

VILNIAUS UNIVERSITETAS

FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Povilas  
RADZEVIČIUS

**Multiblokinių kopolimerų ir jų anijoninių  
šepetinių darinių sintezė bei tyrimas**

**DAKTARO DISERTACIJA**

Fiziniai mokslai, chemija  
mokslo kryptis (03P)

---

VILNIUS 2018

Disertacija rengta 2014 – 2018 metais Vilniaus universitete, Chemijos ir  
geomokslų fakultete

Mokslinius tyrimus rėmė: Lietuvos mokslo taryba

**Mokslinis vadovas:**

**prof. dr. Ričardas Makuška**

(Vilniaus universitetas, fizikiniai mokslai, chemija – 03P).

## TURINYS

SANTRUMPOS	3
ĮVADAS	6
1 LITERATŪROS APŽVALGA	9
1.1 Blokiniai kopolimerai ir jų sintezės metodai	9
1.2 Blokinių kopolimerų sintezė RAFT metodu	17
1.2.1 RAFT polimerizacijos esmė	17
1.2.2 RAFT grandinės perdavos agentai	19
1.2.3 Blokinių kopolimerų sintezė	22
1.2.4 RAFT polimerizacijos kombinavimas su prijungimo reakcijomis	24
1.2.5 Blokinių kopolimerų sintezė „vieno indo“ metodu	27
1.3 Šepetinių kopolimerų sintezė	31
1.3.1 Šepetiniai kopolimerai ir jų sintezės metodai	31
1.3.2 Šepetinių kopolimerų sintezė RAFT metodu	34
1.4 Blokinių kopolimerų savybės	38
1.4.1 Amfifilinių blokinių kopolimerų ir jų tirpalų savybės	38
1.4.2 Termojautrių blokinių kopolimerų tirpalų savybės	43
1.5 Šepetinių kopolimerų savybės	46
LITERATŪROS APŽVALGOS APIBENDRINIMAS	47
2 DARBO METODIKOS	49
2.1 Naudotos medžiagos ir reagentai	49
2.1.1 Monomerai	49
2.1.2 Medžiagos, naudotos GPA sintetinti, polimerams modifikuoti ir RAFT polimerizacijai	49
2.1.3 Tirpikliai	50
2.1.4 Pagalbinės medžiagos	52
2.2 Sintezių metodikos	53
2.2.1 Natrio butilkarbontritioato sintezė	53
2.2.2 RAFT GPA 4–(((n–butiltio)karbontioil)tio)–4–cianpentano rūgšties (GPA1) sintezė	53
2.2.3 Etan–1,2–diil–bis(4–(((n–butiltio)karbontioil)tio)–4–cianpentanoato) (GPA2) sintezė	53
2.2.4 2–(((n–Butiltio)karbontioil)tio)–propano rūgšties (GPA3) sintezė	54
2.2.5 Polimerų sintezė ir modifikavimas	54
2.2.5.1 Blokinių kopolimerų pHEMA–b–pBMA ir pHEMA–b–pDMAEMA sintezė „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu	54
2.2.5.2 Statistinių HEMA ir BMA kopolimerų sintezė	55
2.2.6 Multiblokinių kopolimerų pHEMA hidroksigrupių pakeitimas bromą turinčiomis grupėmis (pHEMA – Br sintezė)	55
2.2.7 Bromintų multiblokinių kopolimerų modifikavimas, įvedant tritiokarbonatines (TTK) grupes	56
2.2.8 Multiblokinių kopolimerų pHEMA hidroksigrupių pakeitimas įvedant GPA fragmentą	56
2.2.9 Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų sintezė <i>skiepijimo nuo</i> metodu	57

2.3	Polimerų tyrimas	57
2.3.1	Polimerų tyrimas MSC metodu	57
2.3.2	Polimerų tyrimas spektroskopiniais metodais	57
2.3.3	Polimerų tyrimas DLS metodu ir zeta potencialo nustatymas	58
2.3.4	Polimerų tyrimas skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodu	58
2.3.5	Polimerų tyrimas DSK metodu	59
2.3.6	Polimerų dangų gavimas ir jų vandens kontaktinio kampo nustatymas	59
2.3.7	Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų potenciometrinis titravimas	59
2.3.8	Monomerų konversijos sintetinant multiblokinius kopolimerus skaičiavimas	60
2.3.9	Multiblokinių kopolimerų galinių blokų sudėties skaičiavimas	60
2.3.10	Multiblokinių kopolimerų polimerizacijos laipsnio (PL) skaičiavimas	61
2.3.11	Multiblokinių kopolimerų teorinės molekulinės masės skaičiavimas	61
2.3.12	pHEMA hidroksigrupių pakeitimo laipsnio Br turinčiomis grupėmis skaičiavimas	61
2.3.13	Multiblokinių kopolimerų pHEMA hidroksigrupių pakeitimo laipsnio GPA grupėmis skaičiavimas	62
2.3.14	Multiblokinių kopolimerų su prijungtomis GPA grupėmis teorinės molekulinės masės skaičiavimas	62
3	REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	63
3.1	Multiblokinių kopolimerų sintezė ir tyrimas	63
3.1.1	Sąveikų tarp monomerų ir tirpiklių tyrimas	63
3.1.2	Tirpiklių įtaka HEMA, BMA ir DMAEMA RAFT polimerizacijai	67
3.1.3	Amfifilinių multiblokinių pHEMA ir pBMA kopolimerų sintezė	72
3.1.4	Hidrofilinių multiblokinių pHEMA ir pDMAEMA kopolimerų sintezė	77
3.1.5	Amfifilinių multiblokinių kopolimerų savybės	84
3.1.6	Amfifilinių multiblokinių kopolimerų tirpalų savybės ir agregacija	88
3.1.7	Hidrofilinių temperatūrai jautrių multiblokinių kopolimerų tirpalų savybės	92
3.2	Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų sintezė ir tyrimas	100
3.2.1	Multiblokinių kopolimerų HEMA grandžių modifikavimas, įvedant TTK grupes	100
3.2.2	Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų sintezė	105
3.2.3	Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų savybės	110
	IŠVADOS	114
	CURRICULUM VITAE	118
	PADĖKA	119
	LITERATŪRA	120

