

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Jūratė JONIKAITĖ-ŠVĖGŽDIENĖ

**ANIJONINIŲ ŠEPETINIŲ POLIMERŲ SINTEZĖ RAFT
POLIMERIZACIJOS IR *CLICK* CHEMIJOS METODAIS IR JŲ
TYRIMAS**

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai, Chemija (03P)

Vilnius, 2017

Disertacija rengta 2011–2016 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas: prof. dr. Ričardas Makuška (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

„*L'essentiel est invisible pour les yeux.*“

„*Tai, kas svarbiausia, nematoma akimis.*“

A. de Saint-Exupéry, „Mažasis princas“

Kad ši disertacija išvydo dienos šviesą, esu dėkinga daugeliui žmonių. Tad norėčiau padėkoti visiems, kurie vienokiu ar kitokiu būdu prisidėjo prie jos „gimimo“.

Visų pirma, norėčiau padėkoti savo darbo vadovui prof. habil. dr. *Ričardui Makuškai* už tai, kad supažindino su įdomiu polimerų chemijos mokslu ir kantriai bei supratingai mokė mokslininko „profesijos“. Ačiū už pasitikėjimą bei suteiktas galimybes tobulėti.

Taip pat esu dėkinga savo *kolegoms* iš VU Chemijos ir geomokslų fakulteto, Chemijos instituto, Polimerų chemijos katedros, už nuoširdų bendravimą ir bendradarbiavimą.

Dėkoju savo bakalauro ir magistro studentams – *Vakarei Merkytei, Tadui Joskaudui, Šarūnui Paukščiui, Matui Batučiui, Alinai Kudrešovai* ir jau doktorantui *Povilui Radzevičiui*, prisidėjusiems prie polimerų sintezės ir tyrimo.

Už finansinę paramą esu dėkinga Lietuvos mokslo tarybai.

Noriu padėkoti savo tėvams *Petrui* ir *Vitalijai* bei broliui *Tomui* už tikėjimą manimi ir padrąšinimą eiti pasirinktu keliu.

Esu be galo dėkinga savo vyrui *Deividui* už palaikymą sunkiomis akimirkomis ir džiaugimąsi mano pasiektais rezultatais. Už tai, kad gyvenimas tapo linksmesnis ir įdomesnis dėkoju sūnui *Bernardui*.

TURINYS

SANTRUMPOS	6
ĮVADAS	10
LITERATŪROS APŽVALGA	14
1.1 Grįžtamosios deaktyvacijos radikalinė polimerizacija	14
1.1.1 Istorinis žvilgsnis ir terminija	14
1.1.2 Esmė ir svarbiausi metodai	16
1.1.3 RAFT polimerizacija	18
1.1.4 RAFT GPA: struktūra, sintezė ir efektyvumas	21
1.2 Norimos struktūros polimerų sintezė RAFT metodu	32
1.2.1 Diblokiniai, triblokiniai ir multisegmenčiai blokiniai polimerai	32
1.2.2 Šepetiniai polimerai	41
1.2.3 Anijoninių linijinių ir šepetinių polimerų sintezė, savybės ir panaudojimas	49
1.3 Literatūrinės apžvalgos apibendrinimas	57
DARBO METODIKOS	59
2.1 Naudotos medžiagos ir reagentai	59
2.2 Sintezių metodikos	64
2.2.1 RAFT GPA sintezė	64
2.2.2 Polimerų sintezė ir modifikavimas	70
2.2.2.1 Anijoninių šepetinių polimerų sintezė <i>skiepijimo į</i> metodu, naudojant modifikuotą poliakrilato pHEA pagrindinę grandinę	70
2.2.2.2 Anijoninių šepetinių polimerų sintezė <i>skiepijimo nuo</i> metodu, naudojant modifikuotą poliakrilato pHEA pagrindinę grandinę	72
2.2.2.3 Anijoninių šepetinių polimerų sintezė <i>skiepijimo į</i> metodu, naudojant modifikuotą polimetakrilato p(GMA- <i>st</i> -BMA) pagrindinę grandinę	73
2.2.2.4 Multisegmenčių blokinių m(pSt- <i>b</i> -pVBC) kopolimerų sintezė	76
2.2.2.5 Anijoninių šepetinių polimerų sintezė <i>skiepijimo nuo</i> metodu, naudojant modifikuotą polistireno p(St- <i>ko</i> -VBC) pagrindinę grandinę	77
2.3 Polimerų tyrimas	79
2.3.1 Polimerų tyrimas MSC metodu	79
2.3.2 Polimerų tyrimas DSK ir TGA metodais	80
2.3.3 pHEA- <i>s</i> -pAR potenciometrinis titravimas	80
2.3.4 Polimerų tyrimas DLS metodu	81
2.3.5 Polimerų dangų gavimas ir jų vilgumo nustatymas	81

2.3.6	Polimerų tyrimas TEM	81
2.3.7	Polimerų tyrimas spektroskopiniais metodais	82
2.4	Polimerų sudėties, modifikavimo laipsnio ir teorinės M_n skaičiavimas.....	82
	REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	87
3.1	Anijoniniai šepetiniai kopolimerai su poliakrilato pHEA pagrindine grandine ..	89
3.1.1	pHEA ir pAR sintezė RAFT metodu.....	89
3.1.2	Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė <i>skiepijimo į</i> metodu.....	92
3.1.3	Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė <i>skiepijimo nuo</i> metodu	97
3.1.4	Anijoninių šepetinių kopolimerų savybės	103
3.1.4.1	Terminis stabilumas ir agregatiniai virsmai.....	103
3.1.4.2	Tirpalų savybės.....	105
3.2	Anijoniniai šepetiniai kopolimerai su polimetakrilato p(GMA- <i>st</i> -BMA) pagrindine grandine.....	108
3.2.1	p(GMA- <i>st</i> -BMA) ir p(<i>tret</i> -BMA) sintezė RAFT metodu	110
3.2.2	Šepetinių kopolimerų sintezė <i>skiepijimo į</i> metodu, naudojant azido-alkino <i>klik</i> reakcijas	114
3.2.3	Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė <i>skiepijimo į</i> metodu, naudojant epoksi- tiolio <i>klik</i> reakcijas.....	116
3.2.4	Šepetinių kopolimerų terminis stabilumas ir agregatiniai virsmai	120
3.3	Anijoniniai šepetiniai kopolimerai su polistireno p(St- <i>ko</i> -VBC) pagrindine grandine	122
3.3.1	Multisegmenčių blokinių kopolimerų sintezė RAFT metodu	123
3.3.2	Statistinių, diblokinių ir triblokinių kopolimerų sintezė RAFT metodu	127
3.3.3	Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė <i>skiepijimo nuo</i> metodu	136
3.3.4	Anijoninių šepetinių kopolimerų savybės	139
3.3.4.1	Dangų vilgumas vandeniū.....	139
3.3.4.2	Terminis stabilumas ir agregatiniai virsmai.....	141
3.3.4.3	Agregacija vandeniniuose tirpaluose	144
	IŠVADOS	152
	CURRICULUM VITAE	156
	LITERATŪRA	157

SANTRUMPOS

Pagrindinių medžiagų santrumpos:

ACVR	– 4,4'-azobis-4-cianvalerijonų rūgštis
AIBN	– 2,2'-azodiizobutironitrilas
AR (pAR)	– akrilo rūgštis (poli(akrilo rūgštis))
BMA	– butilmetakrilatas
CDCl₃	– deuterintas chloroformas
D₂O	– deuterio oksidas
DAP	– 1,3-diazidopropan-2-olis
DCM	– dichlormetanas
DMF	– <i>N,N</i> -dimetilformamidas
DMSO	– dimetilsulfoksidas
DMSO-d₆	– deuterintas dimetilsulfoksidas
DO	– 1,4-dioksanas
Et₂O	– dietileteris
EtAc	– etilacetatas
GMA	– glicidilmetakrilatas
HEA (pHEA)	– 2-hidroksietilakrilatas (poli(2-hidroksietilakrilatas))
Hex	– <i>n</i> -heksanas
MeOH	– metanolis
Me₆TREN	– tris[2-(dimetilamino)etil]aminas
NMP	– <i>N</i> -metil-2-pirolidonas
p(GMA-<i>st</i>-BMA)	– statsitinis glicidilmetakrilato ir butilmetakrilato kopolimeras
p(GMA-<i>st</i>-BMA)-<i>s</i>-p(<i>tret</i>-BMA)	– šepetinis kopolimeras, sudarytas iš modifikuotos pagrindinės p(GMA- <i>st</i> -BMA) grandinės ir šoninių p(<i>tret</i> -BMA) atšakų
p(GMA-N₃-<i>st</i>-BMA)	– azido grupėmis modifikuota p(GMA- <i>st</i> -BMA) grandinė

p(GMA-<i>st</i>-BMA)-<i>s</i>-pMAR	– šepetinis kopolimeras, sudarytas iš modifikuotos pagrindinės p(GMA- <i>st</i> -BMA) grandinės ir šoninių poli(metakrilo rūgšties) atšakų
pHEA-Br	– Br grupėmis modifikuota pHEA grandinė
pHEA-N₃	– azido grupėmis modifikuota pHEA grandinė
pHEA-<i>s</i>-pAR	– šepetinis kopolimeras, sudarytas iš modifikuotos pagrindinės pHEA grandinės ir šoninių pAR atšakų
pHEA-TTK	– TTK grupėmis modifikuota pHEA grandinė
PMDETA	– <i>N,N,N',N'',N'''</i> -pentametildietilentriaminas
PrOH	– propargilo alkoholis
p(St-<i>ko</i>-VBC)	– statistiniai ir blokiniai stireno ir vinilbenzilchlorido kopolimerai
p(St-<i>ko</i>-VBC)-<i>s</i>-pAR	– šepetiniai kopolimerai, sudaryti iš modifikuotos pagrindinės p(St- <i>ko</i> -VBC) grandinės ir šoninių pAR atšakų
p(St-<i>ko</i>-VBC-TTK)	– TTK grupėmis modifikuota p(St- <i>ko</i> -VBC) grandinė
St (pSt)	– stirenas (polistirenas)
<i>tret</i>-BMA (p(<i>tret</i>-BMA))	– <i>tret</i> -butilmetakrilatas (poli(<i>tret</i> -butilmetakrilatas))
TEA	– trietilaminas
TFA	– trifluoracto rūgštis
THF	– tetrahidrofuranas
VBC	– vinilbenzilchloridas

Sąvokų, minėtų medžiagų ir metodų santrumpos:

AA	– akrilamidas
AFM	– atominės jėgos mikroskopas
AM (pAM)	– aktyvesnis monomeras (polimeras, susintetintas iš aktyvesnio monomero)
AN	– akrilnitrilas
ATRP	– atomo pernašos radikalinė polimerizacija (angl. <i>Atom Transfer Radical Polymerization</i>)
BA	– butilakrilatas

C_p	– grandinės perdavos koeficientas
Đ	– (molekulinių masių) dispersiškumo rodiklis
D_h	– hidrodinaminis skersmuo
DLS	– dinaminė šviesos sklaida (angl. <i>Dynamic Light Scattering</i>)
DSK	– diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
FT-IR	– <i>Fourier</i> transformacijos infraraudonoji spektroskopija
GD	– grįžtamoji deaktyvacija
GP	– grįžtamoji perdava
GPA	– grandinės perdavos agentas
¹H BMR	– (protonų) branduolių magnetinis rezonansas
HPMAM	– <i>N</i> -(2-hidroksipropil)metakrilamidas
I	– iniciatorius
ĮRP	– įprasta radikalinė polimerizacija
(K)GDRP	– (kontroliuojama) grįžtamosios deaktyvacijos radikalinė polimerizacija (angl. <i>Controlled Reversible Deactivation Radical Polymerization</i>)
KMK	– kritinė micelių susidarymo koncentracija
LALS	– šviesos sklaida mažu kampu (angl. <i>low-angle light scattering</i>)
M	– monomeras
MA	– metakrilatas
MADIX	– makromolekulių sintezė dalyvaujant ksantatams (angl. <i>Macromolecular Design via Interchange of Xanthates</i>)
makroGPA	– polimerinis GPA
MM	– molekulinė masė
MMA	– metilmetakrilatas
MMP	– molekulių masių pasiskirstymas
M_n	– vidutinė skaitinė molekulinė masė

MSC	– molekulių sietų chromatografija
multiGPA	– multifunkcinis GPA
M_w	– vidutinė masinė molekulinė masė
nBA	– <i>n</i> -butilakrilatas
NIPAM	– <i>N</i> -izopropilakrilamidas
NMRP	– radikalinė polimerizacija, dalyvaujant stabiliems nitroksido radikalams (angl. <i>Nitroxide Mediated Radical Polymerization</i>)
NVK	– <i>N</i> -vinilkarbazolas
NVP	– <i>N</i> -vinil-2-pirolidonas
PEL	– polielektrolitas
PL	– polimerizacijos laipsnis
PM (pPM)	– pasyvesnis monomeras (polimeras, susintetintas iš pasyvesnio monomero)
RAFT	– grįžtamosios prijungimo-fragmentacijos grandinės perdavos polimerizacija (angl. <i>Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer polymerization</i>)
RALS	– šviesos sklaida stačiu kampu (angl. <i>right-angle light scattering</i>)
ROMP	– žiedo atidarymo-mainų polimerizacija (angl. <i>Ring-Opening Metathesis Polymerization</i>)
ROP	– žiedo atidarymo polimerizacija (angl. <i>Ring-Opening Polymerization</i>)
SEM	– skenuojantis elektroninis mikroskopas (mikroskopija)
ŠAP	– šepetinis anijoninis polimeras
ŠAT	– šoninių atšakų tankis
ŠP	– šepetinis polimeras
TEM	– peršvietimo elektroninis mikroskopas (-ija)
TTK	– tritiokarbonato grupė
VAc	– vinilacetatas

ĮVADAS

Praėjęs amžius drąsiai gali būti pakrikštytas plastikų/polimerų amžiumi, o štai XXI a. pradžia pasitinka su naujomis – išmaniosiomis – technologijomis ir su naujais iššūkiais. Itin sparčiai tobulėjant šiuolaikinėms technologijoms ir gerėjant mediciniam aptarnavimui, visuomenės lūkesčiai nuolat auga. Nebeužtenka įprastų polimerų/plastikų, tikimasi, kad jie taip pat bus išmanūs.

Šiems poreikiams patenkinti ne visada tinka įprastos struktūros, pvz., linijiniai (ko)polimerai, reikia vis sudėtingesnės ir tikslesnės architektūros bei sudėties makromolekulių. Tokių polimerų sintezė galima, naudojant šiuolaikinius sintezės metodus – pvz., grįžtamosios deaktyvacijos radikalinę polimerizaciją (GDRP), taikant kelis jos metodus, taip pat derinant ją su cheminio modifikavimo reakcijomis. Nors per pastaruosius ~20 m. atsirado naujų ir patobulėjo senesni polimerų sintezės metodai, tačiau susintetinti norimos struktūros, tiksliai prognozuojamų molekulinį rodiklių polimerus vis dar sudėtinga.

Dėl savo unikalios struktūros šepetiniai kopolimerai pasižymi linijiniams analogams nebūdingomis fizikinėmis savybėmis, tokiu būdu praplėsdami jų panaudojimo galimybes. Pastaruoju metu itin domimasi šepetiniais polimerais, kurių tirpalų savybes galima keisti (angl. *stimuli-, dual-, multi- responsive*), vienu metu keičiant vieną ar kelis išorės parametrus (pH, temperatūrą, tirpiklį ir t.t.). Tokios medžiagos, vadinamos išmaniosiomis, gali reguliuoti jonų ir molekulių transportą, keisti paviršių adhezinės savybes ir vilgumą, konvertuoti cheminį/biocheminį signalą į optinį, elektrinį ar mechaninį bei atvirkščiai. Atskira šepetinių polimerų klasė – anijoniniai šepetiniai kopolimerai, pritaikomi vaistų pernašoje, diagnostikoje, audinių inžinerijoje, išmaniosioms optinėms sistemoms ir kt. Šie polimerai taip pat gali būti panaudoti mėgdžiojant itin svarbią funkciją atliekančių šepetinių biopolimerų – biolubrikantų (pvz., mucinų, lubricinų, agrekanų) elgseną (angl. *biomimetic*).

DARBO AKTUALUMAS

Dėl itin plataus pritaikymo galimybių šiuo metu intensyviai tyrinėjami sudėtingos architektūros (šepetiniai, žvaigždiniai ir pan.) siauro molekulinų masių pasiskirstymo kopolimerai, galintys atrankiai reaguoti į aplinkos veiksnius (pH, tirpiklį, temperatūrą). Dėl fundamentinių ir praktinių priežasčių mokslininkus itin domina šių polimerų tirpaluose ir ant įvairių paviršių formuojamos sudėtingos savitvarkės sistemos (micelės, vezikulės, agregatai, klasteriai ir pan.). Sudėtingos architektūros ir gerų rodiklių polimerų įprastos radikalinės polimerizacijos metodu susintetinti neįmanoma, todėl nuolat ieškoma naujų sintezės metodų ir strategijų. Siekiama, kad tokių šepetinių polimerų sintezė bei gryninimas taptų kuo paprastesni, greitesni ir lengvesni.

Vienas universaliausių metodų – RAFT polimerizacija. Derinant šį metodą su cheminio modifikavimo reakcijomis, galima išplėsti gaunamų kopolimerų sudėties ir struktūros ribas, neprarandant galimybės kontroliuoti jų molekulinis rodiklius. Tokių polimerų sintezė vis dar išlieka dideliu iššūkiu, kadangi kiekvienai norimai struktūrai susintetinti reikia iš anksto numatyti sintezės strategiją: parinkti tinkamus monomerus, grandinės perdavos agentą (-us) (GPA), polimerizacijos, modifikavimo bei gryninimo sąlygas. Be to, reikia atsižvelgti ir į tai, kad sintetinamų polimerų jonogeninės grupės gali sąveikauti su tirpikliu ar cheminio modifikavimo reagentais.

Šepetinių norimos struktūros kopolimerų sintezės metodikų kūrimas ir šių polimerų tirpalų savybių tyrimas – itin svarbi šiuolaikinės polimerų chemijos dalis. Norint ateityje šepetinius polimerus sėkmingai pritaikyti biomedicinos ar panašiose srityse, reikia pasiekti, kad jie pasižymėtų tokiais pat ar net geresnėmis savybėmis nei imituojamos biomakromolekulės, pvz., proteoglikanai.

MOKSLINIS NAUJUMAS IR REIKŠMĖ

Pirmą kartą susintetinti ir RAFT polimerizacijoje išbandyti 4 tipų grandinės perdavos agentai, besiskiriantys funkcinėmis grupėmis, tritiograpių kiekiu bei R-grupių padėtimi. Jie tiko stireno, vinilbenzilchlorido, akrilo rūgšties,

tret-butilmetakrilato polimerizacijai kontroliuoti ir įvairios struktūros (ko)polimerams sintetinti.

Pirmą kartą RAFT metodu, pritaikius *skiepijimo nuo* strategiją, susintetinti anijoniniai šepetiniai kopolimerai, turintys pagrindinę poliakrilato grandinę ir šonines poli(akrilo rūgštis) (pAR) grandines. Pirmą kartą anijoniniai šepetiniai kopolimerai susintetinti panaudojus epoksi-tiolis *klik* reakciją tarp epoksigrupes turinčios polimetakrilato grandinės ir galinę merkaptogrupę turinčio poli(*tret*-butilmetakrilato). Pirmą kartą RAFT metodu, naudojant *skiepijimo nuo* strategiją ir specialiai parinktus vien- ir difunkcinius RAFT GPA, susintetinti *šepetukas-gyvatukas-šepetukas* (ABA) ir *gyvatukas-šepetukas-gyvatukas* (BAB) architektūros anijoniniai šepetiniai kopolimerai. Palygintos tos pačios sudėties, bet skirtingos struktūros triblokinių šepetinių kopolimerų savybės – jų dangų paviršiaus hidrofiliškumas, micelizacija/agregacija mišriuose dioksano/vandens tirpaluose. Anijoniniai triblokiniai šepetiniai kopolimerai savo struktūra imituoja šepetinius biopolimerus, tokius kaip mucinas ir agrekanas. Šie kopolimerai buvo sintetinti, siekiant juos panaudoti kaip modelius kopolimerų sąveikoms ir adsorbuotų sluoksnių savybėms tirti. Anijoniniai šepetiniai kopolimerai taip pat galėtų pasitarnauti kaip nešikliai, gaminant prailginto veikimo vaistus ar kaip paviršių modifikatoriai, keičiantys jų vilgumą ir slidumą.

Darbo tikslas

Susintetinti ir ištirti įvairios struktūros anijoninius šepetinius polimerus, turinčius šonines poli(met)akrilo rūgštis grandines.

Šiam tikslui pasiekti iškelti uždaviniai:

1. Susintetinti (met)akrilatų ir stireno polimerizaciją kontroliuojančius kelių tipų RAFT grandinės perdavos agentus (GPA), kurie turėtų reikalingas funkcines grupes (karboksi- arba alkino), skirtąsi tritiograpių kiekiu (vien-, di- arba multifunkciniai) bei R grupių padėtimi.

2. Naudojant RAFT *skiepijimo nuo* strategiją, susintetinti anijoninius šepetinius kopolimerus su poliakrilato arba polistireno pagrindine grandine ir poli(akrilo rūgštis) (pAR) šoninėmis grandinėmis.
3. Pritaikius RAFT *skiepijimo į* strategiją, naudojant azido-alkino ir epoksi-tiolio *klik* chemijos reakcijas, susintetinti anijoninius šepetinius kopolimerus su poli(met)akrilato pagrindine grandine ir poli((met)akrilo rūgštis) šoninėmis grandinėmis.
4. Ištirti ir palyginti įvairios struktūros anijoninių šepetinių kopolimerų savybes, tokias kaip termostabilumas ir agregatiniai virsmai, jonizacija vandeniniuose tirpaluose, micelizacija mišriuose tirpikliuose ir agregacija, kopolimerų dangų hidrofiliškumas (vilgumas).

Ginamieji teiginiai

- Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezei tinkamas RAFT *skiepijimo nuo* metodas, kai AR RAFT polimerizacija vykdoma tritiokarbonato grupėmis modifikuoto polimero tirpale.
- *Klik* chemijos reakcijos nėra tinkamos šepetinių kopolimerų sintezei *skiepijimo į* metodu.
- Anijoniniai šepetiniai kopolimerai pasižymi silpnesnėmis rūgštinėmis savybėmis nei linijinės struktūros pAR, jų makromolekulių matmenys priklauso nuo terpės pH.
- Anijoninių šepetinių polistireno kopolimerų micelizacija ir agregacija dioksano ir vandens mišiniuose priklauso nuo kopolimero architektūros ir pAR šoninių grandinių ilgio.

LITERATŪROS APŽVALGA

Susidomėjimas įvairios sudėties norimų molekulių rodiklių ir savybių blokiniais ir šeptininiais polimerais pastaraisiais metais vis auga*. Vienas universaliausių metodų tokiems polimerams sintetinti yra RAFT (grįžtamosios prijungimo-fragmentacijos grandinės perdavos polimerizacija, angl. *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization*). Šioje literatūros apžvalgoje bus pristatytas RAFT metodas, jo mechanizmas, privalumai ir galimi apribojimai. Taip pat bus aptarti grandinės perdavos agentų (GPA) tipai, jų sintezės ir parinkimo tam tikriems monomerams gairės. Vėliau bus supažindinama su įvairios sudėties di-, triblokinių ir multisegmenčių bei šeptinių kopolimerų sinteze RAFT metodu, tokių kopolimerų savybėmis bei potencialiomis panaudojimo galimybėmis. Atskirai bus aptarta itin įdomi ir svarbi šeptinių kopolimerų klasė – anijoniniai šeptiniai kopolimerai.

1.1 Grįžtamosios deaktyvacijos radikalinė polimerizacija

1.1.1 Istorinis žvilgsnis ir terminija

„Gyvybingosios“ (angl. *living*) polimerizacijos atradimas padarė didelę įtaką polimerų chemijos mokslui. Šis metodas paspartino sintetinių polimerų chemijos vystymąsi, nes tapo įmanoma sintetinti apibrėžtos struktūros, norimos architektūros ir morfologijos polimerus.

Terminą „gyvybingas polimeras“ 1956 m. pirmą kartą pavartojo *M. Szwarc*, apibrėždamas stireno anijoninės polimerizacijos produktą [1]. Šiuo atveju „gyvybingas“ reiškia polimero grandinės galimybę prisijungti papildomai įdėto monomero, kai pradinis monomeras jau sueikvotas. Tai yra, polimero grandinės nedalyvauja grandinės perdavos ar nutrūkimo reakcijose, o augančių grandinių skaičius polimerizacijos metu išlieka nekintantis. Kitaip tariant, tai –

* Pavyzdžiui, DB *ScienceDirect* įvedus raktinius žodžius *block copolymer* pateikiama 36471 paieškos rezultatas, iš jų 2007 metų – 2210, o 2017 – 3549 paieškos rezultatai (paieška vykdyta 2017 06 26).

polimerizacija, kurios metu aktyvieji centrai išlieka aktyvūs viso polimerizacijos proceso metu [2]. Siekiama, kad gyvybingoje polimerizacijoje inicijavimo greitis būtų didesnis už grandinių augimo greitį, todėl kinetinių (augančių) grandinių skaičius polimerizacijos metu nekinta. Tokiu atveju susintetinto polimero molekulių masių pasiskirstymas (MMP) yra itin siauras (MM aprašoma *Poisson* pasiskirstymu ir jis yra artimas vienetui). Žinant, kad pvz., radikalinio proceso metu beveik neįmanoma išvengti nutrūkimo reakcijų, toks „gyvybingosios“ polimerizacijos apibrėžimas yra pernelyg griežtas. Tikslėnis apibūdinimas skambėtų taip: polimerizacija yra „gyvybinga“ net ir tuomet, kai vyksta šalutinės reakcijos, tačiau jos turi mažai įtakos galutiniams rezultatams [3].

Terminas „kontroliuojama polimerizacija“ (angl. *controlled polymerization*) atsirado 1997 m., siekiant parodyti skirtumus tarp kontroliuojamų ir „gyvybingųjų“ polimerizacijos sistemų [4]. Kontroliuojama polimerizacija – tai sintezės metodas, kurio metu sintetinami apibrėžtos struktūros (t.y., linijiniai, žvaigždiniai, šepetiniai, cikliniai ir pan.), sudėties, komonomerų išsidėstymo polimere tvarkos (t.y., statistiniai, periodiniai, blokiniai, gradientiniai ir skiepytieji) ir turintys žinomas galines grupes polimerai. Tokių polimerų molekulinės masės (MM) gali būti iš anksto numatomos iš reaguojančių monomerų ir iniciatoriaus pradinių koncentracijų santykio [5]. Tokių polimerų MMP nebūtinai visada bus itin siauras, nes, pvz., radikalinio proceso metu, sunku visiškai išvengti šalutinių grandinės perdavos ir nutrūkimo reakcijų. Taigi, remiantis anksčiau pateiktais apibrėžimais, „gyvybingoji“ polimerizacija ne visuomet yra kontroliuojama, o kontroliuojama polimerizacija – ne visada griežtai „gyvybinga“. Lygybės ženklą tarp „gyvybingos“ ir kontroliuojamos polimerizacijų galima dėti tik idealios sistemos atveju. Siekiant išvengti painiavos, dažniausiai terminas „gyvybingoji“ polimerizacija vartojamas bendrine prasme, o kontroliuojama – radikaliniams procesams, tokiems kaip RAFT, ATRP (atomo pernašos radikalinė polimerizacija (angl. *Atom Transfer Radical Polymerization*)),

NMRP (radikalinė polimerizacija, dalyvaujant stabiliems nitroksido radikalams (angl. *Nitroxide Mediated Radical Polymerization*)), nusakyti.

Kontroliuojama radikalinė polimerizacija priklauso grįžtamosios deaktyvacijos polimerizacijos metodams [5]. Dažnai lygiagrečiai vartojami keli kiti šio metodo pavadinimai:

1. „Gyvybingoji“ radikalinė (lasvųjų radikalų) polimerizacija;
2. „Gyvybingoji“/kontroliuojama radikalinė polimerizacija;
3. Kontroluojama grįžtamosios deaktyvacijos radikalinė polimerizacija ((K)GDRP);
4. Grįžtamosios deaktyvacijos radikalinė polimerizacija (GDRP).

Pagal naujausias IUPAC rekomendacijas [6], tinkamiausias terminas šiam procesui apibūdinti yra grįžtamosios deaktyvacijos radikalinė polimerizacija (GDRP), pabrėžiant proceso mechanizmą – pusiausvyrą tarp aktyvių ir neaktyvių, kitaip „*snaudžiančių*“ (angl. *dormant*), grandinių. Toliau literatūros apžvalgoje bus vartojamas GDRP terminas.

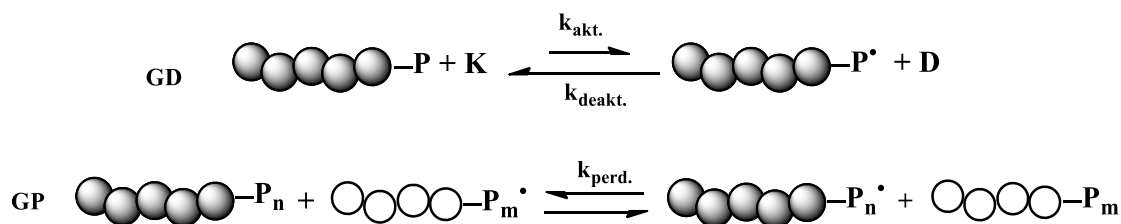
1.1.2 Esmė ir svarbiausi metodai

Apie 50 % visų sintetinių polimerų pagaminama vykdant radikalinę polimerizaciją [5]. Įprasta radikalinė polimerizacija (IRP) – universalus metodas, kurio metu susintetinami didelės molekulinės masės polimerai [7]. IRP taikoma daugybei radikaliniu būdu polimerizuojamų monomerų, turinčių įvairias funkcinės grupes (pvz., karboksi-, amino-, hidroksi-). Polimerizacijos temperatūra paprastai nesiekia 100 °C, nereikia slėgio, o monomerų ir tirpiklių gryninimas yra minimalus. Vandens ir protoninių medžiagų įtaka IRP ženkliai mažesnė nei anijoninei polimerizacijai, tad ją galima vykdyti įvairiose terpėse: masėje, organinio tirpiklio tirpale, vandeninėse suspensijose ir emulsijose. Kadangi IRP metu didelės MM polimerai susidaro ankstyvoje stadijoje, gili konversija ar ilga sintezės trukmė nebūtina. Tačiau šio proceso metu praktiškai neįmanoma kontroliuoti sintetinamų polimerų molekulinį rodiklį ar gauti sudėtingos architektūros polimerų.

GDRP priskiriami šie metodai:

1. ATRP;
2. NMRP;
3. RAFT;
4. Co-RP – radikaline polimerizacija, dalyvaujant kobaltui (angl. *Cobalt mediated radical polymerization*);
5. ITRP – jodo pernašos radikaline polimerizacija (angl. *Iodine-transfer radical polymerization*);
6. TERP – radikaline polimerizacija, dalyvaujant telūridui (angl. *Telluride-Mediated Polymerization*) ir kt.

GDRP tinka įprasta radikalinio proceso schema, išskiriamos tos pačios grandinės inicijavimo, augimo, nutrūkimo ir perdavos stadijos. Tačiau tarp šių metodų yra ir skirtumų, kurių esminis – augančių (aktyvių) ir „negyvu“ (angl. *dead*) grandinių kiekis. GDRP atveju dauguma grandinių yra augančios, o ĮRP beveik visos grandinės yra „negyvos“ [5]. Svarbiausias GDRP privalumas – galimybė sintetinti norimos sudėties, struktūros ir MM polimerus. GDRP sistemos iš esmės remiasi aktyvių ir „snaudžiančių“ grandinių dinamine pusiausvyra. Ši pusiausvyra pasiekama arba per grįžtamąją deaktyvaciją (GD), arba per grįžtamąją perdavą (GP) (1.1 schema). Pirmajame procese nusistovi pusiausvyra tarp aktyvių dalelių (jonų, jonų porų ar radikalų) bei augančių grandinių (P^{*}) ir neaktyvių dalelių (P). Procese dalyvauja mažamolekulis katalizatorius (K) (dar gali būti iniciatorius arba aktyvatorius, priklausomai nuo metodo) ir deaktyvatorius (D) arba aktyvacijos proceso produktas. Tipiškas šio proceso pavyzdys – ATRP polimerizacija.



1.1 schema. GD ir GP procesų palyginimas

Antrasis procesas – grįžtamoji perdava (GP) – yra bimolekulinė reakcija tarp aktyvių ir neaktyvių polimero grandinių, kurios skiriasi tik polimerizacijos laipsniu (n ir m). Šiam procesui priskiriama RAFT polimerizacija.

Šių procesų metu gautų polimerų molekulių masių dispersiškumas (toliau tekste tiesiog dispersiškumas, \mathcal{D}) gali būti gerokai didesnis nei 1. Jis priklauso nuo grandinių augimo ir nutrūkimo (deaktyvacijos, perdavos) greičio konstantų santykio ir mažėja, didėjant monomero konversijai [8]. Jei grandinių augimo greitis didesnis už perdavos (deaktyvacijos), tuomet stebimas platus molekulių masių pasiskirstymas. Gera MM, \mathcal{D} ir grandinės architektūros kontrolė pasiekama tuomet, kai kaita tarp aktyvių ir „snaudžiančių“ grandinių yra greita. Idealu, kai auganti grandinė sureaguoja vos su keliais monomerais prieš vėl tapdama „snaudžiančia“.

1.1.3 RAFT polimerizacija

RAFT polimerizacija – vienas populiariausių GDRP metodų. 1998 m. apie ją pranešė mokslininkų grupė iš Australijos, CSIRO (angl. *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization*) [9]. Beveik tuo pat metu tyrėjų grupė iš Prancūzijos paskelbė apie procesą, pavadintą MADIX (makromolekulių sintezė, dalyvaujant ksantatams, angl. *Macromolecular Design via Interchange of Xanthates*) [10]. MADIX proceso mechanizmas toks pat, kaip *E. Rizzardo* ir jo grupės pasiūlytasis RAFT, o ksantatai veikia kaip grandinės perdavos agentai (GPA). Kitaip nei NMRP ir ATRP, kurie priklauso GD procesams, RAFT proceso kontrolę polimerizacijos metu užtikrina grįžtamoji grandinės perdava tarp skirtingo polimerizacijos laipsnio makromolekulių. Kadangi RAFT procesui nereikia metalo katalizatoriaus ar itin aukštų temperatūrų, tai šiuo metodu galima sintetinti polimerus, skirtus bioreikmėms, t.y. vaistų ir genų pernašai, biomedžiagoms, biomolekulių ir polimerų konjugatams gauti ir pan. [11–14]. Galima išskirti tokius pagrindinius RAFT proceso privalumus [5, 8]:

1. Didelis polimerizuojamų monomerų pasirinkimas;
2. Platus tinkamų tirpiklių (organiniai tirpikliai, vanduo, jų mišiniai) ir polimerizacijos sąlygų (reakcijos temperatūros, inicijavimo) pasirinkimas;

Inicijavimas vyksta kaip ir ĮRP, skylant radikaliniam iniciatoriui. Augantis radikalas reaguoja su GPA (2 stadija, 1) ir susidaro tarpinis radikalinis junginys (2 stadija, 2), kuris skyla (fragmentuojasi) į polimerinę grandinę su tiokarboniltiogrupe (2 stadija, 3) ir naują radikalą. Šis radikalas reaguoja su monomeru (3 stadija) ir susidaro nauja auganti polimerinė grandinė. Greita kaita tarp aktyvių augančių radikalų (4 stadija, P_m^* ir P_n^*) ir „snaudžiančių“ polimerinių grandinių (4 stadija, 3) per tarpinį radikalinį junginį (4 stadija, 4) užtikrina vienodą galimybę visoms grandinėms augti vienu greičiu. Tokiu būdu susintetinami polimerai su siauru MMP.

Pasibaigus polimerizacijai, didžioji dauguma polimero grandinių turi tiokarboniltiogrupes (2 ir 4 stadijos, 3) ir išskiriamos kaip stabilūs junginiai. Grandinės nutrūkimas vyksta kaip ir ĮRP (5 stadija, a ir b), tačiau galimos ir grandinės nutrūkimo reakcijos, kuriose dalyvauja tarpiniai radikalai (5 stadija, c-f). Taip pat, kaip ir ĮRP atveju, galimos terminio iniciatoriaus skilimo šalutinės reakcijos, tačiau jos žymesnės įtakos galutiniam produktui neturi [37].

Žinant monomero konversiją bei pradines komponentų koncentracijas, galima apskaičiuoti RAFT metodu sintetinamų polimerų teorines skaitines molekulinės masės (1.1 formulė).

$$M_{n,teorinė} = \frac{[M]_0}{[GPA]_0} \cdot M_M \cdot q + M_{GPA} \quad (1.1)$$

čia $[M]_0$, $[GPA]_0$ – pradinės monomero ir GPA koncentracijos, q – monomero konversija, M_M , M_{GPA} – monomero ir GPA molekulinės masės;

Tiesa, ši formulė teisinga tuomet, kai pradinė GPA koncentracija yra didesnė už polimero grandžių su iniciatoriaus fragmentu koncentraciją [38], t.y.:

$$[GPA]_0 \gg 2f \cdot [I_0] \cdot (1 - e^{k_d t}) \quad (1.2)$$

čia $[GPA]_0$, $[I]_0$ – pradinės GPA ir iniciatoriaus koncentracijos, f – inicijavimo efektyvumas, k_d – iniciatoriaus skilimo greičio konstanta, t – polimerizacijos trukmė.

RAFT metodas šiuo metu atrodo vienas universaliausių metodų norimos struktūros sudėtingos architektūros polimerams sintetinti. RAFT metodui nebūtina sudėtinga įranga ar sintezės sąlygos, jis tinka daugumai radikaliniu būdu polimerizuojamų monomerų, yra lengvai įgyvendinamas. Be to, patrauklu tai, kad RAFT galima sėkmingai derinti su kitomis GDRP ir cheminio modifikavimo metodikomis.

1.1.4 RAFT GPA: struktūra, sintezė ir efektyvumas

Pagrindinis RAFT polimerizacijos „variklis“ – grandinės perdavos agentas (GPA), dažniausiai tiokarboniltiojunginys, kurio bendra formulė $ZC(=S)SR$. Pagal Z grupę GPA skirstomi į klases, kurios plačiau aprašytos 1.1. lentelėje [8, 38, 39].

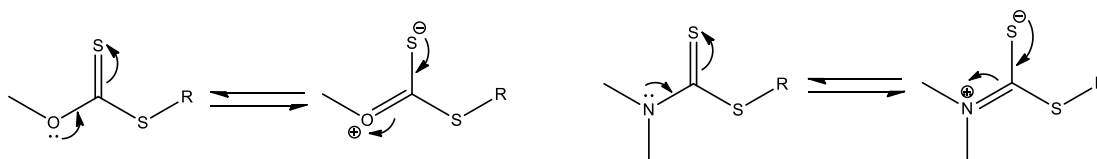
Tam, kad RAFT polimerizacija būtų efektyvi, turi būti tenkinamos šios sąlygos [8, 39]:

1. RAFT GPA ir „*snaudžiančios*“ grandinės (1.2 schema, 3) turi turėti aktyvų C=S ryšį (didelę jungimosi greičio konstantą);
2. tarpiniai radikaliniai junginiai (1.2 schema, 2 ir 4) turi greitai skilti (fragmentuotis) be jokių šalutinių reakcijų (silpnas S-R ryšys, didelė skilimo greičio konstanta);
3. tarpinis radikalinis junginys (1.2 schema, 2) turi būti linkęs skilti į produktus (1.2 schema, 3);
4. atskilęs radikalas (R^*) turi efektyviai reinitijuoti polimerizaciją.

GPA struktūra turi lemiamą reikšmę RAFT polimerizacijos kontrolei. GPA efektyvumas priklauso nuo daugelio veiksnių, tokių kaip naudojamas monomeras, reakcijos terpė, temperatūra [8, 39], tačiau lemiamą įtaką daro tinkamas R ir Z grupių parinkimas [40, 41]. Z grupė lemia tiek augančio radikalo (P_n^*) prisijungimo prie GPA (1.2 schema, 1 ir 3) greičio konstantą, tiek tarpinio radikalinio junginio (1.2 schema, 2 ir 4) fragmentavimosi greičio konstantą, tad iš esmės – grandinės perdavos greitį. Jungimosi greičio konstanta gali būti padidinta arba sumažinta maždaug 5 eilėmis (iki 100 000 kartų), manipuluojant

Z grupe, kai R grupė yra ta pati [42]. Tai galioja visiems tiokarboniltiojunginiams. Aktyviausi RAFT GPA – ditioesteriai ir tritiokarbonatai, kuriuose šalia tiokarboniltiogrupės atitinkamai yra C arba S atomas.

Grandinės perdavos agentai su laisva elektronų pora O ar N atome, sujungtame su tiokarboniltiogrupe (t.y. O-alkilksantatai, N,N-dialkilditiokarbamatai ir N-alkil-N-arilditiokarbamatai), pasižymi žymiai mažesniu aktyvumu. Šalia C=S ryšio esančio heteroatomo (O, N) laisvosios elektronų poros ir C=S ryšio sąveika (1.3 schema) keičia dvigubą ryšio savybes, stipriai stabilizuoja GPA ir tokiu būdu mažina jo grandinės perdavos koeficientą (C_p)* [8, 42, 43]. Todėl GPA, kai Z grupėje yra elektrofiliniai pakaitai, turintys laisvąją elektronų porą, konjuguotą su C=S ryšiu (O-, N<), pasižymi mažomis C_p vertėmis. Elektronų akceptoriniai pakaitai Z grupėje ties O ar N (ditiokarbamatų atveju) GPA aktyvumą didina.

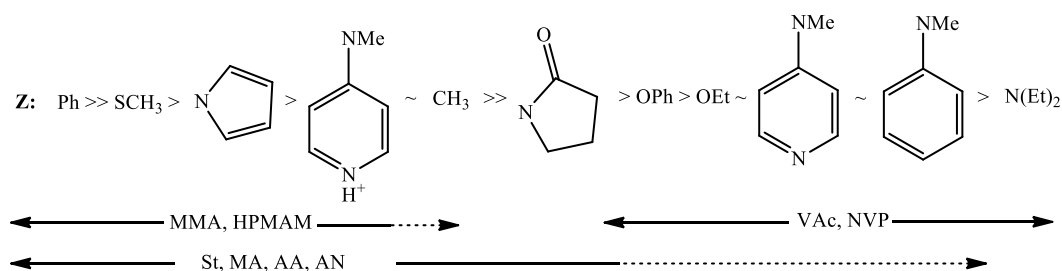


1.3 schema. Kanoninės ksantatų ir ditiokarbamatų struktūros [42]

Įvairiems monomerams polimerizuoti Z grupės parinkimo gairės pateiktos 1.4 schemeje [42–44]. GPA aktyvumo skirtumai nustatyti, atlikus stireno (St) RAFT polimerizaciją, naudojant GPA su skirtingomis Z grupėmis, kai R grupė buvo arba $-\text{CH}_2\text{Ph}$, arba $-\text{C}(\text{Me})_2\text{CN}$ [43]. Nustatyta, kad grandinės perdavos koeficientas (C_p) mažėja ir RAFT polimerizacijos kontrolė prastėja tokia seka,

* Grandinės perdavos koeficientas, seniau vadintas grandinės perdavos konstanta [44], yra grandinės perdavos greičio ir grandinės augimo greičio konstantų santykis (k_p/k_a). Kad RAFT polimerizacija pasižymėtų GDRP metodams būdingomis savybėmis, C_p turi būti ≥ 10 . Tokiu atveju tikėtina, kad sintetinamų polimerų molekulinės masės priklausomybė nuo monomero konversijos bus tiesinė, o polimerų dispersiškumo rodiklis (Đ) $< 1,2$. Itin efektyvių GPA C_p vertės > 100 .

kai Z yra: Ph > SCH₂Ph ~ SMe ~ Me ~ N-pirol >> OC₆F₅ > N-laktam > OC₆H₅ > O(alkil) >> N(alkil)₂.



1.4 schema. RAFT GPA Z grupės parinkimo gairės. Jungimosi greičio konstanta mažėja, o fragmentacijos greičio konstanta didėja iš kairės į dešinę.

Punktyrinė linija rodo dalinę polimerizacijos kontrolę [43]

Taigi, C_p mažėja tokia seka: ditiobenzoatai > tritiokarbonatai ~ ditioalkanoatai > ditiokarbonatai (ksantatai) > ditiokarbamatai. Z grupė taip pat lemia tarpinio radikalo skilimo (fragmentavimosi) savybes. Tokia tendencija yra universali, tinkanti visoms GPA klasėms.

Gerai RAFT polimerizacijos kontrolei užtikrinti R grupė, lyginant su P_n•, turi būti lengvai atskylanti, kad tarpinis radikalinis junginys (1.2 schema, 2) greitai skiltų į produktus (1.2 schema, 3 ir R•). Taip pat svarbu, kad atskilęs radikalas R• efektyviai reinitijuotų polimerizaciją. Kitu atveju, kai radikalas pernelyg stabilus, stebimas polimerizacijos lėtėjimas [45]. Nustatyta, kad grandinės perdavos greitis didėja tokia seka: pirminė < antrinė < tretinė anglis R grupėje [46]. Toks pat efektas stebimas ir tuomet, kai R grupės pakaitai delokalizuoja tarpinio radikalo centrą.

Atlikus metilmetakrilato (MMA) RAFT polimerizaciją, naudojant ditiobenzoato GPA su skirtingomis R grupėmis, nustatyta, kad R grupė daro didelę įtaką polimerizacijos kontrolei [47]. MMA polimerizacijoje GPA efektyvumas mažėja tokia seka, kai R: -C(alkil)₂CN ~ -C(Me)₂Ar > -C(Me)₂C(=O)O(alkil) > -C(Me)₂C(=O)NH(alkil) > -C(Me)₂CH₂C(Me)₃ ≥ -C(Me)HPh > -C(Me)₃ ~ -CH₂Ph. pMMA su siauru MMP buvo susintetintas tik naudojant GPA su -C(Me)₂Ph ir -C(Me)₂CN R grupėmis.

1.1. lentelė. GPA klasės pagal Z grupę [8, 39]

Ditioesteriai	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{S}-\text{R}_1 \\ \\ \text{R}_2 \end{array}$
<p>Populiariausi tretiniai ditiobenzoatai. Jie tinkami 1,1-pakeistų monomerų, dažniausiai metakrilatų ir metakrilamidų polimerizacijai kontroliuoti. Labai didelės aromatinių ditioesterių grandinės perdavos koeficiento (C_p) vertės. Esant didelei GPA koncentracijai, lėtina ar net stabdo polimerizaciją. Šie GPA jautrūs nukleofilinėms atakoms, linkę hidrolizuotis, ypač vandeninėje terpėje, neatsparūs <i>Lewis</i> rūgščių poveikiui. RAFT metodu susintetintuose polimeruose esančias galines aktyvias ditioesterines grupes lengva pašalinti ar pakeisti kitomis. Tinkami aktyvesnių monomerų (AM)^{*1} polimerizacijai, lėtina pasyvesnių monomerų (PM)^{*2} polimerizaciją.</p>	
Tritiokarbonatai	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{S}-\text{R}_1 \\ \\ \text{SR}_2 \end{array}$
<p>Skiriamos dvi klasės – simetriniai ir asimetriniai tritiokarbonatai. Šių GPA didelės C_p vertės, jie lengvai sintetinami. Lyginant su ditiobenzoatais mažiau lėtina polimerizaciją bei yra atsparesni hidrolizei. Tinkami AM polimerizacijai, lėtina PM polimerizaciją.</p>	
Ksantatai (ditiokarbonatai)	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{S}-\text{R}_1 \\ \\ \text{OR}_2 \end{array}$
<p>Mažos C_p vertės. Dažniausiai naudojami vinilesterių (vinilacetato, VAc) ir vinilamidų (<i>N</i>-vinil-2-pirolidono, NVP) polimerizacijai kontroliuoti. Tinkami PM polimerizacijai, tačiau visiškai nekontroliuoja AM polimerizacijos.</p>	
Ditiokarbamatai	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{S}-\text{R}_1 \\ \\ \text{N}-\text{R}_3 \\ \\ \text{R}_2 \end{array}$
<p>Tokių GPA aktyvumas priklauso nuo pakaitų, esančių šalia N atomo. Naudojami „perjungiami“ (angl. <i>switchable</i>) karbamatai, tinkami blokiniams pPM-<i>b</i>-pAM kopolimerams sintetinti (dažnai vandeninėje terpėje, keičiant reakcijos pH).</p>	
Kiti	$\begin{array}{ccc} \text{S}=\text{S}-\text{R}_1 & \text{S}=\text{S}-\text{R}_1 & \text{S}=\text{S}-\text{R}_1 \\ & & \\ \text{SO}_2\text{R}_2 & \text{POR}_2\text{R}_3 & \text{P}(\text{W, Cr, Mo})\text{R}_2\text{R}_3 \end{array}$
<p>Ditiokarbatai, sulfonil-, fosfonato bei fosfino Z grupę turintys GPA. GPA, kurių Z grupė turi stiprią elektronakceptorinę grupę (pvz., alkil- ar fenilsulfonil-) naudoti (met)akrilatų RAFT polimerizacijai, tačiau proceso kontrolė prasta.</p>	

*¹ Aktyvesni monomerai – tai tokie monomerai, kurių dvigubasis ryšys konjuguotas su aromatinio žiedu (St, vinilpiridinas), karbonilgrupe (MMA, MA, AkAM) ar nitrilu (AkN). Tokie monomerai turi radikalą stabilizuojančių grupių.

*² Pasyvesni monomerai – tai tokie monomerai, kurių dvigubasis ryšys yra šalia deguonies ar azoto su laisvąja elektronų pora (VAc, NVP) ar heteroatomo iš heteroaromatinio žiedo (NVK). Tokiems monomerams būdingas didesnis dvigubųjų ryšių elektroninis tankis (angl. *electron-rich*), bet jie neturi radikalą stabilizuojančių grupių.

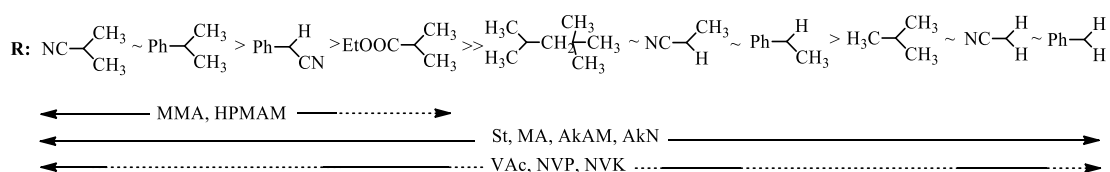
Polimerizuojant stireną ir akrilatus, šių GPA grandinės perdavos koeficientai didesni keliasdešimt kartų, tad gera RAFT kontrolė pasiekama su visais GPA, turinčiais nurodytas R grupes.

Nors pastebėta, kad RAFT polimerizacijos kontrolė geresnė, kai R grupė yra struktūriškai panaši į naudojamą monomero, tačiau to nepakanka, nes pasireiškia ženkli priešpaskutinės grandies įtaka, ypač jei R grupė turi tretinę anglį. Pvz., GPA, kuriame R yra 2-etoksikarbonil-2-propilgrupė (metakrilatino grandies monomerinis atitikmuo) prastai kontroliuoja MMA RAFT polimerizaciją. Taip yra todėl, kad R grupė yra sunkiai atskylanti, lyginant su augančiu pMMA makroradikalu [47]. Dėl tų pačių priežasčių RAFT GPA, kur R grupė *tert*-oktil-, yra efektyvesni GPA, nei turintys *tert*-butilgrupę. Tai paaiškinama erdviniu faktoriumi [47].

R grupės atskilimo efektyvumui įtakos turi ne tik jau minėtasis erdvinis faktorius, bet ir polinis efektas bei susidarančio radikalo stabilumas [47]. Stabilesni, elektrofiliškesni ir didesni R grupės pakaitai daro ją geresne nueinančia grupe. Elektronakceptorinės grupės sumažina radikalo prisijungimo prie tritiokarbonilgrupės greitį bei padidina skilimo (fragmentacijos) greitį. Dėl šio efekto GPA, turinčių cianalkilgrupes, grandinės perdavos koeficientai gerokai didesni lyginant su analogiškais GPA, turinčiais benzeno žiedą. Tad gerai metakrilatų ir metakrilamidų polimerizacijos kontrolei pasiekti rekomenduojami GPA, kur R grupėje yra tretinių ar antrinių arilalkilpakaitų. Metakrilatų ir metakrilamidų RAFT polimerizacijai dažniausiai naudojami GPA, kur R grupė yra cianizopropil- arba kumil- [35, 38, 47–50]. Akrilatams, akrilamidams ir vinilesteriams tinkamesni GPA, kur R grupė yra pirminė arba antrinė arilalkilgrupė [47, 51–53]. R grupės įvairiems monomerams polimerizuoti parinkimo gairės pateiktos 1.5 schemeje [42, 44, 47]. Tokia tendencija yra universali, tinkanti visoms GPA klasėms.

Pastaruoju metu itin išpopuliarėjo tritiokarbonatiniai GPA, nes jie tinkami daugumai dažnai naudojamų (met)akrilatų, stireno ir jo darinių. Šie GPA pasižymi didelėmis grandinės perdavos koeficiento vertėmis, yra atsparesni hidrolizei, o tuo pačiu metu ir šalutinėms reakcijoms [36], jų naudojimo

(galiojimo) trukmė ilgesnė. Šių GPA sintezė ir gryninimas paprastesni, lyginant su, pvz. ditioesteriniais GPA. Tritiokarbonatinius GPA susintetinti galima ir viename inde, kitaip „vieno indo“ (angl. *one-pot*) sintezės metodu [42, 54]. Vieninteliai iš visų RAFT GPA klasių tritiokarbonatiniai GPA gali būti simetriniai. Tokie GPA veikia kaip dvi tritiokarbonatines grupes turintys GPA ir naudojami tri- ir multi-blokiniams kopolimerams sintetinti [8]. Simetrinių tritiokarbonatinių GPA sintezė lengvesnė nei analogiškai veikiančių difunkcinių (turi dvi tiokarboniltiogrupes) GPA.



1.5 schema. RAFT GPA R grupės parinkimo gairės. Perdavos ir skilimo (fragmentacijos) greičių konstantos mažėja iš kairės į dešinę. Punktyrinė linija rodo dalinę polimerizacijos kontrolę [44]

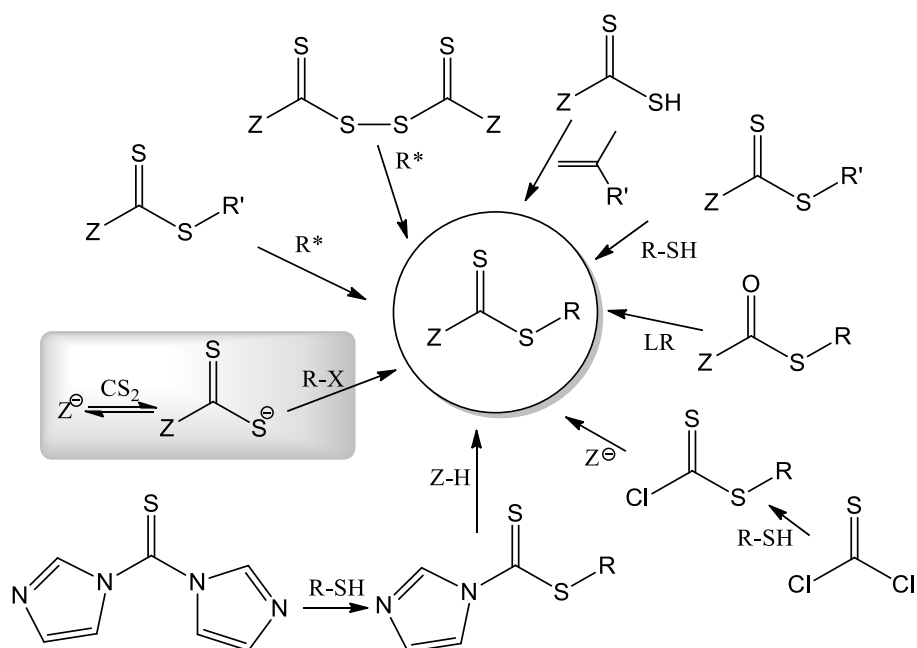
Nors daugėja komerciškai įsigyjamų RAFT GPA, tačiau poreikis sintetinti juos patiems nemažėja. Visų pirma, tai lemia didelė komercinių GPA kaina ir mažas jų pasirinkimas*. Galimybė susintetinti specifiniams poreikiams tinkamą GPA su norimomis R ir Z grupėmis, lengvos ir dažnai nesudėtingos sintezės ir gryninimo procedūros leidžia ne tik sutaupyti, bet ir sintetinti polimerus su įvairiomis funkcinėmis grupėmis – hidroksi-, karboksi-, sulfo-, tretinio amino, amonio, alkino ir t.t.

Pagrindiniai RAFT GPA sintezės metodai pateikti 1.6 schemoje [42, 55]. Šiuo metu dažniausias metodas – karboditioato druskos reakcija su alkilinančiu agentu (1.6 schema, pažymėta).

RAFT metodas itin universalus ir plačiai taikomas įvairiems linijiniams di- ir triblokiniams kopolimerams sintetinti [8, 36, 56]. Triblokiniai kopolimerai

* 17 RAFT GPA, <http://www.strem.com/catalog/family/RAFT+Agent/>, 39 RAFT GPA, neskaičiuojant polimerinių GPA <http://www.sigmaaldrich.com/> 2016 01 21).

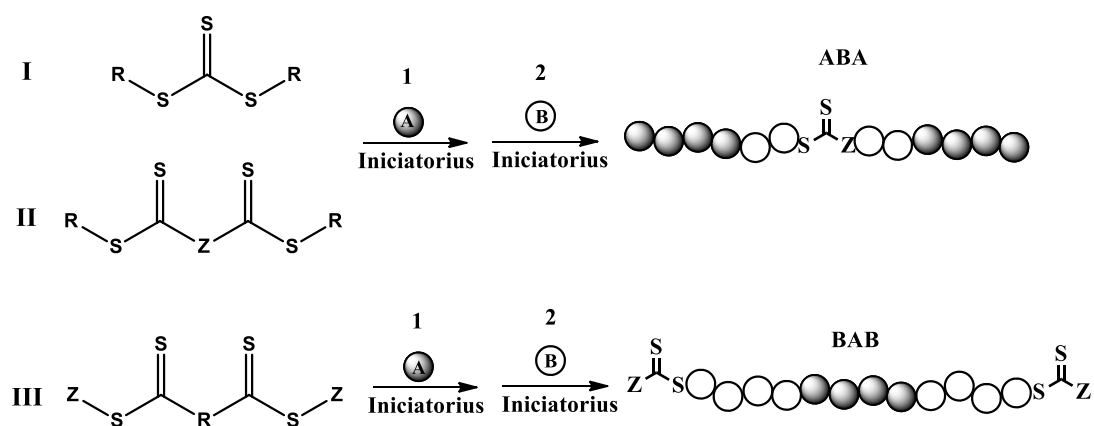
gali būti sintetinami 3 etapų metu, naudojant įprastus RAFT GPA arba 2 etapų metu, naudojant simetrinius tritiokarbonatus ir difunkcinius GPA [8, 42, 57] (1.7 schema). Pastarieji dar skiriami į R (tiokarboniltiogrupsės sujungtos per R grupę) ir Z (tiokarboniltiogrupsės sujungtos per Z grupę) tipo difunkcinius GPA. Tiek naudojant Z, tiek R tipo difunkcinius RAFT GPA, iškyla tam tikrų problemų.



1.6 schema. RAFT GPA sintezės metodai. R-X – alkilinantis agentas, LR – Lawesson reagentas ar jo atitiktuo [42]

Naudojant GPA, kur tiokarboniltiogrupsės sujungtos per Z grupę (1.7 schema, II), polimerinės grandinės auga iš išorės į centrą, todėl tiokarboniltiogrupsė lieka makromolekulės viduje. Šalinant tiokarboniltiogrupses, triblokiniis kopolimeras skyla į 2 diblokinius kopolimerus. Naudojant GPA, kurio tiokarboniltiogrupsės sujungtos per R grupę, polimerinės grandinės auga iš vidaus į išorę. Kadangi tiokarboniltiogrupsės lieka polimero galuose, šių grupių šalinimas vyksta neskydant polimero grandinei. Tačiau galimos šalutinės reakcijos, kurių metu gali susidaryti pentablokinės ar didesnės struktūros. Bendra linijinių triblokinių kopolimerų sintezės eiga, naudojant skirtingus GPA, pateikta 1.7 schemoje [55, 57].

