. Susintetinti įvairūs PEO makromonomerai, iš jų populiariausi yra stireno, akrilato ar metakrilato tipo<sup>111,119</sup>, šoninių PEO grandinių galuose

turintys metoksi-, etoksi- ar hidroksi- grupes. Stireninių ir metakrilatinių PEO makromonomerų sintezė pavaizduota 1.23 schemoje.

Vykdamas PEO makromonomerų kopolimerizaciją su kitais vandenyje tirpiaisiais ar krūvį turinčiais monomerais, galima susintetinti šepetinius kopolimerus, kurių vieni segmentai užtikrina tirpumą, o kiti – sąveiką su substratais. Tokie hidrofiliniai polimerai gali būti efektyviai pritaikyti vandeninėse terpėse kaip stabilizatoriai, paviršinio aktyvumo ar paviršiaus savybes keičiančios medžiagos. Ilgas šonines PEO grandines (45 EO grandys) turintys katijoniniai p(METAC-PEO<sub>45</sub>MEMA) kopolimerai buvo susintetinti įprastos radikalinės polimerizacijos metodu (1.24 schema).



1.24 schema. Statistinių katijoninių šepetinių kopolimerų p(METAC-PEO<sub>45</sub>MEMA) sintezė RP metodu<sup>120</sup>

Polimerizacija buvo vykdoma vandens-izopropanolio mišiniuose, pasiekiant gilią konversiją (~90 %). Izopropanolis buvo naudojamas kaip silpnas grandinės perdavos agentas, mažinantis kopolimero molekulinę masę ir padedantis išvengti nepageidaujamo gel-efekto ir PEO metakrilatams būdingų susiuvimo reakcijų<sup>121</sup>. Yra žinoma<sup>122,123</sup>, kad ilgas šonines grandines turinčių PEO metakrilatų aktyvumas polimerizacijoje yra mažesnis, nei mažesnės molekulinės masės analogų. Taip yra dėl mažesnio makromonomerų judrumo ir sterinių trukdžių apsunkinto augančio radikalo ir makromonomerų dvigubą ryšio kontakto. PEO metakrilatų ir mažamolekulių (met)akrilatų (pvz., butilmetakrilato, akrilamido ar METAC) santykiniai aktyvumai radikalinėje kopolimerizacijoje skiriasi nedaug<sup>124</sup>. Statistiniai įvairaus krūvio tankio katijoniniai šepetiniai kopolimerai p(METAC-PEO<sub>45</sub>MEMA) buvo panaudoti silicio dioksido (angl. *silica*) ir žėručio (angl. *mica*) paviršių

modifikavimui vandeninėse terpėse<sup>63,121,125,126</sup>. Daugiausiai šepetiniaus PEO šonines grandines turinčiais polimerais modifikuotus paviršius aprašančių tyrimų publikavo Claesson grupės mokslininkai<sup>63,66,121,127–129</sup>. Juose buvo detalai iširta kopolimerų sudėties ir krūvio tankio įtaka jų sorbcijai ant žėručio ir silicio dioksido paviršių, elastinės bei tribologinės<sup>128,130–132</sup> paviršių savybės. Nustatyta, kad hidrofiliniais šepetiniaus PEO šonines grandines turinčiais polimerais padengus stiklo paviršių, dėl šepetiniame sluoksnyje susidariusio hidratacinio vandens ženkliai sumažėjo stiklo apledėjimo temperatūra, taip pat sumažėjo ir jėga, reikalinga užšalusiam ledo sluoksniui nuo stiklo paviršiaus pašalinti<sup>133</sup>. Anijoniniai statistiniai šepetiniai kopolimerai, sudaryti iš (M)AR ir PEOMEMA, susintetinti įprastos radikalinės polimerizacijos metodu, yra plačiai naudojami cemento kompozicijų<sup>134</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>135</sup> ir MgO<sup>136</sup> dispersijų stabilumui, reologinėms ir kitoms savybėms gerinti.

#### 1.1.5.2. PEO šepetinių (ko)polimerų sintezė RDRP metodais

RDRP metodai, tokie kaip ATRP, NMP ar RAFT, neabejotinai išplėtė sintetinamų PEO šonines grandines turinčių šepetinių polimerų struktūros įvairovę<sup>137,138</sup>. *Armes* tyrėjų grupė<sup>139,140</sup> pirmoji aprašė oligo(etilenglikolio) metiletermetakrilato (PEO<sub>9</sub>MEMA), turinčio 9 pasikartojančias etilenoksido (EO) grandis, polimerizaciją ATRP metodu. Kontroliuojama radikaline polimerizacija buvo vykdoma vandeninėje terpėje kambario temperatūroje. Šiomis sąlygomis pavyko susintetinti šepetinius polimerus p(PEO<sub>9</sub>MEMA), pasižyminčius siauru molekulinų masių pasiskirstymu, tačiau šių makromonomerų ATRP polimerizacija vandenyje buvo problemiška ir sunkiai kontroliuojama<sup>141</sup>. Matyjaszewski ir kt.<sup>142–144</sup> nustatė, kad monodispersinius ir norimų rodiklių šepetinius p(PEO<sub>9</sub>MEMA) polimerus galima susintetinti ATRP polimerizaciją atliekant tolueno ar anizolo tirpaluose. Žinoma, kad EO grandyse esantis deguonies atomas gali sudaryti kompleksus su pereinamųjų metalų jonais, ir tai neigiamai veikia PEO makromonomerų ATRP polimerizaciją, didina sintetinamų polimerų dispersiškumą<sup>141</sup>. Buvo

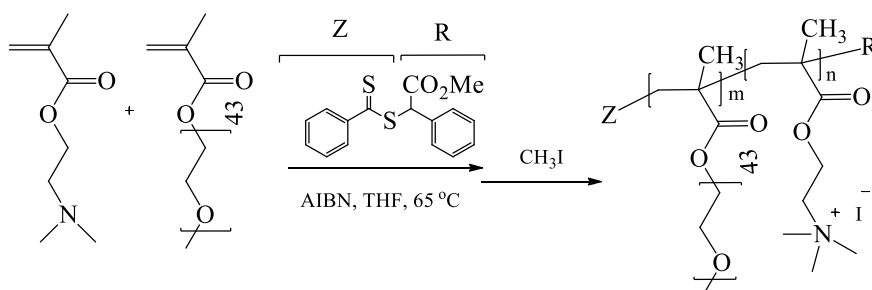
parodyta<sup>145,146</sup>, kad, parinkus tinkamus GPA, oligo(etilenglikolio) metileterakrilato (PEOMEA,  $M_n$  454 g/mol) ir oligo(etilenglikolio) metiletermetakritato (PEOMEMA,  $M_n$  475 g/mol) makromonomerų polimerizaciją galima sėkmingai vykdyti ir RAFT metodu. NMP metodu kontroliuojamai vyksta tik stireno ir akrilato tipo PEO makromonomerų polimerizacija, tačiau šis metodas netinka metakrilatams<sup>147</sup>. Daugumoje publikacijų aprašoma PEO makromonomerų su santykinai trumpomis PEO šoninėmis grandinėmis (iki 8-9 EO grandžių) polimerizacija RDRP metodais. PEO makromonomerų su ilgesnėmis PEO šoninėmis grandinėmis polimerizacija žymiai sudėtingesnė, kadangi atsiranda steriniai trukdžiai, kurie lėtina polimerizaciją<sup>86</sup>.

### **1.1.5.3. Įvairios sudėties PEO šonines grandines turinčių šepetinių (ko)polimerų sintezė vykdant RAFT polimerizaciją**

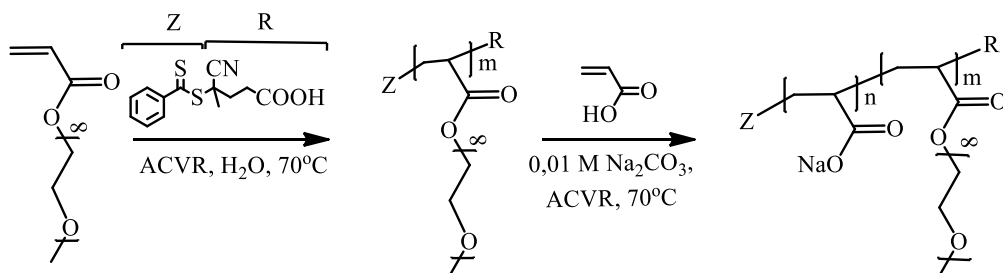
RAFT polimerizacijos metodai yra mažiausiai jautrūs monomerų funkcionalumui ir reakcijos sąlygoms (pvz., galima kontroliuojamai vykdyti PEO makromonomerų polimerizaciją vandenyje ar vandeniniuose tirpaluose), todėl yra tinkamiausi sudėtingos architektūros ar funkcionalumo PEO šonines grandines turinčių šepetinių polimerų sintezei atlikti. Vykiant 2-(dimetilamino)etilmetakrilato (DMAEMA) ir PEO<sub>43</sub>MEMA RAFT kopolimerizaciją, buvo susintetinti statistiniai šepetiniai kopolimerai<sup>5</sup>. Kvaternizuojant šių kopolimerų DMAEMA grandis metiljodidu, susidarė ketvirtines amonio grupes turintys šepetiniai kopolimerai (1.25 schema). Šie kopolimerai buvo panaudoti vandeninių fluorescuojančių SiO<sub>2</sub> submikroninių dalelių dispersijoms stabilizuoti.

RAFT polimerizacijos metodu buvo susintetinti anijoniniai blokiniai kopolimerai<sup>148</sup>. Pirmiausiai buvo susintetintas p(PEO<sub>8</sub>MEA), kuris buvo panaudotas kaip makro-GPA antrajam poli(akrilo rūgšties) (pAR) blokui gauti (1.26 schema). AR polimerizacija vyko gana lėtai ir buvo palyginti prastai kontroliuojama; abiejų polimerinių blokų PL siekė tik apie 50,  $\bar{D} = 1,42$ . Šie diblokiniai anijoniniai šepetiniai polimerai buvo panaudoti grafeno oksido

dalelių dispersijoms stabilizuoti. Pastebėta, kad šių kopolimerų adsorbcija ant grafeno oksido dalelių ir gautų dispersijų reologiniai parametrai yra geresni, nei naudojant panašios sudėties komercinius statistinius kopolimerus.



1.25 schema. Katijoninių šepetinių statistinių kopolimerų p(METAC-PEO<sub>43</sub>MEMA) sintezė RAFT „skiepijimo per“ metodu



1.26 schema. Anijoninio diblokio kopolimero p(PEO<sub>8</sub>MEA)-*b*-pAR sintezė RAFT metodu

Dėl galimybės elektrostatiškai sorbuotis ant priešingą krūvį turinčių paviršių jonogeniniai polimerai rado platų panaudojimą kaip paviršius kondicionuojančios medžiagos, suteikiančios jiems baltymus atstumiančių<sup>149–153</sup> ar antibakterinių savybių<sup>149</sup>.

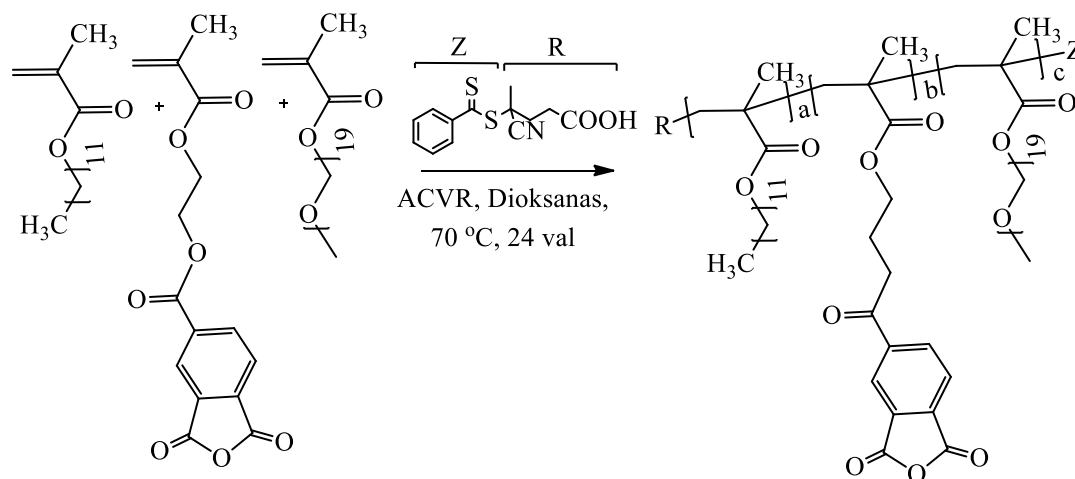
Paviršių modifikavimas šepetinais polimerais yra labai plati ir didelio mokslinio susidomėjimo sulaukusi polimerų pritaikymo sritis. Aprašytas nuo paviršių auginamų polimerinių šepetinių panaudojimas biomedicinos srityje, pritaikant juos kaip biojutiklius, antibakterines dangas ir net regeneracinėje medicinoje<sup>154–156</sup>. Žinomas šepetinių polimerų pritaikymas bioelektroninėse sistemose, organiniuose elektroniniuose prietaisuose, biokatalizėje, optinėje

transdukcijoje, chemiškai modifikuotų elektrodų, „išmaniųjų“ membranų, mikromechaninių prietaisų gamyboje ir kitur<sup>157</sup>.

Svarbi PEO šepetinių kopolimerų savybė – jų amfifiliškumas. Amfifiliniai kopolimerai turi ir hidrofilinių, ir hidrofobinių segmentų. Tai – makromolekulės, kurios, nepriklausomai nuo hidrofilinio ir hidrofobinio segmentų prigimties, yra giminingos dviems skirtingoms fazėms, pvz., tirpikliui ir paviršiui. Tokie polimerai yra linkę sudaryti savitvarkes sistemas – mices ar agregatus. Vykiant stireninių (žr. 1.23 schemą) PEO makromonomerų emulsinę polimerizaciją RAFT „skiepijimo per“ metodu, susintetinti didelės molekulinės masės šepetiniai polimerai<sup>118</sup>. Polimerizacija buvo gerai kontroliuojama ( $\bar{M}_n = 1,08-1,30$ ) ir pasiekta didesnė kaip 90 % konversija. Šie polimerai įdomūs tuo, kad dėl skirtingo šoninių grandinių ir pagrindinės grandinės tirpumo vandenyje, jie sudaro tvarkingas struktūras, kurios buvo pavadintos „mikroreaktoriais“. Tokios polimerinės medžiagos yra naudojamos kaip priedai nanotechnologijose porėtoms struktūrinėms medžiagoms gaminti<sup>158,159</sup>. Vykiant reaktingų  $\alpha,\omega$ -vinilpoliuretaninių makromonomerų RAFT kopolimerizaciją su įvairiais metakrilatais, gauti lateksai, kurie panaudoti nanokompozitinėms didelio akytumo plėvelėms gauti<sup>160</sup>. Vykiant LMA, PEO<sub>19</sub>MEMA ir 4-metakriloksietiltrimelito anhidrido (TMA) statistinę RAFT terpolimerizaciją, susintetinti mažo dispersiškumo ( $\bar{M}_n = 1,09-1,12$ ) amfifiliniai šepetiniai kopolimerai, kurių PL buvo mažas (tik 50)<sup>161</sup> (1.27 schema). Šie kopolimerai tirpaluose sudaro tvarkingas struktūras – mices, todėl jie buvo panaudoti kaip vaistų pernašos agentai. Vykiant reakciją per aktyvias TMA grandis, į kopolimerą buvo sėkmingai įkapsuliuotas priešvėžinis vaistas docetocelis. Nustatyta, kad įkapsuliuoto vaisto toksiškumas *in vitro* tyrimų metu buvo pastebimai mažesnis, nei nekapsuliuoto. Vėliau biomedicinoje pradėti taikyti šepetiniai kopolimerai, susintetinti naudojant makromonomerą su prie jo tiesiogiai prijungtu vaisto pirmtaku<sup>162</sup>. Tai pakankamai naujas metodas vaistų pernašos sistemoms kurti, lyginant su prieš tai minėtu įkapsuliuoimu. Pagrindinis tokių sistemų privalumas – yra tiksliai žinoma apie amfifilinės polimerinės pernašos sistemos



prijungto vaisto koncentracija. 1.28 schemeje pateikta PEO<sub>19</sub>MEMA ir metakrilatinio tipo makromonomerų su prijungtais vaistų pirmtakais – tirozino kinazės inhibitoriumi Dt (Dt-SMA) ir topoizomerazės I antagonistu Cam (Cam-SMA) – RAFT kopolimerizacijos schema.



1.27 schema. Statistinių kopolimerų p(LMA-TMA-PEO<sub>19</sub>MEMA) sintezė RAFT „skiepijimo per“ metodu

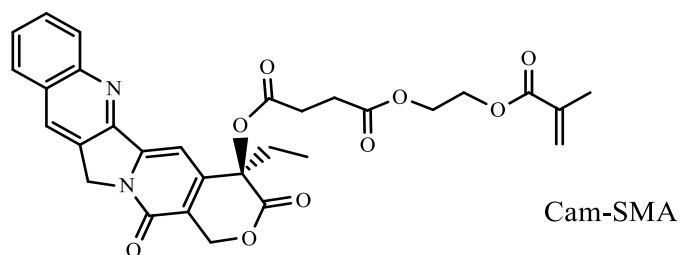
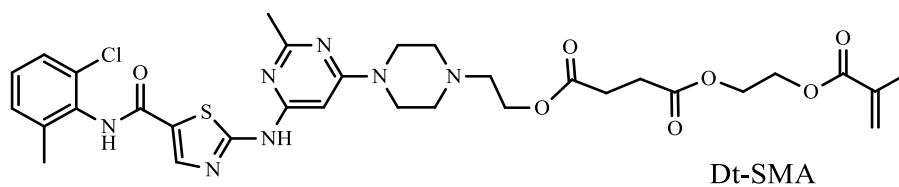
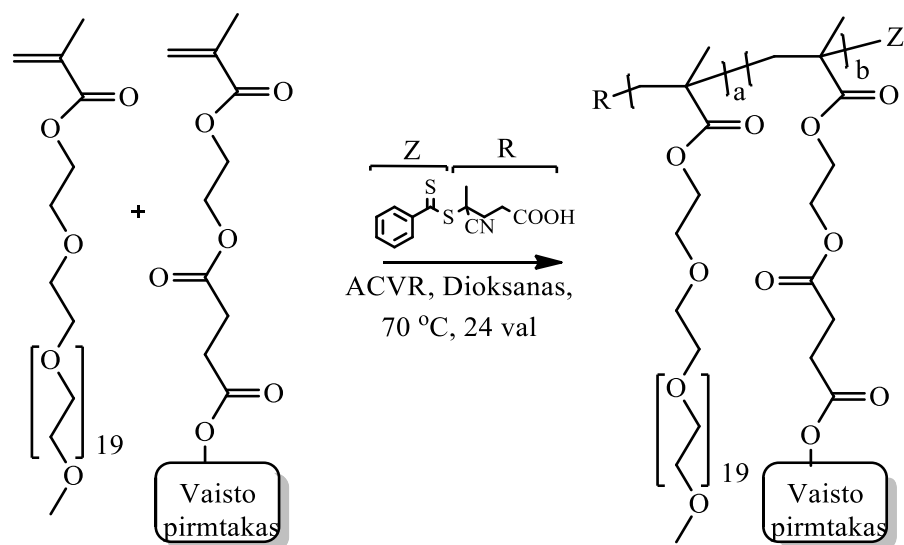
Yra ir daugiau publikacijų, aprašančių amfifilinių šepetinių polimerų, galinčių keisti savo konformaciją tirpaluose ir naudojamų vaistų pernašos sistemoms kurti, sintezę, kai PEO makromonomerų (ko)polimerizacija vykdoma RAFT metodu<sup>117,163</sup>. Bendrai, vandenyje tirpūs amfifiliniai blokiniai ar statistiniai šepetiniai polimerai tapo ypatingai svarbūs biomedicinoje<sup>164–169</sup>. Čia jie naudojami kaip fermentų nešikliai<sup>164,170</sup>, vaistų pernašos<sup>113,171</sup> ar diagnostinių sistemų komponentai<sup>154,170,172–175</sup>, nes dėl mažų kritinės micelizacijos koncentracijos (KMK) verčių gali gerai ir efektyviai imobilizuoti vaistų molekules, taip pagerinant jų tirpumą ir sumažinant toksiškumą<sup>172</sup>. Be to, keičiant šepetinių PEO grandines turinčių kopolimerų sudėtį, galima pasiekti norimą imobilizavimo ir biosuderinamumo rezultata.

Ne mažiau svarbi šepetinės struktūros PEO polimerų savybė – tai termojautrumas. Šių nelinijinių kopolimerų tirpumas ir konformacija tirpaluose priklauso nuo temperatūros. Jos poveikyje hidrofiliniai PEO kopolimerų segmentai gali virsti hidrofobiniais ir atvirkščiai. Polimerai, galintys keisti savo

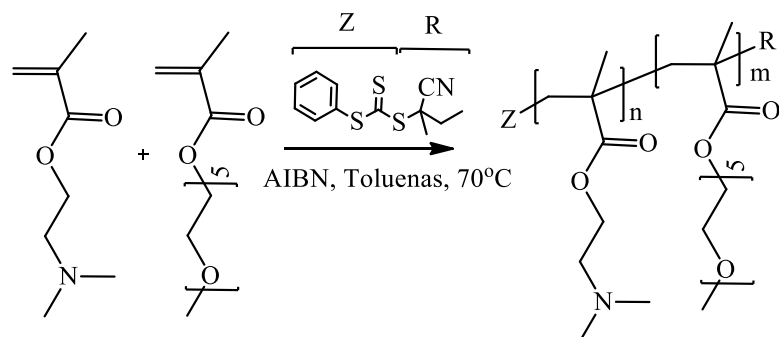
konformaciją, veikiant išoriniams dirgikliams, tokiems kaip pH, temperatūra, joninė jėga ar UV spinduliuotė, tapo svarbiais taikomųjų mokslų tyrimo objektais. Temperatūrai jautrūs polimerai, kurie pasižymi LCST efektu vandeninėse terpėse, yra sėkmingai pritaikomi biotechnologijoje<sup>169</sup>. Jie yra tirpūs vandenyje žemiau LCST, bet išsėda temperatūrą pakėlus aukščiau šios vertės<sup>176</sup>. Klasikiniai termojautrių polimerų pavyzdžiai yra poli(*N,N'*-dietilakrilamidas), pDMAEMA ir poli(*N*-izopropilakrilamidas) (pNIPAM). Nepaisant didžiulio pastarojo populiarumo medžiagotyroje, jis turi ir nemažai trūkumų. pNIPAM yra būdingi negrįžtami faziniai virsmai<sup>177</sup> ir jis nėra bioinertiškas, nes dėl daugybės polimerinėje grandinėje esančių antrinių amido grupių gali sudaryti vandenilinius ryšius su kitais amidinių grupių turinčiais polimerais, tiksliau – baltymais<sup>177</sup>.

Buvo ištirta PEOMEMA, turinčio įvairaus ilgio PEO grandines, polimerizacija ir gautų polimerų vandeninių tirpalų savybių priklausomybė nuo šepetinių polimerų struktūros ir tirpalo temperatūros<sup>178,179</sup>. Polimerai su labai trumpomis PEO šoninėmis grandinėmis, pvz., 2-metoksietilmetakrilatai (1 EO grandis), yra netirpūs vandenyje kambario temperatūroje, o polimerai su ilgomis PEO šoninėmis grandinėmis (EO > 10) yra tirpūs vandenyje net ir labai aukštose temperatūrose. Polimerai su vidutinio ilgio šoninėmis grandinėmis ( $2 \leq \text{EO} \leq 10$ ) dažniausiai turi tam tikras LCST vertes. P(PEO<sub>2</sub>MEMA) ir p(PEO<sub>3</sub>MEMA) LCST vertės yra atitinkamai 26 ir 52 °C. P(PEO<sub>5</sub>MEMA) ir p(PEO<sub>9</sub>MEMA) turi daug aukštesnes LCST vertes (60–90 °C).

RAFT metodu buvo susintetinti statistiniai metakrilo rūgštis (MAR) ir PEO<sub>5</sub>MEMA arba PEO<sub>9</sub>MEMA kopolimerai ir ištirta jų vandeninių tirpalų LCST verčių priklausomybė nuo kopolimero sudėties ir tirpalo pH<sup>180</sup>. Paaiškėjo, kad šie kopolimerai patiria fazinius virsmus tiek keičiant temperatūrą, tiek ir pH. Panašiai elgiasi ir statistiniai kopolimerai p(DMAEMA-PEO<sub>5</sub>MEMA), kurie buvo susintetinti RAFT polimerizacijos metodu ir pasižymėjo mažu dispersiškumu ( $\text{Đ} = 1,11\text{--}1,30$ )<sup>181</sup> (1.29 schema).

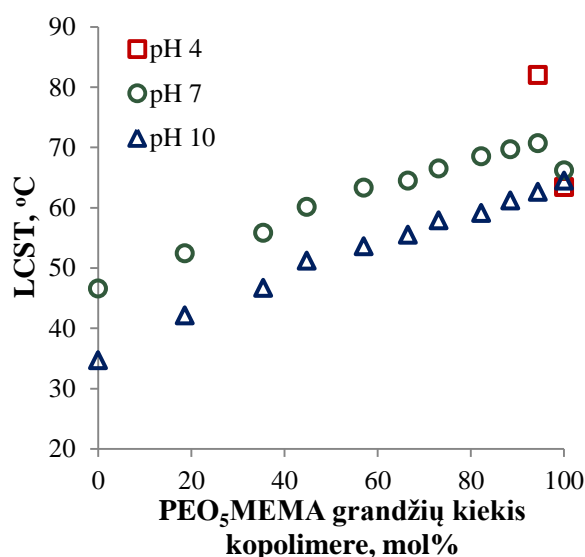


1.28 schema. Makromolekulinių šepetinių vaistų pirmtakų sintezė RAFT „skiepijimo per“ metodu



1.29 schema. Temperatūrai ir pH jautrių statistinių p(DMAEMA-PEO<sub>5</sub>MEMA) kopolimerų sintezė

Šių kopolimerų LCST ženkliai priklauso nuo temperatūros ir pH (1.7 pav.). Esant mažoms pH vertėms (pH 4), DMAEMA grandys protonizuojasi ir įgauna teigiamą krūvį, todėl išauga kopolimero hidrofiliškumas. Nustatyta, kad faziniai virsmai esant mažoms pH vertėms būdingi kopolimerams, kuriuose yra mažas DMAEMA grandžių kiekis (< 10 mol %). Esant didesnėms pH vertėms (pH 7 ir pH 10), visų sudėčių kopolimerai patiria fazinius virsmus, o jų LCST didėja, didėjant PEO<sub>5</sub>MEMA molinei daliai kopolimere. LCST verčių skirtumai neutralioje (pH 7) ir šarminėje (pH 10) terpėse yra dėl to, kad DMAEMA pK<sub>a</sub> vertė yra 7,3–7,5, todėl neutralioje terpėje DMAEMA grandys protonizuotos tik dalinai.



1.7 pav. Statistinių kopolimerų p(DMAEMA-PEO<sub>5</sub>MEMA) LCST verčių priklausomybė nuo jų sudėties ir pH<sup>181</sup>

Buvo parodyta<sup>178–181</sup>, kad naudojant PEOMEMA su įvairaus ilgio PEO grandine, galima susintetinti statistinius šepetinius polimerus su norima LCST verte, artima fiziologinei temperatūrai, taip pakeičiant trūkumų turinčius pNIPAM polimerus bioinertiškais PEO šonines grandines turinčiais šepetiniaisiais polimerais. Tokie šepetiniai kopolimerai pasižymi daugkartiniais grįžtamais faziniais (tirpus/netirpus) virsmiais. Tai – naujos PEO šonines grandines turinčių šepetinių polimerų panaudojimo galimybės. Keičiant monomerų mišinio sudėtį, galima gauti norimo termoautrumo polimerus, pvz., pasiekti,

kad LCST vertės būtų artimos fiziologinėms sąlygoms<sup>182</sup>. PEO šoninių grandinių turintys polimerai panaudojami genų<sup>183,184</sup>, DNR<sup>185,186</sup> ir RNR<sup>151</sup> pernašoje, bei polimeriniams baltymų konjugatams sudaryti<sup>187</sup>.

## 1.2. NANODALELIŲ DISPERSIJOS IR JŲ STABILIZAVIMAS

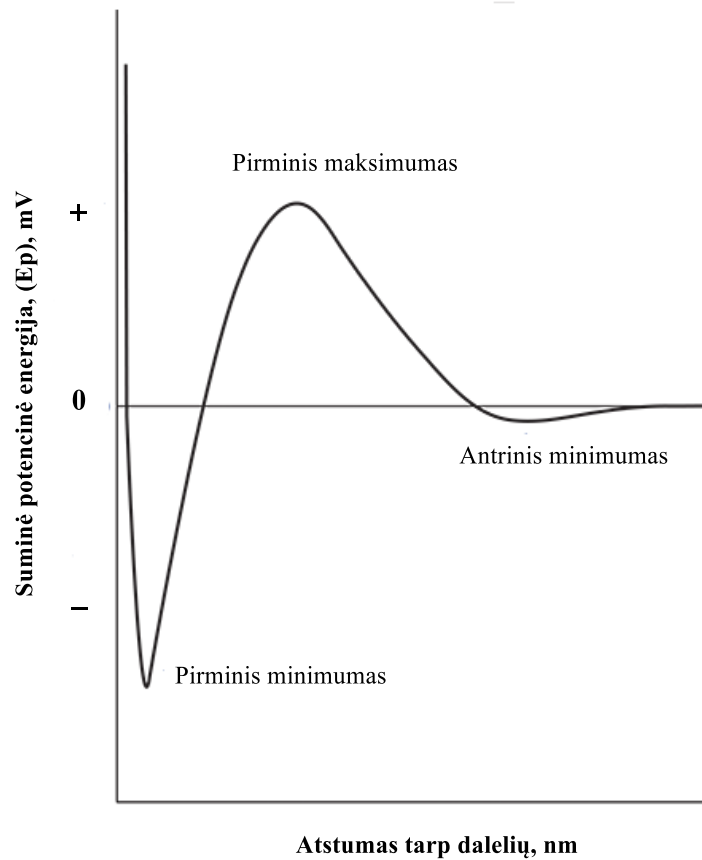
Nanotechnologija – pastaruoju metu bene sparčiausiai besivystanti technologijos sritis, jau dabar turinti platų pritaikymą ir geras perspektyvas ateičiai. Dauguma nanotechnologijų pritaikymo sričių – įprastų medžiagų pakeitimas jų nanostruktūromis. Terminas „nano“ glaudžiai susijęs su medžiagų vidinių struktūrų ar išorinių matmenų dydžiu, matuojamu nanometrais (nm). 100 nm yra riba, atskirianti nanodaleles nuo mikro- ar makromedžiagų. Nanodalelių cheminės ir fizikinės savybės dažnai skiriasi nuo tos pačios elementinės ar molekulinės sudėties makrodalelių savybių<sup>188,189</sup>. Kai kurias mažų dalelių savybes galima numatyti (apskaičiuoti), ekstrapolijuojant iš analogiškų didesnių dalelių, bet pasiekus nanometrinius matmenis galimi drastiški skirtumai (paklaidos). Nanomedžiagos turi daug didesnę paviršiaus ploto ir masės santykį nei jų makromatmenų analogai. Pvz., 10 g sidabro nanodalelių, kurių skersmuo 10 nm, bendras paviršiaus plotas yra apie 600 m<sup>2</sup> (savitasis paviršiaus plotas 60 m<sup>2</sup>/g), o sidabrinio 10 g rutuliuko plotas siekia tik ~ 5 cm<sup>2</sup> (savitasis paviršiaus plotas 5·10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/g)<sup>190</sup>. Biologinės ir cheminės reakcijos paprastai vyksta medžiagų paviršiuje, todėl, jas pakeitus nanomedžiagomis, galima padidinti tokių reakcijų efektyvumą (pvz., katalizatorių). Be to, dėl savo mažo dydžio nanodalelės gali lengvai migruoti biologinėse sistemose<sup>191</sup>, pvz., pereinant plaučių, kepenų, žarnų ar smegenų biologinius barjerus, todėl gali pasižymėti netikėtu ir neįprastu poveikiu. Kelių dešimčių nanometrų eilės dalelės (< 30 nm) gali iš esmės keisti pagrindines medžiagų optines, elektrines ar magnetines savybes ir yra efektyviai taikomos elektrooptiniuose prietaisuose ir elektronikoje, o taip pat kaip savaime išsivalančios ar antibakterinės dangos.

### 1.2.1. Nanodalelių aglomeracija ir jų stabilizavimo metodai

Nano- ir submikroninių dalelių sintezė gali būti atliekama tirpaluose, vykdant chemines reakcijas. Nanodalelių struktūrą sudaro susijungę atomai ar molekulės. Nanodalelių susidarymo reakcijos vykdomos koncentruotuose tirpaluose, todėl dalelės auga tuo pat metu ir iki tokio paties (panašaus) dydžio<sup>192</sup>. Tinkamas reagentų koncentracijų parinkimas – pagrindinis homogeninių dalelių susidarymo veiksnys. Beveik vienodo dydžio daleles galima gauti tik tada, kai išvengiama aglomeracijos ir *Ostwald* nokimo (angl., *Ostwald Ripening*)<sup>193</sup>. *Ostwald* nokimas – tai reiškinys, kurio metu kietos tirpale esančios dalelės keičia savo struktūrą ir dydį, tiksliau, maži kristalai ir dalelės ištirpsta, o didesni kristalai ar dalelės didėja. Terminai „koloidas“ ir „zolis“ šiuolaikinėje nanotechnologijoje yra siejami su dalelių dispersijomis, kuriose dalelių dydis yra mažesnis kaip 100 nm. Dalelės ar aglomeratai, kurių matmenys didesni nei 100 nm, paprastai nesudaro homogeninių dispersijų ir linkę nusėsti. Koloidinių dalelių aglomeracija yra didelė problema, todėl dispersijų stabilizavimas išlieka aktuali nanotechnologijos ir medžiagotyros sritis ir yra intensyviai tyrinėjama<sup>194,195</sup>.

Dalelės, kurios turi paviršinį oksido sluoksnį ar yra hidratuotos, vandeninėse terpėse gali įgauti krūvį, todėl tarp jų atsiranda elektrostatinė stūma. Elektrostatinė stūma – tai daleles supančių dvigubųjų elektrinių sluoksnių tarpusavio sąveika. Kai vienodą krūvį turinčios dalelės priartėja viena prie kitos, jų dvigubieji elektriniai sluoksniai pradeda persikloti ir atsiranda stūma. Atstumas tarp dalelių negali būti mažesnis, nei du dvigubųjų elektrinių sluoksnių storiai. *Van der Waals* traukos jėgos yra paremtos elektrostatine sąveika tarp dviejų ar daugiau arti esančių atomų. Bendra daleles veikianti jėga dispersijose apskaičiuojama sudėjus elektrostatinės stūmos ir *Van der Waals* traukos jėgas. DLVO teorija (*Derjaguin, Landau, Verwey* ir *Overbeek*) aprašo dalelių traukos ir stūmos efektus kaip priklausomybę nuo atstumo tarp dalelių<sup>196</sup> (1.8 pav.). Šioje priklausomybėje yra teigiamos potencinės energijos smailė, kuri skiria pirminį ir antrinį potencinės energijos

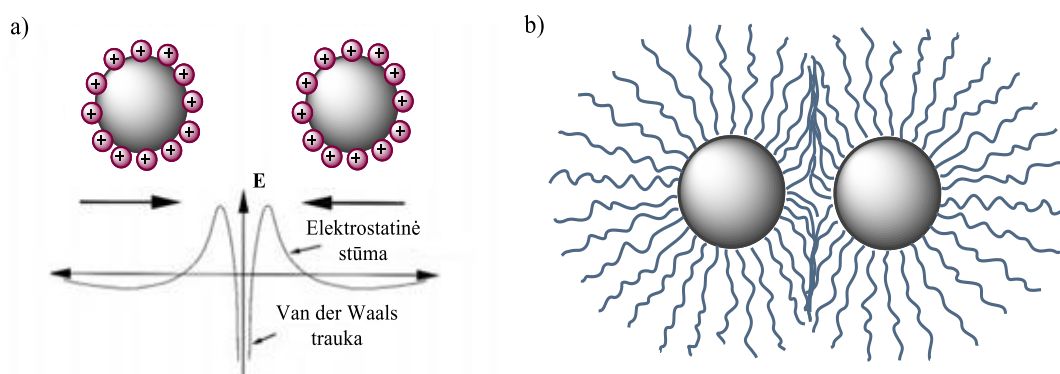
minimumus. Dalelių dispersijos normaliomis sąlygomis yra stabilios, jei potencinės energijos smailės aukštis  $\geq 25$  mV.



1.8 pav. DLVO teorijos grafinis pavaizdavimas

Atstumas tarp dalelių dispersijose priklauso ne tik nuo dalelių krūvio, bet ir nuo dvigubojo elektrinio sluoksnio difuziniame pasluoksnyje esančių priešjonių koncentracijos. Didėjant priešjonių koncentracijai difuziniame pasluoksnyje, elektrostatinė stūmos jėga tarp krūvį turinčių dalelių sumažėja. Persiklojus dvigubiesiems elektriniams sluoksniams, dalelės limpa viena prie kitos, prasideda aglomeracija<sup>196</sup>. Nanostruktūrinės dalelės turi labai didelį paviršiaus plotą, o aglomeracija pasireiškia dėl *Van der Waals* traukos jėgų, dalelėms stengiantis sumažinti sistemos energiją. Pagal DLVO teoriją, koloidinėse sistemose termodinaminė pusiausvyra pasiekama tada, kai dalelės dispersijose yra pirminiame energetiniame minimume. Šioje padėtyje traukos jėgos yra stipresnės už stūmos jėgas, todėl dalelės koaguluoja, sudarydamos stiprius, kompaktiškus agregatus. Koaguliacija yra negrįžtamas procesas. Kai

energinis barjeras yra pakankamai aukštas ( $\geq 25$  mV), koloidinės dalelės lieka antriniame minimume, kur dalelės sąveikauja silpniau, todėl gali būti vėl lengvai disperguojamos. Aglomeracijos procesas gali vykti kiekviename nanodalelių gamybos proceso etape: sintezės, džiovinimo ar apdirbimo metu. Aglomeracijos išvengiama, disperguojant aglomeruotas nanodaleles arba dalelių sintezės metu naudojant stabilizatorius. Vienas lengviausių ir paprasčiausių būdų išvengti nanodalelių aglomeracijos jų sintezės ar dispersijų ruošimo metu – padidinti stūmos jėgas tarp dalelių, reguliuojant jonų ir priešjonių koncentracijas daleles supančio dvigubojo elektrinio sluoksnio difuziniame pasluoksnyje (1.9 pav., a)). Toks stabilizacijos būdas vadinamas elektrostatische dalelių stabilizacija.



1.9 pav. Nanodalelių dispersijų stabilizacijos būdai: a) elektrostatinis; b) sterinis

Daleles dispersijose galima stabilizuoti elektrostatiškai, keičiant terpės pH arba pridėdant krūvį turinčių stabilizatoriaus molekulių, galinčių sorbuotis ant dalelių paviršiaus. Šis metodas yra efektyvus tik praskiestoms dispersijoms vandeninėse ar polinėse organinėse terpėse. Dispersijų elektrosstatinės stabilizacijos efektyvumą smarkiai veikia terpės pH ir papildomų elektrolitų koncentracija tirpale (joninė jėga). Aglomeracijos reiškinys dažnai stebimas izoelektriniame taške (IET), kur dalelės paviršinio krūvio neturi<sup>196</sup>. IET vertės labai priklauso nuo medžiagos prigimties ir skirtingoms medžiagoms gali kisti visame pH intervale. Esant sterinei stabilizacijai<sup>197</sup> (1.9 pav., b)), stabilizatoriaus molekulės sorbuojasi ant dalelių paviršiaus, o liofilinės, dažnai



nepolinės, stabilizatoriaus grandinės sąveikauja vienos su kitomis ir išsirikiuoja statmenai dalelės paviršiui, sukurdamos erdvinius (sterinius) trukdžius koloidinėms dalelėms suartėti<sup>194</sup>. *Van der Waals* traukos jėgos tarp nepolinių stabilizatorių grandinių yra labai mažos. Dėl sterinių trukdžių atstumai tarp dalelių dispersijose padidėja, o jų tarpusavio traukos jėga sumažėja. Optimali sterinė stabilizacija pasiekama tada, kai stabilizatoriaus liofilinės grandinės yra ilgos, bet nepersipina vienos su kitomis. Steriškai stabilizuotoms dalelėms suartėjus, liaunos liofilinės stabilizatoriaus grandinės yra spaudžiamos ir susisuka į kompaktišką struktūrą. Šis efektas yra termodinamiškai nepalankus, nes sumažėja sistemos entropija, todėl steriškai stabilizuotos dalelės dėl entropinės stūmos yra papildomai apsaugotos nuo suartėjimo<sup>198</sup>. Dėl didesnio dalelių judrumo entropinės stūmos efektas labiau pastebimas aukštesnėse temperatūrose. Sterinę stabilizaciją galima taikyti disperguojant daleles tiek vandeninėse, tiek organinėse terpėse. Lyginant su elektrostatine stabilizacija, sterinis stabilizacijos metodas yra nejautrus priemaišoms ar priedams, yra ypač efektyvus didelių koncentracijų dalelių dispersijoms stabilizuoti.

Jei nanodalelių sintezės metu nėra naudojami stabilizatoriai, dėl *Van der Waals* traukos jėgų ar vandenilinių ryšių dalelės dispersijose yra aglomeratų formoje. Nanodalelių aglomeratai dispersijose gali būti ardomi juos mechaniškai malant arba veikiant ultragarsu, pridėjus stabilizatoriaus<sup>199</sup>. Pvz., aliuminio nitrido (AlN) nanodalelių aglomeratai gali būti ardomi juos disperguojant *N*-metilpirolidone (NMP) ir stabilizuojami naudojant poliimido matricą<sup>200</sup>. Kaip stabilizatoriai aglomeratų smulkinimo metu buvo naudojamos amido grupių turinčios karboksirūgštys (angl. *poly(amic acids)*), taip susidariusioms nanodalelėms neleidžiant pakartotinai aglomeruoti. Nustatyta<sup>200</sup>, kad AlN nanodalelių stabilizacija vyko pagal abu mechanizmus – elektrostatinį ir sterinį. Iš stabilių dispersijų gauti poliimido-AlN nanokompozitai pasižymėjo mažesnėmis terminio plėtimosi ir didesnėmis *Jungo* modulio vertėmis, lyginant su kompozitais, gautais iš aglomeratų<sup>201</sup>.

### 1.2.2. Nanodalelių dispersijoms stabilizuoti naudojami stabilizatoriai

Nanodalelės pasižymi unikaliomis elektrinėmis, magnetinėmis, mechaninėmis, optinėmis bei cheminėmis savybėmis, dėl kurių jos yra būtinos šiuolaikinei pramonei. Kadangi nanodalelių savitasis paviršius yra labai didelis, jų tarpusavio sąveika, lyginant su submikroninio dydžio dalelėmis, yra žymiai didesnė, todėl nanodalelės yra linkę sulipti ir agreguoti, t.y., pasižymi flokuliacija<sup>202</sup>. Norint valdyti gaminių iš nanodalelių savybes, būtina mokėti valdyti nanodalelių dispersijų stabilumą. Nanodalelių dispersijų, ypač vandeninių, stabilizavimas yra problematiškas<sup>5,203</sup>, todėl flokuliacijos mažinimas, dispersijų reologinių savybių gerinimas<sup>148</sup>, kompozitinių dangų tankio ir aktyvumo reguliavimas<sup>204–206</sup> ir naujų efektyvių dispersijų stabilizatorių kūrimas<sup>5,203</sup> išlieka aktualūs medžiagotyros ir nanotechnologijų mokslų uždaviniai<sup>114,115</sup>.

Nanodalelių stabilizacijos svarbą įrodo ir Šveicarijos instituto EMPA mokslininkų grupės tyrimai. Teigiama, kad skaidrias, įbrėžimams atsparias<sup>207</sup> bei norimo lūžio rodiklio<sup>208</sup> polimerkeramines dangas, o taip pat ir ypač atsparius bei beveik defektų neturinčius šiuolaikinius keramikos gaminius<sup>209</sup> galima gauti tik tada, kai koloidinės keraminių nanodalelių dispersijos efektyviai stabilizuojamos. Nanodispersijų stabilizavimas – tai pirmas kritinis žingsnis, norint gauti gerų savybių nanodalelėmis armotas dangas ar kompozitus.

Medžiagos, naudojamos nanodalelių dispersijoms stabilizuoti, turi pasižymėti tam tikru funkcionalumu, kuris suteiktų galimybę jungtis prie dalelių paviršiaus ir taip keisti dispersijų savybes, dalelėms suteikiant elektrostazines atostūmio jėgas ar sterinius trukdžius. Tokiu atveju nuslopinamos *Van der Waals* traukos jėgos ir gaunamos stabilios dispersijos. Vandeninių koloidinių dispersijų stabilumas padidinamas, pridodant mažamolekulių priedų, tokių kaip maleino, fumaro<sup>210</sup> ar citrinų rūgšties<sup>211</sup>, taip pat paprastų polielektrolitų, tokių kaip poli(akrilo rūgšties) (pAR), poli(metakrilo rūgšties) (pMAR)<sup>212–216</sup>, poliakrilamido<sup>217</sup> ar polietilenimino (PEI)<sup>218</sup> darinių, kurie gali sustiprinti atostūmio tarp dalelių jėgas. pAR ir

pMAR yra anijoniniai polielektrolitai, kurių grandinė disocijuojant karboksigrupėms įgauna neigiamą krūvį. PEI yra katijoninis polielektrolitas, kurio grandinė, jonizuojantis imino grupėms, įgauna teigiamą krūvį. Jei polielektrolitas ir dalelė turi priešingus krūvius, dėl stiprios elektrostatinės traukos polielektrolitas sorbuojasi dalelės paviršiuje. Deja, įprastiniai polielektrolitai nanodaleles stabilizuoja tik gana siaurame pH intervale ir esant palyginus mažai joninei jėgai. Be to, šių polielektrolitų panaudojimą stabilizavimui riboja ir tai, kad, esant tam tikroms pH ir joninės jėgos vėrtėms bei polivalentiniams jonams, stipriai pakinta polielektrolitų konformacija ir jie gali sudaryti joninius tiltelius.