## SANTRUMPOS

### PAGRINDINIŲ MEDŽIAGŲ SANTRUMPOS

ACVR	– 4,4'-azobis-4-cianpentano rūgštis;
AIBN	– 2,2'-azodiizobutironitrilas;
AR	– akrilo rūgštis;
BMA	– butilmetakrilatas;
BSA	– galvijų serumo albuminas;
BuSH	– butiltiolis;
D <sub>72</sub> -H <sub>78</sub> -D <sub>49</sub> -H <sub>78</sub> -D <sub>72</sub>	– pDMAEMA <sub>72</sub> -pHEMA <sub>78</sub> -pDMAEMA <sub>49</sub> - pHEMA <sub>78</sub> -pDMAEMA <sub>72</sub> ;
D <sub>78</sub> -H <sub>49</sub> -D <sub>78</sub>	– pDMAEMA <sub>78</sub> -pHEMA <sub>49</sub> -pDMAEMA <sub>78</sub> ;
D <sub>92</sub> -H <sub>46</sub>	– pDMAEMA <sub>92</sub> -pHEMA <sub>46</sub> ;
DCC	– <i>N,N'</i> -dicikloheksilkarbodiimidai;
DMAP	– 4-(dimetilamino)piridinas;
DMAEMA	– 2-(dimetilamino)etilmetakrilatas;
DMF	– <i>N,N'</i> -dimetilformamidas;
DMSO	– dimetilsulfoksidas;
DO	– 1,4-dioksanai;
EHA	– etilheksilakrilatas;
EtAc	– etilacetatas;
Et <sub>3</sub> N	– trietilaminai;
Et <sub>2</sub> O	– dietileteris;
EtOH	– etanolis;
FEMA	– fluoroetilmetakrilatas;
H <sub>77</sub> -D <sub>79</sub> -H <sub>50</sub> -D <sub>79</sub> -H <sub>77</sub>	– pHEMA <sub>77</sub> -pDMAEMA <sub>79</sub> -pHEMA <sub>50</sub> - pDMAEMA <sub>79</sub> -pHEMA <sub>77</sub> ;
HEA	– 2-hidroksietilakrilatas;
HEMA	– 2-hidroksietilmetakrilatas;
MeOH	– metanolis;
NIPAM	– <i>N</i> -izopropilakrilamidai;
NMP	– <i>N</i> -metil-2-pirolidonai;
pDMA	– poli( <i>N,N</i> -dimetilakrilamidai);
pMAA	– poli(metakrilo rūgštis);
PEG	– polietilenglikolis;
pMMA	– polimetilmetakrilatas;
pVAC	– polivinilacetatas;
St	– stirenai;
Š4PBA	– anijoninis šepetinis kopolimeras ketvirtojo (3.5 lentelė, Nr. 4) amfifilinio pentablokinio kopolimero pagrindu;

Š7PBA	– anijoninis šepetinis kopolimeras septintojo (3.5 lentelė, Nr. 7) amfifilinio pentablokinio kopolimero pagrindu;
Š8PBA	– anijoninis šepetinis kopolimeras aštuntojo (3.5 lentelė, Nr. 8) amfifilinio pentablokinio kopolimero pagrindu;
Š9PBA	– anijoninis šepetinis kopolimeras devintojo (3.5 lentelė, Nr. 9) amfifilinio triblokio kopolimero pagrindu;
ŠPBH	– šepetinis kopolimeras hidrofilinio pentablokinio kopolimero pagrindu;
<i>t</i> -BA	– tretbutilmetakrilatas.

### SĄVOKŲ IR METODŲ SANTRUMPOS

$a_0$	– agregato paviršiuje esančių hidrofilinių grupių plotas;
ATRP	– atomo pernašos radikalinė polimerizacija;
$^{13}\text{C}$ BMR	– $^{13}\text{C}$ branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija;
CuAAC	– variu katalizuota [3+2] Huisgeno ciklizacijos reakcija;
DB	– diblokio kopolimeras;
DLS	– dinaminė šviesos sklaida;
DSK	– diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;
EPG	– elektronus patraukianti grupė;
<i>f</i>	– kopolimerą sudarančių blokų tūrio santykis;
FT – IR	– Fourier infraraudonoji spektroskopija;
GDRP	– grįžtamosios deaktyvacijos radikalinė polimerizacija;
GPA	– grandinės perdavos agentas;
GRP	– gyvybingoji radikalinė polimerizacija;
$^1\text{H}$ BMR	– protonų magnetinio rezonanso spektroskopija;
I	– iniciatorius;
LAM	– labiau aktyvūs monomerai;
$l_c$	– hidrofobinės grandinės ilgis;
KRP	– kontroliuojama radikalinė polimerizacija;
MAM	– mažiau aktyvūs monomerai;
M	– monimeras;
MADIX	– makromolekulių dizainas dalyvaujant ksantatams;
makroGPA	– polimerinis grandinės perdavos agentas;
MMP	– molekulių masių pasiskirstymo kreivės;
$M_n$	– polimero vidutinė skaitinė molekulinė masė;