Linijiniai multiGPA – tai linijinės struktūros GPA, turintys daugiau nei 2 tiokarboniltiogrupes. Bendra linijinio multiGPA struktūra ir RAFT polimerizacijos, jį naudojant, eiga pateikta 1.8 schemoje. Vykdamas RAFT polimerizaciją šių GPA tirpaluose, grandinės augimas vyksta keliose grandinės vietose ir, dėl RAFT mechanizmo pobūdžio, polimero blokai išsidėsto pakaitomis su TTK grupėmis išilgai linijinės multisegmenčio polimero grandinės.



1.7 schema. Linijinių triblokinių ABA ir BAB tipo kopolimerų sintezė RAFT metodu

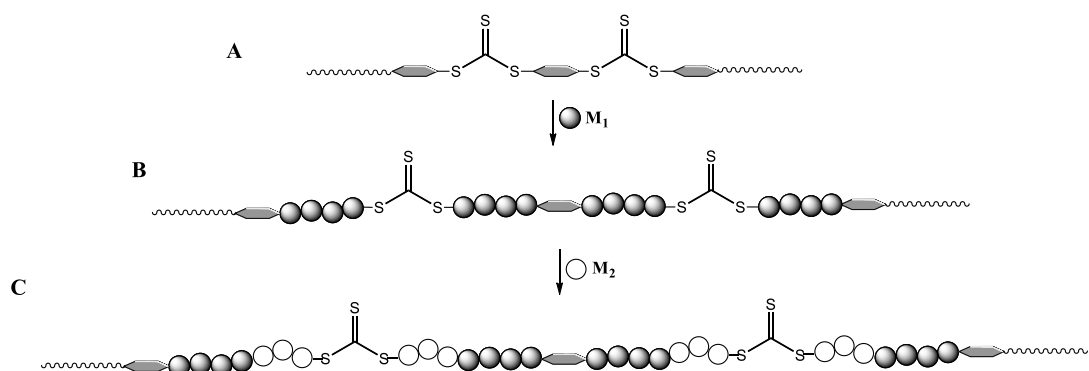
Šis metodas patrauklus tuo, kad vos dviejų etapų metu galima susintetinti multisegmenčių kopolimerą.

MultiGPA sintetinami dviem pagrindiniais metodais:

1. ciklinių tritiokarbonatų žiedo atidarymo *in situ* polimerizacija [58–62];
2. polikondensuojant (angl. *step-growth polymerization*) įvairios molekulinės masės difunkcinius GPA tirpale [63–75] bei naudojant anijonitinę dervą [63, 76].

Antrasis metodas dažnesnis, nes ciklinių tritiokarbonatų sintezė yra sudėtinga, o išeiga maža. Be to, tik su keliais iš jų pavyko susintetinti kontroliuojamo blokų ilgio multisegmenčius blokinius polimerus [58, 59, 62]. Šio metodo trūkumas – sunku parinkti optimalias multiGPA sintezės sąlygas, kad būtų pasiektas mažas \bar{M}_w , norima MM ir gauti atsikartojančius sintezės rezultatus.

Kiti RAFT GPA sėkmingai sintetinami modifikuojant jau esamus GPA per R grupę bei funkcionalizuojant susintetintus (bio)polimerus [33, 36, 42].

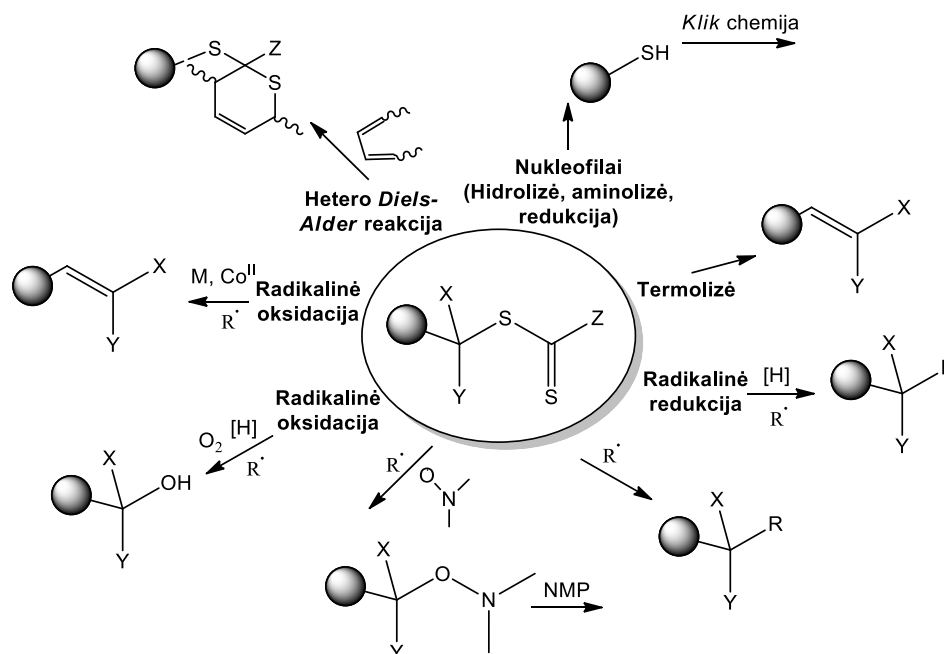


1.8 schema. Linijinis multiGPA (tritiokarbonatinis) (A), multisegmentis blokinis polimeras (B) ir multisegmentis blokinis kopolimeras (C)

Vienas iš RAFT polimerizacijos privalumų – galimybė galines tiokarbonilti grupes modifikuoti, gaunant makromolekules su galinėmis funkcinėmis grupėmis. Tokiu būdu RAFT metodą galima sėkmingai derinti su kitomis polimerizacijos technikomis ir sintetinti sudėtingos architektūros polimerus [32, 36, 77]. Galines tiokarbonilti grupes galima pašalinti arba pakeisti kitomis, veikiant nukleofiliniais ar joniniais reduktoriais (aminais, hidroksidais, boranais), redukuoti iki merkaptogrupių (kitaip, sulfhidrilinių arba -SH) [36, 78–82]. Taip pat dažnai vykdoma termolizė ir radikalinės reakcijos [36, 83–88]. Pagrindiniai šių grupių transformacijos metodai pateikti 1.9 schemoje [36, 40, 79].

Aminolizė vykdoma veikiant pirminiais arba antriniais aminais, kurie veikia kaip nukleofilai. Populiariausi – propil-, butil-, heksil- ir oktilaminai, piperidinas [80]. Kad susidariusios tiolinės grupės nesioksiduotų iki disulfidinių, ypač kai reakcijos mišinyje yra deguonies, dedama reduktorių – natrio disulfito, cinko acetato, tris(2-karboksietil)fosfino hidrochlorido (TCEP/HCl), tributilfosfino (PBU_3). Galimas ir toks variantas, kai nukleofilas ir antioksidantas yra ta pati medžiaga, pvz., hidrazinas (N_2H_4) [89, 90].

Tiokarboniltiogrupių redukcija į merkaptogrupes galima ir esant metalo hidridui (joniniam redukavimo agentui). Dažniausiai naudojami ličio aliuminio hidridas (LiAlH_4), ličio trietilboranas ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$) ir natrio boranas (NaBH_4).



1.9 schema. Pagrindiniai RAFT metodu susintetintų polimerų tiokarboniltiogrupių eliminavimo būdai (M – monomeras, $[H]$ – protonų donoras, R^\bullet – radikalas, Co^{II} – kobalto kompleksas, dsp^2 hibridizacija)

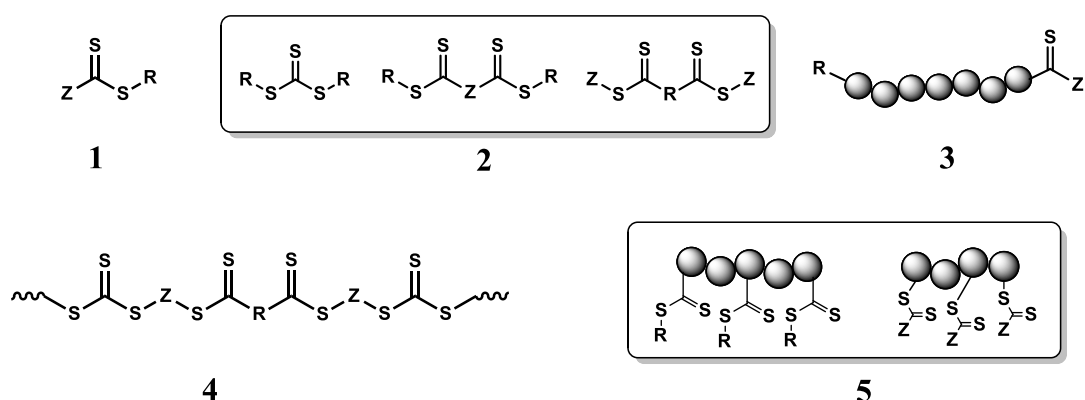
Polimerus su merkaptogrupėmis galima modifikuoti, norimas funkcines grupes prijungiant įvairiais būdais, tarp jų ir tiolis-klik metodu [25–29, 91]. Taip pat šias grupes galima eliminuoti vienstadijiniu metodu vykdant redukcinę aminolizę, naudojant *Michaelio* akceptorius – α,β -nesočius karboniljunginius (pvz., propargilakrilatą, dimetilaminoetilakrilatą), vinilsulfonus, maleimidus [28, 92, 93]. Tiesa, ne visuomet pavyksta išsaugoti siaurą polimerų MMP, ypač radikalinių procesų metu.

Norint pasiekti gerą RAFT polimerizacijos kontrolę ir susintetinti norimos struktūros ir savybių (ko)polimerus, būtina tinkamai parinkti ne tik reakcijos sąlygas, bet ir, kas itin svarbu, tinkamą GPA. GPA parinkimą lemia monomero cheminė prigimtis. Didelis GPA efektyvumas pasiekiamas kiekvienam monomerui parinkus labiausiai tinkančias Z ir R grupes. Sintetinant blokinius

kopolimerus, labai svarbu iš anksto numatyti, kurį monomerą polimerizuoti pirmiau, kokią sintezės strategiją pasirinkti. Taip pat labai svarbu, kad galines polimero RAFT grupes galima lengvai pašalinti/pakeisti neutraliomis ar panaudoti derinant su cheminio modifikavimo technikomis (pvz., *klik* chemija).

Šiame darbe bus laikomasi tokio GPA suskirstymo ir apibrėžimo (1.10 schema):

1. GPA – turi vieną tiokarbonilti grupę, vienfunkcinis GPA (išskyrus simetrinius tritiokarbonatus, kurie turi 1 TTK grupę, tačiau priskiriami difunkciniams GPA);
2. Difunkcinis GPA – turi 2 tiokarbonilti grupes, skirti ABA, BAB tipo triblokiniams ir multisegmenčiams kopolimerams sintetinti;
3. Makromolekulinis GPA (makroGPA) – polimerinis linijinės struktūros GPA, turintis 1 arba 2 galines tiokarbonilti grupes.
4. Multifunkcinis GPA (multiGPA) – linijinės struktūros GPA, turintis daugiau nei 2 tiokarbonilti grupes (dažniausiai tritiokarbonato), skirtas multisegmenčiams (ko)polimerams sintetinti;
5. Polimerinis multifunkcinis GPA (polimerinis multiGPA) – polimerinis šakotos struktūros GPA, turintis daugiau nei 2 tiokarbonilti grupes. Dažniausiai tai – modifikuoti polimerai, šoninėse atšakose turintys tiokarbonilti grupes.



1.10 schema. GPA rūšys: 1 – vienfunkcinis GPA, 2 – difunkciniai GPA, 3 – makroGPA, 4 – multiGPA, 5 – polimeriniai multiGPA

1.2 Norimos struktūros polimerų sintezė RAFT metodu

1.2.1 Diblokiniai, triblokiniai ir multisegmenčiai blokiniai polimerai

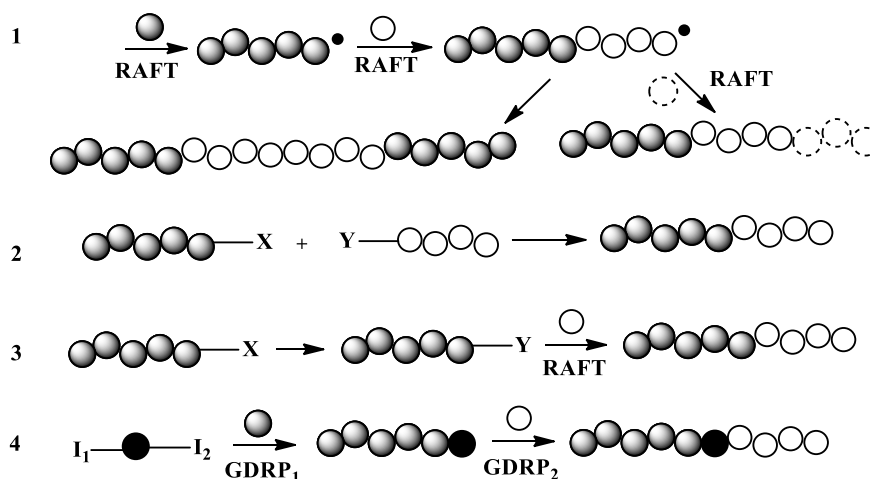
Blokiniai kopolimerai – tai kopolimerai, sudaryti iš besikaitaliojančių skirtingų homopolimerų blokų [2, 94]. Blokiniai kopolimerai, susintetinti „gyvybingąja“ polimerizacija ar GDRP metodais, pasižymi savitvarkėmis (angl. *self-organize*) savybėmis tirpale ar lydale ir priklausomai nuo išorinių parametru (pH, temperatūra, tirpiklis, joninė jėga, elektrinis laukas) pokyčio, sudaro įvairias micelines struktūras [95, 96]. Blokiniai kopolimerai gali būti taikomi praktikoje kaip termoplastiniai elastomerai, polimerinės paviršinio aktyvumo medžiagos (PAM), slėgiui jautrūs adhezyvai, dangų ar lubrikantų komponentai, koloidinių sistemų stabilizatoriai, klampos modifikatoriai, vaistų nešikliai [94, 96–104]. Taip pat šie polimerai vis dažniau pritaikomi nanomoksle ir nanotechnologijose [95, 96].

GDRP metodai suteikia galimybę sintetinti blokinius kopolimerus, susidedančius ne tik iš giminiškos prigimties blokų, bet netgi priešingų cheminių/fizikinių savybių. Tokiu būdu sintetinami blokiniai kopolimerai, kuriuose derinami atskirų segmentų kietumas/plastiškumas, kristališkumas/amorfiškumas, hidrofiliškumas/hidrofobiškumas, neutralumas/krūvis ir t.t.[95]. Atsižvelgiant į sintetinamų kopolimerų architektūrą, galima išskirti kelias pagrindines jų rūšis [94, 95]:

1. linijiniai:
 - 1.1. diblokiniai;
 - 1.2. triblokiniai;
 - 1.3. multisegmenčiai blokiniai.
2. žvaigždiniai;
3. šepetiniai.

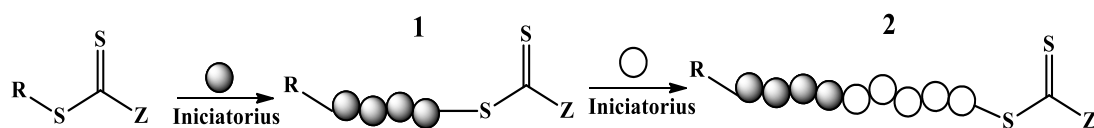
Žvaigždiniai bei šepetiniai kopolimerai, taip pat kaip ir linijiniai blokiniai kopolimerai, gali būti sudaryti iš 2 ir daugiau skirtingų monomerų blokų.

Derinant RAFT su kitais GDRP metodais tarpusavyje bei su cheminio modifikavimo technikomis (pvz., *klik* chemija), galima sintetinti įvairius blokinius kopolimerus. Svarbiausieji linijinių di- ir triblokinių kopolimerų sintezės būdai, susiję su RAFT metodu, pateikti 1.11 schemoje [95].



1.11 schema. Linijinių di- ir triblokinių kopolimerų sintezės būdai, susiję su RAFT metodu: 1 – nuoseklus monomero įdėjimas (GDRP), 2 – linijinių polimerų su tinkamomis funkcinėmis grupėmis sujungimas (pvz., *klik* chemija), 3 – GDRP metodų (vienas iš jų – RAFT) derinimas, 4 – dviejų GDRP metodų (vienas iš jų – RAFT) iniciatoriaus naudojimas

Bendra linijinių diblokinių kopolimerų sintezės vien tik RAFT metodu eiga pateikta 1.12 schemoje [57].



1.12 schema. Bendra diblokinių kopolimerų sintezės RAFT metodu eiga

Pirmojo etapo metu susintetinamas homopolimeras (1.11 schema, 1), kuris antrame etape veikia kaip polimerinis RAFT GPA (makroGPA). Dėl šios priežasties homopolimeras, kurį sudaro pirmojo monomero grandys, turi turėti galines tiokarboniltiogrupes, t.y. šio polimero grandinės turi būti gyvybingos, gebančios pratęsti augimą, priauginant antrojo monomero bloką.

Sintetinant blokinius kopolimerus reikia atsižvelgti į tai, kurį monomerą polimerizuoti pirmiau. Sintetinant blokinius kopolimerus iš 1,1-dipakeistų ir monopakeistų monomerų, pirmiau reikia polimerizuoti 1,1-dipakeistą monomerą, nes susidarę radikalai, turintys tretinę anglį, tinkamesni monopakeistų monomerų RAFT polimerizacijai, o ne atvirkščiai [42, 47]. Ta pati taisyklė galioja ir sintetinant blokinius kopolimerus iš aktyvesnio ir pasyvesnio monomerų (AM ir PM), naudojant „perjungiamus“ RAFT GPA [45, 105]. Blokas iš AM turėtų būti sintetinamas pirmiau, nes polimero, susintetinto iš pasyvesnio monomero (pPM), augantis makroradikalas yra sunkiai nueinanti grupė.

Jei tarpinis radikalas, susidaręs augančiam polimeriniam radikalui prisijungus prie GPA yra stabilesnis už radikalą, kuris turėtų atskilti fragmentuojantis tarpiniam radikaliniam junginiui (ir turėtų efektyviai reinicijuoti polimerizaciją), tuomet RAFT polimerizacija lėtėja (didelis neaktyvių/„snaudžiančių“ grandinių skaičius). Tačiau RAFT polimerizacijos kontrolė neprarandama. Ir atvirkščiai, jei tarpinis radikalas ne toks stabilus, kaip atskylantis/reinicijuojantis radikalas, RAFT polimerizacijos kontrolė bus prasta, nes sistemoje bus generuojama daug radikalų, galinčių dalyvauti šalutinėse reakcijose. Augantis radikalas, prisijungęs AM, nėra labai aktyvus radikalinėse reakcijose, tokių radikalų jungimosi ir grandinės augimo greičio konstantų vertės mažos, tačiau nuo polimero, susintetinto naudojant aktyvesnį monomerą (pAM), makroradikalo lengvai atskyla R grupė. Gerai AM RAFT polimerizacijos kontrolei reikia tokių GPA, kuriems būdingos didelės grandinės perdavos koeficientų vertės; tuomet fragmentavimosi/perdavos procesas vyksta sklandžiau. Dėl šios priežasties aktyvesni GPA (dithioesteriai, tritiokarbonatai, aromatiniai ditiokarbamatai) tinkami siauro MMP polimerams iš AM sintetinti [106].

Augantis radikalas, prisijungęs PM, yra aktyvesnis radikalinėse reakcijose, tačiau turi sunkiai atskylančią reinicijuojančią grupę, tad šiuo atveju gerai RAFT polimerizacijos kontrolei užtikrinti reikalingi mažiau aktyvūs GPA (pvz., *N*-alkil-*N*-arilditiokarbamatai). Naudojant aktyvesnius RAFT GPA (pvz.,

ditioesterius), fragmentacija yra sunkesnė ir galimas polimerizacijos slopinimas/stabdymas.

Verta paminėti, kad, pvz., sintetinant metakrilatų-akrilatų ar metakrilatų-stireno blokinius kopolimerus, pradėti reikia nuo metakrilatinio bloko sintezės [57]. Augančio akrilatinio ar St makroradikalo galinė grupė yra blogai nueinanti, lyginant su metakrilatiniais makroradikalais, todėl toks makroGPA pasižymi mažomis perdavos koeficiento vertėmis metakrilatų polimerizacijoje. Jei augančių makroradikalų galinių grandžių struktūra panaši, jų monomerų polimerizacijos eiliškumas nėra svarbus. Blokinius styreno ir akrilo rūgšties arba akrilatų kopolimerus galima sintetinti tiek pradedant nuo styreno, tiek ir juo užbaigiant. Sintetinant blokinius kopolimerus, dažniausiai vadovujamasi tokia monomerų aktyvumo seka: metakrilatai < styreno monomerai \approx akrilatai.

Taip pat svarbu išlaikyti tinkamą makroGPA ir radikalinio iniciatoriaus molinį santykį, kad antrasis monomeras jungtųsi prie makroGPA, o ne dalyvautų įprastoje radikalinėje polimerizacijoje, susidarant homopolimerui. Kitas svarbus reikalavimas – visi sintezės komponentai turi būti tirpūs pasirinktame tirpiklyje. Tokio tirpiklio parinkimas kartais tampa iššūkiu, kai sintetinami amfifiliniai kopolimerai, kurių blokų poliškumas gali labai skirtis.

Naudojant simetrinį tritiokarbonatą arba difunkcinį RAFT GPA, antrajame etape susintetinamas jau ne diblokinis, o triblokinis kopolimeras, o trečiajame – pentablokinis ir t.t. Simetriniai tritiokarbonatai ir R tipo GPA (1.7 schema, III) skirti ABA (kur A – pirmiau polimerizuojamas monomeras) struktūros triblokiniams kopolimerams sintetinti, o Z tipo GPA (1.7 schema, I ir II) – BAB struktūros [42]. Triblokinių ABA ir BAB kopolimerų, kur A blokas – hidrofilinis, o B – hidrofobinis, savitvarkių struktūrų susidarymas priklauso nuo blokų išsidėstymo tvarkos. ABA tipo kopolimerai linkę agreguotis į šerdis-apvalkas (angl. *core-shell*) micles, o BAB tipo sudaro darinius, panašius į gėles – tarpusavyje susijungusias micles ar tinklines struktūras.

Naudojant difunkcinius RAFT GPA, sėkmingai susintetini ABA tipo norimos MM pBMA-*b*-pMMA-*b*-pBMA ir pBA-*b*-pMMA-*b*-pBA kopolimerai, kurių \bar{D} 1,2–1,4 [107]. Buvo nustatyta, kad metakrilatų polimerizacija vyko

sklandžiau nei akrilatų, o polimerizacijos greitis ir grandinės nutrūkimo reakcijų skaičius priklausė nuo radikalinio iniciatoriaus ir GPA molinio santykio. Didėjant radikalinio iniciatoriaus kiekiui, polimerizacija pagreitėja, tačiau padaugėja ir nutrūkimo reakcijų.

Įvairūs difunkciniai GPA panaudoti ABA tipo stireno ir metakrilatų (MMA ir GMA) [108], ABA ir BAB tipo amfifiliniams St bei NIPAM (*N*-izopropilakrilamidas) [109], įvairių amfifilinių triblokinių [110] kopolimerų sintezėje.

M. D. Dadmun, E. A. Eastwood ir kolegos [111, 112], matuodami atsparumą pleišėjimui (angl. *fracture toughness*), nustatė, kad pentablokiniai ABABA ir BABAB kopolimerai geriau suderina nesimaišančius polimerų mišinius (angl. *blend compatibilizers*) nei analogiški ABA ir BAB triblokiniai kopolimerai. Dėl didesnio blokų skaičiaus padidėja tarpfazinis sąlyčio paviršiaus plotas, todėl užtikrinamas geresnis homopolimerų „sukibimas“. Tačiau ši tendencija akivaizdi tik tuomet, kai blokai yra pakankamai ilgi. Nors pentablokinius kopolimerus susintetinti sudėtingiau nei triblokinius, tai verta daryti dėl geresnių pastarųjų savybių.

Linijiniai multisegmenčiai blokiniai (arba kitaip multiblokiniai) kopolimerai susideda iš kovalentiškai sujungtų 2 ar daugiau skirtingų monomerų besikartojančių homogeniškų blokų, kurių ilgis gali būti nuo kelių iki keliasdešimt grandžių [63]. Vaizdžiai kalbant, savo struktūra multisegmenčiai blokiniai kopolimerai primena karolius iš 2 ar daugiau skirtingų karoliukų rūšių.

Dėl originalios struktūros tokie kopolimerai pasižymi savybėmis, panašiomis į biopolimerų (pvz., turi pirminę ir antrinę struktūrą). Šie kopolimerai sintetunami, siekiant sukurti naujus termoplastinius elastomerus, medžiagas, pasižyminčias naujomis mechaninėmis ar kitomis savybėmis [63, 111–116], taip pat pritaikyti juos įvairiose biomedicinos, nanomokslo srityse [117–121].

Linijiniai multisegmenčiai blokiniai kopolimerai RAFT metodu sintetunami:

1. palaiptamui dedant monomerus, gryninant tarpinius produktus;

2. sintetinant *viename inde* (angl. „one-pot“ metodas);
3. naudojant linijinius multiGPA;
4. derinant RAFT su kitomis GDRP technikomis ir cheminio modifikavimo metodikomis.

1 metodas. Triblokiniai ABC ir ABCAB tipo kopolimerai, naudojant vien- ir difunkcinius GPA, susintetinti iš DMAAM (*N,N*-dimetilakrilamido), *N*-akriloilalanino (AAL) ir NIPAM, nuosekliai dedant monomerus [122].

Pentablokiniai akrilatiniai (*n*-butilakrilato ir 2-etilheksilakrilato/*tret*-BA arba *n*-BA) kopolimerai buvo susintetinti nuolatinio srauto mikroreaktoriuje, palaipsniui dedant monomerus [123]. Tačiau pentablokinio kopolimero MM siekė vos 31200 g/mol, o \bar{M}_w 1,46.

RAFT metodu (su vienfunkciniu GPA) susintetinti alternuojantys pentablokiniai [124] DMAEMA (2-(dimetilamino)etilmetakrilato) ir MMA kopolimerai.

Taigi, RAFT metodu, kaip ir kitais GDRP bei „gyvybingosios“ anijoninės polimerizacijos metodais, galima sintetinti di-, tri-, penta-, hekso- ir net heptablokinius kopolimerus, prijungiant 2-ąjį ir paskesnius blokus, nuosekliai dedant monomerą bei iniciatorių. Tačiau praktiniu požiūriu toks metodas nėra efektyvus, nes reikia gryninti tarpinius produktus. Daugėjant sintezės etapų, daugėja ir grandinės nutrūkimo, perdavos reakcijų, todėl prarandamas polimerinių grandinių gyvybingumas, didėja polimerų dispersiškumo rodiklis [125]. Praktikoje, siekiant išvengti šalutinių radikalinių reakcijų ir išsaugoti kuo didesnę polimerinių grandinių gyvybingumą, polimerizacija stabdoma esant vidutinėms konversijoms. Tai – pagrindinis trūkumas, norint sintetinti multisegmenčius blokinius kopolimerus.

2 metodas. Anksčiau minėtųjų trūkumų, išskylančių sintetinant multisegmenčius blokinius kopolimerus, nuosekliai prijungiant naują bloką, išvengiama, sintetinant *viename inde* (arba kitaip „vieno indo“ metodas) [106, 126–130]. Šio metodo principas – tarpiniai produktai neišskiriami, o monomeras ir iniciatorius dedami nuosekliai į tą patį reakcijos mišinį. Norint gauti antrąjį

bloką gryną, be pirmojo monomero intarpų, pirmojo monomero konversija turi būti kuo artimesnė 100 %. Tas pats galioja ir paskiau sudaromiems blokams.

Kad būtų pasiektas mažesnis galutinio multisegmenčio kopolimero \bar{D} , turi būti išsaugotas kuo didesnis (virš 90 %) sintetinamų polimerų funkcionalumas, t.y. grandinių gyvybingumas [126]. Dėl to radikalinio iniciatoriaus koncentracija turi būti maža [126, 127]. Tačiau dėl to lėtėja grandinės augimo procesas ir vieno bloko priauginimas, pasiekiant artimą 100 % monomero konversiją, gali užtrukti iki 24 val [106]. S. Perrier ir kt. pirmieji (2013 m.) pademonstravo „vieno indo“ metodo galimybes RAFT polimerizacijoje. Jie sintetino multisegmenčius akrilamido kopolimerus dioksane 65 °C temperatūroje, naudojant AIBN. Susintetintas 12 trumpų blokų kopolimeras, sudarytas iš DMAAM (*N,N*-dimetilakrilamido), NAM (4-akrilmorfolino) ir DEAAM (*N,N*-dietilakrilamido) grandžių, pasiekiant beveik 100 % monomero konversiją kiekviename bloke (\bar{D} 1,6, teorinis grandinių gyvybingumas – 90 %).

Esant didesnei monomero koncentracijai, aukštesnei temperatūrai ar naudojant efektyvesnę radikalinių iniciatorių, galima padidinti RAFT polimerizacijos greitį [106, 131]. Optimizavus reakcijos sąlygas, vieno bloko „priauginimo“ trukmę pavyko sutrumpinti iki 2 val. [131], o vėliau ir iki 3 min. [132], neprarandant polimerinių grandinių „gyvybingumo“.

3 metodus. Linijiniai multisegmenčiai blokiniai kopolimerai gali būti sintetinami RAFT metodu, naudojant linijinius multiGPA. Multisegmenčių blokinių kopolimerų sintezė, naudojant multifunkcinį GPA, pirmą kartą atlikta 2002 m. Y. Z. You ir kolegų [65]. Naudojant linijinius multifunkcinius tritiokarbonatus (8 ir 27 TTK grupės), susintetinti pMA-*b*-pSt-*b*-pMA multisegmenčiai blokiniai kopolimerai, kurių M_n siekė iki 33000 g/mol (8 TTK) ir 73000 g/mol (27 TTK). TTK grupės pašalinus, gauti mažo dispersiškumo (\bar{D} 1,2–1,4) triblokiniai pMA-*b*-pSt-*b*-pMA kopolimerai. Palyginus polimerų molekulinės masės prieš ir po aminolizės, apskaičiuotas vidutinis triblokų skaičius n (7–8 ir 25–32) multisegmenčiame kopolimere, kuris sutapo su TTK grupių skaičiumi linijiniame multiGPA. Pastebėta tendencija, kad, naudojant

multiGPA su mažiau TTK grupių, susintetinami ilgesnius blokus turintys multisegmenčiai kopolimerai.

MultiGPA, turintis 6 TTK grupes (M_n 5200 g/mol, \bar{D} 1,52), buvo panaudotas stireno RAFT polimerizacijai [66]. Susintetintas multisegmentis St polimeras (M_n 18300 g/mol, \bar{D} 1,96), kurio vieno segmento M_n 2900 g/mol, \bar{D} 1,33, t.y. segmento dispersiškumas ženkliai mažesnis negu viso polimero. Multisegmentis St polimeras (M_n 16300 g/mol, \bar{D} 1,96) buvo išskirtas iš polimerizacijos mišinio ir vėl panaudotas St polimerizuoti. Nustatyta, kad toks multisegmentis polimeras yra efektyvus GPA, nes polimerinės grandinės MM padidėjo iki 51700 g/mol (\bar{D} 2,47). Kartu nuo 2900 iki 14200 g/mol padidėjo ir vieno segmento MM, o \bar{D} netgi sumažėjo nuo 1,33 iki 1,23.

Multisegmenčiai St ir St-BA (butilakrilato) (ko)polimerai susintetinti, derinant *in situ* ciklinių tritiokarbonatų žiedo atidarymo ir monomero RAFT polimerizaciją [59]. Keičiant ciklinio TTK koncentraciją pradiniam reakcijos mišinyje, susintetinti įvairios MM multisegmenčiai blokiniai St polimerai (\bar{D} 1,9–2,4). Geresnė RAFT polimerizacijos kontrolė pasiekta naudojant ciklinį TTK su dviem benzilgrupėmis. Šis junginys savo struktūra yra artimas įprastiems tritiokarbonatiniams GPA su benzilgrupėmis, efektyviai kontroliuojantiems St RAFT polimerizaciją. Multisegmenčių blokinių kopolimerų pSt-*b*-pBA sintezė vyko sunkiau, o atkirų segmentų dispersiškumas multisegmenčiame blokiniame kopolimere pSt-*b*-pBA buvo apie 1,4.

Polikondensuojant dihidroksilį alkoholį ir dikarboksirūgštį susintetinti multiGPA su 7 ir 20 TTK grupių [74]. Susintetinti įvairios MM stireno multisegmenčiai polimerai (\bar{D} 2,1–3,1), kurių vieno segmento \bar{D} 1,1–1,3. Nustatytas pSt segmentų skaičius (5–7) puikiai atitiko TTK grupių skaičių multiGPA (7). Polimerinių grandinių gyvybingumui įrodyti, naudojant multisegmentį pSt, susintetinti pSt-*b*-p(*tert*-BuSt) (tretbutilstireno) multisegmenčiai blokiniai kopolimerai.

B. Ebeling ir *P. Vana* [63] susintetino tritiokarbonatinius multiGPA tirpale, naudojant anijonitinę dervą. Pastarasis metodas pasirodė esąs tinkamesnis multiGPA sintetinti, pasiektas įvairus multiGPA polimerizacijos laipsnis (TTK

grupių skaičius yra nuo 4 iki 17). Šie multiGPA buvo panaudoti St ir BA multisegmenčių polimerų sintezei. Geresnė RAFT polimerizacijos kontrolė pasiekta sintetinant multisegmenčius St polimerus, nes jų \bar{M}_w buvo mažesnis (1,4–3,3 lyginant su 2,1–8,2). Nustatyta, kad blokų skaičius multisegmenčiame polimere proporcingas TTK grupių skaičiui pradiniam multiGPA. Priklausomai nuo to, kiek blokų norima gauti, lengva pasirinkti reikiamo PL multiGPA.

Linijiniai multisegmenčiai NIPAM polimerai, turintys 2–4 TTK grupes [133], bei St polimerai su 1, 2 ir 6 TTK grupėmis [134, 135] buvo panaudoti Au nanodalelėms padengti. Pastebėta, kad pirmuoju atveju, nepriklausomai nuo multisegmenčio polimero grandinės ilgio ar TTK grupių skaičiaus, atstumas tarp Au dalelių išliko neįprastai mažas ir pastovus. Nustatyta, jog kelios TTK grupės iš tos pačios makrograndinės yra sujungtos su ta pačia Au nanodalele, jokių skersinių ryšių su kitomis Au nanodalelėmis nėra. Antruoju atveju stebima priešinga tendencija – TTK grupėms iš vienos makromolekulės jungiantis su keliomis Au nanodalelėmis susiformuoja tridimensinės struktūros. Atstumas tarp dalelių gali būti kontroliuojamas, keičiant multisegmenčio polimero segmentų ilgį ir, tuo pačiu metu, atstumą tarp TTK grupių.

Multisegmenčiai polimerai, susintetinti RAFT metodu, pasižymi tokiomis pat ar net geresnėmis mechaninėmis ir terminėmis savybėmis, kaip analogiški panašios molekulinės masės polimerai [136]. Tačiau jų skaidymas į mažesnės MM atkarpas yra lengvesnis, nes C-S ryšys skyla lengviau nei C-C ryšys. Buvo ištirtas multisegmenčio pSt, pasižyminčio panašiu terminiu atsparumu kaip ir įprastas pSt, susintetinto naudojant tritiokarbonatinį multiGPA, irimas, veikiant UV spinduliuotei. Buvo imituota natūrali gamtinė aplinka (UV $\lambda = 295\text{--}365$ nm, ore, kambario temperatūroje) [137]. Nustatyta, kad per 31 parą multisegmenčio polimero molekulinė masė sumažėjo nuo 27900 iki 7900 g/mol. Skilimas vyko per TTK grupes, esančias makromolekulėje. Tikimasi, kad mažesnės MM polimerus/oligomerus gamtoje turėtų baigti skaidyti mikroorganizmai.

4 metodas. Multisegmenčiai blokiniai kopolimerai gali būti sintetinami chemiškai sujungiant blokinius kopolimerus per jų galines funkcinės grupes

(šiuo atveju jos turi būti abiejuose polimero galuose). Tačiau dėl mažos galinių grupių koncentracijos, tokios reakcijos vyksta sunkiai ir sunku susintetinti didelės MM (>5000) ar dideliu blokų skaičiumi pasižyminčius multisegmenčius blokinius kopolimerus [63, 138]. Be to, šis metodas sunkiai kontroliuojamas, o multisegmenčių blokinių kopolimerų \bar{M} gan didelis.

RAFT metodas tinkamas ir universalus di-, tri- ir multisegmenčiams blokiniams kopolimerams sintetinti. Galima rinktis metodą, palaipsniui dedant monomerus ar „*vieno indo*“ strategiją, naudojant įprastą vienfunkcinį, difunkcinį GPA, simetrinį tritiokarbonatą, multi- ar makroGPA. Siekiant dar didesnės sintetinamų kopolimerų įvairovės, RAFT metodą galima derinti su kitomis GDRP ir cheminio modifikavimo technikomis.

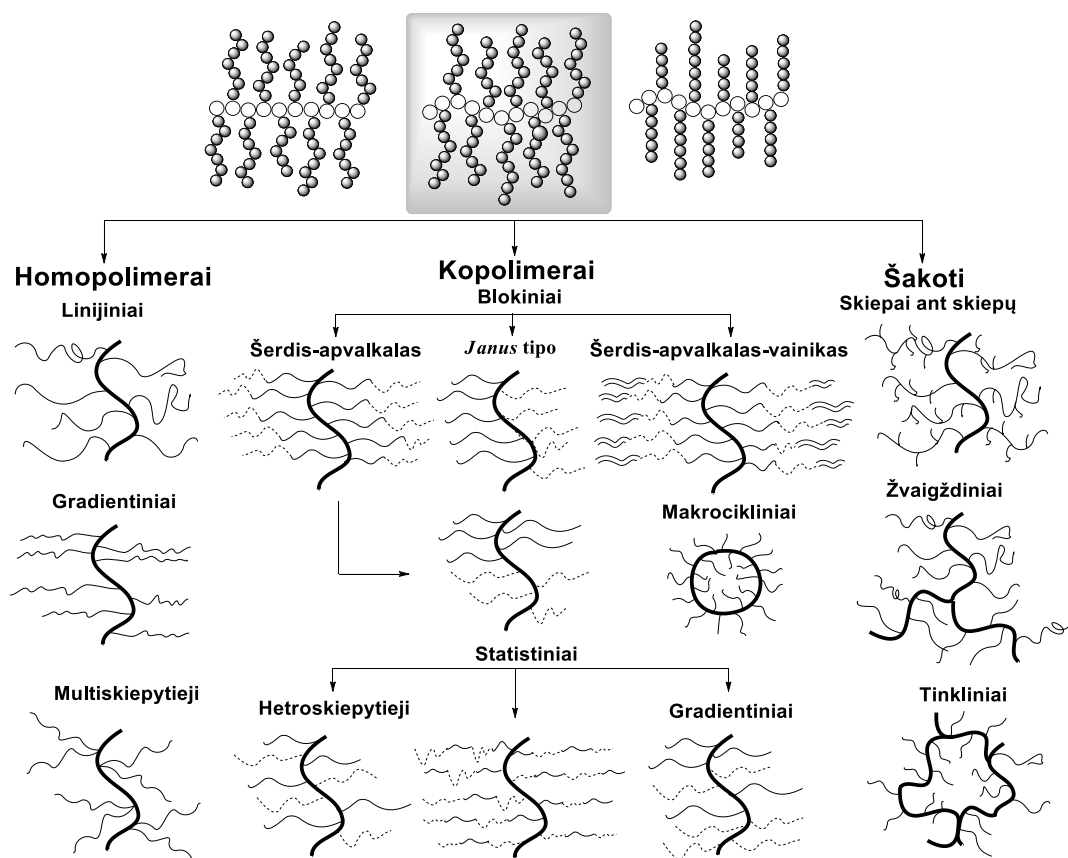
1.2.2 Šepetiniai polimerai

Šepetiniai polimerai (angl. *cylindrical polymer brush*, *bottlebrush* ar *molecular brush*) – tai makromolekulės su prie pagrindinės linijinės grandinės tankiai prijungtomis trumpomis šoninėmis atšakomis [139, 140]. Šoninės atšakos, veikiamos erdvinių atostūmio jėgų, „priverčia“ lanksčią ar pusiau lanksčią pagrindinę polimero grandinę išsitempti. Taip molekulė įgauna sferinę, cilindrinę ar kirmino tipo (angl. *worm-like*) konfigūraciją [12, 140, 141], dėl ko tokie polimerai dažnai vadinami cilindriniais šepetiniais polimerais.

Šepetinių polimerų sintezę įkvėpė panašios struktūros gamtiniai šepetiniai polimerai – proteoglikanai. Proteoglikanai – polielektrolitiniai šepetiniai polimerai, kurių pagrindinė grandinė sudaryta iš baltymo, o šonines atšakas sudaro polisacharidai. Šios makromolekulės žmogaus organizme dalyvauja įvairiuose gyvybiniuose procesuose: perduoda signalus ląstelėse, apsaugo ląstelės paviršių, sutepa sąnarius, valo plaučius. Manoma, kad tokį šių makromolekulių funkcionalumą lemia būtent jų šepetinė struktūra [141].

Šepetiniai polimerai gali būti skirstomi į grupes pagal šoninių atšakų išsidėstymą bei sudėtį (1.13 schema) [140, 141]. Jei į šią schemą dar įtrauktume ir šepetinius polimerus, kur pagrindinė grandinė sudaryta ne iš vieno monomero grandžių, galimų formų įvairovė padidėtų, pvz., pagrindinė grandinė sudaryta iš

2 bloką, iš kurių tik vienas turi šonines atšakas, o kitas yra linijinės struktūros (gyvatukas-šepetukas struktūra, angl. *toothbrush polymer arba coil-brush*). Šių šepetinių polimerų sintezės ypatumai bei savybės aptariamasi kartu su 1.13 schemeje išvardintais polimerais. Taip pat čia neįtraukiama ir plačiau neaptariama plati įdomių savybų bei pritaikymo šepetinių polimerų klasė – polimerai, prijungti prie paviršiaus, – polimeriniai šepėčiai (angl. *surface-attached polymer brushes*) [142].



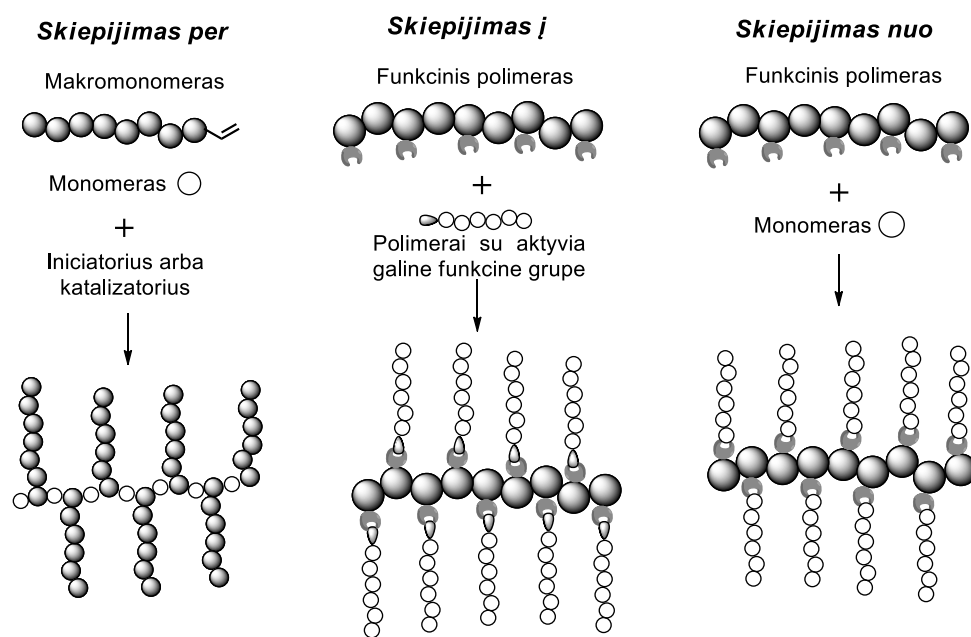
1.13 schema. Šepetinių polimerų struktūros

Kitaip nei linijiniai blokiniai kopolimerai, didelės MM šepetiniai polimerai (ŠP) gali sudaryti dideles (iki kelių šimtų nm) struktūras. ŠP sudaro micles selektyviuose tirpikliuose, tačiau lyginant su linijiniais blokinais kopolimerais ir PAM, jų kritinė micelių susidarymo koncentracija (KMK) yra žymiai mažesnė. Šiuos polimerus galima panaudoti biologinėse sistemose, kur galimos tik mažos sintetinių polimerų koncentracijos [143].

Keičiant šoninių atšakų ilgį, tankį, pagrindinės grandinės ilgį ar naudojant skirtingus monomeras, galima reguliuoti sintetinamų šepetinių polimerų rodiklius – dydį, morfologiją, lankstumą ir pan. – tuo pačiu metu ir tokių polimerų pritaikymą praktikoje [140].

ŠP sintetinami naudojant 3 pagrindines strategijas (1.14 schema):

1. *Skiepijimas per* (angl. *grafting through*) – makromonomerų polimerizacija [23, 144, 145].
2. *Skiepijimas į* (angl. *grafting to*) – atskirai susintetintų šoninių atšakų prijungimas prie pagrindinės polimerinės grandinės [24, 146–148].
3. *Skiepijimas nuo* (angl. *grafting from*) – šoninių atšakų auginimas nuo pagrindinės polimerinės grandinės [15, 26, 149–152].



1.14 schema. Pagrindinės ŠP sintezės strategijos

Skiepijimas per [140, 141, 143, 153] remiasi makromonomerų polimerizacija per jų galines funkcines (polimerizuojamas) grupes. Šio metodo privalumas – iš anksto žinomi susintetintų šoninių atšakų ilgis bei tankis. Be to, tokio šepetinio polimero kiekvienas pagrindinės grandinės segmentas turi šoninę atšaką. Tačiau pastebimi ir šio metodo trūkumai: dėl mažos galinių grupių koncentracijos polimerizacija gali būti lėta, todėl gili konversija sunkiai

pasiekama. Tokiu atveju reikia kruopštaus šepetinių polimerų gryninimo frakcionuojant, dializuojant ar ultrafiltruojant. Kai makromonomerai erdviškai dideli, sunku pasiekti didelį šepetinių polimerų PL. Nepaisant šio trūkumo, šepetiniai polimerai *skiepijimo per* metodu buvo susintetinti naudojant ĮRP, RAFT [154], anijoninę, katijoninę, katijoninę ROP, ROMP, grupių pernašos polimerizacijas. Dalinai šios strategijos trūkumo išvengiama, vykdant statistinę makromonomero ir mažamolekulio monomero kopolimerizaciją. Šiuo metodu susintetinti ŠP dėl vienodo šoninių atšakų-skiepų išsidėstymo polimere itin svarbūs kaip modeliai, tiriant tokių polimerų struktūrą ir savybes.

Skiepijimas į [140, 141, 153] vykdomas prie pagrindinės funkcionalizuotos polimero grandinės chemiškai prijungiant atskirai susintetintas šonines polimerines atšakas su komplementariomis pagrindinei grandinei funkcinėmis grupėmis. Šio metodo privalumas – galimybė atskirai sintetinti pagrindinę ir šonines grandines. Tokiu būdu, atsižvelgiant į kiekvieną monomerą, galima parinkti tinkamiausią metodą jam polimerizuoti bei ištirti pagrindinę bei šonines polimerines grandines, prieš jas sujungiant į šepetinį polimerą. *Skiepijimo į* metode susiduriama su didžiausia problema – sunku susintetinti didelio tankio šoninių atšakų (ŠAT) šepetinį polimerą. Dėl erdviškai didelių šoninių atšakų atostūmio jėgų, dažniausiai pasiekiamas vos iki 60 % šoninių atšakų skiepų tankis [143]. Siekiant pagerinti šį rodiklį, dedamas šoninių polimerinių atšakų perteklius. Tačiau dėl to galutinio produkto gryninimas tampa sudėtingesnis, nes reikia pašalinti neprijungtas atšakų grandines. Šoninėms grandinėms prijungti dažniausiai naudojamos nukleofilinio pakeitimo ir *klik* reakcijos, nes jų dėka pavyksta pasiekti didesnį šoninių atšakų tankį.

Terminas *klik* chemija ar *klik* reakcijos, kitaip nei patys metodai, apibrėžtas neseniai [155] ir apima tokias chemines transformacijas, kurių metu formuojasi anglies-heteroatomo ryšys. Tokias reakcijas galima vadinti *klik* reakcijomis tuomet, kai jos yra greitos, vyksta švelniomis sąlygomis, selektyvios, yra nejautrios orui ir vandeniui, pasižymi didele išeiga. Taip pat svarbu, kad nesusidarytų šalutinių reakcijų produktų, galutinių produktų gryninimas būtų nesudėtingas ir *klik* reakcijas galima būtų plačiai pritaikyti [28, 32, 33]. *Klik*

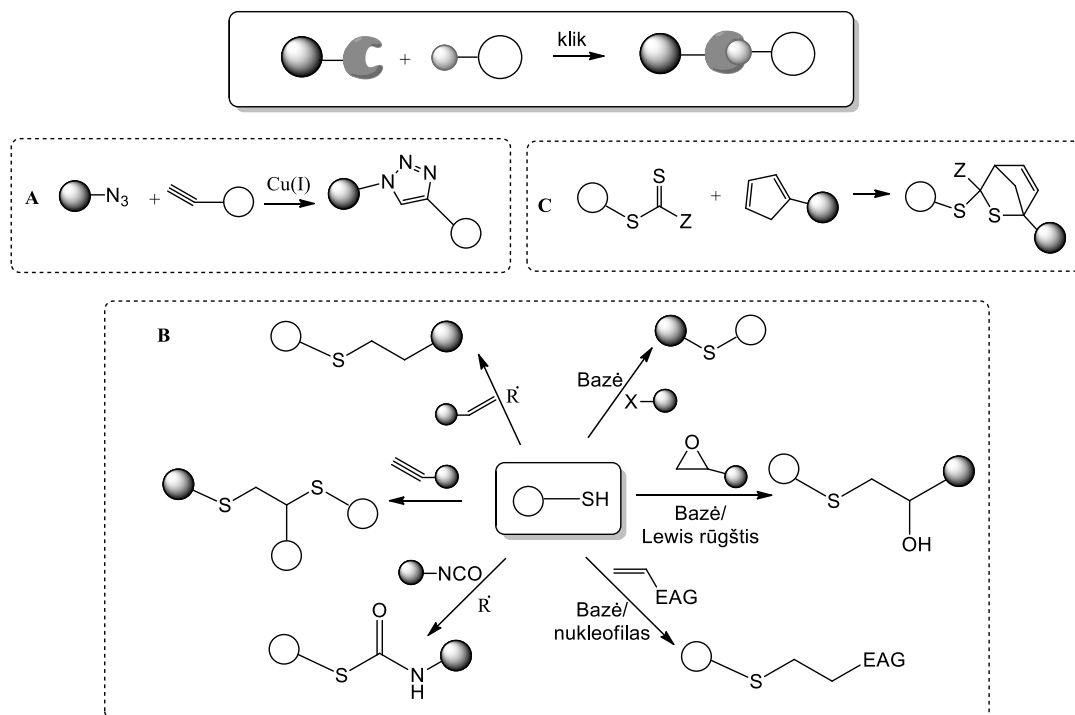
reakcijos pritaikytos tiek mažų molekulių, tiek makro(bio)molekulių [91, 156, 157] sintezei ir modifikavimui.

Funkcionalizuojant RAFT GPA R grupę (pvz. įvedant alkino/azido *Huisgen* ciklizacijos reakcijai ar piridildisulfidinė/maleimido grupę *tiolis-klik* tipo reakcijoms), galima vykdyti *preklik*- (prieš RAFT polimerizaciją) arba *postklik* (po RAFT polimerizacijos) reakcijas [158, 159]. Pirmuoju atveju naudojami funkcionalizuotas monomeras arba GPA. *Preklik* metodo esmė – vykdoma „*suklikinto*“ monomero RAFT polimerizacija arba GPA prijungiamas prie norimos platformos ir po to – RAFT polimerizacija. Tai – dažnas metodas, sintetinant šepetinių polimerų šonines atšakas [26, 160]. *Preklik* metodas tinkamas tuomet, kai funkcinės *klik* grupės yra stabilios radikalinės polimerizacijos metu. *Postklik* reakcijų metu taip pat naudojami funkcionalizuoti monomeras arba GPA, tik pirmiau vykdant RAFT polimerizaciją, o po to – *klik* reakciją. Taip pat galimas toks „*klikinimo*“ variantas, kai susintetintas polimeras modifikuojamas, įvedant reikalingas funkcines grupes ir vykdoma *klik* reakcija.

Funkcionalizuojant RAFT GPA ir įvedant dvi funkcines skirtingų tipų *klik* reakcijų grupes, galima vykdyti kelias *klik* reakcijas vienu metu ar nuosekliai [158, 161]. *Klik* reakcijų principas ir pavyzdžiai, derinami su RAFT metodu, pateikti 1.15 schemeje.

Kaip *klik* reakcijų etalonas pateikiama *Sharpless* [155] ir kolegų apibrėžta Cu(I) katalizuojama *Huisgen* [162] ciklizacijos reakcija tarp alkino ir azido (1.15 schema, A) (angl. CuAAC, *copper-catalyzed [3+2] Huisgen cycloaddition reaction*). Tai vienas populiariausių *klik* chemijos metodų, dažnai derinamas su įvairiomis GDRP technikomis, taip pat ir RAFT [27, 29, 30, 158, 163–165].

Klik reakcijos, kai vienas iš reagentų yra tiolis/tiolatas, vykdomos, pakeitus RAFT metodu susintetinto polimero tiokarboniltiogrupę (-es) merkaptogrupę (-ėmis) arba tiolatine (-ėmis) [25, 28, 29, 166–168] (1.15 schema, B). Šio metodo privalumai – nereikia šalinti toksiškų vario junginių, nebūtina naudoti prieš polimerizaciją specialiai funkcionalizuotų RAFT GPA.



1.15 schema. Klik reakcijų principas ir tipai. A – Cu(I) katalizuojama Huisgen ciklizacijos reakcija tarp alkino ir azido, B – tiolis-klik reakcijos, C – hetero Diels-Alder reakcija. EAG – elektronų akceptorinė grupė.

Kiti metodai – pvz., hetero *Diels-Alder* reakcijos (1.15 schema, C) – vykdomos rečiau.

Vadovaujantis *skiepijimo į* strategija, susintetinti ŠP su įvairiomis šoninėmis atšakomis [169]. Pastebėta kad didesnis ŠAT pasiekiamas, prijungiant lankstesnes makromolekules. Prijungiant šonines pSt, p(*N*-alkilakrilamidų) ir poliakrilatų atšakas, kurių PL siekia iki 107, pasiektas didesnis nei 85 % ŠAT, o, jungiant trumpesnes pSt atšakas, net 92 ir 94 % ŠAT. Polimetakrilatai, kurių grandinės nelanksčios, prijungiamos prasčiau – pasiekiamas apie 50 % ŠAT.

Skiepijimo nuo metodu sintetinama pagrindinė polimero grandinė, turinti inicijuojančias polimerizaciją grupes (poliiniatorių). Šoninių atšakų augimas vyksta nuo pagrindinės polimero grandinės [140, 141, 143]. Didelis šio metodo privalumas – galimybė susintetinti ilgas (nuo kelių šimtų iki tūkstančių PL) pagrindines polimero grandines. Šiuo metodu pasiekiamas didelis šepetinių polimerų ŠAT, tačiau jis mažesnis, lyginant su *skiepijimo per* metodu. Nors

galima sintetinti blokines šonines atšakas, tačiau sunku kontroliuoti grandinių ilgį. Lyginant su kitais *skiepijimo* metodais, šis metodas išsiskiria paprastesniu galutinio produkto gryninimu, nes vienintelis susidarantis didelės MM junginys yra ŠP.

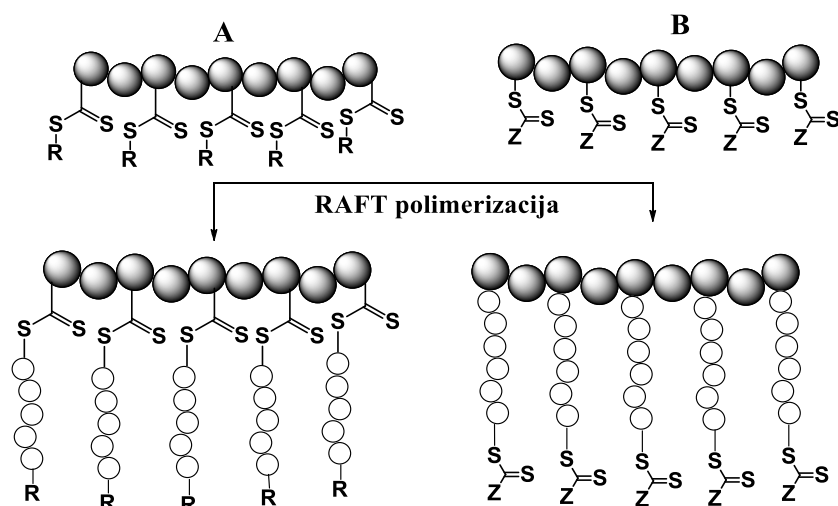
RAFT *skiepijimo nuo* metodą, prie pagrindinės polimero grandinės prijungiant GPA (tokiu būdu susintetinant polimerinius multiGPA), galima įgyvendinti dviem būdais (1.16 schema):

1. Z-grupės (kai GPA fragmentas prie pagrindinės polimero grandinės prijungiamas per Z grupę) metodu;
2. R-grupės (kai GPA fragmentas prie pagrindinės polimero grandinės prijungiamas per R grupę) metodu.

RAFT metodu sintetinant žvaigždinius polimerus, prijungus GPA fragmentą Z-grupės metodu, pasiekama geresnė polimero šoninių atšakų polimerizacijos kontrolė, lyginant su R-grupės metodu [36, 157]. Tačiau, sintetinant šepetinius kopolimerus, ši taisyklė negalioja. Z-grupės metodu prijungiant šonines polimerines atšakas, susiduriama su ekranavimo efektu, dėl kurio padidėja nutrūkimo reakcijų, tokių kaip dviejų makroradikalų susidūrimo, tikimybė [153, 157]. Dėl to šis metodas šepetiniams polimerams sintetinti naudojamas retai [170–173].

Šepetinių polimerų sintezei naudojant R-grupės būdą, taip pat susiduriama su sunkumais. Čia galimos šepetys-šepetys nutrūkimo reakcijos, taip pat gali susidaryti „laisvas“ linijinis homopolimeras su galine RAFT grupe [157]. Šiuo metodu sunku susintetinti didelio ŠAT šepetinius kopolimerus. Nepaisant šio metodo trūkumų, jis šepetiniams polimerams sintetinti naudojamas dažniau nei Z-grupės metodas [15, 26, 150–153, 174, 175].

RAFT *skiepijimo nuo* metodu sintetinant šepetinius polimerus, itin populiarus vinilbenzilchloridas (VBC), kurio Cl atomą galima lengvai pakeisti GPA fragmentu.



1.16 schema. Šepetinių polimerų sintezės RAFT skiepijimo nuo metodu būdai:

A – Z-grupės, B – R-grupės

T. P. Davis ir kolegos [150], vieni iš pirmųjų prijungę GPA per R grupę prie pagrindinės polimero grandinės, RAFT metodu susintetino žvaigždinius ir šepetinius St polimerus bei tinklines struktūras. Naudojant ditiobenzoatinį GPA, susintetinti statistinis St ir VBC kopolimeras bei VBC homopolimeras. Chloro atomai polimeruose pakeisti tiokarboniltiogrupėmis, naudojant natrio ditiobenzoatą. Naudojant tokį polimerinį multiGPA, vykdyta šoninių St atšakų RAFT polimerizacija. Tiesa, susintetinti polimerai pasižymėjo multimodaliniu MMP.