Pastaruoju metu gana intensyviai domimasi šepetiniaisiais ir blokiniiais polielektrolitais kaip potencialiais cemento skiedinių superplastifikatoriais<sup>219</sup> ir kitų nanodalelių stabilizatoriais, kurie efektyvūs esant didelei joninei jėgai ir plačiame pH intervale<sup>220</sup>. Tokie polimerai steriškai ir elektrostatiškai stabilizuoja vandenines nanodalelių dispersijas ir aukštoje temperatūroje<sup>135</sup>, todėl vis dažniau naudojami betono pramonėje. Įprastiniai šepetiniai polielektrolitai yra sudaryti iš pMMA ar p(M)AR karkaso, prie kurio prijungtos šoninės PEO ar kito tipo grandinės. Idealiu atveju šepetinio polielektrolito pagrindinę grandinę elektrostatiškai sorbuoja dalelės paviršius, dėl to įvyksta dalelės paviršiaus krūvio inversija. Elektriškai neutralios šoninės kopolimero atšakos dėl afiniškumo tirpikliui nutįsta tolyn nuo dalelės, taip sukurdamos sterinius trukdžius dalelėms suartėti<sup>221</sup>. Anijoniniai šepetiniai kopolimerai kaip nauji stabilizatoriai cemento skiediniams pirmą kartą buvo panaudoti prieš daugiau nei dešimtmetį<sup>222</sup>. *Yoshioka ir kt.*<sup>223</sup> nustatė cemento–šepetinio kopolimero sistemų dalelių tarpusavio potencialą ir įrodė, kad sterinės dalelių stabilizacijos laipsnis didėja, didinant šoninių kopolimero grandinių tankį ir ilgį. *Kirby ir Lewis*<sup>224</sup> sistemiškai ištyrė šepetinių polimerų architektūros įtaką cemento dalelių stabilumui. Jie tyrė anijoninius p(AR-PEO<sub>x</sub>MEMA) šepetinius kopolimerus, kuriuose šoninių PEO grandinių molekulinė masė kito nuo 100 to 3000. Buvo pastebėta, kad net trumpiausias PEO šonines grandines turintis šepetinis kopolimeras p(AR-PEO<sub>x</sub>MEMA)

dispersijas stabilizuoja efektyviau, negu linijinis polielektrolitas pAR. Buvo pasiūlyta hipotezė, kad PEO sterinis sluoksnelis apsaugo pAR pagrindinę grandinę nuo polivalentinių priešjonių, galinčių tinklinti makromolekules ir taip flokuluoti jau stabilizuotas daleles.

Literatūroje randama ir kitų oksidų nanodalelių, kurių IET vertė  $> \text{pH } 8$ , stabilizavimo pavyzdžių, naudojant anijoninius šepetinius polielektrolitus. *Lewis ir Yoshikawa*<sup>225</sup> aprašo  $\text{BaTiO}_3$  stabilizaciją, o *de Hazan ir kt.*<sup>135,226</sup> tyrė  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$  ir  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanodalelių vandeninių dispersijų stabilumą naudojant anijoninius linijinius p(M)AR ir šepetinius p(MAR-PEO<sub>x</sub>MEMA) kopolimerus. Nustatyta, kad linijinės p(M)AR stabilizacinis efektyvumas, lyginant su šepetiniaisiais kopolimerais p(MAR-PEO<sub>x</sub>MEMA), yra labai mažas, o efektyviausia dispersijas stabilizuoti, naudojant kopolimerus, kurių PEO atšakų molekulinė masė yra tarp 500 ir 2000 g/mol. Tokie kopolimerai buvo veiksmingi plačiuose nanodalelių koncentracijų, joninės jėgos ir pH intervaluose bei esant įvairiam kopolimero priešjonių oksidacijos laipsniui. Nustatyta, kad kopolimero p(MAR-PEO<sub>x</sub>MEMA) konformacija, priešingai linijiniams polielektrolitams, mažai priklauso nuo joninės jėgos ir kitų terpės parametrų. Tyrimų rezultatai rodo, kad krūvio neturinčios PEO grandinės ne tik apsaugo pagrindinę kopolimero grandinę nuo tinklinančių polivalentinių priešjonių, bet ir sukuria sterinį barjerą aplink daleles, trukdantį flokuliacijai.

Silicio dioksido ( $\text{SiO}_2$ ), titano dioksido ( $\text{TiO}_2$ ), silicio karbido (SiC) bei nitrido (SiN) nanodalelių izoelektrinio taško (IET) pH vertės yra tarp  $\sim 2-7$ . Virš IET dalelės įgauna neigiamą krūvį. Akivaizdu, kad neutraliose ar silpnai šarminėse terpėse tokias daleles turėtų stabilizuoti katijoniniai šepetiniai polimerai. Mūsų žiniomis, kol kas yra tik viena publikacija apie katijoninių šepetinių kopolimerų panaudojimą koloidinių suspensijų, kurių nanodalelių izoelektrinis taškas yra rūgštinėje terpėje, stabilizavimui<sup>5</sup>. Šioje publikacijoje aprašomi katijoniniai šepetiniai polimerai, kurių pagrindinėje grandinėje yra ketvirtinės amonio grupės, o šonines atšakas sudaro PEO grandys. Minėtoje publikacijoje parodyta, kad anijonines daleles stabilizuojančių polielektrolitų sandara (architektūra) yra labai svarbi, norint dispersijas stabilizuoti plačiuose

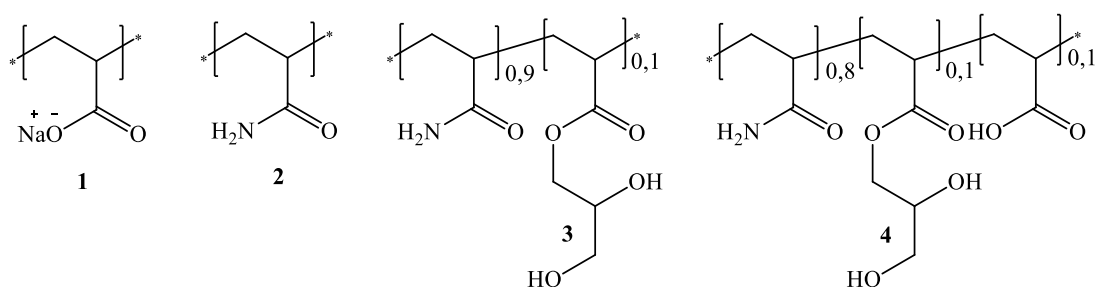
pH ir joninės jėgos intervaluose. Silicio dioksido koloidinėms suspensijoms stabilizuoti įvairiose sąlygose geriausiai tiko būtent katijoninį karkasą ir nejonines šonines atšakas turintys šepetiniai polimerai<sup>5</sup>.

### 1.2.3. Titano dioksido vandeninių nanodalelių dispersijų stabilizavimas

Šiuo metu plačiausiai naudojamos nanomedžiagos yra anglies, silicio dioksido (SiO<sub>2</sub>), titano dioksido (TiO<sub>2</sub>), cinko oksido (ZnO) ir sidabro nanodalelės. Dėl unikalios fizikocheminių savybių TiO<sub>2</sub> yra populiariausias baltasis pigmentas pasaulyje, taikomas dažų<sup>227</sup>, popieriaus, plastikų, farmacijos<sup>3</sup> ir biomedicinos<sup>228</sup> pramonėje. Vien dažų pramonė sunaudoja apie 60 % viso pagaminamo TiO<sub>2</sub> pigmento kiekio. Pigmento dalelių aglomeracija dažuose ženkliai keičia galutinio produkto savybes – blizgesį, drumstumą, atspalvio intensyvumą, spalvų pasiskirstymą ir ilgaamžiškumą<sup>218</sup>, todėl stabilių vandeninių nanodalelių dispersijų kūrimas yra labai aktuali mokslinių tyrimų sritis. TiO<sub>2</sub> fizikinės ir cheminės savybės priklauso ne tik nuo jo kristalografinės formos, bet ir nuo dalelių dydžio, formos ir paviršinių savybių. Dėl didelio paviršiaus ploto ir aukštų *Hamaker* konstantų verčių ( $A = 5,35 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ )<sup>229</sup>, titano dioksido nanodalelės yra linkusios sulipti ir aglomeruoti. Norint išvengti šio efekto, būtina naudoti dispersijų stabilizatorius.

Nanodalelių dispersijoms stabilizuoti buvo naudotos mažamolekulės medžiagos, tokios kaip maleino, fumaro<sup>210</sup> ir citrinų rūgštys<sup>211</sup>, tačiau ženkliai didesnę efektą turi įvairaus funkcionalumo polimerinės medžiagos<sup>218</sup>. Polimeriniai stabilizatoriai skiriasi nuo mažamolekulių savo molekuline mase ir molekulių dydžiu, todėl polimerų adsorbcija ant nanodalelių paviršiaus yra efektyvesnė, negu mažamolekulių medžiagų. Adsorbcijos ant nanodalelių paviršiaus procese dalyvauja daug polimero segmentų, todėl net esant silpnai atskiro segmento sąveikai su paviršiumi, visa polimerinė grandinė gali prilipti tvirtai<sup>230</sup>. Metalų oksidų, taip pat TiO<sub>2</sub> nanodalelių, dispersijų stabilizavimui dažniausiai naudojami polimerai, turintys šias funkcines grupes: amino, amonio ir ketvirtines amonio<sup>231–233</sup>, amido<sup>234–237</sup>, hidroksi-<sup>238</sup> ir karboksi-

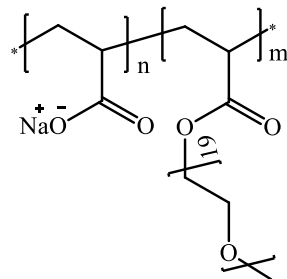
230,234,239–243, sieros<sup>244,245</sup> ir fosforo<sup>246–248</sup> rūgščių, arba jų druskų. Buvo ištirta keturių skirtingų polimerų – poli(akrilo rūgšties) (1), poliakrilamido (2) ir dviejų poliakrilamido kopolimerų, turinčių hidroksi- (3) ir karboksigrupių (4) (1.10 pav.) įtaka TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų stabilumui<sup>237</sup>. Atlikti zeta potencialo matavimai parodė, kad didžiausią įtaką dalelių paviršiaus potencialui turėjo anijonines grupes turintys polimerai pAR ir (4). Pridėjus stabilizatorių, izoelektrinio taško vertė sumažėjo nuo pH 7,8 iki pH 3,5–4. Didžiausias zeta potencialo pokytis užfiksuotas, naudojant pAR, kuriai būdingas didelis karboksigrupių tankis. Neutralūs polimerai ((2) ir (3)) neturėjo pastebimos įtakos izoelektrinio taško pokyčiui. Matuojant polimerų adsorbciją ant dalelių paviršiaus, tyrimai buvo atlikti, esant dviem pH vertėms: pH 6,0, kai dalelių paviršiaus krūvis silpnai teigiamas, ir pH 10,0, kai dalelės dispersijoje turi neigiamą krūvį. Pastebėta, kad neutralių polimerų ((2) ir (3)) adsorbcijos izotermos, esant skirtingoms pH vertėms nesiskiria, o adsorbuoto polimero kiekis santykinai mažas (~ 1 μM/m<sup>2</sup>). Naudojant anijoninius polimerus pastebėta, kad kai dalelių paviršius turi teigiamą krūvį, adsorbcija vyksta pagal elektrostatinį mechanizmą ir yra pastebimai didesnė, esant pH 6,0 (2,5–3 μM/m<sup>2</sup>), lyginant su adsorbcija ant neigiamą neigiamą krūvį turinčių dalelių paviršiaus (< 1,5 μM/m<sup>2</sup>). Šių polimerų adsorbcija šarminėje terpėje (pH 10,0) vyksta susidarant vandeniliniams ryšiams, kaip ir naudojant neutralius polimerus.



1.10 pav. Polimerai, naudoti TiO<sub>2</sub> dalelių vandeninėms dispersijoms stabilizuoti

Metalu oksidų dispersijos gali būti stabilizuojamos ir pagal sterinį mechanizmą, tam naudojant šepetinius kopolimerus. Tokio tipo polimerai per savo funkcinę grupę gali elektrostatiškai sorbuotis ant priešingą krūvį turinčių nanodalelių paviršiaus. Šepetinio polielektrolito šoninės grandinės gali išsirikiuoti statmenai dalelės paviršiui ir sukurti sterinius trukdžius, apsaugančius daleles nuo priartėjimo viena prie kitos.

Tokie šepetiniai polielektrolitai gali stabilizuoti metalų oksidų dispersijas plačiose pH, joninės jėgos ir temperatūros ribose<sup>226</sup>. Yra publikacijų, aprašančių nanodalelių stabilizaciją pagal sterinį mechanizmą, naudojant katijoninius<sup>5</sup> ir anijoninius<sup>135,221,226,249–251</sup> šepetinius polielektrolitus. *De Hazan ir kt.*<sup>226</sup> savo darbuose tyrinėjo metalų oksidų, taip pat ir TiO<sub>2</sub> nanodalelių, koloidinių sistemų stabilumą esant didelei joninei jėgai ir temperatūrai. Buvo naudojamos labai mažos (25 nm) titano dioksido nanodalelės, kurių paviršiaus plotas siekė net 49 m<sup>2</sup>/g, o jų vandeninėms dispersijoms stabilizuoti buvo naudojami metakrilo rūgšties ir PEO metakrilatų grandis turintys anijoniniai šepetiniai kopolimerai, kurių šoninės grandinės turėjo po 19 EO grandžių (1.11 pav.).



1.11 pav. Šepetinis anijoninis kopolimeras, naudojamas TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijoms stabilizuoti<sup>226</sup>

Atlikus zeta potencialo matavimus nustatyta, kad TiO<sub>2</sub> nanodalelių izoelektrinio taško pH vertė 6,0. Polimero sorbcijos tyrimai buvo atliekami esant pH 3–4, kai nanodalelių paviršius turi teigiamą krūvį. Paviršiaus įsotinimas polimeru buvo pasiektas, kai polimero koncentracija buvo 7,5 % nuo bendro sausų TiO<sub>2</sub> nanodalelių kiekio dispersijoje. Tolesnis polimero koncentracijos didinimas neturėjo jokios įtakos zeta potencialui, kuris liko ties

-5 mV verte. Sorbuotą polimero kiekį patvirtino ir TGA matavimai, atlikti išskaitinus apdorotas nanodaleles iki 600 °C ir adsorbuoto polimero kiekį apskaičiavus pagal masės pokytį (6,9–8,1 %). Buvo konstatuota, kad gerą dispersijų (koncentracija iki 22 tūrio %) stabilumą ir monomodalinių nanodalelių pasiskirstymą užtikrina būtent sterinė stabilizacija. Geras nanodalelių dispersijų savybes patvirtino temperatūrinio stabilumo ir joninės jėgos įtakos tyrimai. Nustatyta, kad TiO<sub>2</sub> nanodispersijos išlieka stabilios iki 90 °C, esant labai didelei joninei jėgai (dispersijų laidumumas siekė 35 mS/cm).

#### 1.2.4. TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų reologinės savybės

Ruošiant ir panaudojant nanodalelių dispersijas svarbios yra dispersijų reologinės savybės, kadangi jos parodo nanodalelių tarpmolekulinių sąveikų ir aglomeracijos lygį. Reologiniai tyrimai remiasi tirpalų deformacijos ir tėkmės pobūdžio nustatymu<sup>252</sup> ir grafiškai vaizduojami kaip klamos priklausomybė nuo šlyties greičio. Dispersijų reologiją aprašo du pagrindiniai rodikliai – tai klampa ir absoliuti tirpalo klampa<sup>253,254</sup>. Pastarasis parametras apibūdina tirpalų klampą, kai jų neveikia jokia jėga (šlyties greitis lygus 0). Atsižvelgiant į tėkmės pobūdį, dispersijos yra skirstomos į niutoninius ir neniutoninius skysčius. Niutoniniai skysčiai yra tokie, kurių klampa yra pastovus dydis ir nepriklauso nuo veikiančios jėgos (šlyties greičio); neniutoninių skysčių klampa priklauso nuo veikiančios jėgos. Pagal klamos kitimo pobūdį neniutoniniai skysčiai skirstomi į dilatantinius, kai klampa veikiant jėgai ar šlyčiai didėja, bei plastinius, pseudoplastinius ir *Bingamo*, kai klampa mažėja<sup>252</sup>. Mineralinės dispersijos, taip pat ir TiO<sub>2</sub> nanodalelių vandeninės dispersijos, pasižymi *Bingamo* ar pseudoplastiniu tekėjimu; tokių dispersijų klampa gali būti apskaičiuojama naudojant šias formules:

$$\tau^{1/2} = \tau_B^{1/2} + (\eta_{pl} \cdot D)^{1/2} \quad (4),$$

čia  $\eta_{pl}$  yra plastinė klampa (klampa, šlyties greitį ekstrapoliavus į begalybę),  $D$  – šlyties greitis,  $\tau$  ir  $\tau_B$  – klamos ir absoliučios klamos vertės.



Naudojant (4) formulę, galima apskaičiuoti absoliučios klamos ( $\tau_B$ ) vertes, kurios parodo, kiek ženkliai skysčio tekėjimas skiriasi nuo niutoninio. Jei dispersijoje esančias daleles veikia tik elektrostatinės stūmos ir *Van der Waals* traukos jėgos (DLVO teorija), tai absoliuti dispersijų klampa ( $\tau_B$ ) tiesiogiai priklauso nuo dalelių zeta potencialo verčių:

$$\tau_B = \tau_{Bmax} - k \cdot \xi^2 ; \quad (5),$$

čia  $\tau_{Bmax}$  yra didžiausia absoliučios klamos vertė, kai dispersijos dalelių zeta potencialas ( $\xi$ ) yra lygus nuliui (dalelės yra izoelektriniame taške),  $k$  yra monodispersinių sferinių dalelių konstanta.

(5) formulė puikiai aprašo absoliučiąją elektrostatiškai stabilizuotų dispersijų, naudojant mažamolekulius elektrolitus ar keičiant pH, klampą, tačiau visiškai netinka pagal sterinį mechanizmą stabilizuotoms dispersijoms. Net koncentruotoms steriškai stabilizuotoms nanodalelių dispersijoms būdinga labai maža klampa, ypač esant nuliniam zeta potencialui<sup>226</sup>. Steriškai stabilizuotų nanodalelių dispersijų, taip pat ir  $TiO_2$  vandeninių dispersijų, tekėjimo pobūdis panašus į idealių niutoninių skysčių tekėjimą.

### 1.3. LITERATŪROS APŽVALGOS APIBENDRINIMAS

Atradus RDRP metodus, tokius kaip ATRP, NMP ir RAFT, ir naudojant įvairius „skiepijimo“ metodus, galima susintetinti įvairios sudėties, dydžio ir funkcionalumo šepetinius polimerus. Didelio tankio šepetiniams polimerams sintetinti geriausiai tinka „skiepijimo per“ ir „skiepijimo nuo“ metodai. Didžiausią dalį mokslinių publikacijų, skirtų makromolekulinių šepetinių sintezei ir panaudojimui, sudaro straipsniai, kuriuose aprašomi PEO šonines grandines turintys šepetiniai polimerai. PEO makromonomerų polimerizacija ATRP metodu sunkiai realizuojama, nes etilenoksido grandyse esantis deguonies atomas gali sudaryti kompleksus su pereinamųjų metalų jonais, ir tai mažina katalizatoriaus aktyvumą bei didina sintetinamų polimerų dispersiškumą<sup>141</sup>. Tokių monomerų polimerizacija gali būti sėkmingai vykdoma RAFT metodu. Dauguma publikacijų aprašo PEO makromonomerų su santykinai trumpais PEO pakaitais (iki 8-9 EO grandžių) polimerizaciją.

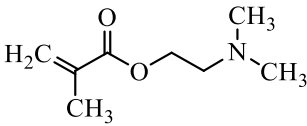
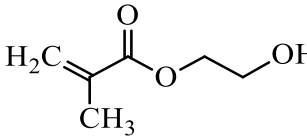
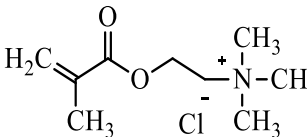
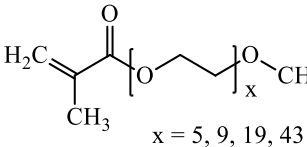
PEO makromonomerų su ilgesniais PEO pakaitais polimerizacija žymiai sudėtingesnė, kadangi atsiranda steriniai trukdžiai, kurie lėtina polimerizaciją<sup>86</sup>. Mokslinėje literatūroje pasitaiko tam tikro ilgio PEO šonines grandines turinčių (ko)polimerų sintezę ir tyrimą aprašančių straipsnių, tačiau publikacijų, kuriose būtų detalai tiriama skirtingo ilgio PEO pakaitus turinčių makromonomerų RAFT polimerizacija ar ieškoma tinkamiausios šepetinių blokinių kopolimerų, turinčių šonines PEO grandines, sintezės strategijos, nėra.

Nanodalelių dispersijų stabilizavimas yra viena svarbiausių ir daugiausia problemų keliančių nanotechnologijos mokslų uždavinių. Efektyvių stabilizatorių kūrimo ir jų taikymo dispersijoms stabilizuoti svarba didėja, kadangi funkcinių mažos molekulinės masės ir paviršinio aktyvumo medžiagų kaip stabilizatorių efektyvumas dažnai nepakankamas. Literatūroje yra daug publikacijų, aprašančių keraminių ar kitų nanodalelių, kurių izoelektrinio taško pH vertė  $> 8$ , dispersijų stabilizavimą, naudojant įvairiais būdais susintetintus anijoninius šepetinius statistinius ar diblokinius kopolimerus, turinčius ilgesnes ar trumpesnes PEO šonines grandines. Mažai publikacijų, aprašančių dispersijų, kuriose nanodalelių IET vertės yra neutraliose ar silpnai rūgštinėse terpėse, stabilizavimą. Tokios nanodalelės turi neigiamą krūvį turinčius paviršius, todėl jų dispersijos gali būti efektyviai stabilizuojamos tik naudojant katijoninius šepetinius kopolimerus. Deja, mokslinių publikacijų, aprašančių katijoninių šepetinių kopolimerų panaudojimą nanodalelių dispersijų stabilizavimui beveik nėra.

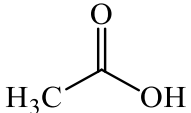
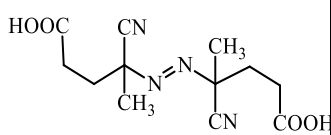
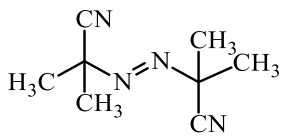
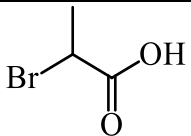
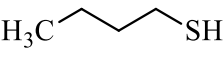
## 2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

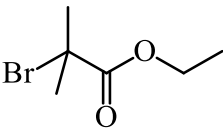
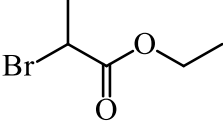
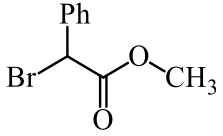
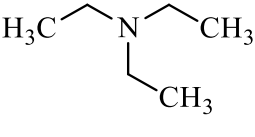
### 2.1. Naudotos medžiagos ir reagentai

#### 2.1.1. Monomerai ir oligomerai, naudoti (ko)polimerų sintezėje

Pavadinimas	Savybės	Formulė
2-(dimetilamino)etil 2-metilprop-2-enoatas, <b>2-(dimetilamino)etil- metakrilatas</b> (DMAEMA), distiliuotas vakuume, <i>Aldrich</i>	$M_r$ 157,21, $n_{20}$ 1,439, $d_4^{25}$ 0,933, $T_{lyd}$ -50 °C, $T_{vir}$ 192 °C	
2-hidroksietil 2- metilprop-2-enoatas, <b>2-hidroksietil- metakrilatas (HEMA)</b> , distiliuotas vakuume, <i>Aldrich</i>	$M_r$ 130,14, $n_{20}$ 1,453, $d_4^{25}$ 1,073, $T_{lyd}$ -99 °C, $T_{vir}$ 213 °C	
<b>[2-(metakriloiloksi)etil]- trimetilamonio chloridas</b> (METAC), leistas per baziniu Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> užpildytą kolonėlę, <i>Aldrich</i>	$M_r$ 207,7, 80 % vandeninis tirpalas, $n_{20}$ 1,469, $d_4^{25}$ 1,105	
<b>Poli(etilenoksido) monometileterio metakrilatas</b> (PEO <sub>x</sub> MEMA), leistas per baziniu Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> užpildytą kolonėlę <i>Aldrich</i>	$M_r$ 300, 475, 950, 2000 (x = 5, 9, 19, 43), $n_{20}$ 1,405–1,496, $d_4^{25}$ 1,050–1,100, $T_{lyd}$ -1–38 °C	

## 2.1.2. Organinės medžiagos

Pavadinimas	Savybės	Formulė
<b>Anglies disulfidas</b> , <i>Riedel-de-Haën</i>	$M_r$ 76,1, $n_{20}$ 1,627, $d_4^{25}$ 1,266, $T_{lyd}$ -111 °C, $T_{vir}$ 46,2 °C	$S=C=S$ $CS_2$
Etano rūgštis <b>acto rūgštis</b> , <i>Aldrich</i>	$M_r$ 60,05, $n_{20}$ 1,371, $d_4^{25}$ 1,049, $T_{lyd}$ 17 °C, $T_{vir}$ 118,1 °C	 $C_2H_4O_2$
4,4'-[(E)-1,2-diazendil]bis-(4-cianpentano rūgštis), <b>4,4'-azodi-(4-cianvalerijonų rūgštis)</b> , (ACVR) <i>Fluka</i>	$M_r$ 280,28, $T_{lyd}$ 118–125 °C	 $C_{12}H_{16}N_4O_4$
2,2'-(1,2-diazendil)bis(2-metilpropanitrilas), <b>2,2'-Azodiizobutironitrilas (AIBN)</b> , <i>Reachim</i> , kristalintas iš metanolio	$M_r$ 164,21, $d_4^{25}$ 1,10, $T_{lyd}$ 103–105 °C	 $C_8H_{12}N_4$
<b>2-bromopropano rūgštis</b> , <i>Aldrich</i>	$M_r$ 152,97, $n_{20}$ 1,475, $d_4^{25}$ 1,701, $T_{lyd}$ -25,7 °C, $T_{vir}$ 203 °C	 $C_3H_5BrO_2$
<b>1-butantiolis</b> , <i>Aldrich</i>	$M_r$ 90,19, $n_{20}$ 1,443, $d_4^{25}$ 0,842, $T_{lyd}$ -115,8 °C, $T_{vir}$ 98,2 °C	 $C_4H_{10}S$

<b>Etil-<math>\alpha</math>-bromizobutiratas,</b> <i>Aldrich</i>	$M_r$ 195,05, $n_{20}$ 1,444, $d_4^{25}$ 1,329, $T_{vir}$ 65–67 °C (esant 11 mmHg)	 $C_6H_{11}BrO_2$
<b>Etil-<math>\alpha</math>-brompropionatas,</b> <i>Aldrich</i>	$M_r$ 181,03 $n_{20}$ 1,446, $d_4^{25}$ 1,394, $T_{vir}$ 159 °C;	 $C_5H_9BrO_2$
<b>Metil-<math>\alpha</math>-bromfenilacetatas,</b> <i>Aldrich</i>	$M_r$ 229,07, $n_{20}$ 1,553, $d_4^{25}$ 1,455, $T_{vir}$ 273,27 °C	 $C_9H_9BrO_2$
N,N-dietil etanaminas, <b>trietilaminas,</b> <i>Aldrich</i>	$M_r$ 101,19, $n_{20}$ 1,401, $d_4^{25}$ 0,726, $T_{lyd}$ -114,7 °C, $T_{vir}$ 88,8 °C	 $C_6H_{15}N$

### 2.1.3. Neorganinės medžiagos

Pavadinimas	Savybės	Formulė
<b>Amonio hidroksidas,</b> 25 %, <i>Aldrich</i>	$M_r$ 35,04, $d_4^{25}$ 0,91, $T_{lyd}$ -57,5 °C, $T_{vir}$ 37,7 °C	$NH_4OH$
<b>Aliuminio oksidas (bazinis), <i>Roth</i></b>	$M_r$ 101,96, $n_{20}$ 1,768, $d_4^{25}$ 4,0, $T_{lyd}$ 2072 °C, $T_{vir}$ 2977 °C	$Al_2O_3$
<b>Aliuminio oksidas (neutralus), <i>Eurochemicals</i></b>	$M_r$ 101,96, $n_{20}$ 1,763, $d_4^{25}$ 3,94, $T_{lyd}$ 2072 °C, $T_{vir}$ 2977 °C	$Al_2O_3$
Vandenilio chloridas, <b>druskos rūgštis, 36%,</b> <i>Eurochemicals</i>	$M_r$ 36,5, $d_4^{25}$ 1,179, $T_{lyd}$ -30 °C, $T_{vir}$ 61 °C	$HCl$

<b>Jodas</b> , <i>Reachim</i>	$M_r$ 253,81, $d_4^{25}$ 4,933, $T_{lyd}$ 113,7 °C, $T_{vir}$ 184,3 °C	$I_2$
<b>Magnio sulfatas</b> , <i>Reachim</i>	$M_r$ 138,38, $n_{20}$ 1,523, $d_4^{25}$ 2,445, $T_{lyd}$ 200 °C (skyla)	$MgSO_4 \cdot H_2O$
<b>Natrio hidridas</b> , <i>Aldrich</i> , 60 % suspensija alyvoje	$M_r$ 24,0, $n_{20}$ 1,470, $d_4^{25}$ 1,396, $T_{lyd}$ 300 (skyla)	NaH
<b>Natrio hidroksidas</b> , <i>Eurochemicals</i>	$M_r$ 39,997, $n_{20}$ 1,358, $d_4^{25}$ 2,13, $T_{lyd}$ 318 °C, $T_{vir}$ 1388 °C	NaOH
<b>Natrio tiosulfatas</b> , <i>Reachim</i>	$M_r$ 158,11, $n_{20}$ 1,489, $d_4^{25}$ 1,667, $T_{lyd}$ 48,3 °C, $T_{vir}$ 100 °C	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$
<b>Titano dioksidas P-25</b> , <i>Evonik</i>	$M_r$ 79,866, $n_{20}$ 2,488–2,609, $d_4^{25}$ 4,84 $T_{lyd}$ 1843 °C, $T_{vir}$ 2972 °C, Sudarytas iš anataso 74 % ir rutilo 26 %, savitasis paviršiaus plotas 49 g/m <sup>2</sup> , vid. dalelių skersmuo 25 nm	TiO <sub>2</sub>

#### 2.1.4. Tirpikliai

Pavadinimas	Savybės	Formulė
2-propanonas, <b>acetonas</b> , <i>Eurochemicals</i>	$M_r$ 58,08, $n_{20}$ 1,359, $d_4^{25}$ 0,7845 $T_{lyd}$ -94,7 °C, $T_{vir}$ 56,05 °C	$C_3H_6O$
Trichlormetanas, <b>chloroformas</b> , <i>Eurochemicals</i>	$M_r$ 119,37, $n_{20}$ 1,446, $d_4^{25}$ 1,489 $T_{lyd}$ -63,5 °C, $T_{vir}$ 61,15 °C	$CHCl_3$

<b>Deuterintas chloroformas,</b> <i>Aldrich</i>	$M_r$ 120,38, $n_{20}$ 1,444, $d_4^{25}$ 1,500 $T_{lyd}$ -64 °C, $T_{vir}$ 60,9 °C	$CDCl_3$
<b>Deuterintas dimetilsulfoksidas</b> (DMSO- $d_6$ ), <i>Merck</i>	$M_r$ 84,17, $n_{20}$ 1,476, $d_4^{25}$ 1,190 $T_{lyd}$ 20,2 °C, $T_{vir}$ 189 °C	$C_2D_6OS$
Etoksietanas, <b>dietilo eteris (Et<sub>2</sub>O),</b> <i>Chempur</i>	$M_r$ 74,1 $T_{vir}$ 34,6 °C $d_4^{20}$ 0,715 g/ml $n_D^{20}$ 1,353 $C_4H_{10}O$	$C_4H_{10}O$
<b>N,N-dimetilformamidas</b> (DMF), <i>Eurochemicals</i>	$M_r$ 73,10, $n_{20}$ 1,431, $d_4^{25}$ 0,948 $T_{lyd}$ -60,5 °C, $T_{vir}$ 153 °C	$C_3H_7NO$
Etiletanoatas, <b>etilacetatas (EtOAc),</b> <i>Eurochemicals</i>	$M_r$ 88,11, $n_{20}$ 1,372, $d_4^{25}$ 0,902 $T_{lyd}$ -83,6 °C, $T_{vir}$ 77,1 °C	$C_4H_8O_2$
1,2-etandiolis, <b>Etilenglikolis, LAB-SCAN</b>	$M_r$ 62,07, $n_{20}$ 1,431, $d_4^{25}$ 1,113 $T_{lyd}$ -12,9 °C, $T_{vir}$ 197,3 °C	$C_2H_6O_2$
<b>Heksanas,</b> <i>Eurochemicals</i>	$M_r$ 86,18, $n_{20}$ 1,375, $d_4^{25}$ 0,655 $T_{lyd}$ -95 °C, $T_{vir}$ 69,1 °C	$C_6H_{14}$
<b>Metanolis (MeOH),</b> <i>Eurochemicals</i>	$M_r$ 32,04, $n_{20}$ 1,331, $d_4^{25}$ 0,792 $T_{lyd}$ -97,6 °C, $T_{vir}$ 64,7 °C	$CH_4O$

## 2.2. Sintezių metodikos

### 2.2.1. Grandinės perdavos agentų sintezė

#### 2.2.1.1. 2-(((Butiltio)karbontioil)tio)propano rūgšties sintezė

Grandinės perdavos agento sintezė atlikta pagal literatūroje aprašytą metodiką<sup>255</sup>. Apvaliadugnėje kolboje į maišomą 1-butantiolio (0,72 g, 8,0 mmol) ir H<sub>2</sub>O (2,4 ml) mišinį sulašintas 50 % vandeninis NaOH (1,296 g,

3,17 mmol) tirpalas ir 0,4 ml acetono. Po to mišinys kambario temperatūroje lėtai maišytas apie 30 minučių. Atvėsinus iki 0 °C temperatūros, į jį pamažu sulašintas anglies disulfidas CS<sub>2</sub> (0,54 ml, 0,684 g, 9,0 mmol). Gautas mišinys vėl maišytas 30 minučių. Tada, nuolat stebint, kad reakcijos temperatūra nepakiltų aukščiau kaip 10 °C, sulašinta 2-bromopropano rūgštis (1,255 g, 8,2 mmol). Reakcijos mišinys praskiestas vandeniu (5 ml) ir paliktas maišytis kambario temperatūroje 24 valandas. Kolbos turinys atvėsintas ledo vonioje iki < 10 °C ir, su 10 M HCl parūgštintas iki pH 3. Organinis sluoksnius atskirtas dalijamuoju piltuvu ir maišytas 0 °C temperatūroje kol išsikristalina. Gauta medžiaga džiovinta vakuume ir perkristalinta iš heksano. Produktas 2-(((butiltio)karbontioil)tio)propano rūgštis (BCPA) yra birūs, ryškiai geltonos spalvos milteliai. Medžiagos struktūra ir grynumas įrodyti, užrašius <sup>1</sup>H BMR spektrą. Produkto išeiga – 1,28 g (67 %).

<sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,95 (3H, t, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S), 1,43 (2H, m, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S), 1,63 (3H, d, S-CH(CH<sub>3</sub>)-), 1,69 (2H, m, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S), 3,36 (2H, t, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S), 4,87 (1H, m, S-CH(CH<sub>3</sub>)-).

#### 2.2.1.2. Etil-2-(((butiltio)karbontioil)tio)propanoato sintezė

Į 1-butantiolio (1,35 g, 15 mmol) ir chloroformo (20 ml) mišinį lėtai sulašinamas trietilaminas (TEA) (3,14 g, 31 mmol) ir 0 °C temperatūroje maišoma apie 30 min. Po to supilamas anglies disulfidas (2,28 g, 30 mmol) ir mišinys lėtai maišomas 1 val. Stebint, kad temperatūra nepakiltų aukščiau kaip 10 °C, į reakcijos mišinį lėtai sulašinamas etil-2-brompropionatas (2,71 g, 15 mmol), ir mišinys maišomas kambario temperatūroje 24 valandas. Po to reakcijos mišinys plaunamas 2 M HCl tirpalu (2 · 25 ml) ir dejonizuotu vandeniu (2 · 25 ml). Organinis sluoksnius atskiriamas dalijamuoju piltuvu ir džiovinamas bevandeniu MgSO<sub>4</sub>. Likusį tirpiklį (chloroformą) pašalinus rotaciniu garintuvu, gaunamas geltonai oranžinės spalvos klampus produktas – etil-2-(((butiltio)karbontioil)tio)propanoatas (EBCP), kurio struktūra ir grynumas įrodyti užrašius <sup>1</sup>H BMR spektrą. Produkto išeiga – 3,84 g (91 %).



$^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,94 (3H, t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,27 (3H, t,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1,44 (2H, m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,61 (3H d,  $\text{S-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ ), 1,70 (2H, m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 3,38 (2H, t, ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 4,25 (2H, m, - $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 4,86 (1H, m,  $\text{S-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ ).

### 2.2.1.3. Etil-2-(((butiltio)karbontioil)tio)-2-metilpropanoato sintezė

Grandinės perdavos agento sintezė buvo atlikta, modifikavus literatūroje aprašytą metodiką<sup>256</sup>. Į 1-butantiolio tirpalą (0,90 g, 10 mmol) dimetilformamide (20 ml) lėtai sulašinamas trietilaminas (TEA) (2,12 g, 21 mmol) ir 0 °C temperatūroje maišoma apie 30 min. Po to supilamas anglies disulfidas (1,52 g, 20 mmol) ir mišinys lėtai maišomas 1 val. Tada į mišinį lėtai sulašinamas etil- $\alpha$ -bromizobutiratas (1,95 g, 10 mmol), įberiama 2,96 g  $\text{FeBr}_3$  ir mišinys maišomas kambario temperatūroje 24 valandas, nufiltruojamas. Į filtratą įpilama 30 ml chloroformo ir plaunama 2 M vandeniniu HCl tirpalu (2 · 25 ml), po to ir dejonizuotu vandeniu (2 · 25 ml). Organinis sluoksnis surenkamas dalijamuoju piltuvu, džiovinamas bevandeniu  $\text{MgSO}_4$  ir koncentruojamas rotaciniu garintuvu. Produktas gryninamas, leidžiant jį pro silikagelium užpildytą chromatografinę kolonėlę (eliuentas – chloroformas). Rotaciniu garintuvu pašalinus tirpiklį, gaunamas geltonai oranžinės spalvos produktas – etil-2-(((butiltio)karbontioil)tio)-2-metilpropanoatas (EBCMP), kurio struktūra ir grynumas įrodyti, užrašius  $^1\text{H}$  BMR spektrą. Produkto išeiga – 0,94 g (32 %).

$^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,95 (3H, t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,33 (3H, t,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1,44 (2H, m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,70 (2H, m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,95 (6H s,  $\text{S-C}(\text{CH}_3)_2\text{-}$ ), 3,32 (2H, t, ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 4,26 (2H, m,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ )

### 2.2.1.4. Metil-2-(((butiltio)karbontioil)tio)-2-fenilacetato sintezė

Į triaklę apvaliadugnę kolbą įpilama 20 ml chloroformo, 0,90 g (1,00 mmol) 1-butantiolio, sulašinama 2,13 g (2,10 mmol) trietilamino (TEA), ir gautas mišinys maišomas 30 min. Tada į jį lėtai sulašinamas anglies disulfidas (1,52 g, 2,00 mmol) nuolat stebint, kad tirpalo temperatūra nebūtų

didesnė kaip 10 °C, ir maišoma valandą. Reakcijos eigoje, susidarant butilkarbontritionato natrio druskai, tirpalas palaipsniui pagelsta. Į šaltą reakcijos mišinį atsargiai sulašinamas metil- $\alpha$ -bromfenilacetatas (2,29 g, 1,00 mmol) ir maišoma kambario temperatūroje 24 valandas. Tada reakcijos mišinys praplaunamas 2 M vandeniniu HCl tirpalu (2 · 20 ml) ir dejonizuotu vandeniu (3 · 30 ml). Organinė fazė atskiriama dalijamuoju piltuvu, džiovinama bevandeniu MgSO<sub>4</sub>, ir rotaciniu garintuvu pašalinamas tirpiklis (chloroformas). Susidaręs produktas (MBCFA) yra geltonos spalvos klampus skystis, kurio struktūra ir grynumas įrodyti, užrašius <sup>1</sup>H BMR spektrą. Produkto išeiga – 2,98 g (95 %).

<sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,95 (3H, t, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S), 1,45 (2H, m, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S), 1,70 (2H, m, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S), 3,38 (2H, t, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S), 3,77 (3H, s, O-CH<sub>3</sub>), 5,84 (1H, s, S-CH(Ph)-), 7,34-7,46 (5H, m, S-CH(Ph)-).

#### 2.2.1.5. 4-(((Butiltio)karbontioil)tio)-4-cianvalerijonų rūgšties sintezė

Į maišomą 1-butantiolio tirpalą (2,89 g, 32,0 mmol) dietileteryje (70 ml) dalimis supilamas natrio hidridas (NaH) (60 % suspensija mineralinėje alyvoje, 1,45 g, 36,3 mmol). Reakcijos mišinys atšaldomas iki 0 °C ir po 30 min. sulašinamas anglies disulfidas (4,87 g, 64,0 mmol). Gautas mišinys paliekamas maišytis vieną valandą. Reakcijos metu, susidarant butilkarbontritionato natrio druskai, tirpalas palaipsniui pagelsta. Tirpalas filtruojamas, taip pašalinant nsureagavusį NaH. Filtratas supilamas į trikaklę apvaliadugnę kolbą, praskiedžiamas 50 ml dietileterio ir maišant prapučiamas argono dujomis. Tada lėtai supilamas jodas (5,08 g, 20 mmol), ir reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje dar apie valandą. Susidariusios netirpios NaI nuosėdos filtruojamos, filtratas kelis kartus plaunamas vandeniniu 1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tirpalu. Organinis sluoksnis atskiriamas dalijamuoju piltuvu ir džiovinamas bevandeniu MgSO<sub>4</sub>. Rotaciniu garintuvu pašalinus tirpiklį, gaunama 6,0 g bis-(butilsulfaniltiokarbonil)disulfido.

$^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,96 (6H, t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,45 (4H, m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,71 (4H, m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 3,33 (4H, t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ )

6,0 g bis(butilsulfaniltiokarbonil)disulfido ištirpinama 150 ml etilacetato, į gautą tirpalą įpilama 13,44 g (48,0 mmol) 4,4'-azodi-(4-cianvalerijonų) rūgšties (ACVR), ir gautas mišinys virinamas argono atmosferoje 24 valandas. Po to tirpalas praplaunamas dejonizuotu vandeniu ( $3 \cdot 100$  ml), taip pašalinant nesureagavusią ACVR. Atskirtas organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu  $\text{MgSO}_4$  ir koncentruojamas rotaciniu garintuvu. Produktas gryninamas, naudojant silikageliu užpildytą chromatografinę kolonėlę (eliuentas etilacetatas/heksanas = 3/7). Gautas produktas 4-(((butiltio)karbontioil)tio)-4-cianvalerijonų rūgštis (BCVA) yra geltonos spalvos milteliai. Produkto struktūra ir grynumas įvertinti, užrašius  $^1\text{H}$  BMR spektrą. Produkto išeiga – 8,29 g (89 %).

$^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,96 (3H, t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,45 (2H, m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,70 (2H, m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,90 (3H s,  $\text{S-C(CN)-(CH}_3\text{)-}$ ), 2,36–2,60 (4H, m,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ), 3,34 (2H, t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ).

#### 2.2.1.6. Butil-(2-cianpropan-2-il)karbontrioato sintezė

6,0 g bis(butilsulfaniltiokarbonil)disulfido (susintetinto pagal 2.2.1.5 metodiką) ištirpinama 150 ml etilacetato, į gautą tirpalą įpilama 7,88 g (48,0 mmol) iniciatoriaus AIBN ir mišinys virinamas argono atmosferoje 24 valandas. Po to tirpalas plaunamas 1 M vandeniniu  $\text{NaHCO}_3$  tirpalu ( $3 \cdot 100$  ml). Atskirtas organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu  $\text{MgSO}_4$  ir koncentruojamas rotaciniu garintuvu. Produktas gryninamas, naudojant silikageliu užpildytą chromatografinę kolonėlę (eliuentas – etilacetatas/heksanas = 1/4). Tirpiklį pašalinus rotaciniu garintuvu, gaunamas ryškiai oranžinės spalvos klampus skystis. Produkto struktūra ir grynumas įvertinti užrašius  $^1\text{H}$  BMR spektrą. Produkto išeiga – 6,52 g (82 %).

$^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,96 (3H, t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,44 (2H, m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,70 (2H, m,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 1,89 (6H s,  $\text{S-C(CN)(CH}_3)_2$ ), 3,34 (2H, t,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ).

## 2.2.2. Polimerų sintezė

### 2.2.2.1. METAC, DMAEMA, HEMA polimerizacija RAFT metodu

pMETAC, pDMAEMA, pHEMA sintezės atliekamos RAFT polimerizacijos metodu, naudojant tris skirtingus grandinės perdavos agentus MBCFA, BCVA ir BCPCT ir skirtingus jų santykius su iniciatoriumi ( $[\text{GPA}]_0/[\text{I}]_0$  nuo 1 iki 10). METAC, DMAEMA ir HEMA monomerai polimeziruoti esant vienodoms polimerizacijos sąlygoms: tirpiklis – MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  mišinys 70/30, v/v; temperatūra – 70 °C; trukmė – 8 valandos. Žemiau pateikta detali vieno iš monomerų – METAC homopolimerizacijos metodika.