$M_w$	– polimero vidutinė masinė molekulinė masė;
NMRP	– polimerizacija tarpininkaujant nitroksido radikalams;
MSC	– molekulių sietų chromatografija;
$\bar{D}$	– dispersiškumo rodiklis;
pKa	– rūgšties disociacijos konstanta;
p	– sanglaudos parametras;
PL	– polimerizacijos laipsnis;
$P_m$ ir $P_n$	– auganti polimerinė grandinė;
r	– monomero santykinis aktyvumas;
RAFT	– grįžtamojo jungimosi – fragmentacijos grandinės perdavos polimerizacija;
RI	– lūžio rodiklio jutiklis;
$R_h$	– hidrodinaminis spindulys;
RDRP	– grįžtamosios deaktyvacijos radikaline polimerizacija (angl. <i>Reversible Deactivation Radical polymerization</i> );
ROMP	– žiedo atidarymo – mainų polimerizacija;
ROP	– žiedo atidarymo polimerizacija;
ŠPB	– šepetinis pentablokinis kopolimeras;
$T_1$	– polimero lydymosi temperatūra;
$T_s$	– polimero stiklėjimo temperatūra;
TTK	– tririokarbonatinės grupė;
UV	– ultravioletinė spinduliuotė;
$\alpha$	– neutralizacijos laipsnis;
$\delta$	– cheminis poslinkis;
$\kappa$	– laidumas;
q	– monomero konversija;
$\chi$	– <i>Flory – Huggins</i> sąveikos parametras;
$\eta$	– išėiga;
$\xi$	– zeta potencialas;
v	– hidrofobinės grandinės tūris;
VAA	– vandenilio atomų akceptorius;
VAD	– vandenilio atomų donoras;
VKK	– vandens kontaktinis kampas;
VKMT	– viršutinė kritinė maišymosi temperatūra;
ŽKMT	– žemutinė kritinė maišymosi temperatūra.

## IVADAS

Blokiniai kopolimerai yra sudaryti iš dviejų ar daugiau skirtingos cheminės sudėties polimerinių grandinių, išdėstyto tam tikra seka. Didelis susidomėjimas blokinių kopolimerais kyla dėl unikalių jų savybių, kurios priklauso tiek nuo jų struktūros, tiek nuo aplinkos parametrų (temperatūros, pH, tirpiklio, joninės jėgos ir kt.). Tokie kopolimerai gali sudaryti savitvarkes nanostruktūras, kurios kinta, keičiant aplinkos parametrus, todėl pasikeičia jų agregacija, micelizacija, sorbcija ir kitos savybės. Blokiniai kopolimerai pritaikomi tokiose srityse kaip nanotechnologija ir biomedicina.

Kopolimerų savybės tirpaluose ir masėje priklauso ne tik nuo makromolekulę sudarančių monomerų savybių, bet ir nuo makromolekulės struktūros – blokų ilgio ir kiekio. Be to, blokiniai kopolimerai nebūtinai yra linijinės struktūros – jie gali būti blokiniai šepetiniai (vienas arba keli blokai yra šepetiniai) arba žvaigždiniai (polimerinių grandinių galai sujungti vienas su kitu).

Blokinių ir blokinių šepetinių kopolimerų sintezė yra sudėtingesnė negu statistinių kopolimerų. Taikant šiuolaikinius sintezės metodus – grįžtamosios deaktyvacijos radikalinę polimerizaciją (GDRP) ar GDRP derinį su cheminio modifikavimo reakcijomis, galima susintetinti įvairios molekulinės masės ir architektūros kopolimerus, turinčius pageidautinas galines funkcines grupes.

Grįžtamojo jungimosi – fragmentacijos grandinės perdavos polimerizacija (angl. *Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer, RAFT*) yra vienas universaliausių GDRP metodų, kurį naudojant galima gauti tikslios struktūros polimerus, turinčius aktyvias galines funkcines grupes. Paprastos RAFT polimerizacijos sąlygos bei didelė tinkančių monomerų įvairovė šį metodą daro labai patraukliu. Vykdamas RAFT polimerizaciją, naudojami grandinės perdavos agentai (GPA). Nuo jų struktūros priklauso, ar polimerizacija bus kontroliuojama, ar bus gautas norimos struktūros polimeras, ar polimeras turės aktyvias galines funkcines grupes. Polimerai su aktyviomis galinėmis grupėmis naudojami prijungimo (pvz., „klik“) reakcijose. RAFT metodą galima derinti ir su kitais GDRP metodais (pvz., ATRP).

## DARBO AKTUALUMAS

Blokinių kopolimerų sintezei pastaruoju metu plačiai taikoma RAFT polimerizacija, kurią naudojant pavyksta efektyviai kontroliuoti blokų molekulinę masę ir jų dispersiškumą. Sintetinant multiblokinius kopolimerus, reikia išskirti ir gryninti tarpinius produktus (diblokinius, triblokinius ir t. t. kopolimerus), o tai sumažina multiblokinių kopolimerų sintezės efektyvumą, didina kopolimerų dispersiškumą ir mažina polimerinių grandinių funkcionalumą. Multiblokinių kopolimerų sintezės efektyvumas gali padidėti, naudojant „vieno indo“ (angl. *“one pot”*) polimerizaciją, tačiau



tai aprašančių publikacijų yra nedaug, be to, dažniausiai apsiribojama multiblokinių kopolimerų su trumpais ar labai trumpais blokais sinteze. Siekiant susintetinti multiblokinius kopolimerus su santykinai ilgais blokais (PL 50 ar 100), būtina parinkti optimalias polimerizacijos sąlygas (visiems monomerams tinkantys GPA, tirpikliai, temperatūra, GPA ir monomero santykis ir pan.). Tai –nelengvas uždavinys, kuris tampa dar sunkesniu, jei naudojami monomerai skiriasi savo poliškumu ir tirpumu. Blokinių šepetinių kopolimerų sintezė dar sudėtingesnė, nes reikia įvertinti keletą papildomų veiksnių, būtent, tarpinių produktų gryninimo bei jų modifikavimo sąlygas, sąveikas tarp šoninių grandinių, polimerinių nanostruktūrų susidarymą ir kt.