Geresnių rezultatų, naudodami tą pačią sintezės strategiją, pasiekė A. H. E Müller ir kolegos [151]. GPA prie pagrindinės polimero grandinės prijungtas per R grupę. Į reakcijos mišinį papildomai įdėję mažamolekulio struktūriškai artimo prijungtam prie pagrindinės polimero grandinės GPA, jie susintetino šepetinį kopolimerą su šoninėmis pSt-*b*-pNIPAM atšakomis. Šiuo metodu sintetinant šepetinius polimerus, jų molekuliniai rodikliai geresni – mažesnis \bar{M}_w (nuo 2,18 sumažėjo iki 1,1–1,3), ilgesnės šoninės atšakos. Tačiau šio metodo trūkumas – linijinių polimerų, susidarančių dėl laisvo GPA, pašalinimo būtinybė.

Iki šiol mažai publikuota strapsnių, kur pagrindinė polimero grandinė yra poli(met)akrilato ir šepetinio polimero sintezė remiasi vien tik RAFT procesu.

Šepetiniai polimerai RAFT *skiepijimo nuo* metodu sintetinami naudojant pagrindinę poliakrilato grandinę, derinant RAFT su kitais GDRP metodais.

Kiekviena iš ŠP sintezės strategijų turi savo privalumų ir trūkumų. Siekiant pasinaudoti kiekvieno iš metodų privalumais, bet išvengti trūkumų, ŠP dažnai sintetinami derinant kelias *skiepijimo* metodikas, naudojant kelis GDRP ir kt. metodus [153, 176–178]. *Skiepijimo į* metodas populiarus, derinant ATRP ir *klik* reakcijas [147, 179–181]. *Skiepijimo nuo* metodas taip pat galimas, derinant RAFT ir ATRP [26, 182], RAFT ir NMP [15, 176].

1.2.3 Anijoninių linijinių ir šepetinių polimerų sintezė, savybės ir panaudojimas

Anijoniniai linijiniai ir šepetiniai polimerai priklauso polielektrolitų (PEL) klasei. Polielektrolitai – tai polimerai, turintys jonizuotis galinčių grupių [183] arba kitaip – jonogeninių grupių turintys vandenyje tirpūs polimerai [2].

Tirpale tokios molekulės yra disocijavusios į polivalentį makrojoną (polijoną) ir daug mažos MM priešingai įkrautų jonų (priešjonių). Stiprus elektrinis polijono laukas traukia priešjonus. PEL tirpalams būdingos nejonogeninių polimerų tirpalų ir mažamolekulių elektrolitų tirpalų savybės. PEL tirpalų savybės priklauso nuo jonizuotų grupių skaičiaus, tirpiklio giminingumo/tinkamumo PEL grandinei, tirpalo dielektrinės konstantos ir tirpalo joninės jėgos. Šių polimerų tirpalų savybės skiriasi nuo mažamolekulių junginių ir neutralių polimerų tirpalų [183–186]:

1. Perėjimas nuo praskiestų iki pusiau praskiestų tirpalų vyksta, esant žymiai mažesnei PEL koncentracijai, lyginant su neutraliais polimerais.
2. Osmosinis PEL tirpalų (be papildomai įdėtos druskos) slėgis viršija panašios koncentracijos neutralių polimerų tirpalų osmosinį slėgį net keliomis vertės eilėmis. Jis didėja tiesiškai, didėjant PEL koncentracijai ir nepriklauso nuo polimero MM plačiame koncentracijų intervale. Ši beveik tiesinė osmosinio slėgio priklausomybė kartu su pridėtų druskų efektu rodo, kad osmosinį PEL slėgį iš esmės lemia polimero priešjonai.

3. PEL tirpalų klampa proporcinga polimero koncentracijos kvadratinei šakniai $\eta \sim c^{1/2}$ (*Fuoss* dėsnis). Neutralių tos pačios koncentracijos polimerų tirpalų klampa proporcinga jų koncentracijai.
4. PEL grandinės pusiau praskiestuose tirpaluose nesusiraizgo (angl. *unentangled dynamic*) esant didesnei nei neutralaus polimero koncentracijai.
5. Jonogeninių grupių disociacijos konstanta K yra vidurkinio pobūdžio, nes disociacijos metu disocijuoja ne visos grupės. Disociacijos pusiausvyrą nusako efektyvioji (tariamoji) disociacijos konstanta.
6. Polirūgštys ir polibazės silpnesnės už savo mažamolekulius analogus dėl to, kad jonogeninės grupės yra surištos su grandine kovalentiniais ryšiais ir negali laisvai judėti viena kitos atžvilgiu.
7. Nuo tirpalo joninės jėgos priklauso PEL tirpalo klampa, makromolekulės forma, efektyvusis krūvis. Kartu su PEL jonizacija gali vykti įvairūs grandinės konformacijos kitimai. Lanksčios linijinės PEL makromolekulės „išsitiesia“ (lazelės forma), didėjant jonizuotų grupių kiekiui ir „sisisuka“ (globulės forma) didėjant makrojonų bei pridėtos druskos koncentracijai, bei rūgštėmis ar šarmais slopinant makrojonų jonizaciją.

Mažėjant PEL koncentracijai jo vandeniniame tirpale, tirpalo klamos skaičius didėja. Tai vadinama PEL efektu arba PEL brinkimu. Šios savybės pasireiškia tuomet, kai makromolekulėse atsiranda nekompensuotų krūvių, o polijonų jonogeninės grupės gali sąveikauti tarpusavyje ir su jas supančiais mažamolekuliais priešjoniais. PEL efektas sulėtinamas arba visiškai sustabdomas, pridėjus į PEL tirpalą neutralių mažamolekulių druskų arba praskiedimo metu palaikant pastovią tirpalo joninę jėgą (pvz., kontroliuojant pH) [184].

Priešingai nei nejonogeninio polimero tirpalo, PEL tirpalo klamos skaičius mažėja, didėjant jo koncentracijai. Nustatyta, kad PEL makromolekulių gniužulai labiausiai išbrinksta, kai jų jonogeninių grupių disociacijos laipsnis 0,5 – 0,8. Tirpalų, kurių PEL disociacijos laipsnis dar didesnis, klampa sumažėja dėl

to, kad grandinės krūvius iš dalies kompensuoja priešjonai ir padidėja tirpalo joninė jėga [184].

Priešjonių aktyvumo koeficientas, net ir esant mažai PEL koncentracijai, yra mažas, o dielektrinė PEL tirpalo konstanta labai didelė. Elektrinis makrojo efektas gali būti sumažintas, didinant tirpalo joninę jėgą (t.y. padidinant priešjonių koncentraciją) – ekranuojant polijoną. Dėl vienodo krūvio linijinės PEL grandinės segmentai vienas kitą atstumia (*Coulomb* (Kulono) atostūmio jėgos), todėl tirpale tokios molekulės užima didesnę tūrį (angl. *extended volume effect*). Padidinus tirpalo joninę jėgą, *Coulomb* atostūmio jėgos sumažėja, PEL makromolekulė tirpale įgyja įprastą konformaciją (artimą nejonogeninio polimero gerame tirpiklyje konformacijai). PEL jonizaciją aprašo *Henderson – Hasselbalch* lygtis [187]:

$$pH = pK_{sav.} + nlg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (1.3)$$

čia $pK_{sav.}$ – savitoji polielektrolito jonizacijos konstanta, n – koeficientas, priklausantis nuo polimero struktūros, α – jonizacijos laipsnis (jonizuotų PEL jonogeninių grupių dalis);

$pK_{sav.}$ – tai tirpalo pH vertė, kai jonizuota pusė jonogeninių PEL grupių. Pagal tai, kokia jonogeninių grupių koncentracija PEL grandinėje ir kokia šių jonogeninių grupių aplinka (ar jos linijinėse, ar tinklinėse makromolekulėse; ar PEL makromolekulių gniužulai suspausti, ar išbrinkę), pK gali gerokai skirtis nuo monomerinio analogo jonogeninių grupių pK . Šis skirtumas tuo didesnis, kuo didesnė jonogeninių grupių koncentracija polimero grandinėje ir kuo didesnis skersinių ryšių tarp molekulių tankis [187].

Pagal PEL koncentraciją, skiriami trys tirpalų tipai: praskiesti, pusiau praskiesti ir koncentruoti. Praktiniu požiūriu aktualūs pirmieji du PEL tirpalų tipai. Praskiestuose PEL tirpaluose dominuoja vidumolekulinės polimero grandinių sąveikos. Tokiame tirpale esančias PEL makromolekules galima įsivaizduoti kaip atskiras grandines, apsuptas priešjonių, o atstumus tarp jų – artimus dalelių dydžiui ar didesnius. Šiems tirpalams taikoma *Flory* tirpalų

teorija [183]. PEL makromolekulės konformacija aprašoma kaip statistinio raizginėlio (angl. *random coil*). Pusiau praskiestuose tirpaluose PEL makromolekulės pradeda sąveikauti tarpusavyje (dominuoja tarpmolekulinės sąveikos), kai atstumas tarp PEL makromolekulių tampa tos pačios eilės, kaip dalelių dydis ar mažesnis. PEL makromolekules galima įsivaizduoti kaip statistinių gniužulėlių sankaupas (angl. *random walk of correlation blobs*) [183].

Tiek linijiniams, tiek įvairios sudėties ir struktūros PEL sintetinti taikomi tie patys GDRP metodai [188, 189] ir *skiepijimo* strategijos [143], kaip ir nejonogeniniams (ko)polimerams, taip pat kai kurie kiti metodai.

Tipinė PEL (ko)polimerų anijoninė grupė – karboksi-. PEL su karboksigrupėmis pasižymi silpnomis rūgštinėmis savybėmis. Esant žemoms pH vėrtėms, pAR yra protonizuotoje formoje, o esant $\text{pH} \geq 7$ – deprotonizuotoje. Tiesioginė karboksi- ar sulfogrupę turinčio monomero polimerizacija ATRP metodu negalima dėl šių funkcinių grupių kompleksavimosi su Cu. Sintezė galima tik naudojant monomerus su neutraliomis funkcinėmis grupėmis, kurias vėliau galima pakeisti anijoninėmis įvairių cheminių reakcijų metu. Dažniausiai naudojamas *tret*-(B(M)A) [190, 191]. Šiuo požiūriu RAFT metodas yra universalesnis, nes galima tiesiogiai polimerizuoti anijoninius monomerus, gaunant linijinius blokinius/statistinius anijoninius PEL [191–195]. Tiesa, neutralių/apsaugotų monomerų naudojimas taikomas ir RAFT polimerizacijoje, ypač, kai derinama su kitais GDRP metodais, pvz. ROMP [196].

Polielektrolitiniai blokiniai kopolimerai sujungia net tris skirtingas polimerų klases – PEL, blokinius kopolimerus ir PAM. Tad jie pasižymi unikaliomis savybėmis, sudaro mices, linijines ir tinklines sudėtingos topologijos struktūras [197]. Linijiniai diblokiniai PEL sudaro mices, triblokiniai – vezikules, tačiau abiejų tipų dalelės linkusios agreguotis. Praskiestuose vandeniniuose tirpaluose linijiniai blokiniai PEL formuoja savitvarkes micelines struktūras, sudarytas iš hidrofobinės šerdies ir hidrofilinio apvalkalo. Dar 1985 m. buvo pastebėta, kad tokių kopolimerų tirpumas vandenyje dėl stikliškojo hidrofobinio bloko (dažniausiai sudaryto iš pSt) itin prastas [197]. Atliktos išsamios linijinių anijoninių blokinių pSt-*b*-pAR [198] ir

pSt-*b*-pAR natrio druskos [199] kopolimerų micelių struktūros ir dydžio studijos. Nustatyta, kad micelių formą, dydį, agregavimosi ypatumus lemia PEL sudėtis, blokų ilgis, pridėtos druskos koncentracija (joninė jėga), pH, elektrostatinės sąveikos.

RAFT metodu linijiniai blokiniai anijoniniai PEL sintetunami, naudojant įvairius GPA ir rūgštinius monomerus. Populiariausi – akrilo ir metakrilo rūgštys (M)AR [191, 194, 200]. Naudojant monomerinės rūgšties druską, susintetinti 4-natrio stirensulfonato ir natrio 4-vinilbenzoato [201] bei natrio 2-akrilamido-2-metilpropansulfonato ir natrio 3-akrilamido-2-metilpropan-sulfonato kopolimerai [202]. Taip pat populiarūs amino rūgščių fragmentus turintys rūgštiniai monomerai [203, 204]. RAFT metodu susintetinti linijiniai statistiniai anijoniniai kopolimerai: etilakrilo rūgšties ir maleimido [205], izopropilakrilamido ir propilakrilo rūgšties [206] bei kt. [207].

Labai įdomi šepetinių polimerų klasė –ŠP su neigiamo krūvio šoninėmis atšakomis, turinčiomis jonizuotis galinčių grupių. Lyginant su plačiai aprašytais ir ištirtais linijiniais PEL, sudėtingos struktūros šepetiniai PEL kol kas dar mažai ištirti ir tik pastaruoju metu pradeda daugėti publikacijų ir apžvalgų šia tema [130, 189]. Šepetiniai PEL, lyginant su neutraliomis linijinėmis ir šepetinėmis makromolekulėmis, pasižymi didesnių matmenų struktūromis, didesniu osmosiniu slėgiu tirpaluose bei mažesne KMK Tokių polimerų savybių tyrimas padeda geriau suprasti gyvose ląstelėse vykstančius procesus, nes savo struktūra jie artimi biomakromolekulėms – polisacharidams, baltymams, nukleorūgštims [189].

Pastaruoju metu itin domimasi anksčiau aptartais šepetiniaisiais anijoniniais, katijoniniais ir amfifilinėmis PEL, nes jų tirpalų ar lydalų savybes galima keisti (angl. *stimuli-responsive*), keičiant išorės sąlygas (pH, temperatūrą, tirpiklį ir t.t.) [15, 96, 208]. Tokios medžiagos gali reguliuoti jonų ir molekulių transportą, keisti paviršių adhezinės savybes ir vilgumą, konvertuoti cheminį ar biocheminį signalą į optinį, elektrinį, terminį ar mechaninį bei atvirkščiai. Dėl unikalios savybių šie polimerai pritaikomi vaistų pernašoje, diagnostikoje, audinių inžinerijoje, išmanioms optinėms sistemoms, biojutikliams,

mikroelektromechaninėms sistemoms kurti, dangų ir tekstilės pramonėje, fotonikoje ir litografijoje [143, 146, 207, 209, 210]. Galimi tokie PEL-ŠP, kurie „reaguoja“ ne į vieno, o į dviejų ir daugiau išorės parametrų pokytį (angl. *dual-ir multi responsive*). Šie polimerai gali būti panaudoti mėgdžiodant biologinius procesus (angl. *biomimetic*), nes biocheminės reakcijos gamtoje dažniausiai yra adaptacijos prie kelių, o ne vieno aplinkos pokyčio pasekmė [211, 212].

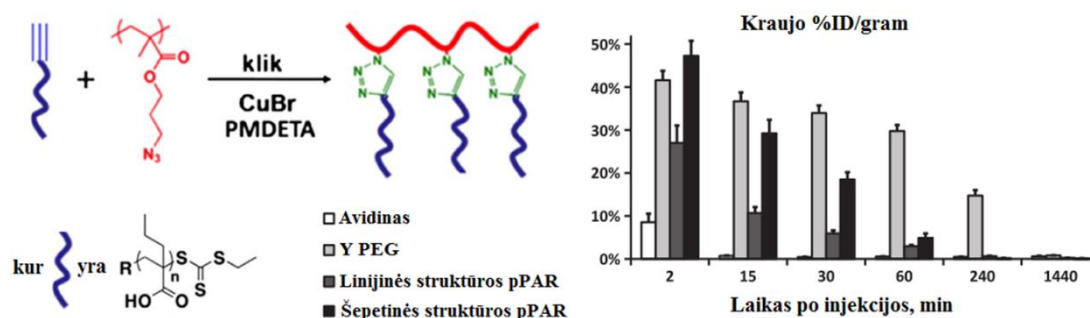
Šepetinės struktūros anijoniniai blokiniai kopolimerai agreguojasi kitaip nei linijiniai anijoniniai blokiniai kopolimerai [197]. Pirmojo tipo polimerai mažiau linkę formuoti mices, nes dalelės yra stabilizuotos šoninių anijoninių grandinių. Antrojo tipo šepetiniai kopolimerai, esant didesnei už KMK, linkę formuoti hidrogelius. Vykdamt tokių PEL-ŠP sintezę, svarbu „suderinti“ komonomerus, parinkti tinkamą GPA ir gerą visiems reakcijos komponentams tirpiklį. Nustatyta, kad tinkamiausi AR polimerizuoti yra fenoksiantatiniai ir tritiokarbonatiniai GPA [192].

Publikacijų, kuriose pateikiama pirmojo tipo šepetinių kopolimerų sintezė ir tyrimai, nėra daug [213–215] (dažniausiai derinant kelis metodus, tarp jų ATRP). Dar mažiau publikacijų, kuriose anijonines šonines atšakas turintis šepetinis polimeras būtų sintetinamas RAFT metodu [130, 143, 173, 206, 216]. Dažniau anijoninės šoninės atšakos auginamos nuo modifikuotų paviršių, taip gaunant prie paviršiaus prijungtus anijoninius šepetčius [217, 218].

Derinant RAFT ir *klik* chemijos metodus, *skiepijimo į* metodu susintetintas anijoninis polipropilakrilo rūgštis (pPAR) šonines atšakas turintis šepetinis polimeras (1.17 schema) [207]. Naudojant alkino funkcinę grupę turintį tritiokarbonatinį GPA, susintetintos pPAR šoninės atšakos (M_n 3600 ir 18500 g/mol). Pagrindinė grandinė susintetinta iš azidopropilmetakrilato ($M_n \approx 10000$ g/mol). Pagrindinė ir šoninė atšakos sujungtos azido-alkino *klik** reakcija. Nustatyta, kad trumpesnių pPAR atšakų prijungimas vyko lengviau nei ilgesnių. Tokio šepetinio polimero ir modelinio baltymo avidino konjugatas prailgina

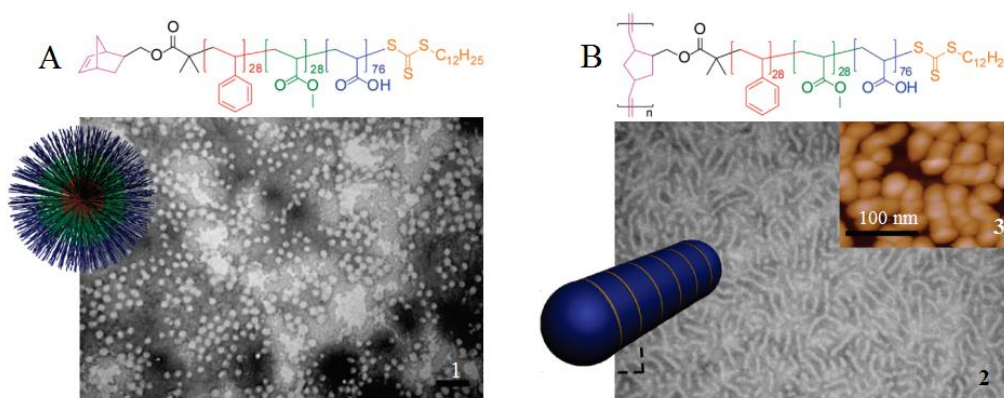
*Čia ir toliau *klik* reiškia Cu(I) katalizuojamą *Huisgen* ciklizacijos reakciją, nebent nurodyta kitaip.

baltymo cirkuliavimo kraujyje trukmę, kas gali potencialiai padidinti vaisto efektyvumą, gydant įvairias ligas. Nustatyta, kad avidino ir šakotos struktūros pPAR konjugatas avidino cirkuliavimo kraujyje trukmę prailgina labiau nei avidino ir linijinės struktūros pPAR konjugatas.



1.17 schema. Šepetinio polimero su šoninėmis pPAR atšakomis sintezė RAFT skiepijimo į metodu ir avidino cirkuliavimo kraujyje, naudojant skirtingus konjugavimo agentus, trukmės palyginimas (Y PEG – komercinis standartas, %ID/gram – avidino dalis procentais 1 g kraujo) [207]

RAFT metodu susintetinti linijiniai pSt-*b*-pMA-*b*-p(*tret*-BA) kopolimerai, naudojant α -norbornilgrupe funkcionalizuotą tritiokarbonatinį GPA [216]. Atlikus *tret*-BA grupių hidrolizę, gauti anijoniniai triblokiniai kopolimerai, kurie sudaro globulinius agregatus (angl. *globular assemblies*), DMF keičiant vandeniu (1.18 schema, A).



1.18 schema. Triblokiniio anijoninio kopolimero (A) ir anijoninio šepetinio kopolimero (B) TEM (1, 2) ir AFM (3) nuotraukos [216]

Atlikus pSt-*b*-pMA-*b*-p(*tret*-BA) ROMP polimerizaciją (per α -norbornilgrupės), o po to deblokavus *tret*-BA grupės, susintetinti šepetinės struktūros didelės MM (1520000 g/mol, \bar{M}_w 1,15) kopolimerai. Šie ŠAP, DMF keičiant vandeniu, sudaro cilindrinės struktūras (1.18 schema, B), kurių morfologija ir dydis priklauso nuo polimero gryninimo, tirpiklio ir šildymo/šaldymo režimų. Sudėtingų struktūrų formavimąsi lemia tai, kad šoninės anijoninio šepetio atšakos sudarytos iš 3 skirtingos cheminės prigimties polimerinių blokų. Analogiškai anijoniniai šepetiai, turintys tik pAR šonines atšakas, sudaro globulines struktūras [25].

T. Krivorotova ir kt. [130] „vieno indo“ RAFT metodu, naudojant difunkcinį tritiokarbonatinį GPA, sėkmingai susintetino triblokinius ir pentablokinius pHEMA-*b*-pBMA kopolimerus, pasiekiant HEMA bloko PL iki 100, o BMA iki 50. Šie kopolimerai modifikuoti, įvedant šonines TTK grupes (R grupės prijungimas, artimas 100 mol % pakeitimo laipsnis). Naudojant tokį polimerinį multiGPA, RAFT *skiepijimo nuo* metodu sintetintos šoninės pAR atšakos. Šoninių pAR atšakų PL siekė nuo 5 iki 40. Trumpas atšakas turintys pentablokiniai šepetiniai polimerai, kai pH vertės yra žemos, linkę sudaryti agregatus, o turintys ilgesnes pAR atšakas pasižymi tipiškomis ŠAP jonizacinėmis savybėmis. Tokie kopolimerai, sudaryti iš besikartojančių hidrofobinių-anijoninių segmentų (kur hidrofobinis segmentas, manoma, dalyvauja adsorbcijos prie paviršiaus, o anijoninis – tepumo procesuose), savo struktūra artimi biomakromolekulėms. Todėl tikimasi tokius šepetinius kopolimerus pritaikyti žmogaus sąnarių tepalų gamyboje (angl. *synovial joint lubrication*) [219].

X. Zhu ir D. Hua [175] pirmieji modifikavo chitozaną, įvedę TTK grupes turintį GPA (R grupės prijungimas, 1 TTK grupė / 2 chitozano monomerinėms grandims). Vykdyta AR RAFT polimerizacija ir *skiepijimo nuo* metodu susintetinti ŠAP, kurie praskiestose etanolio dispersijose sudaro 80 nm dydžio daleles (linkusios agreguotis). Kadangi chitozanas bioskalus ir biosuderinamas, o šoninės pAR atšakos „reaguoja“ į pH pokytį, tikimasi tokius anijoninius ŠAP panaudoti vaistų nešiklių gamyboje.

RAFT *skiepijimo nuo* metodu, prie chitozano makromolekulės prijungus TTK GPA (Z grupės prijungimas, 68 mol % pakeitimo laipsnis), susintetinti šonines pAR-*b*-pNIPAM atšakas turintys ŠAP [173]. Vandenyje šie kopolimerai sudaro 200–300 nm dydžio monomodalines mices. Jų dydis gali būti kontroliuojamas, keičiant šoninių atšakų ilgį bei tirpalo temperatūrą. Šie ŠAP priskiriami *dual responsive* polimerų klasei. Tiesa, vandeniliniai ryšiai tarp pAR ir pNIPAM blokų lemia šiek tiek kitokį nei homopolimero (pNIPAM) „elgesį“ vandenyje – šie ŠAP pasižymi aukštesne kritine tirpimo temperatūra (angl. *critical solution temperature*).

Siekiant sukurti sintetines medžiagas, pasižyminčias tokiu pačiu ar geresniu nei biomakromolekulės funkcionalumu, sintetunami savo struktūra jiems artimi jonogeniniai šepetiniai kopolimerai (ŠAP). Jų sintezės principai ir strategijos tokios pat, kaip ir sintetinant nejonogeninius ŠP. Tačiau ŠAP sintezė sudėtingesnė dėl krūvį turinčių šoninių grandinių atostūmio jėgų, skirtingų polimero blokų tirpumo charakteristikų, polinkio polimerizacijos metu keisti konformaciją, sudaryti nepageidaujamus vandenilinius ryšius su tirpikliu/polimerizacijos komponentais ir t.t.

1.3 Literatūrinės apžvalgos apibendrinimas

GDRP metodai leidžia sintetinti vis sudėtingesnės struktūros ir sudėties (ko)polimerus. Šiuo metu populiariausia RAFT polimerizacija. Vien tik šiuo metodu ar derinant jį su kitais GDRP metodais bei cheminio modifikavimo technikomis galima sintetinti kontroliuojamos molekulinės masės, norimų savybių įvairius linijinius, blokinius, žvaigždinius, šepetinius, tinklinius ir kt. struktūros kopolimerus. Sintetinant polimerus RAFT metodu, norint pasiekti gerų rezultatų, būtina pagal polimerizuojamą monomerą tinkamai parinkti ir patį GPA, ir polimerizacijos reakcijos sąlygas (komponentų molinį santykį, temperatūrą, tirpiklį, trukmę). RAFT polimerizacijos sąlygų optimizavimas, ypač sintetinant sudėtingos struktūros ir sudėties kopolimerus, yra labai svarbus.

Tikimasi, kad geresnių savybių sintetiniai polimerai papildys/dalinai pakeis gamtinių polimerų naudojimą (*biomimetic*). Šepetiniai kopolimerai,

galintys „reaguoti“ į aplinkos pokytį (-ius), dėl potencialiai plačių pritaikymo galimybių yra intensyviai sintetinami ir tyrinėjami. Nors sintezės strategijos (*skiepijimas į, per ir nuo*) leidžia sintetinti įvairios struktūros ir sudėties kopolimerus, tačiau šepetinių polimerų su šoninėmis neigiamą krūvį turinčiomis atšakomis sintezė tiek RAFT, tiek kitais GDRP metodais vis dar yra sudėtinga. Sintetinant anijoninius šepetinius polimerus *skiepijimo į* metodu, sudėtinga prijungti ilgas anijonines polimerines atšakas. Polimerus reikia modifikuoti, ne visada pasiekiamas pageidautinas modifikavimo laipsnis. Tokių polimerų gryninimas, pašalinant nesureagavusias linijines makromolekules, reikalauja nemažų laiko bei reagentų sąnaudų. *Skiepijimo nuo* metodu sunku pasiekti, kad anijoninės atšakos būtų vienodo ilgio, o dėl atostūmio jėgų ir erdvinio ekranavimo nepavyksta gauti anijoninių šepetinių polimerų, pasižyminčių dideliu šoninių atšakų tankiu.

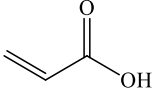
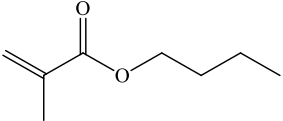
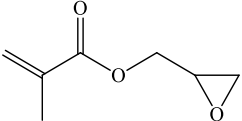
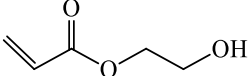
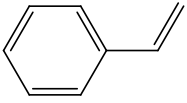
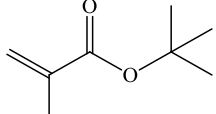
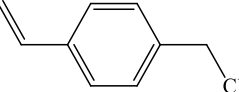
Nors RAFT metodu monomerines rūgštis galima polimerizuoti tiesiogiai, tačiau vis dar mažai paskelbta publikacijų, kur ŠAP su anijoninėmis šoninėmis atšakomis būtų sintetinami tokiu būdu. Tai lemia ir prieš tai aptartos priežastys, ir sunkesnis tokių atšakų prijungimas, pvz., *skiepijimo į* metodu, lyginant su nejonogeniniais polimerais.

Šiuo metu šepetinės struktūros anijoniniai šepetiniai dažniausiai sintetinami, derinant kelias GDRP ir cheminio modifikavimo technikas. Publikacijų, kuriose anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė būtų įgyvendinta vien tik RAFT metodu, praktiškai nėra. Nors vos vieno (ar kelių) metodų naudojimas galėtų gerokai palengvinti ir pagreitinti tokių polimerų sintezę. Šepetinių struktūrų anijonines pAR atšakas turinčių šepetinių sintezės strategijos vis dar kuriamos ir ieškoma geriausių metodų sintezei atlikti.

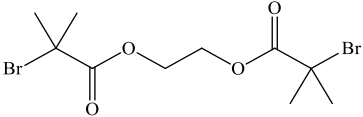
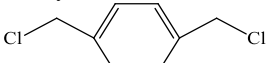
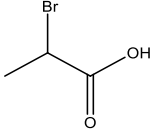
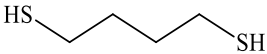
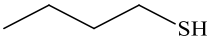
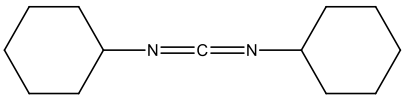
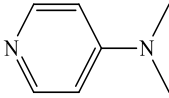
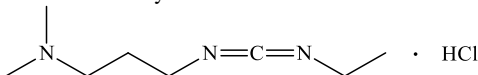

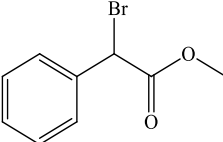
DARBO METODIKOS

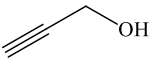
2.1. Naudotos medžiagos ir reagentai

2.1.1. Monomerai

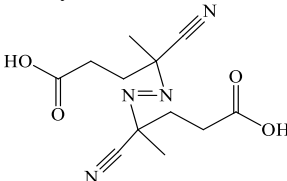
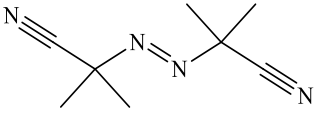
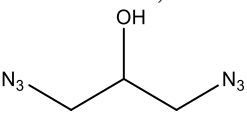
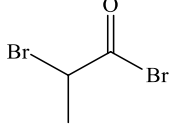
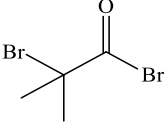
<p>Propeno rūgštis, akriilo rūgštis (AR) <i>Fluka/Aldrich</i>, 99 %, distiliuota vakuume (18–20 mbar/~43 °C) su metaliniu Cu. M 72,1 T_{vir.} 139 °C d²⁰ 1,051 g/ml</p>  <p>C₃H₄O₂</p>	<p>Butilmetakrilatas (BMA) <i>Acros organics</i>, 99 %, leistas per baziniu Al₂O₃ užpildytą kolonėlę. M 142,2 T_{vir.} 162–165 °C d²⁰ 0,890 g/ml n_D²⁰ 1,423</p>  <p>C₈H₁₄O₂</p>
<p>2,3-epoksipropilmetakrilatas, glicidilmetakrilatas (GMA) <i>Aldrich</i>, ≥97 %, leistas per baziniu Al₂O₃ užpildytą kolonėlę. M 142,2 T_{vir.} 189 °C d²⁰ 1,042 g/ml n_D²⁰ 1,449</p>  <p>C₇H₁₀O₃</p>	<p>2-hidroksietil 2-propenoatas, 2-hidroksietilakrilatas (HEA) <i>Aldrich</i>, 96 %, distiliuota vakuume 60–70 °C temperatūroje. M 116,1 T_{vir.} 90–92 °C d²⁰ 1,011 g/ml n_D²⁰ 1,450</p>  <p>C₅H₈O₃</p>
<p>Fenilėtenas, stirenas (St) <i>Aldrich</i>, 99 %, leistas per baziniu Al₂O₃ užpildytą kolonėlę. M 104,2 T_{vir.} 145–146 °C d²⁰ 0,909 g/ml n_D²⁰ 1,572</p>  <p>C₈H₈</p>	<p>2-metil-2-propilmetakrilatas, tret-butilmetakrilatas (tret-BMA) <i>Aldrich</i>, 98 %, leistas per baziniu Al₂O₃ užpildytą kolonėlę. M 142,2 T_{vir.} 132 °C d²⁰ 0,875 g/ml n_D²⁰ 1,415</p>  <p>C₈H₁₄O₂</p>
<p>1-(Chlormetil)-4-vinilbenzenas, 4-vinilbenzilchloridas (VBC) <i>Aldrich</i>, 90 %, leistas per neutraliu Al₂O₃ užpildytą kolonėlę. M 152,6 T_{vir.} 229 °C d²⁰ 1,083 g/ml n_D²⁰ 1,546</p>  <p>C₉H₉Cl</p>	

2.1.2. Medžiagos, naudotos GPA sintetinti

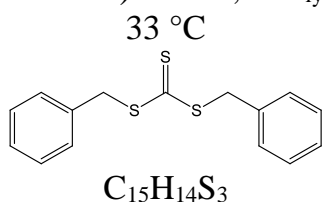
<p>Anglies disulfidas <i>Riedel-de-Haën</i>, 99 % M 76,1 $T_{\text{vir.}} 46\text{ }^{\circ}\text{C}$ $d^{20} 1,260\text{ g/ml}$ $n_{\text{D}}^{20} 1,627$ CS_2</p>	<p>1,2-bis(bromizobutiriloksi)etanas <i>Susintetintas iš EG ir BMPB</i> [220] M 360,0</p>  <p>$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4$</p>
<p>1,4-bis(chlormetil)benzenas <i>Fluka</i>, $\geq 98\%$ M 175,1 $T_{\text{lyd.}} 98\text{--}102\text{ }^{\circ}\text{C}$</p>  <p>$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$</p>	<p>2-bromopropano rūgštis <i>Aldrich</i>, 99 % M 152,9 $d^{20} 1,7\text{ g/ml}$ $n_{\text{D}}^{20} 1,475$</p>  <p>$\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2$</p>
<p>1,4-butanditiolis <i>SafC</i>, $\geq 97\%$ M 122,3 $T_{\text{vir.}} 105\text{--}106\text{ }^{\circ}\text{C}$ $d^{20} 1,042\text{ g/ml}$ $n_{\text{D}}^{20} 1,529$</p>  <p>$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$</p>	<p>1-butantiolis <i>Aldrich</i>, 99 % M 90,1 $T_{\text{vir.}} 98\text{ }^{\circ}\text{C}$ $d^{20} 0,84\text{ g/ml}$ $n_{\text{D}}^{20} 1,443$</p>  <p>$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$</p>
<p><i>N,N'</i>-metandiilidendicikloheksan-aminas, dicikloheksilkarbodiimididas <i>Sigma-Aldrich</i>, M 206,3 $T_{\text{lyd.}} 35\text{ }^{\circ}\text{C}$</p>  <p>$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2$</p>	<p>4-(dimetilamino)piridinas <i>Aldrich</i>, $\geq 99\%$ M 122,2 $T_{\text{lyd.}} 111\text{--}113\text{ }^{\circ}\text{C}$</p>  <p>$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$</p>
<p>3-(etiliminometilenamino)-<i>N,N</i>-dimetilpropan-1-aminas, 1-etil-3(3-dimetilaminopropil)karbodiimido hidrochloridas <i>Fluka</i>, $\geq 98\%$ M 191,7 $T_{\text{lyd.}} 110\text{--}115\text{ }^{\circ}\text{C}$</p>  <p>$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}$</p>	<p>1,2-etandiolis, etilenglikolis <i>Eurochemicals</i>, 99 % M 62,1 $T_{\text{vir.}} 195\text{--}198\text{ }^{\circ}\text{C}$ $d^{20} 1,113\text{ g/ml}$ $n_{\text{D}}^{20} 1,438$</p>  <p>$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$</p>
<p>Jodas <i>Reachim</i>, M 253,8 $T_{\text{lyd.}} 113\text{ }^{\circ}\text{C}$ I_2</p>	<p>Metil-2-brom-2-fenilacetatas <i>Aldrich</i>, 97 % M 229,1 $d^{20} 1,46\text{ g/ml}$ $n_{\text{D}}^{20} 1,554$</p> 

	$C_9H_9O_2Br$
Natrio hidridas <i>Aldrich</i> , 60 % suspensija alyvoje. M 24,0 d^{20} 1,396 g/ml NaH	2-propin-1-olis, propargilo alkoholis (PrOH) <i>Aldrich</i> , ≥ 99 % M 56,1 $T_{vir.}$ 113,6 °C d^{20} 0,972 g/ml  C_3H_4O
Trietilaminas (TEA) <i>Aldrich</i> , ≥ 99 %, distiliuotas. M 101,2 $T_{vir.}$ 89 °C d^{20} 0,726 g/ml n_D^{20} 1,401 $C_6H_{15}N$	

2.1.3. Medžiagos, naudotos RAFT polimerizacijai, polimerams modifikuoti ir *klik* reakcijoms

Amonio chloridas <i>Sigma-Aldrich</i> , M 53,5 NH_4Cl	4,4'-[(E)-1,2-diazendil]bis(4-cianpentano rūgštis), 4,4'-azobis-4-cianvalerijonų rūgštis (ACVR) <i>Fluka</i> , 98 % M 280,1 $T_{lyd.}$ 110–120 °C  $C_{12}H_{16}N_4O_4$
2,2'-(1,2-diazendil)bis(2-metilpropanitrilas), 2,2'-azobis(izobutironitrilas) (AIBN) <i>Reachim</i> , dukart perkristalintas iš MeOH. M 164,2 $T_{lyd.}$ 103 °C  $C_8H_{12}N_4$	1,3-diazidopropan-2-olis (DAP), sintetintas VU Polimerų chemijos katedroje M 142,1  $C_3H_6ON_6$
2-brompropanoilbromidas (BPB) <i>Fluka</i> , ≥ 97 % M 215,0 $T_{vir.}$ 48–50 °C/1,33 kPa d^{20} 2,601 g/ml n_D^{20} 1,518  $C_3H_4Br_2O$	2-brom-2-metilpropanoilbromidas (BMPB) <i>Aldrich</i> , 98 % M 229,9 $T_{vir.}$ 162–164 °C d^{20} 1,7 g/ml n_D^{20} 1,495  $C_4H_6Br_2O$

Dibenzilkarbontrioatas (GPA9)
Gautas iš V. Černikovo (Maskvos
valstybinis Lomonosovo
universitetas) M 290,5 T_{lyd.} 29–



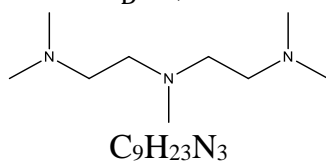
Etilendiaminas
Sigma-Aldrich, M 60,1
T_{vir.} 118 °C d²⁰ 0,899 g/ml
n_D²⁰ 1,456
C₂H₈N₂

Hidrazino monohidratas
Fluka, ≥98 % M 50,1
T_{vir.} 118–122 °C d²⁰ 1,03 g/ml
n_D²⁰ 1,428
N₂H₄ · H₂O

Natrio azidas
AppliChem., ≥99 % M 65,0
T_{lyd.} 275 °C
NaN₃

***N,N,N',N'',N''*-pentametildietileno
triaminas (PMDETA)**

Sigma-Aldrich, M 173,3
T_{vir.} 198 °C d²⁰ 0,83 g/ml
n_D²⁰ 1,442

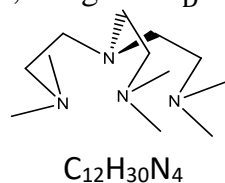


Piridinas
Aldrich, ≥99 %, distiliuotas. M
79,1 T_{vir.} 115,2 °C d²⁰ 0,726 g/ml
n_D²⁰ 1,401
C₅H₅N

2,2,2-trifluoretano rūgštis,
trifluoracto rūgštis (TFA)
Riedel-de-Haën, 99,8 % M 114,0
T_{vir.} 72,4 °C d²⁰ 1,489 g/ml
C₂HF₃O₂

**Tris[2-(dimetilamino)etil]aminas
(Me₆TREN)**

Sintetintas VU Polimerų chemijos
katedroje M 230,3
d²⁰ 0,862 g/ml n_D²⁰ 1,455



Vario (I) bromidas
Fluka, 99 % M 143,5
CuBr

2.1.4. Tirpikliai

<p>2-propanonas, acetonas <i>Lach:ner</i>, 99,97 % M 58,1 $T_{vir.}$ 56,5 °C d^{20} 0,791 g/ml n_D^{20} 1,359 C_3H_6O</p>	<p>Trichlormetanas, chloroformas <i>Penta</i>, 99,8 % distiliuotas M 119,4 $T_{vir.}$ 61–62 °C d^{20} 1,477 g/ml n_D^{20} 1,446 $CHCl_3$</p>
<p>Dichlormetanas (DCM) <i>Aldrich</i>, ≥99,9 %, distiliuotas. M 84,9 $T_{vir.}$ 40 °C d^{20} 1,330 g/ml n_D^{20} 1,424 CH_2Cl_2</p>	<p>Etoksietanas, dietileteris (Et₂O) <i>Chempur</i>, 99,5 % M 74,1 $T_{vir.}$ 34,6 °C d^{20} 0,715 g/ml n_D^{20} 1,353 $C_4H_{10}O$</p>
<p>N,N-dimetilformamidas (DMF) <i>Chempur</i>, 99,8 %, džiovintas su CaH_2, distiliuotas vakuume. M 73,1 $T_{vir.}$ 153 °C d^{20} 0,948 g/ml n_D^{20} 1,430 C_3H_7NO</p>	<p>Metilsulfinilmetanas, dimetilsulfoksidas (DMSO) <i>Reachim</i>, 100 % M 78,1 $T_{vir.}$ 189 °C d^{20} 1,100 g/ml n_D^{20} 1,479 C_2H_6SO</p>
<p>1,4-dioksanas (DO) <i>Chempur</i>, 99 %, 18 val. virintas su metaliniu Na ir distiliuotas. M 88,1 $T_{vir.}$ 100–102 °C d^{20} 1,033 g/ml n_D^{20} 1,422 $C_4H_8O_2$</p>	<p>Etilacetatas (EtAc) <i>Chempur</i>, 99,5 % M 88,1 $T_{vir.}$ 74–75 °C d^{20} 0,899 g/ml n_D^{20} 1,373 $C_4H_8O_2$</p>
<p>Heksanas (Hex) <i>Chempur</i>, 99 % M 86,2 $T_{vir.}$ 68 °C d^{20} 0,650 g/ml n_D^{20} 1,375 C_6H_{14}</p>	<p>Metanolis (MeOH) <i>Chempur</i>, 99,8 % M 32,0 $T_{vir.}$ 65 °C d^{20} 0,793 g/ml n_D^{20} 1,329 CH_4O</p>
<p>1-metil-2-pirolidonas (NMP) <i>Chempur</i>, 99,5 % M 99,1 $T_{vir.}$ 202–204 °C d^{20} 1,028 g/ml n_D^{20} 1,373 C_5H_9NO</p>	<p>2-propanolis <i>Reachim</i>, M 60,1 $T_{vir.}$ 82,6 °C d^{20} 0,786 g/ml n_D^{20} 1,378 C_3H_8O</p>
<p>Oksolanas, tetrahidrofuranas (THF) <i>Reachim</i>, 99,99 % M 72,1 $T_{vir.}$ 68 °C d^{20} 0,889 g/ml n_D^{20} 1,404 C_4H_8O</p>	<p>Metilbenzenas, toluenas <i>Reachim</i>, 99,5 % M 92,1 $T_{vir.}$ 111 °C d^{20} 0,865 g/ml n_D^{20} 1,497 C_7H_8</p>

2.1.5. Deuterinti tirpikliai

<p>Deuterintas chloroformas <i>Roth</i>, 99,8 atom% D M 120,4 $T_{vir.}$ 61 °C d^{20} 1,50 g/ml n_D^{20} 1,444</p>	<p>Deuterintas dimetilsulfoksidas (DMSO-d₆) <i>Roth</i>, 99,8 atom% D M 84,2 $T_{vir.}$ 189–190 °C d^{20} 1,19 g/ml</p>
---	---

CDCl ₃	n _D ²⁰ 1,480 C ₂ D ₆ OS
Deuterio oksidas	
<i>Roth</i> , 99,8 atom% D M 20,0 T _{vir.} 101,4 °C d ²⁰ 1,107 g/ml n _D ²⁰ 1,328 D ₂ O	
2.1.6. Pagalbinės medžiagos	
A4 molekuliniai sietai <i>AppliChem</i> , 0,4 nm ceolitas	Etano rūgštis, acto rūgštis <i>Aldrich</i> , M 60,1 T _{vir.} 117–118 °C d ²⁰ 1,049 g/ml; n _D ²⁰ 1,371 C ₂ H ₄ O ₂
Bazinis aliuminio oksidas <i>Roth</i> , M 101,9 Al ₂ O ₃	Vandenilio chloridas, druskos rūgštis <i>POCh</i> , 37 % M 36,5 d ²⁰ 1,18 g/ml HCl
Fosforo rūgštis <i>Reachim</i> , 70 % M 98,0 H ₃ PO ₄	Kalcio hidridas <i>Acros organics</i> , 93 % M 42,1 T _{lyd.} 190 °C CaH ₂
Magnio sulfatas heptahidratas <i>Merck</i> , 99 %, iškaitintas vakuume 100 °C temperatūroje M 246,5 MgSO ₄ · 7 H ₂ O	Natrio hidrokarbonatas <i>Reachim</i> M 84,0 NaHCO ₃
Natrio hidroksidas <i>Reachim</i> , 99 % M 40,0 NaOH	Natrio nitratas <i>Roth</i> , ≥99 % M 85,0 NaNO ₃
Natrio tiosulfatas pentahidratas <i>Reachim</i> M 248,2 Na ₂ S ₂ O ₃ · 5 H ₂ O	Natris <i>Merck</i> , ≥99%, parafine M 23,0 Na
Neutralus aliuminio oksidas <i>Reachim</i> , M 101,9 Al ₂ O ₃	Silikagelis <i>Roth</i> , ≥99,4 %, 0,035–0,07 mm M 60,1 400–220 mesh SiO ₂

2.2. Sintezų metodikos

2.2.1. RAFT GPA sintezė

2-(butiltiokarbontioiltio)propano rūgštis (GPA1) [221]

Į maišomą 1-butantiolio (4,51 g, 50,1 mmol) ir vandens (10 ml) mišinį lėtai sulašinta 4,7 g 50 % NaOH tirpalo, 3 ml acetono ir maišyta 30 min. Po to

reakcijos mišinys atvėsintas iki 0 °C ir į jį lėtai sulašintas CS₂ (4,23 g, 55,6 mmol). Tirpalas maišytas 30 min., tada lėtai sulašinta 2-brompropano rūgštis (7,66 g, 50,1 mmol), po to 4,59 g 50 % NaOH tirpalo, išlaikant 10 °C temperatūrą. Pasibaigus egzoterminei reakcijai, į tirpalą įpilta 10 ml H₂O. Sintezė vykdyta 24 val. kambario temperatūroje. Po to įpilta 15 ml H₂O ir reakcijos mišinys atvėsintas iki ≤10 °C temperatūros, parūgštintas 10 M HCl tirpalu (10 ml) iki pH 2–3. Atskirtas organinis sluoksnis maišytas 0 °C temperatūroje, kol sustingo. Medžiaga džiovinta vakuume 35 °C temperatūroje 12 val., perkristalizuota iš heksano ir vėl džiovinta vakuume. Gauti birūs, ryškiai geltoni milteliai. GPA laikytas –20 °C temperatūroje. T_{lyd.} 53,5–54,5 °C (4,5 g, išeiga 38 %).

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 4,82 (kvart, 1H, -SCH(CH₃)), 3,31 (t, 2H, -CH₂CH₂S-), 1,64 (kvint, 2H, -CH₂CH₂S-), 1,58 (d, 3H, -SCH(CH₃)), 1,38 (sekt, 2H, CH₃CH₂CH₂-), 0,87 (t, 3H, CH₃CH₂-).

2-(butiltiokarbontioiltio)propanoatas (GPA2) [222]

Į sausą apvaliadugnę kolbą pasvertas GPA1 (3,02 g, 13 mmol) ir sulašintas propargilalkoholis (PrOH) (1,42 g, 25 mmol). Mišinį šaldant ledo vonioje, supiltas CH₂Cl₂ (150 ml). Po ≈15 min. pamažu sulašintas piridino (1,5 g, 19 mmol) ir *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N*'-etilkarbodiimido hidrochlorido (4,9 g, 26 mmol) tirpalas CH₂Cl₂ (50 ml). Reakcijos mišinys 4 val. maišytas ledo vonioje, po to 24 val. kambario temperatūroje. Reakcijos baigties laipsnis stebėtas plonasluoksnės chromatografijos metodu, judri fazė – etilacetato ir heksano mišinys (EtAc/Hex tūriniu santykiu 1/9). Sintzei pasibaigus, tirpalas plautas 0,1 M HCl (5 x 50 ml), dejonizuotu vandeniu (7 x 50 ml) ir sočiu NaCl tirpalu (2 x 50 ml). Atskirtas organinis sluoksnis džiovintas bevandeniu MgSO₄. Vėliau MgSO₄ nufiltruotas, tirpiklis nugarintas, GPA2 leistas per silikagelio kolonėlę (judri fazė EtAc/Hex tūriniu santykiu 1/9). Nugarinus tirpiklius, gauta geltonai oranžinė klampi medžiaga. GPA laikytas sandariame inde –20 °C temperatūroje (1,6 g, išeiga 46 %).

^1H BMR (CDCl_3) δ , m. d.: 0,87 (3 H, t, CH_3CH_2-), 1,38 (2 H, sekst, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,56 (3H, d, $-\text{SCHCH}_3$), 1,64 (2 H, kvint, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2,43 (1 H, t, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 3,30 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 4,67 (2 H, d, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), 4,77 (1 H, kvart, $-\text{SCH}-$).

4-(butiltiokarbontioiltio)-4-cianpentano rūgštis (GPA3) [223]

Į maišomą ir šaldomą dietileterį (Et_2O) (50 ml) iš lėto subertas NaH (60 % suspensija mineralinėje alyvoje) (2,91g, 72,8 mmol). Į reakcijos mišinį lėtai sulašintas 1-butantiolis (5,76 g, 64,0 mmol). Po 30 min. į reakcijos mišinį sulašintas CS_2 (7,06 g, 92,9 mmol). Reakcija vykdyta 2 val., iškritusios nuosėdos nufiltruotos ir suspenduotos dietileteryje (50 ml). Po to Ar atmosferoje lėtai subertas jodas (11,94 g, 47,0 mmol). Reakcija vykdyta 1 val. kambario temperatūroje, iškritusios nuosėdos nufiltruotos. Organinis sluoksnis plautas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,5 M tirpalu (5 x 100 ml) ir dejonizuotu vandeniu (5 x 100 ml). Po ekstrakcijos organinis sluoksnis džiovintas bevandeniu magnio sulfatu (MgSO_4), nufiltruotas, sukcentruotas. Gautas raudonas aliejingas junginys ištirpintas etilacetate ir į mišinį įberta 4,4'-azobis-(4-cianvalerijonų rūgštis) (ACVR) (dvigubas molinis perteklius susidariusio tarpinio junginio atžvilgiu). Reakcija vykdyta 12 val. švelniai verdančiame tirpale, inertinėje Ar atmosferoje. Po reakcijos tirpiklis nugarintas, sausa liekana ištirpinta chloroforme, plauta NaHCO_3 tirpalu (pH 9) (3 x 100 ml), HCl parūgštintu vandeniu (pH 3) (3 x 100 ml) ir dejonizuotu vandeniu (3 x 100 ml), džiovinta MgSO_4 , sukcentruota. GPA tirpalas praleistas per silikageliu užpildytą kolonėlę, naudojant Hex/EtAc judrią fazę (tūris santykis 3/2), sukcentruotas ir džiovintas vakuume 35 °C temperatūroje 12 val. GPA laikytas -20 °C temperatūroje (8,5 g, išeiga 46 %).

^1H BMR (CDCl_3) δ , m. d.: 3,34 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2,67 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 2,54 ir 2,41 (dvigubas kvint, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1,88 (s, 3H, $-\text{SC}(\text{CN})(\text{CH}_3)-$), 1,68 (kvint, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 1,44 (sekst, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 0,94 (t, 3H, CH_3CH_2-).

Etinil-4-(((butil)karbontioil)tio)-4-cianpentanoatas (GPA4)

Į 250 ml apvaliadugnę kolbą įdėta 3 g (10,29 mmol) GPA3, įpilta 1,73 g PrOH (30,86 mmol) ir 100 ml dichlormetano. Reakcijos mišinys atšaldytas ledo vonioje iki 0 °C ir lėtai supilta 1,26 g 4-(dimetilamino) piridino (10,31 mmol) ir 6,38 g *N,N'*-dicikloheksilkarbodiimido (30,92 mmol). Reakcijos mišinys maišytas 4 val. esant temperatūrai žemiau 10 °C, po to – 16 val. kambario temperatūroje. Reakcijos baigties laipsnis stebėtas plonasluoksnės chromatografijos metodu, judri fazė – EtAc/Hex (tūrinis santykis 1/9). Pasibaigus reakcijai, mišinys plautas HCl parūgštintu vandeniu (pH = 3) (5 x 100 ml) ir dejonizuotu vandeniu (5 x 100 ml), sausintas MgSO₄, filtruotas ir sukonzentruotas rotaciniu garintuvu. GPA praleistas pro chromatografinę gryninimo kolonėlę, judri fazė – EtAc/Hex (tūrinis santykis 1/9), koncentruotas rotaciniu garintuvu iki sausos liekanos. GPA laikytas –20 °C temperatūroje (2,5 g, išeiga 73 %).

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 4,71 (s, 2H, -OCH₂C-), 3,34 (t, 2H, -CH₂CH₂S-), 2,68 (t, 2H, -CH₂CH₂C(O)O-), 2,55 (kvint, 2H, -CH₂CH₂C(O)O-), 2,20 (s, 1H, -CCH), 1,91 (kvint, 2H, -CH₂CH₂S-), 1,91 (s, 3H, -SC(CN)(CH₃)-), 1,30 (sekst, 2H, CH₃CH₂CH₂-), 0,95 (t, 3H, CH₃CH₂-).

Linijinis multifunkcinis GPA (GPA5)

Į maišomą ir šaldomą trietilamino (TEA) (1,24 g, 12,3 mmol) ir 1,4-butanditiolio (0,49 g, 4,0 mmol) mišinį sausame dichlormetane (DCM) (10 ml) sulašintas CS₂ (1,23 g, 16,2 mmol). Po 2 val. sulašintas 1,2-bis(bromizobutiriloksi)etano (1,33 g, 3,7 mmol) tirpalas DCM (10 ml). Siekiant susintetinti skirtingos molekulinės masės multiGPA, reakcijos trukmė keista nuo 5 iki 24 val. (3.8 lentelė). Po to reakcijos mišinys praskiestas DCM, plautas dejonizuotu vandeniu (8 x 15 ml), 2 M HCl (7 x 15 ml). Organinis sluoksnis džiovintas MgSO₄ ir nufiltruotas. Filtratas sukonzentruotas, klampus oranžinis GPA džiovintas vakuume 24 val. kambario temperatūroje. GPA laikytas –20 °C temperatūroje.

^1H BMR (CDCl_3) δ , m. d.: 4,39 (s, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 3,44 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{S}-$), 1,89 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$), 1,75 (t, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$).

Metil-2-(butiltiokarbontioiltio)-2-fenilacetatas (GPA6) [223]

Į maišomą ir šaldomą 1-butantiolio (0,45 g, 5,0 mmol) ir chloroformo (10 ml) mišinį lėtai sulašintas CS_2 (0,76 g, 10,0 mmol). Tirpalas maišytas 30 min. Tada į mišinį pamažu sulašintas trietilaminas (1,06 g, 10,5 mmol). Geltonas mišinys maišytas 1 val., po to lėtai sulašintas metil- α -bromfenilacetato (1,15 g, 5,0 mmol) tirpalas DMF (1 ml) ir sintezė vykdyta kambario temperatūroje 20 val. Po to reakcijos mišinys praskiestas 10 ml CHCl_3 ir plautas dejonizuotu vandeniu (4 x 20 ml) ir 2 M HCl tirpalu (3 x 15 ml). Organinis sluoksnis džiovintas MgSO_4 , nufiltruotas, sukonzentruotas. Klampus, ryškiai oranžinis GPA džiovintas vakuume 35 °C temperatūroje 12 val. ir laikytas –20 °C temperatūroje (1,23 g, 78 %).

^1H BMR (CDCl_3) δ , m. d.: 7,29–7,45 (m, 6H, Ph-**H**), 5,85 (s, 2H, $-\text{SC}(\text{H})(\text{Ph})-$), 3,68 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3,39 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 1,70 (kvint, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 1,45 (sekst, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 0,95 (t, 3H, CH_3CH_2-).

1,2-bis((butiltiokarbontioiltio)-izobutiriloksi)etanas (GPA7)

Į maišomą ir šaldomą 1-butantiolio (0,52 g, 4,3 mmol), CS_2 (0,78 g, 10,0 mmol) ir sauso DMF (10 ml) mišinį lėtai sulašintas šviežiai distiliuotas TEA (1,1 g, 10,9 mmol). Geltonas mišinys maišytas kambario temperatūroje 3 val. Paskui pamažu sulašintas 1,2-bis(bromizobutiriloksi)etano (1 g, 2,8 mmol) tirpalas DMF (1 ml) ir sintezė vykdyta kambario temperatūroje 72 val. Po to reakcijos mišinys praskiestas 10 ml DCM ir plautas dejonizuotu vandeniu (6 x 30 ml) ir 2 M HCl tirpalu (3 x 30 ml). Organinis sluoksnis džiovintas MgSO_4 , nufiltruotas, sukonzentruotas. GPA grynintas, naudojant silikageliu užpildytą kolonėlę, judri fazė – EtAc/Hex mišinys (tūrinis santykis 3/2). Tirpalas sukonzentruotas ir gautas klampus, ryškiai geltonas GPA džiovintas vakuume 35 °C temperatūroje 12 val. ir laikytas –20 °C temperatūroje.

^1H BMR (CDCl_3) δ , m. d.: 4,33 (s, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 3,30 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{S}-$), 1,68 (kvint, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 1,60 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$), 1,43 (sekst, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 0,94 (t, 6H, CH_3CH_2-).

1,4-fenilenbis(metilen)dibutildikarbontrioatas (GPA8)

Į maišomą ir šaldomą 1-butantiolio (3,0 g, 33,3 mmol) ir CS_2 (2,52 g, 33,2 mmol) mišinį sausame DCM (5 ml) lėtai sulašintas šviežiai distiliuotas TEA (3,42 g, 33,8 mmol). Reakcijos mišinys maišytas 30 min., į jį sulašintas 1,4-bis(chlormetil)benzeno (2,85 g, 16,3 mmol) tirpalas DCM (15 ml). Reakcijos mišinys maišytas 18 val. kambario temperatūroje, po to praskiestas 5 ml DCM ir plautas dejonizuotu vandeniu (3 x 30 ml). Organinis sluoksnis džiovintas MgSO_4 ir sukonzentruotas. Liekana leista per baziniu aliuminio oksidu užpildytą kolonėlę, naudojant DCM, sukonzentruota ir džiovinta vakuume $35\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 12 val. GPA laikytas $-20\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje (3,5 g, išeiga 50 %).

^1H BMR (CDCl_3) δ , m. d.: 7,20 (s, 4H, Ph-**H**), 4,51 (t, 4H, $-\text{PhCH}_2\text{S}-$), 3,30 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 1,61 (kvint, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 1,35 (sekst, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 0,86 (t, 6H, CH_3CH_2-).

Natrio butilkarbontrioatas (GPA10)

Į maišomą ir šaldomą dietilerį (50 ml) iš lėto subertas natrio hidridas (60 % suspensija mineralinėje alyvoje) (4,82 g, 120,5 mmol). Į reakcijos mišinį lėtai sulašintas 1-butantiolis (7,16 g, 79,5 mmol). Po 30 min. į reakcijos mišinį sulašintas anglies disulfidas (7,15 g, 94,0 mmol). Reakcija vykdyta 2 val. Perteklinis NaH nufiltruotas, gautas tirpalas sukonzentruotas, produktas išsodintas tirpalą pilant į heksaną. GPA džiovintas vakuume $35\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 24 val. Gauti birūs, ryškiai geltoni milteliai (6,0 g, išeiga 68 %).