Į 100 ml apvaliadugnę kolbutę įpilama 5,19 g vandeninio 80 % METAC tirpalo (4,15 g, 20 mmol), 84 mg (0,299 mmol) iniciatorius ACVR, 262 mg (0,861 mmol) BCVA ir 35 g tirpiklių mišinio MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  = 70/30, v/v. Monomero koncentracija reakcijos mišinyje yra 15 %, reakcijos komponentų santykis –  $[\text{M}]_0/[\text{GPA}]_0/[\text{I}]_0 = 100/4,5/1,5$ . Reakcijos mišinys 20 min. prapučiamas argono dujomis ir METAC polimerizacija vykdoma 8 val. 70 °C temperatūroje. Produktas išsodinamas, reakcijos mišinį pilant į 10 kartų didesnį acetono kiekį (kiti sintetinti polimerai pDMAEMA ir pHEMA buvo išskirti išsodinimo būdu, jų reakcijos mišinius pilant į 10 kartų didesnį heksano kiekį). Gauta šviesiai geltonos spalvos medžiaga džiovinama vakuuminėje krosnelėje 40 °C temperatūroje. Produkto išeiga 4,08 g (98,5 %).

Kiti sintetinti polimerai pDMAEMA ir pHEMA buvo išskirti išsodinimo būdu, jų reakcijos mišinius pilant į 10 kartų didesnį heksano kiekį,

### 2.2.2.2. PEO<sub>x</sub>MEMA polimerizacija RAFT metodu

Buvo vykdoma kelių PEO<sub>x</sub>MEMA su skirtingo ilgio PEO šoninėmis grandinėmis ( $x = 5, 9, 19, 43$ ) RAFT polimerizacijos. Įvairios molekulinės masės PEO<sub>x</sub>MEMA polimerai gauti naudojant tris skirtingus GPA - MBCFA,

BCVA ir BCPCT esant skirtingies jų santykius su iniciatoriumi ( $[GPA]_0/[I]_0$  nuo 1 iki 10). Žemiau pateikiama detali vieno iš monomerų – PEO<sub>5</sub>MEMA homopolimerizacijos metodika.

Polimerizacija vykdoma 100 ml apvaliadugnėje kolbutėje. Į kolbutę supilama PEO<sub>5</sub>MEMA ( $M_n$  300, 5,01 g, 16,7 mmol), ACVR (70 mg, 0,25 mmol), BCVA (219 mg, 0,75 mmol) ir 33,4 g tirpiklių mišinio EG/H<sub>2</sub>O = 70/30, v/v. Monomerų koncentracija tirpale – 15 %, reakcijos komponentų molinis santykis –  $[M]_0/[CTA]_0/[I]_0 = 100/4,5/1,5$ . Tirpalas 20 min. prapučiamas argono dujomis, ir polimerizacija vykdoma 8 val. 70 °C temperatūroje.

Mažamolekulės medžiagos ir monomeras pašalinami dializės būdu, naudojant 3,5 kDa MWCO dializės membraną. Dializė atliekama 0,15 M NaCl vandeniuose tirpaluose. Monomerų pasišalinimas iš reakcijos mišinio dializės metu stebimas UV-VIS spektrometru, vertinant monomerų dvigubą ryšio sugerties signalo ties 230 nm intensyvumo mažėjimą. Po to produktas dializuojamas dejonizuotu vandeniu ir koncentruojamas rotaciniu garintuvu. Sausas produktas išskiriamas liofilizuojant. Produktas yra gelsvos spalvos milteliai, jo išeiga – 4,87 g (97 %).

Kitų PEO<sub>x</sub>MEMA, turinčių ilgesnes šonines grandines ( $M_n$  475, 950, 2000), polimerizacija vykdoma analogiškai, gauti didesnių molekulių masių produktai gryninami naudojant 3,5 arba 14 kDa MWCO dializės membranas, jei produktų molekulinės masės didesnės nei 60 kDa.

### **2.2.2.3. Statistinių kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) sintezė**

Įvairios sudėties ir struktūros statistiniai kopolimerai p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) buvo susintetinti, naudojant PEO<sub>x</sub>MEMA su skirtingo ilgio PEO šoninėmis grandinėmis ( $x = 5, 9, 19, 43$ ) ketvirtines amonio grupes turintį METAC, keičiant molinius monomerų santykius pradiniam reakcijos mišinyje. Žemiau pateikta detali statistinio kopolimero p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC), sintetinto esant ekvimoliniams monomerų santykiams pradiniam

reakcijos mišinyje ( $[\text{METAC}]_0/[\text{PEO}_{19}\text{MEMA}]_0 = 50/50$ ). Kopolimerizacija, esant kitiems pradiniais monomerų santykiams atliekama analogiškai.

Į 100 ml apvaliadugnę kolbą įpilama 1,30 g vandeninio 80 % METAC tirpalo (1,04 g, 5 mmol), 9,5 g vandeninio 50 %  $\text{PEO}_{19}\text{MEMA}$  (4,75 g, 5 mmol), 28 mg (0,15 mmol) iniciatorius ACVR, 131 mg (0,45 mmol) BCVA ir 27,8 g tirpiklių mišinio  $\text{EG}/\text{H}_2\text{O} = 70/30$ , v/v. Monomero koncentracija reakcijos mišinyje yra 15 %, reakcijos komponentų santykis –  $[\text{M}]_0/[\text{GPA}]_0/[\text{I}]_0 = 100/4,5/1,5$ . Reakcijos mišinys 20 min. prapučiamas argono dujomis ir METAC polimerizacija vykdoma 8 val. 70 °C temperatūroje.

Mažamolekulės medžiagos ir nesureagavęs monomeras pašalinami dializės būdu, naudojant 3,5 arba 14 kDa MWCO dializės membranas (14 kDa MWCO dializės membrana naudojama gryninant kopolimerus, kurių molekulinės masės daugiau 60 kDa). Dializė atliekama 0,15 M NaCl vandeniniame tirpale. Monomerų pasišalinimas dializės metu stebimas UV-VIS spektrometru, vertinant monomerų dvigubą ryšio sugerties signalo ties 230 nm intensyvumo mažėjimą. Po to produktas dializuojamas dejonizuotu vandeniu ir koncentruojamas rotaciniu garintuvu. Sausas produktas išskiriamas liofilizuojant. Reakcijos produktai, priklausomai nuo sudėties ir molekulinės masės yra švelniai gelsvos arba baltos spalvos milteliai, jų išeiga – 78-94 %.

#### **2.2.2.4. Diblokinių kopolimerų pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) ir p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-*b*-p(PEO<sub>y</sub>MEMA) sintezė**

Diblokiniai kopolimerai pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) ir p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-*b*-p(PEO<sub>y</sub>MEMA) buvo gauti, „priauginant“ kito monomero bloką prie pMETAC ar p(PEO<sub>x</sub>MEMA) homopolimerų, turinčių galines tritiogrupes, kurios veikia kaip makro-GPA. Žemiau pateikta pPEO<sub>9</sub>MEMA bloko „priauginimo“ prie pMETAC makro-GPA metodika.

Į apvaliadugnę kolbą įpilama 20 g tirpiklių mišinio  $\text{EG}/\text{H}_2\text{O} = 70/30$ , v/v, suberiama 0,99 g pMETAC-GPA (sintezė aprašyta 2.2.2.1 skyriuje) ( $M_n$  4400 g/mol, 0,225 mmol) ir kolbos turinys maišomas tol, kol tampa homogenišku. Tada supilamas iniciatorius ACVR (21 mg, 0,075 mmol) ir

monomeras PEO<sub>9</sub>MEMA ( $M_n$  475, 2,375 g, 5,0 mmol). Reakcijos mišinys 20 min prapučiamas Ar dujomis ir reakcija vykdoma 8 val. 70 °C temperatūroje. Mažamolekulės medžiagos ir nesureagavęs monomeras pašalinami dializės būdu, naudojant 3,5 MWCO dializės membranas. Dializė atliekama 0,15 M NaCl vandeniniame tirpale. Monomerų pasišalinimas dializės metu stebimas UV-VIS spektrometru, įvertinant monomero dvigubą ryšio sugerties signalo ties 230 nm intensyvumo mažėjimą. Po to produktas plaunamas dejonizuotu vandeniu ir koncentruojamas rotaciniu garintuvu. Sausas produktas išskiriamas liofilizuojant. Produktas yra švelniai gelsvos spalvos milteliai, jo išeiga – 3,2 g (95 %).

### 2.3. Tyrimų metodikos

#### 2.3.1. MSC tyrimai

Polimerų molekuliniai parametrai – vidutinė skaitinė ( $M_n$ ) ir masinė ( $M_w$ ) molekulinės masės bei dispersiškumo rodiklis ( $\mathcal{D} = M_w/M_n$ ) buvo nustatyti molekulinį sietų chromatografijos (angl. *Molecular Sieve Chromatography*, MSC) metodu. Tyrimai atlikti naudojant Viscotek *TDAmax* chromatografo sistemą, turinčią trigubos detekcijos modulį (*TDA305*) su papildomu UV jutikliu. Analizei naudoti šviesos sklaidos (matuota 3 mW diodo lazeriu ( $\lambda = 670$  nm), dviem kampais 90° ir 7°), lūžio rodiklio, klampos ir UV detektoriai. Visi matavimai atlikti 30 °C temperatūroje.

pMETAC, pPEO<sub>x</sub>MEMA, statistinių p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) bei diblokinių kopolimerų pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) ir p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-*b*-p(PEO<sub>y</sub>MEMA) mėginiai buvo ruošiami, naudojant 250 mM koncentracijos natrio acetato buferį (pH 4,0). MSC eliuogramos užrašytos, naudojant Viscotek *A6000 M General Mixed* 300 · 8,0 mm chromatografinę kolonėlę, užpildytą poli(hidroksimetakrilatu, skirtą vandeninėms fazėms. Matavimų metu eliuento tėkmės greitis buvo 0,5 ml min<sup>-1</sup>. Visi mėginiai prieš tyrimą filtruoti per 0,22 μm dydžio *Millipore* filtrus. MSC duomenys sukaupti ir apdoroti *OmniSEC 4.6.2* kompiuterine programa.

### 2.3.2. BMR analizė

Įvairių mažamolekulių junginių ir polimerų BMR spektrai užrašyti naudojant *Brucker 400 Ascend*<sup>TM</sup> 400 MHz BMR spektrometrą. Medžiagų spektrai užrašyti 23 °C temperatūroje naudojant deuteruotus tirpiklius DMSO-d<sub>6</sub> ir CDCl<sub>3</sub>. Signalų cheminiai poslinkis, nustatytas pagal tetrametilsilaną (TMS) ir išreikštas milijoninėmis dalimis (m.d.).

### 2.3.3. TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų paruošimas

TiO<sub>2</sub> nanodalelių 5–30 % koloidinės dispersijos buvo paruoštos, daleles disperguojant dejonizuotame vandenyje. Nanodalelių dispersijų pH vertės koreguotos iki pH 10,0, naudojant 1,0 M arba 0,1 M vandeninius amonio hidroksido (NH<sub>4</sub>OH) tirpalus. Po to į gautas dispersijas buvo dedama pMETAC, pPEO<sub>x</sub>MEMA, p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) arba pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) kopolimerų iki 2 mg/m<sup>2</sup>. Po padengimo pH vertės vėl koreguojamos iki pH 10,0, naudojant 0,1 M vandeninį NH<sub>4</sub>OH tirpalą.

Į gautas dispersijas dedami 0,4 mm skersmens ZrO<sub>2</sub> malimo rutuliukai (jų masė lygi TiO<sub>2</sub> nanodalelių masei dispersijose) ir dispersinė fazė smulkinama, ją maišant 400 aps./min. greičiu *Retsch PM400* aparate nuo 20 min iki 5 val.

### 2.3.4. TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų stabilumo tyrimai

Polimerais padengtų TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų stabilumas ir dalelių dydžio pasiskirstymas buvo įvertinti, naudojant lazerinės difrakcijos metodą. Tyrimams naudotas *Beckman Coulter LS230* prietaisas su 4 mW lazeriu, bangos ilgis – 750 nm.

Dinaminės šviesos sklaidos (DLS) tyrimai atlikti, naudojant ZetaSizer Nano ZS aparatą su neinvazinės grįžtamosios sklaidos technologija (NIBS), kai dalelių dydžio nustatymo intervalas yra nuo 0,3 nm iki 10 μm. Prietaiso šviesos šaltinis yra 4 mW He-Ne lazeris, bangos ilgis – 633 nm. Matavimai atlikti 25 °C temperatūroje, išsklaidytą šviesą registruojant 173° kampu. Gauti duomenys apdoroti kompiuterine programa Malvern Zetasizer 7.03.



### 2.3.5. Polimerų adsorbcijos ant TiO<sub>2</sub> nanodalelių tyrimas

Maksimalūs absorbuoti pMETAC, pPEO<sub>x</sub>MEMA ir statistinių kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) kiekiai ant TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršiaus bei polimerų terminis stabilumas nustatyti termogravimetrinės analizės (TGA) metodu. Analizė atlikta, naudojant *Mettler-Toledo TGA/DTA 851* aparatą. Tyrimui naudotos titano dioksido nanodalelių vandeninės dispersijos, paruoštos pagal 2.3.3 metodiką. Dispersijos centrifuguojamos (5000 aps./min), dekantuojamos ir plaunamos dejonizuotu vandeniu, procedūra kartojama 3 kartus. Atskirtos TiO<sub>2</sub> nanodalelės 24 val. džiovinamos krosnyje 100 °C temperatūroje.

Matavimų metu temperatūra didinama 5 °C/min greičiu. Iš pradžių temperatūra pakeliama iki 100 °C ir, kad pašalintų bandinyje esantis vanduo, šioje temperatūroje bandinys išlaikomas 30 min. Po to tuo pačiu greičiu temperatūra keliama iki 700 °C. Ant TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršiaus adsorbuotas polimero kiekis apskaičiuojamas iš mėginio masės pokyčio temperatūros intervale nuo 150 °C iki 500 °C.

### 2.3.6. Paviršinio potencialo matavimai

TiO<sub>2</sub> nanodalelių, padengtų pMETAC, p(PEO<sub>x</sub>MEMA), statistiniais p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) arba diblokinais pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) kopolimerais, paviršinis potencialas įvertintas, matuojant zeta potencialo vertes. Zeta potencialo vertės nustatytos naudojant prietaisą *Zetaprobe Analyzer*. Tyrimas atliktas, naudojant 5 % TiO<sub>2</sub> nanodalelių vandenines dispersijas (pH 10,0), kurios buvo paruoštos pagal 2.3.3 metodiką. Gautos dispersijos titruotos 5 % vandeniniais (pH = 10,0, šarminta su NH<sub>4</sub>OH) polimerų tirpalais.

### 2.3.7. TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų reologiniai tyrimai

TiO<sub>2</sub> nanodalelių vandeninių dispersijų reologiniai tyrimai buvo atlikti, naudojant modulinės konstrukcijos kompaktinį reometrą „*MCR302*“ (Anton Paar), turintį dvejopos geometrijos matavimo sistemas. Koaksialinė cilindrinė sistema *CC27* yra skirta klampioms dispersijoms, o dvigubo tarpo cilindrinė

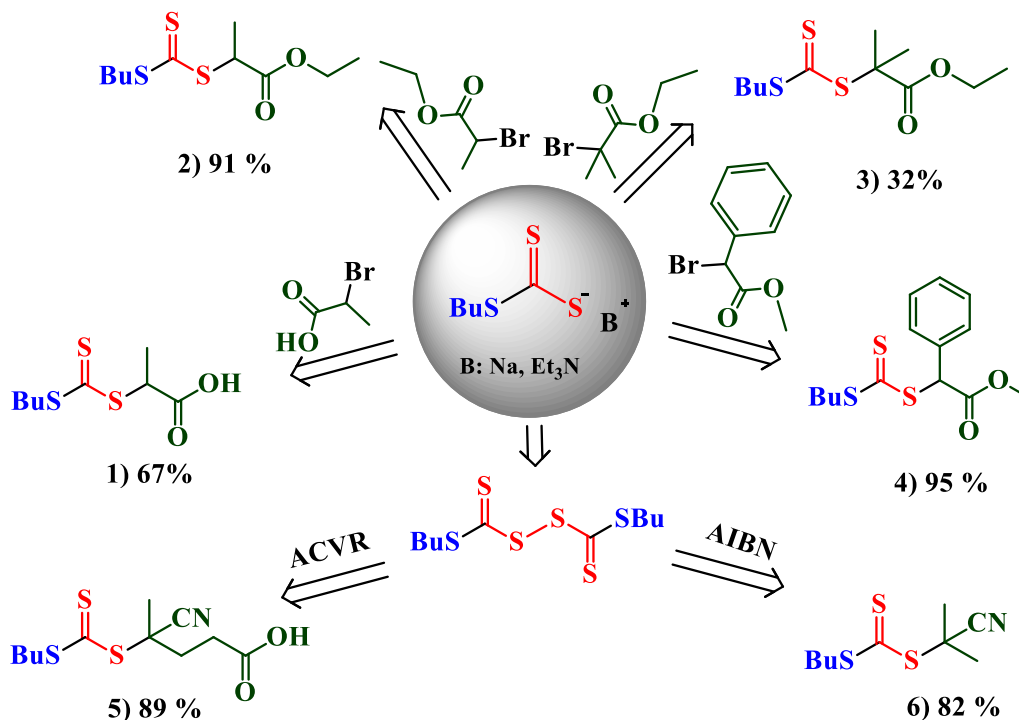
sistema *DG26.7/Q1* – neklampioms (iki 200 mPa·s) dispersijoms matuoti. Dispersijų matavimai atlikti 25 °C temperatūroje, keičiant šlyties greitį ( $\gamma$ ) nuo 1 iki 1000 s<sup>-1</sup>. Visų TiO<sub>2</sub> nanodalelių vandeninių dispersijų, stabilizuotų pMETAC, p(PEO<sub>x</sub>MEMA), įvairios sudėties statistiniais p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) arba diblokiniais pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) kopolimerais, klampų vertės buvo lyginamos, esant pastoviam pasirinktam (105 s<sup>-1</sup>) šlyties greičiui.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. PEO metakrilatų RAFT (ko)polimerizacijos tyrimas

##### 3.1.1. RAFT grandinės perdavos agentų sintezė

Yra žinoma<sup>38</sup>, kad efektyvi RAFT polimerizacijos kontrolė pasiekama tik kruopščiai parinkus grandinės perdavos agentus (GPA). Paskutiniu metu atsiranda vis daugiau komercinių GPA, tačiau universalus GPA, tinkančio visų labiau aktyvuotų monomerų (MAM) polimerizacijai kontroliuoti nėra. Atsižvelgiant į Z-grupės ir R-grupės aktyvumo eiles (1.3 ir 1.4 pav.), šiame darbe buvo susintetinti šeši GPA, besiskiriantys R-grupės struktūra. Šių GPA sintezių schemas ir cheminės struktūros pateiktos 3.1 schemeje.



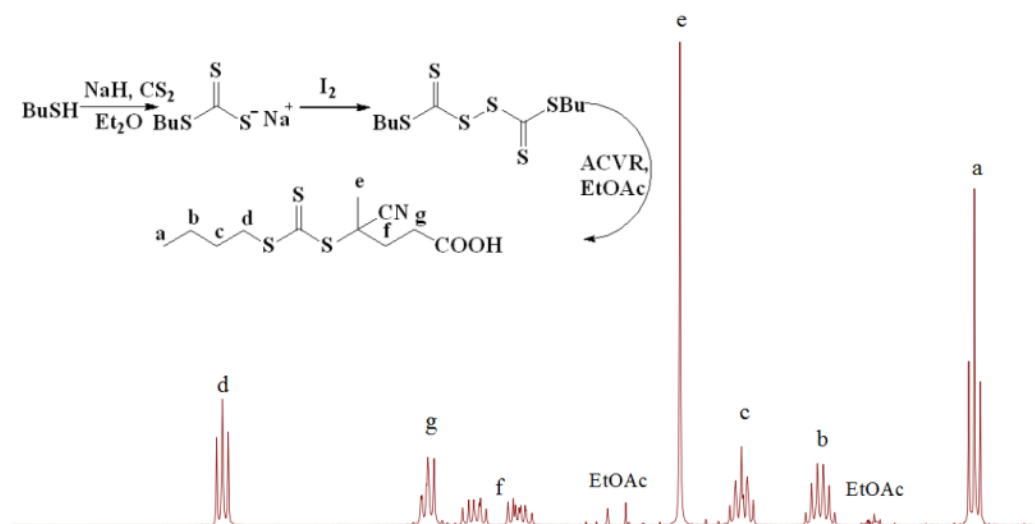
3.1 schema. GPA, naudotų metakrilatinių MAM tipo monomerų RAFT polimerizacijai kontroliuoti, sintezių schemas, jų cheminės struktūros ir išeigos: 1) 2-(((butiltio)karbontioil)tio)propano rūgštis (BCPA); 2) etil-2-(((butiltio)karbontioil)tio)propanoatas (EBCP); 3) etil-2-(((butiltio)karbontioil)tio)-2-metilpropanoatas (EBCMP); 4) metil-2-(((butiltio)karbontioil)tio)-2-fenilacetatas (MBCFA); 5) 4-(((butiltio)karbontioil)tio)-4-cianvalerijonų rūgštis (BCVA); 6) butil-(2-cian-propan-2-il)karbontriooatas (BCPCT).

Būtina paminėti, kad junginių 1 ir 3 sintezė atlikta, naudojant žinomas metodikas<sup>255,256</sup>. GPA 6 sintezės kelias taip pat yra žinomas<sup>256</sup>, tačiau darbe šio junginio sintezei atlikti buvo pasirinkta nauja ir literatūroje neaprašyta metodika. GPA, pažymėtų 2, 4 ir 5, sintezė atlikta pirmą kartą; remiantis informacine organinių junginių paieškos sistema *Reaxys*<sup>257</sup>, buvo nustatyta, kad tokių junginių atitiktis mokslinėje literatūroje nėra. Visi susintetinti GPA turi stabilizuojančias butiltio- Z-grupes, dėl to priklauso tritiokarbonatinių grandinės perdavos agentų klasei. Nors yra žinoma<sup>258</sup>, kad ditiobenzoatai yra aktyvesni MAM tipo monomerų (taip pat ir metakrilatus) polimerizacijoje, nes turi didžiausias perdavos konstantų vertes<sup>38</sup>, tačiau tritiokarbonatinių GPA pasirinkimą lėmė šių junginių stabilumas (atsparumas hidrolizei); be to, net naudojant didesnes tritiokarbonatų koncentracijas, akivaizdžių reakcijos stabdymo požymių nepastebėta<sup>27</sup>.

RAFT GPA buvo susintetinti dviem skirtingais metodais: 1) karboditioato druskos alkilinimo, kai prie susidariusios butiltiokarbontioilio druskos jungiamas atitinkamas antrinis ar tretinis halogenidas (3.1 schema, 1–4 junginiai); 2) bis(tioacil)disulfidų skilimo, kai bisbutiltiokarbonatas atakuojamas radikalinais azoiniciatoriais (ACVR, AIBN) (3.1 schema, 5 ir 6 junginiai). Karboditioato druskos alkilinimas dažniausiai pritaikomas, sintetinant pirmines ar antrines R-grupes turinčius GPA. Reakcija įprastai vyksta pagal nukleofilinio pakeitimo  $S_N2$  reakcijos mechanizmą poliniuose aprotoniniuose tirpikliuose, pasiekiant geras išėigas<sup>44</sup>. Mūsų susintetintų antrines R-grupes turinčių GPA 1, 2 ir 4 (3.1 schema) išėigos siekia atitinkamai 67, 91 ir 95 %. Vykiant literatūroje aprašyto GPA 1 sintezę<sup>255</sup>, pavyko pasiekti šiek tiek didesnę išėigą (81 %), matyt, dėl mažesnio produkto praradimo gryninimo metu. Tretines R-grupes turinčių RAFT GPA sintezė šiuo metodu vyksta sunkiau, nes nukleofilinio pakeitimo reakcija ( $S_N2$ ) su tretiniais halogenidais yra lėta. Literatūroje aprašyta, kad GPA 3 išėiga siekia 62 %; tai kelia abejonių, nes, atkartojant metodiką, produkto gauti nepavyko. GPA 3 pavyko gauti, tik reakciją vykdant DMF, papildomai pridėjus ekvimolinį kiekį  $FeBr_3$  (siekiant kompleksuoti nuo 2-brom-2-metiletilpropionato atskilusį Br

anijoną), tačiau išeiga po gryninimo buvo maža (32 %). Tų pačių autorių aprašyta ir 6 junginio sintezė<sup>256</sup>, nurodant, kad produkto išeiga yra 75 %; tai irgi kelia tam tikrų abejonių, nes žinoma, kad tretines R-grupes turinčių RAFT GPA sintezė nukleofilinio pakeitimo metodu vyksta sunkiai<sup>38</sup>, produktų išeiga maža.

Bis(tioacil)disulfidų skilimas, juos veikiant radikalinais azoiniciatoriais, yra neabejotinai pats efektyviausias metodas funkcinams tretines R-grupes turintiems RAFT GPA gauti<sup>57-59</sup>. Šiuo būdu buvo susintetinti GPA 5 ir 6, jų išeigos didelės, atitinkamai 89 ir 82 %. Detali vienfunkcinio BCVA (5 junginys) sintezės schema ir struktūrą bei grynumą patvirtinantis <sup>1</sup>H BMR spektras pateikti 3.2 schemeje.

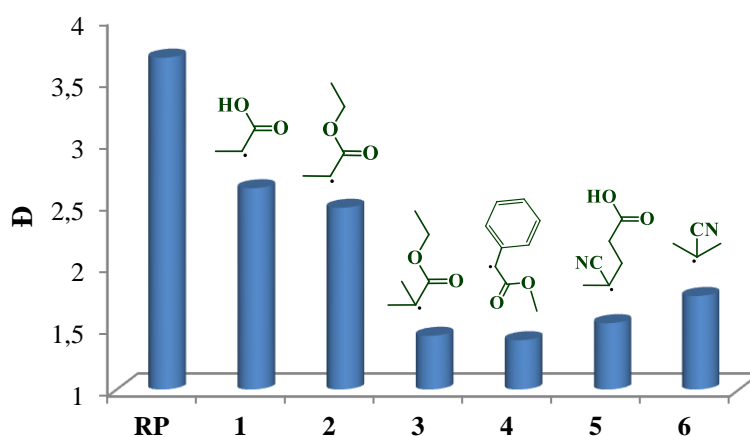


3.2 schema. 4-(((Butiltio)karbontioil)tio)-4-cianvalerijonų rūgšties (BCVA) sintezės schema ir produkto <sup>1</sup>H BMR spektras

### 3.1.2. GPA struktūros įtaka PEO<sub>43</sub>MEMA RAFT polimerizacijai

Efektyviai RAFT polimerizacijos kontrolei pasiekti svarbios abi GPA dalys – ir R-grupė, ir Z-grupė<sup>27,28</sup>. R-grupė reinitijuoja polimerinės grandinės augimą, o Z- grupė aktyvuoja tiokarbonilryšį, taip palengvindama radikalo prijungimą bei stabilizuodama tarpinį radikalą (aduktą). Visi susintetinti ir naudoti GPA turi vienodas Z-grupes, tačiau jų R-grupės skiriasi. Tai sudaro geras galimybes įvertinti RAFT R-grupės įtaką MAM tipo monomerų

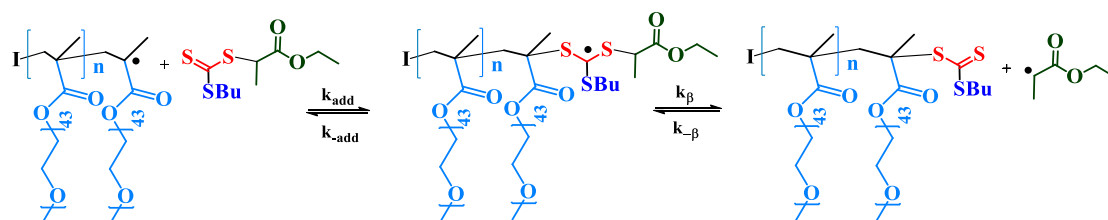
polimerizacijai. Testavimui pasirinktas santykinai ilgą polietilenoksido (PEO) pakaitą turintis metakrilatinis makromonomeras PEO<sub>43</sub>MEMA. Šį pasirinkimą lėmė tai, kad tokio makromonomero polimerizacija vyksta sunkiai dėl sterinių trukdžių<sup>131</sup>, todėl R-grupės įtaka turėtų būti stipriau išreikšta. PEO<sub>43</sub>MEMA RAFT polimerizacija buvo vykdoma, išlaikant vienodą pradinį monomero/GPA/iniciatoriaus santykį  $[M]_0/[GPA]_0/[ACVR]_0 = 100/2/1$ , reakciją vykdant EG/H<sub>2</sub>O (70/30 v/v) mišinyje 70 °C temperatūroje 20 valandų; monomero koncentracija reakcijos mišinyje buvo 15 %. Tirtų GPA R-grupių įtaka PEO<sub>43</sub>MEMA RAFT polimerizacijos kontrolės efektyvumui buvo vertinama, lyginant susintetintų polimerų dispersiškumą  $\bar{M}_w$ , nustatytą MSC metodu (3.1 pav.).



3.1 pav. GPA R-grupių įtaka RAFT polimerizacijos metodu susintetintų p(PEO<sub>43</sub>MEMA) dispersiškumui; visų GPA Z-grupė ta pati (butiltio-). Skaičius abscisių ašyje atitinka GPA numerį 3.1 schemeje; RP – įprastos radikalinės polimerizacijos produktas.

Pagal R-grupės, tiksliau, atskilusio R<sup>•</sup> radikalo aktyvumą, visus susintetintus GPA galima suskirstyti į dvi grupes: 1) turinčius antrines R-grupes (1, 2 ir 4) ir 2) turinčius tretines R-grupes (3, 5 ir 6). Akivaizdu, kad, naudojant GPA su tretinėmis R-grupėmis, RAFT pusiausvyros metu atskilusio radikalo giminingumas augančiam metakrilatinės grandinės radikalui yra didesnis, nei naudojant GPA su antrinėmis R-grupėmis. Naudojant tretines R-grupes turinčius GPA 3, 5 ir 6, PEO<sub>43</sub>MEMA RAFT polimerizacija buvo

neblogai kontroliuojama, kadangi dispersiškumo rodiklis  $\bar{D}$  siekė atitinkamai 1,43, 1,54 ir 1,75. Žymiai didesnės polimerų dispersiškumo  $\bar{D}$  vertės (2,63 ir 2,47) gaunamos tada, kai naudojami antrinės R-grupės turintys GPA 1 ir 2. Palyginimui, įprastos radikalinės polimerizacijos metodu susintetinto p(PEO<sub>43</sub>MEMA) dispersiškumas  $\bar{D} = 3,68$ . Augančiam makroradikalui reaguojant su GPA, antrinė R-grupė atsikyla sunkiai (3.3 schema), todėl reakcijos pusiausvyra yra pastumta į pradinių medžiagų susidarymo pusę (kairę) ( $k_{\text{add}} > k_{\beta}$ ) ir pasiskirstymo koeficiento  $\phi$  vertė tampa  $< 0,5$  (3 formulė). Tokiu atveju polimerizacija vyksta tiek pagal RAFT, tiek pagal RP mechanizmą, todėl yra prastai kontroliuojama.



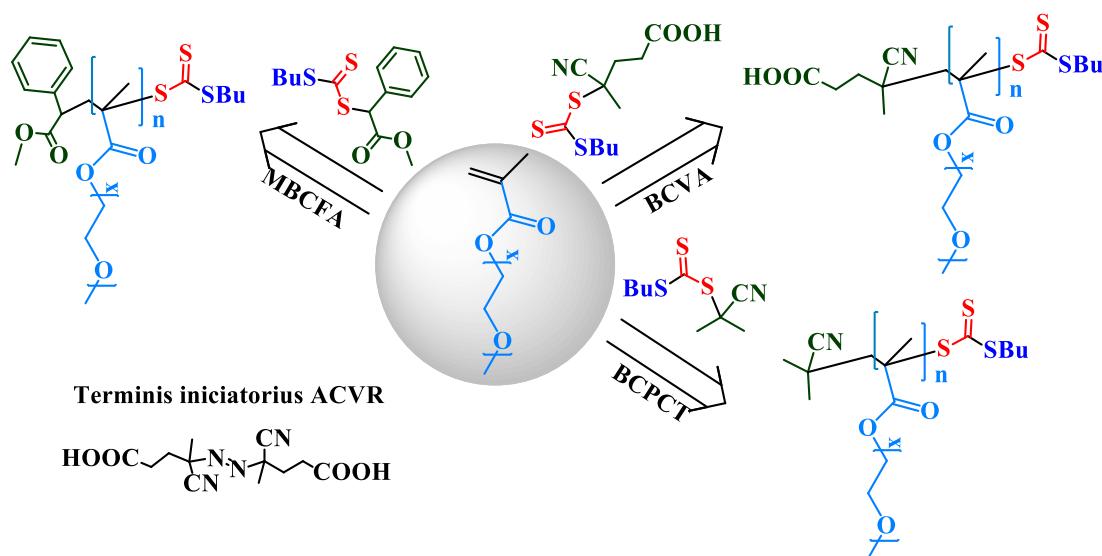
3.3 schema. Augančios polimerinės grandinės reakcija su antrinę R-grupę turinčiu RAFT GPA (2)

Reikia pastebėti, kad GPA 4 (MBCFA), nors turi antrinę R-grupę, gerai kontroliuoja PEO<sub>43</sub>MEMA RAFT polimerizaciją ( $\bar{D} = 1,40$ ). Aiškinama tuo, kad atskylant R-grupei, susidariusio radikalo stabilumo, kurį užtikrina radikalo nesuporuoto elektrono orbitalės konjugacija su R-grupėje esančio aromatinio žiedo  $\pi$  elektronų orbitalėmis.

Išanalizavus 3.1 pav. pateiktus duomenis nuspręsta, kad MAM tipo metakrilatinių monomerų HEMA, METAC ir DMAEMA bei makromonomerų PEO<sub>x</sub>MEMA RAFT polimerizacijai kontroliuoti tinkamiausi yra tretinės R-grupės turintys BCVA (5) ir BCPCT (6) bei fenilgrupe stabilizuotas antrinės R-grupės turintis MBCFA (4). Gerai PEO<sub>43</sub>MEMA RAFT polimerizaciją kontroliuojančio EBCMP (3) buvo atsisakyta dėl sudėtingų šio junginio sintezės ir gryninimo procedūrų bei prastos išeigos.

### 3.1.3. Metakrilatinių makromonomerų su skirtingo ilgio PEO pakaitais RAFT polimerizacija

PEO<sub>x</sub>MEMA yra metakrilatinio tipo makromonomerai, kurių molekulinė masė priklauso nuo PEO pakaito ilgio ir gali svyruoti nuo 300 iki kelių tūkstančių. Šiame darbe buvo tirta ir lyginta keturių makromonomerų PEO<sub>x</sub>MEMA, kurių molekulinė masė  $M_n = 300, 475, 950, 2000$  g/mol (PEO polimerizacijos laipsnis atitinkamai yra  $x = 5, 9, 19, 43$ ), RAFT polimerizacija. PEO<sub>x</sub>MEMA polimerizacija buvo vykdoma etilenglikolio ir vandens (EG/H<sub>2</sub>O = 70/30, v/v) mišiniuose. EG vandeniniai tirpalai yra geri tirpikliai PEO<sub>x</sub>MEMA, juose PEO grandinės yra „išbrinkę“, sudaro purų kamuoliuką, todėl dvigubasis ryšys mažai ekranuotas ir lengviau prieinamas augantiems makroradikalams. PEO<sub>x</sub>MEMA RAFT polimerizacija pateikta 3.4 schemoje.

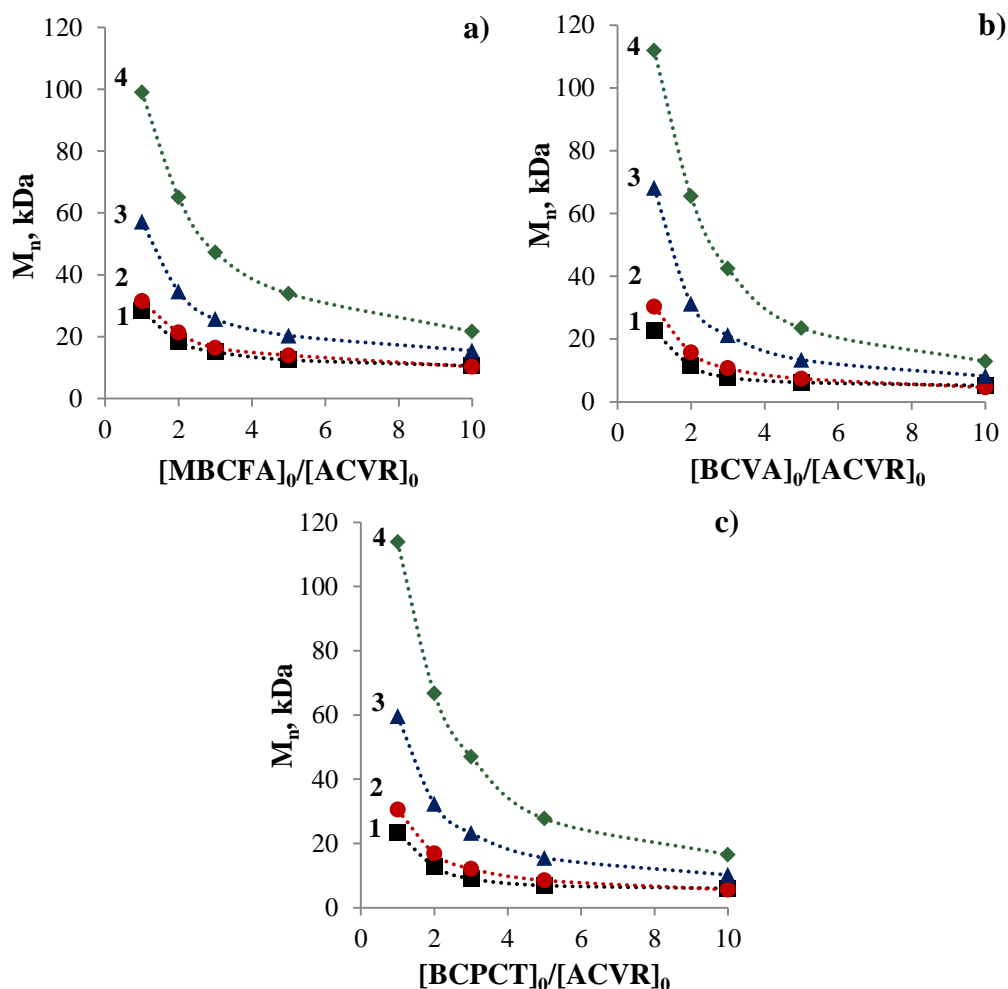


3.4 schema. PEO<sub>x</sub>MEMA RAFT polimerizacija, naudojant tris skirtingus GPA: MBCFA, BCVA ir BCPCT

3.2 pav. pateikta sintetinamų p(PEO<sub>x</sub>MEMA) molekulinės masės priklausomybė nuo pradinio GPA ir iniciatoriaus santykio.  $[GPA]_0/[ACVR]_0$  santykį didinant nuo 1 iki 10, polimerų molekulinė masė ženkliai sumažėja, nepriklausomai nuo naudoto GPA. Polimero molekulinės masės mažėjimas, didinant GPA koncentraciją, rodo, kad GPA aktyviai dalyvauja polimerizacijos procese, t.y. polimerizacija vyksta pagal RAFT mechanizmą. Didinant GPA

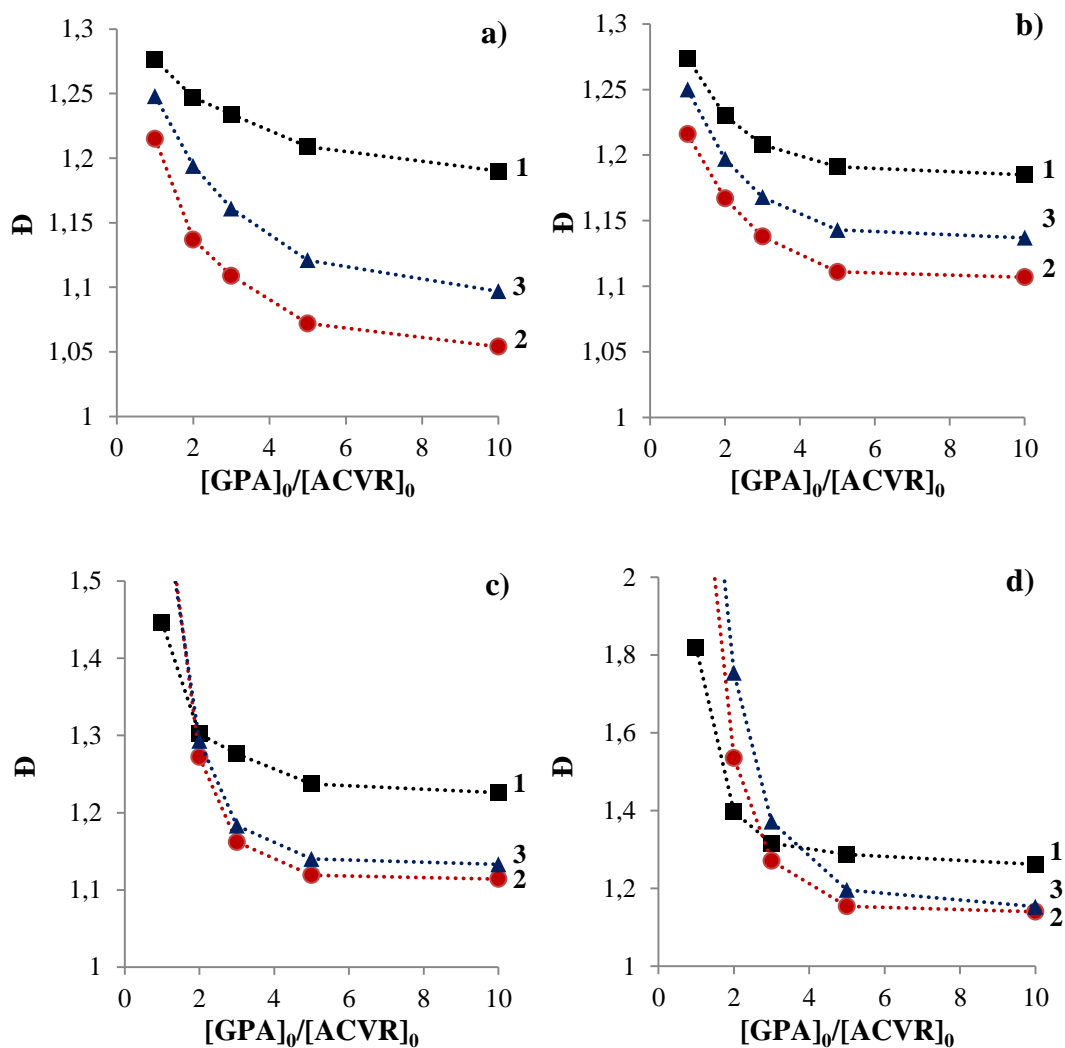


koncentraciją iniciatoriaus atžvilgiu (3.3 pav.), mažėja sintetinamų polimerų dispersiškumo rodiklis  $\bar{D}$ . Dispersiškumo rodiklio vertės ir jų kitimo tendencijos akivaizdžiai priklauso nuo naudotų GPA struktūros.



3.2 pav. p(PEO<sub>x</sub>MEMA) molekulinės masės  $M_n$  priklausomybė nuo pradinio  $[GPA]_0/[ACVR]_0$  molinio santykio RAFT polimerizacijos mišinyje kaip GPA naudojant MBCFA (a), BCVA (b) arba BCPCT (c);  $x = 5$  (1), 9 (2), 19 (3) ir 43 (4). ( $[M]_0/[ACVR]_0 = 100/1,5$ ).

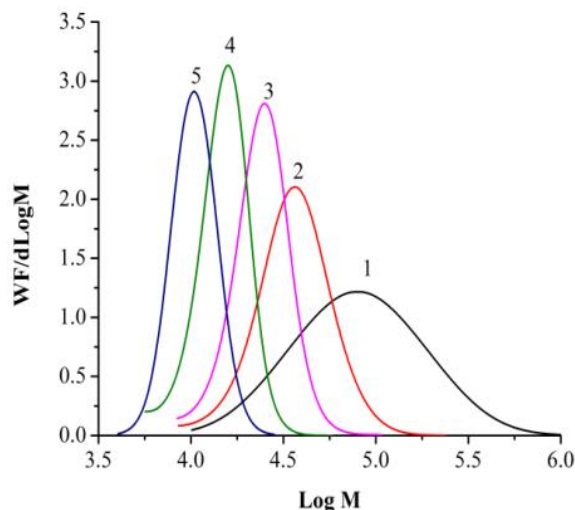
RAFT polimerizacijai kontroliuoti naudojant antrines R-grupes turintį GPA MBCFA, gaunami didesnio dispersiškumo polimerai, lyginant su tretines R-grupes turinčiais GPA BCVA ir BCPCT.



3.3 pav. p(PEO<sub>x</sub>MEMA) dispersiškumo  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  priklausomybė nuo pradinio  $[GPA]_0/[ACVR]_0$  santykio reakcijos mišinyje, vykdant PEO<sub>5</sub>MEMA (a), PEO<sub>9</sub>MEMA (b), PEO<sub>19</sub>MEMA (c) ir PEO<sub>43</sub>MEMA (d) RAFT polimerizaciją ir kaip GPA naudojant MBCFA (1), BCVA (2) arba BCPCT (3). ( $[M]_0/[ACVR]_0 = 100/1,5$ ).