Tikslios struktūros multiblokinių ir blokinių šepetinių kopolimerų sintezės metodikų kūrimas bei šių kopolimerų savybių tyrimas yra tikras iššūkis polimerų chemijos specialistams. Tačiau tokie tyrimai svarbūs, nes aplinkos poveikiui jautrūs kopolimerai galėtų būti plačiai naudojami nanotechnologijose ir biomedicinoje, pvz., kaip diagnostinės medžiagos, nešikliai kontroliuojamai vaistų ir genų pernašai, matricos audinių kūrimui atkuriamojoje medicinoje ir kt.

## MOKSLINIS NAUJUMAS IR REIKŠMĖ

Pirmą kartą susintetintas ir panaudotas difunkcinis RAFT GPA etan–1,2–diil–bis(4–((n–butiltio)karbontioil)tio)–4–cianpentanoatas), užtikrinantis polimerinės grandinės augimą į abi puses ir gerai kontroliuojantis metakrilatų (BMA, DMAEMA, HEMA) RAFT polimerizaciją, vykdant multiblokinių kopolimerų sintezę „vieno indo“ metodu.

Pirmą kartą „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu susintetinti mažo dispersiškumo pentablokiniai amfifiliniai kopolimerai sudaryti iš pHEMA ir pBMA blokų ir pentablokiniai hidrofiliiniai kopolimerai sudaryti iš pHEMA ir pDMAEMA blokų, kurių kiekvieno bloko PL ne mažesnis kaip 50. Ištirtos šių multiblokinių kopolimerų terminės savybės, įvertintas dangų hidrofiliškumas, micelizacija/agregacija mišriuose tirpikliuose ir vandenyje.

Pirmą kartą RAFT polimerizacijos metodu susintetinti pAR šonines grandines turintys, anijoniniai šepetiniai pentablokiniai kopolimerai, kurių šepetiniai krūvį turintys blokai atskirti linijiniais hidrofobiniais blokais. Įvertintos šepetinių pentablokinių kopolimerų savybės – jų micelizacija/agregacija ir jonizacija vandeniniuose tirpaluose.

## DARBO TIKSLAS

Susintetinti „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu ir ištirti hidrofiliinius ir amfifiliinius pentablokinius kopolimerus bei anijoninius šepetinius jų darinius.

Šiam tikslui pasiekti iškelti uždaviniai:

1. Rasti tinkamas metakrilatų RAFT polimerizacijos sąlygas, kuriomis būtų galima sintetinti blokinius kopolimerus su santykinai ilgais blokais „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu.
2. Susintetinti norimos struktūros mažo dispersiškumo triblokinius ir pentablokinius hidrofiliinius ir amfifiliinius kopolimerus.
3. Susintetinti norimos struktūros anijoninius šepetinius pentablokinius kopolimerus su poli(akrilo rūgštis) (pAR) šoninėmis grandinėmis.
4. Išanalizuoti pentablokinių kopolimerų termines savybes, dangų hidrofiliškumą, micelizaciją ir agregaciją mišriuose tirpikliuose ir vandenyje.
5. Išanalizuoti anijoninių šepetinių pentablokinių kopolimerų jonizaciją ir agregaciją vandeniniuose tirpaluose.

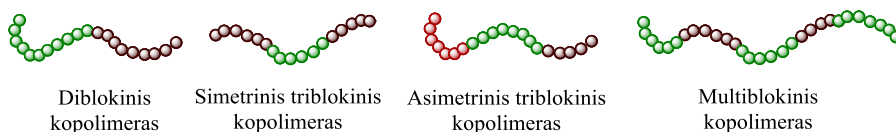
### GINAMIEJI TEIGINIAI

1. Naudojant difunkcinį RAFT GPA bei parinkus tinkamą tirpiklį ir temperatūrą, „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu galima susintetinti mažo dispersiškumo gana ilgų blokų ( $PL > 50$ ) pentablokinius kopolimerus.
2. Pentablokiniai hidrofiliiniai kopolimerai, sudaryti iš pHEMA ir pDMAEMA blokų, turi dvi agregacijos temperatūras. Agregacijos temperatūra priklauso nuo pHEMA bloko padėties ir HEMA grandžių kiekio pentablokiniame kopolimere.
3. Mažo dispersiškumo anijoninius šepetinius pentablokinius kopolimerus galima susintetinti RAFT polimerizacijos būdu *skiepijimo nuo* metodu.
4. Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų rūgštinės savybės priklauso nuo jų struktūros bei cheminės sudėties.

# 1 LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 Blokiniai kopolimerai ir jų sintezės metodai

Blokiniai kopolimerai yra specifinė kopolimerų klasė, kuriai priskiriami kopolimerai, sudaryti iš dviejų arba daugiau skirtingų nuosekliai sujungtų homopolimerinių grandinių (blokų) [1]. Nuo homopolimerinių grandinių skaičiaus ir jų išsidėstymo priklauso blokinių kopolimerų molekulinė architektūra – jie gali būti diblokiniai, simetriniai arba asimetriniai triblokiniai ir multiblokiniai (1.1 schema) [2].