^1H BMR (D_2O) δ , m: 3,19 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 1,64 (kvint, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 1,41 (sekst, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 0,9 (t, 3H, CH_3CH_2-).

2.2.2. Polimerų sintezė ir modifikavimas

2.2.2.1. Anijoninių šepetinių polimerų sintezė *skiepijimo į* metodu, naudojant modifikuotą poliakrilato pHEA pagrindinę grandinę

Poli(hidroksietilakrilato) sintezė (pHEA)

Į 50 ml apvaliadugnę kolbą įpiltas 2-hidroksietilakrilatas (HEA) (10,0 g, 86,0 mmol), įdėta GPA1 (0,1 g, 0,43 mmol), 2,2'-azobis(izobutironitrilas) (AIBN) (0,07 g, 0,43 mmol) ir 1,4-dioksanas (DO) (40 g). Reakcijos mišinys 20 min. prapūstas Ar dujomis ir sandariai uždarytas. RAFT polimerizacija vykdyta 8 val. 60 °C temperatūroje. Polimeras išsodintas į dietileterį ir džiovintas vakuume 24 val. 35 °C temperatūroje.

^1H BMR (DMSO- d_6) δ , m. d.: 3,8–4,2 (2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3,4–3,6 (2H, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2,2–2,5 (1H, $-\text{CH}_2\text{CH}-$, pagrindinė grandinė), 1,2–2,0 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}-$, pagrindinė grandinė).

Poli(akrilo rūgšties) sintezė (pAR)

Akrilo rūgštis (AR) (5 g, 69,4 mmol) GPA1 (0,17 g, 0,69 mmol) arba GPA2 (0,19 g, 0,69 mmol), iniciatorius ACVR (0,19 g, 0,69 mmol) arba AIBN (0,11 g, 0,69 mmol) ištirpinti 31 ml DO. Reakcijos mišinys 15 min. veiktas ultragarsu, prapučiant azoto dujomis. Kolbutė sandariai uždaryta ir įstatyta į termostatą 60 °C. Sintezė vykdyta 2, 4, 6 ir 8 val. Gautas polimeras grynintas nuo tirpiklio ir monomero, džiovinant vakuume (6 mbar/25 °C). Gauti geltoni polimero milteliai saugoti sandariame inde.

^1H BMR (DMSO- d_6) δ , m. d.: 0,9 (3 H, t, CH_3CH_2-), 1,8 (2 H, d, $-\text{CHCH}_2\text{CH}-$), 2,2 (1 H, $-\text{SCHCH}_2-$), 3,5 (2 H, t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$).

pHEA modifikavimas, įvedant Br turinčias grupes (pHEA-Br)

Poli(2-hidroksietilakrilatas) (pHEA) (7,5 g, 64 mmol OH grupių) ištirpintas 20 ml sauso piridino (19,56 g, 250,0 mmol). Mišinys atšaldytas iki –10 °C temperatūros ir per 30 min. sulašintas 2-brom-2-metilpropanoilbromidas

(14,86 g, 69,0 mmol). Reakcijos mišinys maišytas 1 val. 5 °C, tada 24 val. kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys nufiltruotas ir polimeras išsodintas, filtratą pilant į metanolį. Tuomet polimeras ištirpintas DCM ir plautas dejonizuotu vandeniu (2 x 50 ml), 0,5 M NaHCO₃ tirpalu (2 x 50 ml), 0,5 M HCl (3 x 50 ml) ir vėl dejonizuotu vandeniu. DCM džiovintas MgSO₄, nufiltruotas ir sukonzentruotas iki pusės pradinio tūrio. pHEA-Br išsodintas į MeOH ir džiovintas vakuume 24 val. 35 °C temperatūroje.

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 4,25–4,5 (4H, -OCH₂CH₂-), 2,3–2,6 (1H, -CH₂CH-, pagrindinė grandinė), 2,1–1,6 (2H, -CH₂CH-, pagrindinė grandinė), 1,82 (d, 6H, -CH(CH₃)Br-).

pHEA modifikavimas, įvedant N₃ grupes (pHEA-N₃)

pHEA-Br (1,48 g, 40 mmol Br grupių) ištirpintas 25 ml sauso DMF, įdėta NaN₃ (2,79 g, 42,8 mmol). Reakcija vykdyta kambario temperatūroje 3 paras. Po to nuosėdos nufiltruotos, dalis DMF nurotuota ir polimeras išsodintas į vandenį. Džiovinta vakuume 12 val. 35 °C temperatūroje.

¹H BMR (CDCl₃/DMSO-d₆) δ, m. d.: 4,25–4,5 (4H, -OCH₂CH₂-), 2,3–2,6 (1H, -CH₂CH-, pagrindinė grandinė), 2,1–1,6 (2H, -CH₂CH-, pagrindinė grandinė), 1,14 (6H, -CH(CH₃)N₃).

Anijoninių šepetinių polimerų, turinčių šonines pAR atšakas, sintezė (pHEA-s-pAR)

Paruoštas pHEA-N₃ (8,8 mg, 6,2 mmol/l) ir Me₆TREN (14,3 mg, 6,0 mmol/l) DMF tirpalas. Atskirai paruoštas CuBr (48,0 mg, 0,1 mol/l) DMF tirpalas. Į apvaliadugnę kolbutę suberta pAR (M_n 7600, 201,4 mg, 0,0265 mmol), sulašintas prieš tai paruoštas pHEA-N₃ ir Me₆TREN tirpalas. Reakcijos mišinys 20 min. veiktas ultragarsu, prapučiant azoto dujomis. Kolbutė sandariai uždaryta, reakcija vykdyta kambario temperatūroje 90 val. Po reakcijos polimeras ištirpintas MeOH ir išsodintas į dietileterį. Gautas sunkiai tirpus produktas.

2.2.2.2. Anijoninių šepetinių polimerų sintezė skiepijimo nuo metodu, naudojant modifikuotą poliakrilato pHEA pagrindinę grandinę
pHEA modifikavimas, įvedant Br turinčias grupes (pHEA-Br)

pHEA (7,5 g, 64 mmol) ištirpintas 20 ml sauso piridino (19,56 g, 250,0 mmol). Reakcijos mišinys atšaldytas iki $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros ir per 30 min. sulašintas 2-bromopropanoilbromidas (14,86 g, 69,0 mmol). Reakcijos mišinys maišytas 1 val. $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, tada 24 val. kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys nufiltruotas ir filtratas išsodintas pilant į metanolį. Tuomet polimeras ištirpintas DCM ir plautas dejonizuotu vandeniu (2 x 50 ml), 0,5 M NaHCO_3 tirpalu (2 x 50 ml), 0,5 M HCl (3 x 50 ml) ir vėl dejonizuotu vandeniu. DCM džiovintas MgSO_4 , nufiltruotas ir sukonzentruotas iki pusės pradinio tūrio. pHEA-Br išsodintas į MeOH ir džiovintas vakuume 24 val. $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje.

^1H BMR (CDCl_3) δ , m. d.: 4,5 (1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}-$), 4,25–4,5 (4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 2,3–2,6 (1H, $-\text{CH}_2\text{CH}-$, pagrindinė grandinė), 2,1–1,6 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}-$, pagrindinė grandinė), 1,82 (d, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}-$).

pHEA-Br modifikavimas, įvedant GPA fragmentą (pHEA-TTK)

Į maišomą ir šaldomą 1-butantiolio (0,9 g, 10,0 mmol) ir 30 ml DMF mišinį lėtai sulašintas TEA (1,01 g, 10,0 mmol). Po 15 min. sulašintas CS_2 (0,84 g, 11,0 mmol). Reakcijos mišinys maišytas 1 val. kambario temperatūroje, po to atšaldytas iki $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros ir pHEA-Br (3,76 g, 15,0 mmol) tirpalas DMF (10 ml) lėtai sulašintas į reakcijos mišinį. Reakcijos mišinys maišytas 24 val. kambario temperatūroje, po to polimeras išsodintas tirpalą pilant į dejonizuotą vandenį. Polimeras ištirpintas DCM ir plautas dejonizuotu vandeniu (2 x 50 ml), 0,5 M HCl tirpalu (2 x 50 ml) ir išsodintas į MeOH. Polimeras džiovintas vakuume 24 val. kambario temperatūroje.

^1H BMR (CDCl_3) δ , m. d.: 4,8 (1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S}-$), 4,25–4,50 (4H, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3,37 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{S}-$), 1,75–1,80 (kvint, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$, persikloja su pHEA pagrindinės grandinės signalais), 1,57 (d, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S}-$, persikloja su pHEA pagrindinės grandinės signalais), 1,3–1,4 (sekst, 2H, CH_3CH_2- ,

persikloja su pHEA pagrindinės grandinės signalais), 1,12 (1H, -CH(CH₃)C-), 0,9 (t, 3H, CH₃CH₂-).

Anijoninių šepetinių polimerų, turinčių šonines pAR atšakas, sintezė (pHEA-*s*-pAR)

AR (3,14 g, 43,0 mmol), pHEA-TTK (1,17 g, 3,5 mmol GPA fragmentų) ir ACVR (0,49 g, 1,74 mmol) sausame DO (10 g) mišinys 30 min. prapūstas Ar dujomis ir sandariai uždarytas. Polimerizacija vykdyta 60 °C temperatūroje. Mėginiai tyrimams imti kas 30 min. Jie praskiesti acetonu ir polimeras išsodintas į dietilerį, džiovintas vakuume 24 val. kambario temperatūroje.

¹H BMR (DMSO-d₆ ir D₂O mišinys, tūrinis santykis 4/1) δ, m. d.: 4,75 (1H, -CH(CH₃)S-), 3,9–4,50 (4 H, -OCH₂CH₂-), 2,2–2,5 (1H, -CH₂CH-), 1,55–1,75 (kvint, 2H, -SCH₂CH₂-, persikloja su pHEA ir pAR pagrindinių grandinių signalais), 1,2–1,4 (sekst, 2H, CH₃CH₂-, persikloja su pHEA ir pAR pagrindinių grandinių signalais), 1,12 (3H, -CH(CH₃)C-), 0,9 (t, 3H, CH₃CH₂-).

2.2.2.3. Anijoninių šepetinių polimerų sintezė *skiepijimo* į metodu, naudojant modifikuotą polimetakrilato p(GMA-*st*-BMA) pagrindinę grandinę

Statistinių BMA ir GMA kopolimerų sintezė (p(GMA-*s*-BMA))

Į apvaliadugnę kolbą supilti GPA3 (0,20 g, 0,7 mmol), butilmetakrilatas (BMA) (3,0 g, 21 mmol), glicidilmetakrilatas (GMA) (3,0 g, 21 mmol), 1-metil-2-pirolidonas (NMP) (17 ml) ir AIBN (0,023 g, 0,14 mmol). Tirpalas 30 min. prapūstas Ar dujomis ir kolbutė sandariai uždaryta. Polimerizacija vykdyta 7 val. 65 °C temperatūroje. Polimeras išsodintas į MeOH/H₂O mišinį (tūrinis santykis 3/2). Polimeras džiovintas vakuume 24 val. 35 °C temperatūroje.

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 4,29 ir 3,82 (2H, -OCH₂-epoksi žiedas), 3,94 (2H, -OCH₂CH₂-, pBMA), 3,22, 2,84 ir 2,63 (3H, epoksi žiedas), 2,2–1,75 (4H, -CH₂C(CH₃)-, pagrindinė grandinė), 1,9–1,3 (4H, -CH₂CH₂CH₃, pBMA), 1,3–0,8 (6H, -CH₂C(CH₃)-, pagrindinė grandinė).

Statistinių BMA ir GMA kopolimerų modifikavimas, įvedant N₃ grupes p(GMA-N₃-st-BMA)

Į reakcijos kolbą suberta 1,0 g p(GMA-*st*-BMA) kopolimero (0,13 mmol, M_n 7500 g/mol) ir įpilta 2 ml tetrahidrofurano (THF), gerai išmaišyta ir 30 min. prapūsta azoto dujomis. Į atskirą kolbą įdėta 1,08 g NaN₃ (16,66 mmol), 1,08 g NH₄Cl (20,00 mmol) ir įpilta 2 ml DMF, gerai išmaišyta ir sulašinta į kolbą su polimero tirpalu. Mišinys 10 min. prapūstas azoto dujomis, reakcija vykdyta 50 °C temperatūroje 48 val. Produktas iš reakcijos mišinio išsodintas į MeOH/H₂O mišinį (tūrinis santykis 3/2). Polimeras džiovintas vakuume kambario temperatūroje 24 val. Gauti milteliai laikyti sandariame inde –20 °C temperatūroje.

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 4,28 ir 3,79 (k, 2H, -CHCH₂O-), 4,09 ir 3,97 (1H, N₃CH₂CH-), 4,09 ir 3,97 (d, 2H, N₃CH₂CH(CH₂-)-), 3,93 (t, 2H, -OCH₂CH₂CH₂-), 3,45 (2H, N₃CH₂-), 2,10 (2H, -CH₂-, pagrindinė grandinė), 1,58 (p, 2H, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,41 (sekst, 2H, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 0,95 (t, 3H, -CH₂CH₂CH₂CH₃ ir pagrindinės grandinės -CH₃).

Poli(*tret*-butilmetakrilato) sintezė p(*tret*-BMA)

Į apvaliadugnę kolbą įdėta GPA3 (0,52 g, 1,78 mmol) arba GPA4 (0,59 g, 1,78 mmol), *tret*-butilmetakrilatas (*tret*-BMA) (5 g, 35,2 mmol), NMP (17 ml) ir AIBN (0,057 g, 0,35 mmol). Tirpalas 30 min. prapūstas Ar dujomis ir kolbutė sandariai uždaryta. Polimerizacija vykdyta 6 val. 65 °C temperatūroje. Polimeras išsodintas į MeOH/H₂O mišinį (tūrinis santykis 3/2). Polimeras džiovintas vakuume 24 val. 35 °C temperatūroje.

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 2,5–2,6 (kvint, 2H, -CH₂CH₂COOH iš GPA), 1,95–1,76 (2H, -CH₂C(CH₃)-, pagrindinė grandinė), 1,55–1,35 (9H, -C(CH₃)₃), 1,2–0,95 (3H, -CH₂C(CH₃)-, pagrindinė grandinė).

Poli(*tret*-butilmetakrilato) TTK grupių pakeitimas SH grupėmis

p(*tret*-BMA) (3,01 g, 1,43 mmol) ištirpintas NMP (15 ml). Reakcijos mišinys 20 min. prapūstas Ar dujomis ir pamažu sulašintas hidrazino monohidratas (0,36 g, 7,17 mmol; TTK ir hidrazino molinis santykis 1/5). Reakcija vykdyta 6 val. kambario temperatūroje. TTK grupių šalinimo kinetika tirta spektrometriškai pagal 2.3.11 metodiką. Pasibaigus reakcijai, polimeras išsodintas į MeOH/H₂O mišinį (tūrinis santykis 3/2). Polimeras džiovintas vakuume 24 val. 35 °C temperatūroje.

¹H BMR (CDCl₃) δ, m.d.: 2,5–2,6 (dvigubas kvint, 2H, -CH₂CH₂COOH iš GPA), 1,95–1,76 (2H, -CH₂C(CH₃)-, pagrindinė grandinė), 1,55–1,35 (9H, -C(CH₃)₃), 1,2–0,95 (3H, -CH₂C(CH₃)-, pagrindinė grandinė).

Šepetinių polimerų sintezė azido-alkino *klik* chemijos metodu (p(GMA-*st*-BMA)-*s*-p(*tret*-BMA))

Į reakcijos kolbą įdėta 0,50 g p(GMA-N₃-*st*-BMA) kopolimero (0,07 mmol, M_n 7500 g/mol, 1,73 mmol azido grupių), 6,07 g poli(*tret*-butilmetakrilato) (1,73 mmol, M_n 3500 g/mol) ir 0,04 g CuBr (0,29 mmol). Reakcijos mišinys 20 min. prapūstas azoto dujomis. Į atskirą kolbą įpilta 50 ml DMF ir 0,18 ml (0,86 mmol) *N,N,N',N'',N''*-pentametildietileno triamino (PMDETA), ir mišinys 20 min. prapūstas azoto dujomis. 17 ml šio mišinio supilta į polimerų mišinį ir maišant 20 min. prapūsta azoto dujomis. Reakcija vykdyta 60 °C temperatūroje 48 val. Produktas iš reakcijos mišinio išsodintas į dejonizuotą vandenį ir džiovintas vakuume 24 val. 30 °C temperatūroje. Polimeras laikytas sandariame inde –20 °C temperatūroje.

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 7,98 (1H, -CCHN- (iš triazolo žiedo)), 3,94 (2H, -NCH₂CH(CH₂-)OH), 1,84 (2H, -CCH₂C-), 1,60 (2H, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,44 ir 1,41 (9H, (CH₃)₃CO-), 1,03 (3H, CH₃C(CH₂)CH₂-).

Šepetinių polimerų sintezė epoksi-tiolio *klik* chemijos metodu (p(GMA-*st*-BMA)-*s*-p(*tret*-BMA))

Į reakcijos kolbą įdėta 0,50 g p(GMA-*st*-BMA) kopolimero (0,07 mmol, M_n 7500 g/mol), 6,06 g poli(*tret*-butilmetakrilato) (M_n 3500 g/mol, 1,73 mmol) ir įpilta 17 ml NMP ir 30 min. prapūsta azoto dujomis. Įpilta 0,70 ml trietilamino (5,01 mmol) ir 10 min. prapūsta azoto dujomis. Reakcija vykdyta 80 °C temperatūroje 48 val. Produktas iš reakcijos mišinio išsodintas į dejonizuotą vandenį. Polimeras džiovintas vakuume 24 val. 30 °C temperatūroje. Polimeras laikytas sandariame inde –20 °C temperatūroje.

^1H BMR (CDCl_3) δ , m. d.: 4,16 ir 3,95 (3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2-)\text{OH}$), (3,56 (2H, $-\text{CHCH}_2\text{S}-$), 1,84 (2H, $-\text{CCH}_2\text{C}-$), 1,60 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,44 ir 1,41 (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-$), 1,03 (3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_2-$).

p(*tret*-BMA) grandžių hidrolizė šoninėse šepetinių polimerų grandinėse (p(GMA-*st*-BMA)-*s*-p(MAR))

Į reakcijos kolbą įdėta 1,00 g (0,015 mmol) p(GMA-*st*-BMA)-*s*-p(*tret*-BMA) (5,76 mmol *tret*-BMA) ir įpilta 4 ml NMP. Polimerui ištirpus, lėtai sulašinta 0,9 ml HCl arba 2,2 ml trifluoracto rūgšties (HCl arba TFA ir *tret*-BMA molinis santykis 1/1). Reakcija vykdyta 40 °C temperatūroje 48 val. Produktas iš reakcijos mišinio išsodintas, pilant tirpalą į DCM. Polimeras džiovintas vakuume, 24 val. 30 °C temperatūroje. Gauti balti milteliai laikyti sandariame inde –20 °C temperatūroje.

^1H BMR (CDCl_3) δ , m. d.: 4,16 ir 3,95 (3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2-)\text{OH}$), (3,56 (2H, $-\text{CHCH}_2\text{S}-$), 1,84 (2H, $-\text{CCH}_2\text{C}-$), 1,60 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,44 ir 1,41 (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-$), 1,03 (3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_2-$).

2.2.2.4. Multisegmenčių blokinių m(pSt-*b*-pVBC) kopolimerų sintezė

Multisegmenčio polimero sintezė (m(pSt))

Į apvaliadugnę kolbą įpiltas stirenas (St) (0,5 g, 4,8 mmol), suberta GPA5 (0,02 g, 0,03 mmol) ir AIBN (1,9 mg, 0,01 mmol). Reakcijos mišinys 20 min.

prapūstas Ar dujomis ir kolbutė sandariai uždaryta. Polimerizacija vykdyta 60 °C temperatūroje 7 ir 20 val. Polimeras išsodintas į MeOH ir išdžiovintas vakuume 36 val. 25 °C temperatūroje.

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 6,32–7,12 (5H, Ph-**H**), 1,2–2,0 (3H, -CH₂CH-, pagrindinė grandinė).

Multisegmenčio kopolimero sintezė (m(pSt-*b*-pVBC))

Į apvaliadugnę kolbą įdėta m(pSt) (7 mg, 7,5·10⁻⁴ mmol), sulašintas toluenas (0,5 ml) ir 4-vinilbenzilchlorido (VBC) (0,5 ml, 3,50 mmol). Sulašinta 0,5 ml AIBN tirpalo toluene (0,08 mg, 5·10⁻⁴ mmol). Tirpalas 20 min. prapūstas Ar dujomis ir kolbutė sandariai uždaryta. Polimerizacija vykdyta 20 val. 60 °C temperatūroje. Polimeras išsodintas į MeOH. Polimeras džiovintas vakuume 36 val. 25 °C temperatūroje.

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 6,23–7,22 (5H, Ph-**H**), 4,36–4,66 (2H, -CH₂Cl), 1,2–2,0 (3H, -CH₂CH-, pagrindinė grandinė).

2.2.2.5. Anijoninių šepetinių polimerų sintezė *skiepijimo nuo* metodu, naudojant modifikuotą polistireno p(St-*ko*-VBC) pagrindinę grandinę

Polistireno sintezė (pSt)

Į apvaliadugnę kolbą subertas GPA1 (0,063 g, 0,26 mmol) (arba GPA6, arba GPA7), sulašintas St (10,0 g, 96,0 mmol), DMF (41,6 g) (arba toluenas) ir AIBN (0,017 g, 0,11 mmol). Tirpalas 40 min. prapūstas Ar dujomis ir įstatytas į 80 °C temperatūros alyvos vonią. Reakcija vykdyta 8 val. Pasibaigus polimerizacijai, polimeras išsodintas į MeOH. Gryninimo procedūra atlikta 2 kartus, siekiant pašalinti nesureagavusį monomerą. Polimeras džiovintas vakuume 24 val. 30 °C temperatūroje. Atliekant stireno polimerizaciją masėje, procedūra analogiška. Termiškai inicijuota stireno RAFT polimerizacija masėje buvo vykdyta 100–110 °C temperatūroje, naudojant GPA8 arba GPA9.

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 6,45–7,35 (5H, Ph-**H**), 1,3–2,2 (3H, -CHCH₂-, pagrindinė grandinė).

Blokinių stireno ir vinilbenzilchlorido kopolimerų sintezė (pSt-*b*-pVBC)

Į apvaliadugnę kolbą įberta pSt (1,21 g, 11,6 mmol), VBC (7,33 g, 48,0 mmol) ir AIBN (0,007 g, 0,043 mmol). Tirpalas prapūstas Ar dujomis 40 min. ir įstatytas į 90 °C temperatūros alyvos vonią. Reakcija vykdyta 3 arba 20 val. Pasibaigus polimerizacijai, polimeras išsodintas į MeOH. Gryninimo procedūra atlikta 2 kartus. Polimeras džiovintas vakuume 24 val. 50 °C temperatūroje.

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 6,30–7,45 (5H, Ph-**H**), 4,4–4,8 (2H, -CH₂Cl), 1,2–2,2 (3H, -CHCH₂-, pagrindinė grandinė).

Statistinių stireno ir VBC kopolimerų sintezė (p(St-*st*-VBC))

Į apvaliadugnę kolbą įdėta GPA1 (0,075 g, 0,32 mmol) (arba GPA8, arba GPA9), VBC (5,95 g, 39,0 mmol), stireno (4,2 g, 40,4 mmol) ir AIBN (0,012 g, 0,074 mmol). Tirpalas prapūstas Ar dujomis 40 min. ir įstatytas į 90 °C temperatūros alyvos vonią. Reakcija vykdyta 24 val. Pasibaigus polimerizacijai polimeras išsodintas į MeOH. Gryninimo procedūra atlikta 2 kartus. Polimeras džiovintas vakuume 24 val. 50 °C temperatūroje.

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 6,30–7,45 (5H, Ph-**H**), 4,4–4,8 (2H, -CH₂Cl), 1,2–2,2 (3H, -CHCH₂-, pagrindinė grandinė).

Stireno ir VBC kopolimerų modifikavimas, įvedant GPA fragmentą (p(St-VBC-TTK))

Į apvaliadugnę kolbą įdėta p(St-*st*-VBC) kopolimero (1,51 g, 8,23 mmol M_n 13900 g/mol), GPA10 (2,31 g, 12,3 mmol) ir THF (35 g). Reakcija vykdyta 3 ir 8 val. kambario temperatūroje. Gautas reakcijos mišinys nufiltruotas ir produktas išsodintas, mišinį pilant į MeOH. Polimeras ištirpintas chloroforme, plautas dejonizuotu vandeniu (3 x 50 ml), išsodintas į MeOH ir džiovintas vakuume 24 val. 35 °C temperatūroje.

¹H BMR (CDCl₃) δ, m. d.: 6,30–7,45 (5H, Ph-**H**), 4,4–4,8 (2H, -CH₂Cl), 3,4 (2H, -SCH₂CH₂-), 1,2–2,2 (3H, -CHCH₂-, pagrindinė grandinė, 7H, -CH₂CH₂CH₃, GPA).

Anijoninių šepetinių kopolimerų, turinčių šonines pAR atšakas, sintezė (p(St-ko-VBC)-s-pAR)

Į apvaliadugnę kolbą įdėta p(St-st-VBC-TTK) (0,30 g, 0,50 mmol TTK grupių M_n 33100), AR (0,83 g, 11,50 mmol), DO (3,3 g) ir ACVR (0,065 g, 0,23 mmol). Reakcijos mišinys prapūstas Ar dujomis 40 min., polimerizacija vykdyta 60 °C temperatūroje 1–3 val. Polimeras išsodintas į Et₂O (kelis kartus) ir džiovintas vakuume 2 paras 35 °C temperatūroje.

¹H BMR (DMSO d₆) δ, m. d.: 12,0–12,6 (1H, -COOH), 6,30–7,45 (5H, Ph-H), 4,4–4,8 (2H, -CH₂Cl), 3,0–3,6 (1H, -C(COOH)HCH₂-, pAR), 2,2–2,5 (2H, -CH₂C(COOH)H-, pAR), 1,2–2,0 (3H, -CHCH₂-, pagrindinė grandinė).

2.3. Polimerų tyrimas

2.3.1. Polimerų tyrimas MSC metodu

Polimerų vidutinės molekulinės masės (M_n ir M_w) ir dispersiškumo rodiklis (\mathcal{D}) nustatyti molekulinų sietų chromatografijos (MSC) metodu. Naudotas *Viscotek TDAmx* aparatas su trijų jutiklių sistema (*TDA305*) (šviesos sklaidos (matuota 3 mW diodo lazeriu (670 nm) 90° ir 7° kampais), lūžio rodiklio (RI), klampos (DP) ir UV (bangos ilgis 310 nm GPA C=S ryšio sugertis arba 270 nm stireno benzeno žiedo sugeris) jutikliai). Naudotos kolonėlės: *Viscotek A6000M*, 300 x 8.0 mm, mišrių akučių. pHEA mėginiai tirti 0,3 M NaNO₃ MeOH ir H₂O (tūrinis santykis 3/1) judrioje fazėje. pHEA-s-pAR tirti fosfatiniame buferyje, pH 9. pHEA-TTK, pSt, m(pSt), m(pSt-b-pVBC), p(St-ko-VBC), p(St-ko-VBC-TTK), p(GMA-st-BMA), p(GMA-N₃-st-BMA), p(*tret*-BMA) mėginiai analizuoti, naudojant *Visco-Gel I Series I-MBMMW-3078* kolonėlę, judri fazė – THF. p(St-ko-VBC)-s-pAR mėginiai tirti DMF, naudojant tą pačią kolonėlę. Judrios fazės tekėjimo greitis – 0,5 ml/min, temperatūra – 35 °C. Prieš matavimus mėginiai filtruoti per 0,2 μm akučių skersmens filtrą.

2.3.2. Polimerų tyrimas DSK ir TGA metodais

Polimerų stiklėjimo temperatūra (T_s) nustatyta diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodu, naudojant *Perkin Elmer DSC 8500* aparatą. Azoto dujų srautas – 40 ml/min. T_s vertės nustatytos iš pirmo arba antro kaitinimo kreivių.

Prieš terminę analizę pHEA-*s*-pAR mėginiai išdžiovinti vakuume 12 val. kambario temperatūroje. Mėginys kaitintas nuo kambario iki 130 °C temperatūros 10 °C/min greičiu, tuomet atšaldytas iki –20 °C temperatūros 30 °C/min greičiu ir vėl kaitintas iki 180 °C temperatūros 10 °C/min greičiu. Stiklėjimo temperatūra nustatyta iš antro kaitinimo kreivių. Mėginių masė ~4,5 mg.

p(GMA-*st*-BMA), p(*tret*-BMA) ir šepetinių kopolimerų p(GMA-*st*-BMA)-*s*-p(*tret*-BMA) DSK tyrimas atliktas, mėginius iškaitinus 120 °C temperatūroje ir staigiai (750 °C/min greičiu) atšaldžius iki –20 °C. Polimerų stiklėjimo temperatūra nustatyta iš antro kaitinimo kreivės, mėginį kaitinant 10 °C/min greičiu. Mėginių masė 5,0–10,0 mg.

Blokiniai bei statistiniai p(St-*ko*-VBC) ir p(St-*ko*-VBC-TTK) bei šepetiniai p(St-*ko*-VBC)-*s*-pAR kopolimerai kaitinti nuo 30 °C iki 140 °C 20 °C/min. greičiu, tuomet atšaldytas iki –20 °C temperatūros 30 °C/min. greičiu. Antras kaitinimas vykdytas iki 130 °C temperatūros 10 °C/min. greičiu. Blokinių ir statistinių kopolimerų stiklėjimo temperatūros nustatytos iš pirmo kaitinimo kreivių, o šepetinių – iš antro. Mėginių masė 2,5–10,0 mg.

Terminis polimerų stabilumas nustatytas, naudojant termogravimetrinį *Perkin Elmer Pyris1* prietaisą (matavimus atliko VU, Chemijos ir geomokslų fakulteto dokt. Olga Opuchovič). Azoto dujų srautas – 40 ml/min, kaitinimo greitis – 10 °C/min.

2.3.3. pHEA-*s*-pAR potenciometrinis titravimas

Paruošti 0,1 % (masės) pHEA-*s*-pAR mėginiai dejonizuotame vandenyje arba 0,1 M NaCl tirpale. Tirpalų pH vertės nustatytos *pH/ORP*-metru *HJ221*.

Polimerų tirpalai titruoti 0,75 M HCl tirpalu iki pH 3,2, tuomet – 0,2 M NaOH tirpalu iki pH 12.

2.3.4. Polimerų tyrimas DLS metodu

Dinaminės šviesos sklaidos (DLS) matavimai atlikti naudojant *Malvern Instruments Zetasizer Nano ZS* prietaisą su 4 mW HeNe lazeriu (bangos ilgis 633 nm), automatinio titratoriaus ir pH-metru. Išsklaidytos šviesos intensyvumo matavimai atlikti 25 °C temperatūroje, 173° kampu.

pHEA-*s*-pAR 0,02 % ir 0,04 % (masės) mėginiai ruošti 0,01 M NaOH tirpale. Automatinis titravimas atliktas, naudojant 0,05 M HCl tirpalą. DLS matavimai tam tikrame mėginio tirpalo pH atlikti kas 1 val. Prieš matavimus mėginiai filtruoti per 0,2 μm akučių dydžio filtrą.

p(St-*ko*-VBC)-*s*-pAR 0,05 % (masės) mėginiai ruošti DMF ir DO. Matuoti filtruoti per 0,2 μm akučių dydžio filtrą tirpalai. Mėginiai 10–15 s veikti ultragarsu, prieš kiekvieną matavimą leista 2 min. nusistovėti pusiausvyrai. DLS matavimai atlikti, esant 25-30-40 °C temperatūrai ir 2, 10, 20, 30 ir 50 % vandens kiekiui.

2.3.5. Polimerų dangų gavimas ir jų vilgumo nustatymas

Polimerų dangos gautos, naudojant *Specialty coating systems Spincoater Model P6700 Series* prietaisą. Ruošti 0,3 % ir 1 % polimerų tirpalai THF arba DMF. Polimero danga lieta ant mikroskopinių stikliukų (2,2 x 1,8 cm), kurie prieš tai plauti ultragarso vonelėje acetone ir džiovinti 50 °C temperatūroje.

Polimerų dangų vilgymo vandeniui (angl. *contact angle*) matavimai atlikti *KSV Instruments KSV Cam 200* prietaisu. Ant dangos paviršiaus užlašinami 5–6 1,6–3,6 μl tūrio vandens lašai. Fotografuojama po 10 s. Vidutinė vilgymo kampo vertė apskaičiuota iš 4–5 matavimų.

2.3.6. Polimerų tyrimas TEM

p(St-*ko*-VBC)-*s*-pAR kopolimerų morfologija nustatyta peršviečiamos elektroninės mikroskopijos metodu, naudojant *Tecnai G2 F20 X-TWIN* TEM

aparata (*Schottky* tipo lauko emisijos elektronų šaltinis, didelio kampo žiedinio tamsio lauko (HAADF) detektorius, rentgeno spindulių spektrometras *EDAX* su r-TEM detektoriumi, *11 MPix ORIUS SC1000B* (Gatan) CCD kamera. Skiriamoji geba (taškas, linija) – (0,25e, 0,102 nm); mėginius užrašė FTMC inžinierius Martynas Skapas). Šepetiniai kopolimerai ištirpinti 1,5 ml DO, pasiekiant 3 mg/ml koncentraciją. Po 24 val. į polimerų tirpalus maišant pamažu sulašinta 10 ml H₂O. Palikta maišytis dar 24 val., po to tirpalai dializuoti (3,5 kDa dializės membranos), naudojant dejonizuotą H₂O. Polimero tirpalo lašas užlašintas ant Cu plokštelės ir prieš matavimą išdžiovintas kambario temperatūroje.

2.3.7. Polimerų tyrimas spektroskopiniais metodais

ATR (visiško atspindžio nuo paviršiaus) metodu FT-IR spektrai užrašyti *Perkin Elmer Frontier* aparatu. Mėginių spektrai užrašyti 650–4000 cm⁻¹ srityje.

UV spektroskopijos tyrimai atlikti *Perkin Elmer UV/Vis Lambda 35* spektrometru. Tritiokarbonatinių grupių sugertis matuota, esant 310 nm bangos ilgiui [224].

Polimerų mėginiai BMR spektroskopijos tyrimams tirpinti deuterintuose tirpikliuose (DMSO-d₆, D₂O ir CDCl₃). BMR spektrai užrašyti *Brucker 400 AscendTM* branduolių magnetinio rezonanso spektrometru (400 MHz), vidiniu standartu naudojant likutinius DMSO-d₆, D₂O ir CDCl₃ tirpiklių signalus. Signalų cheminiai poslinkiai pateikti δ (TMS) skalėje milijoninėmis dalimis (m. d.).

2.4. Polimerų sudėties, modifikavimo laipsnio ir teorinės M_n skaičiavimas

2.4.1. pHEA hidroksigrupių pakeitimo Br grupėmis laipsnio skaičiavimas

pHEA hidroksigrupių esterifikavimo 2-brompropanoilbromidu (arba 2-brom-2-metilpropanoilbromidu) laipsnis ($X_{mol} \%$) apskaičiuotas iš ¹H BMR spektrų (3.2 pav.) pagal formulę:

$$X_{mol,\%} = \frac{I_1^A + I_2^A}{I_{1+2}^B} \times 100 \% \quad (2.1)$$

čia I_1^A, I_2^A – pHEA metilengrupių, esančių tarp deguonies atomų, protonų (4,0 ir 3,5 m.d.) signalų integraliniai plotai, I_{1+2}^B – pEA-Br metilengrupių, esančių tarp esterinių deguonies atomų, protonų signalų (4,2÷4,5 m.d.), integralinis plotas.

2.4.2. Šepetinių polimerų pHEA-s-pAR teorinės molekulinės masės skaičiavimas

$$M_n^t = \left(\frac{[AR]}{[TTK]} \cdot M_{NaA} \cdot q + M_{p(HEA-TTK)} \right) \cdot n \quad (2.2)$$

čia $[AR]$ ir $[TTK]$ – pradinės AR ir TTK grupių pHEA-TTK polimere koncentracijos, mol/l; $M_{NaA}, M_{p(HEA-TTK)}$ – natrio akrilato ($M = 94$ g/mol) ir vienos modifikuotos pHEA-GPA grandies ($M = 336$ g/mol) molekulinės masės, q – išėiga, n – vidutinis TTK grupių skaičius, tenkantis polimerinei grandinei.

2.4.3. pAR PL vienoje šoninėje grandinėje skaičiavimas

$$PL = \frac{M_n - M_{p(HEA-TTK)}}{n \cdot M_{NaA}} \quad (2.3)$$

čia $M_n, M_{p(HEA-TTK)}$ ir M_{NaA} – šepetinio anijoninio polimero, TTK grupėmis modifikuoto pHEA ir natrio akrilato molekulinės masės, n – vidutinis GPA fragmentų skaičius, tenkantis polimerinei grandinei.

2.4.4. Statistinių BMA ir GMA kopolimerų teorinės molekulinės masės skaičiavimas

$$M_n^t = \left(\frac{[M_{GMA}]}{[GPA]} \cdot M_{GMA} \cdot F_{GMA} + \frac{[M_{BMA}]}{[GPA]} \cdot M_{BMA} \cdot F_{BMA} \right) \cdot q + M_{GPA} \quad (2.4)$$

čia $[M_{GMA}], [M_{BMA}], [GPA]$ – pradinės GMA, BMA ir GPA koncentracijos, $M_{GMA}, M_{BMA}, M_{GPA}$ – atitinkamų komponentų molekulinės masės, q – bendra išėiga, F_{BMA} ir F_{GMA} – molinės atitinkamų monomerinių grandžių dalys statistiniame BMA ir GMA kopolimere.

2.4.5. Poli(*tret*-butilmetakrilato) polimerizacijos laipsnio skaičiavimas

$$PL_{p(t-BMA)} = \left(\frac{(I_{1,95\div 1,76})}{I_{2,55}} + \frac{(I_{1,55\div 1,35}) \cdot 2}{9 \times I_{2,55}} + \frac{(I_{1,20\div 0,95}) \cdot 2}{3 \times I_{2,55}} \right) / 3 \quad (2.5)$$

čia $I_{1,95\div 1,76}$ – pagrindinės grandinės metileno grupės protonų ties 1,95–1,76 m. d. signalo integralas, $I_{2,55}$ – metileno grupės iš GPA fragmento ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ties 2,55 m. d. signalo integralas, $I_{1,55\div 1,35}$ – metil(*tret*-butil-)grupių protonų ties 1,95–1,76 m. d. signalo integralas, $I_{1,2\div 0,95}$ – metilo grupės protonų ties 1,2–0,95 m. d. signalo integralas, 9, 3 – protonų skaičius metil(*tret*-butil-) ir metilo grupėse.

2.4.6. Statistinių stireno ir VBC kopolimerų teorinės molekulinės masės skaičiavimas

$$M_n^t = \frac{[St]}{[GPA]} \cdot M_{St} \cdot q_{St} + \frac{[VBC]}{[GPA]} \cdot M_{VBC} \cdot q_{VBC} + M_{GPA} \quad (2.6)$$

čia $[St]$, $[VBC]$, $[GPA]$ – pradinės St, VBC ir GPA koncentracijos, mol/l; M_{St} , M_{VBC} , M_{GPA} – atitinkamų komponentų molekulinės masės, q_{St} , q_{VBC} – St ir VBC išeigos.

Stireno ir VBC išeigos skaičiuotos pagal formules:

$$q_{St} = \frac{n_{St}}{n_{St} + n_{VBC}} \cdot q \quad (2.7) \quad q_{VBC} = \frac{n_{VBC}}{n_{St} + n_{VBC}} \cdot q \quad (2.8)$$

čia n_{St} , n_{VBC} – St ir VBC grandžių skaičius kopolimere, q – bendra išeiga.

2.4.7. Statistinių stireno ir VBC kopolimerų, turinčių TTK grupes, teorinės molekulinės masės skaičiavimas

$$M_n^t = M_{n, pol.} + k \cdot n_{VBC} \times 165 - k \cdot n_{VBC} \times 35,5 \quad (2.9)$$

čia $M_{n, pol.}$ – skaitinė kopolimero molekulinė masė, nustatyta MSC metodu, k – modifikuotų TTK grupėmis VBC grandžių dalis, apskaičiuota iš kopolimerų ^1H BMR spektrų (2.12 formulė), n_{VBC} – VBC grandžių skaičius, 165 – GPA1 molekulinė masė, 35,5 – chloro atominė masė.

2.4.8. Statistinių stireno ir VBC kopolimerų sudėties skaičiavimas [18] iš ^1H -BMR spektrų

Stireno grandžių molinė dalis F statistiniame kopolimere apskaičiuojama pagal formulę:

$$F = \frac{I_{7,5\div 6,3} - 2 \cdot I_{4,5}}{5 \cdot \frac{I_{4,5}}{2}} \quad (2.10)$$

čia $I_{7,5\div 6,3}$ – aromatinio žiedo protonų signalo ties 7,5÷6,3 m. d. integralas, $I_{4,5}$ – benzilgrupės metileno protonų signalo ties 4,5 m. d. integralas.

VBC grandžių skaičius kopolimere n_{VBC} apskaičiuojamas pagal formulę [18]:

$$n_{VBC} = \frac{M_{n,pol}}{F \cdot M_{St} + M_{VBC}} \quad (2.11)$$

čia $M_{n,pol}$ – skaitinė kopolimero molekulinė masė, nustatyta MSC metodu, F – stireno grandžių molinė dalis statistiniame kopolimere, M_{St} ir M_{VBC} – stireno ir VBC monomerų molekulinės masės.

2.4.9. Statistinių stireno ir VBC kopolimerų Cl atomų pakeitimo TTK grupėmis laipsnio skaičiavimas [151]

$$k_{mol,\%} = \frac{I_{3,4}}{I_{4,5}} \quad (2.12)$$

čia $I_{3,4}$ – metileno grupės protonų šalia S atomo signalo ties 3,4 m. d. integralas, $I_{4,5}$ – benzilgrupės metileno protonų signalo ties 4,5 m. d. integralas.

2.4.10. Šepetinių kopolimerų p(St-ko-VBC-s-pAR) teorinės molekulinės masės skaičiavimas

$$M_n^t = \left(\frac{[AR]}{[TTK]} \cdot M_{AR} \cdot q + M_{VBC-TTK} \right) \cdot n + M_{p(St-ko-VBC)} \quad (2.13)$$

čia $[AR]$ ir $[TTK]$ – pradiniai AR ir TTK grupių polimere p(St-ko-VBC-TTK) kiekiai, mol; M_{AR} , $M_{VBC-TTK}$, $M_{p(St-VBC)}$ – akrilo rūgšties, vienos GPA modifikuotos VBC grandies (288 g/mol) ir p(St-ko-VBC) (nemodifikuotų GPA fragmentu

grandžių) molekulinės masės, q – AR išeiga, n – vidutinis TTK grupių skaičius, tenkantis polimerinei grandinei.

2.4.11. pAR PL vienoje šoninėje grandinėje skaičiavimas

$$PL = \frac{M_n - M_{p(St-VBC-TTK)}}{n \cdot M_{AR}} \quad (2.14)$$

čia M_n , $M_{p(St-VBC-TTK)}$ ir M_{AR} – šepetinio anijoninio polimero, TTK grupėmis modifikuoto p(St-*ko*-VBC-TTK) ir akrilo rūgšties ($M = 72,1$ g/mol) molekulinės masės, n – vidutinis TTK grupių skaičius, tenkantis polimerinei grandinei.

REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

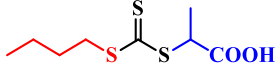
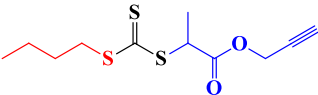
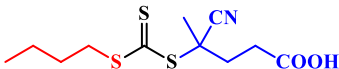
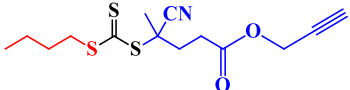
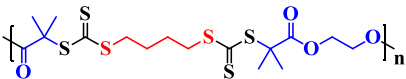
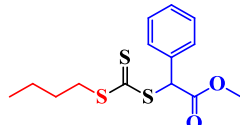
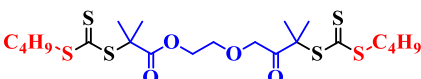
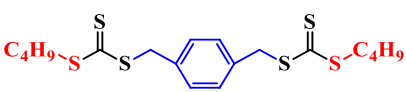
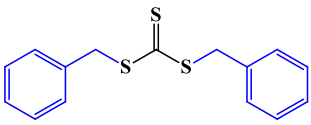
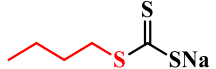
Siekiant susintetinti anijoninius šepetinius kopolimerus, šiame darbe buvo naudoti *skiepijimo nuo* ir *skiepijimo į* metodai, derinant RAFT polimerizaciją, cheminio modifikavimo bei *klik* chemijos metodus. Buvo susintetinti ir tirti skirtingos architektūros (statistiniai, di- ir triblokiniai) bei sudėties (poli(met)akrilato, polistireno) anijoniniai šepetiniai kopolimerai, turintys poli(met)akrilo rūgšties šonines grandines.

Skirtingiems monomerams RAFT metodu polimerizuoti parinkti skirtingi vienfunkciniai (GPA1–GPA4 ir GPA6), difunkciniai (GPA7–GPA9) arba multifunkciniai GPA (GPA5) (3.1 lentelė). Jų tinkamumas tam tikriems monomerams polimerizuoti pateiktas remiantis Z ir R grupių parinkimo gairėmis (1.4 ir 1.5 schemas) bei literatūros duomenimis. Visi GPA (išskyrus GPA9) turi tokią pačią Z grupę (C_4H_9S- , pažymėta raudonai), kuri yra tinkama daugumai monomerų – akrilatams, metakrilatams, stirenui. Skiriasi GPA R grupė (pažymėta mėlynai). Tad GPA efektyvumą ir tinkamumą tam tikriems monomerams polimerizuoti labiausiai lemia būtent ši grupė. Pagal R grupę, akrilatams ir stirenui polimerizuoti tinkamiausi GPA1, GPA4–GPA9, o metakrilatams – GPA3 ir GPA4.

Vienfunkciniai GPA1–GPA4 ir GPA6 naudoti homopolimerams, diblokiniams ir statistiniams kopolimerams sintetinti. Norint atlikti azido-alkino *klik* reakcijas tarp pagrindinės ir šoninių grandinių, šoninės grandinės sintetintos, naudojant GPA2 ir GPA4. Naudojant difunkcinius GPA7–GPA9, dviejų etapų metu susintetinti triblokiniai kopolimerai. Priklausomai nuo to, kaip Z ir R grupės yra išsidėsčiusios GPA, priklauso ir susintetintų kopolimerų struktūra. Naudojant GPA9, susintetinti ABA (pSt-*b*-pVBC-*b*-pSt) tipo triblokiniai, o, naudojant GPA7 ir GPA8, gauti BAB (pVBC-*b*-pSt-*b*-pVBC) tipo triblokiniai kopolimerai. Multisegmenčiai p(mSt) polimerai susintetinti naudojant linijinį multifunkcinį GPA5. GPA10 naudotas pHEA-Br ir p(St-*ko*-VBC) pagrindinėms grandinėms modifikuoti, įvedant TTK grupes.

GPA4, GPA5, GPA7 ir GPA8 buvo susintetinti ir panaudoti RAFT polimerizacijai pirmą kartą.

Darbe naudotų GPA struktūros ir parinkimo gairės

Nr.	GPA struktūra*	Tinkamiausi	Taikyta
GPA1		akrilatams, stirenui, akrilamidams	HEA, AR, St
GPA2		akrilatams, stirenui, akrilamidams	AR (azido-alkino klik reakcijoms)
GPA3		metakrilatams, stirenui, metakrilamidams	<i>tert</i> -BMA, GMA ir BMA
GPA4		metakrilatams, stirenui, metakrilamidams	<i>tert</i> -BMA (azido-alkino klik reakcijoms)
GPA5		akrilatams, stirenui, akrilamidams	St
GPA6		akrilatams, stirenui	St
GPA7		akrilatams, stirenui, akrilamidams	St
GPA8		akrilatams, stirenui, akrilamidams	St, VBC
GPA9		akrilatams, stirenui, akrilamidams	St, VBC
GPA10		TTK grupėms įvesti	AR (pHEA-Br ir pVBC grandims modifikuoti)

* Raudonai pažymėta Z grupė, o mėlynai – R grupė.

3.1. Anijoniniai šepetiniai kopolimerai su poliakrilato pHEA pagrindine grandine

2-hidroksietilakrilatas (HEA) – plačiai naudojamas monomeras hidrofiliniams polimerams sintetinti; pHEA yra biosuderinamas ir gali būti pritaikytas biomedicinoje [224, 225]. Patrauklu tai, kad hidroksigrupę galima lengvai modifikuoti, įvedant įvairias kitas funkcines grupes. Pasitelkiant *klik* ir kitus cheminio modifikavimo metodus, pHEA pagrindu galima susintetinti šepetinius kopolimerus ir biokonjugatus.

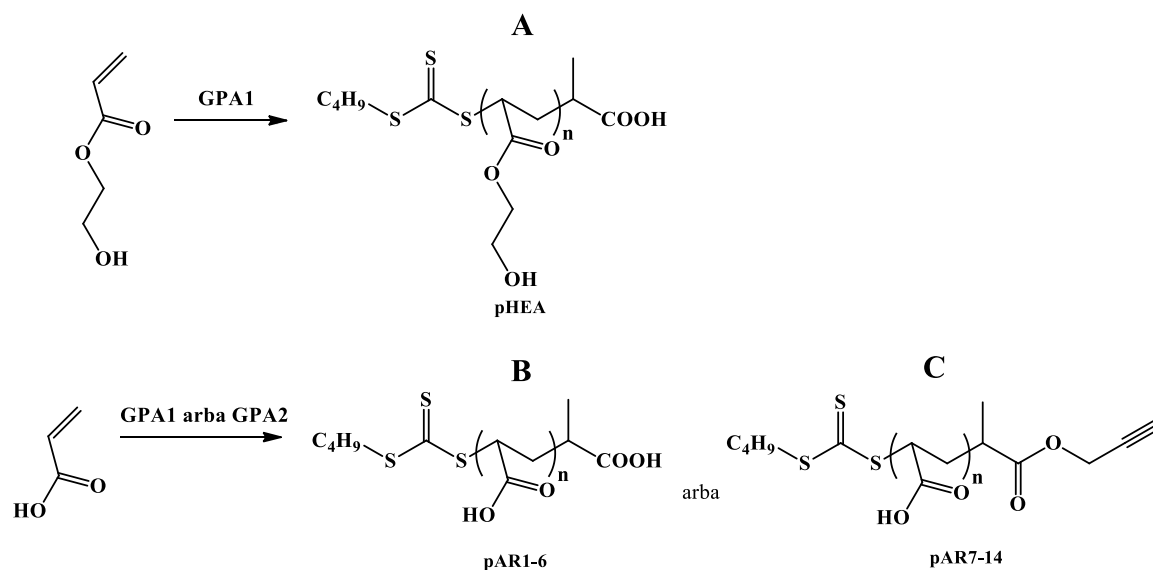
Sintetinant anijoninius šepetinius kopolimerus, naudojant poliakrilato pHEA pagrindinę grandinę, išbandytos dvi strategijos: *skiepijimo į* ir *skiepijimo nuo*. Abiem atvejais vykdyta HEA RAFT polimerizacija, naudojant GPA1, po to pHEA grandinė modifikuota iš pradžių įvedant paslankius Br atomus turinčias funkcines grupes, o po to – azido grupes (*skiepijimui į*) arba tritiokarbonatines (TTK) grupes (*skiepijimui nuo*). *Skiepijimui į* vykdyta AR RAFT polimerizacija, naudojant GPA2. Kiekviena iš šių kryptų detalai aptariama atskirai.

3.1.1. pHEA ir pAR sintezė RAFT metodu

HEA RAFT polimerizacijos kontrolė priklauso ne tik nuo naudojamo GPA, bet daug lemia ir tirpiklis, kadangi HEA linkęs sudaryti vandenilinius ryšius. Yra žinoma [226, 227], kad HEA ar panašių monomerų (pvz., 2-hidroksipropilakrilato) RAFT polimerizacija gerai kontroliuojama DMF, etanolyje ir *tret*-butanolyje. Nors visais atvejais polimerai pasižymėjo siauru molekulinį masių pasiskirstymu (MMP), tačiau polimerizacijos laipsnis (PL) buvo mažesnis kaip 100.

Šiame darbe HEA RAFT polimerizacijai vykdyti buvo naudotas 1,4-dioksanas (DO). Tirta HEA RAFT polimerizacija, naudojant GPA1 (3.1 ir 3.2 lentelės, 3.1 schema, A). Buvo siekta susintetinti pHEA, kurio $PL \geq 100$. Geriausi rezultatai pasiekti, kai pradinis HEA, GPA1 ir iniciatoriaus molinis santykis 200/1/1 ir polimerizacija vykdyta 8 val. Šiuo atveju pHEA PL artimas 100,

dispersiškumo rodiklis \bar{D} apie 1,3 (3.1 lentelė, pHEA1), MSC eliucijos kreivė simetriška ir monomodalinė (3.1 pav., kairėje).



3.1 schema. HEA (A) ir AR (B ir C) RAFT polimerizacija su GPA1 ir GPA2

3.2 lentelė.

GPA1 kontroliuojamos HEA RAFT polimerizacijos sąlygos ir rezultatai.

([HEA] = 2,2 mol/l, DO, 60 °C)

pHEA	[HEA]/[GPA]/[AIBN]	τ , val.	M_n , g/mol	PL	\bar{D}
pHEA1	200/1/1	8	10500	90	1,32
pHEA2	200/2/1	2	6900	55	1,28
pHEA3		4	8700	70	1,37
pHEA4	500/5/1	2	4600	35	1,26
pHEA5		6	8100	65	1,33
pHEA6	1000/10/1	6	4000	30	1,25
pHEA7		24	8600	70	1,50

Tokiomis sąlygomis ir buvo sintetintas pHEA (pHEA1), kuris po to buvo modifikuotas ir naudotas arba kaip azidinta pagrindinė grandinė *klik* reakcijoms vykdyti, arba kaip multiGPA anijoninių šepetinių kopolimerų sintezei.

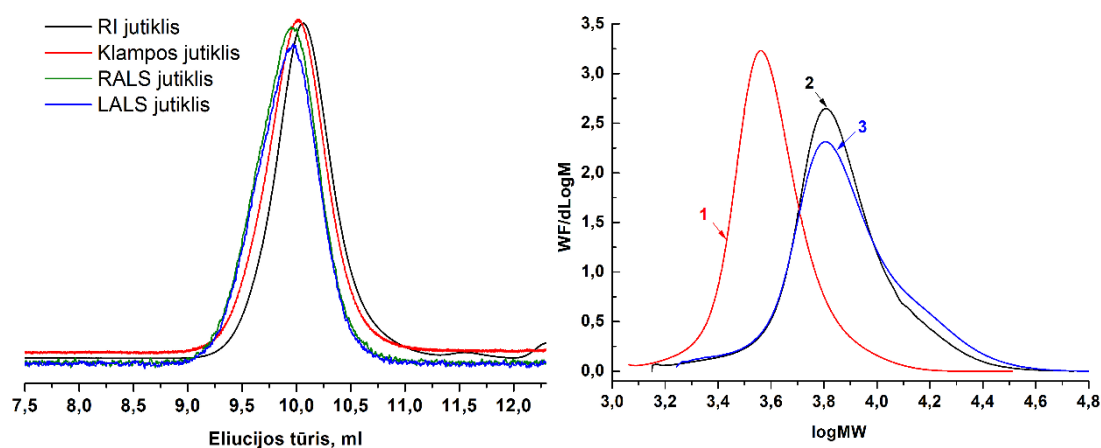
Buvo vykdyta AR RAFT polimerizacija, naudojant GPA1 (3.3 lentelė, pAR1–pAR6, ACVR) ir GPA2 (3.3 lentelė, pAR7–pAR14, AIBN), 3.1 schema, B ir C. Naudojant karboksigrupę turintį GPA1, siauro MMP polimerai susintetinti, esant pradiniam reagentų moliniams santykiams $[AR]/[GPA1]/[ACVR] = 100/1/1$ ir $200/1/1$. Esant didesnei AR koncentracijai ar mažesniai GPA1 kiekiui, gauti netirpūs geliai. Matyt, kai GPA reakcijos mišinyje mažiau, jo neužtenka RAFT polimerizacijai kontroliuoti ir gali vykti įprasta radikalinė AR polimerizacija, nes AR yra itin reaktyvus monomeras.

3.3 lentelė.

GPA1 arba GPA2 kontroliuojamos AR RAFT polimerizacijos sąlygos ir rezultatai ($[AR] = 2,2 \text{ mol/l}$, DO, $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

pAR	$[AR]/[GPA]/[I]$	τ , val.	q, %	M_n^t , g/mol	M_n , g/mol	PL	Đ
pAR1		4	65	6400	6500	67	1,12
pAR2	100/1/1	6	85	8100	7900	82	1,16
pAR3		8	98	9500	9700	101	1,15
pAR4		2	55	10600	10400	108	1,20
pAR5	200/1/1	4	82	15600	15500	160	1,20
pAR6		8	99	16000	20500	160	1,20
pAR7		2	44	3400	3700	50	1,13
pAR8	100/1/1	4	59	4500	6400	85	1,22
pAR9		6	73	5500	6700	90	1,33
pAR10		4	49	3700	5300	70	1,44
pAR11	200/1/1	6	54	4100	4000	50	1,42
pAR12		8	83	6200	7600	100	1,51
pAR13		6	40	3600	11900	160	1,55
pAR14	300/2/1	8	66	5800	18200	250	1,39

AR RAFT polimerizacija, naudojant alkino funkcinę grupę turintį GPA2, buvo vykdyta tomis pačiomis sąlygomis kaip ir GPA1 atveju. Šiuo atveju buvo siekta susintetinti nedidelės molekulinės masės pAR ($M_n \leq 5000$, $PL \leq 50$), kurią būtų galima Cu(I) katalizuojamos azido-alkino *klik* chemijos metodu prijungti prie modifikuotos pHEA grandinės. GPA2 kontroliuojama AR RAFT polimerizacija vyksta greitai, po 2–4 val., priklausomai nuo pradinio reagentų molinio santykio, pasiekta apie 50–60 % išeiga ir apie 4000–6000 g/mol molekulinė masė ($PL 50–80$) (3.3. lentelė, pAR7, pAR8 ir pAR10). Pastebėta, kad, ilgėjant polimerizacijos trukmei, RAFT polimerizacija kontroliuojama prasčiau, MMP kreivės (3.1 pav., dešinėje) tampa asimetrinėmis, todėl didėja pAR dispersiškumo rodiklis. Mažiausiu dispersiškumo rodikliu \bar{M} pasižymėjo pAR, kai pradinis molinis reagentų santykis $[AR]/[GPA2]/[AIBN] = 100/1/1$, o polimerizacijos trukmė iki 4 val.



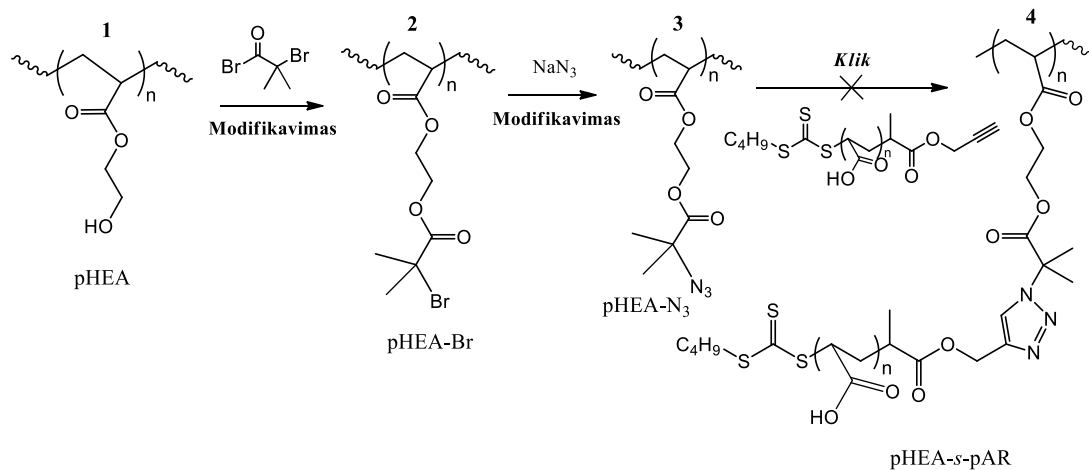
3.1 pav. pHEA1 eliucijos kreivė (signalai normalizuoti, kairėje) ir pAR MMP kreivės (dešinėje): pAR7 (1), pAR8 (2), pAR9 (3)

Azido-alkino *klik* reakcijoms parinkti mažesnio PL polimerai ($PL \leq 5000$, pAR7), nes žinoma, kad didelės molekulinės masės šoninės grandinės sunku prijungti [169].