Ši tendencija tampa ypač akivaizdi, esant dideliams  $[GPA]_0/[ACVR]_0$  santykiui ( $> 3$ ). Net esant dešimteriopam MBCFA pertekliui iniciatoriaus atžvilgiu nepavyko susintetinti p(PEO<sub>5</sub>MEMA), kurio dispersiškumo rodiklis būtų mažesnis kaip  $\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1,2$ . Naudojant tretines R-grupes turinčius GPA BCVA ir BCPCT ir esant dideliams GPA pertekliui, RAFT polimerizacijos metu gauto p(PEO<sub>5</sub>MEMA) dispersiškumo rodiklis buvo labai mažas, atitinkamai 1,05 ir 1,10. Tomis pat sąlygomis polimerizuojant PEO<sub>9</sub>MEMA ir PEO<sub>19</sub>MEMA,

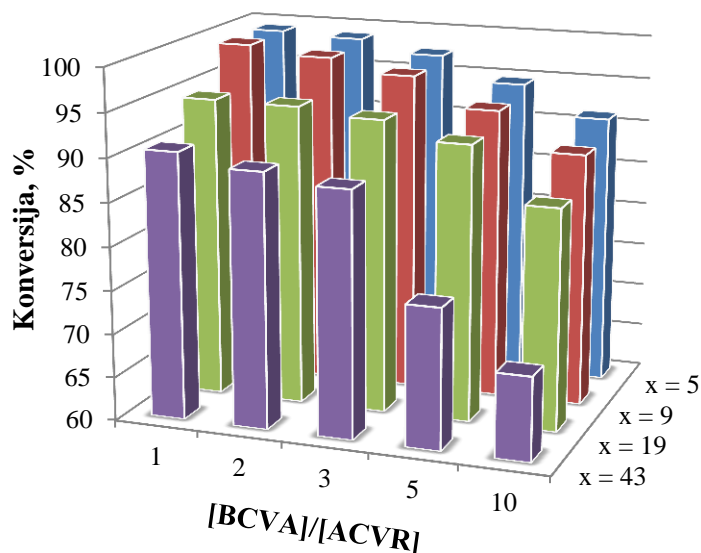
susintetinti polimerai, kurių dispersiškumo rodiklis buvo tik šiek tiek didesnis ( $\bar{M}_w = 1,11-1,14$ ). Susintetintų polimerų (p(PEO<sub>19</sub>MEMA)) molekulių masių pasiskirstymo (MMP) kreivės buvo monomodalinės ir siaurėję, didinant BCVA perteklių (3.4 pav.).



3.4 pav. p(PEO<sub>19</sub>MEMA) MMP kreivės, gautos RAFT polimerizaciją vykdant, esant skirtingiems  $[BCVA]_0/[ACVR]_0$  pradiniam moliniams santykiams: 1/1 (1), 2/1 (2), 3/1 (3), 5/1 (4) ir 10/1 (5).

Mažiausio dispersiškumo p(PEO<sub>x</sub>MEMA) buvo gauti, kaip GPA naudojant BCVA. Šis GPA turi hidrofobinę Z-grupę (BuS-) ir hidrofilinę karboksigrupę turinčią R-grupę (3.2 schema), yra tirpus organiniuose tirpikliuose ir vandens-organinių tirpiklių mišiniuose, todėl puikiai tinka PEO<sub>x</sub>MEMA RAFT polimerizacijai homogeninėmis sąlygomis atlikti. Be to, BCVA R-grupė (homolitiškai atskylanti ir polimerizaciją reinitijuojanti) turi tokią pat struktūrą kaip ir radikalas, susidarantis skylant iniciatoriui ACVR (3.4 schema). Jau esant trigubam BCVA pertekliui iniciatoriaus atžvilgiu užtikrinama gera makromonomerų PEO<sub>x</sub>MEMA (x = 5, 9, 19,) RAFT polimerizacijos kontrolė, gaunami mažo dispersiškumo polimerai ( $\bar{M}_w < 1,12$ ). PEO<sub>43</sub>MEMA polimerizacijos kontrolė prastesnė ( $\bar{M}_w = 1,27$ , kai  $[BCVA]_0/[ACVR]_0 = 3$ ), kadangi ilgos PEO grandinės sukuria sterinius trukdžius ir sumažina makromonomero dvigubą ryšio prieinamumą. Kita

vertus, tai irgi puikus rezultatas, žinant, kad, esant mažai BCVA koncentracijai ( $[BCVA]_0/[ACVR]_0 \leq 2$ ),  $p(PEO_{43}MEMA)$  dispersiškumas labai didelis ir siekia net  $\bar{D} = \sim 2,5$ .



3.5 pav. Makromonomerų  $PEO_xMEMA$  konversija RAFT polimerizacijoje, esant skirtingiems  $[BCVA]_0/[ACVR]_0$  santykiams pradiniam reakcijos mišinyje. ( $[M]_0/[ACVR]_0 = 100/1,5$ ; polimerizacijos trukmė – 6 valandos).

$PEO_xMEMA$  RAFT polimerizacijos kinetika buvo tirta, užrašant reakcijos eigoje paimtų bandinių MSC chromatogramas ir lyginant RI jutiklio signalų, priskiriamų augančiai polimerinei grandinei ir makromonomerui, intensyvumą. MSC rezultatai parodė, kad 70 °C temperatūroje polimerų molekulinė masė pasiekia maksimalią vertę po 6 reakcijos valandų ir toliau nekinta. Makromonomerų su trumpais PEO pakaitais ( $x = 5$  ar  $9$ ) konversija po 6 polimerizacijos valandų buvo labai didelė ( $> 90\%$ , kai  $[BCVA]_0/[ACVR]_0 = 10/1$ , ir  $> 97\%$  kai  $[BCVA]_0/[ACVR]_0 = 3/1$ ) (3.5 pav.). Makromonomerų su ilgais PEO pakaitais ( $x = 19$  ar  $43$ ) konversija yra mažesnė, pvz., tuo atveju, kai BCVA koncentracija maksimali ( $[BCVA]_0/[ACVR]_0 = 10/1$ ),  $PEO_{43}MEMA$  konversija siekia tik  $70\%$ . Monomerų konversijos mažėjimo tendencija didinant RAFT GPA koncentraciją yra žinoma<sup>38</sup>, o jos pasireiškimo mastas priklauso ir nuo monomero struktūros, ir nuo naudojamo GPA.

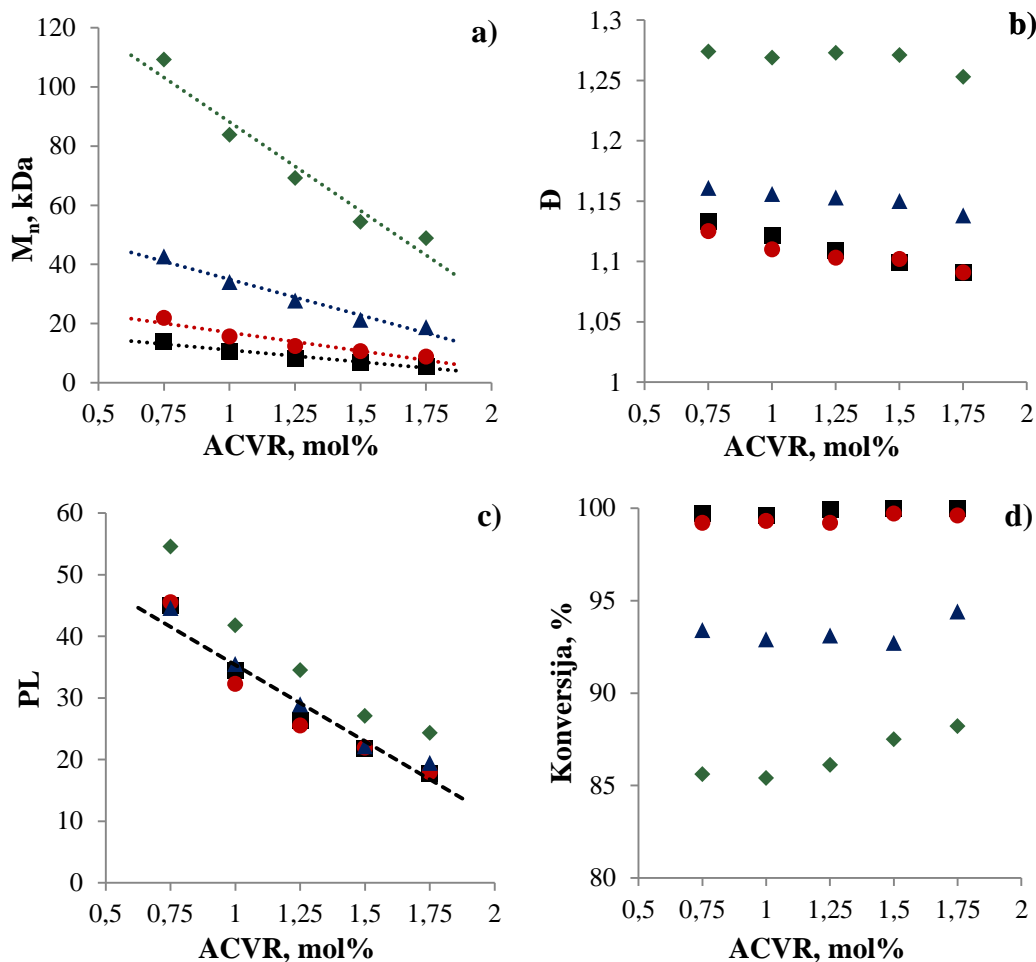
Išnagrinėjus makromonomerų konversijos ir polimerų dispersiškumo priklausomybes nuo GPA ir iniciatoriaus santykio, nustatyta, kad jis optimalus, kai  $[BCVA]_0/[ACVR]_0 = 3$ . Trigubas GPA perteklius iniciatoriaus atžvilgiu yra pakankamas efektyviai kontroliuoti PEO metakrilatų RAFT polimerizaciją iki gilių konversijų. GPA perteklių didinant, polimerų dispersiškumo rodiklis  $\bar{D}$  šiek tiek mažėtų, tačiau kartu mažėtų ir makromonomerų konversija, todėl polimerizaciją reikėtų vykdyti ilgiau arba iš viso nepavyktų pasiekti labai gilios konversijos. PEO<sub>x</sub>MEMA RAFT polimerizaciją tiriant toliau, GPA ir iniciatoriaus santykis buvo pastovus  $[BCVA]_0/[ACVR]_0 = 3/1$ . Siekiant gauti įvairios molekulinės masės p(PEO<sub>x</sub>MEMA), buvo keičiamas makromonomero ir iniciatoriaus molinis santykis (tiksliau, keičiama iniciatoriaus koncentracija makromonomero atžvilgiu) (3.6 pav.).

Iš 3.6 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad, didinant iniciatoriaus koncentraciją reakcijos terpėje, galima efektyviai reguliuoti polimerų molekulinę masę  $M_n$  ir polimerizacijos laipsnį (PL), polimerų dispersiškumui beveik nekintant (tiksliau, labai nežymiai mažėjant).

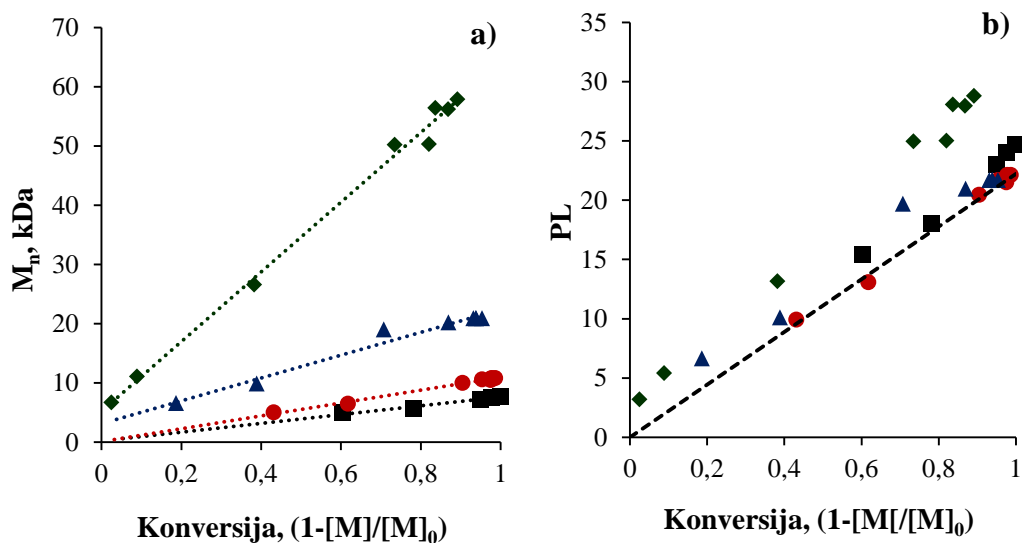
Iniciatoriaus koncentraciją didinant nuo 0,75 iki 1,75 mol %, p(PEO<sub>x</sub>MEMA) polimerizacijos laipsnis mažėja nuo ~45 iki 20. Eksperimentiškai nustatytas daugumos p(PEO<sub>x</sub>MEMA) polimerizacijos laipsnis artimas teoriškai apskaičiuotoms PL vertėms (3.6 pav., c)), tik p(PEO<sub>43</sub>MEMA) eksperimentinės PL vertės yra šiek tiek didesnės už teorines. Verta prisiminti, kad šio polimero yra didesnis ir dispersiškumas ( $\bar{D} = 1,25$ – $1,27$ ). Taigi, PEO<sub>43</sub>MEMA polimerizacijos kontrolė buvo prastesnė, vyko daugiau nutrūkimo reakcijų, ir jos vyko rekombinacijos būdu (jei nutrūkimo reakcijos vyktų disproporcionuojant, polimero molekulinė masė nedidėtų). PEO<sub>x</sub>MEMA konversija nuo ACVR koncentracijos beveik nepriklauso, tik, esant didesnėms iniciatoriaus koncentracijoms nežymiai didėja (3.6 pav., d)).

Tiesinė polimerų molekulinės masės  $M_n$  priklausomybė nuo konversijos (3.7 pav., a)) rodo, kad RAFT polimerizacija vyko kontroliuojamai. Iš makromonomerų su trumpomis ar vidutinio ilgio PEO grandinėmis ( $x = 5, 9, 19$ ) gautų polimerų polimerizacijos laipsnio (PL) priklausomybė nuo

konversijos puikiai koreliuoja su teoriškai apskaičiuotomis PL vertėmis (3.7 pav., b)). Esant gilioms makromonomero su ilgomis PEO grandinėmis ( $x = 43$ ) konversijoms, gautų polimerų PL yra didesni nei teoriškai apskaičiuoti. Kaip jau minėta anksčiau, PL padidėjimas gali būti susijęs su daline augančių grandinių rekombinacija PEO<sub>43</sub>MEMA RAFT polimerizacijos metu.

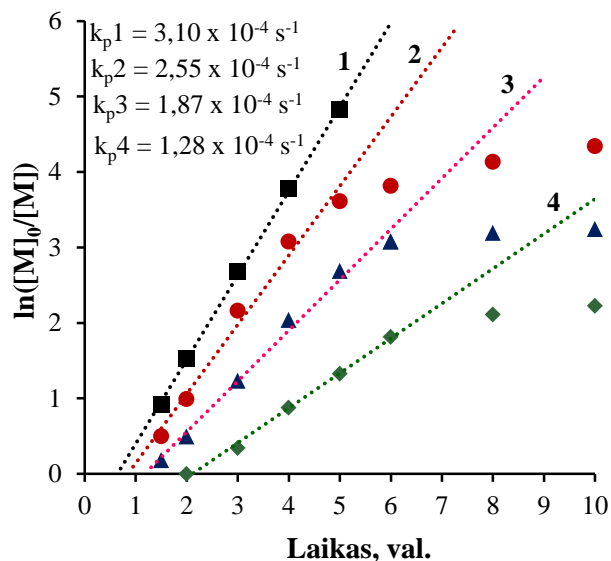


3.6 pav. p(PEO<sub>x</sub>MEMA) molekulinės masės  $M_n$  (a), dispersiškumo rodiklio  $\mathcal{D}$  (b), polimerizacijos laipsnio PL (c) ir konversijos (d) priklausomybės nuo iniciatoriaus ACVR koncentracijos (mol % nuo makromonomero kiekio) RAFT polimerizacijos terpėje;  $x = 5$  (■), 9 (●), 19 (▲) ir 43 (◆). (Reakcijos temperatūra – 70 °C,  $[BCVA]_0/[ACVR]_0 = 3/1$ ). Eksperimentiniai duomenys vaizduojami taškais, o punktyrinė linija (c) rodo teoriškai apskaičiuoto PL kitimą.



3.7 pav. p(PEO<sub>x</sub>MEMA) molekulinės masės  $M_n$  (a) ir polimerizacijos laipsnio PL (b) priklausomybė nuo makromonomero konversijos, vykdant PEO<sub>5</sub>MEMA (■), PEO<sub>9</sub>MEMA (●), PEO<sub>19</sub>MEMA (▲) ir PEO<sub>43</sub>MEMA (◆) RAFT polimerizaciją. (Reakcijos temperatūra – 70 °C,  $[M]_0/[BCVA]_0/[ACVR]_0 = 100/4,5/1,5$ ). Eksperimentiniai duomenys vaizduojami taškais, o punktyrinė linija (b) rodo teorinę priklausomybę.

PEO<sub>x</sub>MEMA RAFT polimerizacijos kinetinės kreivės pateiktos 3.8 pav. Šių makromonomerų polimerizacijos kinetika, nepriklausomai nuo PEO grandinės ilgio, aprašoma pseudopirmojo laipsnio kinetinėmis lygtimis. Nubrėžus makromonomerų koncentracijos logaritminėse koordinatėse kitimo, RAFT polimerizacijos eigoje, priklausomybes (3.8 pav.), apskaičiuotos visų makromonomerų polimerizacijos greičio konstantos  $k_p$ . RAFT polimerizacijos greitis (greičio konstanta  $k_p$ ) yra atvirkščiai proporcingi PEO grandinių ilgiui, t.y, ilgėjant PEO grandinei,  $k_p$  vertės mažėja. Kita vertus, skirtingų makromonomerų  $k_p$  vertės skiriasi nežymiai, pvz., trumpiausias (PEO<sub>5</sub>MEMA) ir ilgiausias (PEO<sub>43</sub>MEMA) PEO grandines turinčių makromonomerų polimerizacijos greičio konstantos yra tos pačios eilės ir skiriasi mažiau nei 2,5 karto.



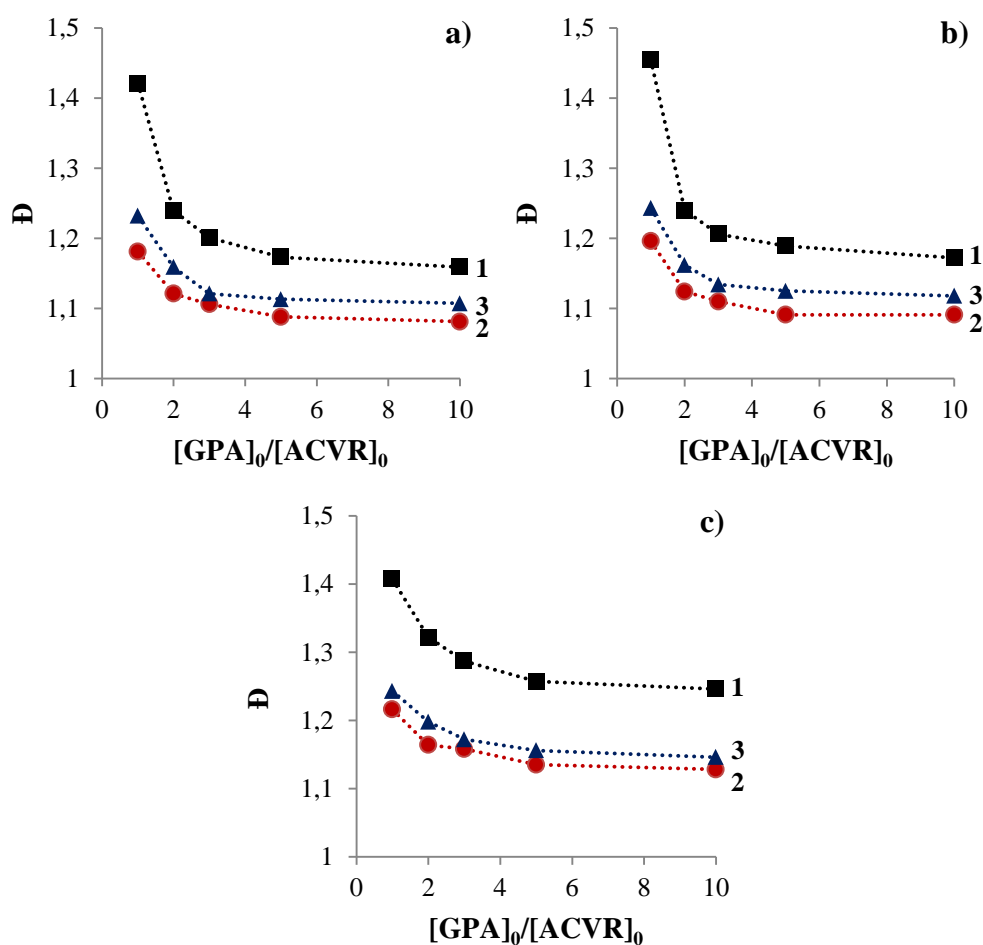
3.8 pav. Makromonomerų PEO<sub>5</sub>MEMA (1), PEO<sub>9</sub>MEMA (2), PEO<sub>19</sub>MEMA (3) ir PEO<sub>43</sub>MEMA (4) RAFT polimerizacijos kinetinės kreivės pseudopirmojo laipsnio lygties koordinatėse. (Reakcijos temperatūra – 70 °C, [M]<sub>0</sub>/[BCVA]<sub>0</sub>/[ACVR]<sub>0</sub> = 100/4,5/1,5).

Ekstrapoliuojant 3.8 pav. pateiktas priklausomybes iki nulio, absčių ašyje atkurtamos atkarpos, kurių vertės parodo RAFT polimerizacijos indukcinį periodą. PEO<sub>5</sub>MEMA, PEO<sub>9</sub>MEMA, PEO<sub>19</sub>MEMA ir PEO<sub>43</sub>MEMA RAFT polimerizacijos indukciniai periodai skiriasi ir yra atitinkamai lygūs 40, 50, 80 ir 120 minučių. Panašios eilės indukciniai periodai nustatyti, tiriant DMAEMA, dimetilakrilamido ir vinilpiridinų RAFT polimerizacijos kinetiką<sup>165</sup>. PEO<sub>x</sub>MEMA su ilgesnėmis PEO grandinėmis būdingi ilgesni indukciniai periodai; matomai, tai susiję su lėtesniu reiniciavimu pradiniam RAFT polimerizacijos etape. Yra žinoma, kad nuo BCVA atskilusios R-grupės (cianoalkil-) radikalų reiniciavimo greitis yra pakankamai mažas, nes tokie junginiai linkę grįžtamai jungtis prie tritrikarbonatinės grupės<sup>259,260</sup>. Tačiau reiniciavimas priklauso ne tik nuo GPA R-grupės, bet ir nuo monomero struktūros. Tikėtina, kad reiniciavimo greitis RAFT polimerizacijoje sumažėja, jei monomerų dvigubasis ryšys yra sunkiai prieinamas; būtent taip ir yra PEO<sub>x</sub>MEMA polimerizacijoje, kai ilgos PEO grandinės sukuria sterinius trukdžius.



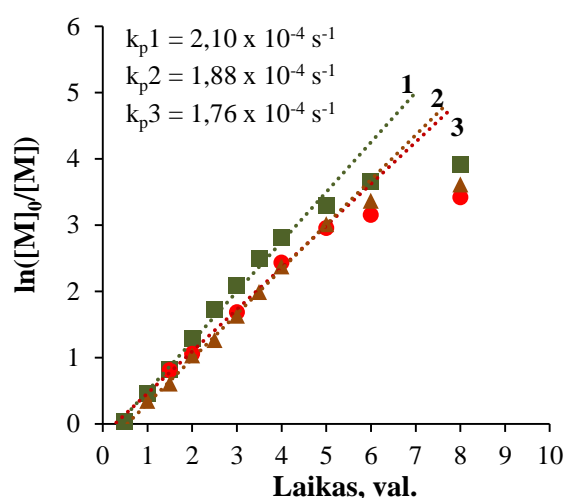
### 3.1.4. HEMA, DMAEMA ir METAC RAFT polimerizacija

Ištirta trijų mažamolekulių metakrilatų RAFT polimerizacija – hidroksigrupes turinčio HEMA, tretinės aminogrupes turinčio DMAEMA ir ketvirtines amonio grupes turinčio METAC. Polimerizacija buvo vykdoma MeOH/H<sub>2</sub>O (70/30, v/v) mišiniuose. Toks tirpiklis pasirinktas, atsižvelgiant į naudotų monomerų ir susidarantių polimerų tirpumą. Yra žinoma<sup>261</sup>, kad metakrilatų polimerizaciją vykdant gryname metanolyje, vyksta peresterinimo reakcijos susidarant metilmetakrilatui. Metanolį maišant su vandeniu, peresterinimo galimybė sumažinama iki minimumo.



3.9 pav. pHEMA (a), pMETAC (b) ir pDMAEMA (c) dispersiškumo  $\bar{D}$  priklausomybė nuo pradinio  $[GPA]_0/[ACVR]_0$  molinio santykio RAFT polimerizacijos mišinyje kaip GPA naudojant MBCFA (1), BCVA (2) arba BCPCT (3). ( $[M]_0/[ACVR]_0 = 100/1,5$ ).

Didinant GPA ir iniciatoriaus molinį santykį nuo 1 iki 10, analogiškai kaip PEO<sub>x</sub>MEMA polimerizacijoje (3.2 pav.), polimerų molekulinė masė mažėjo. pHEMA, pMETAC ir pDMAEMA dispersiškumo rodikliai, priklausomai nuo  $[GPA]_0/[ACVR]_0$  santykio (3.9 pav.), kito taip pat, kaip PEO<sub>x</sub>MEMA su trumpomis PEO grandinėmis ( $x = 5, 9$ ) polimerizacijoje. Ir šiuo atveju antrines R-grupes turintis MBCFA prasčiau kontroliuoja RAFT polimerizaciją, lyginant su tretines R-grupes turinčiais GPA. Efektyviausia HEMA, DMAEMA ir METAC RAFT polimerizacijos kontrolė pasiekama kaip GPA naudojant BCVA.



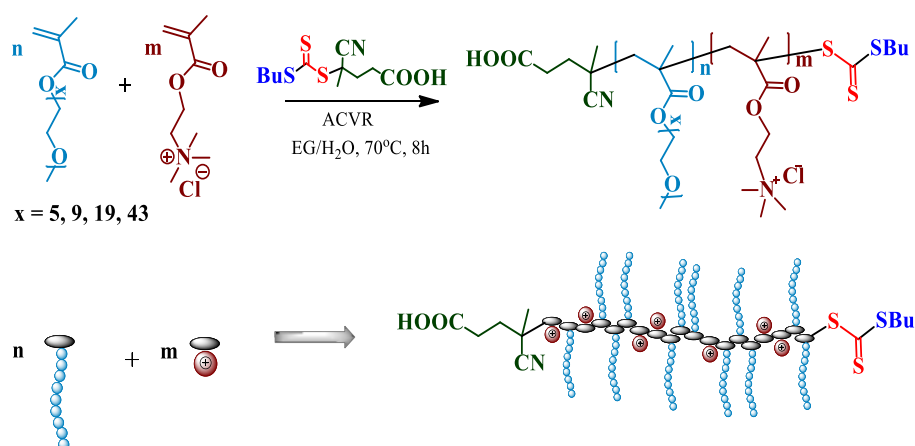
3.10 pav. HEMA (1), DMAEMA (2) ir METAC (3) RAFT polimerizacijos kinetinės priklausomybės pseudopirmojo laipsnio lygties koordinatėse. (Reakcijos temperatūra 70 °C,  $[M]_0/[BCVA]_0/[ACVR]_0 = 100/4,5/1,5$ ).

HEMA, DMAEMA ir METAC RAFT polimerizaciją vykdant 70 °C temperatūroje, po 6 val. pasiekama didesnė kaip 96 % monomerų konversija. Iš kinetinių kreivių pseudopirmojo laipsnio lygties koordinatėse matyti (3.10 pav.), kad visų trijų monomerų polimerizacijos greitis panašus, greičio konstantos mažai skiriasi. Įdomu tai, kad PEO<sub>x</sub>MEMA su trumpomis PEO grandinėmis ( $x = 5, 9$ )  $k_p$  vertės yra didesnės (3.7 pav.) nei mažamolekulių metakrilatų HEMA, DMAEMA ir METAC. Tai, kad PEO makromonomerų RAFT polimerizacijos greičio konstantos yra didesnės negu mažamolekulių metakrilatų galėjo lemti keletas priežasčių: 1) kinetiniai tyrimai atlikti,

polimerizaciją vykdant skirtinguose tirpikliuose (EG/H<sub>2</sub>O (70/30 v/v) ir MeOH/H<sub>2</sub>O); 2) BCVA karboksigrupės sąveikauja su HEMA, DMAEMA ir METAC funkcinėmis grupėmis, atitinkamai -OH, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ar -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, susidarant vandeniliniams ar joniniams ryšiams. Tikėtina, kad dėl šių sąveikų sumažėja pagrindinėje RAFT pusiausvyroje esančių grandinių fragmentacijos greitis. HEMA, DMAEMA ir METAC RAFT polimerizacijos indukciniai periodai labai artimi, apie 20–30 min, ir yra mažesni nei PEO<sub>x</sub>MEMA polimerizacijoje. Tai rodo, kad polimerizacijos greitis nėra susijęs su steriniais trukdžiais reinicijavimo metu ir pagrindžia hipotezę apie sulėtėjusią RAFT pusiausvyroje esančių grandinių fragmentaciją.

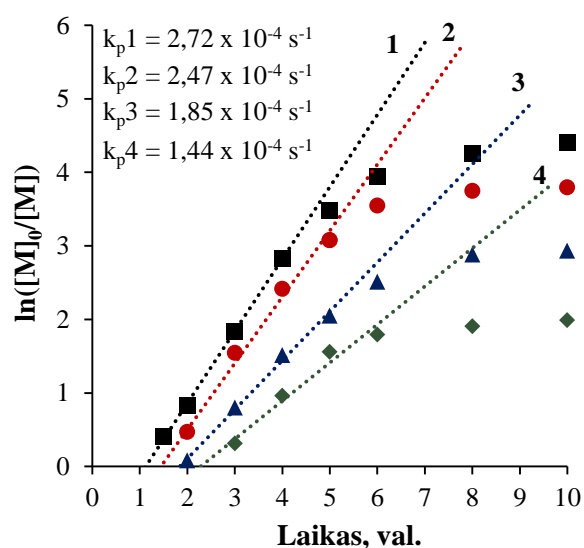
### 3.1.5. PEO<sub>x</sub>MEMA ir METAC statistinė RAFT kopolimerizacija

Įvairaus ilgio PEO šonines grandines turintys ir skirtingo krūvio tankio p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) kopolimerai buvo gauti, vykdant PEO<sub>x</sub>MEMA ir METAC RAFT kopolimerizaciją, esant įvairiems monomerų santykiams ir naudojant PEO<sub>x</sub>MEMA su skirtingu PEO grandinės ilgiu (3.5 schema). Šepetinių kopolimerų sintezės vykdytos analogiškomis sąlygomis kaip ir PEO<sub>x</sub>MEMA RAFT polimerizacija t.y., EG/H<sub>2</sub>O mišiniuose (70/30, v/v), 8 valandas išlaikant 70 °C temperatūroje. PEO<sub>x</sub>MEMA ir METAC kopolimerizacija buvo vykdoma naudojant tik vieną (efektyviausią) RAFT GPA – BCVA.



3.5 schema. Statistinių katijoninių šepetinių kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) sintezė.

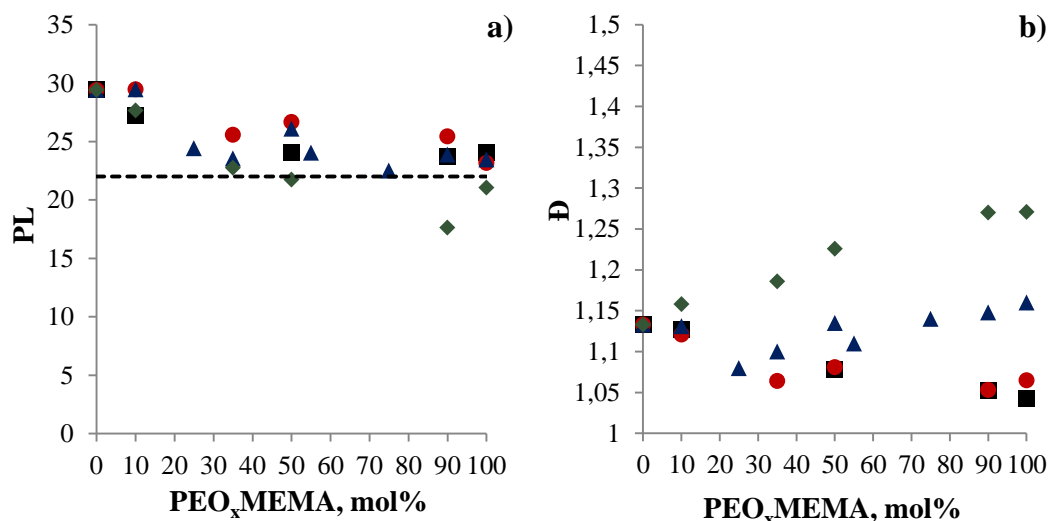
Buvo ištirta ekvimolinio PEO<sub>x</sub>MEMA ir METAC mišinio RAFT kopolimerizacijos kinetika (3.11 pav.). Kopolimerizacijos kinetika aprašoma pseudopirmojo laipsnio kinetine lygtimi. Iš tiesinės kreivių dalies buvo apskaičiuotos kopolimerizacijos greičio konstantos  $k_p$ . Jų vertės yra artimesnės PEO<sub>x</sub>MEMA  $k_p$  vertėms, nei METAC  $k_p$  vertėms. PEO<sub>x</sub>MEMA ir METAC RAFT kopolimerizacijos indukciniai periodai yra dar didesni negu PEO<sub>x</sub>MEMA polimerizacijos ir siekia apie 70, 90, 120 ir 140 minučių, kai atitinkamai  $x = 5, 9, 19$  ir  $43$ .



3.11 pav. PEO<sub>x</sub>MEMA ir METAC RAFT kopolimerizacijos kinetinės kreivės pseudopirmojo laipsnio lygties koordinatėse;  $x = 5$  (1),  $9$  (2),  $19$  (3), ir  $43$  (4). ( $[METAC]_0/[PEO_xMEMA]_0 = 50/50$  mol %, reakcijos temperatūra  $70$  °C,  $[M]_0/[BCVA]_0/[ACVR]_0 = 100/4,5/1,5$ ).

Statistinių katjoninių šepetinių kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) polimerizacijos laipsnio PL ir dispersiškumo rodiklio Đ priklausomybė nuo PEO<sub>x</sub>MEMA molinės dalies (%) reakcijos mišinyje pateikta 3.12 pav. PEO<sub>x</sub>MEMA ir METAC RAFT kopolimerizacija, nepriklausomai nuo monomerų mišinio sudėties, buvo puikiai kontroliuojama, daugumos kopolimerų dispersiškumo rodiklis mažas ( $\bar{D} < 1,15$ ) (3.12 pav., b). Tik kopolimerų, kuriuose yra daug ilgiausias PEO grandines turinčių PEO<sub>43</sub>MEMA grandžių, dispersiškumo rodiklis yra didesnis ir artimas  $1,3$ .

Statistinių kopolimerų polimerizacijos laipsniai PL yra artimi teoriškai apskaičiuotiems. Labiausiai skiriasi apskaičiuotos ir eksperimentiškai nustatytos pMETAC ir daug METAC grandžių turinčių kopolimerų PL vertės. Tikėtina, kad tai susiję su sisteminė eksperimento paklaida, MSC metodu nustatant dideliu krūvio tankiu pasižyminčio polimero molekulinę masę.

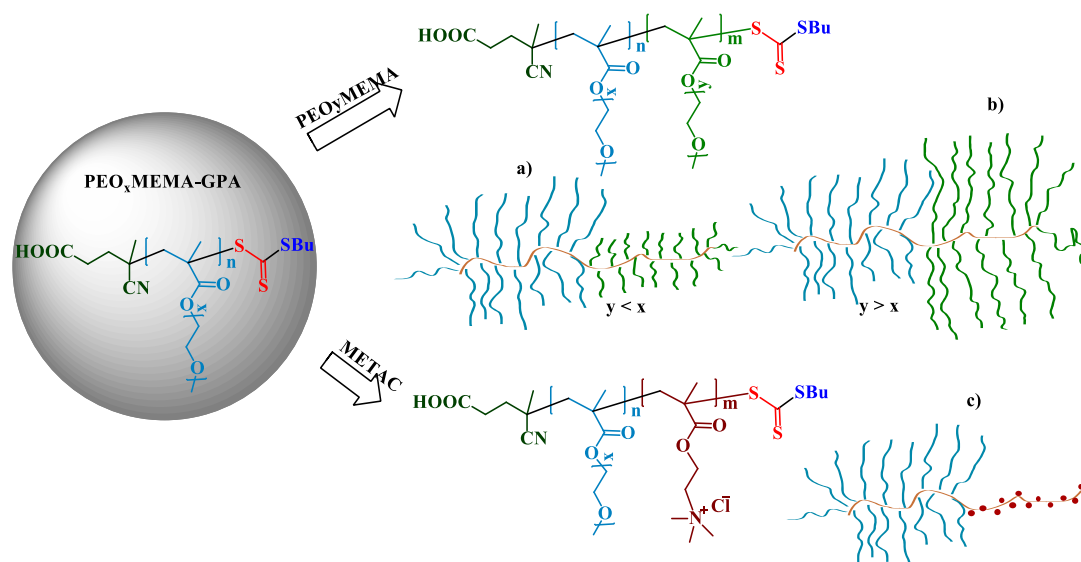


3.12 pav. Kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) polimerizacijos laipsnio PL (a) ir disperiškumo rodiklio Đ (b) priklausomybė nuo PEO<sub>x</sub>MEMA molinės dalies (%) reakcijos mišinyje, kai x = 5 (■), 9 (●), 19 (▲) ir 43 (◆). (Reakcijos temperatūra 70 °C, [M]<sub>0</sub>/[BCVA]<sub>0</sub>/[ACVR]<sub>0</sub> = 100/4,5/1,5). Eksperimentiniai duomenys vaizduojami taškais, o punktyrinė linija (a) rodo teorines PL vertes.

### 3.1.6. Diblokinių šepetinių p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-*b*-p(PEO<sub>y</sub>MEMA) ir katijoninių šepetinių p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-*b*-pMETAC kopolimerų sintezė

RAFT metodu susintetinti p(PEO<sub>x</sub>MEMA) grandinės gale turi tritiokarbonatines grandis. Jie buvo pavadinti polimeriniais grandinės perdavos agentais (makro-GPA) ir žymimi p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-GPA. Tokio makro-GPA terpėje vykdant metakrilatų RAFT polimerizaciją, susidaro diblokiniai kopolimerai. Šiame darbe p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-GPA tirpale buvo vykdoma įvairaus ilgio PEO grandinės turinčių PEO<sub>x</sub>MEMA arba METAC RAFT polimerizacija, taip gaunant diblokinius kopolimerus, kurių abu blokai šepetiniai, bet skiriasi šoninių grandinių ilgiu, arba vienas blokas šepetinis, o kitas – katijoninis.

Analogiškai PEO<sub>x</sub>MEMA arba METAC RAFT polimerizacija buvo vykdoma pMETAC-GPA tirpale, gaunant tokius pačius blokus turinčius kopolimerus. p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-GPA ir pMETAC-GPA pagrindu susintetintų diblokinių kopolimerų, turinčių tuos pačius blokus, rodikliai gali skirtis, kadangi abiejų makro-GPA galimybės pratęsti grandinę nėra vienodos. Diblokinių kopolimerų sintezės grafinė iliustracija pateikta 3.6 schema.



3.6 schema. Grafinė diblokinių kopolimerų sintezės, nuo p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-GPA „auginant“ antrą bloką, iliustracija. Antrasis blokas: (a) p(PEO<sub>y</sub>MEMA) su trumpesnėmis PEO grandinėmis; (b) p(PEO<sub>y</sub>MEMA) su ilgesnėmis PEO grandinėmis; (c) pMETAC.

Diblokinių kopolimerų sintezei naudotų p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-GPA ir pMETAC-GPA rodikliai pateikti 3.1 lentelėje. Šių polimerų molekulinė masė puikiai koreliuoja su teoriškai apskaičiuota, o dispersiškumas – mažas (daugumos polimerų  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  mažesnis nei 1,1). Vykiant polimerizaciją makro-GPA tirpale, buvo išlaikomas tas pats monomero, GPA ir iniciatoriaus koncentracijų santykis, kaip ir sintetinant makro-GPA:  $[M]_0/[makro-GPA]_0/[ACVR]_0 = 100/4,5/1,5$ . Tokiu būdu buvo sudarytos sąlygos gauti maždaug vieno ilgio polimerinius blokus (PL ~22). Antrojo diblokinių kopolimerų bloko sintezės rezultatai pateikti 3.2 lentelėje.

3.1 lentelė. „Gyvybingų“ polimerų (makro-GPA) p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-GPA ir pMETAC-GPA rodikliai

Nr.	Makro-GPA	Išeiga, %	M <sub>teor.</sub> , kDa	M <sub>n</sub> , kDa	PL	Đ
1	pMETAC-GPA	~100	4,57	5,12	23	1,12
2	p(PEO <sub>5</sub> MEMA)-GPA	99	7,05	7,39	24	1,05
3	p(PEO <sub>9</sub> MEMA)-GPA	98	10,4	10,6	22	1,06
4	p(PEO <sub>19</sub> MEMA)-GPA	93	19,7	20,4	21	1,09
5	p(PEO <sub>43</sub> MEMA)-GPA	86	38,1	35,2	18	1,22

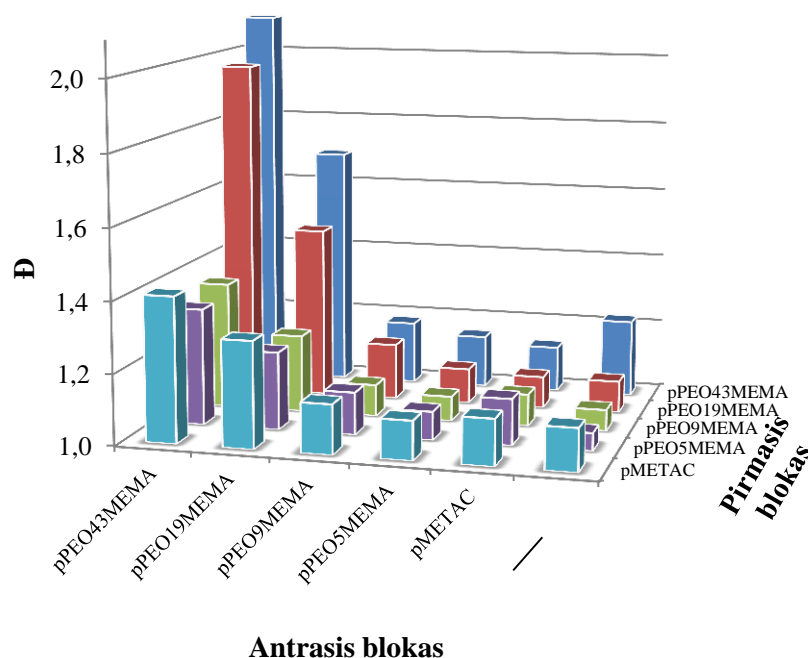
3.2 lentelė. Antrojo diblokinių kopolimerų bloko sintezės rezultatai. ([M]<sub>0</sub>/[makro-GPA]<sub>0</sub>/[ACVR]<sub>0</sub> = 100/4,5/1,5, reakcijos trukmė – 6 val., temperatūra – 70 °C)

**Antrasis blokas**

		pMETAC		p(PEO <sub>x</sub> MEMA)								
				x = 5		x = 9		x = 19		x = 43		
		q, %	M <sub>n</sub> , kDa	q, %	M <sub>n</sub> , kDa	q, %	M <sub>n</sub> , kDa	q, %	M <sub>n</sub> , kDa	q, %	M <sub>n</sub> , kDa	
Pirmasis blokas	pMETAC-GPA	100	9,69	100	12,0	99	15,2	98	24,7	97	39,7	
	p(PEO <sub>x</sub> MEMA)-GPA	x = 43	99	11,7	98	13,9	99	17,2	98	26,9	98	41,6
		x = 19	99	15,6	98	21,0	98	21,0	98	30,7	98	45,5
		x = 9	93	24,6	92	26,8	94	30,5	94	40,3	94	55,0
		x = 5	87	43,9	86	45,5	86	48,8	89	59,9	88	74,5

RAFT polimerizaciją vykdant pMETAC-GPA, p(PEO<sub>5</sub>MEMA)-GPA ir p(PEO<sub>9</sub>MEMA)-GPA tirpale, pasiekta labai aukšta, virš 98 % monomerų konversija (3.2 lentelė). Polimerizacija nuo ilgas šonines PEO grandines turinčių p(PEO<sub>19</sub>MEMA)-GPA ir p(PEO<sub>43</sub>MEMA)-GPA vyko sunkiau, maksimali konversija 86–94 %. Reikia pastebėti, kad PEO<sub>5</sub>MEMA konversija „auginant“ nuo p(PEO<sub>43</sub>MEMA)-GPA yra mažesnė, nei PEO<sub>43</sub>MEMA konversija „auginant“ nuo p(PEO<sub>5</sub>MEMA)-GPA (atitinkamai 87 ir 98 %). Tai reiškia, kad monomerų konversija priklauso nuo naudoto makro-GPA, nors sintetinami to paties ilgio vienodus blokus turintys diblokiniai kopolimerai, pvz., p(PEO<sub>5</sub>MEMA)-*b*-p(PEO<sub>43</sub>MEMA) ir p(PEO<sub>43</sub>MEMA)-*b*-p(PEO<sub>5</sub>MEMA).

Susintetintų diblokinių kopolimerų dispersiškumas palygintas 3.13 pav. pateiktoje diagramoje. Akivaizdu, kad mažesnio dispersiškumo ( $\text{Đ} < 1,2$ ) diblokiniai kopolimerai gauti, kai antrąjį bloką sudarė pMETAC ar trumpas PEO grandines turinčių p(PEO<sub>5</sub>MEMA) ar p(PEO<sub>9</sub>MEMA) grandys.