1.1 schema. Blokinių kopolimerų struktūros pavyzdžiai

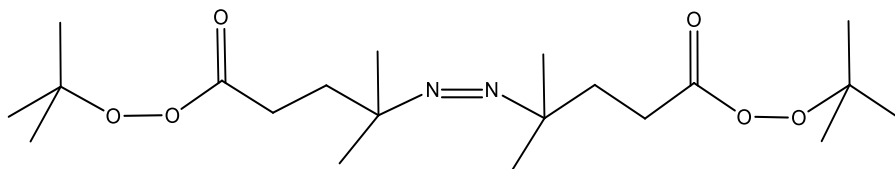
Blokiniai kopolimerai gali būti sudaryti ne tik iš giminiškos prigimties blokų, bet ir iš blokų, kuriems būdingos labai skirtingos cheminės/fizinės savybės. Tokiu būdu gali būti sintetinami blokiniai kopolimerai, kurių vieni blokai linkę į kristališkumą, o kiti yra amorfiniai, vieni blokai yra hidrofiliiniai, o kiti – hidrofobiniai [3]. Skirtingomis savybėmis pasižymintys polimerinės grandinės, sudarančios blokinius kopolimerus, suteikia jiems savitas, dažnai – unikalias, savybes. Blokiniams kopolimerams, sudarytiems iš skirtingos cheminės prigimties tarpusavyje nesimaišančių blokų, būdingas mikrofazų atsiskyrimas, susidarant tvarkingoms mikrostruktūroms [4 – 6]. Tokių blokinių kopolimerų tirpaluose, kintant sąveikoms tarp tirpiklio ir kopolimerą sudančių blokų, gali susidaryti tvarkingą struktūrą (angl. *well – defined*) turinčios micelės/agregatai [7]. Eksperimentiniai tyrimai parodė, kad blokinių kopolimerų architektūra yra vienas pagrindinių veiksnių, leidžiančių valdyti susidarančių makromolekulinių ir supermolekulinių darinių struktūrą kietame būvyje ar tirpale [8].

Per pastaruosius du dešimtmečius blokinių kopolimerų taikymo sritis sparčiai plečiasi, juos planuojant panaudoti pažangių medžiagų (pvz., termoplastiniai elastomerai), akytų medžiagų kūrimui, vaistų pernašos sistemose ir kitur [9]. Blokiniuose kopolimeruose kombinuojant kietas ir plastiškas homopolimerines grandines, gaunami termoplastiniai elastomerai. Pasinaudojant amfifilinių blokinių kopolimerų agregacija tirpaluose, galima įkapsuliuoti ir pernešti vaistus. Blokinių kopolimerų pritaikymas minkštojoje litografijoje ir poringų medžiagų sintezėje remiasi įvairiomis nanostruktūrų morfologijomis, atsirandančiomis dėl savaiminio makromolekulių persitvarkymo (angl. *self – assembly*).

Ilgą laiką didelė dalis polimerų buvo sintetinama vykdant radikalinę polimerizaciją. Platų radikalinės polimerizacijos panaudojimą lėmė metodo

paprastumas ir didelis jai tinkamų monomerų kiekis, kadangi laisvieji radikalai yra indiferentiniai aktyvioms funkcinėms grupėms (karboksi-, hidroksi-, amino ir pan.). Polimerizacijos sąlygos lengvai realizuojamos: temperatūra – nuo kambario iki +100 °C, retais atvejais aukštesnė (pvz., etileno polimerizacijos atveju +250 °C), slėgis dažniausiai artimas atmosferos slėgiui, nereikia ypatingo grynumo reagentų. Monomerai nuo inhibitorių gryninami, praleidžiant juos pro aliuminio oksido kolonėlę arba šviežiai nudistiliuojant, o jei inhibitorius sunku pašalinti, naudojamas iniciatoriaus perteklius. Radikalinę polimerizaciją galima atlikti masėje, tirpale, emulsijoje, dispersijose, vandeninėse suspensijose. Vanduo ar kitos protoninės priemaišos didelės įtakos radikalinei polimerizacijai neturi. Pagrindinis šios polimerizacijos trūkumas yra tai, kad jos pagalba beveik neįmanoma reguliuoti molekulinės masės, makromolekulių struktūros ir dispersiškumo. Vykdamas radikaline polimerizaciją, neišvengiamai vyksta grandinės nutrūkimo reakcijos. Augančių grandinių rekombinacijos produktas – didelės molekulinės masės polimeras, kuris nebegali toliau augti.