3.1.2. Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė *skiepijimo į* metodu

Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezės *skiepijimo į* metodu seka pateikta 3.2 schemeje. HEA RAFT polimerizacija (pHEA pagrindinės grandinės sintezė)

buvo vykdyta naudojant GPA1, o akrilo rūgšties RAFT polimerizacija (galinę alkino grupę turinčių šoninių pAR grandinių sintezė) buvo vykdyta naudojant GPA2.

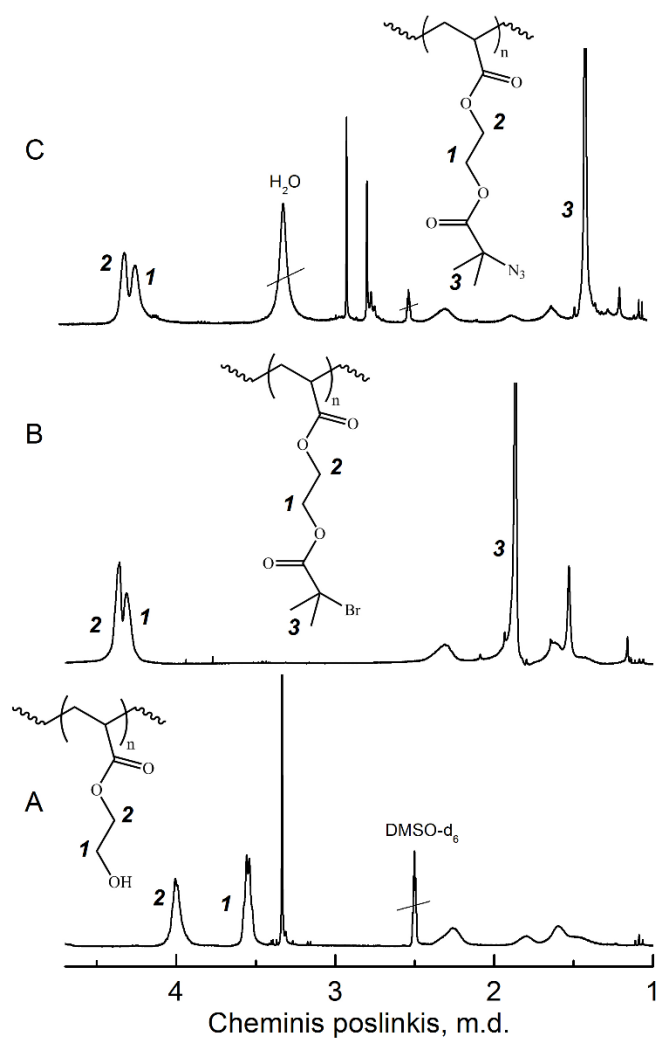


3.2 schema. Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė skiepijimo į metodu

Tam, kad tarp pagrindinės pHEA ir šoninių pAR grandinių būtų galima vykdyti azido-alkino *klik* reakcijas, pHEA hidroksigrupės turi būti pakeistos azidinėmis. Tai buvo atlikta dviem etapais, pirmajame įvedant paslankius bromo atomus turinčias funkcines grupes. Tai, kad modifikavimas pavyko arti 100 %, patvirtino užrašytas ¹H BMR spektras. Tipiniame pHEA spektre (3.2 pav., A) oksimetileno ir hidrosimetileno protonų cheminiai poslinkiai yra atitinkamai ties 4,0 m.d. ir 3,5 m.d. Kai hidroksigrupė pakeičiama grupe, turinčia bromo atomą ir dvi metilgrupes, ¹H BMR spektre išnyksta signalai ties 4,0 m.d. ir 3,5 m.d., nes modifikuotame polimere šių grupių signalai pasislenka į silpnesnio magnetinio lauko pusę (4,3 m.d. ir 4,2 m.d., 3.2 pav., B). Taip pat spektre matyti dviejų metilgrupių ties 1,8 m.d. signalas. Br atomą pakeitus azido grupėmis, oksimetileno grupių protonų signalų padėtis beveik nepasikeičia, tačiau metilgrupių signalai pasislenka į stipresnio magnetinio lauko sritį iki 1,4 m.d. (3.2 pav., C).

Cu(I) katalizuojamos azido-alkino *klik* reakcijos tarp modifikuotos pHEA1-N₃ pagrindinės grandinės ir alkino grupę turinčios pAR vyko sunkiai, ir gauti didesnės molekulinės masės produkto nei pradinių jungiamų polimerų

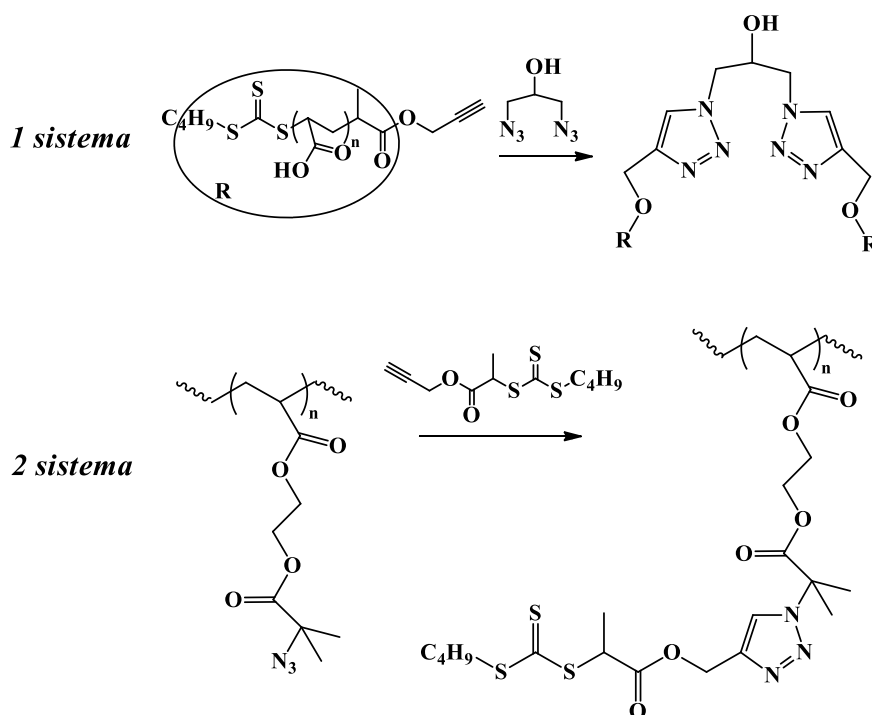
nepavyko. MSC eliucijos kreivėje (nepateikta) buvo stebimi keli persidengiantys signalai, kuriuos galima priskirti pradiniams polimerams. Nežymus RI signalas ties didesnės molekulinės masės vertėmis rodo, kad galimo *klik* produkto kiekis mažas.



3.2 pav. pHEA1 (A), jo brominto (pHEA-Br) (B) ir azidinto (pHEA-N₃) (C) darinių ¹H BMR spektrai

Siekiant išsiaiškinti galimas to priežastis, buvo atliktos kelios modelinės *klik* reakcijos, naudojant mažamolekulius reagentus. Alkino grupę turinti pAR buvo jungta prie mažamolekulio diazido, o prie azidinto pHEA1 buvo jungtas GPA2, turintis galinę alkino grupę (3.3 schema). Išbandytos šios sistemos, keičiant pradinių reagentų santykius, reakcijos temperatūrą ar *klik* reakcijos

trukmę. Šių reakcijų eiga stebėta užrašant reakcijos mišinių MSC chromatogramas ir ^1H BMR spektrus (3.3 pav.).

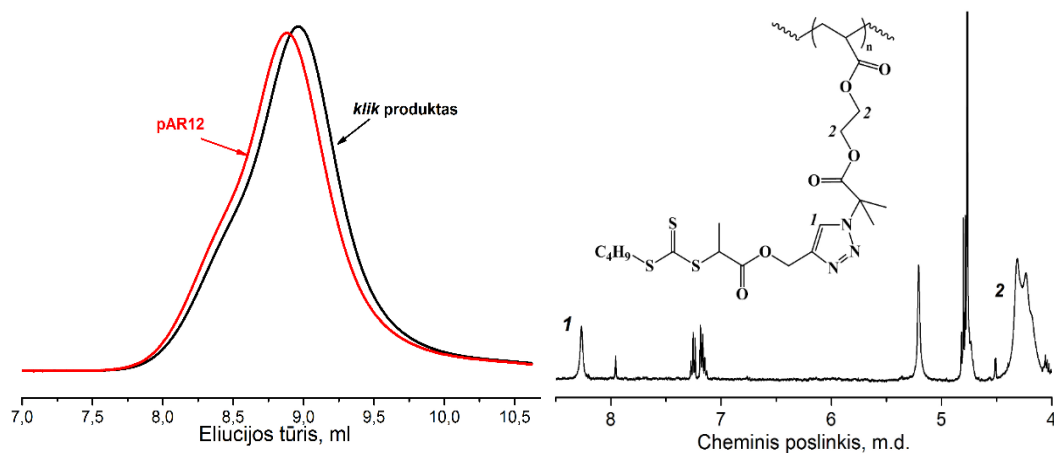


3.3 schema. Modelinės azido-alkino klik reakcijos: 1 sistema: pAR10 jungiama su mažamolekuliu diazidu; 2 sistema: azidintas pHEA1 jungiamas su GPA2

Nustatyta, kad, reaguojant azidintam pHEA ir GPA2, *klik* reakcija vyksta sklandžiau. Iš ^1H BMR spektrų apskaičiuota, kad apytiksliai tik kas trečia grandis turi prijungtą GPA2*. Kai vykdyta alkino grupę turinčios pAR ir mažamolekulio diazido reakcija, tikslinio dvigubai didesnės M_n polimero negauta, net atvirkščiai – molekulinė masė šiek tiek sumažėjo, t.y. vyko šalutinės reakcijos. Tai leidžia spėti, kad *klik* reakcijos vyksmą tarp dviejų polimerinių grandinių labiau limituoja pAR grandinės. Tai gali būti susiję su keleta priežasčių. Pirmiausia, reakcijoje dalyvaujančios pAR molekulinė masė yra gan didelė (M_n 4000–5000 g/mol), todėl grandinės gale esančios alkino grupės koncentracija pAR yra santykinai maža, lyginant su azido grupių koncentracija

* Lyginti ^1H triazolo žiede ties 8,27 m.d. ir 4H pHEA grandinėje ties 4,1–4,4 m.d. integralai (3.3 pav., dešinėje).

azidinto pHEA1 grandinėje (apie 90 azido grupių). Be to, dėl didelės molekulinės masės sukuriama didesni erdviniai trukdžiai ties azido grupėmis, kai šalia jau yra prijungtų pAR grandinių.



3.3 pav. pAR12 ir 1 modelinės sistemos klik reakcijos produkto MSC kreivės (kairėje); 2 modelinės sistemos reakcijos mišinio ¹H BMR spektro fragmentas (dešinėje)

Antra, pAR karboksigrupės yra linkusios kompleksuoti Cu(I) jonus (jei sistemoje yra nors kiek vandens), o tai gali mažinti katalizinės *klik* sistemos efektyvumą ar net ją suardyti. Taip pat negalima atmesti galimybės, kad *klik* reakcijos sunkiau vyksta ir dėl to, kad azido grupės yra apsuptos dviejų metilgrupių, kurios taip pat gali sukurti erdvinis trukdžius.

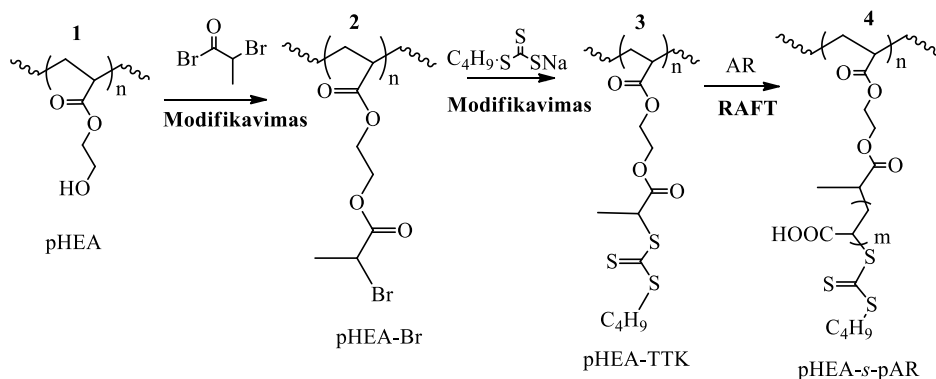
Yra aprašyta [207], kad azido-alkino *klik* reakcija buvo atlikta tarp azido grupės turinčios pagrindinės grandinės ir šoninių alkino grupę turinčių poli(propilakrilo rūgšties) (pPAR) grandinių, ir buvo susidurta su panašiomis problemomis. Prijungiant mažos molekulinės masės pPAR (M_n 3600 g/mol), pasiektas didesnis prijungimo tankis, o, jungiant didelės molekulinės masės pPAR (M_n apie 19000 g/mol), prijungtos vos kelios grandinės.

Atsižvelgiant į sunkumus, iškilusius vykdant Cu(I) katalizuojamą azido-alkino *klik* reakciją tarp pagrindinės azidintos pHEA grandinės ir šoninių pAR grandinių, bei neaiškias to priežastis, nuspręsta šios krypties netęsti.

3.1.3. Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė *skiepijimo nuo* metodu

Pasirinkta kita šepetinių kopolimerų sintezės strategija – *skiepijimas nuo*. Nuspręsta toje pačioje brominto pHEA1 platformoje esantį Br pakeisti tritiokarbonato (TTK) grupėmis, tokiu būdu gaunant polimerinį multiGPA, tinkamą AR RAFT polimerizacijai kontroliuoti ir, tuo pačiu metu, prijungti pAR prie pHEA1. Br pakeitimo S_N2 reakcija buvo vykdoma įvairiuose tirpikliuose (DMF, acetone, dichlormetane) ir naudojant keletą bazių (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ir NaH) 20–50 °C temperatūroje. Deja, beveik visais atvejais gautas netirpus produktas; tai rodo, kad vyko šalutinės tinklinimo reakcijos. Yra žinoma, kad tokio tipo S_N2 reakcijos dėl tretinės anglies pakaitų erdvinio trukdžio net tarp mažamolekulių junginių vyksta sunkiai, gaunama labai maža tikslinio produkto išeiga [228]. Tiesa, mažamolekuliai GPA su tretinės anglies atomu visgi buvo susintetinti [50, 229], todėl sudėtingą TTK grupių prijungimą prie bromintos pHEA1 grandinės galima sieti ir su papildomais erdviniais trukdžiais tarp šalia esančių Br grupių.

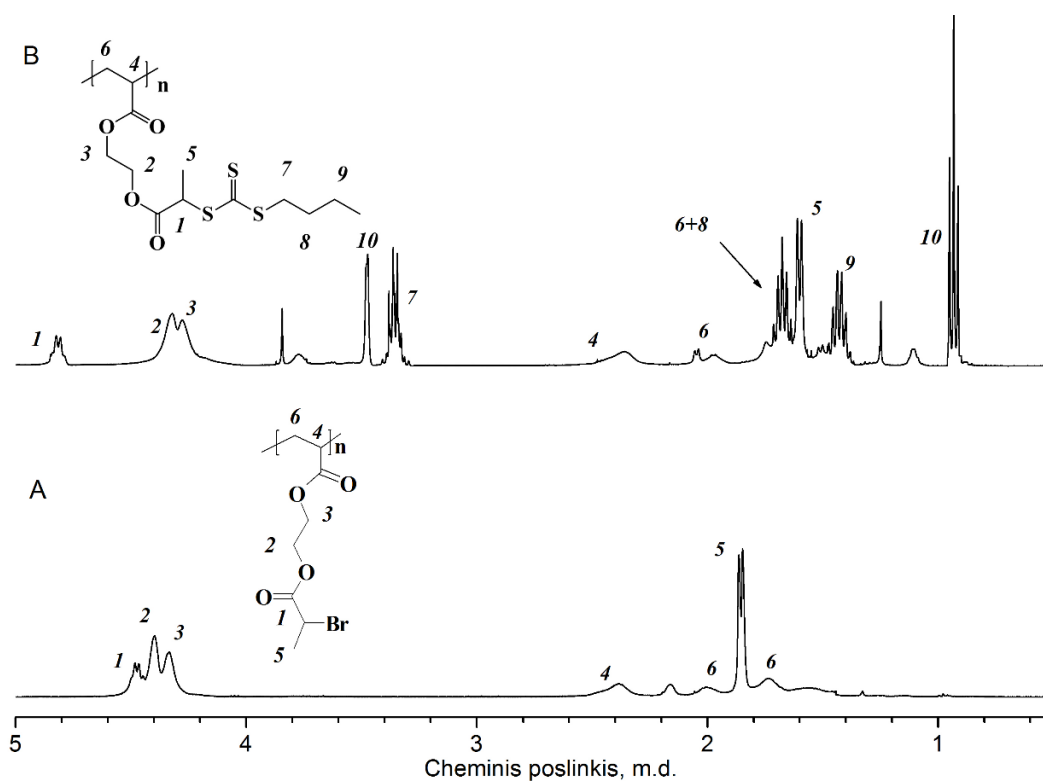
Siekiant į pHEA1 pagrindinę grandinę įvesti paslankų Br atomą, nuspręsta naudoti kitą brominimo agentą – 2-bromopropanoilbromidą. Šis metodas pasirodė sėkmingesnis, nes pHEA1 hidroksigrupės buvo modifikuotos 100 %. Br pakeitimas TTK grupėmis šiuo atveju irgi vyko sklandžiai, pakeitimo laipsnis siekė apie 90 mol %. AR RAFT polimerizacija buvo vykdyta naudojant būtent tokiu metodu gautą polimerinį multiGPA (3.4 schema).



3.4 schema. Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė RAFT *skiepijimo nuo* metodu

Beje, savo struktūra prijungtas prie pHEA GPA fragmentas artimas GPA1 struktūrai. Nustatyta, kad GPA1 gerai kontroliavo AR RAFT polimerizaciją (3.1 schema, 3.3 lentelė).

Sėkmingas pHEA1 modifikavimas paslankių bromo atomų turinčiomis grupėmis ir Br pakeitimas TTK grupėmis patvirtintas užrašius ^1H BMR spektrus (3.4 pav.). Brominto pHEA1 (pHEA1-Br) ^1H BMR spektre (3.4 pav., A) matyti būdingi oksimetileno grupių protonų cheminiai poslinkiai ties 4,2 m.d. ir 4,3 m.d. Itin ryškus dupletas ties 1,82 m.d. priklauso bromopropanoilfragmento metilgrupės protonams.



3.4 pav. pHEA1-Br (A) ir pHEA1-TTK (B) ^1H BMR spektrai

Br pakeitimas TTK grupėmis buvo vykdytas *in situ* reakcijos mišinyje. Buvo susintetintas natrio butilkarbontrioatas ir, neišskiriant produkto, į reakcijos terpę atšaldžius pamažu sulašintas brominto pHEA1 tirpalas DMF. Iš ^1H BMR spektrų matyti (3.4 pav.), kad metilgrupės, esančios šalia Br atomo bromintame pHEA1, protonų signalas ties 1,82 m.d. visiškai išnyksta, o metilgrupės, esančios šalia S atomo TTK grupėmis modifikuotame pHEA1-TTK, protonų signalas atsiranda ties 1,6 m.d. Be to, spektre aiškiai matyti

prijungto GPA fragmento protonų cheminiai poslinkiai ties 0,9 m.d., 1,43 m.d., 1,68 m.d. ir 3,36 m.d.

MSC metodu nustatyta pHEA1-TTK molekulinė masė yra 28500 g/mol (M_n 23200), \bar{D} 1,24. Šio polimero eliucijos kreivėje RI ir UV (bangos ilgis ties 310 nm, GPA C=S ryšio sugertis [224]) jutiklių signalų smailės sutampa, o tai rodo, kad TTK grupės buvo kiekybiškai prijungtos prie pHEA1 grandinių.

Tiesa, nedidelis platus signalas ties 1,12 m.d. gali būti priskirtas metilgrupėms, esančioms šalia C-C [230] o ne C-S ryšio; tai rodo, kad nedidelė dalis grandinių yra nepilnai modifikuotos TTK grupėmis, o sutinkintos dėl galimų šalutinių reakcijų tarp brominto pHEA1 ir TTK. Tam įtakos galėjo turėti tai, kad natrio butilkarbontrioatas buvo ruoštas *in situ*, jo neišskiriant. Vėliau, atliekant panašaus tipo brominto pHEA modifikavimą, šis GPA išskirtas iš reakcijos mišinio ir pagrindinės grandinės modifikavimo metu buvo dėtas atskirai.

Kadangi TTK grupėmis modifikuotas pHEA1 tirpus organiniuose tirpikliuose (THF, DMSO, acetone), o MSC eliucijos kreivės yra monomodalinės, galima laikyti, kad šalutinių reakcijų įtaka galutinio produkto molekuliniam rodikliams yra nežymi.

AR RAFT polimerizacijos, naudojant TTK grupėmis modifikuotą pHEA1, sąlygos ir rezultatai pateikti 3.4 lentelėje. RAFT polimerizacija vykdyta, esant skirtingiems pradiniais monomero, TTK grupių ir iniciatoriaus moliniams santykiams. Siekta susintetinti anijoninius šepetinius kopolimerus, turinčius įvairaus ilgio šonines pAR grandines.

Siauriausio MMP šepetiniai kopolimerai susintetinti, kai [TTK]/[ACVR] molinis santykis 5/1 (\bar{D} 1,18), tačiau tokiu atveju buvo prijungtos vos 3–5 AR grandys. Kai polimerizacijos mišinyje yra TTK grupių perteklius iniciatoriaus atžvilgiu ([TTK]/[ACVR] = 5/1 ar 10/1), RAFT polimerizacijos greitis ženkliai sumažėja (beje, panašus efektas buvo stebėtas ir vykdant GPA1 kontroliuojamą AR polimerizaciją), kai kuriais atvejais vyksta tinklinimo reakcijos. Akivaizdu, kad AR RAFT polimerizacija, naudojant polimerinį multiGPA (TTK grupėmis modifikuotą pHEA1), yra komplikauta, jos kontrolė sudėtingesnė. Aktyvios

TTK grupės polimerizacijos metu yra augančios pAR grandinės gale, aktyvūs centrai arti vienas kito (3.4 schema), todėl padidėja aktyvių radikalinių centrų tarp- ir vidumolekulinių sąveikų ir šalutinių reakcijų tikimybė [224, 231].

Nustatyta, kad aktyvesnių monomerų (pvz., stireno, (met)akrilatų) RAFT polimerizaciją lėtina ditiobenzoatai [232]. Be to, yra žinoma, kad didelis tritiokarbonatinio GPA perteklius gali lėtinti akrilatų RAFT polimerizaciją [233].

3.4 lentelė.

AR RAFT polimerizacijos su pHEA1-TTK sąlygos ir rezultatai ([AR] = 20 masės %, DO, 60 °C)

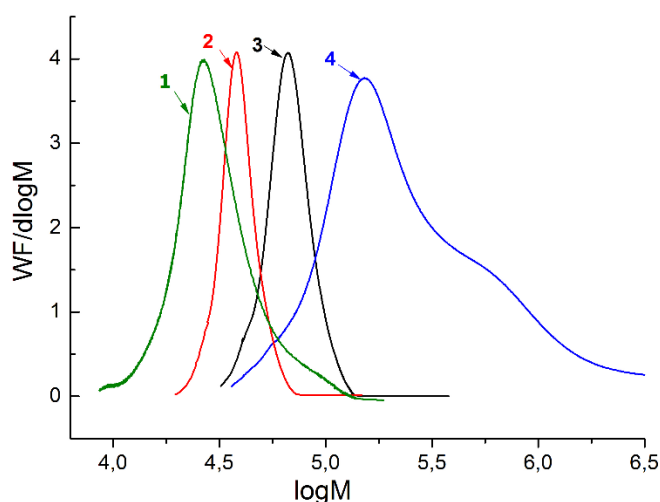
pHEA1- <i>s</i> -pAR	[AR]/ [TTK] /[ACVR]	τ , val.	q , %	M_n^t , g/mol	M_n , g/mol	PL p_{AR}	\bar{D}
(pHEA1- <i>s</i> -pAR)1		1	56	79500	32000	0,8	1,32
(pHEA1- <i>s</i> -pAR)2	25/2/1	1,5	69	91700	47000	2,8	1,36
(pHEA1- <i>s</i> -pAR)3		2	86	10800	65600	5,4	1,25
(pHEA1- <i>s</i> -pAR)4	50/2/1	0,5	64	147000	174000	20	1,23
(pHEA1- <i>s</i> -pAR)5		1	89	194000	223000	26	1,29
(pHEA1- <i>s</i> -pAR)6	200/5/1	1,5	23	96100	47800	2,9	1,18
(pHEA1- <i>s</i> -pAR)7		2	27	108000	62000	4,9	1,18
(pHEA1- <i>s</i> -pAR)8	200/10/1*	1,5	8	38900	39400	1,8	1,29
(pHEA1- <i>s</i> -pAR)9		2	33	76500	206000	24	1,71

* Polimerizacija vykdyta DMSO.

Paprastai naudojamas GPA ir iniciatoriaus molinis santykis yra 5/1 ar didesnis [8]. Dažnai klaidingai manoma, kad gerai RAFT polimerizacijos kontrolei pasiekti būtinas didelis molinis GPA/I santykis. Siauro MMP polimerus galima susintetinti ir esant nedideliame moliniame GPA/I santykiui, jei reakcijos trukmė neilga (didelis polimerizacijos greitis) [57]. Būtent pastaroji strategija ir pasirinkta, sintetinant anijoninius šepetinius kopolimerus su ilgesnėmis šoninėmis pAR grandinėmis.

Kai $[TTK]/[ACVR]$ santykis siekia 2/1 ir 5/1, susintetinti siauro monomodalinio MMP (Đ 1,2–1,3) anijoniniai šepetiniai kopolimerai, pasiekiant gilią AR konversiją (3.5 pav., 1–3 kreivės). Tiesa, teoriškai apskaičiuotos ir praktiškai nustatytos kopolimerų molekulinės masės skyrėsi (3.4 lentelė). Tikėtina, kad polimerizacijos metu susidarė ir mažesnės molekulinės masės linijinė pAR, kuri buvo pašalinta, gryninant šepetinį kopolimerą.

Ilgiausios pAR grandinės susintetintos, kai TTK grupių ir ACVR molinis santykis buvo 2/1 ((pHEA1-*s*-pAR)₄ ir (pHEA1-*s*-pAR)₅), polimerizaciją vykdant 0,5–1 val. Kai $[TTK]/[ACVR] = 10/1$, susintetintiems šepetiniams kopolimerams būdingas platus bimodalinis MMP (3.5 pav., 4 kreivė).

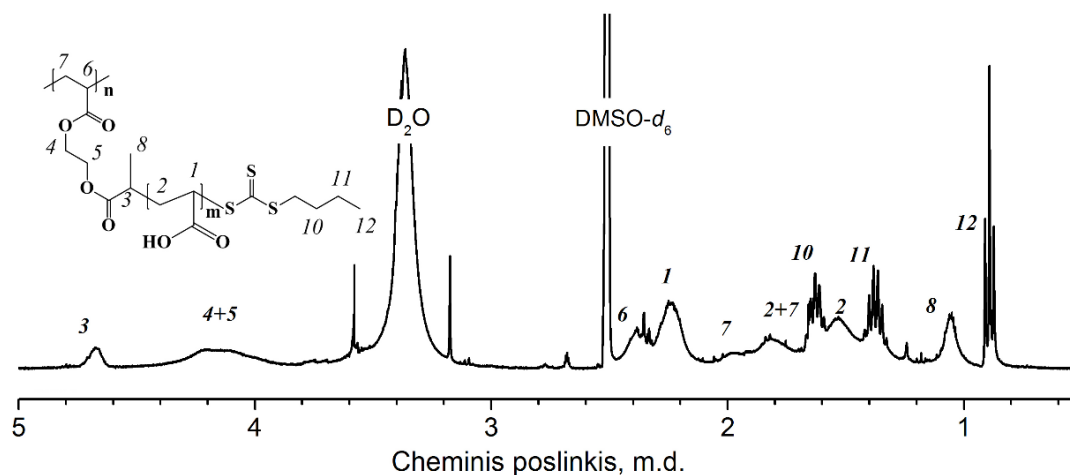


3.5 pav. Anijoninių šepetinių kopolimerų (pHEA1-*s*-pAR)₈ (1), (pHEA1-*s*-pAR)₂ (2), (pHEA1-*s*-pAR)₃ (3) ir (pHEA1-*s*-pAR)₉ (4) MMP kreivės

MMP kreivėje matyti didelės molekulinės masės frakcija, kuri galėjo susidaryti, susijungus dviems makroradikalams. Matyt, šiuo atveju pasireiškia anksčiau aptarta tarpmolekulinė sąveika tarp dviejų šepetinių polimerų.

Tipinis anijoninio šepetinio kopolimero ¹H BMR spektras pateiktas 3.6 pav. Dėl nedidelio pAR grandžių kiekio (PL apie 5) spektre aiškiai matyti ir GPA fragmento signalai. Tai, kad prie pagrindinės grandinės yra prijungtos pAR grandinės, rodo metilo bei metino grupių protonų cheminių poslinkių skirtumai pHEA1-TTK ir (pHEA1-*s*-pAR)₁. Lyginant su TTK grupėmis modifikuoto

pHEA1 spektru (3.4 pav., B), šių grupių protonų signalai šepetiniame kopolimere pasislinkę į stipresnio magnetinio lauko pusę (atitinkamai iš 4,84 m.d. į 4,75 m.d. ir iš 1,57 m.d. į 1,12 m.d.).



3.6 pav. Šepetinio kopolimero (pHEA1-s-pAR)1 ^1H BMR spektras

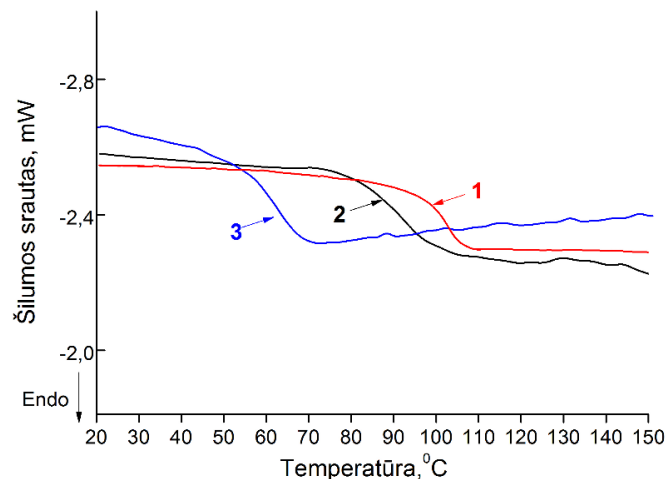
Apibendrinant anijoninių šepetinių kopolimerų su poliakrilato pagrindine grandine sintezės rezultatus galima teigti, kad tinkamesnis anijoniniams šepetiniams kopolimerams sintetinti yra RAFT *skiepijimo nuo* metodas, kai pagrindinė pHEA grandinė modifikuojama, įvedant TTK grupes ir vykdoma AR polimerizacija. Nustatyta, kad bromintos poliakrilato grandinės modifikavimas TTK grupėmis vyko lengviau, kai brominimui buvo naudotas 2-bromopropanoilbromidas; šiuo atveju pasiektas 90 % Br pakeitimo TTK grupėmis laipsnis. RAFT *skiepijimo nuo* metodu susintetinti tankūs siauro molekulių masių pasiskirstymo (\bar{M}_n 1,2–1,4) anijoniniai šepetiniai kopolimerai, turintys trumpas (PL apie 5) ir vidutinio ilgio (PL apie 25) pAR grandines.

Anijoninių šepetinių polimerų sintezė, vykdoma *klik* reakcija (*skiepijimo į* metodu), naudojant azido grupėmis modifikuotą poliakrilato grandinę ir galinę alkino grupę turinčią pAR, vyko sunkiai. Didelės molekulinės masės šepetiniai kopolimerai nesusidarė. Nustatyta, kad *klik* reakcijos vyksmą tarp dviejų polimerinių grandinių galimai limituoja sunkiai prieinama pAR alkino grupė.

3.1.4. Anijoninių šepetinių kopolimerų savybės

3.1.4.1. Terminis stabilumas ir agregatiniai virsmai

Anijoninių šepetinių kopolimerų su poliakrilato pagrindine grandine terminis stabilumas ir agregatiniai virsmai, nustatyti TGA ir DSK metodais, lyginti su analogiškėmis linijinės struktūros pAR5 (M_n 15500, PL apie 160) savybėmis (3.7 ir 3.8 pav.). Linijinio polimero pAR stiklėjimo temperatūra (T_s) lygi 102 °C (3.7 pav., 1 kreivė) ir gerai koreliuoja su publikuotomis vertėmis [234]. Šepetinių kopolimerų T_s priklauso nuo pAR šoninių grandinių ilgio. Trumpesnių šoninių pAR grandinių šepetinio kopolimero stiklėjimo temperatūra lygi 90 °C (3.7 pav., 2 kreivė), o ilgesnių ji žemesnė – 63 °C (3.7 pav., 3 kreivė).

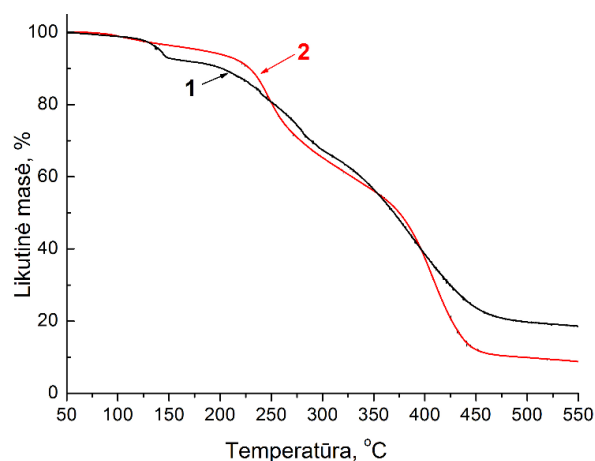


3.7 pav. Linijinio polimero pAR5 (1) ir šepetinių kopolimerų (pHEA1-s-pAR)3 (2) ir (pHEA1-s-pAR)5 (3) DSK termogramos

Šepetinių polimerų DSK tyrimų literatūriniai duomenys nevienareikšmiški. Vienose publikacijose teigiama, kad nėra esminio skirtumo tarp šepetinių polimerų ir linijinių jų analogų [25], kitose – priešingai – nurodoma, kad žvaigždinių ar šepetinių polimerų T_s yra žemesnė nei jų linijinių analogų [235, 236]. Akivaizdu, kad šepetinės struktūros kopolimerų pHEA1-s-pAR stiklėjimo temperatūra skiriasi nuo linijinės pAR5. Tai lemia skirtingas linijinės pAR ir šepetinio kopolimero šoninių pAR grandinių segmentų persitvarkymas

kaitinimo ar aušinimo metu. Tikėtina, kad didelę įtaką čia turi ir maža šoninių pAR grandinių molekulinė masė.

TGA analizė parodė, kad tiek šepetinio kopolimero, tiek linijinės pAR terminis stabilumas labai panašus (3.8 pav.). Pirmasis masės sumažėjimas stebimas 100–150 °C temperatūros intervale, prarandant iki 10 % linijinės pAR ir iki 5 % šepetinio kopolimero pradinės masės. Šiame etape išgaruoja vanduo, kiti likę tirpikliai. Daugiau jų nustatyta linijinėje pAR, kas rodo, kad šepetiniai kopolimerai pHEA-*s*-pAR yra hidrofobiškesni ir mažiau linkę absorbuoti vandenį.



3.8 pav. Linijinės pAR5 (1) ir šepetinio kopolimero (pHEA1-*s*-pAR)5 (2) TGA kreivės

Kitas masės sumažėjimas fiksuojamas 230–280 °C temperatūros intervale ir yra susijęs su pAR grandinės karboksigrupių dehidratacija, susidarant šešianariam cikliniam anhidridui [237], bei galinių TTK grupių atskilimu [238, 239]. Prarandama apie 25 % šepetinio kopolimero masės ir apie 12 % linijinės pAR masės. Trečiasis etapas 380–410 °C temperatūros intervale siejamas tiek su pagrindinės pHEA grandinės skilimu (šepetinių kopolimerų), tiek su pAR grandinės destrukcija bei tolimesne ciklizacija. Šiame etape prarandama didžiausia masės dalis (30 % linijinės pAR ir 40 % šepetinio kopolimero).

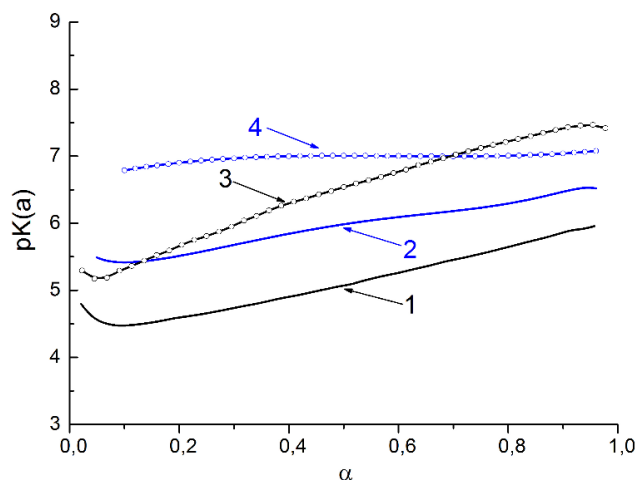
3.1.4.2. Tirpalų savybės

Linijinės struktūros pAR priskiriama silpniems polielektrolitams [240]. Silpnų polielektrolitų jonizacijos laipsnis, o kartu ir konformacinis virsmas iš kompaktiškos globulės į lazdelės formą, priklauso nuo neutralizacijos laipsnio α , kuris savo ruožtu yra priklausomas nuo tirpalo pH vertės. Iki šiol manyta, kad šis konformacinis virsmas pAR ir analogiškiems polimerams nepriklauso nuo pAR polimerizacijos laipsnio. Neseniai nustatyta, kad šiuo konformaciniu virsmu pasižymi tik didelės molekulinės masės (16500 g/mol, PL apie 170) linijinės pAR [240].

Linijinės pAR5 (M_n 15500, PL apie 160) ir šepetinio kopolimero (pHEA1-*s*-pAR)5 (pAR PL 26) jonizacija palyginta, atliekant potenciometrinį praskiestų šių polimerų tirpalų titravimą 0,2 M NaOH tirpalu. Iš tyrimo duomenų apskaičiuotos $pK(\alpha)$ (rūgšties disociacijos konstantos) vertės. 3.9 pav. pateiktos linijinės pAR5 bei šepetinio kopolimero (pHEA1-*s*-pAR)5 $pK(\alpha)$ priklausomybės nuo neutralizacijos laipsnio α tiek vandeniniame, tiek 0,1 M NaCl tirpale. Kaip matyti, šios priklausomybės pAR ir (pHEA1-*s*-pAR)5 skiriasi.

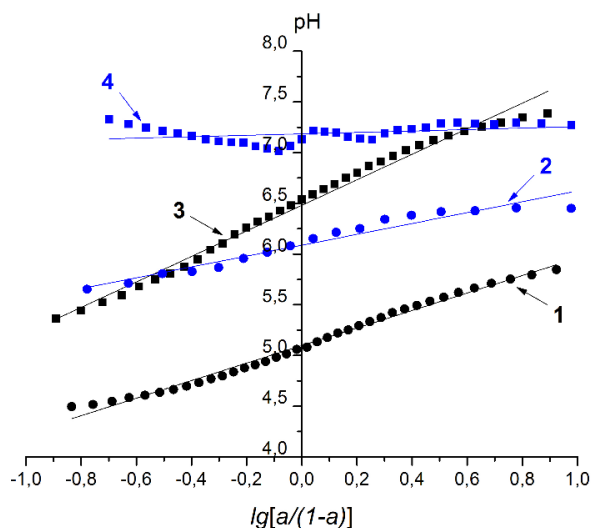
Neutralizacijos metu dėl didėjančio krūvio tankio polimero rūgštinės savybės silpnėja; tai trukdo jonizuotis šalia esančioms karboksigrupėms, todėl polimero $pK(\alpha)$ vertė didėja. Dėl didelio karboksigrupių tankio bei mažesnio šoninių pAR grandinių judrumo, šepetinio kopolimero jonizacija dar sunkesnė. Net esant nedideliame neutralizacijos laipsniui, šepetinio kopolimero (pHEA1-*s*-pAR)5 kreivės (3.9 pav., 4 kreivė) nuolinkio kampas labai mažas, o tai rodo, jog karboksigrupių jonizacija šepetiniame kopolimere yra minimali. Šepetinio kopolimero $pK(\alpha)$ - α priklausomybė (4 kreivė) labiau panaši į, pvz., poli(glutamo rūgšties) potenciometrinio titravimo kreivę nei linijinio polimero pAR [241]. Padidinus tirpalo joninę jėgą (pridėjus 0,1 M NaCl), polimero makromolekulėje šalia esantys krūviai iš dalies ekranuojami, todėl jonizacija vyksta lengviau. Akivaizdu, kad šepetinis kopolimeras (pHEA1-*s*-pAR)5 tiek vandenyje, tiek 0,1 M NaCl tirpale pasižymi silpnesnėmis rūgštinėmis savybėmis nei linijinė pAR. Iš linijinio polimero pAR5 bei šepetinio kopolimero (pHEA1-*s*-pAR)5 tirpalų

potenciometrinio titravimo duomenų, pateiktų *Henderson ir Hasselbalch* lygties koordinatėse (3.10 pav.), nustatytos šių polimerų pK_{α} vertės.



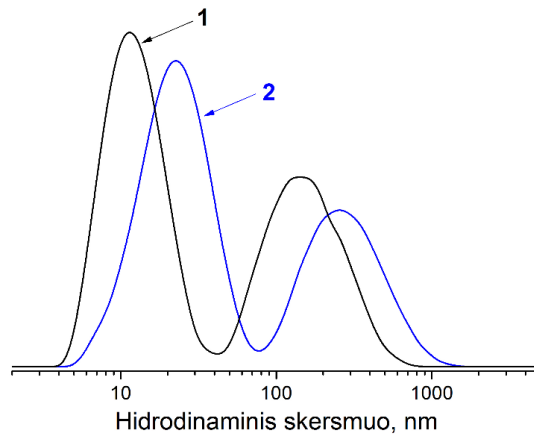
3.9 pav. Linijinio polimero pAR5 (1, 3) ir šepetinio kopolimero (pHEA1-s-pAR)5 (2, 4) $pK(\alpha)$ priklausomybė nuo neutralizacijos laipsnio (α) vandenyje (-○- ir —) ir 0,1 M NaCl tirpale (-○- ir —)

Vandenyje pAR $pK_{\alpha}=6,48$, o (pHEA1-s-pAR)5 $pK_{\alpha}=7,20$. 0,1 M NaCl tirpale šių polimerų pK_{α} vertės sumažėja atitinkamai iki 5,10 ir 6,19.



3.10 pav. Linijinio polimero pAR5 (1, 3) ir šepetinio kopolimero (pHEA1-s-pAR)5 (2, 4) tirpalų vandenyje (■ ir ■) ir 0,1 M NaCl tirpale (● ir ●) potenciometrinio titravimo kreivės *Henderson ir Hasselbalch* lygties koordinatėse

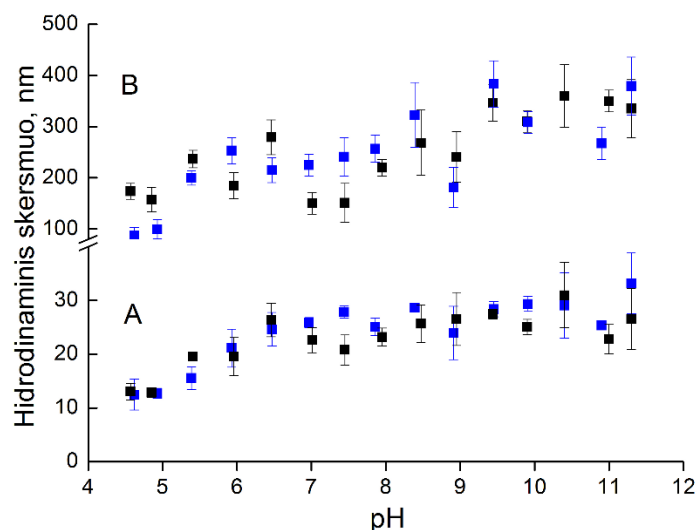
DLS potenciometrinio titravimo metodu buvo tirta šepetinio kopolimero (pHEA1-*s*-pAR)5 dalelių (makromolekulių ar jų agregatų) hidrodinaminio skersmens (D_h) praskiestuose vandeniniuose tirpaluose priklausomybė nuo pH ir tirpalo koncentracijos (3.11, 3.12 pav.). Visais atvejais dalelių hidrodinaminių skersmenų pasiskirstymas (pagal intensyvumą) buvo bimodalinis.



3.11 pav. Šepetinio kopolimero (pHEA1-*s*-pAR)5 dalelių hidrodinaminių skersmenų pasiskirstymas rūgštiniame (pH 4,6) (1) ir šarminiame (pH 9,9) (2) vandeniniuose tirpaluose

Dalelės, kurių skersmuo apie 13–25 nm, gali būti priskirtos individualioms makromolekulėms, kadangi panašūs rezultatai gauti ir MSC metodu (D^{MSC}_h 16–20 nm). 100–300 nm skersmens dariniai, tikėtina, yra arba makromolekulių agregatai, arba didelės makromolekulės, susidariusios tarp šepetinių kopolimerų vykstant susiuvimo reakcijoms; tokių darinių yra nedaug (D_h pasiskirstymas pagal tūrį rodo, kad jų dalis yra iki 0,5 %). Silpnai rūgščiame tirpale (pH 4,6) tiek individualių makromolekulių, tiek didesnių darinių skersmuo mažesnis negu šarminiame tirpale (pH 9,9) (3.11 pav.). Rūgštinėje terpėje šoninės pAR grandinės yra protonizuotoje formoje, atostūmio jėgos tarp funkcinių grupių minimalios, todėl makromolekulės įgyja kompaktišką globulės formą. Tirpalą pašarminus iki pH 9,9, pAR grandinės deprotonuojamos (jonizuojasi) ir įgauna neigiamą krūvį. Dėl atostūmio jėgų tarp vienas kitą krūvių makromolekulės labiau „išsivynioja“ ir savo konformacija primena lazdelės formą (angl. *rod*

conformation). Yra žinoma, kad didelės molekulinės masės linijinės pAR konformacinis virsmas *globulė-lazdelė* vyksta rūgštinėje terpėje (pH apie 5) [240]. Toks pat elgesys, nors pAR grandinių PL buvo nedidelis, buvo stebėtas ir šio tyrimo metu: konformacinis šepetinio kopolimero (pHEA1-*s*-pAR)₅ virsmas *globulė-lazdelė* vyko, kai pH didėjo nuo 4,6 iki 6,5. Tuo metu šepetinio polimero skersmuo padidėjo nuo 13 nm iki 22–25 nm (3.12 pav., A). Toliau didinant tirpalo pH iki 11, dalelių dydis praktiškai nebekinta. Tiesa, esant tirpalo pH vertei 11, dalelių hidrodinaminis skersmuo šiek tiek sumažėja. Itin šarminėje terpėje natrio jonai ekranuoja pAR grandinės karboksigrupes, atostūmio jėgos tarp neutralizuotų krūvių sumažėja ir makromolekulė vėl gali labiau kompaktizuotis.



3.12 pav. Šepetinio kopolimero (pHEA1-*s*-pAR)₅ dalelių (A) ir agregatų (B) hidrodinaminio skersmens priklausomybė nuo tirpalo pH. Pradinė tirpalo koncentracija 0,02 % (■) ir 0,04 % (■). Standartinis nuokrypis nustatytas iš 3 matavimų

Yra žinoma, kad konformacinis virsmas *globulė-lazdelė* būdingas mažo tankio šepetiniams polimerams, o didelio tankio šepetinių polimerų makromolekulės išlieka lazdelės formos plačiame pH intervale [208]. Tikėtina, kad šepetinio kopolimero (pHEA1-*s*-pAR)₅ hidrodinaminio skersmens padidėjimas, jį neutralizuojant, yra susijęs su šoninių grandinių ilgiu. Kol jos yra

nejonizuotos (rūgštinėje terpėje), gana trumpos pAR grandinės (PL apie 26) gali susisukti (kompaktizuotis) net esant dideliam jų tankiui, todėl šepetinis kopolimeras panašus į globulę, jo matmenys maži. Tiek 0,02 %, tiek 0,04 % koncentracijos tirpaluose stebima panaši šepetinio kopolimero (pHEA1-*s*-pAR)₅ dalelių dydžio priklausomybė nuo pH.

Apibendrinant anijoninių šepetinių kopolimerų su poliakrilato pagrindine grandine tyrimo rezultatus galima konstatuoti, kad šių kopolimerų terminis stabilumas panašus, o stiklėjimo temperatūra žemesnė negu linijinio polimero pAR. Anijoniniai šepetiniai kopolimerai pasižymi silpnesnėmis rūgštinėmis savybėmis negu linijinė pAR. Šių kopolimerų matmenys priklauso nuo pH: pH didėjant nuo 4,6 iki 6,5 dėl konformacinio virsmo *globulė-lazdelė* makromolekulių hidrodinaminis skersmuo didėja. Tirpalo koncentracijos įtaka (0,02–0,04 % srityje) kopolimero matmenims minimali.

3.2. Anijoniniai šepetiniai kopolimerai su polimetakrilato p(GMA-*st*-BMA) pagrindine grandine

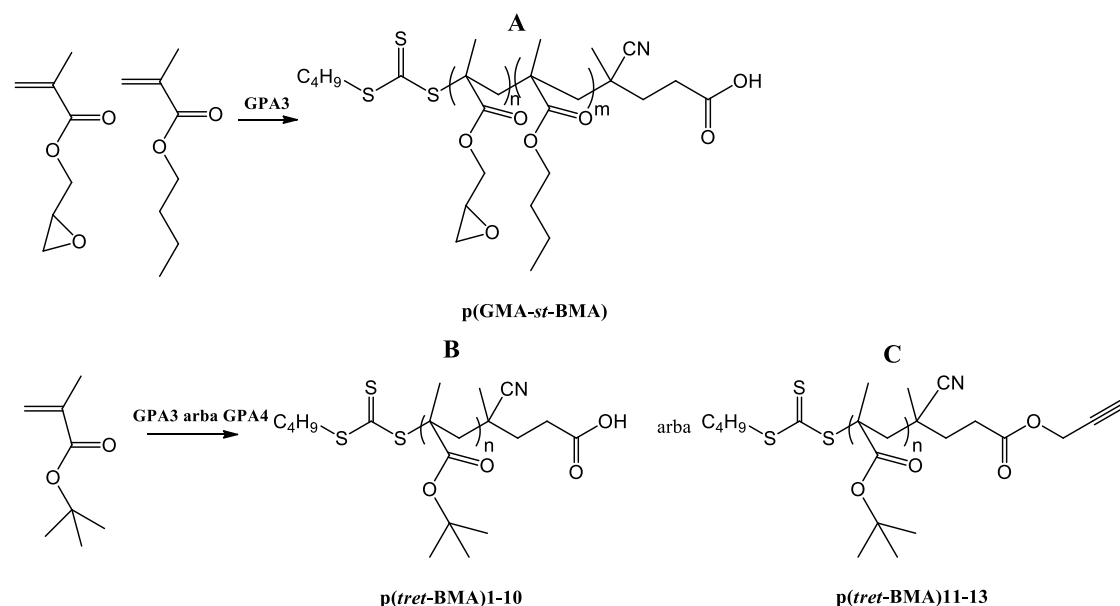
Glicidilmetakrilatas (GMA) – pigus ir universalus monomeras, naudojamas sintetinant įvairios struktūros ir sudėties polimerus. Šis monomeras tinkamas RAFT (ko)polimerizacijai, o aktyvi epoksigrupė gali būti įvairiai modifikuota [242]. pGMA gali būti panaudota kaip pagrindinė grandinė šepetiniams polimerams sintetinti. Taip pat, kaip ir pHE(M)A, modifikuoti šio polimero dariniai (turi nelikti epoksigrupių) yra biologiškai suderinami su žmogaus organizmu ir plačiai naudojami, kuriant genų pernašos agentus [243] ar dirbtinius žmogaus audinius [244].

Sintetinant anijoninius šepetinius kopolimerus, naudojant polimetakrilato (p(GMA-*st*-BMA)) pagrindinę grandinę, išbandytos dvi *skiepijimo į* strategijos: Cu(I) jonais katalizuojama alkino-azido bei epoksi-tiolio *klik* chemijos reakcijos. Abiem atvejais RAFT metodu atskirai susintetinta pagrindinė glicidilmetakrilato (GMA) ir butilmetakrilato (BMA) kopolimero (p(GMA-*st*-BMA)) grandinė, naudojant GPA3, ir šoninės poli(*tret*-butilmetakrilato) (p(*tret*-BMA)) grandinės, naudojant GPA3 arba GPA4. Alkino-azido *klik* chemijos reakcijai pagrindinė

p(GMA-*st*-BMA) grandinė modifikuota, įvedant reikalingas azido grupes. *tret*-BMA RAFT polimerizacija šiuo atveju vykdyta, naudojant alkinio grupę funkcionalizuotą GPA4. Epoksi-tiolio *klik* chemijos reakcijai atlikti šoninių p(*tret*-BMA) grandinių tritiokarbonato grupės pakeistos merkaptogrupėmis. Kiekviena iš šių krypčių bus aptarta atskirai.

3.2.1. p(GMA-*st*-BMA) ir p(*tret*-BMA) sintezė RAFT metodu

GPA3 arba GPA4 kontroliuojamos GMA ir BMA statistinės kopolimerizacijos bei *tret*-BMA polimerizacijos RAFT metodu eiga pateikta 3.5 schemoje. Siekta susintetinti įvairios molekulinės masės statistinius GMA ir BMA kopolimerus, turinčius siaurą molekulių masių pasiskirstymą bei apie 50 mol % GMA grandžių. Jau prieš tai buvo pastebėta (3.1.2 skyrius), kad šonines grandines prijungti sunku, jei aktyvios funkcinės grupės pagrindinėje grandinėje yra arti viena kitos. Kai atstumas tarp aktyvių funkcinė grupių didesnis, skiepijimas palengvėja.



3.5 schema. GMA ir BMA RAFT kopolimerizacija (A) bei *tret*-BMA (B ir C) RAFT polimerizacija, naudojant GPA3 arba GPA4

Siekta, kad GMA su epoksigrūpe išsidėstytų maždaug kas antra monomerinė grandis, todėl buvo nuspręsta vykdyti GMA ir BMA statistinę

RAFT kopolimerizaciją. Abiejų monomerų santykiniai aktyvumai radikalinėje kopolimerizacijoje artimi ($r_{\text{GMA}}=0,94$, $r_{\text{BMA}}=0,85$) [245], todėl tikėtasi, kad, vykdant RAFT kopolimerizaciją, jie išliks panašūs, ir bus susintetinti pageidaujamos sudėties statistiniai kopolimerai. BMA kaip monomeras pasirinktas dar ir todėl, kad pBMA pasižymi panašiu tirpumu kaip pGMA ir p(*tret*-BMA).

GPA3 kontroliuojamos GMA ir BMA RAFT kopolimerizacijos (3.5 schema, A) sąlygos ir rezultatai pateikti 3.5 lentelėje. Yra žinoma, kad tokie GPA kaip GPA3 ir GPA4, R grupėje turintys tretinį anglies atomą ir ciangrupę, itin gerai kontroliuoja metakrilatų RAFT polimerizaciją [246].

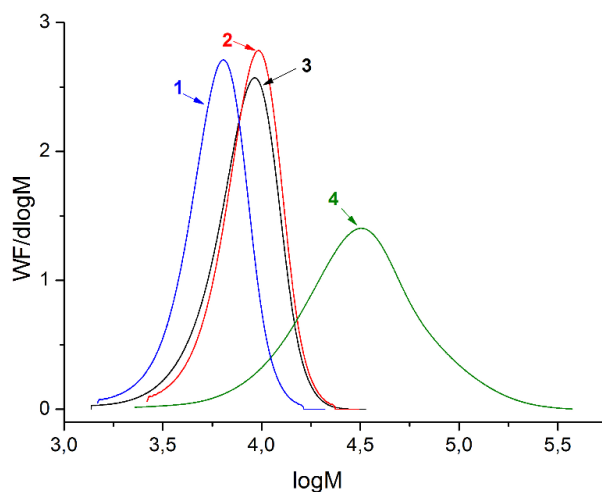
3.5 lentelė.

GMA ir BMA RAFT kopolimerizacijos sąlygos ir rezultatai (NMP, 65 °C, 15 val.)

Kopolimeras	[M]/[GPA3]/ [AIBN]	q, %	M_n^t g/mol	M_n g/mol	GMA, mol %	\bar{D}
p(GMA- <i>st</i> -BMA)1	200/5/1	91	5500	5300	52,0	1,15
p(GMA- <i>st</i> -BMA)2	250/5/1	86	6400	8400	52,2	1,15
p(GMA- <i>st</i> -BMA)3	300/5/1	83	7400	7300	52,3	1,19
p(GMA- <i>st</i> -BMA)4	800/5/1	94	21700	23700	53,0	1,74

Vykiant kopolimerizaciją, bendras abiejų monomerų ir GPA3 molinis santykis buvo keičiamas nuo 200/5 iki 800/5. Teoriškai numatytos (M_n^t) ir praktiškai nustatytos kopolimerų molekulinės masės (M_n) skiriasi nedaug, o GMA dalis kopolimere nepriklauso nuo monomerų santykio su GPA3 ir yra apie 52 mol %. Taigi, galima teigti, kad kopolimere kas antra grandis yra GMA. Kai monomerų ir GPA molinis santykis yra 200/5–300/5, RAFT polimerizacija kontroliuojama gerai (3.13 pav., 1–3 kreivės), susintetinami mažo dispersiškumo kopolimerai ($\bar{D} \approx 1,2$). Esant didesniai monomero daliai reakcijos mišinyje ($[M]/[GPA] = 800/5$), stebimas ženklus molekulinės masės didėjimas, tačiau tuo pačiu metu padidėja ir dispersiškumo rodiklis (3.13 pav. 4 kreivė). Šiuo atveju, matyt, prarandama RAFT polimerizacijos kontrolė. Sintetinant

didelį šio kopolimero kiekį, pasirinktas optimalus pradinių reagentų molinis santykis $[M]/[GPA]/[I] = 250/5/1$.



3.13 pav. $p(GMA-st-BMA)1$ (1), $p(GMA-st-BMA)2$ (2), $p(GMA-st-BMA)3$ (3) ir $p(GMA-st-BMA)4$ (4) MMP kreivės

GMA grandies epoksigrupės protonų cheminiai poslinkiai 1H BMR spektre (3.15 pav., A) matomi ties 4,28, 3,82, 3,22, 2,84 ir 2,64 m.d. Kopolimero FT-IR spektre (3.16 pav., A) matomos sugerties juostos ties 906 ir 844 cm^{-1} , būdingos epoksigrupės ryšiams [247].

Remiantis ankstesne patirtimi, kai pAR grandinių nepavyko prijungti prie pagrindinės grandinės, vykdant Cu(I) katalizuojamą azido-alkino *klik* chemijos reakciją, nuspręsta vykdyti *tret*-BMA polimerizaciją, kadangi *tret*-BMA grandys lengvai hidrolizuojamos iki metakrilo rūgšties (MAR) grandžių [153]. *tret*-BMA RAFT polimerizacijos, naudojant GPA3 ir GPA4, sąlygos ir rezultatai pateikti 3.6 lentelėje.