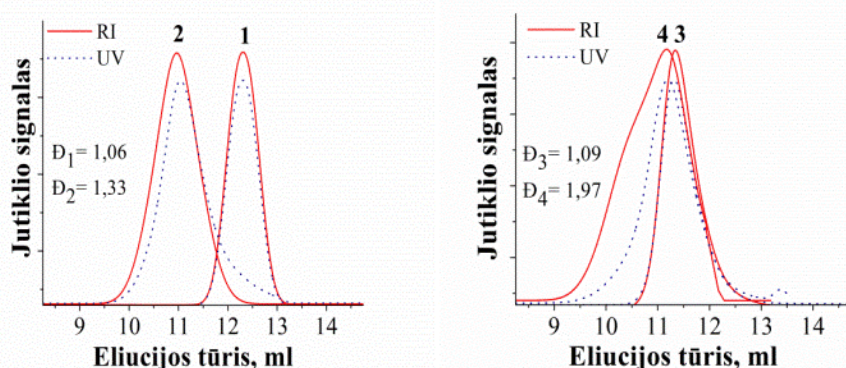


3.13 pav. Diblokinių šepetinių kopolimerų dispersiškumo ( $\text{Đ}$ ) priklausomybė nuo blokų sudėties ir jų gavimo sekos.



Diblokinių kopolimerų, kurių pirmasis blokas yra pMETAC ar p(PEO<sub>x</sub>MEMA) su trumpomis PEO grandinėmis (x = 5, 9), o antrasis blokas – p(PEO<sub>x</sub>MEMA) su ilgomis PEO grandinėmis (x = 19, 43), dispersiškumas buvo vidutinis ( $\bar{D} = 1,2-1,4$ ). Diblokinių kopolimerų, kuriuos sudaro du ilgas PEO šonines grandines turintys p(PEO<sub>x</sub>MEMA) (x = 19 ar 43) blokai, dispersiškumas yra didelis,  $\bar{D} > 1,5$ . Reikia pastebėti, kad METAC ir PEO<sub>x</sub>MEMA su trumpomis PEO grandinėmis (x = 5, 9) elgesys, pratęsiant polimerinę grandinę, yra panašus, t.y., PEO<sub>5</sub>MEMA ir PEO<sub>9</sub>MEMA nesiskiria nuo mažamolekulių metakrilatų. Visiškai kitaip elgiasi ilgas PEO grandines turintys makromonomerai PEO<sub>19</sub>MEMA ir PEO<sub>43</sub>MEMA – pratęsiant polimerinę grandinę, didėja kopolimerų dispersiškumas, pasiekiamos žemesnės makromonomerų konversijos. Iš gautų rezultatų (3.13 pav.) galima daryti išvadą apie tai, kokių būdu reikėtų susintetinti mažo dispersiškumo diblokinius šepetinius kopolimerus: pirmiausia turi būti vykdoma makromonomero su trumpesnėmis PEO grandinėmis RAFT polimerizacija, o po to gautasis polimeras naudojamas kaip makro-GPA antram blokui „priauginti“.

Dviejų makro-GPA – p(PEO<sub>5</sub>MEMA)-GPA ir p(PEO<sub>19</sub>MEMA)-GPA, bei dviejų iš jų gautų diblokinių kopolimerų MSC eliuogramos, užrašytos pagal RI ir UV jutiklių atsaką, pateiktos 3.14 pav. Reikia atkreipti dėmesį, kad antrasis blokas abiejuose diblokiniuose kopolimeruose yra tas pats – p(PEO<sub>43</sub>MEMA).

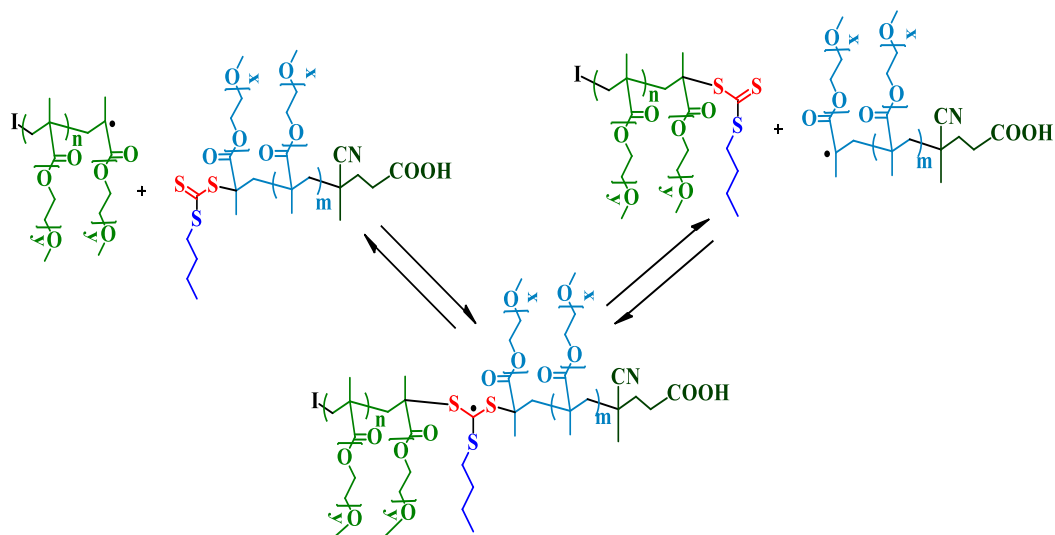


3.14 pav. RI (ištisinė linija) ir UV (punktyrinė linija) jutiklių signalai MSC eliuogramose: p(PEO<sub>5</sub>MEMA)-GPA (1), p(PEO<sub>5</sub>MEMA)-b-p(PEO<sub>43</sub>MEMA) (2), p(PEO<sub>19</sub>MEMA)-GPA (3) ir p(PEO<sub>19</sub>MEMA)-b-p(PEO<sub>43</sub>MEMA) (4).

Abiejų makro-GPA dispersiškumas yra mažas ( $\bar{D} < 1,1$ ), t.y. RAFT polimerizacija vyko kontroliuojamai. Diblokiniio kopolimero, gauto, RAFT polimerizaciją vykdant p(PEO<sub>5</sub>MEMA)-GPA tirpale, dispersiškumas yra santykinai mažas ( $\bar{D} = 1,33$ ), lyginant su kopolimeru, gautu polimerizaciją vykdant p(PEO<sub>19</sub>MEMA) tirpale ( $\bar{D} = 1,97$ ). RI ir UV jutikliai yra koncentraciniai. RI signalo intensyvumas yra proporcingas polimerinių grandinių (tiksliau, monomerinių grandžių) koncentracijai (susijęs su  $M_w$ ). UV signalo (esant 310 nm bangos ilgiui) intensyvumas priklauso nuo chromoforinių grandinių gale esančių tritiokarbonato grupių koncentracijos ir yra proporcingas molinei „snaudžiančių“ polimerinių grandinių koncentracijai (susijęs su  $M_n$ ). Reikia pažymėti, kad RI ir UV signalų intensyvumas iš esmės skiriasi, todėl, norint palyginti, juos būtina normalizuoti. Abiejų makro-GPA RI ir UV signalų vieta ir forma MSC eliuogramuose sutampa (yra panašios), todėl galima daryti prielaidą, kad visų (ar beveik visų) makromolekulių galuose yra tritiokarbonato grupės. „Auginant“ antrąjį bloką, abiejų RI ir UV signalų atsakas MSC stumiasi į mažesnių eliucijos tūrių sritį; tai reiškia, kad: 1) padidėjo polimero molekulinė masė; 2) polimerinės grandinės išliko „gyvybingos“, t.y., viename jų gale yra tritiokarbonato grupė. Vykdamas PEO<sub>43</sub>MEMA polimerizaciją p(PEO<sub>5</sub>MEMA)-GPA tirpale, molekulinė masė padidėja gana ženkliai (> 5,5 karto, nuo 7,4 iki 41,6 kDa, 3.1 ir 3.2 lentelės), todėl RI ir UV signalų poslinkiai MSC eliuogramose yra ryškūs, lyginant su diblokiniu kopolimeru, gautu polimerizaciją vykdant p(PEO<sub>19</sub>MEMA)-GPA tirpale (molekulinė masė padidėja apie 2,7 karto, nuo 20,4 iki 55,0 kDa, 3.1 ir 3.2 lentelės).

Diblokiniio kopolimero p(PEO<sub>19</sub>MEMA)-*b*-p(PEO<sub>43</sub>MEMA) RI signalas MSC eliuogramose iš esmės skiriasi nuo UV signalo tiek padėtimi, tiek ir forma. „Sparnas“ RI signalo kreivėje, esant mažesniems eliucijos tūriams (paslėptas bimodališkumas), rodo, kad tam tikra polimero frakcija turi didesnę molekulinę masę. Vargu ar tai galima paaiškinti augančių „gyvybingų“ polimerinių grandinių daline rekombinacija, labiau panašu į tai, kad didelės molekulinės masės polimero frakcija susidarė pagal kitą mechanizmą –

radikalinės polimerizacijos. Tikėtina, kad didelės molekulinės masės polimero frakcija – tai PEO<sub>43</sub>MEMA homopolimerizacijos produktas. Nepaisant to, UV poslinkis, vykdant PEO<sub>43</sub>MEMA RAFT polimerizaciją p(PEO<sub>19</sub>MEMA)-GPA aplinkoje, rodo, kad pagrindinė polimero frakcija, užfiksuota RI eliuogramoje, priklauso diblokiniam kopolimerui p(PEO<sub>19</sub>MEMA)-*b*-p(PEO<sub>43</sub>MEMA).



3.7 schema. Pagrindinė RAFT proceso pusiausvyra sintetinant diblokinius kopolimerus p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-*b*-p(PEO<sub>y</sub>MEMA)

PEO<sub>x</sub>MEMA su ilgomis ( $x = 19, 43$ ) ir trumpomis ( $x = 5, 9$ ) PEO grandinėmis polimerizacijos kinetiniai skirtumai gali būti nulemti pagrindinės RAFT pusiausvyros (3.7 schema) ypatybių. Augantys makroradikalai turi būti prieinami ne tik monomerų molekulėms, bet ir „snaudžiančioms“ grandinėms su galinėmis tritiokarbonato grupėmis. Polimerizacijos greitis priklauso nuo reakcijos tarp augančio makroradikalo ir monomero, o sistemos „gyvybingumas“ – nuo reakcijos tarp makroradikalo ir „snaudžiančių“ grandinių. Tuo atveju, jei abu komponentai yra p(PEO<sub>x</sub>MEMA) su ilgomis PEO grandinėmis ( $x = 19, 43$ ), pastaroji reakcija, nusakoma pagrindine RAFT pusiausvyra (3.7 schema), tampa sunkiai realizuojama dėl suartėjančių grandinių sterinių trukdžių. Steriniai trukdžiai sumažina PEO<sub>x</sub>MEMA su ilgomis PEO grandinėmis ( $x = 19, 43$ ) RAFT polimerizacijos greitį (3.7 pav.), bet neženkliai, kadangi makromonomerai išlieka mobilūs ir turi galimybę keisti savo konformacijas. „Snaudžiančių“ polimerinių grandinių ir „paaugusių“

makroradikalų konformaciniai virsmai apriboti stipriau, tiek dėl kaimyninių PEO grandinių sterinių trukžių, tiek dėl sąveikų tarp jų. Taigi, pseudostabilus tarpinis radikalas susidaro sunkiau, tai trunka ilgiau. Tikėtina, kad dėl to augančių makroradikalų gyvavimo trukmė pailgėja, todėl atsiranda didesnė tikimybė vykti nutrūkimo reakcijoms.

Diblokinių kopolimerų, kurių abu blokai turi ilgas PEO šonines grandines ( $x = 19, 43$ ), dispersiškumas yra žymiai didesnis negu atitinkamų homopolimerų (3.13 pav.). Manoma, kad tai gali būti susiję su makro-GPA konformacijos pokyčiais, juos išskiriant, gryninant ir pakartotinai ištirpinant reakcijos terpėje. Makro-GPA išskyrimo įtaka jų konformaciniams pokyčiams buvo įvertinta, diblokinių šepetinių kopolimerų  $p(\text{PEO}_x\text{MEMA})\text{-}b\text{-}p(\text{PEO}_y\text{MEMA})$  sintezę vykdant dviem būdais: 1) išskiriant ir gryninant makro-GPA; 2) „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu (3.3 lentelė). Diblokinių kopolimerų sintezė RAFT polimerizacijos „vieno indo“ metodu reiškia, kad pirmasis blokas (makro-GPA) nebuvo nei išskirtas iš reakcijos mišinio, nei grynintas, o antrasis polimerinis blokas buvo „priaugintas“, papildomai į reakcijos mišinį pridedant reikiamus kito monomero ir iniciatoriaus kiekius. Sinezę vykdant šiuo metodu, antrasis kopolimero blokas turi nedidelį kiekį pirmojo bloko monomerinių grandžių, nes, nors monomero konversija sintetinant pirmąjį bloką buvo aukšta, bet nesiekė 100 % (3.3 lentelė). Abiem būdais susintetintų diblokinių kopolimerų su ilgomis PEO šoninėmis grandinėmis ( $x = 19, 43$ ) rodikliai pateikti 3.3 lentelėje.

Makromonomerų konversija, „priauginant“ antrąjį bloką, nepriklauso nuo pasirinkto sintezės būdo. Abiem būdais susintetintų diblokinių kopolimerų molekulinės masės beveik lygios, išskyrus kopolimerus, kuriuose abu blokai turi ilgiausias ( $x = 43$ ) PEO šonines grandines (3.3 lentelė, Nr. 6). Vienintelis rodiklis, kuris priklauso nuo sintezės būdo, yra kopolimerų dispersiškumas: mažesnis dispersiškumas būdingas diblokiniams kopolimerams, susintetintiems RAFT „vieno indo“ metodu. Diblokiniai kopolimerai, gauti grandinę pratęsiant  $\text{PEO}_{19}\text{MEMA}$  grandimis „vieno indo“ metodu, pasižymi gana mažu dispersiškumu ( $\bar{M}$  apie 1,3); grandinės pratęsimui naudojant  $\text{PEO}_{43}\text{MEMA}$ ,

susidaro diblokiniai kopolimerai, kurių dispersiškumas didesnis (D apie 1,7–1,8).

3.3 lentelė. Diblokinių kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA)-*b*-p(PEO<sub>y</sub>MEMA), gautų išskiriant ir gryninant makro-GPA (A) arba „vieno indo“ metodu (B), rodikliai

Nr.	Polimeras	q, %		M <sub>n</sub> , kDa		D	
		A	B	A	B	A	B
1	P(PEO <sub>19</sub> MEMA)-GPA	93	93	20,4	22,1	1,09	1,10
2	P(PEO <sub>19</sub> MEMA)- <i>b</i> -p(PEO <sub>19</sub> MEMA)	94	94	40,3	43,8	1,49	1,29
3	P(PEO <sub>19</sub> MEMA)- <i>b</i> -p(PEO <sub>43</sub> MEMA)	94	91	55,0	56,2	1,97	1,72
4	P(PEO <sub>43</sub> MEMA)-GPA	86	82	35,2	42,8	1,22	1,19
5	P(PEO <sub>43</sub> MEMA)- <i>b</i> -p(PEO <sub>19</sub> MEMA)	89	92	59,9	61,4	1,69	1,33
6	P(PEO <sub>43</sub> MEMA)- <i>b</i> -p(PEO <sub>43</sub> MEMA)	88	88	74,5	104,6	2,10	1,83

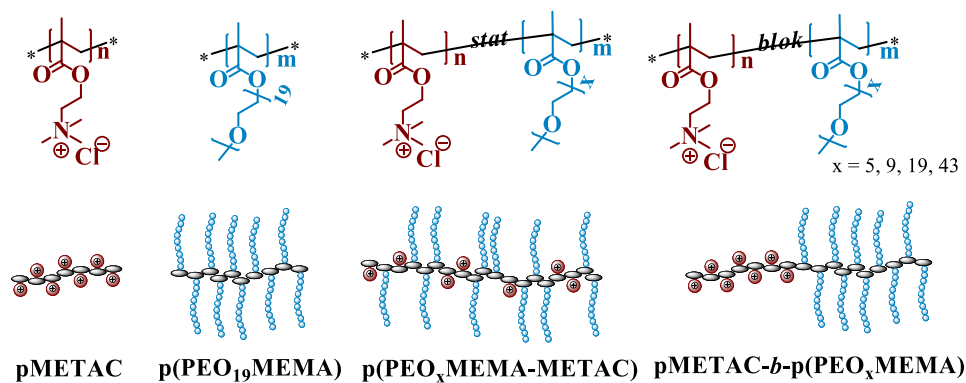
Galima įžiūrėti tam tikrą koreliaciją tarp diblokinių šepetinių kopolimerų dispersiškumo ir sintezės būdo. Aukščiau pateikti rezultatai rodo, kad diblokinių šepetinių kopolimerų sintezė „vieno indo“ metodu yra efektyvesnė. Didesnis pirmuoju būdu (išskiriant makro-GPA) susintetintų kopolimerų dispersiškumas gali būti susijęs su skirtinga makro-GPA konformacija reakcijos mišinyje prieš išskyrimą ir pakartotinai ištirpinus. Dėl PEO šoninių grandinių tarpusavio sąveikų dializės, ultrafiltracijos ir liofilizacijos procesų metu makro-GPA gali sudaryti supermolekulines struktūras, kuriose makromolekulių galuose esančios tritiokarbonatinės grupės gali būti užstotos ar paslėptos. PEO galimybė sudaryti supermolekulines ar net kristalines struktūras yra žinoma ir aprašyta literatūroje<sup>262,263</sup>. Polimerus pakartotinai tirpinant, supermolekulines struktūras gali suirti nepilnai, todėl tritiokarbonatinės grupės gali likti mažiau prieinamos. Akivaizdu, kad tritiokarbonatinių grupių prieinamumas yra susijęs su PEO šoninių grandinių ilgiu, todėl sintetintamų diblokinių šepetinių kopolimerų dispersiškumą labiausiai didina makro-GPA su ilgomis PEO grandinėms išskyrimas.

Kaip minėta anksčiau, diblokiniai šepetiniai kopolimerai, turintys ilgas PEO šonines grandines, turi didelės molekulinės masės frakciją (matomą MSC eliuogramose), kuri indentifikuojama kaip „mirusios“ polimero grandinės (3.14 pav.). Nėra pilnai aišku, kodėl jos susidaro, bet tai gali būti susiję su ilgų PEO grandinių sąveika ir persipynimu klampioje reakcijos terpėje, dėl ko kai kurios įtemptos polimerinės grandinės skyla, susidarant makroradikalams, šakotoms makromolekulėms ir susiūtoms struktūroms. Šią prielaidą patvirtina ankstesni tyrimai<sup>120,121,125,264</sup> apie ilgas PEO grandines turinčių PEO<sub>x</sub>MEMA polimerizaciją įprastos radikalinės polimerizacijos metodu, kur buvo gaunama didesnė ar mažesnė mažai tirpi gelio frakcija.

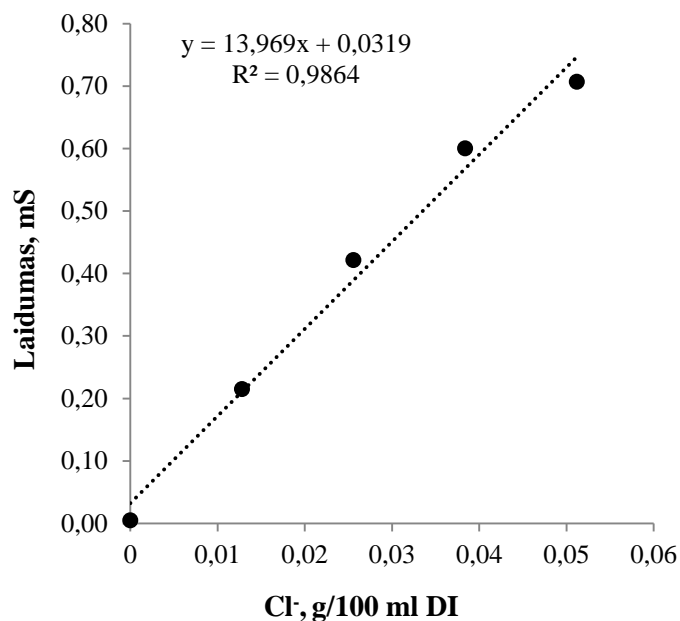
### 3.2. Titano dioksido nanodalelių dispersijų stabilizavimas naudojant katijoninius šepetinius kopolimerus

#### 3.2.1. Titano dioksido nanodalelių dispersijų stabilizavimui naudotų kopolimerų savybės

RAFT polimerizacijos metodu buvo susintetinta serija (ko)polimerų, kurie buvo panaudoti TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijoms stabilizuoti. Buvo susintetinti įvairios struktūros polimerai: linijinis katijoninis pMETAC, šepetinis p(PEO<sub>19</sub>MEMA), šepetiniai statistiniai katijoniniai p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) ir šepetiniai diblokiniai katijoniniai pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA), kurie dar skyrėsi tarpusavyje sudėtimi ir PEO šoninių grandinių ilgiu (x = 5, 9, 19, 43). (Ko)polimerų struktūros pavaizduotos 3.15 paveiksle.



3.15 pav. Polimerų, naudotų TiO<sub>2</sub> nanodalelių vandeninėms dispersijoms (pH 10) stabilizuoti, struktūros.



3.16 pav. Kalibracinė kreivė statistinių kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) sudėčiai nustatyti.

Statistiniai kopolimerai buvo susintetinti, keičiant METAC molinę dalį pradiniam reakcijos mišinyje nuo 25 iki 65 mol %, taip gaunant skirtingo krūvio tankio kopolimerus. Statistinių katijoninių šepetinių kopolimerų sudėtis (krūvio tankis) buvo apskaičiuota konduktometriniu metodu nustatčius Cl<sup>-</sup> kieki. Kalibracinė kreivė buvo sudaryta, matuojant pMETAC ( $M_n = 16$  kDa,  $M_n/M_w = 1,27$ ) tirpalų laidumą, esant 0,075, 0,150, 0,225 ir 0,300 g/100 ml polimero koncentracijai dejonizuojame (DI) vandenyje, kai chloro kiekiai atitinkamai lygūs  $1,28 \cdot 10^{-2}$ ,  $2,56 \cdot 10^{-2}$ ,  $3,84 \cdot 10^{-2}$  ir  $5,12 \cdot 10^{-2}$  g/100 ml (3.16 pav.). METAC grandžių kiekis kopolimeruose nustatytas, matuojant 0,500 g/100 ml koncentracijos kopolimerų tirpalų laidumą, ir apskaičiuotas pagal Cl<sup>-</sup> koncentraciją. Iš kalibracinės kreivės surastas Cl<sup>-</sup> kiekis yra ekvivalentiškas METAC grandžių kiekiui kopolimere. Nustatyta, kad kopolimerų molinė sudėtis nežymiai skiriasi nuo pradinės molinės monomerų mišinio sudėties. pMETAC, p(PEO<sub>19</sub>MEMA) ir statistinių kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) rodikliai pateikti 3.4 lentelėje.

3.4 lentelė. pMETAC, p(PEO<sub>19</sub>MEMA) ir statistinių katijoninių kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) rodikliai

Polimeras	METAC <sub>0</sub> , mol %*	q, %	METAC, mol %**	M <sub>n</sub> , kDa	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	PL
p(PEO <sub>5</sub> MEMA-METAC)	25	83	33	22,8	1,48	85
p(PEO <sub>5</sub> MEMA-METAC)	45	79	52	27,9	1,56	111
p(PEO <sub>5</sub> MEMA-METAC)	65	80	70	50,7	1,32	215
p(PEO <sub>9</sub> MEMA-METAC)	25	86	30	29,8	1,34	76
p(PEO <sub>9</sub> MEMA-METAC)	45	86	54	29,1	1,43	88
p(PEO <sub>9</sub> MEMA-METAC)	65	79	65	22,8	1,48	76
p(PEO <sub>19</sub> MEMA-METAC)	25	94	29	61,1	1,34	70
p(PEO <sub>19</sub> MEMA-METAC)	45	95	55	46,4	1,34	76
p(PEO <sub>19</sub> MEMA-METAC)	65	85	69	43,5	1,29	99
p(PEO <sub>43</sub> MEMA-METAC)	25	92	30	129	1,61	86
p(PEO <sub>43</sub> MEMA-METAC)	45	94	57	107	1,60	105
p(PEO <sub>43</sub> MEMA-METAC)	65	80	70	63,8	1,53	83
p(PEO <sub>19</sub> MEMA)	0	85	0	77,4	1,30	70
pMETAC	100	95	100	14	1,30	68

\* monomero kiekis pradiniam reakcijos mišinyje

\*\* monomerinių grandžių kiekis kopolimere (polimero krūvio tankis)

3.5 lentelė. Diblokinių katijoninių kopolimerų pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) rodikliai

Polimeras	METAC, mol %	M <sub>n</sub> , kDa	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	PL <sub>(n+m)</sub> (pMETAC+p(PEO <sub>x</sub> MEMA))
pMETAC- <i>b</i> -p(PEO <sub>5</sub> MEMA)	51	32,9	1,17	132 (67 + 65)
pMETAC- <i>b</i> -p(PEO <sub>9</sub> MEMA)	56	37,5	1,16	120 (67 + 53)
pMETAC- <i>b</i> -p(PEO <sub>19</sub> MEMA)	65	70,4	1,37	137 (89 + 48)
pMETAC- <i>b</i> -p(PEO <sub>43</sub> MEMA)	66	113,1	1,57	135 (89 + 46)

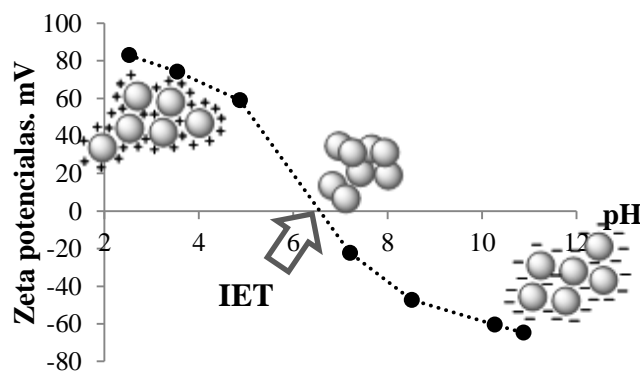


Diblokiniai kopolimerai pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA), kurių antrasis blokas turi skirtingo ilgio PEO šonines grandines (x = 5, 9, 19, 43), buvo gauti vykdant PEO<sub>x</sub>MEMA RAFT polimerizaciją pMETAC-GPA tirpale. MSC metodu nustatyti diblokinių katijoninių šepetinių kopolimerų rodikliai pateikti 3.5 lentelėje.

### 3.2.2. Titano dioksido nanodalelių vandeninių dispersijų stabilizavimas

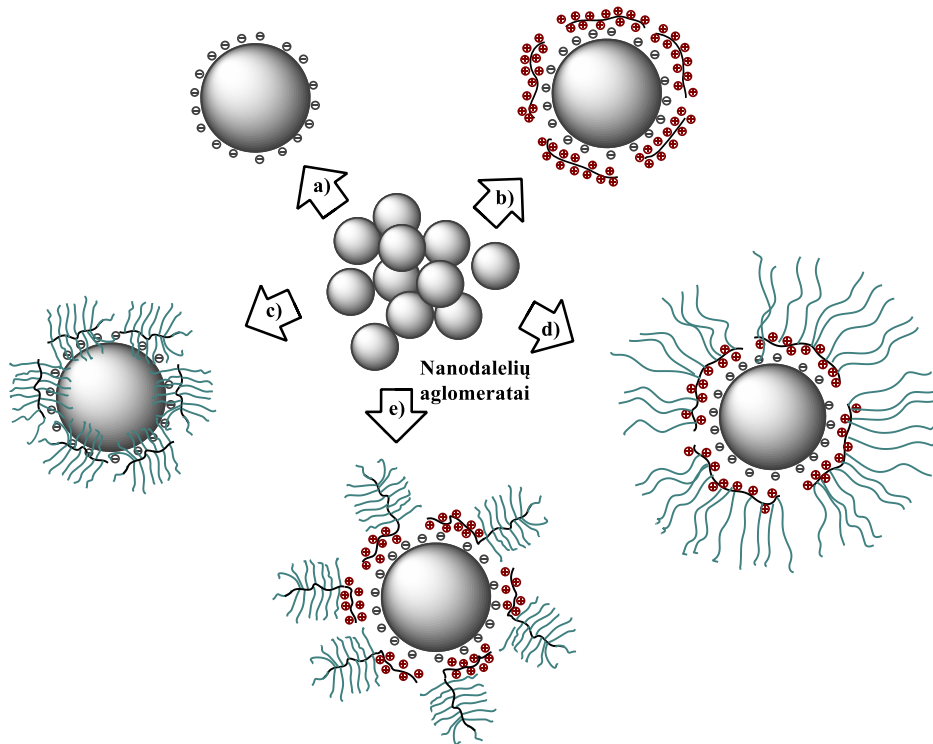
Darbe naudotos TiO<sub>2</sub> nanodalelės, kurių gamintojo nurodyti rodikliai – savitasis paviršiaus plotas 35–65 m<sup>2</sup>/g ir dalelių skersmuo 18–30 nm – puikiai koreliuoja su iš N<sub>2</sub> adsorpcijos (BET analizės metodu) apskaičiuotais rodikliais – atitinkamai 49 m<sup>2</sup>/g ir 25 nm (matavimai atlikti Šveicarijos medžiagotyros institute EMPA). Naudotų TiO<sub>2</sub> nanodalelių izoelektrinio taško (IET) vertė nustatyta iš zeta potencialo priklausomybės nuo pH (3.17 pav.). IET – tai pH vertė, kurioje nanodalelių zeta potencialo vertė lygi nuliui; darbe naudotoms TiO<sub>2</sub> nanodalelėms IET yra ~ 6,5.

Katijoniniai polimerai gali sorbuotis nanodalelių paviršiuje, pakeisti jų paviršines savybes ir tokiu būdu pagerinti koloidinių dispersijų stabilumą. TiO<sub>2</sub> nanodalelės šarminėje terpėje turi neigiamą krūvį turintį paviršių (3.17 pav.), todėl polimerų sorbcija ant nanodalelių paviršiaus gali vykti pagal joninį mechanizmą, kai teigiamą krūvį turinčios makromolekulės elektrostatiškai pritraukiamos prie neigiamą krūvį turinčio paviršiaus. Naudojant katijoninius šepetinius kopolimerus, nanodalelių dispersijų stabilizacija gali būti tiek elektrostatinė, tiek sterinė<sup>265</sup>.



3.17 pav. TiO<sub>2</sub> nanodalelių zeta potencialo priklausomybė nuo pH.

Atliekant šį darbą, TiO<sub>2</sub> nanodalelių vandeninės dispersijos buvo stabilizuojamos, keičiant jų pH ir/arba pridėdant įvairių stabilizatorių: neutralaus šepetinio p(PEO<sub>19</sub>MEMA), katijoninio linijinio pMETAC, statistinių katijoninių šepetinių kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) ir diblokinių katijoninių šepetinių kopolimerų pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) su įvairaus ilgio PEO šoninėmis grandinėmis (x = 5, 9, 19, 43) (3.18 pav.).



3.18 pav. Galimi TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų stabilizavimo būdai: elektrostatinis, keičiant terpės pH (a) arba veikiant linijiniu katijoniniu polimeru p(METAC) (b) ir sterinis (erdvinis) pridėdant šepetinio polimero p(PEO<sub>x</sub>MEMA) (c), katijoninių statistinių šepetinių kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) (d) arba katijoninių diblokinių šepetinių kopolimerų pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA).

Elektrostatinė arba krūvio stabilizacija, atsirandanti dėl elektrinių stūmos jėgų, gali būti pasiekta, keičiant vandeninių TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų pH (pvz., esant pH 10 TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršius turi neigiamą krūvį) (3.18 pav., a)). Linijiniai katijoniniai polielektrolitai gali sorbuotis ant priešingą krūvį turinčio TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršiaus. Dėl labai didelio sorbuoto

polimero krūvio tankio įvyksta krūvio inversija, t.y.  $\text{TiO}_2$  nanodalelių suminis paviršiaus krūvis tampa teigiamu, ir tarp nanodalelių atsiranda elektrinės stūmos jėgos (3.18 pav., b)).  $\text{TiO}_2$  nanodalelių sterinė stabilizacija gali būti pasiekta, naudojant neutralų šepetinį polimerą  $\text{p}(\text{PEO}_{19}\text{MEMA})$ , o taip pat statistinius ar diblokinius katijoninius šepetinius kopolimerus, kai adsorbuotų šepetinių polimerų PEO šoninės grandinės tirpale išsitiesia, sukurdamos sterinius (erdvinius) trukdžius, apsaugančius  $\text{TiO}_2$  nanodaleles nuo suartėjimo ir tarpusavio sąveikos. Neutralaus polimero  $\text{p}(\text{PEO}_{19}\text{MEMA})$  sorbcija galimai vyksta, susidarant vandeniliniams ryšiams tarp polimero PEO šoninių grandinių  $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-$  ir  $\text{TiO}_2$  nanodalelių paviršiuje esančių hidroksigrupių (3.18 pav. c)). Statistiniai ir diblokiniai šepetiniai polielektrolitai gali sorbuotis elektrostatiškai, susidarant joniniams ryšiams tarp neigiamą krūvį turinčio  $\text{TiO}_2$  nanodalelių paviršiaus ir kopolimerų pagrindinėje grandinėje esančių ketvirtinių amonio grupių  $(-\text{N}(\text{CH}_3)_3)$  (3.18 pav., d) ir e)). Reikia pažymėti, kad statistinių ir diblokinių kopolimerų kuriami steriniai efektai gali būti skirtingi. Statistinių kopolimerų solvatuotos PEO grandinės išsidėsto daugmaž tolygiai išilgai pagrindinės grandinės, o diblokinių kopolimerų PEO grandinių tankis yra didesnis, tačiau lokalus.

### 3.2.2.1. Polimerų adsorbcija ant $\text{TiO}_2$ nanodalelių paviršiaus

Polimerų adsorbcija ant neigiamą krūvį turinčių  $\text{TiO}_2$  nanodalelių paviršiaus įvertinta naudojant termogravimetrinės analizės metodą (TGA) (Pastaba. Darbe pateiktos tik  $\text{TiO}_2$  nanodalelių, padengtų sorbuotu statistinių katijoninių kopolimerų  $\text{p}(\text{PEO}_{19}\text{MEMA}-\text{METAC})$  sluoksniu, TGA kreivės (3.19 pav.), o visų kitų polimerų adsorbcija įvertinta alogiškai). Nustatyta, kad maksimali polimerų adsorbcija ant neigiamą krūvį turinčių  $\text{TiO}_2$  nanodalelių paviršiaus priklauso nuo polimero krūvio tankio ir PEO šoninių grandinių ilgio ir kinta nuo 0,4 iki 4,3 % (nuo nanodalelių masės) (homo- ir statistiniai kopolimerai) ir nuo 3,4 iki 6,7 % (diblokiniai kopolimerai). Adsorbuotas polimerų kiekis panašus į anijoninių statistinių šepetinių kopolimerų  $\text{p}(\text{PEO}_{19}\text{MEMA}-\text{MAR})$  sorbcijos ant teigiamą krūvį turinčių ITO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$

ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalelių paviršiaus rezultatus, kur maksimalus adsorbuotas polimerų kiekis buvo 3,7–8,1 %<sup>135,226</sup>.

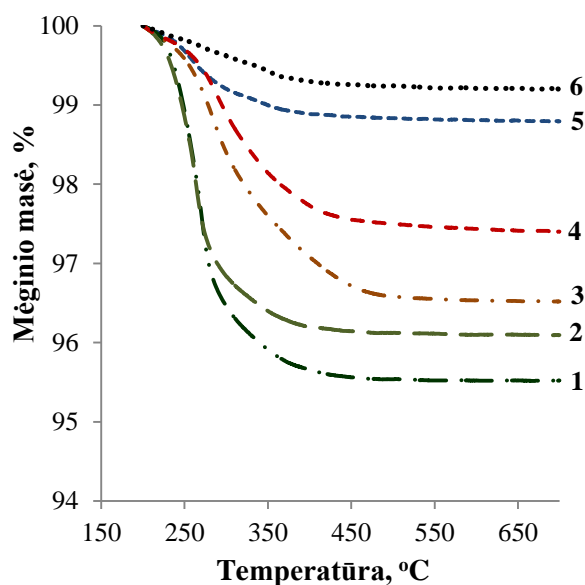
Diblokinių kopolimerų pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA), kurių krūvio tankis (sudėtis, METAC mol %) panašus (51–66 mol %), sorbcija priklauso tik nuo PEO šoninės grandinės ilgio. Adsorbuotų diblokinių kopolimerų kiekiai ir kiekiai, perskaičiuoti titano dioksido nanodalelių paviršiaus plotui (mg/m<sup>2</sup>), pateikti 3.6 lentelėje.

3.6 lentelė. Diblokinių kopolimerų pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) adsorbcijos ant TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršiaus rezultatai

Polimeras	METAC, mol %	Adsorbuotas kiekis	
		mg/g	mg/m <sup>2</sup>
pMETAC- <i>b</i> -p(PEO <sub>5</sub> MEMA)	51	34,9	0,71
pMETAC- <i>b</i> -p(PEO <sub>9</sub> MEMA)	56	37,4	0,76
pMETAC- <i>b</i> -p(PEO <sub>19</sub> MEMA)	65	55,5	1,13
pMETAC- <i>b</i> -p(PEO <sub>43</sub> MEMA)	66	67,4	1,38

Analizuojant statistinių kopolimerų su vienodo ilgio PEO šoninėmis grandinėmis rezultatus matyti, kad sorbcija priklauso nuo kopolimerų krūvio tankio. TiO<sub>2</sub> nanodalelių, stabilizuotų naudojant statistinius kopolimerus su santykinai ilgomis PEO šoninėmis grandinėmis (x = 19), TGA kreivės pateiktos 3.19 paveiksle.

Titano dioksido nanodalelės buvo padengiamos statistiniais kopolimerais p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC), turinčiais skirtingo ilgio PEO šonines grandines (x = 5, 9, 19, 43). Naudoti polimerai turėjo skirtingą krūvio tankį (METAC monomerinių grandžių dalis kopolimere, mol %), kuris kito nuo 0 (neutralus šepetinis p(PEO<sub>19</sub>MEMA) iki 100 mol % (katijoninis linijinis pMETAC). Adsorbuoto kopolimero kiekis, gautas iš TGA duomenų, buvo perskaičiuotas titano dioksido nanodalelių paviršiaus plotui (mg/m<sup>2</sup>); rezultatai pateikti 3.20 pav. ir 3.7 lentelėje.



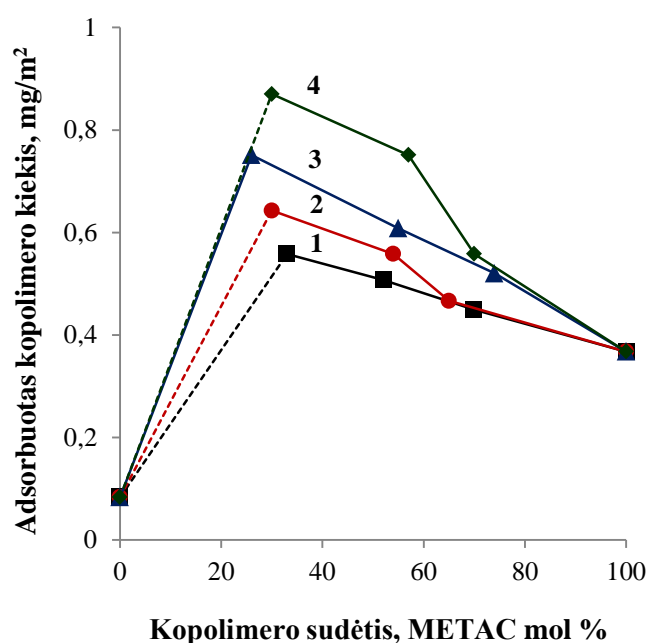
3.19 pav. TiO<sub>2</sub> nanodalelių, padengtų sorbuotu statistinių katijoninių kopolimerų p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC) sluoksniu, TGA kreivės. Kopolimerų sudėtis, METAC mol %: 30 (1), 57 (2), 70 (3), 100 (4), 0 mol % (5); nanodalelės be polimero (6).

3.7 lentelė. Maksimalus statistinių katijoninių šepetinių kopolimerų, adsorbuotų ant TiO<sub>2</sub> nanodalelių, kiekis

Kopolimero sud. (METAC mol %)	p(PEO <sub>x</sub> MEMA-METAC)							
	x = 5		x = 9		x = 19		x = 43	
	mg/g	mg/m <sup>2</sup>	mg/g	mg/m <sup>2</sup>	mg/g	mg/m <sup>2</sup>	mg/g	mg/m <sup>2</sup>
0	-	-	-	-	4,10	0,08	-	-
29-33	27,4	0,56	31,5	0,64	36,8	0,75	42,6	0,87
52-57	24,9	0,51	27,4	0,56	29,8	0,61	36,8	0,75
65-70	22,0	0,45	22,9	0,47	25,5	0,52	27,4	0,56
100	18,0	0,37	18,0	0,37	18,0	0,37	18,0	0,37

3.20 pav. esančios kreivės rodo, kaip maksimalus adsorbuoto kopolimero kiekis priklauso nuo statistinių kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) krūvio tankio, esant skirtingiems PEO šoninių grandinių ilgiams. Matyti, kad didžiausia adsorbcija pasižymi kopolimerai, kurių krūvio tankis

yra 29–33 mol %. Didėjant katijoninių kopolimerų krūvio tankiui, adsorbuotas kopolimerų kiekis mažėja. Tai susiję su tuo, kad, mažėjant PEO grandinių tankiui, mažėja ir makromolekulių molekulinė masė. Gauti rezultatai gerai koreliuoja su katijoninių šepetinių kopolimerų adsorbpcija ant plokščių silicio dioksido ir žėručio paviršių<sup>125,266</sup>: maksimalus adsorbuotas tokių kopolimerų kiekis buvo atitinkamai lygūs 2,1 ir 1,6 mg/m<sup>2</sup>. Be to, adsorbuoto kopolimero kiekis tiesiogiai susijęs su PEO šoninės grandinės ilgiu: kuo ilgesnė šoninė grandinė, tuo daugiau kopolimero adsorbuojasi. Neutralių šepetinių polimerų p(PEO<sub>19</sub>MEMA) adsorbpcija ant titano dioksido dalelių paviršiaus yra labai maža (0,08 mg/m<sup>2</sup>).



3.20 pav. Kopolimerų sudėties (krūvio tankio) įtaka p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) adsorbpcijai ant TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršiaus. PEO grandinės ilgis: x = 5 (1); 9 (2); 19 (3), ir 43 (4). Brūkšninės linijos rodo apytiksles mažą krūvio tankį turinčių kopolimerų adsorbpcijos vertes.

Labai maža neutralių šepetinių kopolimerų p(PEO<sub>19</sub>MEMA) adsorbpcija leidžia daryti išvadą, kad vandeniliniai ryšiai tarp TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršiuje esančių hidroksigrupių ir PEO šoninių grandinių yra silpni. Taigi, efektyvi katijoninių statistinių p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) ir diblokinių pMETAC-*b*-

p(PEO<sub>x</sub>MEMA) kopolimerų adsorbicija vyksta iš esmės tik dėl elektrostatinės sąveikos. Reikia atkreipti dėmesį, kad, esant didelėms pH vertėms (nanodalelių dispersijų pH 10), teigiamą krūvį gali turėti tik ketvirtines amonio grupes turintys polimerai.

Polimerų sorbcijos ant priešingą krūvį turinčių paviršių mastą galima įvertinti ir matuojant vandeninių TiO<sub>2</sub> nanodalelių zeta potencialo kitimą, titruojant polimerų tirpalais.

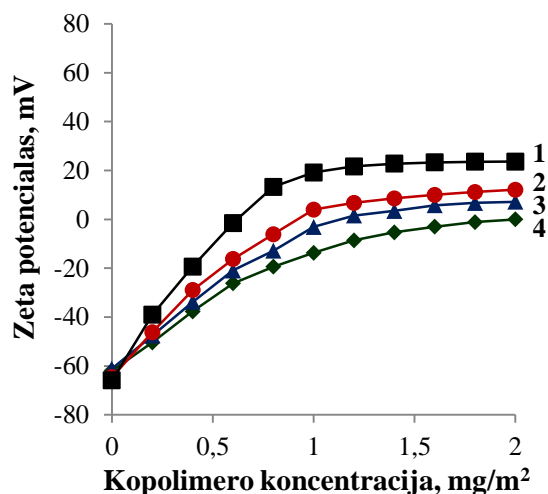
### 3.2.2.2. TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršinio potencialo tyrimai

Disperguotų TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršiaus krūvis kinta priklausomai nuo dispersijų pH ir šarminėje terpėje (pH 10) yra neigiamas, zeta potencialo vertė tokioje terpėje yra -60 mV (3.17 pav.). Katijoniniai polimerai pMETAC, p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) ir pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA), savo grandyse turintys ketvirtinių amonio grupių, turi pastovų teigiamą krūvį, nepriklausomai nuo pH<sup>5</sup>. Vykstant katijoninių polimerų sorbcijai ant priešingą krūvį turinčių TiO<sub>2</sub> nanodalelių, pastarųjų paviršiaus krūvis kinta. Paviršinio krūvio kitimas, priklausomai nuo dispersijose esančio katijoninių polimerų kiekio, gali būti įvertintas matuojant dispersijose esančių nanodalelių zeta potencialą.

TiO<sub>2</sub> nanodalelių zeta potencialo tyrimai buvo atlikti, dispersijas titruojant stabilizacijai naudotų (ko)polimerų tirpalais (3.4 ir 3.5 lentelės). Pirmiausia buvo tirti diblokiniai kopolimerai, nes jie geriausiai sorbuojasi (3.6 lentelė). Zeta potencialo priklausomybės nuo diblokinių kopolimerų pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) kiekio pateiktos 3.21 pav. Kadangi visų diblokinių kopolimerų krūvio tankis panašus (3.4 lentelė), tai zeta potencialo skirtumai priklauso tik nuo sterinio efekto, susijusio su PEO šoninių grandinių ilgiu.