Taikant įprastą radikaline polimerizaciją, blokiniai kopolimerai gali būti gauti dviem būdais: 1) naudojant monomerus, kurių santykinis aktyvumas kopolimerizacijoje ( $r$ ) daug didesnis už vienetą; 2) naudojant iniciatorius, kuriuose yra du „silpnus“ ryšius turintys fragmentai, generuojantys radikalus skirtingomis sąlygomis. Pirmuoju atveju, jei  $r \gg 1$ , susidaro ilgi  $M_1$  ir  $M_2$  blokai, ir tokie blokai paprastai keičia vienas paskui kitą, t. y. susidaro multiblokiniai kopolimerai. Ekstremaliu atveju, kai  $r \rightarrow \infty$ , susidaro dviejų homopolimerų mišinys [10]. Antruoju atveju naudojami specialūs iniciatoriai, pvz., di-*t*-butil-4,4'-azobis-(4-cianperoksipentanonas) (1.1 pav.); naudojant šį iniciatorių su tetraetilenpentaminu kaip oksidacijos – redukcijos sistemos komponentą, švelniomis sąlygomis inicijuojama MMA polimerizacija, pasibaigus MMA polimerizacijai ir pakėlus temperatūrą, homolitiškai skyla 4,4'-azobis-4-cianpentanono rūgšties fragmentas ir susidaro makroradikalai, inicijuojantys stireno polimerizaciją, tokiu būdu susintetinant diblokiniį pMMA-*b*-pSt kopolimerą [11]. Visais blokinių kopolimerų sintezės atvejais vyksta augančių polimerinių grandinių dispropocionavimo ir rekombinavimo reakcijos, todėl susidaro ne tik blokiniai kopolimerai, bet ir homopolimerai.



1.1 pav. Multiiniciatorius di-*t*-butil-4,4'-azobis-(4-cianperoksipentanonas) [11]

Tikslios molekulinės struktūros blokinius kopolimerus galima susintetinti tik tuomet, jei polimerizacijos metu nevyks pašalinės reakcijos, tokios kaip grandinės perdava ir nutrūkimas, ir jei grandinės inicijavimo greitis bus daug didesnis už jos augimo greitį. Jei šios sąlygos tenkinamos, polimerizacijos metu augančių grandinių skaičius bus pastovus, o susintetinti polimerai turės labai siaurą ir simetrišką (*Poisson*) molekulinį masių pasiskirstymą bei mažą dispersiškumą.

Anijoninė polimerizacija žinoma jau daugiau kaip aštuoniasdešimt metų [12]. 1956 metais amerikiečių mokslininkas *M. Szwarc* su bendradarbiais, vykdydamas anijoninę stireno polimerizaciją pastebėjo, kad, įvykus stireno polimerizacijai ir papildomai į reakcijos mišinį įpylus kitos rūšies monomero, polimerizacija atsinaujina, polimerinė grandinė auga toliau, susidarant mažo dispersiškumo diblokiniam kopolimerui. Tokią polimerizaciją *M. Szwarc* pavadino *gyvybingąja*, o polimerus – *gyvybingaisiais polimerais* [12]. Gyvybingoji polimerizacija apibrėžiama kaip polimerizacija, kurios metu polimerinės grandinės išlieka aktyvios, kadangi nevyksta grandinės nutrūkimo ar perdavos reakcijos. Jeigu nutrūkimo reakcijų nėra, tai susintetinto polimero skaitinė molekulinė masė ( $M_n$ ) yra lygi monomero ir iniciatoriaus koncentracijų santykiui, visos polimerinės grandinės visos polimerizacijos metu auga vienodu greičiu, todėl jų ilgis ( $M_n$  ir PL) bet kuriuo polimerizacijos momentu yra vienodas.

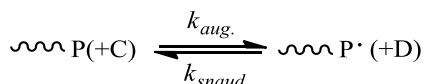
Ilgą laiką gyvybingoji anijoninė polimerizacija buvo vienintelis metodas, kurį naudojant buvo galima sintetinti tikslios sudėties linijinius blokinius mažo dispersiškumo kopolimerus, kontroliuoti makromolekulių molekulinę masę ir galinių grupių funkcionalumą. Tačiau ne visada gyvybingosios anijoninės polimerizacijos būdu susintetintų polimerų dispersiškumas yra mažas. Pirmiausia, *Poisson* pasiskirstymas gaunamas tada, kai inicijavimo greitis yra daug didesnis nei polimerinės grandinės augimo greitis. Antra, daugelis anijoninėje polimerizacijoje dalyvaujančių makromolekulių aktyviųjų centrų gali būti įvairiose formose, pvz., makromolekulės polimerizacijos metu gali agreguotis, reakcijoje gali dalyvauti laisvi arba jonų porose esantys anijonai, kurie auga skirtingais greičiais arba yra neaktyvūs. Šio metodo pritaikymą blokinių kopolimerų sintezei apsunkina ypatingos polimerizacijos sąlygos – labai žema temperatūra (apie  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), labai grynai aprotoniniai reagentai, brangios inicijavimo sistemos [13].

Per pastarąjį dešimtmetį buvo sukurti nauji polimerizacijos metodai, kurie tarsi sujungia radikalinei polimerizacijai būdingą paprastumą su anijoninei polimerizacijai būdingą kontrolę. Šie metodai bendrai vadinami grįžtamosios deaktyvacijos radikaline polimerizacija (angl. *Reversible Deactivation Radical polymerization, RDRP*) arba tiesiog kontroliuojama radikaline polimerizacija. RDRP yra pagrįsta dviem principais: grįžtamuju nutrūkimu ir grįžtamoju perdava. Grįžtamojo nutrūkimo polimerizacijos pavyzdys yra polimerizacija, naudojant nitroksido radikalus (angl. *Nitroxide – Mediated Polymerization, NMRP*), ir atomo pernašos radikaline

polimerizacija (angl. *Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP*). Grįžtamąją perdavą yra paremta grįžtamojo jungimosi – fragmentacijos grandinės perdavos polimerizacija (angl. *Reversible Addition – Fragmentation chain Transfer, RAFT*).