Tikėtasi, kad tokiu būdu šoninių grandinių prijungimas vyks lengviau, o anijoniniai šepetiniai kopolimerai bus gauti, hidrolizuojant *tret*-BMA grandis šoninėse grandinėse. Šoninės $p(tret-BMA)$ grandinės susintetintos, naudojant GPA3 (skirta epoksi-tiolis *klik* reakcijoms, 3.5 schema, B) ir alkino grupę funkcionalizuotą GPA4 (skirta azido-alkino *klik* reakcijoms, 3.5 schema, C). Abiem atvejais siekta, kad $p(tret-BMA)$ molekulinė masė būtų nedidelė (iki

3000 g/mol, PL apie 20), kadangi žinoma, kad ilgas makromolekules *klik* chemijos metodu prijungti sunku (3.1.1. skyrius).

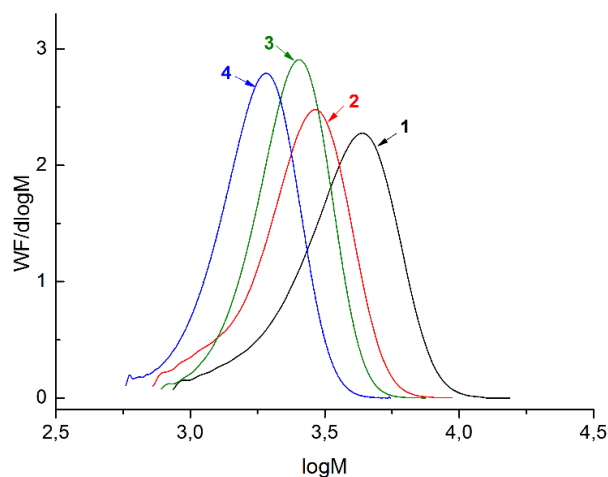
Naudojant įvairius monomero, GPA3/(GPA4) ir AIBN pradinius molinius santykius bei keičiant polimerizacijos trukmę, susintetinti įvairios molekulinės masės *tret*-BMA homopolimerai. Teoriškai numatytos ir praktiškai nustatytos šių polimerų molekulinės masės artimos. Didesnis skirtumas tarp jų verčių yra tuomet, kai monomero ir GPA3 molinis santykis yra didesnis ir siekia 75–100 (*p(tret-BMA)*1 ir *p(tret-BMA)*2). *tret*-BMA RAFT polimerizacija buvo gerai kontroliuojama, *p(tret-BMA)* dispersiškumas buvo mažas (\bar{D} apie 1,1–1,2). Šių kopolimerų MMP kreivės yra simetriškos ir monomodalinės (3.14 pav.).

3.6 lentelė.

GPA3 arba GPA4 kontroliuojamos *tret*-BMA RAFT polimerizacijos sąlygos ir rezultatai (NMP, $[GPA]/[I] = 5/1$, 65 °C)

Polimeras	$[tret\text{-BMA}]/[GPA]^*$	τ , val.	q, %	M_n^t g/mol	M_n g/mol	PL	\bar{D}
<i>p(tret-BMA)</i> 1	100/1	15	99	14400	21000	145	1,21
<i>p(tret-BMA)</i> 2	75/1	15	88	9700	12400	85	1,10
<i>p(tret-BMA)</i> 3	50/1	15	61	4600	6800	45	1,09
<i>p(tret-BMA)</i> 4	30/1	8	88	4100	3300	21	1,23
<i>p(tret-BMA)</i> 5	20/1	5	75	2400	2400	15	1,11
<i>p(tret-BMA)</i> 6	20/1	8	84	2800	2300	14	1,19
<i>p(tret-BMA)</i> 7	15/1	5	78	1900	2000	12	1,14
<i>p(tret-BMA)</i> 8	15/1	8	89	2200	2200	13	1,12
<i>p(tret-BMA)</i> 9	10/1	5	74	1400	1600	9	1,13
<i>p(tret-BMA)</i> 10	10/1	8	88	1600	1900	12	1,08
<i>p(tret-BMA)</i> 11	50/1	8	81	6100	7500	50	1,10
<i>p(tret-BMA)</i> 12	50/1	15	99	7400	8600	60	1,10
<i>p(tret-BMA)</i> 13	20/1	15	83	2700	3200	20	1,11

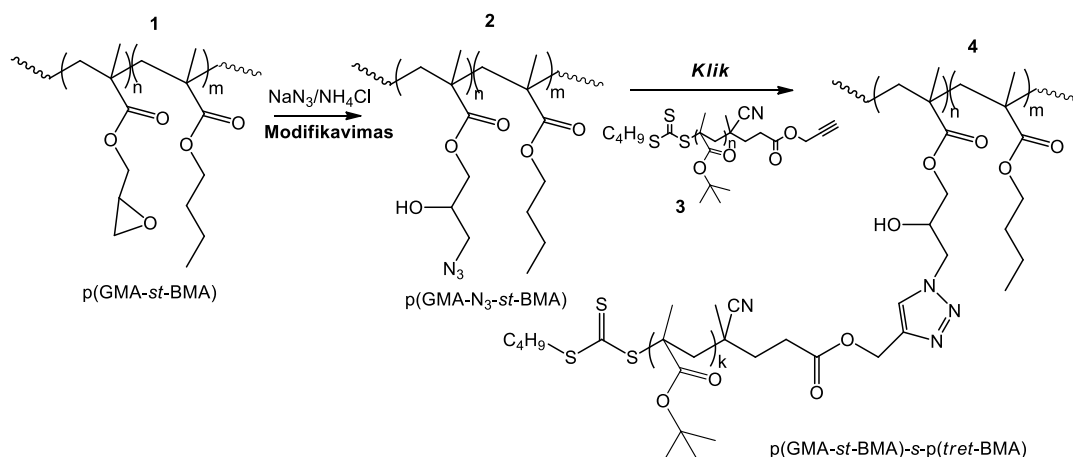
* *p(tret-BMA)*1–10 sintetinti naudotas GPA3, o *p(tret-BMA)*11–13 naudotas GPA4.



3.14 pav. $p(\text{tret-BMA})_4$ (1), $p(\text{tret-BMA})_6$ (2), $p(\text{tret-BMA})_8$ (3) ir $p(\text{tret-BMA})_{10}$ (4) MMP kreivės

3.2.2. Šepetinių kopolimerų sintezė *skiepijimo į* metodu, naudojant azido-alkino *klik* reakcijas

Anijoninių šepetinių kopolimerų su polimetakrilato $p(\text{GMA-st-BMA})$ grandine sintezės *skiepijimo į* metodu, naudojant azido-alkino *klik* reakciją, schema pateikta 3.6 schemeje.

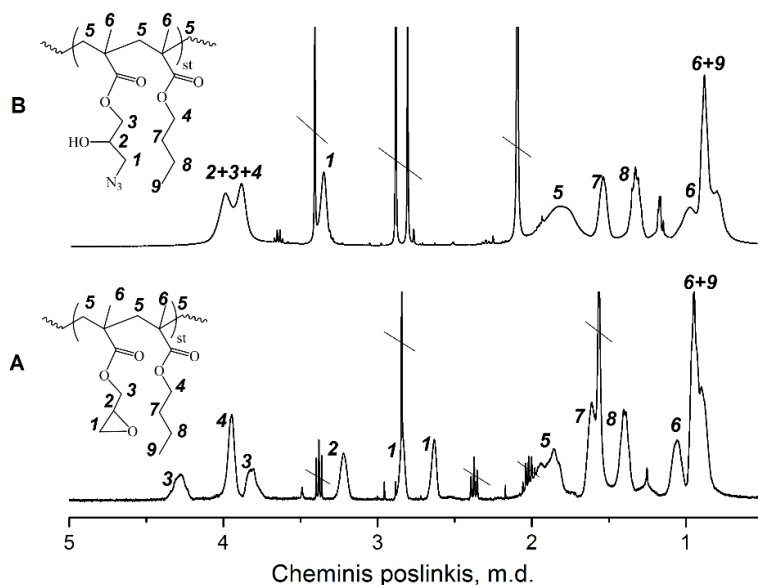


3.6 schema. Šepetinių kopolimerų sintezė vykdant azido-alkino *klik* reakciją tarp modifikuotos pagrindinės $p(\text{GMA-st-BMA})$ grandinės ir galinę alkino grupę turinčių $p(\text{tret-BMA})$ grandinių

Siekiant atlikti azido-alkino *klik* chemijos reakcijas, $p(\text{GMA-st-BMA})$ grandinė buvo modifikuota, įvedant azido grupes. Apie artimą 100 %

modifikavimą galima spręsti iš ^1H BMR ir FT-IR spektrų (3.15 ir 3.16 pav., B dalys).

Azidinto $p(\text{GMA-}st\text{-BMA})_2$ ^1H BMR spektre (3.15 pav., B dalis) nematyti epoksigrupės protonų signalų. Atsiranda nauji cheminiai poslinkiai ties 3,45 m.d. ir 4,09 m.d., atitinkamai priskiriami metileno grupės, esančios prie azido grupės, protonams bei CH ir $-\text{CH}_2$ grupių, esančių toliau nuo azido grupės, protonams (persidengia su BMA grandžių protonų cheminiais poslinkiais).

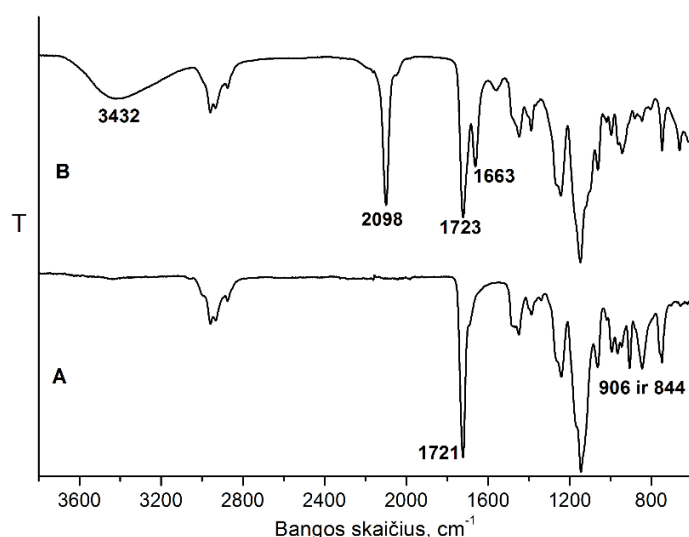


3.15 pav. $p(\text{GMA-}st\text{-BMA})_2$ (A) ir jo azidinto darinio ($p(\text{GMA-}N_3\text{-}st\text{-BMA})$) (B) ^1H BMR spektrai

Azidinto kopolimero FT-IR spektre (3.16 pav., B dalis) matyti itin ryški azido grupės asimetrinių virpesių sugerties juosta ties 2098 cm^{-1} , hidroksigrupės virpesių juosta ties 3432 cm^{-1} bei azidintai pGMA būdingas karbonilgrupės sugerties juostos skilimas [247].

Cu(I) katalizuojama azido-alkino *klik* chemijos reakcija (CuAAC) vykdyta DMF, naudojant azidintą $p(\text{GMA-}N_3\text{-}st\text{-BMA})_2$, kurio M_n 9400, ir $p(\text{tret-BMA})_{12}$, kurio PL apie 20, ir keičiant reakcijos trukmę bei temperatūrą. Pastebėta, kad žemoje, tipinėje tokioms reakcijoms, temperatūroje ($20\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$), nepriklausomai nuo reakcijos trukmės, reakcija beveik nevyksta, produkto molekulinės masės padidėjimas nežymus. Aukštesnėje temperatūroje ($50\text{ }^\circ\text{C}$)

klik reakcija vyksta, tačiau taip pat sunkiai ir nepilnai. Reakcijos produkto ^1H BMR spektre matyti triazolo žiedo protonų cheminis poslinkis ties maždaug 8,0 m.d. (spektas nepateiktas). FT-IR spektre nelieka azido grupės sugerties juostos, tačiau matyti *klik* chemijos reakcijos metu susidariusio triazolo žiedo būdinga [248] neryški sugerties juosta ties 1508 cm^{-1} (spektas nepateiktas).



3.16 pav. *p(GMA-st-BMA)*₂ (A) ir *p(GMA-N₃-st-BMA)* (B) FT-IR spektrai

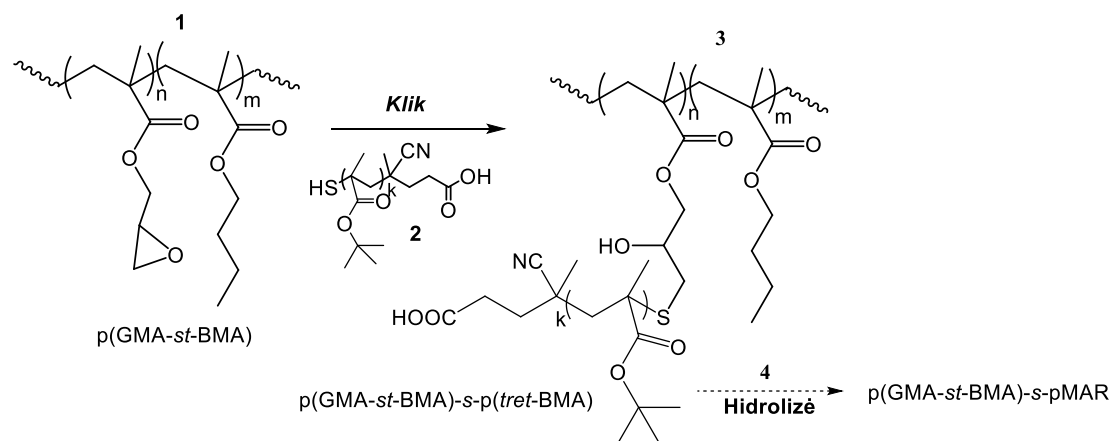
Apibendrinant anijoninių šepetinių kopolimerų sintezės, naudojant azido-alkino *klik* chemijos reakciją, rezultatus, galima konstatuoti, kad sėkmingai pavyko susintetinti statistinius GMA-BMA kopolimerus, kuriuose GMA grandys sudaro apie 50 mol %, ir šiuos kopolimerus modifikuoti, įvedant azido grupes. Azido-alkino *klik* reakcija tarp azidintos pagrindinės grandinės ir galinę alkino grupę turinčio *p(tret-BMA)* vyksta sunkiai, susidaro mažai produkto. Nustatyta, kad azido-alkino *klik* reakcijoms būtina aukštesnė nei kambario temperatūra.

3.2.3. Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė *skiepijimo į* metodu, naudojant epoksi-tiolio *klik* reakcijas

Anijoninių šepetinių kopolimerų su polimetakrilato *p(GMA-st-BMA)* pagrindine grandine sintezės *skiepijimo į* metodu, naudojant epoksi-tiolio *klik* reakciją, eiga pateikta 3.7 schemeje.

Šio tipo *klik* reakcijoms atlikti naudotas statistinis kopolimeras p(GMA-*st*-BMA)₂, kurio M_n 8400. Laikantis optimalių polimerizacijos sąlygų, susintetintas p(*tret*-BMA)₆, kuris ir naudotas epoksi-tiolio *klik* reakcijoms atlikti.

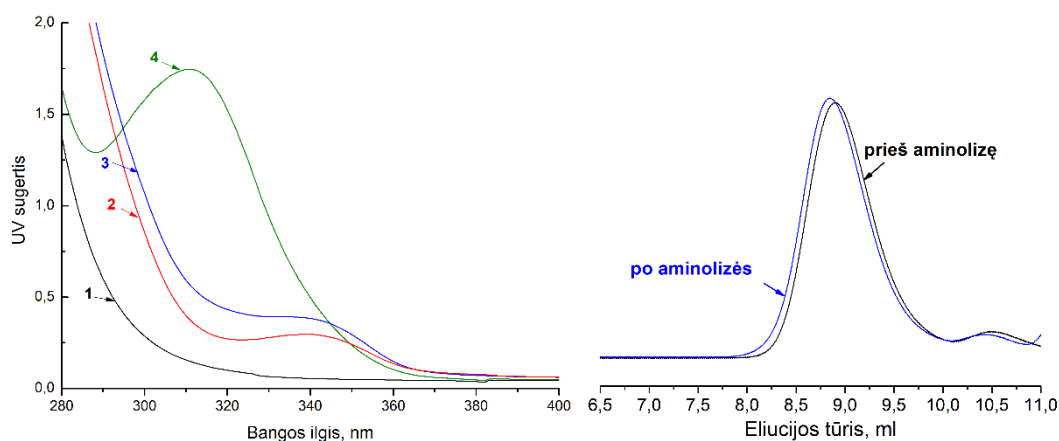
Siekiant p(*tret*-BMA) prijungti prie p(GMA-*st*-BMA) grandinės, vykdoma epoksi-tiolio *klik* reakcija, p(*tret*-BMA) galines tritiokarbonato grupes reikia redukuoti iki merkaptograpių (-SH). Tuo tikslu buvo vykdoma p(*tret*-BMA) tritiokarbonato (TTK) grupių aminolizės reakcija. Išmėgintos dvi sistemos, naudojant du aminus – hidraziną ir etilendiaminą. Išbandyti keli moliniai TTK grupių ir hidrazino (TTK/hidrazinas = 1/2,5–1/5) bei TTK grupių ir etilendiamino (TTK/etilendiaminas = 1/20–1/80) santykiai. Abu šie nukleofilai yra naudojami RAFT metodu susintetintų polimerų TTK grupėms šalinti [78, 89]. Hidrazinas patrauklus tuo, kad jis vienu metu veikia kaip nukleofilas ir antioksidantas, užkertantis kelią nepageidaujamų disulfidų susidarymui (disulfidų susidarymas lemia reikiamo funkcionalumo praradimą). Jį naudojant, TTK grupių šalinimas vyksta greitai, net ir deguonies aplinkoje. Reakcija su etilendiaminu yra lėtesnė, reikia didelio molinio jo pertekliaus TTK grupių atžvilgiu. Tam, kad nesusidarytų disulfidai, būtina inertinė atmosfera.



3.7 schema. Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė, vykdoma epoksi-tiolio *klik* reakciją tarp epoksigrupės turinčios p(GMA-*st*-BMA) grandinės ir galinę merkaptograpių turinčio p(*tret*-BMA)

TTK grupių aminolizės eiga stebėta, užrašant UV spektrus (3.17 pav., naudotas hidrazinas). Parinktas optimalus TTK ir hidrazino molinis santykis yra

1/5, o TTK ir etilendiamino – 1/40. Aminolizei naudojant hidraziną, TTK grupėms būdinga UV sugerties smailė ties 310 nm [224] visiškai išnyksta po 5 val. (3.17 pav., kairėje, 2 kreivė), polimero tirpalai praranda būdingą geltoną spalvą. MSC metodu nustatyta, kad kopolimerų molekulinė masė prieš aminolizę ir po jos yra tokia pati, MMP išlieka nepakitęs (3.17 pav., dešinėje). Aminolizei naudojant etilendiaminą, TTK grupės pašalinamos tik po 48 val., be to, kai kuriais atvejais atsiranda kitų chromoforinių grupių. Dėl šių priežasčių etilendiamino panaudojimo TTK grupių šalinimui atsisakyta.

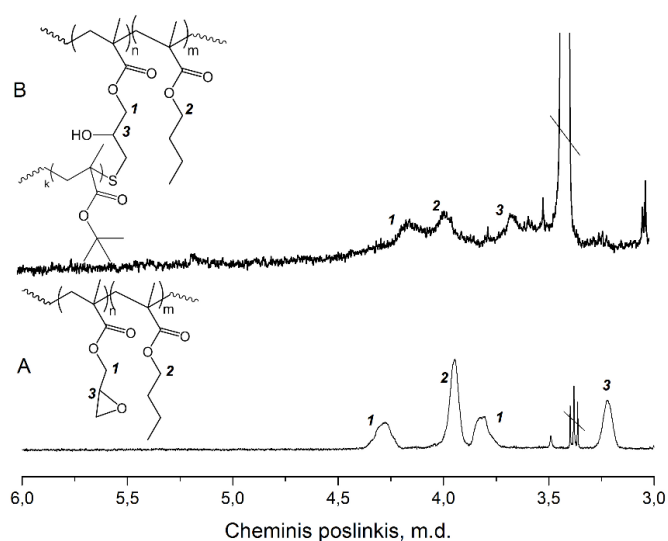


3.17 pav. Tirpiklio (NMP) (1), *p*(*tret*-BMA)₆ tirpalo (4) ir 1 val. (3) bei 5 val. (2) hidrazinu veikto *p*(*tret*-BMA)₆ tirpalo UV sugerties kreivės (kairėje); *p*(*tret*-BMA)₆ MSC eliucijos kreivės prieš aminolizę (juoda) ir po aminolizės (mėlyna) (dešinėje, pateiktas lūžio rodiklio signalas)

Epoksi-tiolio *klik* reakcijai tarp *p*(GMA-*st*-BMA) pagrindinės grandinės ir šoninių *p*(*tret*-BMA) grandinių katalizuoti pasirinktas vienas populiariausių tokių reakcijų katalizatorių – Et₃N [166]. *Klik* reakcija vykdyta 30–80 °C temperatūroje. Nustatyta, kad žemesnėse temperatūrose (30–60 °C) epoksi žiedo atidarymo reakcija nevyksta arba vyksta sunkiai. Žinoma, kad prie jų jungiant net mažamolekulius junginius, pageidautina aukšta reakcijos temperatūra arba ilgesnė reakcijos trukmė [249]. Jungiant ilgesnes polimerines grandines, atsiranda daugiau erdvinių trukdžių, o tai dar labiau apsunkina reakcijos eigą.

Iš epoksi-tiolio *klik* reakcijos produkto ^1H BMR spektro (3.18 pav.) matyti, kad epoksigrubei būdingi signalai ties 4,28, 3,82, 3,22, 2,84 ir 2,64 m.d. išnyksta ir atsiranda nauji signalai ties 4,14 ir 3,65 m.d., kurie gali būti priskirti pakitusiems dėl epoksigrupės atsivėrimo GMA grandies protonams, t.y. naujai susidariusių ryšių protonams.

Nustatyta, kad epoksi-tiolio *klik* reakcijos tarp epoksigrupes turinčios $p(\text{GMA-}st\text{-BMA})$ grandinės ir galinę tiogrupę turinčių $p(\text{tret-BMA})$ grandinių vyksta tik aukštoje (80 °C) temperatūroje.



3.18 pav. $p(\text{GMA-}st\text{-BMA})$ (A) ir epoksi-tiolio *klik* reakcijos metu gauto šepetinio kopolimero $p(\text{GMA-}st\text{-BMA})\text{-}s\text{-}p(\text{tret-BMA})$ (B) ^1H BMR spektrai

Siekiant susintetinti anijoninius šepetinius kopolimerus, atlikta šepetinių kopolimerų šonines grandines sudarančių *tret-BMA* grandžių rūgštinė hidrolizė, naudojant trifluoracto ar druskos rūgštį. Vykiant reakcijas kambario temperatūroje, net po 48 val. tik maža dalis grandžių buvo hidrolizuotos, todėl temperatūra buvo pakelta iki 40 °C. Naudojant trifluoracto rūgštį, net ir aukštesnėje temperatūroje ir naudojant didesnę rūgšties perteklių, hidroksigrupės sugerties juosta FT-IR spektre (3400 cm^{-1}) yra ne tokia intensyvi, nei naudojant HCl. Dėl šių priežasčių hidrolizės reakcijos buvo atliktos naudojant HCl, *tret*-butilgrupių ir HCl santykiui esant 1/1. Reakcijos produkto FT-IR spektre stebima plati hidroksigrupės sugerties juosta ties $2500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ir

karbonilgrupei būdinga sugerties juosta ties 1700 cm^{-1} . Kitos sugerties juostos yra tos pačios, kaip šepetinio kopolimero.

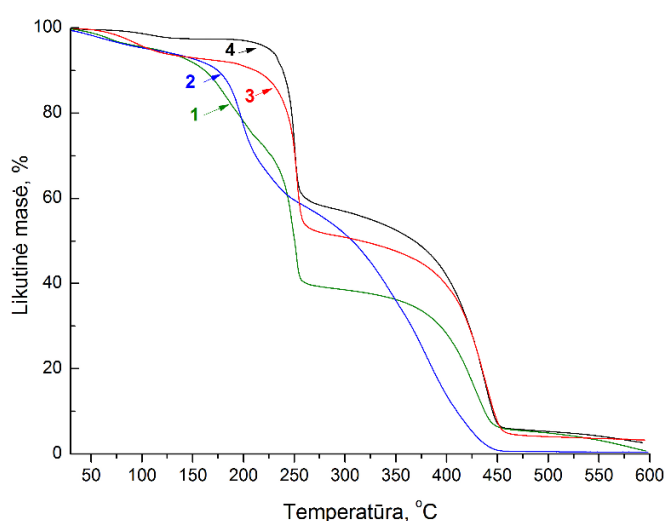
Apibendrinant anijoninių šepetinių kopolimerų su pagrindine polimetakrilato p(GMA-*st*-BMA) grandine sintezės, naudojant *klik* chemijos reakcijas, rezultatus galima teigti, kad epoksi-tiolio *klik* chemijos reakcija yra tinkamesnė šoninėms p(*tret*-BMA) grandinėms prijungti nei azido-alkino *klik* reakcija, o šoninių grandinių *tret*-BMA grandžių rūgštinė hidrolizė vyksta sklandžiau, naudojant HCl. Šepetinių kopolimerų sintezė *skiepijimo į* metodu vykdant *klik* reakcijas nėra perspektyvi, nes tokių reakcijų galimybes ženkliai mažina didelė abiejų komponentų molekulinė masė ir kaimyninių grupių efektas pagrindinėje grandinėje. Taip pat nepatrauklu tai, kad tai sudėtingas ir daugiaetapis procesas.

3.2.4. Šepetinių kopolimerų terminis stabilumas ir agregatiniai virsmai

DSK metodu nustatytos šepetinių kopolimerų ir jiems sintetinti naudotų polimerų stiklėjimo temperatūros (T_s). Nustatyta p(*tret*-BMA) stiklėjimo temperatūra lygi $50\text{ }^\circ\text{C}$, t.y. gerokai žemesnė, lyginant su pateikiama žinyuose ($T_s\ 118\text{ }^\circ\text{C}$ [245]). Tai gali būti siejama su labai maža p(*tret*-BMA) molekuline mase ($M_n\ 2000\text{--}3000\text{ g/mol}$). p(GMA-*st*-BMA) $T_s\ 28\text{ }^\circ\text{C}$ ir, kaip būdinga linijiniams statistiniams kopolimerams [250], yra tarpinė tarp kopolimerą sudarančių grandžių homopolimerų stiklėjimo temperatūrų (didelės molekulinės masės pGMA $T_s\ 60\text{ }^\circ\text{C}$, pBMA $T_s\ 20\text{ }^\circ\text{C}$ [245]). Šepetinių kopolimerų (epoksi-tiolio *klik* reakcijos produktų) $T_s\ 31\text{--}37\text{ }^\circ\text{C}$. Šepetiniam kopolimerui būdinga viena stiklėjimo temperatūra; tai rodo, kad pagrindinė ir šoninės grandinės yra tarpusavyje suderinamos, pasižymi panašiu lankstumu ir segmentai kaitinimo metu persitvarko panašiai. Šepetinio kopolimero stiklėjimo temperatūra artimesnė pagrindinės grandinės stiklėjimo temperatūrai. Nors p(*tret*-BMA) masės dalis šepetiniame polimere yra didesnė negu pagrindinės grandinės, tačiau šoninių p(*tret*-BMA) grandinių įtaka stiklėjimo temperatūrai mažesnė. Tokį terminį elgesį lemia tai, kad šoninės p(*tret*-BMA) atšakos nėra ilgos (PL $\sim 10\text{--}15$) ir netrukdo pagrindinės grandinės persitvarkymui kaitinimo/šaldymo metu.

Nustatyti anijoninio šepetinio kopolimero agregatinių virsmų nepavyko, nes pMAR stiklėjimo temperatūra yra aukšta (~220–230 °C) [245], o tokioje temperatūroje prasideda galinių TTK grupių skilimas bei kiti destruktiniai procesai, pvz., nehidrolizuotų *p(tret-BMA)* grandžių skilimas.

Terminis šepetinių kopolimerų ir jiems sintetinti naudotų polimerų stabilumas įvertintas TGA metodu (3.19 pav.). Nežymus polimerų masės sumažėjimas 50–150 °C temperatūros intervale siejamas su likusių tirpiklių išgaravimu.



3.19 pav. *p(tret-BMA)* (1), *p(GMA-st-BMA)* (2), *p(GMA-st-BMA)-s-p(tret-BMA)* (3) ir *p(GMA-st-BMA)-s-pMAR* (4) TGA kreivės

Iš *p(tret-BMA)* TGA kreivės matyti, kad šis polimeras netenka apie 50 % masės gana žemoje 170–250 °C temperatūroje. Šis etapas dvistadijinis: pirmojoje stadijoje netenkama apie 20 % masės, antrojoje– apie 30 % masės. Tikėtina, kad pirmojoje stadijoje pasišalina polimero sintezei naudotas NMP ir atskyla TTK grupės, o antrojoje atskyla *tret*-butilgrupės, susidarant metakrilo rūgšties grandims, kurios, kaip ir akrilo rūgšties grandys, su gretimais grandies atomais sudaro šešianarį ciklinį anhidridą. Aukštoje temperatūroje (400–450 °C) skyla pagrindinė grandinė, vyksta tolimesnė ciklizacija [251].

GMA ir BMA kopolimero *p(GMA-st-BMA)* skilimas taip pat dvistadijinis. 170–200 °C temperatūroje netenkama apie 25 % masės. Ilgą alkilgrupę turintys

polimetakrilatai (pBMA ir pGMA) nėra linkę depolimerizuotis, kaip, pvz., polimetilmetakrilatas [237]. Jie, panašiai kaip ir p(*tret*-BMA), sudaro šešianarius ciklus, o pagrindiniai skilimo produktai yra 1-butenas (iš pBMA grandžių) ir glicidolis (iš pGMA grandžių). 300–400 °C temperatūroje prarandama likusi 50 % kopolimero masės dalis: skyla pagrindinė grandinė, galimos ciklizacijos reakcijos.

Šepetinių kopolimerų skilimas panašus į p(*tret*-BMA). Temperatūrą keliant iki 250 °C, netenkama 50–60 % masės. Antrasis destrukcijos etapas stebimas 425–450 °C temperatūroje, netenkama 40–50 % polimero masės.

Dėl trumpų šoninių p(*tret*-BMA) grandinių šepetinių kopolimerų stiklėjimo temperatūra artimesnė pagrindinės grandinės stiklėjimo temperatūrai. Tiek šepetiniai, tiek anijoniniai šepetiniai polimerai šiek tiek termiškai stabilesni už linijinius polimerus, iš kurių jie susintetinti, nes jų destrukcijos I etapas prasideda aukštesnėje temperatūroje (3.19 pav.).

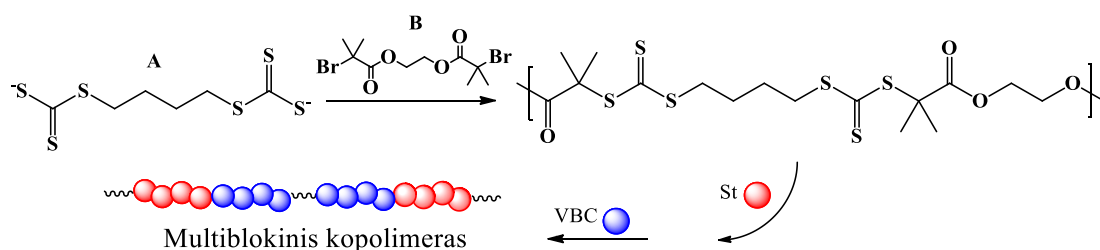
3.3. Anijoniniai šepetiniai kopolimerai su polistireno p(St-*ko*-VBC) pagrindine grandine

Stirenas (St) – turbūt vienas plačiausiai naudojamų monomerų, sintetinant itin hidrofobinius polimerus [252]. Vienas iš pranašumų – polistireno pagrindinė grandinė nėra hidrolizuojama kaip poli(met)akrilato. Stireno polimerizacija galima daugeliu būdų – įprastos radikalinės, anijoninės bei GDR polimerizacijos metodais. Tačiau vienas patraukliausių ir paprasčiausių – RAFT metodas. Naudojant įvairius stireninius monimerus (pvz., vinilbenzilchloridą (VBC)), galima sintetinti kopolimerus, kuriuos per atitinkamas funkcines grupes vėliau galima modifikuoti šepetinių kopolimerų sintezei. Blokiniai bei šepetiniai kopolimerai, turintys pSt bei hidrofilines kitų polimerų (pvz., pAR, p(PEOMEMA) ir pan.) grandines, vandeniniuose ar kitų tirpiklių tirpaluose linkę sudaryti micles ar sudėtingesnes struktūras (vezikules, klasterius ir pan.) [253, 254].

3.3.1. Multisegmenčių kopolimerų sintezė RAFT metodu

Naudojant linijinius multifunkcinius GPA (GPA5), turinčius nuo kelių iki keliolikos tritrikarbonatinių (TTK) grupių, galima susintetinti multisegmenčius blokinius kopolimerus. Naudojant multifunkcinius GPA (mGPA) su pasikartojančiomis TTK grupėmis, buvo susintetinti multisegmenčiai kopolimerai su siauru vieno bloko MMP [63, 74].

m(pSt-*b*-pVBC) kopolimerų chloro atomus pVBC grandyse pakeitus TTK grupėmis, galima susintetinti įdomios architektūros multisegmenčius šepetinius kopolimerus. Linijinių mGPA sintezės ir multisegmenčių St/VBC kopolimerų susidarymo, naudojant mGPA, principas pateiktas 3.8 schemeje.



3.8 schema. Linijinio multifunkcinio GPA ir multisegmenčio blokinių kopolimerų m(pSt-*b*-pVBC) sintezės schema

Sintezės sąlygos ir rezultatai pateikti 3.7 lentelėje. Tokio tipo GPA, turintys R grupę su tretiniu anglies atomu, turėtų būti tinkami St polimerizuoti [8].

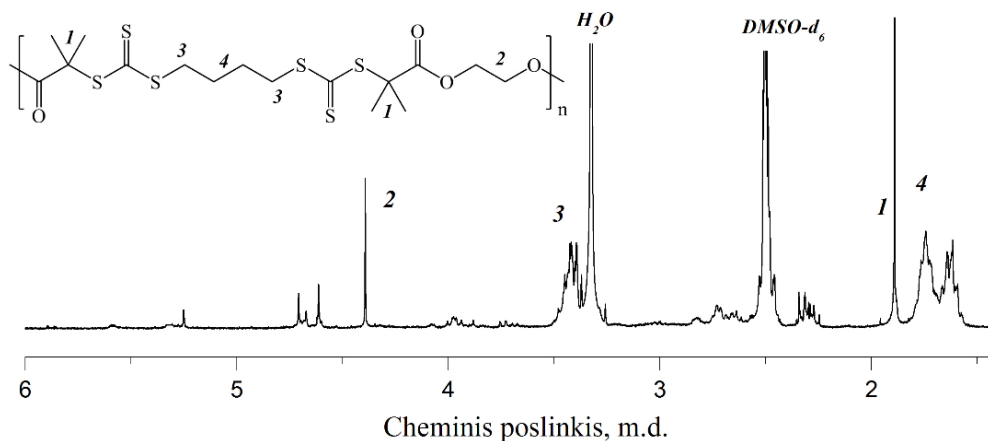
3.7 lentelė.

Multifunkcinių GPA (mGPA) sintezės sąlygos ir rezultatai (CH₂Cl₂, 30 °C)

GPA	[A]/[B]	τ , val.	M_n	\bar{D}	n	$n(\text{TTK})$
mGPA1	1/0,9	5	600	1,38	1,3	2
mGPA2	1/0,9	21	1300	1,69	2,8	4
mGPA3	1/0,15	20	12500	1,60	26	52
mGPA4	1/1,5	24	2300	1,66	4,9	10
mGPA5*	1/1	72	4000	6,70	8,6	18

*Reakcija vykdyta DMF.

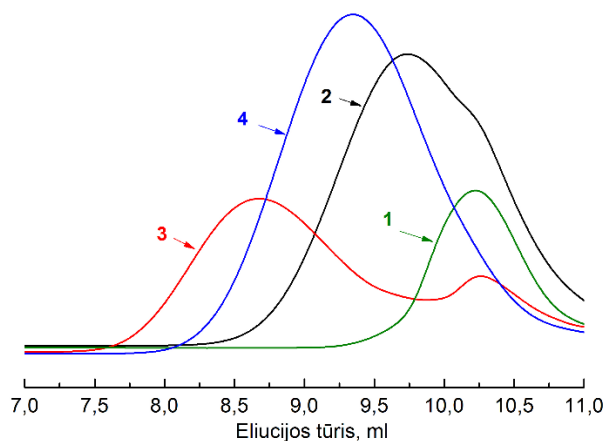
Multifunkcinio GPA struktūra įrodyta, užrašius ^1H BMR spektrą (3.20 pav.). Šio junginio metilgrupių (1) ir oksimetileno grupių (2) signalai yra pasislinkę į stipresnio magnetinio lauko pusę atitinkamai iš 1,94 į 1,89 m.d. ir iš 4,43 į 4,39 m.d., lyginant su naudotu reagentu 1,2-bis(bromizobutiriloksi)etanu).



3.20 pav. *mGPA1* ^1H BMR spektras

Tiometileno grupės protonų signalas (3) yra pasislinkęs į silpnesnio magnetinio lauko sritį, lyginant su analogiškos struktūros mažamolekuliu GPA (iš 3,37 į 3,44 m.d.).

Susintetintų multifunkcinių GPA molekulinės masės nedidelės, o molekolinių masių pasiskirstymas platus (3.21 pav.).



3.21 pav. *mGPA1* (1), *mGPA2* (2), *mGPA3* (3) ir *mGPA4* (4) eliucijos kreivės (pateiktas lūžio rodiklio signalas)

Nustatyta, kad vienoje multifunkcinio GPA molekulėje yra 2–10 TTK grupės, kurių skaičius šiek tiek priklauso nuo sintezės trukmės. Pasiiekti didesnę molekulinę masę ir atitinkamai daugiau TTK grupių sunku. Didelės molekulinės masės multifunkcinio GPA mGPA3 MSC eliuacijos kreivė yra bimodalinė (3.21 pav., 3 kreivė). Matyt, mažesnės molekulinės masės frakcija lieka ne iki galo pašalinus mažesnio PL multiGPA. Kaip jau buvo minėta anksčiau, tokio tipo S_N2 reakcijos (pakeičiant Br atomą, sujungtą su tretiniu anglies atomu) dėl erdvinių trukdžių vyksta sunkiai, reakcijoms tinkamesnė aukšta temperatūra. Nors poliniai aprotoniniai tirpikliai, pvz., DMF, padidina tokios reakcijos greitį, tačiau pastebėta, kad kartu ženkliai padidėjo tikslinio produkto dispersiškumas (Đ 6,7). Taigi, DMF pasirodė netinkamas šio tipo mGPA sintetinti.

Multisegmenčiams pSt arba pSt ir pVBC kopolimerams sintetinti naudoti mGPA1 ir mGPA2, polimerizaciją vykdant masėje. RAFT polimerizacijos sąlygos ir rezultatai pateikti 3.8 lentelėje. Ilgėjant stireno RAFT polimerizacijos trukmei, didėja ir polimerų molekulinė masė (3.22 pav.).

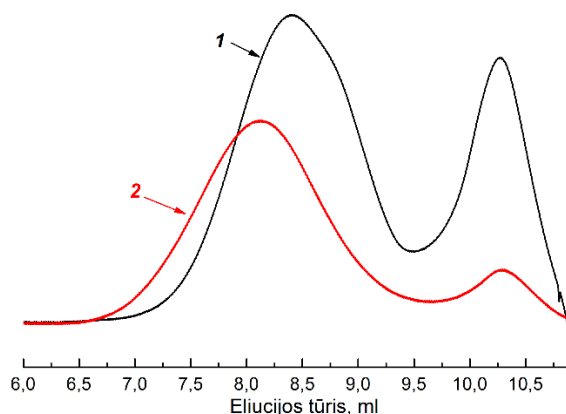
3.8 lentelė.

Multisegmenčių kopolimerų mpSt ir m(pSt-*b*-pVBC) sintezės sąlygos ir rezultatai (masėje, 60 °C)

Polimeras	mGPA	τ , val	q, %	M _n , g/mol	Đ	PL bloko	N _{bloku}
mpSt1	mGPA1	20	20	9700	1,57	44	2
mpSt2	mGPA2	7	19	9900	1,66	20	4
mpSt3	mGPA2	20	25	17500	1,71	40	4
m(pSt- <i>b</i> -pVBC)1	mpSt1	20	6	10300	1,92	44:2	4
m(pSt- <i>b</i> -pVBC)2	mpSt3		14	19100	1,81	40:3	8

Signalas MSC eliuacijos kreivėje ties 8,0–8,5 ml priskiriamas mpSt, o ties maždaug 10 ml – neaktyvaus/nesureagavusio multifunkcinio GPA frakcijai, kurios molekulinė masė mažesnė nei 1000 g/mol. Šią prielaidą patvirtina tai, kad

UV jutiklio signalas (270 nm), rodantis pSt sugertį [255], matomas tik ties 8,0–8,5 ml.



3.22 pav. mpSt2 (1) ir mpSt3 (2) eliucijos kreivės (pateiktas lūžio rodiklio signalas)

Nustatyta, kad naudojant mažiau TTK grupių turintį mGPA1 susintetinamas ilgesnius (PL 44) pSt blokus turintis kopolimeras. Ir atvirkščiai – trumpesni (PL 20) pSt blokai gaunami, naudojant daugiau TTK grupių turintį mGPA2. Multisegmenčių pSt dispersiškumas artimas multifunkcinių GPA dispersiškumui.

Naudojant multisegmentinį polistireną (mpSt) kaip polimerinį makroGPA, vykdyta VBC RAFT polimerizacija, taip siekiant gauti multisegmenčius St ir VBC kopolimerus. VBC RAFT polimerizacijos, esant mpSt, sąlygos ir rezultatai pateikti 3.8 lentelėje. Kadangi pasiekta vos 5–15 % VBC konversija, kopolimero molekulinės masės padidėjimas buvo nežymus. Nors pradinis VBC ir mpSt molinis santykis polimerizacijos mišinyje buvo didelis (7000/1,5), prisijungę (antrąjį bloką sudarė) tik 2–3 VBC monomerinės grandys. Kartu ženkliai padidėjo kopolimero dispersiškumo rodiklis (iki \bar{M} 1,8–1,9). Atsižvelgiant į visus čia aptartus neigiamus aspektus, nuspręsta šių kopolimerų nenaudoti multisegmenčių blokinių šepetinių kopolimerų sintezei.

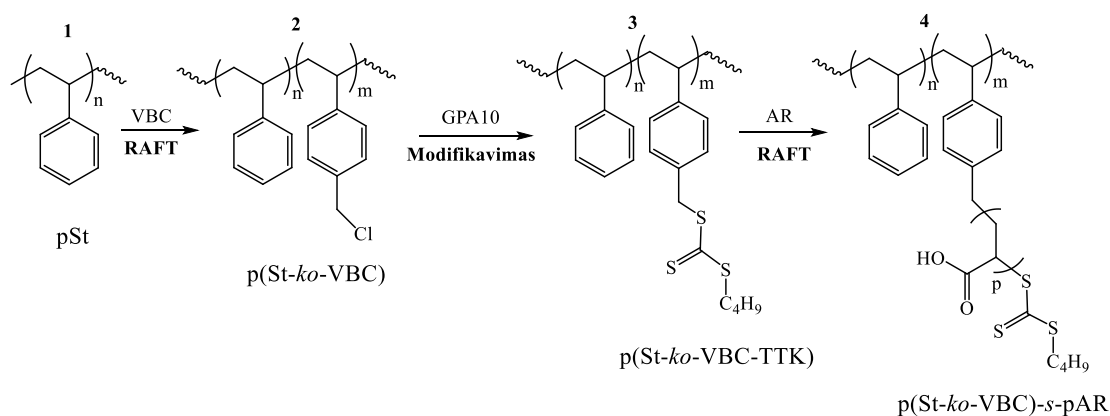
Apibendrinant šios krypties darbo rezultatus, galima teigti, kad linijinių multifunkcinių GPA sintezė ir gryninimas sudėtingi, sunku gauti

atsikartojančius rezultatus. Naudojant šiuos multifunkcinius GPA RAFT polimerizacijai, susintetinti multisegmenčiai pSt polimerai. Norint pratęsti pSt blokus pVBC blokais, RAFT polimerizacija vyko sunkiai, tiksliniai multisegmenčiai m(pSt-*b*-pVBC) kopolimerai nesusintetinti. Negaunant pakankamai pVBC grandžių, nėra tikslinga vykdyti jų modifikavimo ir šepetinių kopolimerų sintezės.

3.3.2. Statistinių, diblokinių ir triblokinių kopolimerų sintezė RAFT metodu

Kadangi multisegmenčių blokinių m(pSt-*b*-pVBC) kopolimerų, naudojant linijinius multifunkcinius GPA, sintezė pasirodė esanti komplikauta, nuspręsta susintetinti diblokinius ir triblokinius kopolimerus. Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė RAFT *skiepijimo nuo* metodu pateikta 3.9 schemeje.

Siekiant išsiaiškinti, kokio tipo grandinės perdavo agentas (GPA) tinkamiausias stireniui polimerizuoti, susintetinti ir panaudoti trijų tipų GPA: GPA1– tritiokarbonatas, GPA6 – ditiobenzoatas ir GPA7 – difunkcinis tritiokarbonatas (3.1 lentelė).



3.9 schema. Principinė anijoninių šepetinių kopolimerų sintezės RAFT skiepijimo nuo metodu eiga

Stireno RAFT polimerizacijos, naudojant skirtingus GPA, sąlygos ir rezultatai pateikti 3.9 lentelėje. Šis tyrimas atliktas, norint nustatyti optimalias polimerizacijos sąlygas – pradinių reagentų molinį santykį bei polimerizacijos

trukmę. Pasirinkti keli moliniai iniciatoriaus ir GPA santykiai $[I]/[GPA]$ nuo 2 iki 5, bei styreno ir GPA santykiai $[St]/[GPA]$ nuo 50 iki 500. Polimerizacijos trukmė – nuo 2 iki 20 val.

3.9 lentelė.

St RAFT polimerizacijos su GPA1, GPA6 ir GPA7 sąlygos ir rezultatai ($[St] = 1,8 \text{ mol/l}$, toluenas, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 8 \text{ val.}$)

pSt	GPA	$[St]/[GPA]$ /[AIBN]	q, %	M_n^t , g/mol	M_n , g/mol	PL	Đ
pSt1		600/2/1	14	4700	7900	74	1,11
pSt2	GPA1*	800/2/1	19	8200	9300	87	1,11
pSt3		800/5/1	17	3100	4300	39	1,07
pSt4		1000/2/1	21	11000	13000	127	1,10
pSt5		400/3/1	20	3100	4900	44	1,11
pSt6	GPA6	600/2/1	16	5300	5900	54	1,11
pSt7		600/3/1	10	2400	3100	27	1,07
pSt8		800/2/1	14	6300	6300	58	1,10
pSt9		100/3/1	7	800	1700	11	1,23
pSt10	GPA7	100/2/1	26	1900	2000	14	1,26
pSt11		400/2/1	12	3000	3200	26	1,27
pSt12		500/2/1	18	6300	4200	35	1,41

* Polimerizacija vykdyta DMF.

Polimero išeiga (q) priklauso ne tik nuo polimerizacijos trukmės bei pradinio monomero kiekio polimerizacijos mišinyje, bet ir nuo GPA tipo. Santykinai didžiausia polistireno išeiga buvo pasiekta naudojant GPA6, o mažiausia – naudojant GPA7. Visais atvejais polimerų molekulinės masės yra artimos teoriškai numatytoms, o dispersiškumo rodiklis (Đ) siekia apie 1,1. Tiesa, naudojant difunkcinį GPA7, Đ didesnis – 1,2–1,4, kas rodo šiek tiek prastesnę RAFT polimerizacijos kontrolę. Prastesnė kontrolė gali būti siejama su GPA struktūra. Yra žinoma, kad į GPA7 panašios struktūros grandinės perdavos agentai, Z grupėje turintys anglies atomą, sujungtą su sieros atomu ir

dviem metilgrupėmis, vienodai gerai kontroliuoja akrilatų ir stireno, kiek prasčiau metakrilatų RAFT polimerizaciją [246], todėl prastesnę polimerizacijos kontrolę galima būtų priskirti difunkcinei šio GPA prigimčiai.

Kinetiniams stireno RAFT polimerizacijos tyrimams pasirinktas GPA1, nes, jį naudojant, pasiekiami didžiausi polimerizacijos laipsniai (PL) ir gaunami mažo dispersiškumo polimerai. Be to, GPA1 sintezė ir gryninimas paprasčiausi ir pigiausi.

Norint susintetinti diblokinius ir triblokinius anijoninius šepetinius kopolimerus, reikia iš anksto numatyti sintezės strategiją. ABA ir BAB tipo triblokiniai St ir VBC kopolimerai gali būti susintetinti arba naudojant skirtingus GPA, arba vienu atveju polimerizaciją pradėdant nuo St, kitu atveju nuo VBC. Nuspręsta RAFT polimerizaciją pradėti nuo stireno ir naudoti du skirtingus GPA, kadangi pVBC yra neefektyvus makroGPA [104]. Skirtingoms struktūroms susintetinti pasirinkti skirtingi GPA (3.1 lentelė GPA8 ir GPA9). Naudoti jau anksčiau išbandytas GPA1 bei naujai susintetintas GPA8. Tiek GPA1, tiek GPA9 yra komerciniai produktai; deklaruojama, kad jie yra tinkami stireninių monomerų polimerizacijai kontroliuoti. Šių GPA sintezė ir gryninimas nesudėtingi, jie stabilesni už ditiobenzoatinius GPA. Šie GPA užtikrina gerą RAFT polimerizacijos kontrolę, gaunami siauro dispersiškumo ($\bar{M}_w < 1,3$) polimerai [8].

Naudojant GPA1, susintetinti diblokiniai AB tipo stireno (A blokas) ir vinilbenzilchlorido (B blokas) kopolimerai, GPA8 – triblokiniai BAB tipo kopolimerai, o GPA9 – triblokiniai ABA tipo kopolimerai. GPA8 savo struktūra panašus į GPA2 ir GPA9. Lyginant su GPA1, GPA8 turi tokią pačią Z grupę, o lyginant su GPA9 – tokią pačią R grupę. Tokiu būdu tikėtasi, kad visi GPA bus vienodai tinkami stirenui polimerizuoti. Be to, visi GPA buvo naudoti statistiniams St ir VBC kopolimerams sintetinti.

Stireno RAFT polimerizacijos, naudojant skirtingus GPA, sąlygos ir rezultatai pateikti 3.10 lentelėje. Visais atvejais, tiek naudojant skirtingus GPA, tiek keičiant stireno RAFT polimerizacijos sąlygas (temperatūrą, inicijavimo būdą, pradinius reagentų molinius santykius bei reakcijos trukmę), buvo

užtikrinta puiki RAFT polimerizacijos kontrolė. Susintetinti mažo dispersiškumo polimerai ($\mathcal{D} < 1,2$).

3.10 lentelė.

St RAFT polimerizacijos su GPA1, GPA8 ir GPA9 sąlygos ir rezultatai

pSt	GPA	[St]/[GPA]/ [I]	T, °C, tirpiklis	τ , val	q, %	M_n^t g/mol	M_n g/mol	PL	\mathcal{D}
pSt1		900/3/1	80, DMF	8	13	4300	7800	72	1,14
pSt2	GPA1	1100/3/1	80, DMF	16	13	5200	7700	71	1,18
pSt3		1100/3/1	80, masėje	8	26	10000	17000	165	1,14
pSt4	GPA8	900/3/1	80, masėje	4	42	13700	13600	124	1,20
pSt5		300/3/-	100, masėje	26	57	6100	6900	62	1,11
pSt6		600/3/-	masėje		51	12000	11000	100	1,16
pSt7	GPA9	300/3/-	100, masėje	24	63	6800	7900	73	1,09
pSt8		600/3/-			47	10000	9500	88	1,10
pSt9		900/3/-			43	14000	14000	133	1,16

Pastebėta, kad pSt išeiga ir polistireno PL labiau priklauso nuo pradinio monomero kiekio reakcijos mišinyje, nei nuo kitų polimerizacijos vykdymo sąlygų – trukmės ir temperatūros. MSC metodu nustatyta, kad vyko RAFT, o ne įprasta radikalinė polimerizacija, nes tiek RI, tiek UV (310 nm) jutiklių signalų smailių padėtys sutampa. Tai rodo, kad visos pSt grandys turi prisijungusius GPA fragmentus.

Susintetintas pSt naudotas kaip makroGPA antrajam blokui prijungti. VBC RAFT polimerizacijos, naudojant pSt kaip makroGPA, sąlygos ir rezultatai pateikti 3.11 lentelėje.

Šių kopolimerų ^1H BMR spektruose šalia pSt būdingų signalų atsiranda chlormetilgrupės ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) protonų ties 4,4–4,8 m. d. signalas (3.24 pav., B). Kopolimerų FT-IR spektruose šiai grupei būdingos sugerties juostos [256, 257] matyti ties 1265 cm^{-1} , 822 cm^{-1} ir 671 cm^{-1} (spektras nepateiktas).

3.11 lentelė.

VBC RAFT polimerizacijos, naudojant pSt kaip makroGPA, sąlygos ir rezultatai (T = 90 °C, masėje)

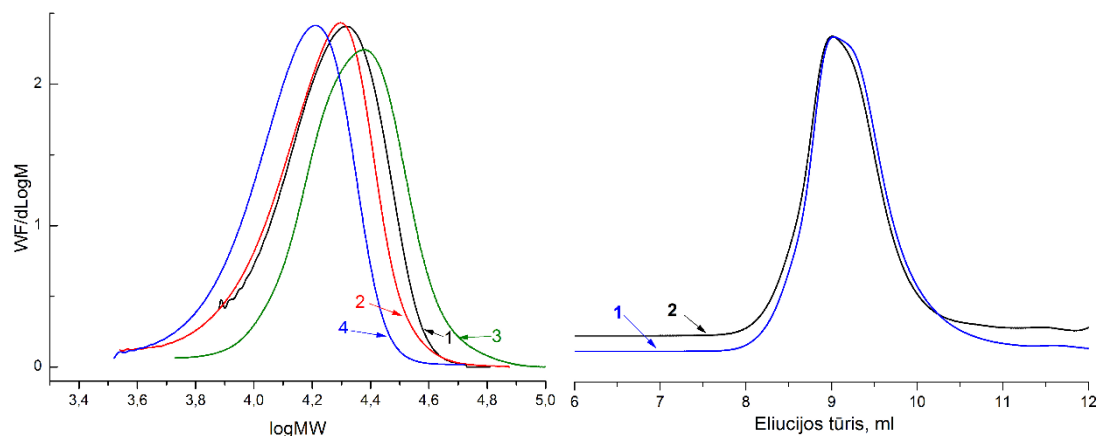
Polimeras	[VBC]/ [pSt]/ [AIBN]	τ , val	q, %	M _n ^t , g/mol	M _n , g/mol	PL VBC	Đ
pSt1- <i>b</i> -pVBC	1100/4/1	3	30	23600	18000	66	1,33
pSt2- <i>b</i> -pVBC	1500/5/1		38	25300	18200	68	1,31
pVBC- <i>b</i> -pSt4- <i>b</i> - pVBC*	1500/5/1	4	25	25100	18900	34/2	1,31
pVBC- <i>b</i> -pSt5- <i>b</i> -pVBC	1300/5/1		31	19700	17000	66/2	1,25
pVBC- <i>b</i> -pSt6- <i>b</i> -pVBC	1300/5/1		32	24000	19500	54/2	1,20
pSt7- <i>b</i> -pVBC- <i>b</i> -pSt7			35	15100	10900	20	1,20
pSt8- <i>b</i> -pVBC- <i>b</i> -pSt8	700/5/1	24	43	19000	13200	25	1,20
pSt9- <i>b</i> -pVBC- <i>b</i> -pSt9			27	19600	15700	10	1,17

* Polimerizacija vykdyta toluene, 30 masės % VBC tirpalas.

Daugumos susidariusių blokinių kopolimerų molekulinė masė pasiskirstymas (MMP) monomodalinis (3.23 pav., kairėje), molekulinės masės didesnės už naudotą pSt ir siekia 15000–20000 g/mol. Tiesa, kopolimerų dispersiškumas šiek tiek padidėja iki Đ 1,2–1,3. Kaip ir stireno RAFT polimerizacijos atveju, visais atvejais RI ir UV jutiklių signalų smailių padėtys sutampa (3.23 pav., dešinėje). Tai rodo, kad VBC jungėsi prie pSt ir susidarė diblokiniai bei triblokiniai pSt-pVBC kopolimerai, turintys galinius GPA fragmentus.

Kadangi stireniui polimerizuoti naudoti skirtingi GPA, TTK grupės yra skirtingose susintetintų pSt grandinių vietose. pSt1 ir pSt2 TTK grupę turi tik viename grandinės gale, todėl, naudojant tokį makroGPA ir vykdant VBC RAFT polimerizaciją, susidaro diblokiniai kopolimerai. pSt4, pSt5 ir pSt6 turi dvi TTK grupes abiejuose grandinės galuose, kurios kontroliuoja VBC RAFT polimerizaciją grandinę prailginant į abi puses ir susidarant triblokiniam kopolimerui pVBC-*b*-pSt-*b*-pVBC. pSt7, pSt8 ir pSt9 (3.10 lentelė) turi TTK

grupę pSt bloko viduryje, todėl, naudojant tokį makroGPA ir vykdant VBC RAFT polimerizaciją, pSt blokas „padalijamas” pusiau, gaunant triblokinius kopolimerus pSt-*b*-pVBC-*b*-pSt.



3.23 pav. Blokinių kopolimerų pSt2-*b*-pVBC (1), pVBC-*b*-pSt5-*b*-pVBC (2), pVBC-*b*-pSt6-*b*-pVBC (3) ir pSt8-*b*-pVBC-*b*-pSt8 (4) MMP kreivės (kairėje) ir pVBC-*b*-pSt5-*b*-pVBC eliucijos kreivės, gautos naudojant UV (1) ir RI (2) jutiklius (dešinėje)

Pastebėta, kad kaip makroGPA naudojant pSt7, pSt8 ar pSt9, VBC RAFT polimerizacija vyko lėčiau, 30–40 % polimero išeiga pasiekta tik po 24 val. Yra žinoma, kad GPA9 yra tinkamas statistiniams stireno ir VBC [258, 259] bei blokiniams stireno ir kitų monomerų [109, 260] kopolimerams sintetinti. Tačiau kai kuriais kitais atvejais, pvz., polimerizuojant metakrilatus su akrilatais, su juo gauti didesnio dispersiškumo kopolimerai. Pvz., triblokinių 2-(dimetilamino)etilmetakrilato (DMAEMA) ir vinilkaprolaktamo (VCL) kopolimerų pDMAEMA-*b*-pVCL-*b*-pDMAEMA bei pVCL-*b*-pDMAEMA-*b*-pVCL dispersiškumas buvo didesnis nei \bar{M}_w/\bar{M}_n 1,5, o jų molekulinės masės 11000–19000 g/mol [261]. Taigi, santykinai maža VBC konversija ir nedidelis pVBC PL gali būti siejami su GPA9 struktūra. Kadangi GPA9 yra simetrinis ir turi dvi vienodas R grupes, RAFT polimerizacijos mechanizmas ir galimos nutrūkimo reakcijos yra panašios į tas, kurios vyksta, vykdant žvaigždinių polimerų sintezę Z grupės metodu [36]. TTK grupė yra pSt grandinės viduryje, užstojama abiejų grandinės galų, todėl augančiam makroradikalui sunkiau ją pasiekti. Tikėtina,

kad reinicijavimas vyksta sunkiau, todėl RAFT polimerizacija sulėtėja. Kaip jau minėta, statistiniai St ir VBC kopolimerai susintetinti naudojant tuos pačius GPA (3.12 lentelė).

3.12 lentelė.