TiO<sub>2</sub> nanodalelių zeta potencialo vertės, titruojant diblokinių katijoninių kopolimerų tirpalais ženkliai didėja, kol kopolimerų koncentracija dispersijose pasiekia 1–1,2 mg/m<sup>2</sup>; vėliau nanodalelių zeta potencialo vertės kinta mažai ir pasiekia maksimalias vertes. Naudojant diblokinius šepetinius kopolimerus, kurių PEO šoninės grandinės ilgis  $x = 43, 19, 9$  ir  $5$ , pasiekiamos tokios maksimalios nanodalelių zeta potencialo vertės:  $0, 7, 12$  ir  $23$  mV. Neutralios

ar teigiamos zeta potencialo vertės reiškia, kad  $\text{TiO}_2$  nanodalelių neigiamas paviršinis krūvis yra pilnai kompensuotas. Naudojant diblokinius šepetinius kopolimerus su neilgomis PEO šoninėmis grandinėmis ( $x = 5, 9$  ir  $19$ ), stebima krūvio inversija, atsirandanti dėl perteklinės krūvį turinčių kopolimerų adsorbcijos. Maksimalios zeta potencialo vertės yra atvirkščiai proporcingos naudotų diblokinių šepetinių kopolimerų PEO šoninių grandinių ilgiui.

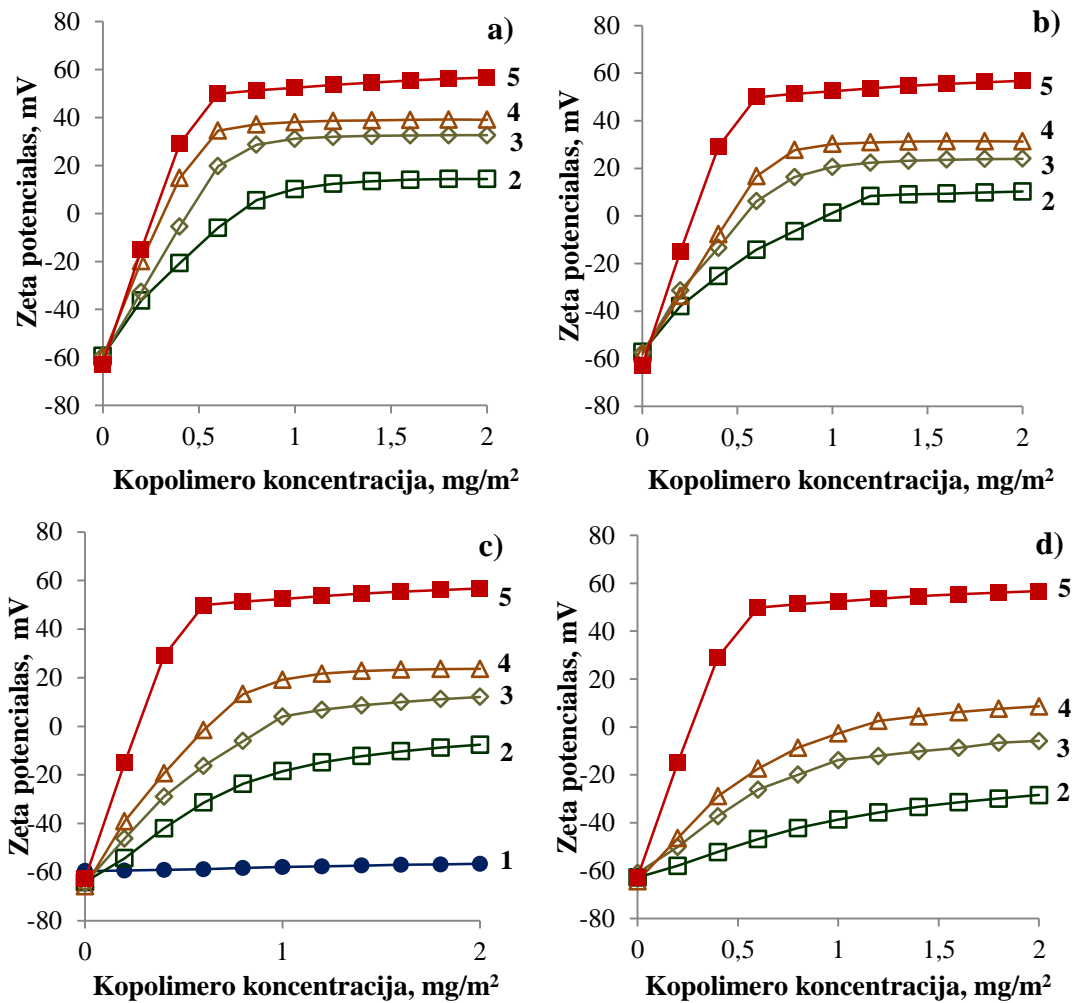


3.21 pav.  $\text{TiO}_2$  nanodalelių zeta potencialo priklausomybė nuo diblokinių kopolimerų  $p\text{METAC-}b\text{-p(PEO}_x\text{MEMA)}$  koncentracijos, išreikštos kaip kopolimero kiekis  $\text{TiO}_2$  nanodalelių paviršiaus plotui. PEO šoninių grandinių ilgis:  $x = 5$  (1),  $x = 9$  (2),  $x = 19$  (3) ir  $x = 43$  (4).

Analogiški tyrimai buvo atlikti, matuojant  $\text{TiO}_2$  nanodalelių zeta potencialo kitimą, nanodalelių dispersijas titruojant statistinių kopolimerų  $p(\text{PEO}_x\text{MEMA-METAC})$  tirpalais (3.22 pav.). Neutralaus polimero  $p(\text{PEO}_{19}\text{MEMA})$  atveju sorbuojasi labai maži šepetinio polimero kiekiai (3.7 lentelė), ir tai neturi įtakos  $\text{TiO}_2$  nanodalelių zeta potencialui (3.22 pav. c), 1 kreivė). Sorbuojantis katijoniniam polimerui  $p\text{METAC}$ , vyksta nanodalelių paviršinio krūvio inversija.  $p\text{METAC}$  koncentracijai tirpale esant apie  $0,3 \text{ mg/m}^2$ ,  $\text{TiO}_2$  nanodalelių krūvis kompensuojamas, ir jų zeta potencialas tampa lygus 0 (3.22 pav.). Panašios tendencijos buvo stebimos ir kitų tyrėjų darbuose, tiriant  $\text{SiO}_2$  submikroninių dalelių stabilizaciją su panašios struktūros katijoniniais kopolimerais<sup>5</sup>.  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijas titruojant su



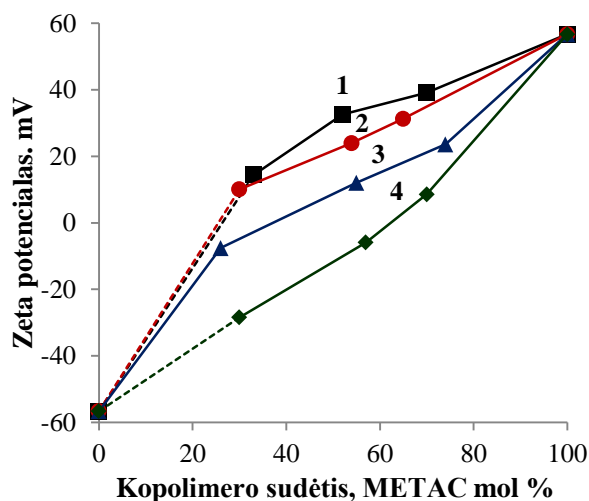
pMETAC tirpalu, zeta potencialas stipriai didėja kol polimero koncentracija pasiekia apie  $0,6 \text{ mg/m}^2$ ; koncentraciją didinant toliau, zeta potencialo vertė beveik nekinta, ji išlieka  $\sim 56\text{--}57 \text{ mV}$ .  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijas titruojant p( $\text{PEO}_5\text{MEMA-METAC}$ ) ir p( $\text{PEO}_9\text{MEMA-METAC}$ ) tirpalais (3.22 pav., a) ir b)), zeta potencialo vertės greitai didėja, kol kopolimero koncentracija pasiekia  $0,6\text{--}0,7 \text{ mg/m}^2$ . Didesnės zeta potencialo vertės pasiekiamos, naudojant kopolimerus, kuriuose krūvio tankis didesnis. Naudojant net ir mažiausio krūvio tankio kopolimerus (30 mol %),  $\text{TiO}_2$  nanodalelių paviršiaus krūvis yra pilnai kompensuotas ir net su paviršiumi, todėl zeta potencialo vertės  $> 0$ . Šiek tiek kitas vaizdas stebimas naudojant statistinius kopolimerus su santykinai ilgomis PEO šoninėmis grandinėmis ( $x = 19, 43$ ) (3.22 pav., c) ir d).  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijas titruojant su p( $\text{PEO}_{19}\text{MEMA-METAC}$ ) tirpalais, kuriuose yra 55 ir 65 mol % METAC grandžių, maksimalios zeta potencialo vertės tampa atitinkamai 12 ir 23 mV. Dispersijas titruojant kopolimerų su mažu krūvio tankiu (29 mol% METAC grandžių) tirpalais, net ir esant dideliai kopolimerų koncentracijai ( $2 \text{ mg/m}^2$ ),  $\text{TiO}_2$  nanodalelių zeta potencialo vertė nepasiekia 0, ji išlieka neigiama ( $-8 \text{ mV}$ ).  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijas titruojant p( $\text{PEO}_{43}\text{MEMA-METAC}$ ) kopolimerų tirpalais, zeta potencialas kinta mažiau, be to, naudojant mažo (30 mol % METAC grandžių) ir vidutinio (57 mol % METAC grandžių) krūvio tankio kopolimerus net maksimalios zeta potencialo vertės išlieka neigiamos. Minimali krūvio inversija stebima tik tada, kai naudojamas didelio krūvio tankio (70 mol % METAC grandžių) ilgiausias PEO šonines grandines turintis kopolimeras. Galima prieiti prie išvados, kad, naudojant mažo krūvio tankio (apie 30 mol % METAC grandžių) statistinius kopolimerus p( $\text{PEO}_x\text{MEMA-METAC}$ ) su ilgomis PEO šoninėmis grandinėmis ( $x = 19, 43$ ), kopolimerų krūvis yra nepakankamas  $\text{TiO}_2$  nanodalelių paviršiaus krūviui kompensuoti.



3.22 pav. TiO<sub>2</sub> nanodalelių zeta potencialo vandeninėse dispersijose (pH 10) priklausomybė nuo statistinių kopolimerų koncentracijos: a) p(PEO<sub>5</sub>MEMA-METAC), b) p(PEO<sub>9</sub>MEMA-METAC), c) p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC), d) p(PEO<sub>43</sub>MEMA-METAC)). Polimerų krūvio tankis (sudėtis, METAC mol%): 0 (1), 29–33 (2), 52–57 (3), 65–70 (4) ir 100 (5).

Zeta potencialo kitimo priklausomybės nuo nanodalelių stabilizavimui naudotų statistinių šepetinių kopolimerų sudėties, esant maksimaliai darbe naudotai jų koncentracijai (2 mg/m<sup>2</sup>), apibendrintos 3.23 paveiksle. Kopolimerai su trumpomis PEO šoninėmis grandinėmis, net ir esant mažiems krūvio tankiams (30–33 mol %), ženkliai keičia neigiamą krūvį turinčių TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršiaus potencialą į teigiamą. Tuo atveju, kai ant dalelių paviršiaus sorbuojasi ilgas PEO šonines grandines (x = 19, 43) turintys kopolimerai, zeta potencialo kitimo greitis nuo polimero koncentracijos yra

pastebimai mažesnis, o pilna  $\text{TiO}_2$  paviršiaus krūvio kompensacija nėra pasiekama. Šis efektas gali atsirasti dėl dviejų priežasčių: 1) katijoninės (krūvį turinčios) grupės, esančios šalia pagrindinės polimero grandinės, gali būti užstotos ilgų PEO grandinių; 2) dėl lėtų ilgų PEO šonines grandines turinčių kopolimerų konformacinių pokyčių adsorbiniame sluoksnyje.



3.23 pav.  $\text{TiO}_2$  nanodalelių zeta potencialo priklausomybė nuo statistinių kopolimerų  $p(\text{PEO}_x\text{MEMA-METAC})$  sudėties (krūvio tankio), esant maksimaliai darbe naudotai kopolimerų koncentracijai ( $2 \text{ mg/m}^2$ ). PEO šoninės grandinės ilgis:  $x = 5$  (1),  $x = 9$  (2),  $x = 22$  (3) ir  $x = 45$  (4).

Iš zeta potencialo matavimų rezultatų matyti, kurie kopolimerai  $\text{TiO}_2$  nanodaleles gali stabilizuoti pagal elektrostatinį, o kurie – pagal sterinį mechanizmą. Iš visų tyrimams naudotų (ko)polimerų reikėtų išskirti linijinį katijoninį polimerą pMETAC, kurio net maži kiekiai keičia  $\text{TiO}_2$  nanodalelių paviršiaus krūvį į teigiamą. Šiuo atveju  $\text{TiO}_2$  nanodalelės dispersijose stabilizuojamos tik pagal elektrostatinį mechanizmą. Mažo krūvio tankio (apie 30 mol % METAC) statistiniai kopolimerai su ilgomis PEO šoninėmis grandinėmis ( $x = 19, 43$ ) krūvio inversijos nesuteikia, todėl nanodaleles dispersijose gali stabilizuoti tik pagal sterinį mechanizmą; šiuo atveju nanodalelės negali sulipti dėl erdvinų trukdžių, kuriuos sukelia ilgos solvatuotos PEO grandinės. Statistiniai kopolimerai, kurie nanodalelėms suteikia krūvio inversiją, nanodaleles gali stabilizuoti kartu veikiant abiemis

mechanizmams – steriniam ir elektrostatiniam (kitaip – elektrosterinės stabilizacijos būdu). Diblokiniai kopolimerai pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) su ilgesnėmis PEO šoninėmis grandinėmis (x = 19, 43) nesuteikia arba suteikia labai mažą krūvio inversiją (maksimalios zeta potencialo vertės yra nuo 0 iki 12 mV); šiuo atveju turėtų dominuoti sterinis TiO<sub>2</sub> nanodalelių stabilizacijos mechanizmas. Trumpiausias PEO grandines turintys diblokiniai šepetiniai kopolimerai pMETAC-*b*-p(PEO<sub>5</sub>MEMA) suteikia labiau išreikštą krūvio inversiją (maksimali zeta potencialo vertė – 23 mV), todėl, naudojant tokius kopolimerus, nanodalelių stabilizacija turėtų vykti pagal abu mechanizmus.

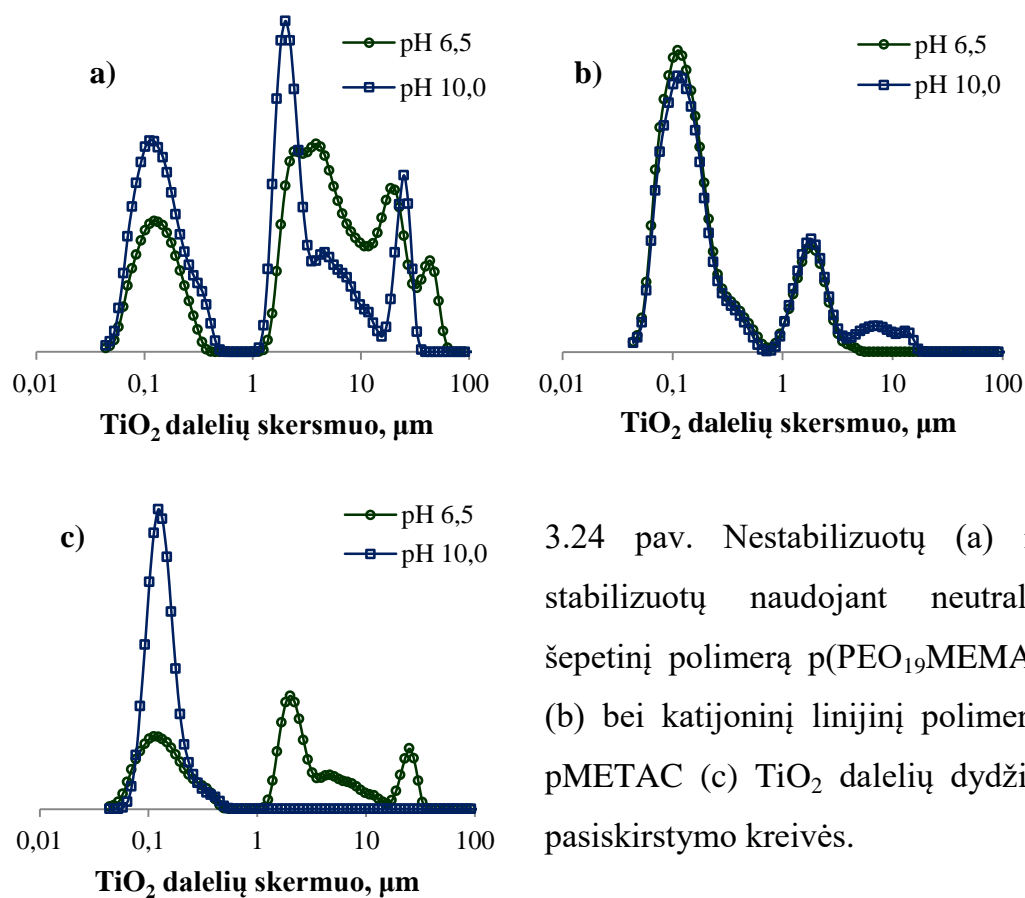
Siekiant išsiaiškinti, kuris stabilizacijos mechanizmas – sterinis, elektrostatinis ar elektrosterinis – yra efektyviausias ir kokios struktūros polimerai tinkamiausi nanodalelių dispersijoms stabilizuoti, buvo atlikti TiO<sub>2</sub> nanodalelių vandeninių dispersijų (pH 10) stabilumo tyrimai lazerinės difrakcijos (LD) ir dinaminės šviesos sklaidos (DLS) metodais.

### **3.2.2.3. Katijoniniais šepetiniais kopolimerais modifikuotų TiO<sub>2</sub> nanodalelių vandeninių dispersijų stabilumo tyrimas**

TiO<sub>2</sub> vandeninių dispersijų stabilumas buvo įvertintas, matuojant dalelių dydžio pasiskirstymą (PSD), naudojant lazerinės difrakcijos (LD) ir dinaminės šviesos sklaidos (DLS) metodus. Lazerinės difrakcijos prietaiso dalelių dydžio nustatymo riba yra > 40 nm, todėl jis duoda mažai informacijos apie nanodaleles, tačiau tinkamas dispersijos stabilumui įvertinti, nes parodo, ar nėra dalelių koaguliacijos<sup>249</sup>. Atskirų TiO<sub>2</sub> nanodalelių dydis vandeninėse dispersijose buvo nustatomas DLS metodu. Nestabilizuotų ir stabilizuotų įvairios struktūros polimerais TiO<sub>2</sub> vandeninių dispersijų PSD tyrimai atlikti, esant dviem skirtingoms pH vertėms: pH 6,5, kai nanodalelės yra izoelektriniame taške ir neturi krūvio, ir pH 10,0, kai nanodalelių paviršiaus krūvis neigiamas (~ -60 mV). Tyrimams naudotos 5 % TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijos, o polimerų koncentracija – 2 mg/m<sup>2</sup>.

Vandeninės nestabilizuotų TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijos yra nestabilios tiek neutralioje (pH 6,5), tiek ir šarminėje (pH 10,0) terpėje (3.24 pav., a)).

Pagal DLVO teoriją, kuri aprašo dalelių traukos ir stūmos jėgas, priklausomai nuo atstumo tarp dalelių<sup>196</sup>, dispersijos yra stabilios, jei dalelių paviršiaus potencialas  $> 25$  mV (tada elektrostatinės stūmos jėgos pakankamai didelės). Deja, dėl labai didelės Hamaker konstantos vertės ( $A = 5,35 \cdot 10^{-20}$  J)<sup>229</sup> ši teorija netinka  $\text{TiO}_2$  nanodalelėms, kadangi jos aglomeruojasi net esant dideliame paviršiaus potencialui<sup>196</sup>. Atliekant matavimus stebima didelių (nuo 1 iki 100  $\mu\text{m}$ ) dalelių sedimentacija (3.24 pav., a)).



3.24 pav. Nestabilizuotų (a) ir stabilizuotų naudojant neutralų šepetinį polimerą p(PEO<sub>19</sub>MEMA) (b) bei katijoninį linijinį polimerą pMETAC (c)  $\text{TiO}_2$  dalelių dydžio pasiskirstymo kreivės.

Dispersijoms stabilizuoti naudojant neutralų šepetinį polimerą p(PEO<sub>19</sub>MEMA), efektas gaunamas, tačiau jis yra nedidelis. Ir neutralioje, ir šarminėje terpėje dalelės linkę agreguotis, tik susidarę nanodalelių aglomeratai yra mažesni (10–20  $\mu\text{m}$ ) ir jų yra mažiau (3.24 pav., b)). Mažą poveikį galima paaikškinti tuo, kad sorbuojasi mažas p(PEO<sub>19</sub>MEMA) kiekis (0,08 mg/m<sup>2</sup>), kuris nekeičia nanodalelių zeta potencialo. Dispersijoms stabilizuoti naudojant linijinius polielektrolitus pMETAC, dalelių dydžio pasiskirstymo kreivės (PSD) priklauso nuo terpės pH. Neutralioje terpėje (pH 6,5) dispersijos yra

nestabilios. Šiomis sąlygomis TiO<sub>2</sub> neturi krūvio (yra izoelektriniame taške), todėl pMETAC sorbcija ant nanodalelių paviršiaus dėl elektrostatiinių sąveikų nevyksta (3.24 pav., c)). pMETAC stabilizuotų dispersijų PSD kreivės yra panašios į nestabilizuotų dispersijų kreives, susidaro didelių matmenų (nuo 1 iki 50 μm) aglomeratai. Šarminėje terpėje (pH 10), kur TiO<sub>2</sub> nanodalelės turi neigiamą paviršinių krūvį (-60 mV), dėl elektrostatiinių sąveikų vyksta teigiamą krūvį turinčio pMETAC sorbcija, ir dėl krūvio inversijos nanodalelės įgyja teigiamą krūvį (56–57 mV). Stipriai išreikštas teigiamas krūvis neleidžia nanodalelėms agreguotis, todėl dispersija yra stabili, stebimas monomodalinis dalelių pasiskirstymas, o jų dydis yra apie 0,1 μm (3.24 pav., c)).

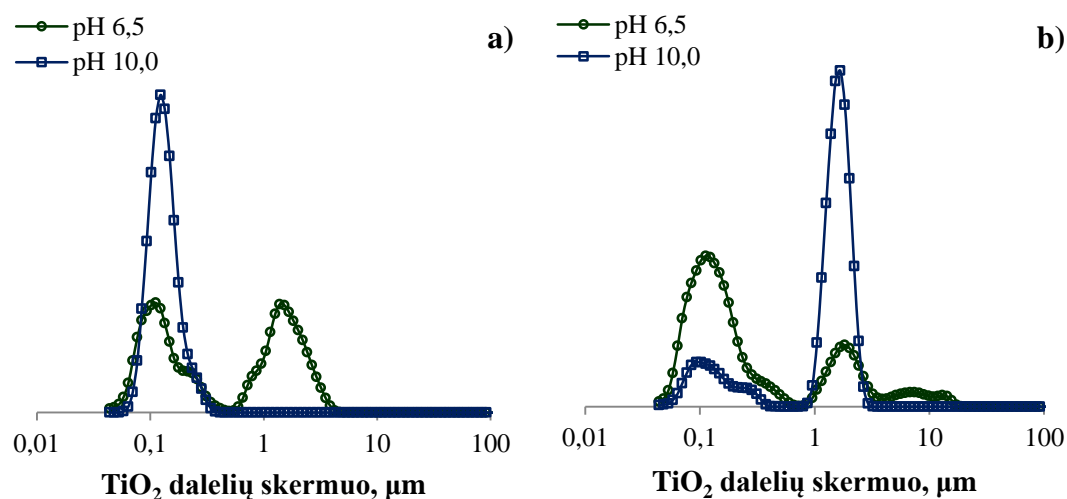
Siekiant ištirti statistinių katijoninių šepetinių kopolimerų p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC) ir diblokinių katijoninių šepetinių kopolimerų pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) tinkamumą TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijoms stabilizuoti, buvo pasirinkti panašių rodiklių (3.8 lentelė), vienodas PEO šonines grandines (x = 19) turintys polielektrolitai (3.25 pav.).

3.8 lentelė. TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų stabilizavimui naudotų statistinio ir diblokinių šepetinių katijoninių kopolimerų rodikliai

<b>Polimeras</b>	<b>Statistinis p(PEO<sub>19</sub>MEMA- METAC)</b>	<b>Diblokinis pMETAC-<i>b</i>- p(PEO<sub>19</sub>MEMA)</b>
Krūvio tankis, METAC mol %	55	65
Adsorbuotas kiekis, mg/m <sup>2</sup>	0,61	1,13
Zeta potencialas, mV	12	7

Neutralioje terpėje (pH 6,5) TiO<sub>2</sub> nanodalelės neturi krūvio, todėl katijoniniai kopolimerai neturi galimybės sorbuotis elektrostatiškai. Tačiau šie kopolimerai, panašiai kaip neutralus šepetinis polimeras p(PEO<sub>19</sub>MEMA), sorbuojasi (tik mažesniu mastu) dėl vandenilinių ryšių tarp hidroksigrupių nanodalelių paviršiuje ir eterinio deguonies PEO grandinėje. Dėl to atsiranda tam tikri dispersijų stabilizacijos požymiai (3.25 pav.), būtent, susidaro mažesnių matmenų aglomeratai (1–20 μm). Esminių skirtumų tarp statistinių ir diblokinių kopolimerų, stabilizuojant TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijas neutralioje

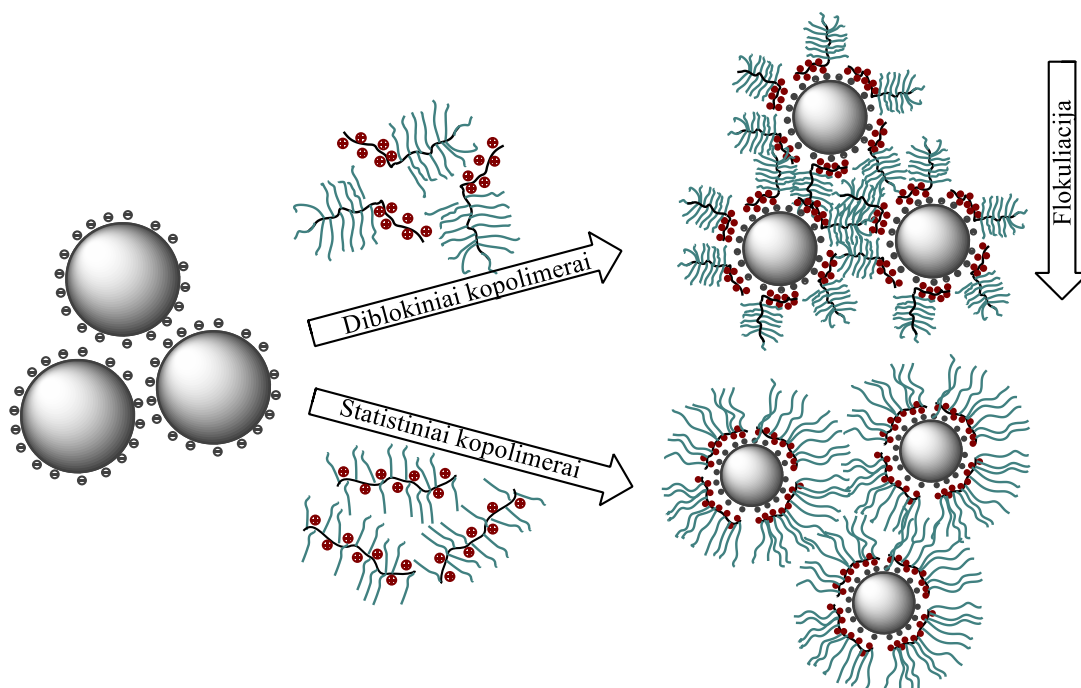
terpėje, nepastebėta. Šarminėje terpėje (pH 10), kur  $\text{TiO}_2$  nanodalelės turi neigiamą paviršinį krūvį, statistinių ir diblokinių katijoninių šepetinių kopolimerų poveikis iš esmės skiriasi. Statistiniai kopolimerai puikiai stabilizuoja  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijas: dalelių pasiskirstymas monomodalinis, vidutinis dalelių skersmuo yra apie  $0,1 \mu\text{m}$ , agregatų nėra (3.25 pav., a)). Naudojant diblokinius kopolimerus, gaunamas priešingas efektas:  $0,1 \mu\text{m}$  skersmens dalelių lieka mažai, tačiau susidaro daug aglomeratų, kurių dalelių dydžio pasiskirstymas siauras, o skersmuo apie  $2 \mu\text{m}$  (3.25 pav., b)). Taigi, ant nanodalelių paviršiaus adsorbuoti diblokiniai kopolimerai veikia kaip flokulantai.



3.25 pav.  $\text{TiO}_2$  dalelių, stabilizuotų naudojant statistinius katijoninius šepetinius kopolimerus  $p(\text{PEO}_{19}\text{MEMA-METAC})$  (a) ir diblokinius katijoninius šepetinius kopolimerus  $p\text{METAC-}b\text{-}p(\text{PEO}_{19}\text{MEMA})$  (b), dydžio pasiskirstymo kreivės.

Skirtingas statistinių ir diblokinių katijoninių šepetinių kopolimerų poveikis, stabilizuojant  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijas gali būti paaiškintas, nagrinėjant abiejų tipų kopolimerų sorbcijos ypatybes ir žinant stabilizacijos bei flokuliacijos mechanizmus (3.26 pav.). Krūvį turinčios amonio grupės yra statistiniuose kopolimeruose yra arti pagrindinės grandinės, todėl dėl elektrostatiškų sąveikų pagrindinė tokių kopolimerų grandinė „atsigula“ ant nanodalelių paviršiaus, o lanksčios solvatuotos PEO šoninės grandinės

išsitiesia į vandeninę terpę (yra beveik statmenos nanodalelių paviršiui), tokiu būdu aplink nanodaleles sukurdamos sterini barjerą. Dėl sterinių trukdžių tokios nanodalelės negali agreguotis, taigi, dispersija yra steriškai stabilizuota. Diblokinių katijoninių kopolimerų krūvis yra tik viename bloke (pMETAC), būtent šis blokas sorbuojasi ant neigiamą krūvį turinčio nanodalelių paviršiaus. Antrasis p(PEO<sub>x</sub>MEMA) blokas yra šepetinis. Būdamas solvatuotas, jis yra išsitiesęs į tirpalą, jo pagrindinė grandinė yra statmena ar tam tikru kampu paviršiui<sup>133</sup>, o šoninės PEO grandinės sudaro tankų beveik lygiagretų paviršiui sluoksnį. Dėl didelio PEO grandinių tankio šepetinis blokas yra standus. Suartėjus kelioms (ar kelioms dešimtims) diblokinais šepetiniais kopolimerais dekoruotoms nanodalelėms, jų šepetiniai blokai persipina ir dėl didelio PEO grandinių tankio negali „atsipinti“. Taigi, nanodalelių paviršiuje esančios diblokinių kopolimerų makromolekulės jas suriša, todėl pasireiškia flokuliacinis efektas. Tokie patys ar beveik identiški rezultatai buvo gauti, naudojant ir kito ilgio PEO šonines grandines turinčius diblokinius kopolimerus, ir visais atvejais TiO<sub>2</sub> dispersijos buvo flokuluojamos.



3.26 pav. TiO<sub>2</sub> nanodalelių dekoravimo, naudojant statistinius ir diblokinius kopolimerus šarminėje vandeninėje dispersijoje (pH 10,0), iliustracija.

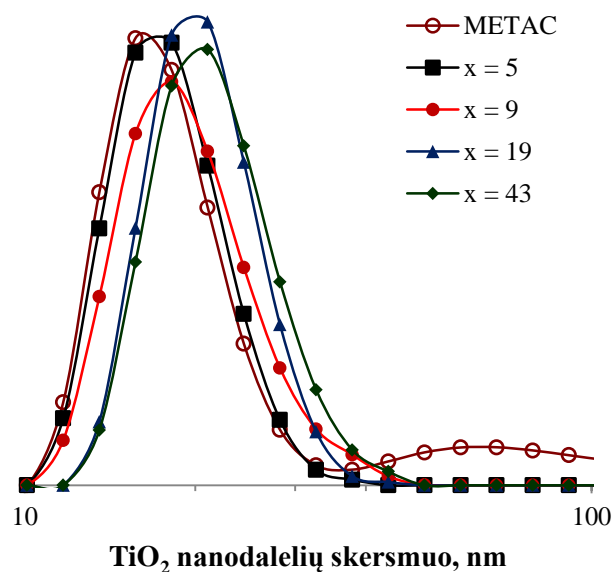


Tyrimams naudojant statistinius šepetinius kopolimerus p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC), nepriklausomai nuo PEO grandinės ilgio ir krūvio tankio, dalelių dydžio pasiskirstymas buvo monomodalinis, dalelių skersmuo ~ 0,1 μm, nebuvo jokių agregacijos požymių. Taigi, statistiniai katijoniniai šepetiniai kopolimerai yra geri TiO<sub>2</sub> nanodalelių vandeninių dispersijų šarminėje terpėje (pH 10,0) stabilizatoriai.

Akivaizdu, kad LD metodas nėra tinkamas stabilizuotų nanodalelių dispersijoms tirti, kadangi prietaiso skiriamoji geba yra 40 nm, o nanodalelių matmenys mažesni. Stabilizuotos TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijos, kurioms buvo būdingas monomodalinis dalelių dydžio pasiskirstymas (skersmuo ~ 0,1 μm), buvo tiriamos dinaminės šviesos sklaidos (DLS) metodu. TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų, stabilizuotų naudojant pMETAC ir statistinius katijoninius šepetinius kopolimerus p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC), DLS metodu nustatytos dalelių dydžio pasiskirstymo kreivės pateiktos 3.27 paveiksle. DLS matavimai parodė, kad TiO<sub>2</sub> nanodalelių, stabilizuotų pMETAC, vidutinis dydis yra apie 18 nm; šioje dispersijoje yra ir aglomeratų, kurių dydis – iki 200 nm. Dispersijos, stabilizuotos naudojant statistinius katijoninius kopolimerus, charakterizuojamos monomodaliniu dalelių dydžių pasiskirstymu, o vidutinis nanodalelių skersmuo yra nuo 18 iki 22 nm. Nanodalelių skersmuo nežymiai didėja, stabilizacijai naudojant ilgesnes PEO šonines grandines turinčius šepetinius kopolimerus. Kuo ilgesnė PEO grandinė, tuo storesnis sorbuoto kopolimero sluoksnis dengia nanodalelę, ir tuo jos skersmuo didesnis. Šie rezultatai gerai koreliuoja su publikuotais duomenimis: cilindrinio šepetinio polimero p(PEO<sub>45</sub>MEMA) skersmuo, nustatytas mažo kampo rentgeno spinduliuotės sklaidos (SAXS)<sup>66,67</sup> bei mažo kampo neutronų sklaidos (SANS)<sup>63</sup> metodais, yra 32,5 Å. Reikia pastebėti, kad DLS nustatytos dalelių dydžio vertės, stabilizavimui naudojant statistinius šepetinius kopolimerus, priklauso tik nuo PEO šoninės grandinės ilgio, o tai yra susiję su savita tokios architektūros polimerų sorbcija ant paviršiaus (3.26 pav.). Taigi, TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijos, stabilizuotos naudojant statistinius katijoninius šepetinius kopolimerus p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC), nepriklausomai nuo PEO

grandinės ilgio ir krūvio tankio, yra stabilios ir nerodo jokių aglomeracijos požymių net po 48 valandų.

Apibendrinus gautus rezultatus galima teigti, kad praskiestas (5 %) vandenines  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijas šarminėje terpėje (pH 10,0) geriausiai stabilizuoja statistiniai katijoniniai kopolimerai, kurie gali elektrostatiškai sorbuotis ant priešingą krūvį turinčių dalelių paviršiaus, suteikdami sterinį barjerą dalelių suartėjimui ir aglomeracijai.



3.27 pav.  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų, stabilizuotų naudojant pMETAC ir statistinius katijoninius šepetinius kopolimerus p(PEO<sub>x</sub>MEMA-METAC), DLS dalelių dydžio vandeninėse šarminėse dispersijose (pH 10,0) pasiskirstymo kreivės.

### 3.2.3. Katijoniniais šepetiniais kopolimerais stabilizuotų $\text{TiO}_2$ nanodalelių vandeninių dispersijų reologijos tyrimai

Mineralinių dispersijų reologija labai priklauso nuo dispersijų savybių, parodo dalelių tarpusavio sąveikos ar aglomeracijos lygį ir gali būti naudojama kaip dispersijų kokybės matas. Dispersijų reologiniai rodikliai (šlyties įtempis, šlyties greitis, dinaminė klampa) labai priklauso nuo dalelių dydžio ir jų pasiskirstymo. Dalelių koncentracija ir pH yra du pagrindiniai reologinius mineralinių dispersijų parametrus lemiantys veiksniai<sup>267,268</sup>. Didėjant dispersijų

koncentracijai, reologinės dispersijų savybės gali pasikeisti, pvz., gali smarkiai padidėti dispersijų klamos priklausomybė nuo veikiančios jėgos. Kai dalelės dispersijoje yra izoelektriniame taške (IET) ir neturi krūvio, vyksta dalelių flokuliacija, todėl dispersijos klampa yra didžiausia<sup>269</sup>.

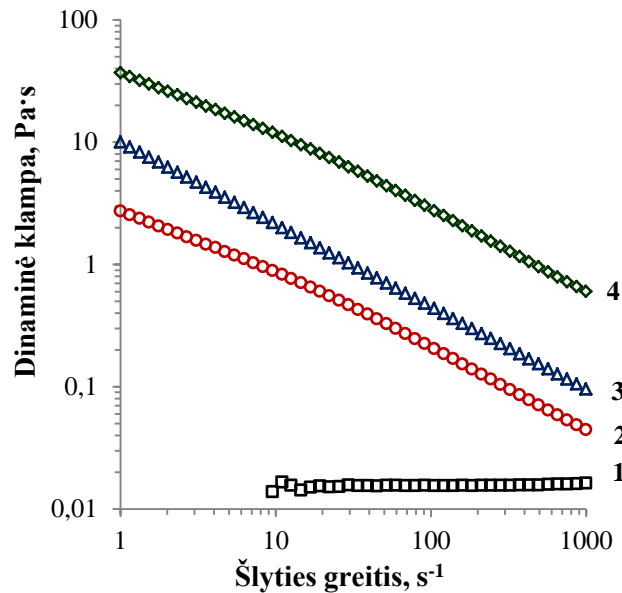
Buvo ištirtos koncentruotų TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų, modifikuotų įvairios struktūros katijoniniais ir šepetininiais kopolimerais, reologinės savybės, matuojant dispersijų dinaminę klampą, esant pastoviam arba kintančiam šlyties greičiui. Reologiniai TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų, modifikuotų diblokjiniais pMETAC-*b*-p(PEO<sub>x</sub>MEMA) kopolimerais, tyrimai vykdomi nebuvo, kadangi tokio tipo kopolimerai dispersijų nestabilizavo, o veikė kaip nanodalelių flokuliantai.

### 3.2.3.1. TiO<sub>2</sub> nanodalelių vandeninių šarminių dispersijų reologija

TiO<sub>2</sub> nanodalelės vandeninėje dispersijoje šarminėje terpėje (pH 10) turi neigiamą krūvį turintį paviršių, jo zeta potencialas ~ -60 mV (3.15 pav.). Įprasta, kad mineralinės dispersijos su absoliučia zeta potencialo verte  $> |25|$  mV yra stabilios<sup>196</sup>, tačiau tai negalioja TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijoms. Dėl didelio paviršiaus ploto (49 m<sup>2</sup>/g) ir stiprių tarpusavio sąveikų (didelė Hamaker konstantos vertė,  $A = 5,35 \cdot 10^{-20}$  J)<sup>229</sup> TiO<sub>2</sub> nanodalelės yra linkę aglomeruoti. Nustatyta (3.24 pav., a), kad net praskiestos (5 %) TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijos yra nestabilios, nanodalelės aglomeruoja ir sėda.

TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų šarminėje terpėje klampa stipriai priklauso nuo dalelių koncentracijos (3.28 pav.). Praskiestoms dispersijoms (5 %) būdingas niutoninis skysčių tėkmės pobūdis visame naudotame šlyties greičio intervale ( $\dot{\gamma} = 10\text{--}1000$  s<sup>-1</sup>). Tai gerai koreliuoja su literatūroje aprašytais praskiestų dispersijų tyrimų rezultatais<sup>216,237,252</sup>. Esant didesnėms nanodalelių koncentracijoms (15–25 %), atsiranda pseudoplastiškumas (struktūrinė klampa), kai, didėjant šlyties greičiui, klampa mažėja. Kai šlyties greitis mažas, dispersijos yra labai klampios; akivaizdu, kad didelę klampą lemia nanodalelių aglomeracija, iššaukta intensyvios dalelių tarpusavio sąveikos. Kai šlyties greitis padidėja, įtempio jėga aglomeratus daugiau ar mažiau ardo, ir

dispersijų klampa sumažėja. Šlyties greičiui padidėjus nuo 1 iki 1000 s<sup>-1</sup>, TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų, kurių koncentracija yra 15 arba 25 %, klampa sumažėjo apie 100 kartų (3.28 pav.).



3.28 pav. TiO<sub>2</sub> nanodalelių vandeninių dispersijų (pH 10) dinaminės klamos priklausomybė nuo šlyties greičio, esant skirtingai dalelių koncentracijai: 5 % (1), 15 % (2), 20 % (3), ir 25 % (4).

TiO<sub>2</sub> nanodalelių vandeninių šarminių (pH 10) dispersijų reologija gali būti vertinama, naudojant trijų parametrų *Herschel–Bulkley* reologijos modelį<sup>270</sup>:

$$\tau \approx \tau_b + K\dot{\gamma}^n,$$

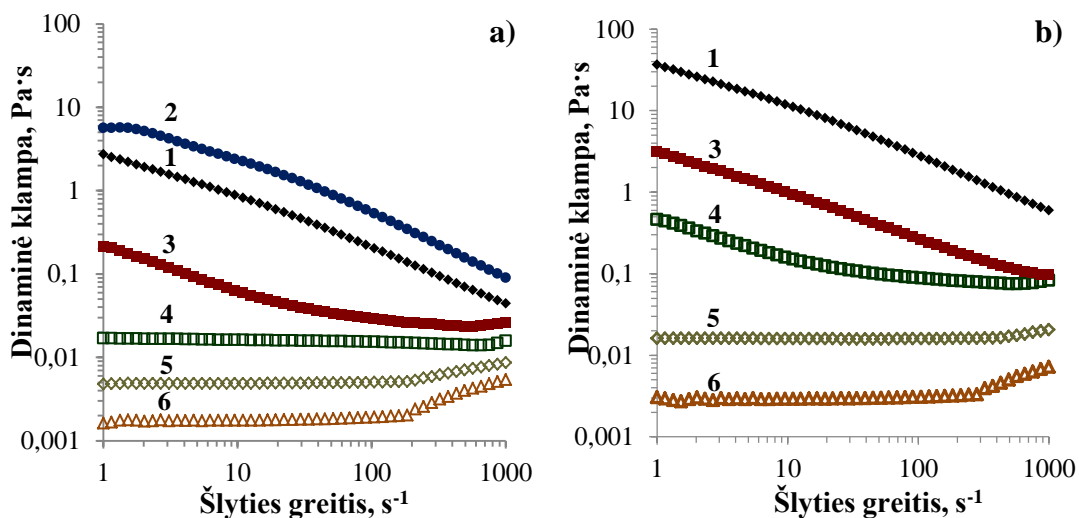
čia  $\tau$  yra šlyties įtempis,  $\tau_b$  – absoliuti klampa,  $\dot{\gamma}$  – šlyties greitis,  $K$  ir  $n$  yra konstantos, vadinamos atitinkamai dispersijų konsistencijos ir tėkmės rodikliais.

Kai dispersijų koncentracija didelė (15–25 %), tėkmės rodiklis  $n < 1$ , todėl dispersijos pasižymi pseudoplastinėmis savybėmis. Praskiestų dispersijų (5 %) tėkmės rodiklis lygus 1, todėl modelis tampa paprastesniu, ir dispersijos teka kaip Niutoniniai skysčiai.

### 3.2.3.2. $\text{TiO}_2$ nanodalelių vandeninių šarminių dispersijų, stabilizuotų pMETAC ir statistiniais kopolimerais p( $\text{PEO}_x\text{MEMA-METAC}$ ), reologija

$\text{TiO}_2$  nanodalelės turi stiprią tendenciją aglomeruotis, todėl koncentruotos nanodalelių dispersijos turi būti stabilizuojamos, naudojant specialius priedus. Dispersijų stabilizacijos tyrimai, atlikti šiame darbe, parodė, kad efektyviausi dispersijų stabilizatoriai yra statistiniai katijoniniai kopolimerai p( $\text{PEO}_x\text{MEMA-METAC}$ ). Siekiant išsiaiškinti, kaip šie stabilizatoriai keičia reologines dispersijų savybes, buvo atlikti reologiniai dispersijų, stabilizuotų kopolimerais, turinčiais gana ilgas ( $x = 19$ ) PEO šonines grandines, tyrimai.

$\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų, stabilizuotų įvairios sudėties p( $\text{PEO}_{19}\text{MEMA-METAC}$ ) kopolimerais, klamos priklausomybė nuo šlyties greičio, esant 15 ir 25 % nanodalelių koncentracijai, pateikta 3.29 paveiksle.



3.29 pav.  $\text{TiO}_2$  nanodalelių vandeninių šarminių (pH 10) 15 % (a) ir 25 % (b) dispersijų klamos priklausomybė nuo šlyties greičio nenaudojant stabilizatorių (1), kaip stabilizatorių (koncentracija  $2 \text{ mg/m}^2$ ) naudojant p( $\text{PEO}_{19}\text{MEMA}$ ) (2), pMETAC (3) ir statistinius kopolimerus p( $\text{PEO}_{19}\text{MEMA-METAC}$ ), kuriuose METAC grandžių yra 29 mol % (4), 55 mol % (5) ir 69 mol % (6).