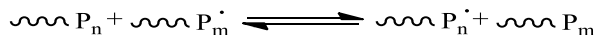
Vykdamas grįžtamosios deaktyvacijos radikalinę polimerizaciją, grandinių nutrūkimo reakcijos praktiškai nevyksta, o visos polimerinės grandinės auga vienodu greičiu. Tokios sąlygos pasiekiamos, kai inicijavimas vyksta labai greitai ir polimerinės grandinės pradeda augti vienu metu, o nutrūkimo reakcijos labai retos (arba beveik nevyksta). Balansuojant tarp inicijavimo ir nutrūkimo greičių, pasiekama stabili radikalų koncentracija. Toks modelis visiškai prieštarauja įprastai radikalinei polimerizacijai, kurios metu grandinės augimo greitis yra didesnis negu inicijavimo ir nutrūkimo greičiai. Visais trimis aukščiau paminėtais kontroliuojamos radikalinės polimerizacijos metodais gali būti sintetinami blokiniai kopolimerai, turintys norimas galines funkcines grupes, žinomą monomerinių grandžių seką ir molekulinę masę, kuri yra proporcinga monomerų ir iniciatoriaus koncentracijų santykiui [14].

Visi grįžtamosios deaktyvacijos radikalinės polimerizacijos metodai turi bendrą bruožą – reakcijos mišinyje kartu yra augančių ir „snaudžiančių“ grandinių, kurios yra dinaminėje pusiausvyroje [15]. Ši pusiausvyra pasiekama per grįžtamąją deaktyvaciją arba per grįžtamąją perdavą. Grįžtamosios deaktyvacijos metu nusistovi pusiausvyra tarp aktyvių dalelių (jonų, jonų porų ar radikalų), augančių grandinių (P<sup>\*</sup>) ir neaktyvių dalelių (P). Proceso dalyvauja mažamolekulis katalizatorius (C) (priklausomai nuo metodo, dar gali būti iniciatorius arba aktyvatorius) ir deaktyvatorius (D) arba aktyvacijos proceso produktas:



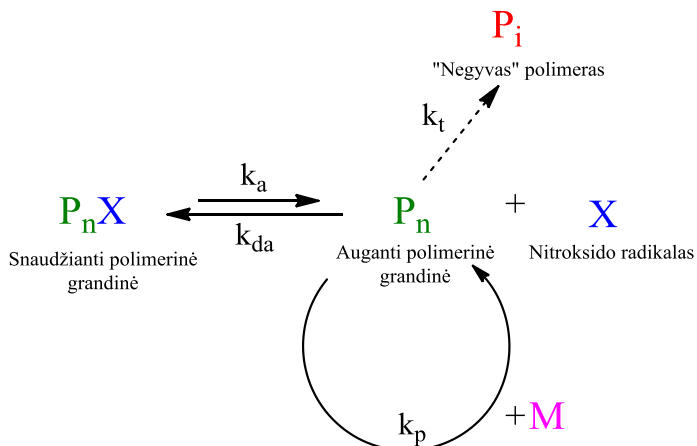
Tipiškas tokio proceso pavyzdys – polimerizacija ATRP ir NMRP metodais. Jei tai ATRP polimerizacija, tai P yra grandinės gale – Br atomą turinti polimerinė grandinė, C yra Cu(I), P<sup>\*</sup> yra augantis radikalas, o D yra Cu(II).

Grįžtamoji perdavą yra bimolekulinė reakcija tarp „snaudžiančių“ ir augančių polimerinių grandinių, kurios skiriasi tik polimerizacijos laipsniu (n ir m). Tipiškas šio proceso pavyzdys – RAFT polimerizacija.



Lyginant kontroliuojamos radikalinės polimerizacijos metodus, vienas paprasčiausių ir seniausiai naudojamų metodų yra nitroksido radikalais kontroliuojama polimerizacija [16]. Polimerizaciją inicijuoti galima dviem būdais – naudojant alkoksiaminus arba cheminius iniciatorius (pvz., AIBN) kartu su stabiliais nitroksido radikalais (pvz., TEMPO). Abiem atvejais

polimerizacijos mechanizmas toks pat. Alkoksiaminai aukštoje temperatūroje (125 – 145 °C) skyla į radikalus, kurie jungiasi su monomeru ir pradeda polimerinę grandinę (P·). Tiek reakcijos mišinyje susidarę radikalai, tiek makroradikalai grįžtamai dalyvauja rekombinacijos reakcijose su stabiliu nitroksido radikalų (R–N–O·), susidariusiu iniciavimo metu, skilus alkoksiaminui. Augantiems makroradikalams susijungus su nitroksido radikalų, susidaro kovalentinį ryšį turinti polimerinė grandinė („snaudžianti“), kuri aukštoje temperatūroje grįžtamai skyla į augančią polimerinę grandinę ir stabilų nitroksido radikalą, polimerizacijos eiga pavaizduota 1.2 schemoje [17]. Nitroksidų radikalais kontroliuojamos radikalinės polimerizacijos metu polimerinės grandinės augimas ir grįžtama nutrūkimo reakcija vyksta greičiau, nei negrįžtamos grandinės nutrūkimo reakcijos. Idealiu atveju tai užtikrina, kad visi reakcijos mišinyje esantys monomerai bus prijungti prie augančios polimerinės grandinės, o pasibaigus polimerizacijai (išėikvojus visą monomerą) visos polimerinės grandinės bus vienodo ilgio ir prisijungusios nitroksido radikalą [18]. Esant tinkamoms polimerizacijos sąlygoms, polimerinių grandinių, susijungusių su nitroksido radikalų, augimą galima pratęsti.