Statistinių St ir VBC kopolimerų sintezės sąlygos ir rezultatai ($\tau = 24$ val, $[\text{VBC+St}]/[\text{GPA}]/[\text{I}] = 900/4/1$, masėje, 90°C)

Polimeras	GPA	[St]/ [VBC]	q, %	M_n^t , g/mol	M_n , g/mol	VBC, mol %	\bar{D}
p(St- <i>st</i> -VBC)1	GPA1	25/75	43	9900	13900	76	1,44
p(St- <i>st</i> -VBC)2			50	8800	12400	54	1,43
p(St- <i>st</i> -VBC)3	GPA8	50/50	37	6300	9000	57	1,45
p(St- <i>st</i> -VBC)4	GPA9		38	9500	7800	55	1,45

Nustatyta, kad statistinių kopolimerų molekulinės masės šiek tiek didesnės nei teoriškai numatytos, o dispersiškumo rodiklis gan didelis ($\bar{D} \sim 1,45$). Kopolimerų molinė sudėtis artima pradinei monomerų mišinio molinei sudėčiai polimerizacijos terpėje.

Susintetinti kopolimerai (diblokiniai, triblokiniai ir statistiniai) buvo modifikuoti, vietoje Cl atomų (VBC grandyje) įvedant TTK grupes (3.9 schema, naudotas GPA10). Tokiu būdu susintetinti polimeriniai multiGPA. Modifikavimo rezultatai pateikti 3.13 lentelėje.

Kopolimerų modifikavimo laipsnis nėra didelis. Diblokinių pSt-*b*-p(VBC-TTK) kopolimerų jis siekia apie 65 mol %, triblokinių p(VBC-TTK)-*b*-pSt-*b*-p(VBC-TTK) tipo kopolimerų – apie 60 mol %, pSt-*b*-p(VBC-TTK)-*b*-pSt tipo kopolimerų – apie 30–50 mol %, statistinių kopolimerų – apie 40–70 mol %.

Tipiškame modifikuoto kopolimero ^1H BMR spektre (3.24 pav., C) šalia St (3.24 pav., A) ir VBC grandžių (3.24 pav., B) protonų signalų matyti naujas signalas ties $\sim 3,4$ m. d., priskiriamas metileno grupei iš prijungto GPA fragmento [151]. Kiti šio fragmento signalai persidengia su pagrindinės grandinės protonų signalais (0–2,0 m. d.).

Modifikuotų blokinių ir statistinių kopolimerų molekuliniai rodikliai

Polimeras ^{*1}	ML ^{*2} (%)	n(VBC- TTK) ^{*3}	M^t_n g/mol	M_n g/mol	Đ
pSt1- <i>b</i> -p(VBC-TTK)	65	32	23400	28500	1,29
pSt2- <i>b</i> -p(VBC-TTK)	63	34	23600	22800	1,20
p(VBC-TTK)- <i>b</i> -pSt4- <i>b</i> -p(VBC-TTK)	54	28	21400	31500	1,30
p(VBC-TTK)- <i>b</i> -pSt5- <i>b</i> -p(VBC-TTK)	70	57	23000	29400	1,37
p(VBC-TTK)- <i>b</i> -pSt6- <i>b</i> -p(VBC-TTK)	60	39	24000	29600	1,33
pSt8- <i>b</i> -p(VBC-TTK)- <i>b</i> -pSt8	49	12	14700	19600	1,20
pSt9- <i>b</i> -p(VBC-TTK)- <i>b</i> -pSt9	27	3	16100	17900	1,19
p(St- <i>st</i> -VBC-TTK)1	75	52	21300	33100	1,46
p(St- <i>st</i> -VBC-TTK)2	65	54	21300	25800	1,41
p(St- <i>st</i> -VBC-TTK)3	45	25	11300	16100	1,48
p(St- <i>st</i> -VBC-TTK)4	43	24	15700	22100	1,41

*¹ Polimerų žymėjimas supaprastintas, neatsižvelgiant į tai, kad kopolimere yra likę nemodifikuotų pVBC grandžių. Skaičiavimuose į tai atsižvelgiama.

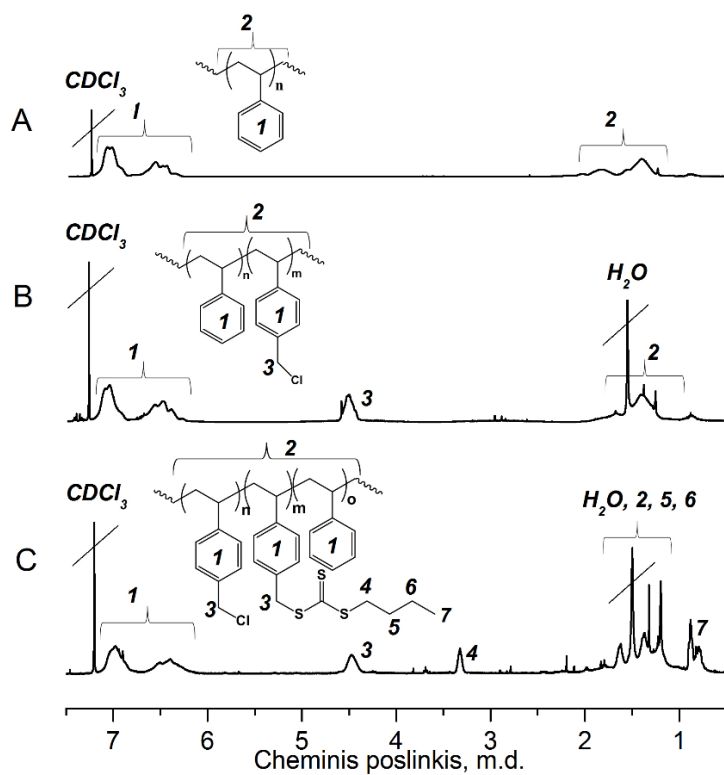
*² Modifikavimo laipsnis.

*³ Modifikuotų VBC-TTK grandžių skaičius.

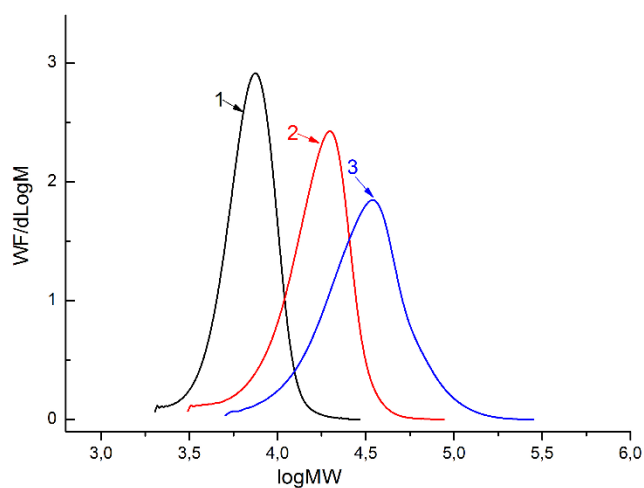
Šių multiGPA FT-IR spektruose stebimos plačios intensyvios C=S ir C-S ryšių iš prijungto GPA fragmento sugerties juostos ties 1049 cm⁻¹ ir 810 cm⁻¹ (spektras nepateiktas).

Kai kuriais atvejais buvo stebimas ženklus polimerų molekulinės masės padidėjimas (3.25 pav.) modifikuojant, gerokai viršijantis teoriškai numatytas vertes; kartu didėjo ir dispersiškumo rodiklis iki Đ 1,4–1,5. Kadangi TTK grupės yra šoninių atšakų, o ne linijinės makromolekulės, dalis, sunku MSC metodu tiksliai nustatyti absoliutų molekulinės masės padidėjimą. Kadangi MSC metodu makromolekulės atskiriamos pagal hidrodinaminį tūrį, o ne molekulinę masę, atsiranda paklaidos, jei tas tūris ženkliai pakinta dėl makromolekulės konformacijos, o ne molekulinės masės padidėjimo [150]. Dėl pasikeitusio

hidrodinaminio makromolekulės tūrio gali pasikeisti jos sulaikymo chromatografinėje kolonėlėje trukmė, todėl taip pat gaunamos ir didesnės dispersiškumo vertės.



3.24 pav. *pSt2* (A), *pSt2-b-pVBC* (B), *pSt2-b-p(VBC-TTK)* (C) ^1H BMR spektrai



3.25 pav. *pSt1* (1), *pSt1-b-pVBC* (2) ir *pSt1-b-p(VBC-TTK)* (3) MMP kreivės

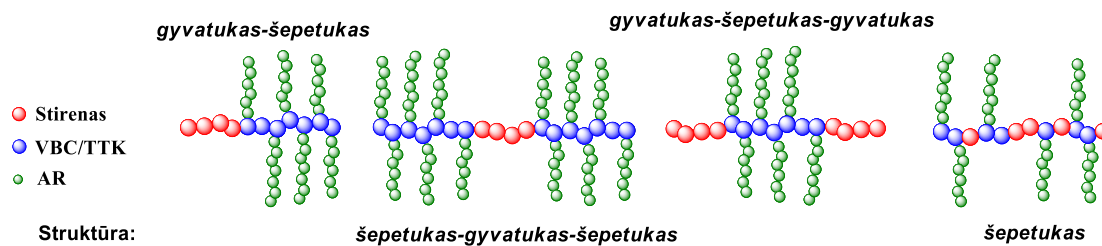
Apibendrinant šios darbo krypties rezultatus, galima padaryti kelias išvadas. Visų pirma, parinkti ir įvertinti skirtingos struktūros GPA įvairios

architektūros stireno ir VBC kopolimerams sintetinti. Nustatyta, kad itin efektyvūs ir gerą RAFT polimerizacijos kontrolę užtikrina GPA2, GPA8 ir iš dalies GPA9. Naudojant juos, susintetinti diblokiniai, dviejų tipų triblokiniai ir statistiniai stireniniai kopolimerai. Šie kopolimerai modifikuoti, pasiekiant 50–70 % chloro pakeitimo TTK grupėmis laipsnį.

3.3.3. Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezė *skiepijimo nuo metodu*

Kadangi GPA fragmentai prie p(St-*ko*-VBC) kopolimerų prijungti per GPA R grupę, šoninės pAR grandinės augs nuo modifikuotos polistireno grandinės, TTK grupei tolstant nuo pagrindinės grandinės [151]. Erdviniai trukdžiai ties TTK grupe šiuo atveju turėtų būti maži, todėl AR RAFT polimerizacija turėtų vykti sklandžiai. Be to, šoninės pAR grandinės prijungtos ne per lengvai skylantį C(S)-S, o per stabilų C-C ryšį, todėl šepetinių polimerų struktūra būtų sunkiai suardoma [150].

Kaip polimeriniai multiGPA šepetinių anijoninių kopolimerų sintezei pasirinkti tie TTK grupėmis modifikuoti statistiniai, diblokiniai ir triblokiniai stireniniai kopolimerai (polimeriniai multiGPA), kurie pasižymėjo mažu \bar{M}_w ir artimomis teoriškai apskaičiuotoms MM. Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezės sąlygos ir rezultatai pateikti 3.14 lentelėje. Naudojant skirtingus polimerinius multiGPA, susintetinti diblokiniai (*gyvatukas-šepetukas*), triblokiniai (*šepetukas-gyvatukas-šepetukas* ir *gyvatukas-šepetukas-gyvatukas*) ir statistiniai (*šepetukas*) anijoniniai šepetiniai kopolimerai (3.10 schema).



3.10 schema. *Gyvatukas-šepetukas, šepetukas-gyvatukas-šepetukas, gyvatukas-šepetukas-gyvatukas ir šepetukas anijoninių šepetinių kopolimerų struktūros*

3.14 lentelė.

AR RAFT polimerizacijos su p(St-*ko*-VBC-TTK) rezultatai ([TTK]/[ACVR] = 2/1, DO, 60 °C)

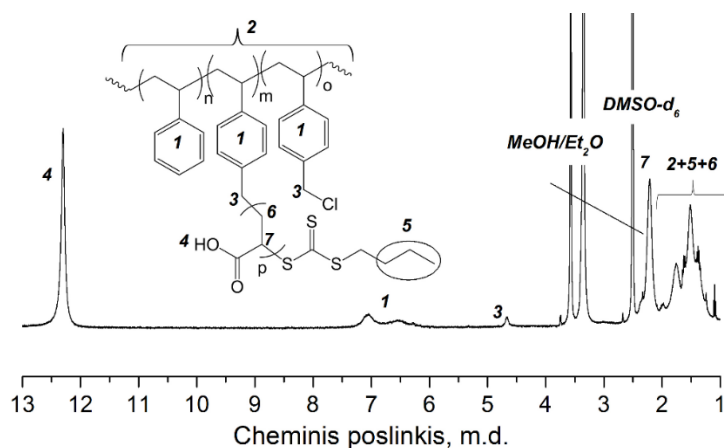
ŠAP* ¹	multiGPA	[AR]/ [TTK]	q, %	M ^t _n , g/mol	M _n , g/mol	PL	Đ	R _h * ² nm
GŠ1	pSt2- <i>b</i> -p(VBC-	25/1	86	82000	106000	30	1,13	6,8
GŠ2	TTK)	50/1	73	114000	115000	35	1,07	7,1
ŠGŠ1	p(VBC-TTK)- <i>b</i> -pSt5- <i>b</i> -	25/1	94	128000	135900	26	1,10	8,1
ŠGŠ2	p(VBC-TTK)	50/1	66	166000	236300	50	1,20	8,5
ŠGŠ3	p(VBC-TTK)- <i>b</i> -pSt6- <i>b</i> -	25/1	88	81600	79100	18	1,43	8,6
ŠGŠ4	p(VBC-TTK)	50/1	74	125800	145200	41	1,42	8,7
GŠG1	pSt8- <i>b</i> -p(VBC- TTK)- <i>b</i> -pSt8	25/1	79	32000	24800	6	1,73	4,2
ŠP1	p(St- <i>st</i> -VBC-	25/1	74	80200	85400	15	1,83	7,5
ŠP2	TTK)2	50/1	85	184000	215300	48	1,10	9,6

*¹ Dėl aiškumo ir paprastumo vartojamos santrumpos, parodančios susintetintų šepetinių anijoninių polimerų (ŠAP) struktūrą: GŠ – *gyvatukas-šepetukas*, ŠGŠ – *šepetukas-gyvatukas-šepetukas*, GŠG – *gyvatukas-šepetukas-gyvatukas* ir ŠP – *šepetinis polimeras* arba *šepetukas*.

*² Hidrodinaminis šepetinių kopolimerų spindulys nustatytas MSC metodu.

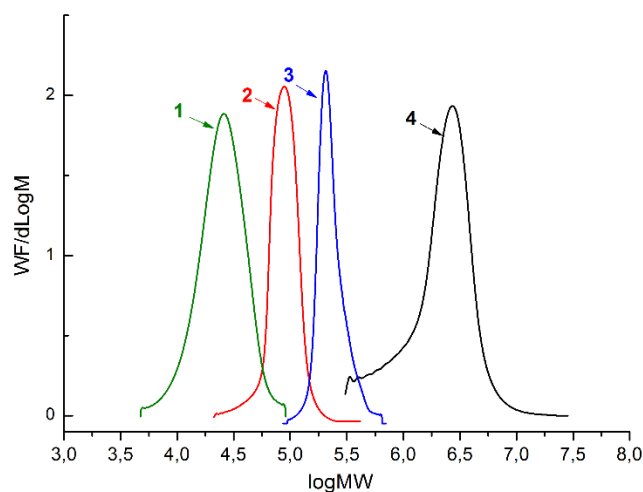
Tipiniame anijoninio šepetinio kopolimero ¹H BMR spektre (3.26 pav.) signalai ties 12,0–12,6 m. d. ir 2,2–2,5 m. d. atitinkamai priskiriami pAR grandžių karboksigrupės ir metino grupės protonams.

FT-IR spektruose -OH, C=O ir C-O ryšių virpesių būdingosios juostos atitinkamai yra ties 3400–2400 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹ ir 1250–1165 cm⁻¹ (spektras nepateiktas).



3.26 pav. GŠ2 ¹H BMR spektras

Vykdamt AR *skiepijimo nuo* TTK grupėmis modifikuotos polistireno pagrindinės grandinės RAFT polimerizaciją, pasiekta gili monomero konversija (70–90 %). Susintetintų anijoninių šepetinių kopolimerų molekulinės masės artimos teoriškai numatytoms vertėms. Šių kopolimerų MMP kreivės monomodalinės ir simetriškos (3.27 pav.). Hidrodinaminiai šepetinių kopolimerų spindulių vertės, nustatytos MSC (3.14 lentelė) ir DLS metodu (3.16 lentelė), artimos.



3.27 pav. GŠG1 (1), ŠG2 (2), ŠP2 (3) ir ŠGŠ2 (4) MMP kreivės

Susintetintų diblokinės *gyvatukas-šepetukas* struktūros šepetinių kopolimerų šoninių pAR atšakų PL siekia 30–35, o dispersiškumo rodiklis apie – 1,1. Triblokinių *šepetukas-gyvatukas-šepetukas* struktūros šepetinių

kopolimerų pAR PL svyruoja nuo 20 iki 50, o dispersiškumo rodiklis apie 1,2–1,4. Statistinių anijoninių šepetinių kopolimerų pAR šoninių atšakų polimerizacijos laipsnis – apie 20 ir 50.

Sintetinant triblokinės *gyvatukas-šepetukas-gyvatukas* struktūros anijoninius šepetinius polimerus, susidurta su sunkumais. AR RAFT polimerizacija vyko sunkiai, pAR PL buvo tik 6–10, o šepetinio polimero dispersiškumas ženkliai didesnis nei kitų šepetinių kopolimerų (D apie 1,7). Kadangi prie modifikuotos platformos pSt8-*b*-p(VBC-TTK)-*b*-pSt8 buvo prijungtos vos kelios pAR monomerinės grandys, toks šepetinis kopolimeras pasižymi dideliu hidrofobiškumu. Polimerizacija sulėtėja, padidėja dispersiškumo rodiklis, nes šio kopolimero VBC-TTK grandys yra ekranuojamos dviejų pSt blokų, kurie trukdo augančiam makroradikalui priartėti prie TTK grupių ir efektyviai reinicijuoti RAFT polimerizaciją.

Naudojant skirtingus GPA, RAFT metodu susintetinti diblokiniai, triblokiniai bei statistiniai stireno ir vinilbenzilchlorido kopolimerai. Modifikuojant šiuos kopolimerus (vykdant nukleofilinio pakeitimo reakcijas), Cl atomai VBC grandyse pakeisti GPA fragmentais. Tokiu būdu susintetinti įvairių tipų polimeriniai multiGPA, kurie naudoti anijoninių šepetinių kopolimerų sintezei. RAFT *skiepijimo nuo* metodas, naudojant polimerinius multiGPA, leido susintetinti anijoninius šepetinius diblokinius (*gyvatukas-šepetukas*), triblokinius (*šepetukas-gyvatukas-šepetukas* ir *gyvatukas-šepetukas-gyvatukas*) ir statistinius (*šepetukas*) kopolimerus, turinčius skirtingą pAR šoninių grandinių kiekį bei ilgį.

3.3.4. Anijoninių šepetinių kopolimerų savybės

3.3.4.1. Dangų vilgumas vandeniui

Vilgymo kampas (VK) parodo paviršiaus vilgumą (drėkinimą vandeniui). Mažos šio dydžio vertės (<90°) rodo gerą paviršiaus vilgumą vandeniui (hidrofilinis paviršius), o didelės vertės (>90°) – prastą vilgumą (hidrofobinis paviršius). Diblokinių, triblokinių ir statistinių stireninių TTK grupėmis

modifikuotų kopolimerų (multiGPA) ir iš jų susintetintų šepetinių anijoninių kopolimerų (ŠAP) dangų VK vertės pateiktos 3.15 lentelėje.

Palyginimui nustatytos įvairių tyrimui naudotų paviršių VK vertės: švarių (plautų acetone ir džiovintų 50 °C temperatūroje) stiklo plokštelių VK = 27±1,3°, stiklo plokštelių, plautų DMF – 45±0,9°, plautų THF – 54°, linijinės pAR dangos – 14±0,6°. Lyginant su paprastu stiklo paviršiumi, DMF ir THF plautų stiklo paviršių VK vertės yra gerokai didesnės. Žinoma, kad DMF esanti karbonilgrupė gali sąveikauti su stiklo paviršiuje esančiomis silanolinėmis grupėmis, susidarant vandeniliniam ryšiui [262]. Tokiu būdu šis tirpiklis net ir po džiovinimo gali likti adsorbavęsis ant stiklo paviršiaus, dėl ko padidėja paviršiaus hidrofobiškumas ir VK vertės. Panašiai turėtų būti ir THF atveju.

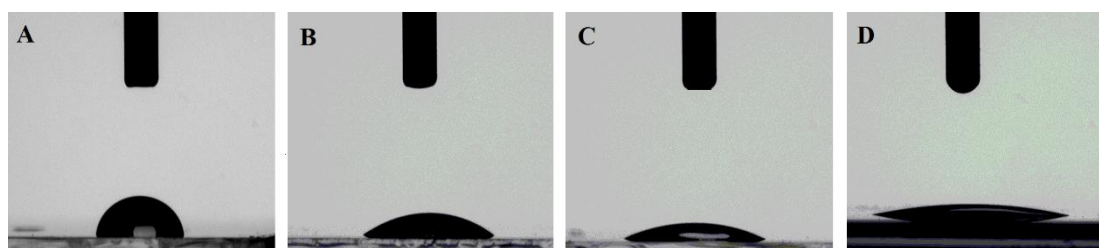
3.15 lentelė.

Polimerinių multiGPA ir iš jų gautų ŠAP VK vertės

Polimerinis multiGPA	VK, °	ŠAP	VK, °
pSt2- <i>b</i> -p(VBC-TTK)	92±0,6	GŠ2	28±2,9
p(VBC-TTK)- <i>b</i> -pSt5- <i>b</i> -p(VBC-TTK)	80±1,4	ŠGŠ1	35±2,2
		ŠGŠ2	25±1,7
		ŠGŠ3	45±2,4
p(VBC-TTK)- <i>b</i> -pSt6- <i>b</i> -p(VBC-TTK)	89±2,1	ŠGŠ4	31±1,4
		GŠG1	54±1,6
pSt8- <i>b</i> -p(VBC-TTK)- <i>b</i> -pSt8	77±2,0	ŠP1	43±1,8
		ŠP2	15±1,1

Didelės linijinių stireninių TTK grupėmis modifikuotų kopolimerų (p(St-*ko*-VBC-TTK)) dangų VK vertės rodo, kad jų paviršius yra hidrofobinis; tai gerai koreliuoja su literatūroje pateiktais duomenimis [263, 264]. Anijoninių šepetinių kopolimerų dangų VK vertės ženkliai mažesnės: priklausomai nuo struktūros ir pAR atšakų ilgio net per 40–60° (3.14 lentelė, 3.28 pav.). Tai rodo, kad šepetinių kopolimerų dangų paviršius yra hidrofilinis.

Geru vilgumu pasižymi *gyvatukas-šepetukas*, šepetinius segmentus iš abiejų pusių turinčių *šepetukas-gyvatukas-šepetukas* ir *šepetukų* struktūros anijoninių šepetinių kopolimerų dangos (VK vertės 20–40°). Viena šepetinį segmentą turinčio triblokinės *gyvatukas-šepetukas-gyvatukas* struktūros kopolimero dangos vilgumas prastesnis (VK vertė apie 54°). Pastebėta, kad kopolimerų su ilgesnėmis pAR grandinėmis dangų VK vertės mažesnės. Tai suprantama: kuo daugiau pAR atšakų yra dangos paviršiuje, tuo jos vilgumas geresnis.



3.28 pav. Vandens lašų ant *p(VBC-TTK)-b-pSt5-b-p(VBC-TTK)* (A), ŠGŠ1 (B), ŠGŠ2 (C) ir linijinės pAR (D) dangų nuotraukos

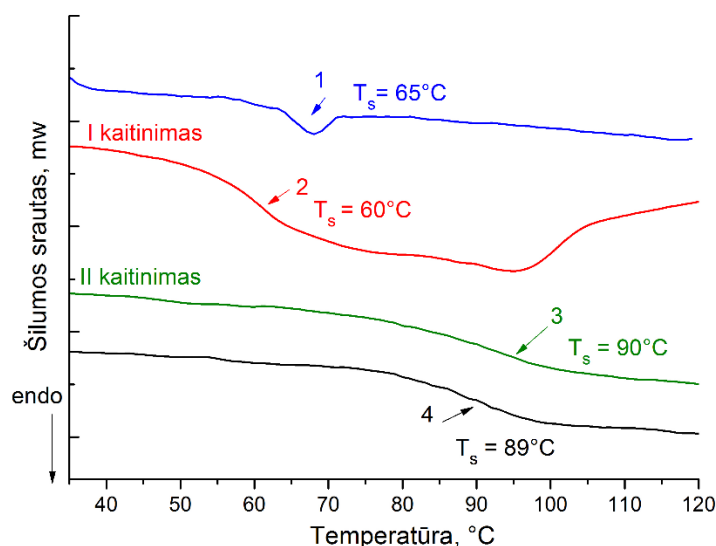
Anijoninių šepetinių kopolimerų dangų vilgumo tyrimas parodė, kad dangų paviršiaus savybės priklauso tiek nuo kopolimero struktūros (*šepetukas-gyvatukas*, *šepetukas-gyvatukas-šepetukas*, *gyvatukas-šepetukas-gyvatukas* ar *šepetukas*), tiek nuo šoninių pAR atšakų ilgio (trumpos ar ilgos).

3.3.4.2. Terminis stabilumas ir agregatiniai virsmai

Linijinių stireninių TTK grupėmis modifikuotų kopolimerų (multiGPA) ir iš jų gautų šepetinių kopolimerų terminis stabilumas įvertintas TGA metodu (3.27 pav.), o šių kopolimerų stiklėjimo temperatūra (T_s) nustatyta DSK metodu (3.29 pav.).

Linijinių stireninių TTK grupėmis modifikuotų kopolimerų (polimerinių multiGPA) stiklėjimo temperatūra yra apie 60–70 °C. Kuo daugiau kopolimere TTK grupių, tuo stiklėjimo temperatūra žemesnė (58–65 °C), kuo mažiau – tuo ji aukštesnė (74 °C) ir artimesnė TTK grupių neturinčių St ir VBC kopolimerų T_s vertei (70–80 °C).

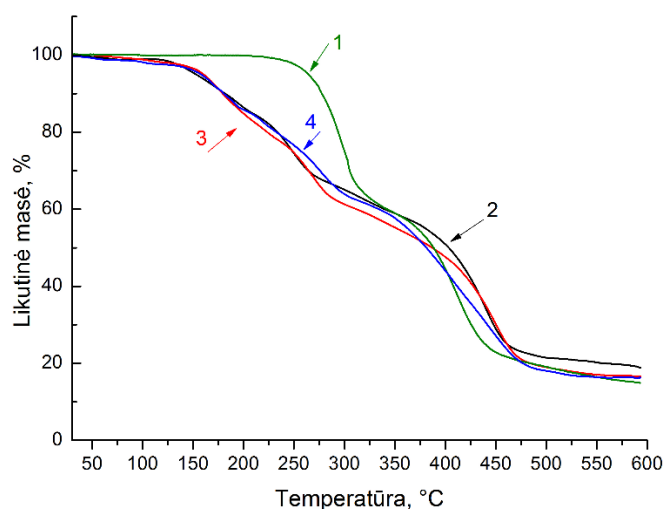
Anijoninio diblokinės gyvatukas-šepetukas struktūros šepetinio kopolimero (GŠ1) pirmo kaitinimo DSK kreivėje (3.29 pav., 2 kreivė) matyti terminis virsmas ties 60 °C. Kadangi pAR grandys yra hidrofilinės ir linkusios iš aplinkos sorbuoti vandenį, šis virsmas gali būti sietinas tiek su termine mėginio istorija (T_s pseudovertė, nes vanduo suteikia plastifikavimo efektą), tiek su polistireno pagrindinės grandinės T_s (palyginimui, multiGPA stiklėjimo temperatūra yra apie 65 °C, 3.29 pav., 1 kreivė). Endoterminis procesas ties 90–100 °C gali būti sietinas su vandens išgaravimu. Linijinės pAR ir anijoninių šepetinių kopolimerų stiklėjimo temperatūros kreivėse endoterminis laiptelis (3.29 pav., 3 ir 4) nėra toks status, kaip polistireno grandinės (3.29 pav., 1). Dėl vandenilinių ryšių tarp karboksigrupių tokių polimerų kaitinimo kreivėse nuožulnus endoterminis laiptelis matyti plačiame temperatūrų intervale [265].



3.29 pav. pSt2-b-p(VBC-TTK) (1), GŠ1 (2 ir 3) ir linijinės pAR (4) DSK kreivės

Antro kaitinimo GŠ1 DSK kreivėje (3.29 pav., 3 kreivė) stiklėjimo temperatūrą galima fiksuoti ties 90 °C, kuri yra artima linijinės pAR stiklėjimo temperatūrai (3.29 pav., 4 kreivė, II kaitinimas). Deja, antro kaitinimo metu polistireno grandinės terminių virsmų nebematyti. Panašios tendencijos stebėtos visais atvejais. Nustatyta, kad anijoninių šepetinių kopolimerų T_s yra apie 85–95 °C ir nepriklauso nuo pAR šoninių grandinių ilgio.

Pirmasis ženklus masės sumažėjimas linijinio TTK grupėmis modifikuoto kopolimero p(*St-st-VBC-TTK*)₂ TGA kreivėje (3.30 pav.) fiksuojamas ties 220–300 °C. Jis siejamas su TTK grupių atskilimu [238, 239]. Šiuo atveju bandinio masė sumažėja apie 39 %, o tai gerai koreliuoja su TTK grupių kiekiu ir masine jų dalimi kopolimere (40 %). Antrasis masės sumažėjimas fiksuojamas plačiame 317–450 °C temperatūros intervale. Galima matyti, kad pagrindinės grandinės skilimas vyksta keliais etapais. Pirmiausia iš nemodifikuotų VBC grandžių atskyla chlorinti mažamolekuliai junginiai (HCl, Cl₂, CH₂Cl₂ ir pan.; 317–360 °C, masės sumažėjimas iki 9 %). Aukštesnėje temperatūroje skyla ir persigrupuoja (angl. *backbiting*) [266] pagrindinė polimerinė grandinė, netenkama 30–35 % masės. 450–600 °C temperatūroje prarandama apie 7 % masės; šis etapas siejamas su tolimesniu pVBC skilimu ir daugiacyklių aromatinių struktūrų susidarymu [267].



3.30 pav. p(*St-st-VBC-TTK*)₂ (1), ŠP1 (2), ŠP2 (3) ir linijinės pAR (4) TGA kreivės

Anijoninių šepetinių kopolimerų terminis stabilumas mažesnis negu linijinių TTK grupėmis modifikuotų stireninių kopolimerų (3.30 pav., palyginti 2 ir 3 kreives su 1). Šepetinių kopolimerų terminis stabilumas panašus į linijinės pAR (3.30 pav., 4 kreivė). Pirmasis masės sumažėjimas fiksuojamas 80–180 °C temperatūros intervale; šiame etape išgaruoja absorbuotas vanduo bei kiti likę

tirpikliai, prarandama apie 13–15 % masės. Antrasis masės sumažėjimo etapas fiksuojamas plačiame 180–280 °C temperatūros intervale ir siejamas su pAR grandinės dehidratacija (180–200 °C), susidarant šešianariam cikliniam anhidridui [237], bei TTK grupių atskilimu (220–280 °C). Bendrai prarandama apie 21–23 % masės. Trečiajame etape (317–450 °C), kuris siejamas tiek su pAR grandinės, tiek su polistireno pagrindinės grandinės skilimu, prarandama didžiausia masės dalis (40–44 %).

3.3.5. Agregacija vandeniniuose tirpaluose

Amfifiliniai blokiniai kopolimerai selektyviuose tirpikliuose linę agreguotis į mices [268]. Susidariusių micelių morfologija priklauso ne tik nuo tirpiklio prigimties, tirpalo koncentracijos, temperatūros ar kopolimero struktūros, bet ir nuo hidrofilinių ir hidrofobinių segmentų ilgio bei jų išsidėstymo vienas kito atžvilgiu [269, 270]. Sudėtingesnės architektūros diblokinės ir triblokinės struktūros šepetinių kopolimerų agregacija dar priklauso ir nuo linijinės bei šepetinės kopolimero dalių užimamo tūrio [271], šepetinės dalies šoninių atšakų išsidėstymo [272] bei tankio. Amfifilinių blokinių bei šepetinių kopolimerų agregacijos tyrimai svarbūs tiek fundamentiniu, tiek praktiniu požiūriu. Pvz., amfifiliniai diblokiniai bei triblokiniai šepetiniai kopolimerai, lyginant su linijiniais analogais, yra stabilesni ir efektyvesni hidrofobinių vaistų nešikliai [273] ar geresni pigmentų stabilizatoriai [274].

Siekiant išsiaiškinti susintetintų anijoninių šepetinių kopolimerų elgseną tirpaluose, DLS ir TEM metodais ištirta diblokinių, triblokinių ir statistinių anijoninių šepetinių kopolimerų agregacija dioksano (DO)/vandens mišinyje. Nagrinėta dviejų parametrų (vandens kiekio dioksane ir temperatūros) įtaka šių kopolimerų agregacijai. Tyrimo rezultatai pateikti 3.16 lentelėje.

Esant kambario temperatūrai, dioksanas yra geras tiek polistireno bloko, tiek pAR šoninių grandinių tirpiklis [263]. 30 °C temperatūroje DO yra teta (θ) tirpiklis pAR [245]. *Teta* sąlygomis vidu- ir tarpmolekulinių sąveikų beveik nėra, ir pAR grandinės turi joms būdingus matmenis. Aukštesnėje temperatūroje

(40 °C) daugumos šepetinių kopolimerų bei jų agregatų hidrodinaminis skersmuo (D_h)^{*} šiek tiek sumažėja (3.16 lentelė, 3.31 pav.). Tai galima paaiškinti makromolekulių vidumolekulinėmis sąveikomis praskiestuose tirpaluose [275]. Toks reiškinys stebėtas ir kituose darbuose, kuriuose buvo tirti šepetiniai kopolimerai, turintys šonines pAR grandines [276].

Detaliau šepetinių kopolimerų agregacijos tendencijos šiame darbe tirtos 30 °C temperatūroje (3.32–3.35 pav.).

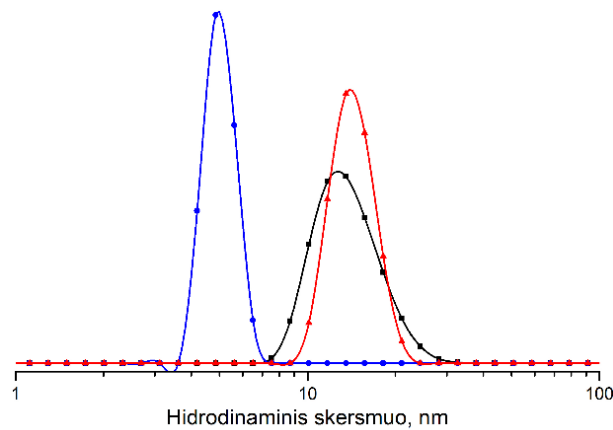
3.16 lentelė.

Šepetinių kopolimerų ir jų agregatų dydžiai DO ir DO/H₂O, esant skirtingoms temperatūroms

ŠAP	$D_h, DO, \text{ nm}$			$D_h, DO/H_2O$ (50/50)*, nm		
	25 °C	30 °C	40 °C	25 °C	30 °C	40 °C
GŠ2	16,1	16,3	10,3 ↓	1070	830	440 ↓
ŠGŠ1	14,2	14,1	13,2 ↓	870	910	750 ↓
ŠGŠ2	11,4	14,6	13,8 ↓	880	1010	770 ↓
ŠGŠ3	16,3	18,8	14,8 ↓	980	1060	790 ↓
ŠGŠ4	16,3	19,2	19,8 ↑	210	330	385 ↑
GŠG1	7,9	10,2	8,3 ↓	670	780	505 ↓
ŠP1	15,5	15,6	20,0 ↑	-	715	475 ↓
ŠP2	13,9	24,8	21,6 ↓	495	620	610 ↓

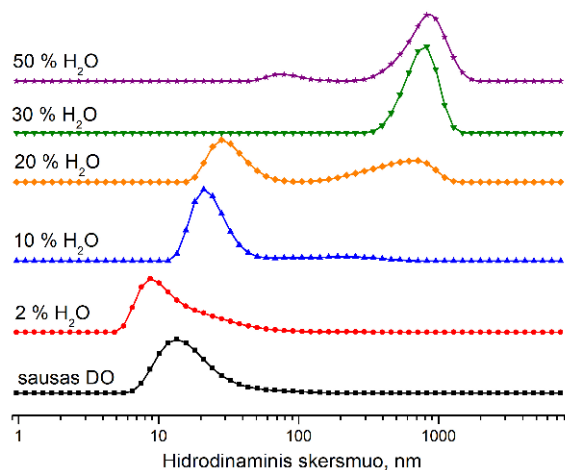
* – tūriniu santykiu.

* Hidrodinaminis skersmuo (D_h) pateikiamas vietoje hidrodinaminio spindulio (R_h) siekiant lengviau palyginti DLS ir TEM rezultatus.



3.31 pav. GŠ2 D_h sausame dioksane, esant skirtingoms temperatūroms: 25 °C (-■-), 30 °C (-▲-) ir 40 °C (-●-)

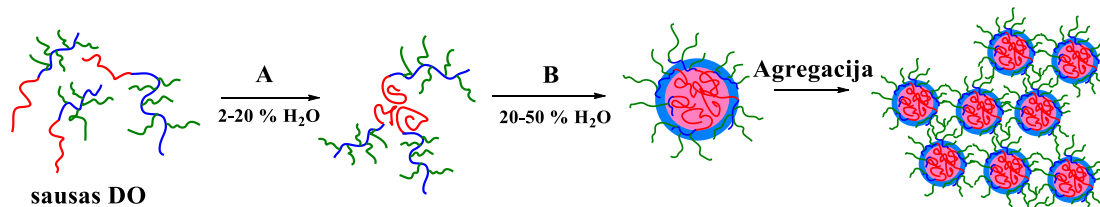
Tiriant diblokinės gyvatukas-šepetukas struktūros anijoninio šepetinio kopolimero (GŠ2) elgesį DO/vandens tirpaluose DLS metodu nustatyta (3.32 pav.), kad į polimero tirpalą DO įlašinus 2 % vandens, makromolekulių hidrodinaminis skersmuo šiek tiek sumažėja, nes susitraukia hidrofobinis pSt blokas.



3.32 pav. GŠ2 dalelių hidrodinaminiai skersmenys, esant skirtingam DO ir vandens santykiui 30 °C temperatūroje

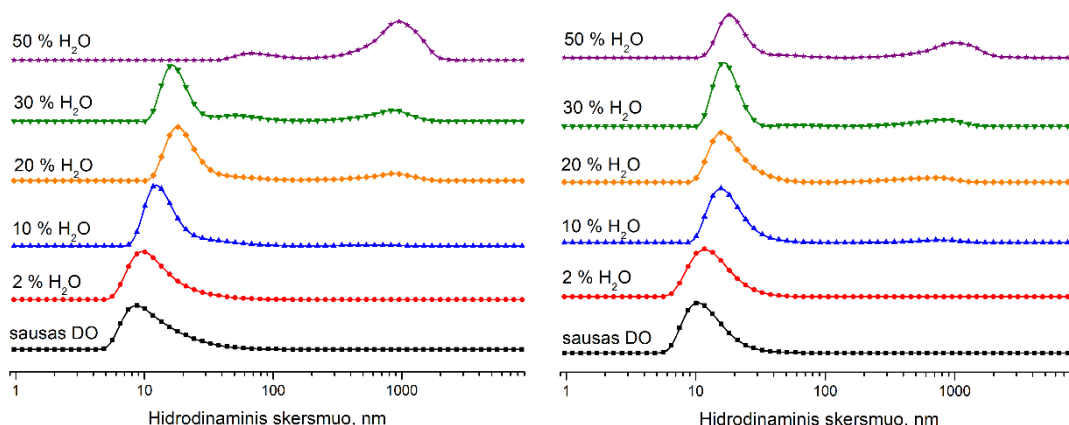
Vandens kiekį padidinus iki 10 %, dalelių matmenys padidėja nuo 14 iki 25 nm. Tai galėtų būti mažų asociatų (susidariusių iš kelių makromolekulių) formavimosi etapas (3.11 schema, A). Vandens kiekiui pasiekus 20 %, dalelių

dydžių pasiskirstymas tampa bimodaliniu – šalia 35 nm dydžio micelių (morfologija nustatyta TEM metodu) atsiranda 550 nm dydžio agregatai. Kai DO vandens yra 30–50 %, dominuoja didelių matmenų agregatai (760–830 nm).



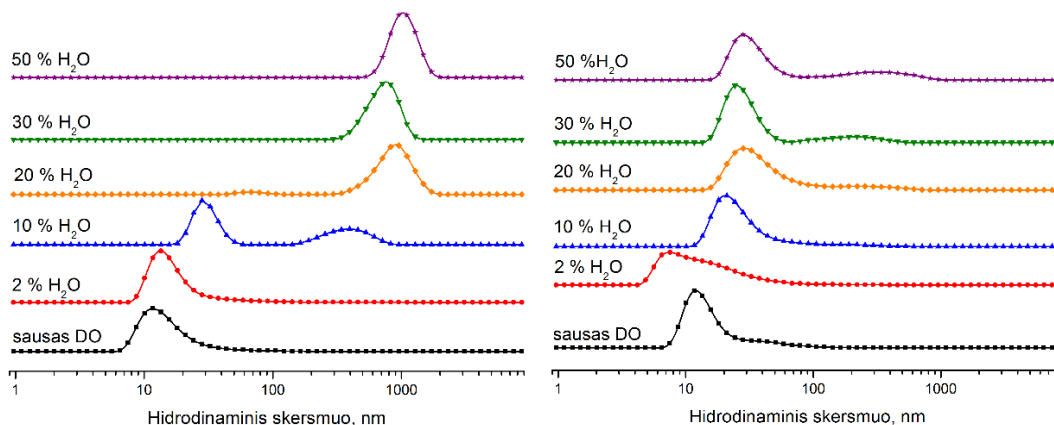
3.11 schema. Galimas anijoninių šepetinių kopolimerų agregavimosi mechanizmas

Triblokinės šepetukas-gyvatukas-šepetukas struktūros kopolimerų, kuriuose šepetiniai blokai yra išorėje (ŠGŠ1–ŠGŠ4) DLS tyrimo duomenys pateikti 3.33 ir 3.34 pav.



3.33 pav. ŠGŠ1 (kairėje) ir ŠGŠ2 (dešinėje) DLS kreivės

Šių kopolimerų agregavimosi ypatumai panašūs į jau aptarto diblokinės gyvatukas-šepetukas struktūros šepetinio kopolimero. Be to, pastebėta šoninių pAR grandinių ilgio įtaka micelizacijos/agregacijos procesui. Vandens kiekiui esant 20 % ir daugiau, tokio tipo šepetiniai kopolimerai su trumpesnėmis pAR grandinėmis linkę formuoti didelius agregatus (500–1000 nm), o su ilgesnėmis pAR grandinėmis – 30–40 nm (ŠGŠ2) bei 40–60 nm (ŠGŠ4) skersmens micelas.



3.34 pav. ŠGŠ3 (kairėje) ir ŠGŠ4 (dešinėje) DLS kreivės

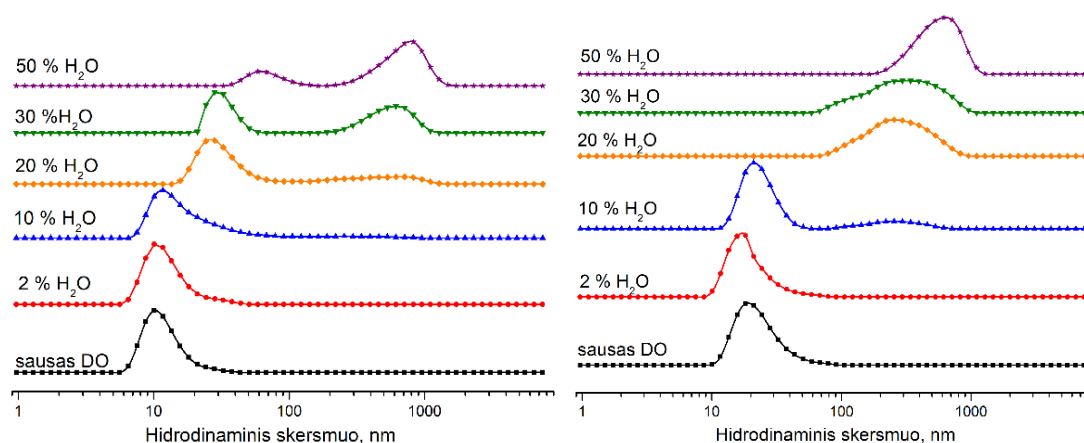
Toki skirtingą šių šepetinių kopolimerų agregavimąsi galima paaiškinti skirtingu šių kopolimerų hidrofobinių/hidrofilinių segmentų santykiu, t. y., pAR ir pSt-p(VBC-TTK) dalimis kopolimere [277, 278]. Kai pAR grandinės ilgesnės, hidrofiliinio segmento dalis kopolimere didesnė, toks kopolimeras linkęs sudaryti stabilias micles. Kai pAR grandinės trumpesnės ir hidrofiliinio segmento dalis kopolimere mažesnė (atitinkamai hidrofobinio segmento dalis didesnė), toks kopolimeras linkęs sudaryti sudėtingesnės architektūros agregatus (3.12 schema).



3.12 schema. Nuo hidrofobinio ir hidrofiliinio segmentų santykio priklausantys polimerų agregavimosi ypatumai [278]

Kitaip agreguojasi triblokinės gyvatukas-šepetukas-gyvatukas (GŠG1), struktūros anijoninis šepetinis kopolimeras, kuriame šepetinis blokas yra viduryje tarp dviejų linijinių pSt blokų. Nepriklausomai nuo vandens kiekio DO, kopolimero dalelių skersmuo yra apie 25 nm, o didesnių agregatų beveik nėra (grafikas nepateiktas).

Statistinių anijoninių šepetinių kopolimerų DLS kreivės pateiktos 3.35 pav. Šių kopolimerų agregacija mažiau priklauso nuo šoninių pAR grandinių ilgio. Esant nedideliame vandens kiekiui (2–10 %) dioksane, makromolekulių matmenys šiek tiek sumažėja. Galima daryti prielaidą, kad čia fiksuojamos vienos molekulės micelės. Yra žinoma, kad, lyginant su diblokiniiais šepetiniaisiais kopolimerais, statistiniai šepetiniai kopolimerai, turintys nepolinę pagrindinę grandinę ir šonines, jonizuotus gebančias atšakas, yra labiau linkę formuoti nedidelių matmenų vienos molekulės micelas, o ne dideles kelių/keliolikos makromolekulių micelas [140]. Kai vandens kiekis siekia 20 % ir daugiau, formuojasi didelių matmenų nestabilūs micelių agregatai (500–700 nm). Tirpale yra ir mažesnių matmenų agregatų (40–70 nm), sudarytų iš kelių micelių. Panašios agregacijos tendencijos stebėtos, tiriant kitus statistinius šepetinius kopolimerus [18].

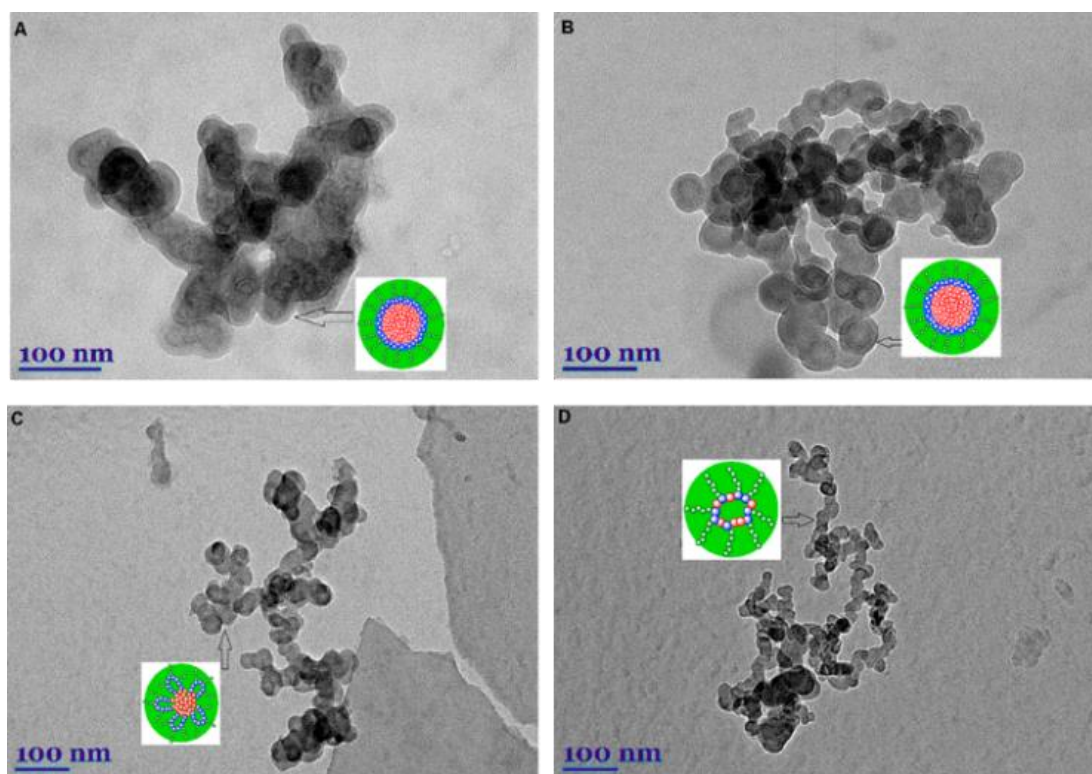


3.35 pav. ŠP1 (kairėje) ir ŠP2 (dešinėje) DLS kreivės

Diblokinių, triblokinių ir statistinių anijoninių šepetinių kopolimerų agregacijai didelės įtakos turi vandens kiekis mišriame DO/vandens tirpale. Kadangi vanduo yra blogas tirpiklis polistireno blokui, hidrofobinės grandinės stengiasi „susipakuoti“, taip sumažindamos sąlyčio su vandeniu paviršiaus plotą; dėl to susidaro kompaktiškos struktūros, tokios kaip micelės. Kita vertus, vanduo padidina pAR grandinių „išsipakavimą“, skatina vandenilinių ryšių susidarymą. Dėl to pAR atšakos „susiriša“ vienos su kitomis ir susidaro agregatai.

Siekiant įvertinti susidariusių micelių bei agregatų morfologiją, padarytos jų TEM nuotraukos (3.36 pav.). Matyti, kad, nepriklausomai nuo anijoninių šepetinių kopolimerų struktūros, visais atvejais susidaro sferinės arba artimos šiai formai micelės, kurios ant tyrimui naudotos Cu plokštelės paviršiaus linkusios agreguotis. Triblokinės *gyvatukas-šepetukas-gyvatukas* (GŠG1) struktūros bei statistiniai anijoniniai šepetiniai kopolimerai sudaro itin didelius – kelių dešimčių mikronų – skersmens klasterius.

Diblokinės *gyvatukas-šepetukas* (GŠ2) ir triblokinės *šepetukas-gyvatukas-šepetukas* (ŠGŠ1) struktūros anijoniniai šepetiniai kopolimerai sudaro aiškiai TEM nuotraukose matomas micelines struktūras su tamsesne šerdimi, sudaryta iš hidrofobinių polistireno grandinių, ir šviesesniu apvalkalu, sudarytu iš hidrofiliųjų pAR šoninių atšakų (3.36 pav., A ir B). Diblokinių kopolimerų micelių skersmuo siekia apie 45 nm, o triblokinių – apie 65 nm. Triblokiniai šepetiniai kopolimerai su dviem išoriniais šepetiniais blokais, kaip ir įprasti diblokiniai šepetiniai kopolimerai, formuoja sferines micelas [279].



3.36 pav. GŠ2 (A), ŠGŠ1 (B), GŠG1 (C) ir ŠP2 (D) TEM nuotraukos ir galimos kopolimerų micelių struktūros

Triblokinės *gyvatukas-šepetukas-gyvatukas* (GŠG1) struktūros kopolimeras nesudaro aiškiai matomos micelinės struktūros, tačiau aiškiai matyti sferinė forma, kurios skersmuo ≈ 30 nm (3.36 pav., C). Kadangi šis triblokinis šepetinis kopolimeras sudarytas iš dviejų linijinių polistireno blokų bei vieno vidurinio šepetinio bloko, jis gali sudaryti tiek gėlės formos sferines micles, tiek susijungusius micelinius agregatus. Tai neprieštarauja anksčiau publikuotiems rezultatams [18, 280]. Vienos GŠG1 makromolekulės D_h yra apie 8 nm, tad mažai tikėtina, kad toks anijoninis šepetinis kopolimeras, turintis didelę dalį hidrofobinio segmento, formuotų vienos makromolekulės micles.

Statistiniai anijoniniai šepetiniai kopolimerai, kurių D_h yra apie 20 nm, formuoja vienos molekulės micles [264], kurių skersmuo artimas makromolekulės hidrodinaminiam skersmeniui (20–25 nm, 3.36 pav., D).

DLS ir TEM tyrimais įvertinti anijoninių šepetinių kopolimerų agregatų matmenys yra artimi. Reikėtų atkreipti dėmesį į tai, kad polimerų agregacijos pobūdis tirpale ir ant paviršiaus/dangose gali skirtis [143].

Apibendrinant galima konstatuoti, kad stireniniai anijoniniai diblokiniai, triblokiniai ir statistiniai šepetiniai kopolimerai DO/vandens mišinyje sudaro įvairaus dydžio micles ($D_h = 20\text{--}100$ nm) bei agregatus ($D_h = 300\text{--}1000$ nm). Skirtingą agregavimosi pobūdį lemia skirtinga šepetinių kopolimerų struktūra (*gyvatukas-šepetukas*, *šepetukas-gyvatukas-šepetukas*, *gyvatukas-šepetukas-gyvatukas* ar *šepetukas*) bei skirtingas šoninių pAR grandinių ilgis. Šie esminiai faktoriai taip pat lemia anijoninių šepetinių kopolimerų dangų vilgumo savybes. Kuo ilgesnės pAR grandinės ir kuo didesnė hidrofilinio segmento dalis kopolimere, tuo dangos paviršiaus vilgumas vandeniui geresnis. Anijoniniai šepetiniai kopolimerai yra mažiau termiškai atsparūs negu linijiniai TTK grupės turintys stireno kopolimerai (polimeriniai multiGPA).

IŠVADOS

1. Naudojant RAFT polimerizaciją ir *klik* chemijos reakcijas, susintetinti anijoniniai šepetiniai polimerai ir statistiniai bei blokiniai kopolimerai, turintys poliakrilato, polimetakrilato arba polistireno pagrindinę grandinę ir šonines poli(akrilo rūgšties) (pAR) arba poli(metakrilo rūgšties) (pMAR) grandines. Anijoninių šepetinių kopolimerų sintezei tinkamesnis RAFT *skiepijimo nuo* metodas, kai pagrindinė grandinė modifikuojama įvedant tritiokarbonato (TTK) grupes ir vykdoma skiepijamoji AR RAFT polimerizacija. Šiuo metodu susintetinti tankūs siauro molekulinų masių pasiskirstymo (Đ 1,2–1,5) anijoniniai šepetiniai polimerai ir kopolimerai, turintys trumpas (PL 5–10) ir vidutinio ilgio (PL 25–50) pAR grandines.
2. Ištirta galimybė anijoninių šepetinių kopolimerų sintezei panaudoti *klik* chemijos reakcijas. Cu(I) katalizuojama azido-alkino *klik* reakcija tarp azido grupės turinčios pagrindinės poli(met)akrilato grandinės ir galinę alkino grupę turinčio pAR arba p(*tret*-BMA) nevyko, o epoksi-tiolio *klik* reakcija tarp epoksigrupės turinčios polimetakrilato grandinės ir galinę merkaptogrupę turinčio poli(*tret*-butilmetakrilato) vyko tik aukštoje (80 °C) temperatūroje. Šepetinių kopolimerų sintezė *skiepijimo į* metodu, vykdant *klik* reakcijas, nėra perspektyvi, nes tokių reakcijų galimybes ženkliai mažina didelė abiejų komponentų molekulinė masė, kaimyninių grupių efektas pagrindinėje grandinėje, o kai kuriais atvejais ir katalizines sistemas ardančios funkcinės grupės.
3. Naudojant įvairios struktūros vien- ir difunkcinius RAFT grandinės perdavos agentus (GPA), RAFT metodu susintetinti statistiniai, diblokiniai ir dviejų tipų triblokiniai (ABA ir BAB) stireno (St) ir vinilbenzilchlorido (VBC) kopolimerai. Šiuos kopolimerus funkcionalizavus TTK grupėmis ir vykdant AR RAFT polimerizaciją, susintetinti įvairios architektūros anijoniniai šepetiniai kopolimerai, tarp jų triblokiniai kopolimerai *šepetukas-gyvatukas-šepetukas* ir *gyvatukas-šepetukas-gyvatukas*. Surastos sąlygos, kuriomis galima sintetinti mažo dispersiškumo (Đ 1,1–1,4) šepetinius kopolimerus, besiskiriančius pAR šoninių grandinių ilgiu (PL nuo 5 iki 50).

4. Susintetinti linijiniai multifunkciniai GPA, kurių molekulėje yra nuo 2 iki 10 TTK grupių, ir ištirta jų panaudojimo galimybė, sintetinant multisegmenčius St ir VBC kopolimerus. Naudojant multifunkcinius GPA, susintetinti 2–4 pSt blokus turintys polimerai, tačiau multisegmenčių m(pSt-*b*-pVBC) kopolimerų sintezė nepavyko, kadangi, pratęsiant grandinę, VBC konversija buvo labai maža. Linijinių multifunkcinių GPA sintezė ir gryninimas sudėtingi, jų dispersiškumas didelis ($D > 1,7$), TTK grupės sunkiai prieinamos, todėl jų panaudojimas multisegmenčių blokinių kopolimerų sintezei nepasiteisino.
5. Anijoniniai šepetiniai kopolimerai tiek vandenyje, tiek 0,1 M NaCl tirpale pasižymi silpnesnėmis rūgštinėmis savybėmis nei linijinės struktūros pAR, jų pK_{α} vertės didesnės. Šių kopolimerų makromolekulių matmenys priklauso nuo pH – yra maži rūgštinėje terpėje ir ženkliai padidėja AR grandžių jonizacijos metu, kai pH yra nuo 4,6 iki 6,5. Šepetinių kopolimerų terminis stabilumas panašus į linijinės pAR terminį stabilumą.
6. TTK grupėmis modifikuotų St ir VBC kopolimerų dangų paviršius yra hidrofobinis, jų vandens vilgymo kampas yra 80–90°. Anijoninių šepetinių kopolimerų dangos yra hidrofilinės, jų vilgymo kampas yra 15–45°. Geriausiu vilgumu pasižymi statistiniai ir triblokiniai *šepetukas-gyvatukas-šepetukas* struktūros kopolimerai, turintys ilgas pAR grandines.
7. Nustatyta, kad anijoninių šepetinių polistireno kopolimerų agregacija dioksano ir vandens mišiniuose priklauso nuo kopolimero architektūros ir pAR šoninių grandinių ilgio. Diblokiniai *gyvatukas-šepetukas* ir triblokiniai *šepetukas-gyvatukas-šepetukas* struktūros kopolimerai linkę sudaryti įvairaus dydžio micles ($D_h = 20\text{--}100$ nm), o triblokiniai *gyvatukas-šepetukas-gyvatukas* struktūros kopolimerai – mažiau struktūruotas gėles primenančias micles. Micelės yra linkusios sudaryti micelių agregatus ($D_h = 300\text{--}1000$ nm); šis polinkis didesnis, kai pAR šoninės grandinės yra trumpos.

PUBLIKUOTŲ DARBŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

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

1. 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, *Reactive and Functional Polymers*, 2014, 76, P. 32-40.
2. Jonikaitė-Švėgždienė J., Krivorotova T., Joskaudas T., Makuška R. Synthesis of multisegmented polymers by RAFT using linear polytrithiocarbonates, *Chemija*, 2015, 26, P. 60-68.