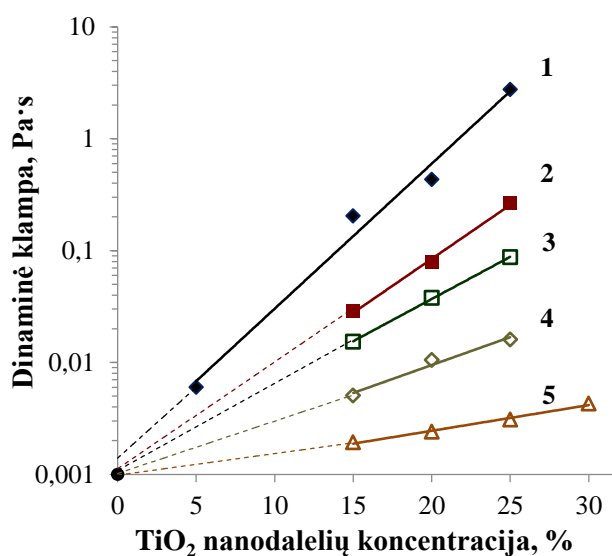
Didžiausia klampa būdinga  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijoms, kurios gautos nenaudojant stabilizatorių arba stabilizatoriumi naudojant neutralų šepetinį polimerą  $\text{p}(\text{PEO}_{19}\text{MEMA})$  (3.29 pav.). Stabilizatoriumi naudojant  $\text{p}(\text{PEO}_{19}\text{MEMA})$ , 15 % dispersijos klampa buvo net didesnė, nei nestabilizuotos dispersijos, o 25 % koncentracijos dispersijos klamos išmatuoti nepavyko, nes dispersija tapo netaki, virto pasta. Tai rodo, kad polimeras, kuris silpnai sorbuojasi ant nanodalelių paviršiaus, veikia kaip flokuliantas. Tiek nestabilizuotai, tiek stabilizuotai, naudojant  $\text{p}(\text{PEO}_{19}\text{MEMA})$ , 15 % koncentracijos  $\text{TiO}_2$  dalelių dispersijoms būdingas struktūrinės klamos efektas – jų klampa mažėja didėjant šlyties greičiui (3.29 pav., a)). Didelė klampa ir struktūrinės klamos efektas yra susiję atitinkamai su nanodalelių aglomeracija ir tų aglomeratų skilimu į mažesnes daleles, kai šlyties greitis didėja<sup>271</sup>. Į  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersiją pridėjus katijoninio polimero  $\text{pMETAC}$ , jos klampa pastebimai sumažėja (maždaug per vieną eilę). Koncentruotai (25 %) dispersijai, stabilizuotai, naudojant  $\text{pMETAC}$  (3.29 pav., b)), būdingas tipinis struktūrinės klamos efektas. Analogiškai stabilizavus mažesnės koncentracijos (15 %) dispersiją, struktūrinė klampa pasireiškia tik esant mažam šlyties greičiui (iki  $200 \text{ s}^{-1}$ ); šlyties greičiui toliau didėjant, dispersijos tėkmės pobūdis tampa Niutoniniu (3.29 pav., a)). Katijoninis polimeras  $\text{pMETAC}$  sorbuojasi ant  $\text{TiO}_2$  nanodalelių paviršiaus, sudarydamas sluoksnius, kurie padidina atostūmį tarp dalelių ir sumažina aglomeratų susidarymo galimybę. Tėkmės pobūdis rodo, kad, stabilizatoriumi naudojant  $\text{pMETAC}$ , aglomeracija nėra pilnai panaikinama, bet aglomeratai yra mažesni arba jų yra mažiau. Mažesnės koncentracijos (15 %) dispersijose, pasiekus tam tikrą šlyties greitį ( $200 \text{ s}^{-1}$ ), aglomeratai yra pilnai suardomi. Galima prieiti prie išvados, kad  $\text{pMETAC}$  pilnai neapsaugo  $\text{TiO}_2$  nanodalelių nuo aglomeracijos šarminėje terpėje, tačiau ją ženkliai sumažina.

$\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijos, stabilizuotos, naudojant katijoninius statistinius kopolimerus  $\text{p}(\text{PEO}_{19}\text{MEMA-METAC})$ , buvo labai skystos. Dispersijų klampa priklausė nuo naudotų kopolimerų krūvio tankio, o mažiausia klampa ( $\sim 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) pasižymėjo dispersijos, stabilizuotos didelį

krūvio tankį (69 mol % METAC grandžių) turinčiais polielektrolitais (3.29 pav.). Stabilizatoriais naudojant didelį krūvio tankį turinčius kopolimerus, šarminių dispersijų klampa yra apie 100 kartų mažesnė, nei naudojant katijoninį polimerą pMETAC, ir apie 1000 kartų mažesnė, lyginant su analogiška dispersija be stabilizatorių. Klamos sumažėjimas, naudojant mažo krūvio tankio (29 mol % METAC grandžių) kopolimerus, buvo ženkliai mažesnis, matyt, dėl nepakankamos kopolimero adsorbcijos ant priešingą krūvį turinčių TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršiaus. Tai patvirtino zeta potencialo matavimai, rodantys nepilną neigiamo TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršiaus krūvio kompensaciją (-7,6 mV) (3.23 pav.). Naudojant mažo krūvio tankio kopolimerus labiau koncentruotoms (25 %) dispersijoms stabilizuoti, yra stebimas struktūrinės klamos efektas (3.29, b)). Kai šlyties greitis buvo mažas ar vidutinis (iki 200 s<sup>-1</sup>), dispersijos, stabilizuotos katijoniniais statistiniais kopolimerais, kurių krūvio tankis 55 ir 69 mol % METAC grandžių, pasižymėjo Niutoniniams skysčiams būdingu tekėjimo pobūdžiu. Esant dideliame šlyties greičiui (virš 200 s<sup>-1</sup>), dispersijų tėkmės pobūdis keičiasi – pasireiškia dilatantiniams skysčiams būdingas efektas (angl. *shear-thickening*): didėjant šlyties greičiui, klampa didėja. Tėkmės pobūdžio pasikeitimas galėtų būti aiškinamas tuo, kad, esant dideliems šlyties greičiams, dėl išcentrinių jėgų suspaudžiamas PEO šoninių grandinių sukurtas sterinis barjeras, todėl dalelės gali labiau suartėti ir sudaryti įvairius aglomeratus, ir dispersijos klampa didėja. Panašus dilatantiniams skysčiams būdingas efektas buvo stebimas, tiriant silicio dioksido vandeninių dispersijų reologiją<sup>208</sup>.

Dispersijų tėkmės pobūdis ženkliai priklauso nuo stabilizacijai naudotų polimerų sudėties ir architektūros<sup>234</sup>. Dinaminės klamos priklausomybė nuo TiO<sub>2</sub> nanodalelių koncentracijos dispersijose, stabilizuotose įvairios sudėties p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC) kopolimerais, esant pastoviam šlyties greičiui (105 s<sup>-1</sup>), pateikta 3.30 pav. Didėjant TiO<sub>2</sub> nanodalelių koncentracijai, dispersijų klampa didėjo eksponentiškai, o dinaminės klamos priklausomybė nuo TiO<sub>2</sub> koncentracijos, atidėta logaritminėje ordinačių ašyje, buvo tiesinė (3.30 pav.). Mažiausia klampa būdinga dispersijoms, kurios buvo stabilizuotos,

naudojant statistinius kopolimerus; tai puikiai koreliuoja su praskiestų (5 %)  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų stabilumo tyrimo rezultatais (3.25 ir 3.27 pav.). Reikia atkreipti dėmesį, kad statistinių šepetinių katijoninių kopolimerų sudėties įtaka koncentruotų dispersijų klampai yra ženkliai didesnė, lyginant su efektais, kurie gaunami, praskiestas nanodalelių dispersijas tiriant šviesos sklaidos metodais. Galima teigti, kad, atliekant reologinius tyrimus, galima tiksliau įvertinti stabilizatorių efektyvumą ir dispersijų stabilizavimo lygį.



3.30 pav. Vandeninių šarminių (pH 10) dispersijų klamos priklausomybė nuo  $\text{TiO}_2$  nanodalelių koncentracijos, esant pastoviam šlyties greičiui ( $105 \text{ s}^{-1}$ ) nenaudojant stabilizatorių (1) ir stabilizatoriumi (konc.  $2 \text{ mg/m}^2$ ), naudojant pMETAC (2) arba statistinius kopolimerus p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC), kuriuose METAC grandžių yra 29 mol % (3), 55 mol % (4) ir 69 mol % (5). Taškas ant ordinačių ašies rodo vandens klampą.

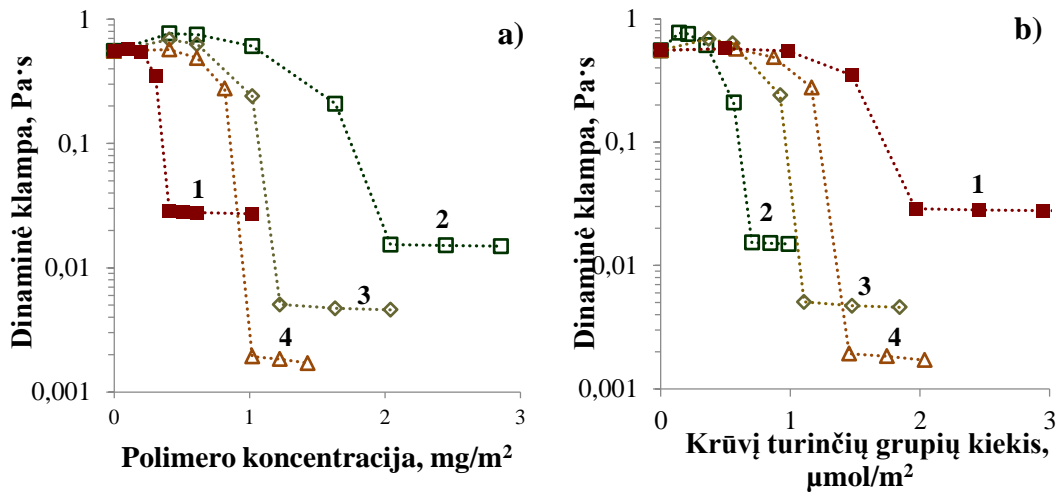
### 3.2.3.3. Statistinių katijoninių šepetinių kopolimerų koncentracijos įtaka $\text{TiO}_2$ nanodalelių vandeninių šarminių dispersijų klampai

Polimero koncentracijos įtaka 15 % šarminių (pH 10) vandeninių  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų klampai pateikta 3.31 pav. Stabilizacijai naudoti katijoniniai kopolimerai p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC) turėjo to paties ilgio PEO grandines ( $x = 19$ ), bet skyrėsi sudėtimi, t.y. turėjo skirtingą krūvį nešančių



METAC grandžių kiekį (29, 55 ar 69 mol %), o todėl, kad sorbuojasi tik elektrostatiškai, tai ir buvo tiriama klamos priklausomybė nuo adsorbuoto polimero kiekio.

Nepriklausomai nuo naudotų polimerų sudėties,  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų dinaminės klamos priklausomybės nuo polimerų koncentracijos turi panašias tendencijas (3.31 pav.). Pridėjus katijoninių kopolimerų, dispersijų klampa šiek tiek padidėja. Kopolimerų koncentraciją padidinus dar labiau, dispersijų klampa ima mažėti ir nukrenta iki labai mažų verčių (1,9–28 mPa·s). Pasiekus tam tikrą kopolimero koncentraciją ir ją toliau didinant, dispersijų klampa išlieka maža ir pastovi.



3.31 pav. 15 % vandeninių šarminių (pH 10)  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų klamos priklausomybė nuo stabilizacijai naudotų pMETAC (1) ir šepetinių kopolimerų p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC), kuriuose yra 29 mol % (2), 55 mol % (3) ir 69 mol % (4) METAC grandžių, koncentracijos, išreikštos adsorbuoto polimero kiekiu paviršiaus plotui (a) ir krūvį turinčių grupių kiekiu nanodalelių paviršiuje (b). (Šlyties greitis 105 s<sup>-1</sup>).

Kopolimero koncentracija, reikalinga minimaliai  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų klampai pasiekti, priklauso nuo kopolimero sudėties ir, tuo pačiu, nuo krūvio tankio (3.9 lentelė). Didžiausią krūvio tankį turinčio pMETAC koncentracija, būtina minimaliai  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų klampai pasiekti, yra 0,4 mg/m<sup>2</sup>. T.y. apie 5 kartus mažesnė, nei p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC)

kopolimero su mažu krūvio tankiu (29 mol % METAC grandžių) (~2 mg/m<sup>2</sup>) (3.9 lentelė). Reikia atkreipti dėmesį, kad tendencija yra priešinga, jei lyginamas stabilizacijai reikalingų krūvi turinčių polimero grupių kiekis ant nanodalelių paviršiaus (3.31 pav., b)). Nepaisant santykinai didelės kopolimero su mažu krūvio tankiu koncentracijos, krūvi turinčių grupių kiekis nanodalelių paviršiuje, reikalingas klampai sumažinti iki minimalios vertės, šiuo atveju yra mažas. Mažiausia klampa (~1,9 mPa·s) būdinga dispersijoms, kurioms stabilizuoti buvo naudojami didelio krūvio tankio (69 mol % METAC grandžių) statistiniai šepetiniai katijoniniai kopolimerai.

3.9 lentelė. pMETAC ir katijoniniais šepetiniais kopolimerais p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC) stabilizuotų TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų minimalios klamos sąlygos. (TiO<sub>2</sub> nanodalelių koncentracija – 15 %, šlyties greitis – 105 s<sup>-1</sup>)

Polimeras	[METAC], mol %	Konc. *, mg/m <sup>2</sup>	Konc. **, μmol/m <sup>2</sup>	ζ ***, mV	η ****, mPa·s
-	-	-	-	-	555
p(PEO <sub>19</sub> MEMA-METAC)	29	2,0	0,7	-7	15
	55	1,2	1,1	13	4,5
	69	1,0	1,5	24	1,9
pMETAC	100	0,4	2,0	-	28

\* adsorbuoto polimero kiekis, kai dispersijos klampa yra minimali;

\*\* krūvi turinčių grupių kiekis nanodalelių paviršiuje, kai dispersijos klampa yra minimali;

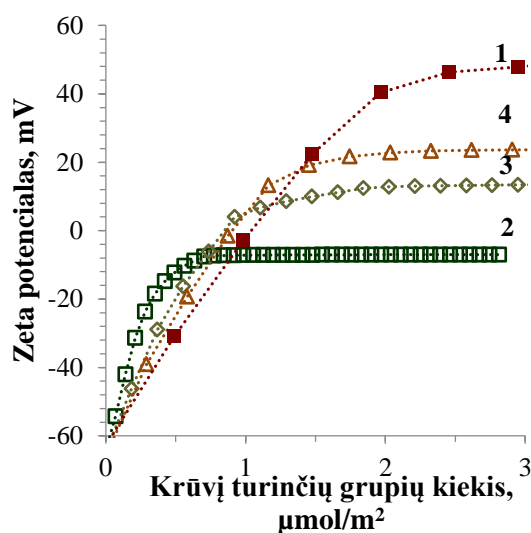
\*\*\* dispersijos zeta potencialo vertė, kai dispersijos klampa yra minimali;

\*\*\*\* minimalios klamos vertė

Dispersijų klamos padidėjimas, pridėjus nedidelius kiekius stabilizatorių pMETAC ir p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC) (3.31 pav.), matomai, susijęs su TiO<sub>2</sub> nanodalelių neigiamo paviršiaus potencialo absoliučios vertės sumažėjimu. Sumažėjus krūviui, sumažėja elektrostatinės stūmos jėgos, todėl nanodalelės gali pradėti aglomeruotis, o tai didina dispersijos klampą. Šie rezultatai koreliuoja su anksčiau aprašytais<sup>5</sup>, gautais, tiriant praskiestas SiO<sub>2</sub> dalelių dispersijas, stabilizuotas, naudojant panašios struktūros katijoninius šepetinius polielektrolitus. Nustatyta, kad, esant nepakankamai katijoninių

stabilizatorių koncentracijai, elektrostatinė atostūma tarp dalelių sumažėja, todėl dalelių sėdimo greitis padidėja net 15–20 kartų.

Ypač ženklus dispersijų klampos sumažėjimas, esant didesnėms katijoninių kopolimerų koncentracijoms, matyt, yra susijęs su TiO<sub>2</sub> nanodalelių paviršiaus krūvio pasikeitimu, jas padengus sorbuoto polimero sluoksniu. Norint pagrįsti šią hipotezę, buvo išmatuoti įvairiais katijoninių kopolimerų kiekiais stabilizuotų 15 % TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų zeta potencialai (3.32 pav.). Reikia pastebėti, kad koncentruotų (15 %) dispersijų zeta potencialo matavimų rezultatai identiški ar labai panašūs į praskiestų (5 %) TiO<sub>2</sub> dispersijų tyrimo rezultatus (3.22 pav., c)).



3.32 pav. TiO<sub>2</sub> nanodalelių zeta potencialo priklausomybė nuo dispersijų stabilizavimui naudotų polimerų koncentracijos, išreikštos krūvį turinčių grupių kiekiu nanodalelių paviršiuje. Stabilizatoriais naudoti pMETAC (1) ir p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC) kopolimerai, kuriuose yra 29 mol % (2), 55 mol % (3) ir 69 mol % (4) METAC grandžių.

Pridėjus katijoninių polimerų, TiO<sub>2</sub> nanodalelių dispersijų zeta potencialo vertė didėja. Dispersiją titruojant pMETAC tirpalu, zeta potencialas didėjo, kol pasiekė +50 mV, krūvį turinčių polimero grupių kiekiui nanodalelių paviršiuje esant 3  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  (3.32 pav.). Dispersijas titruojant statistinių kopolimerų p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC) tirpalais, zeta potencialas didėjo dar sparčiau, tačiau pasiekus tam tikras ribines vertes nustojo kisti ir liko pastovus

ar beveik pastovus. (Ko)polimerų koncentracija (arba krūvį turinčių grupių nanodalelių paviršiuje kiekis), kuriai esant zeta potencialas pasiekia ribines vertes (3.32 pav.), yra labai artima tai koncentracijai, kuriai esant stabilizuotos  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijos pasižymi mažiausia klampa (3.9 lentelė).

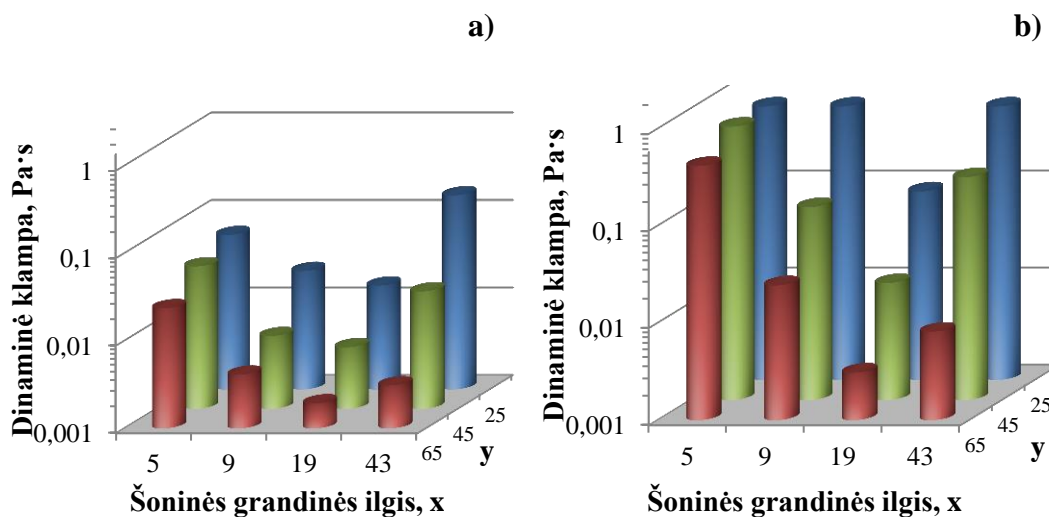
Maksimalios zeta potencialo vertės glaudžiai susiję su naudotų katijoninių šepetinių kopolimerų sudėtimi. Mažiausią (neigiamą) zeta potencialą turėjo  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijos, kurios buvo stabilizuotos, naudojant mažo krūvio tankio katijoninius šepetinius kopolimerus. Didžiausias ir teigiamas zeta potencialas buvo būdingas dispersijoms, stabilizuotoms naudojant statistinius katijoninius šepetinius kopolimerus, kuriuose METAC grandžių buvo daug (69 mol %) (3.9 lentelė). Teigiamas zeta potencialas reiškia, kad ant nanodalelių paviršiaus yra adsorbuotas perteklinis teigiamas grupes turinčio polimero kiekis. Neigiamos ribinės zeta potencialo vertės, gautos, naudojant mažo krūvio tankio katijoninius šepetinius kopolimerus (29 mol % METAC grandžių), reiškia, kad adsorbuotas polimero sluoksnis yra nepakankamas kompensuoti neigiamą  $\text{TiO}_2$  nanodalelių paviršiaus krūvį. Reikia pažymėti, kad mažo krūvio tankio kopolimerai turi didžiausią PEO šoninių grandinių tankį, kuris sukuria sterinius trukdžius, apsunkinančius polimerų adsorbciją ant paviršiaus dėl joninių sąveikų. Taigi, dėl nepakankamos sorbcijos ant neigiamą krūvį turinčių nanodalelių paviršiaus statistiniai katijoniniai šepetiniai mažo krūvio tankio kopolimerai negali užtikrinti efektyvios koncentruotų vandeninių šarminių  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų stabilizacijos.

#### **3.2.3.4. Statistinių katijoninių šepetinių kopolimerų PEO šoninės grandinės ilgio įtaka $\text{TiO}_2$ nanodalelių vandeninių šarminių dispersijų klampai**

Norint išsiaiškinti sterinių efektų įtaką  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų stabilizacijai, šarminės (pH 10) dispersijos buvo veikiamos šepetiniaisiais katijoniniais kopolimerais p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC), turinčiais skirtingo ilgio

PEO šonines grandines ( $x = 5, 9, 19, 43$ ). Šiais polimerais stabilizuotų dispersijų klampa pateikta diagramose (3.33 pav.).

Stabilizuotų dispersijų klampa stipriai priklauso nuo nanodalelių koncentracijos, kopolimero tipo ir sudėties. Koncentruotų (25 %) katijoniniais polimerais stabilizuotų dispersijų klampa yra žymiai (maždaug per eilę) didesnė negu 15 % dispersijų klampa. Iš diagramų (3.33 pav.) matyti, kad, nepriklausomai nuo kopolimerų PEO šoninės grandinės ilgio, dispersijų klampa mažėja, didėjant kopolimerų krūvio tankiui. Dispersijų klampa taip pat mažėja ilgėjant kopolimerų PEO šoninės grandinės ilgiui nuo  $x = 5$  iki  $x = 19$ ; naudojant kopolimerą su ilgiausia PEO grandine ( $x = 43$ ), klampa padidėja. Stebėtinai maža klampa būdinga koncentruotoms  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijoms, stabilizuotoms, naudojant katijoninius šepetinius kopolimerus  $p(\text{PEO}_{19}\text{MEMA-METAC})$ , turinčius didelį krūvio tankį (69 mol % METAC grandžių). Šiais polimerais stabilizuotų 15 % ir 25 %  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų klampa atitinkamai lygi 1,9 ir 3,1 mPa·s; palyginimui, vandens klampa 25 °C temperatūroje yra 0,89 mPa·s.



3.33 pav. Koncentruotų 15 % (a) ir 25 % (b)  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijų, stabilizuotų katijoniniais šepetininiais kopolimerais  $p(\text{PEO}_x\text{MEMA-METAC})$ , dinaminės klamos priklausomybė nuo PEO grandinės ilgio  $x$  ir METAC grandžių kiekio kopolimeruose  $y$  (mol %). (Polimerų kiekis –  $2 \text{ mg/m}^2$ , šlyties greitis  $\dot{\gamma} = 105 \text{ s}^{-1}$ ).

Buvo bandyta nustatyti labai koncentruotų (35 %)  $\text{TiO}_2$  nanodalelių vandeninių dispersijų klampą. Nestabilizuotos  $\text{TiO}_2$  dispersijos buvo pernelyg klampios, jų klampos, naudojant reometrą MCR302, išmatuoti nepavyko. Titano dioksido 35 % vandeninių dispersijų stabilizavimo bandymai, naudojant daugumą katijoninių statistinių kopolimerų, nepavyko, kadangi gautos dispersijos buvo pernelyg klampios reologiniams matavimams atlikti. Labai koncentruotos dispersijos klampą pavyko išmatuoti, ją stabilizavus vieninteliu didelio krūvio tankio (69 mol % METAC grandžių) p(PEO<sub>19</sub>MEMA-METAC) kopolimeru; šios dispersijos klampa (18,7 mPa·s) gerai koreliuoja su labiau praskiestų dispersijų tyrimo rezultatais.

Išnagrinėjus 3.33 pav. pateiktas diagramas, galima atsakyti į klausimą, kodėl efektyviausi  $\text{TiO}_2$  nanodalelių vandeninių šarminių dispersijų stabilizatoriai yra statistiniai katijoniniai šepetiniai kopolimerai, turintys didelį krūvio tankį (69 mol % METAC grandžių) ir gana ilgas PEO šonines grandines ( $x = 19$ ). Didelis krūvio tankis užtikrina stiprią kopolimero adsorbciją ant priešingą krūvį turinčių nanodalelių paviršiaus, suformuojant stabilų sorbuotą sluoksnį. Didelis krūvio tankis (69 mol % METAC grandžių) reiškia, kad tik apie trečdalis grandžių kopolimero grandinėje turi PEO šonines grandines. Matyt, toks PEO grandinių tankis yra pakankamas sukurti steriniams barjerams, kurie trukdo nanodalelėms suartėti ir sudaryti aglomeratus. Galima tikėtis, kad katijoniniai šepetiniai kopolimerai, turintys ilgiausias PEO šonines grandines ( $x = 43$ ), turėtų duoti dar geresnį efektą, nes jie aplink nanodaleles sukuria dar didesnę sterinę barjerą. Deja, tokiais polimerais stabilizuotų dispersijų klampa buvo didesnė, ir tai gali būti paaiškinta sterinę barjerą sudarančių ilgų PEO grandinių persipynimu, esant dideliame šlyties greičiui. Katijoniniai šepetiniai kopolimerai, turintys trumpas PEO šonines grandines ( $x = 5, 9$ ), taip pat buvo prastesni stabilizatoriai, nes trumpų PEO grandinių sukuriamas sterinis barjeras apie nanodaleles buvo gana mažas ir nepakankamas pilnai sterinei dispersijų stabilizacijai pasiekti.

## IŠVADOS

- Susintetinti 6 tritiokarbonatiniai RAFT grandinės perdavos agentai (GPA) (3 iš jų pirmą kartą), turintys tą pačią butiltio- Z-grupę ir skirtingas R-grupes, ir įvertinta R-grupės struktūros įtaka metakrilatų polimerizacijai. Geriausiai radikalinę polimerizaciją kontroliuoja tretinės R-grupes arba fenilgrupe stabilizuoti antrinės R-grupes turintys GPA. Pirmą kartą detaliai ištirta skirtingo ilgio polietilenoksido (PEO) pakaitus turinčių metakrilato makromonomerų  $\text{PEO}_x\text{MEMA}$  ( $x = 5, 9, 19, 43$ ) polimerizacija. Nepriklausomai nuo PEO pakaitų ilgio,  $\text{PEO}_x\text{MEMA}$  polimerizacija kontroliuojama gerai ir augančios grandinės išlieka gyvybingos, kai  $[\text{GPA}]_0/[\text{I}]_0 \geq 3$ .
- $\text{PEO}_x\text{MEMA}$  RAFT polimerizacijos kinetika aprašoma pseudopirmojo laipsnio kinetine lygtimi, o polimerizacijos greičio konstantų vertės yra atvirkščiai proporcingos PEO pakaito ilgiui. PEO makromonomerų polimerizacijai būdingas gana ilgas (nuo 40 iki 120 min) indukcinis periodas, kurio trukmė koreliuoja su PEO pakaito ilgiu.
- Vykdamas  $\text{PEO}_x\text{MEMA}$  ( $x = 5, 9, 19, 43$ ) ir katijoninio monomero [2-(metakriloiloksi)etil]trimetilamonio chlorido (METAC) RAFT kopolimerizaciją, susintetinti katijoniniai statistiniai šepetiniai kopolimerai, besiskiriantys šoninių PEO grandinių ilgiu bei krūvio tankiu. Kopolimerizacija buvo gerai kontroliuojama, daugumos kopolimerų dispersiškumo rodiklis mažas ( $\text{Đ} < 1,15$ ) arba vidutinis ( $\text{Đ}$  apie 1,3, kai kopolimere daug  $\text{PEO}_{43}\text{MEMA}$  grandžių). Šių kopolimerų polimerizacijos laipsnis (PL) nedidelis (25–30) ir artimas numatytam.
- Vykdamas RAFT polimerizaciją gyvybingų  $\text{p}(\text{PEO}_x\text{MEMA})$  arba  $\text{pMETAC}$  tirpale, susintetinti diblokiniai kopolimerai  $\text{pMETAC}-b-\text{p}(\text{PEO}_x\text{MEMA})$  ir  $\text{p}(\text{PEO}_x\text{MEMA})-b-\text{p}(\text{PEO}_y\text{MEMA})$ . Antrojo monomero konversija ir diblokinių katijoninių šepetinių kopolimerų rodikliai labai priklauso nuo pasirinktos sintezės strategijos. Norint susintetinti mažo dispersiškumo diblokinius kopolimerus, kurių antrasis blokas turėtų ilgas PEO atšakas, pirmiau turi būti vykdoma METAC ar  $\text{PEO}_x\text{MEMA}$  su trumpais PEO

pakaitais RAFT polimerizacija, o po to gautasis polimeras naudojamas kaip makro-GPA antrojo bloko „priauginimui“. Diblokinių kopolimerų su ilgomis PEO šoninėmis grandinėmis ( $x = 19, 43$ ) dispersiškumas yra gana didelis ( $D > 1,4$ ). Diblokinių katijoninių šepetinių kopolimerų dispersiškumą galima sumažinti, RAFT polimerizaciją vykdant „vieno indo“ principu.

- Statistiniai  $p(\text{PEO}_x\text{MEMA-METAC})$  ir diblokiniai  $p\text{METAC-}b\text{-}p(\text{PEO}_x\text{MEMA})$  katijoniniai šepetiniai kopolimerai su skirtingo ilgio PEO šoninėmis grandinėmis ( $x = 5, 9, 19, 43$ ) buvo panaudoti  $\text{TiO}_2$  nanodalelių vandeninėms šarminėms (pH 10) dispersijoms stabilizuoti. Didžiausia adsorbcija nanodalelių paviršiuje ( $67,4 \text{ mg/g}$  arba  $1,38 \text{ mg/m}^2$ ) pasižymi diblokiniai šepetiniai kopolimerai  $p\text{METAC-}b\text{-PEO}_x\text{MEMA}$ , ypač su ilgiausiomis PEO šoninėmis grandinėmis. Tačiau jie netinka dispersijoms stabilizuoti, nes dėl pernelyg didelio lokalaus PEO grandinių tankio diblokiniai šepetiniai kopolimerai sudaro tinklines struktūras, kurios suriša  $\text{TiO}_2$  nanodaleles ir priverčia jas flokuluoti. Dispersijas geriausiai stabilizuoja statistiniai katijoniniai šepetiniai kopolimerai  $p(\text{PEO}_x\text{MEMA-METAC})$ , kurie gali elektrostatiškai sorbuotis ant priešingą krūvį turinčių dalelių paviršiaus, suteikdami sterinį barjerą dalelių suartėjimui ir aglomeracijai (elektrosterinė stabilizacija).
- Koncentruotas (15–25 %)  $\text{TiO}_2$  nanodalelių vandeninės šarminės (pH 10,0) dispersijas stabilizuojant katijoniniais šepetiniais kopolimerais  $p(\text{PEO}_x\text{MEMA-METAC})$ , dispersijų dinaminė klampa sumažėja beveik 1000 kartų ir tampa mažesnė negu  $5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , o jų tėkmės pobūdis tampa panašus į *Niutoninių* skysčių. Mažiausia klampa būdinga dispersijoms, kurioms stabilizuoti buvo naudojami didelio krūvio tankio (69 mol % METAC grandžių) statistiniai šepetiniai katijoniniai kopolimerai, turintys gana ilgus ( $x = 19$ ), bet ne ilgiausius PEO pakaitus. Naudojant šiuos stabilizatorius, pavyko stabilizuoti net labai koncentruotas (35 %)  $\text{TiO}_2$  nanodalelių dispersijas.



## PUBLIKUOTŲ DARBŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Moksliniai straipsniai žurnaluose, įrašytuose į *Clarivate Analytics Web of Science* leidinių sąrašą:

1. Klimkevičius, V., Graule, T., Makuška, R. Effect of structure of cationic comb copolymers on their adsorption and stabilization of titania nanoparticles. *Langmuir*, **2015**, *31* (7), 2074–2083.
2. Klimkevičius, V., Makuška, R., Graule, T. Rheological behaviour of concentrated aqueous dispersions of titania nanoparticles stabilized by cationic comb copolymers. *Appl. Rheol.* **2016**, *26* (1), 15199.
3. Klimkevičius, V., Makuška, R. Successive RAFT polymerization of poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylates with different length of PEO chains giving diblock brush copolymers. *Eur. Polym. J.* **2017**, *86*, 94–105.

### Tarptautinių konferencijų tezės ar medžiaga:

1. Klimkevičius, V., Makuška, R. RAFT copolymerization of PEO macromonomers in the presence of thithiocompounds. *Baltic Polymer Symposium 2013: Programme and Abstracts*. Trakai, Lithuania, **2013**, p. 89.
2. Klimkevičius, V., Graule, T., Makuška, R. Cationic random and diblock brush copolymers for stabilization of nanoceramic suspensions. *Programme and Proceedings of International Conference of Lithuanian Chemical Society “Chemistry and Chemical Technology 2014”*. Kaunas, Lithuania, **2014**, p. 238.
3. Klimkevičius, V., Graule, T., Makuška, R. Cationic random and diblock brush copolymers for stabilization of nanoceramic suspensions. *Annual Meeting of the Division of Polymers, Colloids and Interfaces “POLYCOLL 2014”*: Programme and Abstracts. Duebendorf, Switzerland, **2014**, p. 24.

4. Klimkevičius, V., Graule, T., Makuška, R. Cationic polyelectrolytes for stabilization of inorganic nanopowders. *Baltic Polymer Symposium 2014: Programme and Abstracts*. Laulasmaa, Estonia, **2014**, p. 26.
5. Klimkevičius, V., Graule, T., Makuška, R. Cationic brush polyelectrolytes for dispersion of titania nanopowders. *EMPA PhD Students' Symposium 2014 "Look Closer": Programme and Abstracts*. St. Gallen, Switzerland, **2014**, p. 48.
6. Klimkevičius, V., Graule, T., Makuška, R. Rheological behaviour of concentrated aqueous dispersions of titania nanoparticles stabilized by cationic comb copolymers. *Baltic Polymer Symposium 2015: Programme and Abstracts*. Sigulda, Latvia, **2015**, p. 102.
7. Klimkevičius, V., Laukžemis, V., Makuška, R. Synthesis of well-defined brush polymer blocks via RAFT technique. *Baltic Polymer Symposium 2016: Programme and Abstracts*. Klaipėda, Lithuania, **2016**, p. 75.

## CURRICULUM VITAE

*Vardas, pavardė:* Vaidas Klimkevičius  
*Gimimo data ir vieta:* 1987 m. liepos 20 d., Jonava

### *Išsilavinimas:*

2002-2006 Jonavos Senamiesčio gimnazija  
**Vidurinis išsilavinimas**  
2006-2010 Vilniaus Universitetas, Chemijos fakultetas  
**Chemijos bakalauras**  
2010-2012 Vilniaus Universitetas, Chemijos fakultetas  
**Chemijos magistras**  
2012-2016 Vilniaus Universitetas, Chemijos fakultetas  
**Doktorantūros studijos**

*Užsienio kalbos:* anglų

*El. paštas:* [vaidas.klimkevicius@gmail.com](mailto:vaidas.klimkevicius@gmail.com)

### *Projektai, stažuotės:*

2012 11 02 – 2013 12 31 ESF finansuojamas projektas VP-1-3.1-:ŠMM-08-K-01-014 „Aukštųjų technologijų medžiagų kūrimas ir taikymas“ 1.2.2 veikloje: „Funkcinių polimerų, imituojančių Mytilus edulis moliuskų adhezinį peptidą, sintezė, tyrimas ir pritaikymas naujos kartos antikorozinėms dangoms gauti“.

2014 02 01 – 2015 01 31 Europos Sąjungos valstybių narių ir Šveicarijos tyrėjų mainų programos Sciex-NMS<sup>ch</sup> projekto Nr. 13.030 finansuojama stažuotė Šveicarijos mokslinių tyrimų institute EMPA - Swiss Federal Laboratories for Material Science and Technology, Dübendorf, Switzerland.

2015 04 07 – LMT finansuojamas mokslininkų grupių projektas MIP-054/2015 „Multiblokiniai polimerai ir šepetiniai jų dariniai“.

## LITERATŪRA

- (1) Jenkins, A. D., Jones, R. G., Moad, G. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called “controlled” radical or “living” radical polymerization (IUPAC recommendations 2010). *Pure Appl. Chem.* **2009**, 82 (2), 483–491.
- (2) Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules* **2012**, 45 (10), 4015–4039.
- (3) Destarac, M., Blidi, I., Coutelier, O., Guinaudeau, A., Mazières, S., Gramberen, E. V., Wilson, J., Sabatier, P., Fondamentale, L. H., Narbonne, D. *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*. Aqueous RAFT/MADIX polymerization: same monomers, new polymers? *ACS Symposium Series* **2012**, 1100 (17), 259–275.
- (4) Nicolas, J., Guillaneuf, Y., Bertin, D., Gimes, D., Charleux, B. Nitroxide-mediated polymerization. *Polym. Sci. Comp. Ref.*, **2012**, 3 (10), 277–350.
- (5) Rhodes, S. K., Lambeth, R. H., Gonzales, J., Moore, J. S., Lewis, J. Cationic comb polymer superdispersants for colloidal silica suspensions. *Langmuir* **2009**, 25 (12), 6787–6792.
- (6) Boyer, C., Bulmus, V., Davis, T. P., Ladmiraal, V., Liu, J., Perrier, S. Bioapplications of RAFT polymerization. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (11), 5402–5436.
- (7) Wayland, B. B., Poszmik, G., Mukerjee, S. L., Fryd, M. Living radical polymerization of acrylates by organocobalt porphyrin complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (17), 7943–7944.
- (8) 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 (22), 5347–5393.
- (9) Hui, J., Shi, Y., Li, T., Wu, J., Fu, Z. Reverse iodine transfer

- polymerization (RITP) of chloroprene. *RSC Adv.* **2015**, 5 (55), 44326–44335.
- (10) Yamago, S., Iida, K., Yoshida, J. Organotellurium compounds as novel initiators for controlled/living radical polymerizations. Synthesis of functionalized polystyrenes and end-group modifications. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2874–2875.
- (11) Zhang, Z., Wang, W., Xia, H., Zhu, J., Zhang, W., Zhu, X. Single-electron transfer living radical polymerization (SET-LRP) of methyl methacrylate (MMA) with a typical RAFT agent as an initiator. *Macromolecules* **2009**, 42 (19), 7360–7366.
- (12) Lowe, A. B., McCormick, C. L. Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous Media. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32 (3), 283–351.
- (13) Otsu, T., Yoshida, M., Tazaki, T. A. Model for living radical polymerization. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **1982**, 3 (2), 133–140.
- (14) Otsu, T., Matsumoto, A. Controlled synthesis of polymers using the iniferter technique: developments in living radical polymerization. *Microencapsul. Microgels Iniferters* **1998**, 136, 75–137.
- (15) Otsu, T. Iniferter concept and living radical polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, 38 (12), 2121–2136.
- (16) Cacioli, P., Hawthorne, D. G., Laslett, R. L., Rizzardo, E., Solomon, D. H. Copolymerization of  $\omega$ -unsaturated oligo(methyl methacrylate): new macromonomers. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem. Pure Appl. Chem.* **1986**, 23 (7), 839–852.
- (17) Meijs, G. F., Morton, T. C., Rizzardo, E., Thang, S. H. Use of substituted allylic sulfides to prepare end-functional polymers of controlled molecular-weight by free-radical polymerization. *Macromolecules* **1991**, 24 (12), 3689–3695.
- (18) Yamada, B., Kobatake, S., Otsu, T. Control of molecular weight and end

- group of polymer by addition-fragmentation reaction with  $\alpha$ -(bromomethyl)acrylate and allyl bromide. *Polymer* **1992**, *24* (3), 281–290.
- (19) Meijs, G. F., Rizzardo, E., Thang, S. H. Preparation of controlled-molecular-weight, olefin-terminated polymers by free radical methods. Chain transfer using allylic sulfides. *Macromolecules* **1988**, *21* (10), 3122–3124.
- (20) Zard, S. Z. On the trail of xanthates: some new chemistry from an old functional group. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 612–685.
- (21) Chiefari, J., Chong, Y. K. B., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. Reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT Process. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- (22) Barner-Kowollik, C., Davis, T. P., Heuts, J. P. A., Stenzel, M. H., Vana, P., Whittaker, M. RAFTing down under: tales of missing radicals, fancy. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 365–375.
- (23) Moad, G., Chiefari, J., Chong, B. Y. K., Krstina, J., Mayadunne, R. T. A., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S. H. Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (the life of RAFT). *Polym. Int.* **2000**, *49* (9), 993–1001.
- (24) Hawthorne, D. G., Moad, G. Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT): direct ESR observation of intermediate radicals. *Macromolecules* **1999**, *32* (16), 5457–5459.
- (25) Barner-Kowollik, C., Davis, T. P., Stenzel, M. H. Probing mechanistic features of conventional, catalytic and living free radical polymerizations using soft ionization mass spectrometric techniques. *Polymer* **2004**, *45* (23), 7791–7805.
- (26) Moad, G., Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, C. L., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S. H. Initiating free radical polymerization. *Macromol. Symp.* **2002**, *182*, 65–80.

- (27) Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Postma, A., Skidmore, M. A., Thang, S. H. Thiocarbonylthio compounds (S=C(Z)S-R) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Effect of the activating group "Z". *Macromolecules* **2003**, *36* (7), 2273–2283.
- (28) 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*, 2256–2272.
- (29) Liu, Q., Wu, H., Zhang, L., Zhou, Y., Zhang, W., Pan, X. RAFT polymerization of *N*-vinylpyrrolidone mediated by cyanoprop-2-yl-1-dithionaphthalate in the presence of a fluoroalcohol: the possibility of altering monomer properties by hydrogen bonding? *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 2015–2021.
- (30) Destarac, M., Bzducha, W., Taton, D., Gauthier-Gillaizeau, I., Zard, S. Z. Xanthates as chain-transfer agents in controlled radical polymerization (MADIX): structural effect of the O-alkyl group. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23* (17), 1049–1054.
- (31) Mayadunne, R. T. A., Rizzardo, E., Chiefari, J., Chong, Y. K., Moad, G., Thang, S. H. Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977–6980.
- (32) Coote, M. L., Henry, D. J. Effect of substituents on radical stability in reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: an *ab initio* study. *Macromolecules* **2005**, *38* (4), 1415–1433.
- (33) Ting, S. R. S., Davis, T. P., Zetterlund, P. B. Retardation in RAFT polymerization: does cross-termination occur with short radicals only? *Macromolecules* **2011**, *44* (11), 4187–4193.
- (34) Klumperman, B., Van Den Dungen, E. T. A., Heuts, J. P. A., Monteiro,

- M. J. RAFT-mediated polymerization - a story of incompatible data? *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31* (21), 1846–1862.
- (35) Meiser, W., Barth, J., Buback, M., Kattner, H., Vana, P. EPR measurement of fragmentation kinetics in dithiobenzoate-mediated RAFT polymerization. *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2474–2480.
- (36) Junkers, T. RAFT kinetics revisited: revival of the RAFT debate. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, *49* (19), 4154–4163.
- (37) Benaglia, M., Chen, M., Chong, Y. K., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. Polystyrene-*b*-poly(vinyl acetate) through the use of a switchable RAFT agent. *Macromolecules* **2009**, *42* (24), 9384–9386.
- (38) Keddie, D. J., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. RAFT agent design and synthesis. *Macromolecules* **2012**, *45* (13), 5321–5342.
- (39) Chunzhao, L. I., Benicewicz, B. C.  $\alpha$ -Cyanobenzyl dithioester reversible addition-fragmentation chain transfer agents for controlled radical polymerizations. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43* (7), 1535–1543.
- (40) Rizzardo, E., Chen, M., Chong, B., Moad, G., Skidmore, M., Thang, S. H. RAFT polymerization: adding to the picture. *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 104–116.
- (41) Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. Living radical polymerization by the RAFT Process - a first update. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59* (10), 669–692.
- (42) Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379–410.
- (43) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living radical polymerization by the RAFT process a second update. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (11), 1402–1472.
- (44) Postma, A., Davis, T. P., Evans, R. A., Li, G., Moad, G., Shea, M. S. O. Synthesis of well-defined polystyrene with primary amine end groups through the use of phthalimido-functional RAFT agents. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5293–5306.



- (45) Bicciochi, E., Chong, Y. K., Giorgini, L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. Substituent effects on RAFT polymerization with benzyl aryl trithiocarbonates. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211* (5), 529–538.
- (46) Lecher, H. Z., Greenwood, R. A., Whitehouse, K. C., Chao, T. H. The phosphonation of aromatic compounds with phosphorus pentasulfide. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78* (19), 5018–5022.
- (47) Davy, H. A direct conversion of carboxylic acids into dithioesters. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, *2*, 457–458.
- (48) Sudalai, A., Kanagasabapathy, S., Benicewicz, B. Phosphorus pentasulfide: a mild and versatile catalyst/reagent for the preparation of dithiocarboxylic esters. *Org. Lett.* **2000**, *2* (8), 3213–3216.
- (49) Lai, J. T., Filla, D., Shea, R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6754–6756.
- (50) Matsumura, S., Hlil, A. R., Lepiller, C., Gaudet, J., Guay, D., Shi, Z., Holdcroft, S., Hay, A. S. Ionomers for proton exchange membrane fuel cells with sulfonic acid groups on the end-groups: novel branched poly(ether-ketone)s. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* **2008**, *49* (1), 511–512.
- (51) Lai, J. T. Ketoform reaction. Synthesis of hindered imines from 2,6-dialkylanilines and ketones. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (11), 1965–1967.
- (52) Leon, N. H., Asquith, R. S. Preparation of dithioesters by ester interchange and the PMR spectral properties of these compounds. *Tetrahedron* **1970**, *26* (7), 1719–1725.
- (53) Severac, R., Lacroix-Desmazes, P., Boutevin, B. Reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) copolymerization of vinylidene chloride and methyl acrylate. *Polym. Int.* **2002**, *51* (10), 1117–1122.
- (54) Favier, A., Charreyre, M. T., Chaumont, P., Pichot, C. Study of the RAFT polymerization of a water-soluble bisubstituted acrylamide derivative. 1. Influence of the dithioester structure. *Macromolecules* **2002**, *35* (22), 8271–8280.