Tarptautinių konferencijų medžiaga

1. Jonikaitė-Švėgždienė J., Krivorotova T., Radzevičius P., Makuška R., Anionic molecular brushes via “grafting onto“ methodology by combining RAFT and “click“ chemistry. *Programme and Proceedings of Baltic Polymer Symposium 2012*, Liepaja, Latvia, 2012, p. 84.
2. Krivorotova T., Jonikaitė-Švėgždienė J., Radzevičius P., Makuška R., RAFT polymerization of 2-hydroxyethyl (meth)acrylate. *Programme and Proceedings of International Conference of Lithuanian Chemical Society Chemistry and Chemical Technology 2014*, Kaunas, Lithuania, 2014, p. 342.
3. Jonikaitė-Švėgždienė J., Merkytė V., Krivorotova T., Makuška R., RAFT synthesis and modification of well-defined *t*-BMA precursors for anionic brushes. *Programme and Proceedings of Baltic Polymer Symposium 2015*, Sigulda, Latvia, 2015, p. 81.
4. Jonikaitė-Švėgždienė J., Merkytė V., Krivorotova T., Makuška R., Synthesis of anionic molecular brushes by „RAFT grafting from“ approach. *Programme and Proceedings of International Conference of Lithuanian Chemical Society Chemistry and Chemical Technology 2015*, Vilnius, Lithuania, 2015, p. 296.

5. Jonikaitė-Švėgždienė J., Paukštis Š., Kudrešova A., Makuška R., Synthesis by RAFT and properties study of random and diblock bottle-brush polyelectrolytes. *Programme and Proceedings of Baltic Polymer Symposium 2016*, Klaipėda, Lithuania, 2016, p. 59.
6. Jonikaitė-Švėgždienė J., Kudrešova A., Paukštis Š., Makuška R., Synthesis and properties of polystyrene-based coil-brush copolymers. „B praeities nėra ir ateities. Mokslas XIX-XXI a. sandūroje“. Tarptautinė konferencija, skirta Ignoto Domeikos 215-osioms gimimo metinėms, Vilnius, Lithuania, 2017, p. 104.

Tarptautinių konferencijų tezės

1. Jonikaitė-Švėgždienė J., Krivorotova, T. Joskaudas, T. Makuška R., Synthesis of multiblock copolymers by RAFT using linear multifunctional chain transfer agents. *Baltic Polymer Symposium 2013: Programme and Book of Abstracts*. 2013, Trakai, Lithuania, p. 85.
2. Jonikaitė-Švėgždienė J., Merkytė V., Krivorotova T., Makuška, R., Successive RAFT polymerization of styrene and 4-chloromethyl styrene yielding block copolymers. *Baltic Polymer Symposium 2014: Programme and Book of Abstracts*. 2014, Laulasmaa, Estonia, p. 88.

CURRICULUM VITAE

Vardas, pavardė: Jūratė Jonikaitė-Švėgždienė

Gimimo data ir vieta: 1986 rugsėjo 24 d. Klaipėda

Išsilavinimas:

2005 Klaipėdos „Žemynos“ gimnazija

Vidurinis išsilavinimas

2005–2009 Vilniaus universitetas, Chemijos fakultetas

Chemijos bakalauras

2009–2011 Vilniaus universitetas, Chemijos fakultetas, Polimerų chemijos katedra

Chemijos magistras

2011–2017 Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Chemijos institutas

Doktorantūros studijos

Užsienio kalbos: anglų, vokiečių, rusų

El. paštas: juratejonikaite@gmail.com

Dalyvauta projektuose:

2012 03 01–2013 04 08 LMT finansuojamas mokslininkų grupių projektas „Biolubrikantus imituojančios anijoninės polimerinės šepetinės struktūros“. Nr. MIP-051/2012.

2014 09 14–2015 04 21 Projektas „Mokinių jaunųjų tyrėjų atskleidimo ir ugdymo sistemos sukūrimas – II etapas“. Nr. VP1-3,2-ŠMM-02-V-03-001.

LITERATŪRA

1. Szwarc M. "Living" polymers, *Nature*, **1956**, V. 178, 1168–1169.
2. Daukšas K., Barkauskas J., Daukšas V., Daumantas E., Kabailienė M., Kareiva A., Mačionis Z., Naruševičius L., Sasnauskienė S., Skučas V. Chemijos terminų aiškinamasis žodynas, *Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas*, Lietuva, **2003**.
3. Szwarc M. Shelftime of living polymers. Some comments on living cationic polymerization of vinyl monomers, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **1992**, V. 13, 141–145.
4. Matyjaszewski K.; Müller, A. H. E. Macromolecular nomenclature note No. 12. Naming of controlled, living and "living" polymerizations, *Polym. Prepr. (American Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **1997**, V. 38, 6–9.
5. Müller A. H. E., Matyjaszewski K. Controlled and living polymerizations: From mechanisms to applications, *Wiley Verlag*, Germany, **2009**.
6. 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**, V. 82, 483–491.
7. Matyjaszewski K., Davies T. P. Handbook of radical polymerisations, *John Wiley & Sons, Inc.*, UK, **2003**.
8. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Living radical polymerization by the RAFT process a third update. *Aust. J. Chem.* **2012**, V. 65, 985–1076.
9. Chiefari J., Chong Y. K. B., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T. P. T., Mayadunne R. T., Meijs G. F., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Living free-radical polymerization by reversible addition–fragmentation chain transfer: the RAFT process, *Macromolecules*, **1998**, V. 31, 5559–5562.
10. Soediono B., Corpart P., Charmot D., Biadatti T., Zard S., Michelet D. *Chem. Abstr.*, **1999**, 130, 82018; Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S. Z., Biadatti T., Bouhadir G., *Macromol. Symp.*, **2000**, V. 150, 23. *J. Chem. Inf. Model.*, **1989**, V. 53, 160.

11. Lutz J. F., Borner H. G. Modern trends in polymer bioconjugates design, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, V. 33, 1–39.
12. Boyer C., Bulmus V., Davis T. P., Ladmiral V., Liu J., Perrier S. Bioapplications of RAFT polymerization, *Chem. Rev.*, **2009**, V. 109, 5402–5436.
13. Le Droumaguet B., Nicolas J. Recent advances in the design of bioconjugates from controlled/living radical polymerization, *Polym. Chem.*, **2010**, V 1, 563–598.
14. Jin J., Tian J., Lian X., Sun P., Zhao H. Reactive triblock copolymer micelles induced by click reaction: A platform for RAFT polymerization, *Soft Matter*, **2011**, V. 7, 11194–11202 .
15. Bolton J., Rzayev J. Tandem RAFT-ATRP synthesis of polystyrene - Poly(methyl methacrylate) bottlebrush block copolymers and their self-assembly into cylindrical nanostructures, *ACS Macro Lett.*, **2012**, V. 1, 15–18.
16. Kwak Y., Nicolay R., Matyjaszewski K. Synergistic interaction between ATRP and RAFT: Taking the best of each world., *Aust. J. Chem.*, **2009**, V. 62, 1384–1401.
17. Nese A., Li Y., Averick S., Kwak Y., Konkolewicz D., Sheiko S. S., Matyjaszewski K. Synthesis of amphiphilic poly(N-vinylpyrrolidone)-b-poly(vinyl acetate) molecular bottlebrushes, *ACS Macro Lett.*, **2012**, V. 1, 227–231.
18. Wang S., Cheng Z., Zhu J., Zhang Z., Zhu X. Synthesis of amphiphilic and thermosensitive graft copolymers with fluorescence p(St-co-(p-CMS))-g-pNIPAAAM by combination of NMP and RAFT methods, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2007**, V. 45, 5318–5328.
19. Rizzardo E., Solomon D. H. On the origins of nitroxide mediated polymerization (NMP) and reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT), *Aust. J. Chem.*, **2012**, V. 65, 945–969.
20. Zheng Y., Turne, W., Zong M., Irvine D. J., Howdle S. M., Thurecht K. J. Biodegradable core-shell materials via RAFT and ROP: Characterization

- and comparison of hyperbranched and microgel particles, *Macromolecules*, **2011**, V. 44, 1347–1354.
21. Zhao Y., Wang L., Xiao A., Yu H. The synthesis of modified polyethylene via coordination polymerization followed by ATRP, RAFT, NMRP or ROP, *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, V. 35, 1195–1216.
 22. Kang H. U., Yu Y. C., Shin S. J., Youk J. H. One-step synthesis of block copolymers using a hydroxyl-functionalized trithiocarbonate RAFT agent as a dual initiator for RAFT polymerization and ROP, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2013**, V. 51, 774–779.
 23. De Freitas A. G. O., Trindade S. G., Muraro P. I. R., Schmidt V., Satti A. J., Villar M., Ciolino A. E., Giacomelli C. Controlled one-pot synthesis of polystyrene-block-polycaprolactone copolymers by simultaneous RAFT and ROP, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, V. 214, 2336–2344.
 24. Cheng C., Khoshdel E., Wooley K. L. One-pot tandem synthesis of a core-shell brush copolymer from small molecule reactants by ring-opening metathesis and reversible addition-fragmentation chain transfer (co)polymerizations, *Macromolecules*, **2007**, V. 40, 2289–2292.
 25. Li Z., Zhang K., Ma J., Cheng C., Wooley K. L. Facile syntheses of cylindrical molecular brushes by a sequential RAFT and ROMP “grafting-through” methodology, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2009**, V. 47, 5557–5563.
 26. Li A., Ma J., Sun G., Li Z., Cho S., Clark C., Wooley, K. L. One-pot, facile synthesis of well-defined molecular brush copolymers by a tandem RAFT and ROMP, “grafting-through” strategy, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2012**, V. 50, 1681–1688.
 27. Quemener D., Le Hellaye M. C. B., Davis T. P., Barner-Kowollik C. Graft block copolymers of propargyl methacrylate and vinyl acetate via a combination of RAFT/MADIX and click chemistry: reaction analysis, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2008**, V. 46, 155–173.
 28. Iha R. K., Wooley K. L., Nyström A. M., Burked D. J., Kade M. J., Hawker C. J. Applications of orthogonal “click” chemistries in the

- synthesis of functional soft materials, *Chem. Rev.*, **2009**, V. 109, 5620–5686.
29. Wu D., Song X., Tang T., Zhao H. Macromolecular brushes synthesized by “grafting from” approach based on “click chemistry” and RAFT polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2010**, V. 48, 443–453.
 30. Akeroyd N., Klumperman B. The combination of living radical polymerization and click chemistry for the synthesis of advanced macromolecular architectures, *Eur. Polym. J.*, **2011**, V. 47, 1207–1231.
 31. Nair D. P., Podgórski M., Chatani S., Gong T., Xi W., Fenoli C. R., Bowman C. N. The Thiol-Michael addition click reaction: A powerful and widely used tool in materials chemistry, *Chem. Mater.*, **2014**, V. 26, 724–744.
 32. 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**, V. 32, 779–800.
 33. Goldmann A. S., Glassner M., Inglis A. J., Barner-Kowollik C. Post-functionalization of polymers via orthogonal ligation chemistry, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, V. 34, 810–849.
 34. Benaglia M., Rizzardo E., Alberti A., Guerra M. Searching for more effective agents and conditions for the RAFT polymerization of MMA: Influence of dithioester substituents, solvent, and temperature, *Macromolecules*, **2005**, V. 38, 3129–3140.
 35. Barner-Kowollik C., Buback M., Charleux B., Coote M. L., Drache M., Fukuda T., Goto A., Klumperman B., Lowe A. B., Mcleary J. B., Moad G., Monteiro M. J., Sanderson R. D., Tonge M. P., Vana P. Mechanism and kinetics of dithiobenzoate-mediated RAFT polymerization. I. The current situation, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2006**, V. 44, 5809–5831.
 36. Barner-Kowollik C. Handbook of RAFT polymerization, *Wiley Verlag*,

- Germany, **2008**.
37. Moad G., Chong Y. K., Mulder R., Rizzardo E., Thang S. H. New features of the mechanism of RAFT polymerization, *ACS Symp. Ser.*, **2009**, V. 1024, 3–18.
 38. Vasilieva Y., Thomas D. B., Scales C. W., McCormick C. L. Direct controlled polymerization of a cationic methacrylamido monomer in aqueous media via the RAFT process, *Macromolecules*, **2004**, V. 37, 2728–2737.
 39. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Living radical polymerization by the RAFT process, *Aust. J. Chem.*, **2005**, V. 58, 379–410.
 40. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Living radical polymerization by the RAFT process - a first update, *Aust. J. Chem.*, **2006**, V. 59, 669–692.
 41. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Living radical polymerization by the RAFT process - a second update. *Aust. J. Chem.* **2009**, V. 62, 1402–1472.
 42. Keddie D. J., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. RAFT agent design and synthesis, *Macromolecules*, **2012**, V. 45, 5321–5342.
 43. Chiefari J., Mayadunne R. T., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M., 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**, V. 36, 2273–2283.
 44. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis, *Polym.*, **2008**, V. 49, 1079–1131.
 45. Benaglia M., Chen M., Chong Y. K., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Polystyrene-block-poly(vinyl acetate) through the use of a switchable RAFT agent, *Macromolecules*, **2009**, V. 42, 9384–9386.
 46. Hawthorne D. G., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT): direct ESR observation of intermediate radicals, *Macromolecules*, **1999**, V. 32, 5457–5459.
 47. 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**, V. 36, 2256–2272.
48. Hosseini Nejad E., Castignolles P., Gilbert R. G., Guillaeneuf Y. Synthesis of methacrylate derivatives oligomers by dithiobenzoate-RAFT-mediated polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2008**, V. 46, 2277–2289.
 49. Treat N. J., Smith D., Teng C., Flores J. D., Abel B., York A. W., Huang F., McCormick C. L. Guanidine-containing methacrylamide (co)polymers via RAFT: Toward a cell-penetrating peptide mimic, *ACS Macro Lett.*, **2012**, V. 1, 100–104.
 50. Haridharan N., Ponnusamy K., Dhamodharan R. Controlled polymerization of methacrylates at ambient temperature using trithiocarbonate chain transfer agents via SET-RAFT – cyclohexyl methacrylate : a model study, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2010**, V. 48, 5329–5338.
 51. Steinhauer W., Hoogenboom R., Keul H., Moeller M. Block and gradient copolymers of 2-hydroxyethyl acrylate and 2-methoxyethyl acrylate via RAFT: polymerization kinetics, thermoresponsive properties, and micellization, *Macromolecules*, **2013**, V. 46, 1447–1460.
 52. Keddie D. J., Guerrero-Sanchez C., Moad G., Mulder R. J., Rizzardo E., Thang S. H. Chain transfer kinetics of acid/base switchable n-aryl-n-pyridyl dithiocarbamate RAFT agents in methyl acrylate, n-vinylcarbazole and vinyl acetate polymerization, *Macromolecules*, **2012**, V. 45, 4205–4215.
 53. Zhang L., Fang K., Fu S., Zhang X. Preparation of macro reversible addition–fragmentation chain transfer copolymers and their application in pigment dispersion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, V. 125, 915–921.
 54. Chaturvedi D., Chaturvedi A. K., Mishra N., Mishra V. An efficient, one-pot synthesis of trithiocarbonates from the corresponding thiols using the

- Mitsunobu reagent, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, V. 49, 4886–4888.
55. Tsarevsky N. V., Sumerlin B. S. Fundamentals of controlled/living radical polymerization, *RSC Press*, Cambridge, **2013**.
 56. Boyer C., Stenzel M. H., Davis T. P. Building nanostructures using RAFT polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2010**, V. 49, 551–595.
 57. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. A RAFT tutorial, *Strem Chem.*, **2011**, V. 25, 2–10.
 58. Ebeling B., Eggers M., Vana P. Ideal molecular weight distributions of multiblock copolymers prepared via RAFT polymerization, *Macromolecules*, **2010**, V. 43, 10283–10290.
 59. Hong J., Wang, Q., Fan, Z. Synthesis of multiblock polymer containing narrow polydispersity blocks, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, V. 27, 57–62.
 60. Zhang L., Wang Q., Lei P., Wang X., Wang C., Cai L. Multiblock poly(4-vinylpyridine) and its copolymer prepared with cyclic trithiocarbonate as a reversible addition-fragmentation transfer agent, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2007**, V. 45, 2617–2623.
 61. Lei P., Wang Q., Hong J., Li Y. Synthesis of poly(n-butyl acrylate) containing multiblocks with a narrow molecular weight distribution using cyclic trithiocarbonates, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2006**, V. 44, 6600–6606.
 62. Wu Y., Wang Q. One-pot synthesis of well-defined multiblock polymer: combination of ATRP and RAFT polymerization involving cyclic trithiocarbonate, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2010**, V. 48, 2425–2429.
 63. Ebeling B., Vana P. Multiblock copolymers of styrene and butyl acrylate via polytrithiocarbonate-mediated RAFT polymerization, *Polymers (Basel)*, **2011**, V. 3, 719–739.
 64. Zhou Y., Jiang K., Song Q., Liu S. Thermo-induced formation of unimolecular and multimolecular micelles from novel double hydrophilic

- multiblock copolymers of N,N-dimethylacrylamide and N-isopropylacrylamide, *Langmuir*, **2007**, V. 23, 13076–13084.
65. You Y.-Z., Hong C.-Y., Pan C.-Y. A novel strategy for synthesis of multiblock copolymers, *Chem. Commun.*, **2002**, V. 25, 2800–2801.
66. Motokucho S., Sudo A., Sanda F., Endo T. Controlled monomer insertion into polymer main chain: synthesis of sequence ordered polystyrene containing thiourethane and trithiocarbonate units by the RAFT process, *Chem. Commun.*, **2002**, V. 17, 1946–1947.
67. Motokucho S., Sudo A., Endo T. Polymer having a trithiocarbonate moiety in the main chain: application to reversible addition – fragmentation chain transfer controlled thermal and photoinduced monomer insertion polymerizations, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2006**, V. 44, 6324–6331.
68. Bussels R., Bergman-Göttgens C., Meuldijk J., Koning C. Multiblock copolymers synthesized in aqueous dispersions using multifunctional RAFT agents, *Polym.*, **2005**, V. 46, 8546–8554.
69. Bussels R., Bergman-Göttgens C. multiblock copolymers synthesized by miniemulsion polymerization using multifunctional RAFT agents, *Macromolecules*, **2004**, V. 37, 16–18.
70. Jia Z., Liu, C., Huang J. Synthesis of (ABCB)_n type ternary amphiphilic multiblock copolymer via poly(ethylene oxide) macro-chain transfer agent, *Polym.*, **2006**, V. 47, 7615–7620.
71. Pavlovic D., Linhardt J. G., Künzler J. F., Shipp D. A. Synthesis of amphiphilic multiblock and triblock copolymers of polydimethylsiloxane and poly(N,N-dimethylacrylamid), *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2008**, V. 46, 7033–7048.
72. Ge Z., Zhou Y., Tong Z., Liu S. Thermogelling of double hydrophilic multiblock and triblock copolymers of N,N-dimethylacrylamide and N-isopropylacrylamide: chain architectural and hofmeister effects, *Langmuir*, **2011**, V. 27, 1143–1151.
73. Hu J., Ge Z., Zhou Y., Zhang Y., Liu S. Unique thermo-induced sequential

- gel-sol-gel transition of responsive multiblock copolymer-based hydrogels, *Macromolecules*, **2010**, V. 43, 5184–5187.
74. Liu Y., Cavicchi K. Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization with a polymeric RAFT agent containing multiple trithiocarbonate groups, *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, V. 210, 1647–1653.
75. Roy A. L., Bui C., Rau I., Kajzar F., Charleux B., Save M., Kreher D., Attias A. J. Well-defined second-order nonlinear optical polymers by controlled radical polymerization, via multifunctional macromolecular chain transfer agent: design, synthesis, and characterizations, *Polym.*, **2014**, V. 55, 782–787.
76. You Y.-Z., Hong C. Y., Pan C. Y. A new strategy for the synthesis of polytrithiocarbonates using a polymeric support system, *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, V. 23, 776–780.
77. Zhang M., Liu H., Shao W., Miao K., Zhao Y. Synthesis and properties of multicleavable amphiphilic dendritic comblike and toothbrushlike copolymers comprising alternating PEG and PCL grafts, *Macromolecules*, **2013**, V. 46, 1325–1336.
78. Willcock H., O'Reilly R. K. End group removal and modification of RAFT polymers, *Polym. Chem.*, **2010**, V. 1, 149–157.
79. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. End-functional polymers, thiocarbonylthio group removal/transformation and reversible addition-fragmentation-chain transfer (RAFT) polymerization, *Polym. Int.*, **2011**, V. 60, 9–25.
80. Moad G., Chong Y. K., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H. Advances in RAFT polymerization: The synthesis of polymers with defined end-groups, *Polym.*, **2005**, V. 46, 8458–8468.
81. Harrisson S. Radical-catalyzed oxidation of thiols by trithiocarbonate and dithioester RAFT agents: implications for the preparation of polymers with terminal thiol functionality, *Macromolecules*, **2009**, V. 42, 897–898.
82. Kabachii Y., Kochev S. Y. Alcoholysis and aminolysis of di- and

- trithioester chain-transfer agents of free-radical polymerization, *Polym. Sci. Ser. A*, **2006**, V, 48, 717–722.
83. Chen M., Moad G., Rizzardo E. Thiocarbonylthio end group removal from RAFT-synthesized polymers by a radical-induced reduction, *Macromolecules*, **2007**, V. 40, 4446–4455.
 84. Postma A., Davis T. P., Moad G., O’Shea M. S. Thermolysis of RAFT-synthesized polymers. A convenient method for trithiocarbonate group elimination, *Macromolecules*, **2005**, V. 38, 5371–5374.
 85. Postma A., Davis T. P., Evans R., Li G., Moad G., O’Shea M. S. Synthesis of well-defined polystyrene with primary amine end groups through the use of phthalimido-functional RAFT agents, *Macromolecules*, **2006**, V. 39, 5293–5306.
 86. Chong B., Moad G., Rizzardo E., Skidmore M., Thang S. H. Thermolysis of RAFT-synthesized poly(methyl methacrylate), *Aust. J. Chem.*, **2006**, V. 59, 755–762.
 87. Perrier S., Takolpuckdee P., Mars C. Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: end group modification for functionalized polymers and chain transfer agent recovery, *Macromolecules*, **2005**, V. 38, 2033–2036.
 88. Chen M., Moad G., Rizzardo E. Thiocarbonylthio end group removal from RAFT - synthesized polymers by a radical - induced process, *J. Polym. Sci. Part a-Polymer Chem.*, **2009**, V. 47, 6704–6714.
 89. Shen W., Qiu Q., Wang Y., Miao M., Li B., Zhang T., Cao A., An Z. Hydrazine as a nucleophile and antioxidant for fast aminolysis of RAFT polymers in air, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, V. 31, 1444–1448.
 90. Puttick S., Boase N. R. B., Blakey I., Thurecht K. J. Imaging tumour distribution of a polymeric drug delivery platform in vivo by PET-MRI, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2015**, V. 90, 1237–1244.
 91. Lahann J. Click Chemistry for biotechnology and materials science, *John Wiley & Sons, Inc.*, UK, **2009**.
 92. Qiu X. P., Winnik F. M. Facile and efficient one-pot transformation of

- RAFT polymer end groups via a mild aminolysis/michael addition sequence, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, V. 27, 1648–1653.
93. Spruell J. M., Levy B. A., Sutherland A., Dichtel W. R., Cheng J. Y., Stoddart J. F., Nelson A. Facile postpolymerization end-modification of RAFT polymers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2009**, V. 47, 346–356.
 94. Hamley I. W. The physics of block copolymers. *Oxford University Press*, UK, **1998**.
 95. Lazzari M., Liu G., Lecommandoux S. Block copolymers in nanoscience, *Wiley Verlag*, Germany, **2008**.
 96. Aguilar M. R., Roman J. S. Smart Polymers and their Applications, *Elsevier*, UK, **2014**.
 97. Spontak R. J., Patel N. P. Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2000**, V. 5, 333–340.
 98. Lee D., Lee S.-H., Kim S., Char K., Park J. H., Bae Y. H. Micro-phase-separation behavior of amphiphilic polyurethanes involving poly(ethylene oxide) and poly(tetramethylene oxide), *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.*, **2003**, V. 41, 2365–2374.
 99. Garnier S., Laschewsky A. Synthesis of new amphiphilic diblock copolymers and their self-assembly in aqueous solution, *Macromolecules*, **2005**, V. 38, 7580–7592.
 100. Mitsukami Y., Hashidzume A., Yusa S., Morishima Y., Lowe A. B., McCormick C. L. Characterization of pH-dependent micellization of polystyrene-based cationic block copolymers prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization, *Polym.*, **2006**, V. 47, 4333–4340.
 101. Mertoglu M., Kubowicz S., Thu A. F. Lamellar structured nanoparticles formed by complexes of a cationic block copolymer and perfluorodecanoic acid, *Macromolecules*, **2006**, V. 39, 9337–9345.
 102. 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**, V. 23, 12222–12232.
103. York A. W., Kirkland S. E., McCormick C. L. Advances in the synthesis of amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization: stimuli-responsive drug and gene delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2008**, V. 60, 1018–1036.
 104. Save M., Manguian M., Chassenieux C., Charleux B. Synthesis by RAFT of amphiphilic block and comblike cationic copolymers and their use in emulsion polymerization for the electrosteric stabilization of latexes, *Macromolecules*, **2005**, V. 38, 280–289.
 105. Benaglia M., Chiefari J., Chong Y. K., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Universal (switchable) RAFT agents, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, V. 131, 6914–6915.
 106. Hill M. R., Carmean R. N., Sumerlin B. S. Expanding the scope of RAFT polymerization: recent advances and new horizons, *Macromolecules*, **2015**, V. 48, 5459–5469.
 107. Legge T. M., Slark A. T. Novel difunctional reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) agent for the synthesis of telechelic and ABA triblock methacrylate and acrylate copolymers, *Macromolecules*, **2007**, V. 40, 2318–2326.
 108. Strube O. I., Nothdurft L., Drache M., Schmidt-Naake G. A novel bifunctional trithiocarbonate for styrene and methacrylate RAFT polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **2011**, V. 212, 574–582.
 109. Bivigou-Koumba A. M., Kristen J., Laschewsky A., Müller-Buschbaum P., Papadakis C. M. Synthesis of symmetrical triblock copolymers of styrene and N-isopropylacrylamide using bifunctional bis(trithiocarbonate)s as RAFT agents, *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, V. 210, 565–578.
 110. Mertoglu M., Garnier S., Laschewsky A., Skrabania K., Storsberg J. Stimuli responsive amphiphilic block copolymers for aqueous media synthesised via reversible addition fragmentation chain transfer polymerisation (RAFT). *Polym.*, **2005**, V. 46, 7726–7740.

111. Eastwood E., Dadmun M. D. Multiblock copolymers in the compatibilization of polystyrene and poly(methyl methacrylate) blends: role of polymer architecture, *Macromolecules*, **2002**, V. 35, 5069–5077.
112. Eastwood E., Viswanathan S., O'Brien C. P., Kumar D., Dadmun M. D. Methods to improve the properties of polymer mixtures: optimizing intermolecular interactions and compatibilization, *Polym.*, **2005**, V. 46, 3957–3970.
113. Huh K. M., Bae Y. H. Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol)/poly(l-lactic acid) alternating multiblock copolymers, *Polym.*, **1999**, V. 40, 6147–6155.
114. Phatak A., Lim L. S., Reaves C. K., Bates F. S. Toughness of glassy-semicrystalline multiblock copolymers, *Macromolecules*, **2006**, V. 39, 6221–6228.
115. Ryu C. Y., Ruokolainen J., Fredrickson G. H., Kramer E. J., Hahn S. F. Chain architecture effects on deformation and fracture of block copolymers with unentangled matrices, *Macromolecules*, **2002**, V. 35, 2157–2166.
116. Zhang J., Lu Z.-Y., Sun Z.-Y. Self-assembly structures of amphiphilic multiblock copolymer in dilute solution, *Soft Matter*, **2013**, V. 9, 1947–1954.
117. Rodríguez-Hernández J., Chécot F., Gnanou Y., Lecommandoux S. Toward “smart” nano-objects by self-assembly of block copolymers in solution, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, V. 30, 691–724.
118. Jones R. Why nanotechnology needs better polymer chemistry, *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, V. 3, 699–700.
119. Hosono N., Gillissen M. J., Li Y., Sheiko S. S., Palmans A. R., Meijer E. W. Orthogonal self-assembly in folding block copolymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, V. 135, 501–510.
120. He C., Kim S. W., Lee D. S. In situ gelling stimuli-sensitive block copolymer hydrogels for drug delivery, *J. Control. Release*, **2008**, V. 127, 189–207.

121. Zhang Q., Collins J., Anastasaki A., Wallis R., Mitchell D., Becer C. R., Haddleton D. M. Sequence-controlled multi-block glycopolymers to inhibit DC-SIGN-gp120 binding, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2013**, V. 52, 4435–4439.
122. Lokitz B. S., Convertine A. J., Ezell R. G., Heidenreich A., Li Y., McCormick C. L. Responsive nanoassemblies via interpolyelectrolyte complexation of amphiphilic block copolymer micelles, *Macromolecules*, **2006**, V. 39, 8594–8602.
123. Vandenberg J., De Moraes O. T., Junkers T. Precision synthesis of acrylate multiblock copolymers from consecutive microreactor RAFT polymerizations, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2013**, V. 51, 2366–2374.
124. Hadjiantoniou N., Krasia-Christoforou T., Loizou E., Porcar L., Patrickios C. S. Alternating amphiphilic multiblock copolymers: controlled synthesis via RAFT polymerization and aqueous solution characterization, *Macromolecules*, **2010**, V. 43, 2713–2720.
125. Rodlert M., Harth E. V. A., Rees I. A. N., Hawker C. J. End-group fidelity in nitroxide-mediated living free-radical polymerizations, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2000**, V. 38, 4749–4763.
126. Gody G., Maschmeyer T., Zetterlund P. B., Perrier S. Exploitation of the degenerative transfer mechanism in RAFT polymerization for synthesis of polymer of high livingness at full monomer conversion, *Macromolecules*, **2014**, V. 47, 639–649.
127. Gody G., Maschmeyer T., Zetterlund P. B., Perrier, S. Rapid and quantitative one-pot synthesis of sequence-controlled polymers by radical polymerization, *Nat. Commun.*, **2013**, V. 4, 1–9.
128. Boyer C., Soeriyadi A. H., Zetterlund P. B., Whittaker, M. R. Synthesis of complex multiblock copolymers via a simple iterative Cu (0)-mediated radical polymerization approach, *Macromolecules*, **2011**, V. 44, 8028–8033.
129. Ouchi M., Badi N., Lutz J.-F. J., Sawamoto M. Single-chain technology

- using discrete synthetic macromolecules, *Nat. Chem.*, **2011**, V. 3, 917–924.
130. Krivorotova T.; Radzevicius P., Makuska R. Synthesis and characterisation of anionic pentablock brush copolymers bearing poly(acrylic acid) side chains on the brush blocks separated by linear poly(butyl methacrylate) blocks, *Eur. Polym. J.*, **2015**, V. 66, 543–557.
 131. Gody G., Maschmeyer T., Zetterlund P. B., Perrier S. Pushing the limit of the RAFT process: multiblock copolymers by one-pot rapid multiple chain extensions at full monomer conversion, *Macromolecules*, **2014**, V. 47, 3451–3460.
 132. Gody G., Barbey R., Danial M., Perrier S. Ultrafast RAFT polymerization: multiblock copolymers within minutes, *Polym. Chem.*, **2015**, V. 6, 1502–1511.
 133. Ebeling B., Vana P. RAFT-polymers with single and multiple trithiocarbonate groups as uniform gold-nanoparticle coatings, *Macromolecules*, **2013**, V. 46, 4862–4871.
 134. Rossner C., Ebeling B., Vana P. Spherical gold-nanoparticle assemblies with tunable interparticle distances mediated by multifunctional RAFT polymers, *ACS Macro Lett.*, **2013**, V. 2, 1073–1076.
 135. Rossner C., Glatter O., Saldanha O., Köster S., Vana P. The structure of gold-nanoparticle networks cross-linked by di- and multifunctional RAFT oligomers, *Langmuir*, **2015**, V. 31, 10573–10582.
 136. Hendrich M., Lewerdomski L., Vana P. Biomimetic triblock and multiblock copolymers containing L-phenylalanine moieties showing healing and enhanced mechanical properties, *Polym. Chem.*, **2015**, V. 53, 2809–2819.
 137. Li Q., Hu X., Bai R. Synthesis of photodegradable polystyrene with trithiocarbonate as linkages, *Macromol. Rapid Comm.*, **2015**, V. 36, 1810–1815.
 138. Brzezinska K. R., Curtin S., Deming T. J. Polypeptide end-capping using functionalized isocyanates: preparation of pentablock copolymers,

- Macromolecules*, **2002**, V. 35, 2970–2976.
139. Bhattacharya A., Misra B. N. Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, V. 29, 767–814.
 140. Schlutter D. A., Hawker G. J., Sakamoto J. Synthesis of polymers. New structures and methods, *Wiley Verlag*, Germany, **2012**.
 141. Sheiko S. S., Sumerlin B. S., Matyjaszewski K. Cylindrical molecular brushes: synthesis, characterization, and properties, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, V. 33, 759–785.
 142. Advincula R. C., Brittain W. J., Caster K. C., Ruhe J. Polymer brushes, *Wiley Verlag*, Germany, **2004**.
 143. Verduzco R., Li X., Pesek S. L., Stein G. E. Structure, function, self-assembly, and applications of bottlebrush copolymers, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, V. 44, 2405–2420.
 144. Cho H. Y., Kryszewski P., Szczeniowski K., Schroeder H., Park S., Jurga S., Buback M., Matyjaszewski K. Synthesis of poly(OEOMA) using macromonomers via “grafting-through” ATRP, *Macromolecules*, **2015**, V. 48, 6385–6395.
 145. Le D., Morandi G., Legoupy S., Pascual S., Montembault V., Fontaine L. Cyclobutenyl macromonomers: synthetic strategies and ring-opening metathesis polymerization, *Eur. Polym. J.*, **2013**, V. 49, 972–983.
 146. Stuart M. C., Huck W. T. S., Genzer J., Müller M., Ober C., Stamm M., Sukhorukov G. B., Szleifer I., Tsukruk V. V., Urban M., Winni, F., Zauscher S., Luzinov I., Minko S. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials, *Nat. Mater.*, **2010**, V. 9, 101–113.
 147. Gao H., Matyjaszewski K. Synthesis of molecular brushes by “grafting onto” method: combination of ATRP and click reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, V. 129, 6633–6639.
 148. Zhang X., Lian X., Liu L., Zhang J., Zhao H. Synthesis of comb copolymers with pendant chromophore groups based on RAFT polymerization and click chemistry and formation of electron donor -

- acceptor supramolecules, *Macromolecules*, **2008**, V. 41, 7863–7869.
149. Lian X., Wu D., Song X., Zhao H. Synthesis and self-assembly of amphiphilic asymmetric macromolecular brushes, *Macromolecules*, **2010**, V. 43, 7434–7445.
 150. Quinn J. F., Chaplin R. P., Davis T. P. Facile synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2002**, V. 40, 2956–2966.
 151. Zheng Z., Ling J., Müller A. H. E. Revival of the R-group approach: a “CTA-shuttled” grafting from approach for well-defined cylindrical polymer brushes via RAFT polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, **2014**, V. 35, 234–241.
 152. 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**, V. 50, 4772–4782.
 153. Ilgach D. M., Meleshko T. K., Yakimansky A. V. Methods of controlled radical polymerization for the synthesis of polymer brushes, *Polym. Sci. Ser. C*, **2015**, V. 57, 3–19.
 154. 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**, V. 46, 546–556.
 155. Kolb H. C., Finn M. G., Sharpless K. B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, V. 40, 2004–2021.
 156. Anseth K. S., Klok H.-A. Click chemistry in biomaterials, nanomedicine, and drug delivery, *Biomacromolecules*, **2016**, V. 17, 1–3.
 157. Gregory A., Stenzel, M. H. Complex polymer architectures via RAFT polymerization: from fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature’s building blocks, *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, V. 37, 38–105.
 158. Mansfeld U., Pietsch C., Hoogenboom R., Remzi C., Schubert U. S.

- Clickable initiators, monomers and polymers in controlled radical polymerizations – a prospective combination in polymer science, *Polym. Chem.*, **2010**, V. 1, 1560–1598.
159. Theato P., Klok H. A. Functional polymers by post-polymerization modification: concepts, guidelines, and applications, *Wiley Verlag*, Germany, **2013**.
160. Kali G., Georgiou T. K., Iván B., Patrickios C. S. Macromolecular brushes synthesized by “grafting from” approach, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2009**, V. 47, 4289–4301.
161. Boyer C., Liu J., Bulmus V., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Stenzel M. H. Direct synthesis of well-defined heterotelechelic polymers for bioconjugations, *Macromolecules*, **2008**, V. 41, 5641–5650.
162. Huisgen R. 1,3-Dipolar cycloadditions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1963**, V. 2, 565–598.
163. Liang L., Astruc D. The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) “click” reaction and its applications. An overview, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, V. 255, 2933–2945.
164. Such, G. K., Johnston A. P. R., Liang K., Caruso F. Synthesis and functionalization of nanoengineered materials using click chemistry, *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, V. 37, 985–1003.
165. Espeel P., Prez F. E. D. “Click” -inspired chemistry in macromolecular science: matching recent progress and user expectations, *Macromolecules*, **2015**, V. 48, 2–14.
166. Brändle A., Khan A. Thiol–epoxy “click” polymerization: efficient construction of reactive and functional polymers, *Polym. Chem.*, **2012**, V. 3, 3224–3227.
167. Hoyle C. E., Lowe A. B., Bowman C. N. Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, V. 39, 1355–1387.
168. Harvison M. A., Roth P. J., Davis T. P., Lowe A. B. End group reactions of RAFT-prepared (co)polymers, *Aust. J. Chem.*, **2011**, V. 64, 992–1006.

169. Yan Y., Shi Y., Zhu W., Chen Y. Highly efficient synthesis of cylindrical polymer brushes with various side chains via click grafting-onto approach, *Polym.*, **2013**, V. 54, 5634–5642.
170. Mespouille L., Nederberg F., Hedrick J. L., Dubois P. Broadening the scope of functional groups accessible in aliphatic polycarbonates by the introduction of RAFT initiating sites, *Macromolecules*, **2009**, V. 42, 6319–6321.
171. Hernández-Guerrero M., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Stenzel M. H. Polystyrene comb polymers built on cellulose or poly(styrene-co-2-hydroxyethylmethacrylate) backbones as substrates for the preparation of structured honeycomb films, *Eur. Polym. J.*, **2005**, V. 41, 2264–2277.
172. Fleet R., McLeary J. B., Grumel V., Weber W. G., Matahwa H., Sanderson R. D. RAFT mediated polysaccharide copolymers, *Eur. Polym. J.*, **2008**, V. 44, 2899–2911.
173. Zhang K., Wang Z., Li Y., Jiang Z., Hu Q., Liu M., Zhao Q. Dual stimuli-responsive N-phthaloylchitosan-graft-(poly(N-isopropylacrylamide)-block-poly(acrylic acid)) copolymer prepared via RAFT polymerization, *Carbohydr. Polym.*, **2013**, V. 92, 662–667.
174. Vosloo J. J., Tonge M. P., Fellows C. M., D'Agosto F., Sanderson R. D., Gilbert R. G. Synthesis of comblike poly(butyl methacrylate) using reversible addition-fragmentation chain transfer and an activated ester, *Macromolecules*, **2006**, V. 37, 2371–2382.
175. Hua D., Tang J., Cheng J., Deng W., Zhu X. A novel method of controlled grafting modification of chitosan via RAFT polymerization using chitosan-RAFT agent, *Carbohydr. Polym.*, **2008**, V. 73, 98–104.
176. Ponnusamy K., Babu R. P., Dhamodharan R. Synthesis of block and graft copolymers of styrene by RAFT polymerization, using dodecyl-based trithiocarbonates as initiators and chain transfer agents, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2013**, V. 51, 1066–1078.
177. 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**, V. 46, 2391–2398.
178. Yao K., Chen Y., Zhang J., Bunyard C., Tang C. Cationic salt-responsive bottle-brush polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, V. 34, 645–651.
 179. Gadwal I., Rao J., Baettig J., Khan A. Functionalized molecular bottlebrushes, *Macromolecules*, **2014**, V. 47, 35–40.
 180. Matyjaszewski K., Tsarevsky N. V. Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, V. 136, 6513–6533.
 181. Tsarevsky N. V., Bencherif S., Matyjaszewski K. Graft copolymers by a combination of ATRP and two different consecutive click reactions, *Macromolecules*, **2007**, V. 40, 4439–4445.
 182. Stals P. J. M., Li Y., Burdyńska J., Nicolay R., Nese A., Palmans A. R., Meijer E. W., Matyjaszewski K., Sheiko S. S. How far can we push polymer architectures? *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, V. 135, 11421–11424.
 183. Dobrynin A. V., Rubinstein, M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, V. 30, 1049–1118.
 184. Žemaitaitis A. Polimerų fizika ir chemija, *Technologija*, Lietuva, **2001**.
 185. Oosawa F. Polyelectrolytes, *Marcel Dekker Press*, New York, **1971**.
 186. Radeva T. Physical chemistry of polyelectrolytes, *Marcel Dekker Press*, New York, **2001**.
 187. Koetz J., Kosmella S. Polyelectrolytes and nanoparticles, *Springer Verlag*, Germany, **2007**.
 188. Schmidt M. Polyelectrolytes with defined molecular architecture II, *Springer Verlag*, Germany, **2004**;
 189. Xu W., Ledin P., Shevchenko V. V., Tsukruk V. V. Architecture, assembly, and emerging applications of branched functional polyelectrolytes and poly(ionic liquid)s, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, V. 7, 12570–12596.
 190. Zhang M., Breiner T., Mori H., Müller A. H. E. Amphiphilic cylindrical brushes with poly(acrylic acid) core and poly(n-butyl acrylate) shell and narrow length distribution, *Polym.*, **2003**, V. 44, 1449–1458.

191. Mori H., Müller A. H. New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, V. 28, 1403–1439.
192. Smith A. E., Xu X., McCormick C. L. Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, V. 35, 45–93.
193. 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**, V. 32, 283–351.
194. Schilli C. M., Zhang M., Rizzardo E., Thang S. H., Chong Y. K., Edwards K., Karlsson G., Müller A. H. E. A new double-responsive block copolymer synthesized via RAFT polymerization: poly(N-isopropylacrylamide)-block-poly(acrylic acid), *Macromolecules*, **2004**, V. 37, 7861–7866.
195. Kiehl J., Delaite C., Bistac S., Schuller A. S. S., Farge H. Synthesis of graft copolymers of poly(methacrylic acid)-g-poly(ϵ -caprolactone) by coupling ROP and RAFT polymerizations, *Polym.*, **2012**, V. 53, 694–700.
196. Li Z., Ma J., Cheng C., Zhang K., Wooley K. L. Synthesis of heterografted amphiphilic diblock molecular brushes and their self-assembly in aqueous medium, *Macromolecules*, **2010**, V. 43, 1182–1184.
197. Förster S., Abetz V., Müller A. H. E. Polyelectrolyte block copolymer micelles, *Adv. Polym. Sci.*, **2004**, V. 166, 173–210.
198. Zhang L., Barlow R. J., Eisenberg A. Scaling relations and coronal dimensions in aqueous block polyelectrolyte micelles, *Macromolecules*, **1995**, V. 28, 6055–6066.
199. Khougaz K., Astafieva I., Eisenberg A. Micellization in block polyelectrolyte solutions. 3. static light scattering characterization, *Macromolecules*, **1995**, V. 28, 7135–7147.
200. Guo L., Jiang Y., Chen S., Qiu T., Li X. Self-Assembly of poly(methacrylic acid)-b-poly(butyl acrylate) amphiphilic block copolymers in methanol via RAFT polymerization and during film formation for

- wrinkly surface pattern, *Macromolecules*, **2013**, V. 47, 165–174.
201. Mitsukami Y., Donovan M. S., Lowe A. B., McCormick C. L. Water-soluble polymers. 81. Direct synthesis of hydrophilic styrenic-based homopolymers and block copolymers in aqueous solution via RAFT, *Macromolecules*, **2001**, V. 34, 2248–2256.
202. Sumerlin B. S., Donovan M. S., Mitsukami Y., Lowe A. B., McCormick C. L. Water-soluble polymers. 84. Controlled polymerization in aqueous media of anionic acrylamido monomers via RAFT, *Macromolecules*, **2001**, V. 34, 6561–6564.
203. Mori H., Endo T. Amino-acid-based block copolymers by RAFT polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, V. 33, 1090–1107.
204. Roy S. G., De P. pH responsive polymers with amino acids in the side chains and their potential applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, V. 131, 41084–41096.
205. Ren Y., Zhu Z., Huang J. Radical copolymerization of maleimide with α -ethylacrylate and α -ethylacrylic acid via RAFT, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2004**, V. 42, 3828–3835.
206. Yin X., Hoffman A. S., Stayton P. S. Poly N-isopropylacrylamide-copolyacrylic copolymers that respond sharply to temperature and pH, *Biomacromolecules*, **2006**, V. 7, 4–8.
207. Crownover E., Duvall C. L., Convertine A., Hoffman A. S., Stayton P. S. RAFT-synthesized graft copolymers that enhance pH-dependent membrane destabilization and protein circulation times, *J. Control. Release*, **2011**, V. 155, 167–174.
208. Lee H., Boyce J. R., Nese A., Sheiko S. S., Matyjaszewski K. pH-induced conformational changes of loosely grafted molecular brushes containing poly(acrylic acid) side chains, *Polym.*, **2008**, V. 49, 5490–5496.
209. Hickner M., Ghassemi H., Kim Y. S., Einsla B. R., McGrath J. E. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), *Chem. Rev.*, **2004**, V. 104, 4587–4611.
210. Hörtz C., Birke A., Kaps L., Decker S., Wächtersbach E., Fischer K.,

- Schuppan D., Barz M., Schmidt M. Cylindrical brush polymers with polysarcosine side chains: a novel biocompatible carrier for biomedical applications, *Macromolecules*, **2015**, V. 48, 2074–2086.
211. Guo J., Peng L., Yuan J. When dual and multi-responsiveness meet molecular brushes, *Eur. Polym. J.*, **2015**, V. 69, 449–459.
212. Matsumoto N. M., Buchman G. W., Rome L. H., Maynard H. D. Dual pH- and temperature-responsive protein nanoparticles, *Eur. Polym. J.*, **2015**, V. 69, 532–539.
213. Bromberg L. Novel family of thermogelling materials via C-C bonding between poly(acrylic acid) and poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide), *J. Phys. Chem. B*, **1998**, V. 102, 1956–1963.
214. Bromberg L. Properties of aqueous solutions and gels of poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide)-g-poly(acrylic acid), *J. Phys. Chem. B*, **1998**, V. 102, 10736–10744.
215. Cai Y., Hartenstein M., Mu A. H. E. Synthesis of amphiphilic graft copolymers of n-butyl acrylate and acrylic acid by atom transfer radical copolymerization of macromonomers, *Macromolecules*, **2004**, V. 37, 7484–7490.
216. Li Z., Lee N. S., Wooley K. L. Dynamic cylindrical assembly of triblock copolymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, V. 132, 21–23.
217. Yu H. Y., Li W., Zhou J., Gu J. S., Huang L., Tang Z. Q., Wei X. W. Thermo- and pH-responsive polypropylene microporous membrane prepared by the photoinduced RAFT-mediated graft copolymerization, *J. Memb. Sci.*, **2009**, V. 343, 82–89.
218. Barsbay M., Güven O., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Barner L. RAFT-mediated polymerization and grafting of sodium 4-styrenesulfonate from cellulose initiated via γ -radiation, *Polym.*, **2009**, V. 50, 973–982.
219. Dédinaite A. Biomimetic lubrication, *Soft Matter*, **2012**, V. 8, 273.
220. Karanam S., Goossens H., Klumperman B., Lemstra P. “Controlled” synthesis and characterization of model methyl methacrylate/tert-butyl

- methacrylate triblock copolymers via ATRP, *Macromolecules*, **2003**, V. 36, 3051–3060.
221. Ferguson C. J., Hughes R. J., Nguyen D., Pham B. T. T., Gilbert R. G., Serelis K., Such C. H., Hawke B. S. Ab initio emulsion polymerization by RAFT-controlled self-assembly, *Macromolecules*, **2005**, V. 38, 2191–2204.
222. Kakwere H., Payne R. J., Jolliffe K., Perrier S. Self-assembling macromolecular chimeras: controlling fibrillization of a β -sheet forming peptide by polymer conjugation, *Soft Matter*, **2011**, V. 7, 3754–3757.
223. Klimkevicius V., Graule T., Makuska R. Effect of structure of cationic comb copolymers on their adsorption and stabilization of titania nanoparticles, *Langmuir*, **2015**, V. 31, 2074–2083.
224. Boschmann D., Vana P. Z-RAFT star polymerizations of acrylates: star coupling via intermolecular chain transfer to polymer, *Macromolecules*, **2007**, V. 40, 2683–2693.
225. Ratner B. D., Hoffman A. S., Shoen F. J., Lemons J. E. Biomaterials science - an introduction to materials in medicine, *Academic Press*, USA, **1996**.
226. Lai J. T., Filla D., Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.*, **2002**, V. 43, 122–123.
227. Zehm D., Ratcli L. P. D., Armes S. P. Synthesis of diblock copolymer nanoparticles via RAFT alcoholic dispersion polymerization: effect of block copolymer composition, molecular weight, copolymer concentration, and solvent type on the final particle morphology, *Macromolecules*, **2013**, V. 46, 128–139.
228. Smith M. B. March's Advanced Organic Chemistry, *Wiley Verlag*, Germany, **2013**.
229. Ladavière C., Dörr N., Claverie J. P. Controlled radical polymerization of acrylic acid in protic media, *Macromolecules*, **2001**, V. 9, 5370–5372.
230. Mori H., Seng D. C., Lechner H., Zhang M., Müller A. H. E. Synthesis

- and characterization of branched polyelectrolytes. 1. Preparation of hyperbranched poly(acrylic acid) via self-condensing atom transfer radical copolymerization, *Macromolecules* **2002**, V. 35, 9270–9281.
231. Mayadunne R. T. A., Jeffery J., Moad G., Rizzardo E. Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization): approaches to star polymers, *Macromolecules*, **2003**, V. 36, 1505–1513.
232. Geelen P., Klumperman B. Intermediate radical termination in reversible addition-fragmentation chain transfer-mediated polymerization: Identification of termination products, *Macromolecules*, **2007**, V. 40, 3914–3920.
233. Theis, A.; Feldermann, A.; Charton, N.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. Living free radical polymerization (RAFT) of dodecyl acrylate: Chain length dependent termination, mid-chain radicals and monomer reaction order. *Polym.*, **2005**, 46, 6797–6809.
234. Mark J. E. The polymer data handbook, *Oxford University Press*, UK, **2009**.
235. Zhang M., Liu H., Shao W., Ye C., Zhao Y. Versatile synthesis of multiarm and miktoarm star polymers with a branched core by combination of Menschutkin reaction and controlled polymerization, *Macromolecules*, **2012**, V. 45, 9312–9325.
236. Tsukahara Y., Namba S. I., Iwasa J., Nakano Y., Kaeriyama K., Takahashi M. Bulk properties of poly(macromonomer)s of increased backbone and branch lengths, *Macromolecules*, **2001**, V. 34, 2624–2629.
237. Geoffrey A. Comprehensive polymer science and supplements, *Elsevier Press*, Netherlands, **1996**.
238. Bauri K., Roy S. G., Arora S., Dey R. K., Goswami A., Madras G., De P. Thermal degradation kinetics of thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N-dimethylacrylamide) copolymers prepared via RAFT polymerization, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2013**, V. 111, 753–761.

239. Postma A., Davis T. P., Li G., Moad G., O'Shea M. S. RAFT polymerization with phthalimidomethyl trithiocarbonates or xanthates. On the origin of bimodal molecular weight distributions in living radical polymerization, *Macromolecules*, **2006**, V. 39, 5307–5318.
240. Swift T., Swanson L., Geoghegan M., Rimmer S. The pH-responsive behaviour of poly(acrylic acid) in aqueous solution is dependent on molar mass, *Soft Matter*, **2016**, V. 12, 2542–2549.
241. Makuška R. Polimerų sintezė ir tyrimas, *Vilniaus universiteto leidykla*, Lietuva, **2006**.
242. Li Q.-L., Gu W.-X., Gao H. Yang Y.-W. Self-assembly and applications of poly(glycidyl methacrylate)s and their derivatives, *Chem. Commun.*, **2014**, V. 50, 13201–13215.
243. Yang Y. Y., Hu H., Wang X., Yang F., Shen H., Xu F. J., Wu D. C. Acid-labile poly(glycidyl methacrylate)-based star gene vectors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, V. 7, 12238–12248.
244. Bayramoglu G., Bitirim V., Tunali Y., Arica M. Y., Akcali K. C. Poly (hydroxyethyl methacrylate-glycidyl methacrylate) films modified with different functional groups: in vitro interactions with platelets and rat stem cells, *Mater. Sci. Eng. C*, **2013**, V. 33, 801–810.
245. Brandrup J., Immergut E., Grulke E. A. Polymer handbook. *John Wiley Sons, Inc*, UK, **1998**.
246. RAFT—choosing the right agent, prieiga per internetą: <https://www.scribd.com/document/235596262/RAFT-Choosing-the-Right-Agent>, **2005**.
247. Zhao P., Yan Y., Feng X., Liu L., Wang C., Chen Y. Highly efficient synthesis of polymer brushes with PEO and PCL as side chains via click chemistry, *Polym.*, **2012**, V. 53, 1992–2000.
248. Cao S., Pei Z., Xu Y., Zhang R., Pei Y. Polytriazole bridged with 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole moieties: a highly sensitive and selective fluorescence chemosensor for Ag⁺, *RSC Adv.*, **2015**, V. 5, 45888–45896.
249. Benaglia M., Alberti A., Giorgini L., Magnoni F., Tozzi S. Poly(glycidyl

- methacrylate): a highly versatile polymeric building block for post-polymerization modifications, *Polym. Chem.*, **2013**, V. 4, 124–132.
250. Fernández-García M., Torrado M., Martínez G., Sánchez-Chaves M., Madruga E. Free radical copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with butyl methacrylate: determination of monomer reactivity ratios and glass transition temperatures, *Polym.*, **2000**, V. 41, 8001–8008.
 251. Özlem S., Hacaloglu J. Thermal degradation of poly(n-butyl methacrylate), poly(n-butyl acrylate) and poly(t-butyl acrylate), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2013**, V. 104, 161–169.
 252. Scheirs J., Priddy D. Modern styrenic polymers. Polystyrenes and styrenic copolymers, *Wiley Verlag*, Germany, **2003**.
 253. Martinez A. P., Cui Z., Hire C., Seery T. A. P., Adamson D. H. Synthesis and self-assembly of toothbrush-like block copolymers, *Macromolecules*, **2015**, V. 48, 4250–4255.
 254. Zamurovic M., Christodoulou S., Vazaios A., Iatrou E., Pitsikalis M., Hadjichristidis N. Micellization behavior of complex comblike block copolymer architectures, *Macromolecules*, **2007**, V. 40, 5835–5849.
 255. Moad G., Chiefari J., Chong Y. K., Krstina, J., Mayadunne R. T., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H. Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (the life of RAFT), *Polym. Int.*, **2000**, V. 49, 993–1001.
 256. Ezzeldin H. A., Apblett A., Foutch G. L. Synthesis and properties of anion exchangers derived from chloromethyl styrene codivinylbenzene and their use in water treatment, *Int. J. Polym. Sci.*, **2010**, V. 41, 1–9.
 257. Golipour H., Sattarzadeh S. Chemical modification of 4-chloromethyl styrene polymers with oximes containing pyridine groups, *Der Pharma Chem.*, **2012**, V. 4, 2333–2339.
 258. Couture G., Améduri B. Kinetics of RAFT homopolymerisation of vinylbenzyl chloride in the presence of xanthate or trithiocarbonate, *Eur. Polym. J.*, **2012**, V. 48, 1348–1356.

259. Bae S., Lee S.-Y., Hong S. C. Thiol-terminated polystyrene through the reversible addition–fragmentation chain transfer technique for the preparation of gold nanoparticles and their application in organic memory devices, *React. Funct. Polym.*, **2011**, V. 71, 187–194.
260. Chernikova E. V, Terpugova P. S., Garina E. S., Golubev V. B. Controlled radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate mediated by trithiocarbonates, *Polym. Sci. Ser. A: Physics*. **2007**, V. 49, 108–119.
261. Tebaldi M. L., Leal D. A., Montoro S. R., Petzhold C. Synthesis of stimuli-sensitive copolymers by RAFT polymerization: potential candidates as drug delivery systems, *Mater. Res.*, **2014**, V. 17, 191–196.
262. Zhang C., Ren Z., Liu L., Yin Z. Modelling hydrogen bonds in N,N-dimethylformamide, *Mol. Simul.*, **2013**, V. 39, 875–881.
263. Dressick W. J., Dulcey C. S., Brandow S. L., Witschi H., Neeley P. F. Proximity X-ray lithography of siloxane and polymer films containing benzyl chloride functional groups, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*, **1999**, V. 17, 1432–1440.
264. Rodda A. E., Ercole F., Nisbet D. R., Forsythe J. S., Meagher L. Optimization of aqueous SI-ATRP grafting of poly(oligo(ethylene glycol) methacrylate) brushes from benzyl chloride macroinitiator surfaces, *Macromol. Biosci.*, **2015**, V. 15, 799–811.
265. Hatakeyama T., Quinn F. X. Thermal analysis–fundamentals and applications to polymer science, *Wiley Verlag*, Germany, **1999**.
266. Pielichowski K., Njuguna J. Thermal degradation of polymeric materials, *Rapra Technology*, UK, **2005**.
267. Lisa G., Avram E., Paduraru G., Irimia M., Hurduc N., Aelenei N. Thermal behaviour of polystyrene, polysulfone and their substituted derivatives, *Polym. Degrad. Stab.*, **2003**, V. 82, 73–79.
268. Gaucher G., Dufresne M. H., Sant V. P., Kang N., Maysinger D., Leroux J. C. Block copolymer micelles: Preparation, characterization and application in drug delivery, *J. Control. Release*, **2005**, V. 109, 169–188.
269. Mai Y., Eisenberg A. Self-assembly of block copolymers, *Chem. Soc. Rev.*,

- 2012, V. 41, 5969–5985.
270. Choucair A., Eisenberg A. Control of amphiphilic block copolymer morphologies using solution conditions, *Eur. Phys. J.*, **2003**, V. 10, 37–44.
271. Chremos A., Theodorakis P. E. Morphologies of bottle-brush block copolymers, *ACS Macro Lett.*, **2014**, V. 3, 1096–1100.
272. Xia Y., Olsen B. D., Kornfield J. A., Grubbs R. H. Efficient synthesis of narrowly dispersed brush copolymers and study of their assemblies: the importance of side chain arrangement, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, V. 131, 18525–18532.
273. Zhang W., Li Y., Liu L., Sun Q., Shuai X., Zhu W., Chen Y. Amphiphilic toothbrushlike copolymers based on poly(ethylene glycol) and poly(ϵ -caprolactone) as drug carriers with enhanced properties, *Biomacromolecules*, **2010**, V. 11, 1331–1338.
274. Driessen F., Herckens R., Espeel P., Du Prez F. E. Thiolactone chemistry and copper-mediated CRP for the development of well-defined amphiphilic dispersing agents, *Polym. Chem.*, **2016**, V. 7, 1632–1641.
275. Pietrasik J., Sumerlin B. S., Lee R. Y., Matyjaszewski K. Solution behavior of temperature-responsive molecular brushes prepared by ATRP, *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, V. 208, 30–36.
276. Hua F., Kita R., Wegner G., Meyer W. Interactions between brushlike polyacrylic acid side chains on a polyacrylate backbone in dioxane-water, *ChemPhysChem.*, **2005**, V. 6, 336–343.
277. Blanazs A., Armes S. P., Ryan A. J. Self-assembled block copolymer aggregates: from micelles to vesicles and their biological applications, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, V. 30, 267–277.
278. Cai C., Wang L., Lin J. Self-assembly of polypeptide-based copolymers into diverse aggregates, *Chem. Commun.*, **2011**, V. 47, 11189–11203.
279. Halim A., Gurr P. A., Blencowe A., Bryant G., Kentish S. E., Qiao G. G. Synthesis and self-assembly of polyimide/poly(dimethylsiloxane) brush triblock copolymers, *Polym.*, **2013**, V. 54, 520–529.

280. Hurtgen M., Debuigne A., Fustin C. A., Jérôme C., Detrembleur C. Organometallic-mediated radical polymerization: Unusual route toward (quasi-) diblock graft copolymers starting from a mixture of monomers of opposed reactivity, *Macromolecules*, **2011**, V. 44, 4623–4631.