- (55) Chernikova, E., Terpugova, P., Bui, C., Charleux, B. Effect of comonomer composition on the controlled free-radical copolymerization of styrene and maleic anhydride by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT). *Polymer* **2003**, *44* (15), 4101–4107.
- (56) Oae, S., Yagihara, T., Okabe, T. Reduction of semipolar sulphur linkages with carbodithioic acids and addition of carbodithioic acids to olefins. *Tetrahedron* **1972**, *28* (12), 3203–3216.
- (57) Bouhadir, G., Legrand, N., Quiclet-Sire, B., Zard, S. Z. A new practical synthesis of tertiary S-alkyl dithiocarbonates and related derivatives. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40* (2), 277–280.
- (58) Thang, S. H., Chong, B. Y. K., Mayadunne, R. T. A., Moad, G., Rizzardo, E. A novel synthesis of functional dithioesters, dithiocarbamates, xanthates and trithiocarbonates. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40* (12), 2435–2438.
- (59) Moad, G., Chong, Y. K., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S. H. Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups. *Polymer* **2005**, *46* (19), 8458–8468.
- (60) Alberti, A., Benaglia, M., Laus, M., Sparnacci, K. A New facile synthesis of tertiary dithioesters. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (22), 7911–7914.
- (61) Verduzco, R., Li, X., Pesek, S. L., Stein, G. E. Structure, function, self-assembly, and applications of bottlebrush copolymers. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2405–2420.
- (62) Hsu, H., Binder, K., Paul, W. How to define variation of physical properties normal to an undulating one-dimensional object. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 198301.
- (63) Linse, P., Claesson, P. M. Modeling of bottle-brush polymer adsorption onto mica and silica surfaces. *Macromolecules* **2009**, *42* (16), 6310–6318.
- (64) Claesson, P. M., Makuska, R., Varga, I., Meszaros, R., Titmuss, S., Linse, P., Pedersen, J. S., Stubenrauch, C. Bottle-brush polymers:

- adsorption at surfaces and interactions with surfactants. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *155* (1–2), 50–57.
- (65) Bastardo, L. A., Iruthayaraj, J., Lundin, M., Dedinaite, A., Vareikis, A., Makuska, R., Van der Wal, A., Furó, I., Garamus, V. M., Claesson, P. M. Soluble complexes in aqueous mixtures of low charge density comb polyelectrolyte and oppositely charged surfactant probed by scattering and NMR. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *312* (1), 21–33.
- (66) Shovsky, A., Varga, I., Makuška, R., Claesson, P. M. Adsorption and solution properties of bottle-brush polyelectrolyte complexes: effect of molecular weight and stoichiometry. *Langmuir* **2012**, *28* (16), 6618–6631.
- (67) Shovsky, A., Varga, I., Makuska, R., Claesson, P. M. Formation and stability of water-soluble, molecular polyelectrolyte complexes: effects of charge density, mixing ratio, and polyelectrolyte concentration. *Langmuir* **2009**, *25* (11), 6113–6121.
- (68) Masson, P.; Franta, E.; Rempp, P. Synthèse et homopolymérisation de macromères de Polystyrène. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 499–504.
- (69) Rempp, P., Lutz, P., Masson, P., Chaumont, P. Macromonomers: a new class of polymeric intermediates in macromolecular synthesis - II - homo- and copolymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **1985**, *66*, 47–66.
- (70) Gao, H., Matyjaszewski, K. Synthesis of molecular brushes by “grafting-onto” method: combination of ATRP and click reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (20), 6633–6639.
- (71) Yan, Y., Shi, Y., Zhu, W., Chen, Y. Highly efficient synthesis of cylindrical polymer brushes with various side chains via click grafting-onto approach. *Polymer* **2013**, *54* (21), 5634–5642.
- (72) Chen, T., Ferris, R., Zhang, J., Ducker, R., Zauscher, S. Stimulus-responsive polymer brushes on surfaces: transduction mechanisms and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (1–2), 94–112.
- (73) Li, M., Li, H., De, P., Sumerlin, B. S. Thermoresponsive block

- copolymer-protein conjugates prepared by grafting-from via RAFT polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (4), 354–359.
- (74) Altay, E., Rzayev, J. Synthesis of star-brush polymer architectures from end-reactive molecular bottlebrushes. *Polymer* **2016**, *98*, 487–494.
- (75) Shi, Y., Zhu, W., Chen, Y. Synthesis of cylindrical polymer brushes with umbrella-like side chains via a combination of grafting-from and grafting-onto methods. *Macromolecules* **2013**, *46* (6), 2391–2398.
- (76) Rajendran, P. B., Raghavachari, D. Synthesis of graft copolymers onto styrenic polymer backbone via “grafting from” raft process. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50* (22), 4772–4782.
- (77) Sumerlin, B. S. Proteins as initiators of controlled radical polymerization: grafting-from via ATRP and RAFT. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 141–145.
- (78) Rzhapishevska, O., Hakobyan, S., Ruhul, R., Gautrot, J., Barbero, D., Ramstedt, M. The surface charge of anti-bacterial coatings alters motility and biofilm architecture. *Biomater. Sci.* **2013**, *1* (6), 589.
- (79) Tang, Y., Ito, K., Hong, L., Ishizone, T., Yokoyama, H. Tunable thermoresponsive mesoporous block copolymer membranes. *Macromolecules* **2016**, *49* (20), 7886–7896.
- (80) Vogt, A. P., Sumerlin, B. S. An efficient route to macromonomers via ATRP and click chemistry. *Macromolecules* **2006**, *39* (16), 5286–5292.
- (81) Dokukin, M. E., Kuroki, H., Minko, S., Sokolov, I. AFM study of polymer brush grafted to deformable surfaces: quantitative properties of the brush and substrate mechanics. *Macromolecules* **2017**, *50* (1), 275–282.
- (82) Lian, X., Wu, D., Song, X., Zhao, H. Synthesis and self-assembly of amphiphilic asymmetric macromolecular brushes. *Macromolecules* **2010**, *43* (18), 7434–7445.
- (83) Cho, H. Y., Kryszewski, P., Szcześniak, K., Schroeder, H., Park, S., Jurga, S., Buback, M., Matyjaszewski, K. Synthesis of poly(OEOMA) using macromonomers via “grafting-through” ATRP. *Macromolecules* **2015**,

- 48 (18), 6385–6395.
- (84) Mohammadi-Sejoubdari, R., Martinez, A. P., Kutes, Y., Wang, Z., Dobrynin, A. V., Adamson, D. H. “Grafting-through”: growing polymer brushes by supplying monomers through the surface. *Macromolecules* **2016**, *49* (7), 2477–2483.
- (85) Tria, M. C. R., Grande, C. D. T., Ponnappati, R. R., Advincula, R. C. Electrochemical deposition and surface-initiated RAFT polymerization: protein and cell-resistant pPEGMEMA polymer brushes. *Biomacromolecules* **2010**, *11* (12), 3422–3431.
- (86) Mullner, M., Muller, A. H. E. Cylindrical polymer brushes – anisotropic building blocks, unimolecular templates and particulate nanocarriers. *Polymer* **2016**, *98*, 389–401.
- (87) Harvison, M. A., Lowe, A. B. Combining RAFT radical polymerization and click/highly efficient coupling chemistries: a powerful strategy for the preparation of novel materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (11), 779–800.
- (88) Liang, L., Astruc, D. The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) “click” reaction and its applications. An overview. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (23–24), 2933–2945.
- (89) Xiao, L., Chen, Y., Zhang, K. Efficient metal-free “grafting-onto” method for bottlebrush polymers by combining RAFT and triazolinedione-diene click reaction. *Macromolecules* **2016**, *49* (12), 4452–4461.
- (90) Li, Q., Xiao, X., Zhang, X., Zhang, W. Controlled synthesis of graft polymer through the coupling reaction between the appending  $\beta$ -keto ester and the terminal Amine. *Polymer* **2013**, *54* (13), 3230–3237.
- (91) Yan, Q., Zheng, H. N., Jiang, C., Li, K., Xiao, S. J. EDC/NHS activation mechanism of polymethacrylic acid: anhydride versus NHS-Ester. *RSC Adv.* **2015**, *5* (86), 69939–69947.
- (92) Winther, J. R., Thorpe, C. Quantification of thiols and disulfides. *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.* **2014**, *1840* (2), 838–846.

- (93) Lowe, A. B. Thiol-yne “click”/coupling chemistry and recent applications in polymer and materials synthesis and modification. *Polymer* **2014**, *55* (22), 5517–5549.
- (94) Boyer, C., Granville, A., Davis, T. P., Bulmus, V. Modification of RAFT-polymers via thiol-ene reactions: a general route to functional polymers and new architectures. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2009**, *47*, 3773–3794.
- (95) Zhang, Y. Y., Li, Y., Zhou, X. J., Zhang, X. H., Du, B. Y., Fan, Z. Q. Synthesis of an amphiphilic brush copolymer by a highly efficient “grafting-onto” approach via CO<sub>2</sub> chemistry. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (9), 852–857.
- (96) Kolb, H. C., Finn, M. G., Sharpless, K. B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2004–2021.
- (97) Mullner, M., Lunkenbein, T., Schieder, M., Groschel, A. H., Miyajima, N., Fortsch, M., Breu, J., Caruso, F., Muller, A. H. E. Template-directed mild synthesis of anatase hybrid nanotubes within cylindrical core-shell-corona polymer brushes. *Macromolecules* **2012**, *45* (17), 6981–6988.
- (98) Zheng, Z., Mullner, M., Ling, J., Muller, A. H. E. Surface interactions surpass carbon-carbon bond: understanding and control of the scission behavior of core-shell polymer brushes on surfaces. *ACS Nano* **2013**, *7* (3), 2284–2291.
- (99) Nese, A., Kwak, Y., Nicolaÿ, R., Barrett, M., Sheiko, S. S., Matyjaszewski, K. Synthesis of poly(vinyl acetate) molecular brushes by a combination of atom transfer radical polymerization (ATRP) and reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Macromolecules* **2010**, *43* (9), 4016–4019.
- (100) Krivorotova, T., Jonikaite-Svegziene, J., Radzevicius, P., Makuska, R. Synthesis by RAFT polymerization and properties of anionic cylindrical molecular brushes bearing poly(acrylic acid) side chains. *React. Funct. Polym.* **2014**, *76*, 32–40.

- (101) Lee, H., Pietrasik, J., Sheiko, S. S., Matyjaszewski, K. Stimuli-responsive molecular brushes. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (1–2), 24–44.
- (102) Tan, B. H., Hussain, H., Liu, Y., He, C. B., Davis, T. P. Synthesis and self-assembly of brush-type poly[poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate]-*b*-poly(pentafluorostyrene) amphiphilic diblock copolymers in aqueous solution. *Langmuir* **2010**, *26* (4), 2361–2368.
- (103) Cheng, Z., Zhu, X., Kang, E. T., Neoh, K. G. Brush-type amphiphilic diblock copolymers from “living”/controlled radical polymerizations and their aggregation behavior. *Langmuir* **2005**, *21* (16), 7180–7185.
- (104) Szabo, A., Szarka, G., Ivan, B. Synthesis of poly(poly(ethylene glycol) methacrylate)-*b*-polyisobutylene ABA block copolymers by the combination of quasiling carbocationic and atom transfer radical polymerizations. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (2), 238–248.
- (105) Feng, C., Li, Y., Yang, D., Hu, J., Zhang, X., Huang, X. Well-defined graft copolymers: from controlled synthesis to multipurpose applications. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (3), 1282–1295.
- (106) Krivorotova, T., Udrenaite, 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* (1), 63–71.
- (107) 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* (14), 1176–1181.
- (108) Li, J., Yi, L., Lin, H., Hou, R. Synthesis of poly(tert-butyl methacrylate)-*g*-poly(dimethylsiloxane) graft copolymers via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49* (6), 1483–1493.
- (109) Lejars, M., Margailana, A., Bressya, C. Well-defined graft copolymers of tert-butyl dimethylsilyl methacrylate and poly(dimethylsiloxane) macromonomers synthesized by RAFT polymerization. *Polym. Chem.*

- 2013**, 4, 3282–3292.
- (110) Zhu, J., Zhang, X., Cheng, H. A. N., Li, Y., Cheng, S., Zhuo, R. Synthesis and characterization of well-defined, amphiphilic poly(*N*-isopropylacrylamide) - graft copolymers by RAFT polymerization and macromonomer method. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, 45 (22) 5354–5364.
- (111) Neugebauer, D. Graft copolymers with poly(ethylene oxide) segments. *Polym. Int.* **2007**, 56 (12), 1469–1498.
- (112) Miller, D. J., Kasemset, S., Wang, L., Paul, D. R., Freeman, B. D. Constant flux crossflow filtration evaluation of surface-modified fouling-resistant membranes. *J. Membr. Sci.* **2014**, 452, 171–183.
- (113) Unsal, H., Onbulak, S., Calik, F., Er-Rafik, M., Schmutz, M., Sanyal, A., Rzayev, J. Interplay between molecular packing, drug loading, and core cross-linking in bottlebrush copolymer micelles. *Macromolecules* **2017**, 50 (4), 1342–1352.
- (114) Wang, X., Wang, L., Yang, S., Zhang, M., Xiong, Q., Zhao, H., Liu, L. Construction of multifunctionalizable, core-cross-linked polymeric nanoparticles via dynamic covalent bond. *Macromolecules* **2014**, 47, 1999–2009.
- (115) Sanchez-Ramírez, J. F., Pal, U., Nolasco-Hernandez, L., Mendoza-Alvarez, J., Pescador-Rojas, J. A. Synthesis and optical properties of Au-Ag alloy nanoclusters with controlled composition. *J. Nanomater.* **2008**, 2008, 1–9.
- (116) Li, Q., Huo, F., Cui, Y., Gao, C., Li, S., Zhang, W. Doubly thermoresponsive brush-linear-linear ABC triblock copolymer nanoparticles prepared through dispersion RAFT polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, 52 (16), 2266–2278.
- (117) Chong, J. Y. T., Keddie, D. J., Postma, A., Mulet, X., Boyd, B. J., Drummond, C. J. RAFT preparation and the aqueous self-assembly of amphiphilic poly(octadecyl acrylate)-*b*-poly(polyethylene glycol methyl ether acrylate) copolymers. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*



- 2015**, 470, 60–69.
- (118) Neugebauer, D. Two decades of molecular brushes by ATRP. *Polymer* **2015**, 72, 413–421.
- (119) Li, N., Liu, W., Xu, L., Xu, J., Du, J. Synthesis of high-molecular-weight brush polymers via RAFT polymerization within the micellar nanoreactor of a PEG-based macromonomer. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216 (2), 172–181.
- (120) Iruthayaraj, J., Poptoshev, E., Vareikis, A., Makuska, 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 (14), 6152–6160.
- (121) Naderi, A., Iruthayaraj, J., Vareikis, A., Makuska, R., Claesson, P. M. Surface properties of bottle-brush polyelectrolytes on mica: effects of side chain and charge densities. *Langmuir* **2007**, 23 (24), 12222–12232.
- (122) Horgan, A., Saunders, B., Vincent, B., Heenan, R. K. Poly(butyl methacrylate-*g*-methoxypoly(ethylene glycol)) and poly(methyl methacrylate-*g*-methoxypoly(ethylene glycol)) graft copolymers: preparation and aqueous solution properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 262 (2), 548–559.
- (123) Xiao, H., Pelton, R., Hamielec, A. Preparation and kinetic characterization of copolymers of acrylamide and poly(ethylene glycol) (meth)acrylate macromonomers. *Polymer* **1996**, 37 (7), 1201–1209.
- (124) Kawaguchi, S., Winnik, M. A. <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, 4465–4472.
- (125) Olanya, G., Iruthayaraj, J., Poptoshev, E., Makuska, R., Vareikis, A., Claesson, P. M. Adsorption characteristics of bottle-brush polymers on silica: effect of side chain and charge density. *Langmuir* **2008**, 24 (10), 5341–5349.
- (126) Shovsky, A., Knohl, S., Dedinaite, A., Zhu, K., Kjøniksen, A., Nystro,

- B., Linse, P., Claesson, P. M. Cationic poly(*N*-isopropylacrylamide) block copolymer adsorption investigated by dual polarization interferometry and lattice mean – field theory. *Langmuir*, **2012**, 28 (39), 14028–14038.
- (127) Iruthayaraj, J., Olanya, G., Claesson, P. M. Viscoelastic properties of adsorbed bottle-brush polymer layers studied by quartz crystal microbalance - dissipation measurements. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 15028–15036.
- (128) 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 (7), 3336–3347.
- (129) Varga, I., Meszaros, R., Makuska, R., Claesson, P. M., Gilanyi, T. Effect of graft density on the nonionic bottle brush polymer/surfactant interaction. *Langmuir* **2009**, 25 (19), 11383–11389.
- (130) Saigal, T., Riley, J. K., Golas, P. L., Bodvik, R., Claesson, P. M., Matyjaszewski, K., Tilton, R. D. Poly(ethylene oxide) star polymer adsorption at the silica/aqueous interface and displacement by linear poly(ethylene oxide). *Langmuir* **2013**, 29 (12), 3999–4007.
- (131) Naderi, A., Iruthayaraj, J. Surface properties of bottle-brush polyelectrolytes on mica: effects of side chain and charge densities. *Langmuir*, **2007**, 20 (2), 12222–12232.
- (132) Pettersson, T. Lubrication and surface properties of adsorbed layers of polyelectrolytes and proteins. Doctoral thesis. KTH Chemical Science and Engineering, Stockholm, **2009**.
- (133) Heydari, G., Tyrode, E., Visnevskij, C., Makuska, R., Claesson, P. M. Temperature-dependent deicing properties of electrostatically anchored branched brush layers of poly(ethylene oxide). *Langmuir*, **2016**, 32 (17), 4194–4202.
- (134) Nyffeler, R. W., Anglin, C., Sheikh, R., Gerber, C. Influence of PEG design and cement mantle thickness on pull-out strength of glenoid component PEGs. *J. Bone Joint Surg. Br.* **2003**, 85 (5), 748–752.

- (135) de Hazan, Y., Reuter, T., Werner, D., Clasen, R., Graule, T. Interactions and dispersion stability of aluminum oxide colloidal particles in electroless nickel solutions in the presence of comb polyelectrolytes. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *323* (2), 293–300.
- (136) Bedrov, D., Smith, G. D., Chun, B. Influence of poly(ethylene oxide) brushes on the rheological properties of MgO colloidal suspensions in water. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46* (11), 2129–2137.
- (137) Lutz, J.-F. Aperiodic Copolymers. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 1020–1023.
- (138) Lutz, J. F. Writing on Polymer Chains. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (11), 2696–2705.
- (139) Wang, X. S., Lascelles, S. F., Jackson, R. A., Armes, S. P. Facile synthesis of well-defined water-soluble polymers via atom transfer radical polymerization in aqueous media at ambient temperature. *Chem. Commun.* **1999**, *18*, 1817–1818.
- (140) 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* (18), 6640–6647.
- (141) Wang, X. S., Malet, F. L. G., Armes, S. P., Haddleton, D. M., Perrier, S. Unexpected viability of pyridyl methanimine-based ligands for transition-metal-mediated living radical polymerization in aqueous media at ambient temperature. *Macromolecules* **2001**, *34* (2), 162–164.
- (142) Yamamoto, S. I., Pietrasik, J., Matyjaszewski, K. ATRP synthesis of thermally responsive molecular brushes from oligo(ethylene oxide) methacrylates. *Macromolecules* **2007**, *40* (26), 9348–9353.
- (143) Oh, J. K., Min, K.; Matyjaszewski, K. Preparation of poly(oligo(ethylene glycol) monomethyl ether methacrylate) by homogeneous aqueous AGET ATRP. *Macromolecules* **2006**, *39* (9), 3161–3167.
- (144) Ali, M. M., Stoeber, H. D. H. Well-defined amphiphilic thermosensitive copolymers based on poly(ethylene glycol monomethacrylate) and methyl methacrylate prepared by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2004**, *37* (14), 5219–5227

- (145) Garnier, S., Laschewsky, A. Synthesis of new amphiphilic diblock copolymers and their self-assembly in aqueous solution. *Macromolecules* **2005**, *38* (18), 7580–7592.
- (146) Skrabania, K., Mertoglu, M., Storsberg, J. Stimuli responsive amphiphilic block copolymers for aqueous media synthesised via reversible addition fragmentation chain transfer polymerisation (RAFT). *Polymer* **2005**, *46* (18), 7726–7740.
- (147) Zhao, B., Li, D., Hua, F., Green, D. R. Synthesis of thermosensitive water-soluble polystyrenics with pendant methoxyoligo(ethylene glycol) groups by nitroxide-mediated radical polymerization. *Macromolecules* **2005**, *38* (23), 9509–9517.
- (148) Qiao, M., Wu, S., Wang, Y., Ran, Q. Brush-like block copolymer synthesized via RAFT polymerization for graphene oxide aqueous suspensions. *RSC Adv.* **2017**, *7* (8), 4776–4782.
- (149) Ozcelik, B., Ho, K. K., Glattauer, V., Willcox, M., Kumar, N., Thissen, H. Poly(ethylene glycol)-based coatings combining low-biofouling and quorum sensing inhibiting properties to reduce bacterial colonisation. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2017**, *3* (1), 78–87.
- (150) Jiang, H., Xu, F. J. Biomolecule-functionalized polymer brushes. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (8), 3394–3426.
- (151) Smith, D., Holley, A. C., McCormick, C. L. RAFT-synthesized copolymers and conjugates designed for therapeutic delivery of siRNA. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (7), 1428–1441.
- (152) Wan, F., Pei, X., Yu, B., Ye, Q., Zhou, F., Xue, Q. Grafting polymer brushes on biomimetic structural surfaces for anti-algae fouling and foul release. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (9), 4557–4565.
- (153) Chiag, Y. C., Chang, Y., Chen, W. Y., Ruaan, R. Biofouling resistance of ultrafiltration membranes controlled by surface self-assembled coating with PEGylated copolymers. *Langmuir* **2012**, *28* (2), 1399–1407.
- (154) Zhuang, Y., Su, Y., Peng, Y., Wang, D., Deng, H., Xi, X., Zhu, X., Lu, Y. Facile fabrication of redox-responsive thiol-containing drug delivery

- system via RAFT polymerization. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (4), 1408–1418.
- (155) Liu, J., Li, R. C., Sand, G. J., Bulmus, V., Davis, T. P., Maynard, H. D. Keto-functionalized polymer scaffolds as versatile precursors to polymer side-chain conjugates. *Macromolecules* **2013**, *46* (1), 8–14.
- (156) Magnusson, J. P., Bersani, S., Salmaso, S., Alexander, C., Caliceti, P. *In situ* growth of side-chain PEG polymers from functionalized human growth hormone—a new technique for preparation of enhanced protein-polymer conjugates. *Bioconjug. Chem.* **2010**, *21* (4), 671–678.
- (157) Azzaroni, O. Polymer brushes here, there, and everywhere: recent advances in their practical applications and emerging opportunities in multiple research fields. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50* (16), 3225–3258.
- (158) Wilkens-Heinecke, J., de Hazan, Y., Populoh, S., Aneziris, C. G., Graule, T. Fabrication and characterisation of cellular alumina articles produced via radiation curable dispersions. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32* (10), 2173–2185.
- (159) de Hazan, Y., Märkl, V., Heinecke, J., Aneziris, C., Graule, T. Functional ceramic and nanocomposite fibers, cellular articles and microspheres via radiation curable colloidal dispersions. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, *31* (14), 2601–2611.
- (160) Durif, C., Fromder, C., Affolter, C., Lippmann, W., Graule, T. Aquacasting – a new shaping concept for water-based reactive tape casting. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2015**, *35* (13), 3633–3640.
- (161) Roy, D., Berguig, G. Y., Ghosn, B., Lane, D. D., Braswell, S., Stayton, P. S., Convertine, A. J. Synthesis and characterization of transferrin-targeted chemotherapeutic delivery systems prepared via RAFT copolymerization of high molecular weight PEG macromonomers. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (5), 1791.
- (162) Son, H. N., Srinivasan, S., Yhee, J. Y., Das, D., Daugherty, B. K., Berguig, G. Y., Oehle, V. G., Kim, S. H., Kim, K., Kwon, I. C.

- Chemotherapeutic copolymers prepared via the RAFT polymerization of prodrug monomers. *Polym. Chem.* **2016**, *50*, 2010–2019.
- (163) Guo, Y., Hao, C., Wang, X., Zhao, Y., Han, M., Wang, M., Wang, X. Well-defined podophyllotoxin polyprodrug brushes: preparation via RAFT polymerization and evaluation as drug carriers. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (5), 901–909.
- (164) Liu, H., Zhang, J., Luo, X., Kong, N., Cui, L., Liu, J. Preparation of biodegradable and thermoresponsive enzyme-polymer conjugates with controllable bioactivity via RAFT polymerization. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (10), 2949–2960.
- (165) Smith, A. E., Xu, X., McCormick, C. L. Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (1–2), 45–93.
- (166) Hrsic, E., Zografou, I., Schulte, B., Pich, A., Keul, H., Moller, M. Amphiphilic block copolymers with pendant thiol groups in side chains by RAFT polymerization. *Polymer* **2013**, *54* (2), 495–504.
- (167) Qin, S., Wang, L., Zhang, X., Su, G. Grafting poly(ethylene glycol) monomethacrylate onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles to resist nonspecific protein adsorption. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257* (3), 731–735.
- (168) Qu, T., Wang, A., Yuan, J., Shi, J., Gao, Q. Preparation and characterization of thermo-responsive amphiphilic triblock copolymer and its self-assembled micelle for controlled drug release. *Colloids Surf B Biointerfaces* **2009**, *72*(1), 94–100.
- (169) Cabane, E., Zhang, X., Langowska, K., Palivan, C. G., Meier, W. Stimuli-responsive polymers and their applications in nanomedicine. *Biointerphases* **2012**, *7* (4), 1–27.
- (170) Yu, T., Chen, C. K., Law, W. C., Mok, W. J., Zou J., Prasad, P. N., Cheng, C. Well-defined degradable brush polymer-drug conjugates for sustained delivery of paclitaxel. *Mol. Pharmaceutics* **2013**, *10* (3), 867–874.
- (171) Williams, C. C., Thang, S. H., Hantke, T., Vogel, U., Seeberger, P. H.,

- Tsanaktsidis, J., Lepenies, B. RAFT-derived polymer-drug conjugates: poly(hydroxypropyl methacrylamide) (HPMA)-7-ethyl-10-hydroxycamptothecin (SN-38) conjugates. *ChemMedChem* **2012**, *7* (2), 281–291.
- (172) Yang, Y. Q., Zheng, L. S., Guo, X. D., Qian, Y., Zhang, L. J. PH-sensitive micelles self-assembled from amphiphilic copolymer brush for delivery of poorly water-soluble drugs. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (1), 116–122.
- (173) de Jong, W. H., Borm, P. J. A. Drug delivery and nanoparticles: applications and hazards. *Int. J. Nanomedicine* **2008**, *3* (2), 133–149.
- (174) Kim, Y., Pourgholami, M. H., Morris, D. L., Stenzel, M. H. Effect of cross-linking on the performance of micelles as drug delivery carriers: a cell uptake study. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (3), 814–825.
- (175) Fairbanks, B. D., Gunatillake, P. A., Meagher, L. Biomedical applications of polymers derived by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT). *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2015**, *91*, 141–152.
- (176) Lutz, J. F. Synthesis of smart materials by ATRP of oligo(ethylene glycol) methacrylates. *NATO Sci. Peace Secur. Ser. A Chem. Biol.* **2009**, *1*, 37–47.
- (177) Schild, H. G. Poly(*N*-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17* (2), 163–249.
- (178) Lutz, J. F., Hoth, A. Preparation of ideal PEG analogues with a tunable thermosensitivity by controlled radical copolymerization of 2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate and oligo(ethylene glycol) methacrylate. *Macromolecules* **2006**, *39* (2), 893–896.
- (179) Lutz, J. F., Weichenhan, K., Akdemir, O., Hoth, A. About the phase transitions in aqueous solutions of thermoresponsive copolymers and hydrogels based on 2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate and oligo(ethylene glycol) methacrylate. *Macromolecules* **2007**, *40* (7), 2503–2508.
- (180) 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. A Polym. Chem.* **2008**, *46* (21) 7138–7147.
- (181) Fournier, D., Hoogenboom, R., Thijs, H. M. L., Paulus, R. M., Schubert, U. S. Tunable pH- and temperature-sensitive copolymer libraries by reversible addition-fragmentation chain transfer copolymerizations of methacrylates. *Macromolecules* **2007**, *40* (4), 915–920.
- (182) Dirani, A., Laloyaux, X., Fernandes, A. E., Mathy, B., Schicke, O., Riant, O., Nysten, B., Jonas, A. M. Reversible photomodulation of the swelling of poly(oligo(ethylene glycol) methacrylate) thermoresponsive polymer brushes. *Macromolecules* **2012**, *45* (23), 9400–9408.
- (183) Ahmed, M., Narain, R. Progress of RAFT based polymers in gene delivery. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (5), 767–790.
- (184) Xu, F. J., Yang, W. T. Polymer vectors via controlled/living radical polymerization for gene delivery. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (9), 1099–1131.
- (185) Dey, D., Maiti, C., Maiti, S., Dhara, D. Interaction between calf thymus DNA and cationic bottle-brush copolymers: equilibrium and stopped-flow kinetic studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (4), 2366–2377.
- (186) Chu, D. S. H., Schellinger, J. G., Shi, J., Convertine, A. J., Stayton, P. S., Pun, S. H. Application of living free radical polymerization for nucleic acid delivery. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (7), 1089–1099.
- (187) Broyer, R. M., Grover, G. N., Maynard, H. D. Emerging synthetic approaches for protein-polymer conjugations. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (8), 2212–2226.
- (188) Rahman, I. A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C. S., Ismail, J., Chee, C. K. Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114* (1), 328–332.
- (189) Kumar, S. K., Benicewicz, B. C., Vaia, R. A., Winey, K. I. *50th anniversary perspective: are polymer nanocomposites practical for applications?* *Macromolecules* **2017**, *50* (3), 714–731.



- (190) Lovestam, G., Rauscher, H., Roebben, G., Kluttgen, B. S., Gibson, N., Putaud, J. P., Stamm, H. Considerations on a definition of nanomaterial for regulatory purposes. Publications Office of the European Union, Luxembourg, **2010**. ISBN 978-92-79-16014-1.
- (191) Auffan, M., Rose, J., Bottero, J. Y., Lowry, G. V., Jolivet, J. P., Wiesner, M. R. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4* (10), 634–641.
- (192) LaMer, V., Dinegar, R. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (8), 4847–4854.
- (193) Kahlweit, M. *Ostwald* ripening of precipitates. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1975**, *5* (1), 1–35.
- (194) Shi, J. Steric Stabilization. Master thesis, The Ohio State University, Columbus, **2002**.
- (195) Jadhav, S. A., Brunella, V., Scalarone, D. Polymerizable ligands as stabilizers for nanoparticles. *Part. Part. Syst. Charact.* **2015**, *32* (4), 417–428.
- (196) Ninham, B. W. On progress in forces since the DLVO theory. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *83* (1), 1–17.
- (197) Studart, A. R., Amstad, E., Gauckler, L. J. Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions. *Langmuir* **2007**, *23* (3), 1081–1090.
- (198) Bolthausen, E., Deuschel, J. D., Giacomin, G. Entropic repulsion and the maximum of the two-dimensional harmonic crystal. *Ann. Probab.* **2001**, *29* (4), 1670–1692.
- (199) Baldyga, J., Makowski, L., Orciuch, W., Sauter, C., Schuchmann, H. P. Deagglomeration processes in high-shear devices. *Chem. Eng. Res. Des.* **2008**, *86* (12), 1369–1381.
- (200) Chen, X., Gonsalves, K. E., Chow, G. M., Xiao, T. D. Homogeneous dispersion of nanostructured aluminum nitride in a polyimide matrix.

- Adv. Mater.* **1994**, *6* (6), 481–484.
- (201) Gonsalves, K. E., Chen, X. H., Baraton, M. I. Mechanistic investigation of the preparation of polymer/ceramic nanocomposites. *Nanostructured Mater.* **1997**, *9*, 181–184.
- (202) Shovsky, A., Bijelic, G., Varga, I., Makuška, R., Claesson, P. M. Adsorption characteristics of stoichiometric and nonstoichiometric molecular polyelectrolyte complexes on silicon oxynitride surfaces. *Langmuir* **2011**, *27* (3), 1044–1050.
- (203) Faure, B., Salazar-Alvarez, G., Ahniyaz, A., Villaluenga, I., Berriozabal, G., de Miguel, Y. R., Bergström, L. Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2013**, *14* (2), 23001.
- (204) Zhou, Z., Rajabzadeh, S., Rajjak-Shaikh, A., Kakihana, Y., Ishigami, T., Sano, R., Matsuyama, H. Preparation and characterization of antifouling poly(vinyl chloride-*co*-poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate) membranes. *J. Memb. Sci.* **2016**, *498*, 414–422.
- (205) Chen, Y., Chen, L., Nie, H., Kang, E. T., Vora, R. H. Fluorinated polyimides grafted with poly(ethylene glycol) side chains by the RAFT-mediated process and their membranes. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *94* (2–3), 195–201.
- (206) Carretier, S., Chen, L. A., Venault, A., Yang, Z. R., Aimar, P., Chang, Y. Design of PVDF/PEGMA-*b*-PS-*b*-PEGMA membranes by VIPS for improved biofouling mitigation. *J. Membr. Sci.* **2016**, *510*, 355–369.
- (207) Barna, E., Bommer, B., Kursteiner, J., Vital, A., Trzebiatowski, O. V., Koch, W., Schmid, B., Graule, T. Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2005**, *36* (4), 473–480.
- (208) Wozniak, M., de Hazan, Y., Graule, T., Kata, D. Rheology of UV curable colloidal silica dispersions for rapid prototyping applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, *31* (13), 2221–2229.

- (209) Graule, T., Baader, F. H., Gauckler, L. J. Casting uniform ceramics with direct coagulation. *Chemtech* **1995**, *1*, 31–37.
- (210) Teh, E. J. J., Leong, Y. K. K., Liu, Y. The effect of adsorbed fumaric acid on dispersions of rough titania particles. *Powder Technol.* **2012**, *223*, 110–115.
- (211) Mudunkotuwa, I. A., Grassian, V. H. Citric acid adsorption on TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous suspensions at acidic and circumneutral pH: surface coverage, surface speciation, and its impact on nanoparticle - nanoparticle interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132* (42), 14986–14994
- (212) Boisvert, J. P., Persello, J., Foissy, A., Castaing, J. C., Cabane, B. Effect of surface charge on the adsorption mode of sodium poly(acrylate) on alumina-coated TiO<sub>2</sub> used as coating pigment. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *168*, 287–296.
- (213) Mahata, S., Nandi, M. M., Mondal, B. Preparation of high solid loading titania suspension in gelcasting using modified boiling rice extract (MBRE) as binder. *Ceram. Int.* **2012**, *38* (2), 909–918.
- (214) Boisvert, J. P., Persello, J., Castaing, J. C., Cabane, B. Dispersion of alumina-coated TiO<sub>2</sub> particles by adsorption of sodium polyacrylate. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *178*, 187–198.
- (215) Creutz, S., Jerome, R., Kaptijn, G. M. P., Werf, A. W., Akkerman, J. M., Articles, T. Design of polymeric dispersants for waterborne Coatings. *J. Coatings Technol.* **1998**, *70* (883), 41–46.
- (216) Shao, Z., Yang, Y., Lee, H., Kim, J. W., Osuji, C. O. Synthesis and suspension rheology of titania nanoparticles grafted with zwitterionic polymer brushes. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *386* (1), 135–140.
- (217) Farrokhpay, S., Morris, G. E., Fornasiero, D., Self, P. Stabilisation of titania pigment particles with anionic polymeric dispersants. *Powder Technol.* **2010**, *202* (1–3), 143–150.
- (218) Farrokhpay, S. A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *151* (1–2), 24–32.

- (219) Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., Götz, T. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cem. Concr. Compos.* **2007**, 29 (4), 251–262.
- (220) Laarz, E., Kauppi, A., Andersson, K. M., Kjeldsen, A. M., Bergstrom, L. Dispersing multi-component and unstable powders in aqueous media using comb-type anionic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89 (6), 1847–1852.
- (221) Bouhamed, H., Boufi, S., Magnin, A. Dispersion of alumina suspension using comb-like and diblock copolymers produced by RAFT polymerization of AMPS and MPEG. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 312 (2), 279–291.
- (222) Kirby, G., Lewis, J. A., Matsuyama, H., Morissette, S., Young, J. F. Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated cement suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 1905–1913.
- (223) Yoshioka, K., Sakai, E., Daimon, M., Kitahara, A. Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80 (10), 2667–2671.
- (224) Kirby, G. H., Lewis, J. A. Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, 87 (9), 1643–1652.
- (225) Yoshikawa, J., Lewis, J. A., Chun, B. W. Comb polymer architecture, ionic strength, and particle size effects on the BaTiO<sub>3</sub> suspension stability. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, 92 (1), 42–49.
- (226) de Hazan, Y., Knies, F., Burnat, D., Graule, T., Yamada-Pittini, Y., Aneziris, C., Kraak, M. Homogeneous functional Ni-P/ceramic nanocomposite coatings via stable dispersions in electroless nickel electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 365 (1), 163–171.
- (227) Sullivan, W. F. Weatherability of titanium-dioxide-containing paints. *Prog. Org. Coatings* **1972**, 1, 157–203.
- (228) Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto, K. Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> thin films: dynamic view of the active oxygen

- species responsible for the effect. *J. Photochem. Photobiol.* **1997**, *106*, 51–56.
- (229) Bergström, L. Hamaker Constants of Inorganic Materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1997**, *70*, 125–169.
- (230) Pettersson, A., Marino, G., Pursiheimo, A., Rosenholm, J. Electrosteric stabilization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and 3Y-ZrO<sub>2</sub> suspensions: effect of dissociation and type of polyelectrolyte. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *228* (1), 73–81.
- (231) Creutz, S., Jerome, R., Kaptijn, G. M. P. Design of polymeric dispersants for waterborne coatings. *J. Coat. Technol.* **1998**, *70* (883), 41–46.
- (232) Braun, J. H., Baidins, A., Marganski, R. E. TiO<sub>2</sub> pigment technology: a review. *Prog. Org. Coat.* **1992**, *20*, 105–138.
- (233) Chen, H. T., Ravishankar, S. A., Farinato, R. S. Rational polymer design for solid–liquid separations in mineral processing applications. *Int. J. Miner. Process.* **2003**, *72* (1–4), 75–86.
- (234) Farrokhpay, S., Morris, G. E., Fornasiero, D., Self, P. Effects of chemical functional groups on the polymer adsorption behavior onto titania pigment particles. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274* (1), 33–40.
- (235) Lee, L. T., Somasundaranh, P. Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals. *Langmuir* **1989**, *10027* (6), 854–860.
- (236) Deiss, L., Anizan, P., Wecker, C. Steric stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous dispersions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1996**, *106*, 59–62.
- (237) Farrokhpay, S., Morris, G. E., Fornasiero, D., Self, P. Influence of polymer functional group architecture on titania pigment dispersion. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, *253* (1–3), 183–191.
- (238) Chu, W.B., Yang, J.W., Liu, T.J., Tiu, C., Guo, J. The effects of pH, molecular weight and degree of hydrolysis of poly(vinyl alcohol) on slot die coating of PVA suspensions of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *302* (1–3), 1–10.
- (239) Boisvert, J., Persello, J., Foissy, A., Castaing, J., Cabane, B. Effect of

- surface charge on the adsorption mode of sodium poly(acrylate ) on alumina-coated TiO<sub>2</sub> used as coating pigment. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *168*, 287–296.
- (240) Nsib, F., Ayed, N., Chevalier, Y. Comparative study of the dispersion of three oxide pigments with sodium polymethacrylate dispersants in alkaline medium. *Prog. Org. Coatings* **2007**, *60* (4), 267–280.
- (241) Liufu, S., Xiao, H., Li, Y. Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281* (1), 155–163.
- (242) Krishnakumar, S., Somasundaran, P., Krishnakumar, S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1997**, *123–124* (96), 491–513.
- (243) Boisvert, J., Persello, J., Castaing, J. Dispersion of alumina-coated TiO<sub>2</sub> particles by adsorption of sodium polyacrylate. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *178*, 187–198.
- (244) Santhiya, D., Subramanian, S., Natarajan, K., Malghan, S. Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly(acrylic acid) and poly(vinyl alcohol) onto alumina. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *216* (1), 143–153.
- (245) Ong, B. C., Leong, Y. K., Chen, S. B. Yield stress-zeta potential relationship of oxide dispersions with adsorbed polyacrylate – steric effect and zeta potential at the flocculated-dispersed transition state. *Powder Technol.* **2008**, *186* (2), 176–183.
- (246) Huynh, L., Jenkins, P. A. Rheological and electrokinetic investigation of the interactions between pigment particles dispersed in aqueous solutions of short-chain phosphates. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *190* (1–2), 35–45.
- (247) Taylor, M. L., Morris, G. E., Smart, R. S. C. Polyphosphate interaction with aluminium-doped titania pigment particles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *190* (3), 285–294.
- (248) Banash, M. A., Croll, S. G. A quantitative study of polymeric dispersant

- adsorption onto oxide-coated titania pigments. *Prog. Org. Coatings* **1999**, 35 (1–4), 37–44.
- (249) De Hazan, Y., Werner, D., Z'graggen, M., Groteklaes, M., Graule, T. Homogeneous Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings from stable dispersions in electroless nickel baths. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 328 (1), 103–109.
- (250) De Hazan, Y., Heinecke, J., Weber, A., Graule, T. High solids loading ceramic colloidal dispersions in UV curable media via comb-polyelectrolyte surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 337 (1), 66–74.
- (251) Kirby, G. H., Harris, D. J., Li, Q., Lewis, J. A. Poly(acrylic acid)–poly(ethylene oxide) comb polymer effects on BaTiO<sub>3</sub> nanoparticle suspension stability. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, 87 (2), 181–186.
- (252) Farrokhpay, S. The importance of rheology in mineral flotation: a review. *Miner. Eng.* **2012**, 36–38, 272–278.
- (253) Barnes, H. A. The yield stress – a review or “Panta Rhei” – everything flows? *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1999**, 81, 133–178.
- (254) Barnes, H. A. A review of the rheology of filled viscoelastic systems. *Rheol. Rev.* **2003**, 1, 1–36.
- (255) Ferguson, C. J., Hughes, R. J., Nguyen, D., Pham, B. T. T., Gilbert, R. G., Serelis, A. K., Such, C. H., Hawket, B. S. Ab initio emulsion polymerization by RAFT-controlled self-assembly. *Macromolecules* **2005**, 38 (6), 2191–2204.
- (256) Haridharan, N., Bhandary, R., Ponnusamy, K., Dhamodharan, R. Synthesis of fluorescent, dansyl end-functionalized PMMA and poly(methyl methacrylate-*b*-phenanthren-1-yl-methacrylate) diblock copolymers, at ambient temperature. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, 50 (8), 1491–1502.
- (257) Organinių junginių paieškos sistema [interaktyvus], REAXYS. [žiūrėta 2017 m. birželio 15 d.], prieiga internetu: <https://new.reaxys.com/#/search/quick>

- (258) Destarac, M. On the critical role of RAFT agent design in reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Polym. Rev.* **2011**, *51* (2), 163–187.
- (259) Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. Toward living radical polymerization. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (9), 1133–1142.
- (260) Arita, T., Buback, M., Janssen, O., Vana, P. RAFT-polymerization of styrene up to high pressure: rate enhancement and improved control. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1376–1381.
- (261) Visnevskij, C., Makuska, R. SARA ATRP in aqueous solutions containing supplemental redox intermediate: controlled polymerization of [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride. *Macromolecules* **2013**, *46* (12), 4764–4771.
- (262) Goročovceva, N., Kulbokaite, R., Judkenas, R. Makuska, R. Synthesis and study of chitosan and poly(ethylene glycol) graft copolymers containing triazine moiety. *Chemija* **2004**, *15* (1), 22–27.
- (263) Harris, M. J. Poly(ethylene glycol) chemistry, biotechnical and biomedical applications. Springer, New York, **1992**. ISBN 978-1-4899-0703-5.
- (264) 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* (3), 546–556.
- (265) Tractor, A. A. Coatings technology handbook. CRC Press, Boca Raton **2005**. ISBN 9781574446494.
- (266) Moglianetti, M., Campbell, R. A., Nylander, T., Varga, I., Mohanty, B., Claesson, P. M., Makuška, R., Titmuss, S. Interaction of sodium dodecyl sulfate and high charge density comb polymers at the silica/water interface. *Soft Matter* **2009**, *5* (19), 3646.
- (267) Morris, G. E. Skinner, W. A., Self, P. G., Smart, R. S. C. Surface chemistry and rheological behaviour of titania pigment suspensions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *155* (1), 27–41.



- (268) Johnson, A. M., Trakhtenberg, S., Cannon, A. S., Warner, J. C. Effect of pH on the viscosity of titanium dioxide aqueous dispersions with carboxylic acids. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (33) 8139–8146.
- (269) Gómez-Merino, A. I., Rubio-Hernández, F. J., Velázquez-Navarro, J. F., Aguiar, J. Assessment of  $\zeta$ -potential in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions: a comparative study based on thermodynamic and rheological methods. *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 5331–5340.
- (270) Anandha-Rao, M., Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications. Springer, New York, **2007**. ISBN: 978-0-387-70929-1.
- (271) Tseng, W. J., Wu, C. H. Sedimentation, rheology and particle-packing structure of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions. *Ceram. Int.* **2003**, *29*, 821–828.