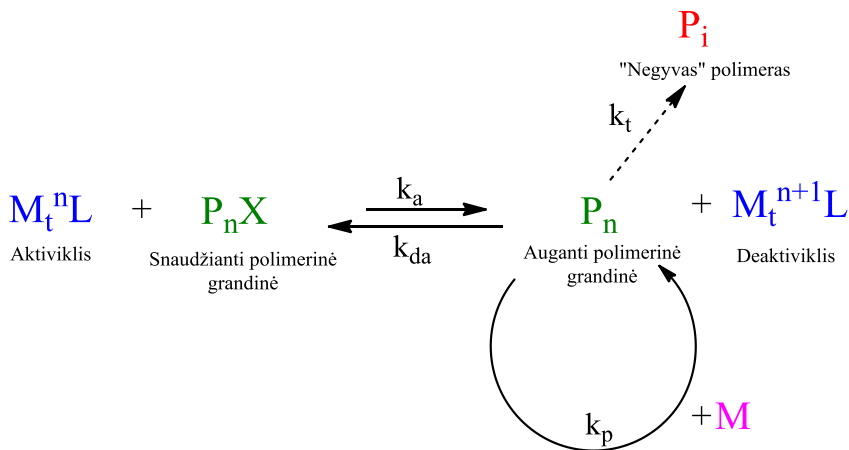
1.2 schema. Principinė NMRP schema [17]

NMRP polimerizacija taikoma dėl jos paprastumo ir galimybės susintetinti įvairius blokinius kopolimerus. Tačiau NMRP turi keletą trūkumų: polimerizacija vyksta lėtai, reikalinga aukšta temperatūra, ribotas komerciškai prieinamų alkoksiaminų pasirinkimas. Be to, esant tam tikroms polimerizacijos sąlygoms, alkoksiaminai gali skilti ne per NO–C ryšį, o N–O ryšį, dėl ko prarandama polimerizacijos kontrolė.

Kintamo valentingumo metalų jonais kontroliuojamos ATRP mechanizmas paremtas grįžtamąja  $\alpha$ -alkilhalogenidų reakcija arba pseudohalogenidų oksidacijos – redukcijos reakcija, kurią katalizuoja kintamo oksidacijos laipsnio metalo kompleksas [19]. ATRP principinė schema pateikta 1.3 schemoje. Homolitiškai skylant  $\alpha$  – alkilhalogenidui RX (arba makromolekulei  $P_nX$ ), halogeno atomas pernešamas ant kintamo

oksidacijos laipsnio metalo (Ti, Re, Ru, Fe, Rh, Ni, Pd, Co, Os, Cu) komplekso  $M_t^n/L$  (pvz.,  $CuBr/bpy_2$ ), metalui įgyjant aukštesnį oksidacijos laipsnį  $XM_t^{n+1}/L$  (pvz.,  $CuBr_2/bpy_2$ ). Susidaro laisvasis radikalas  $R\cdot$ , prie kurio gali jungtis monomeras ( $k_a$ ) ir augti polimerinė grandinė. Tokio radikalo gyvavimo trukmė labai trumpa, nes vyksta grįžtamoji reakcija ( $k_{da}$ ), prisijungiant atgal halogeno atomą prie polimerinės grandinės, tokia polimerinė grandinė vadinama „snaudžiančia“ ( $P_nX$ ). Polimerizacijos metu metalo kompleksas ( $M_t^n/L$ ) ir auganti polimerinė grandinė ( $P_nX$ ) daug kartų apsikeičia halogeno atomu, tačiau, kad būtų užtikrinta ATRP polimerizacijos kontrolė, pusiausvyra turi būti pasistūmusi į „snaudžiančių“ ( $P_nX$ ) grandinių pusę [20]. Grandinių augimo metu, kaip ir įprastoje radikaliniėje polimerizacijoje, vyksta grandinės nutrūkimo reakcija, tačiau kontroliuojamos ATRP polimerizacijos metu tai labai mažai tikėtina, nes pusiausvyra stipriai pasistūmusi į „snaudžiančių“ grandinių pusę, t. y.  $k_a \ll k_{da}$ .

ATRP metodas universalesnis už NMRP, polimerizacija dažniausiai vyksta žymiai greičiau [16]. Kiti ATRP privalumai yra palyginti žema polimerizacijos temperatūra ir platus tinkančių monomerų pasirinkimas. ATRP polimerizacijos trūkumas – reikalinga nemaža katalizatoriaus koncentracija, kintamo oksidacijos laipsnio metalo lieka išskirtuose polimerizacijos produktuose, dėl to juos reikia papildomai gryninti.

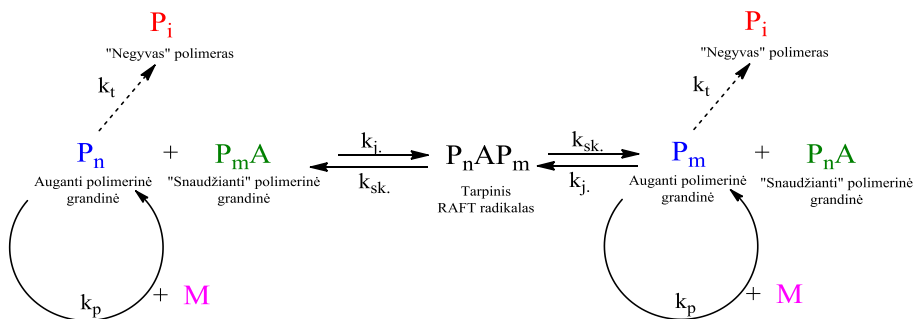


1.3 schema. Principinė ATRP schema [21]

Grįžtamojo jungimosi – fragmentacijos grandinės perdavos (RAFT) polimerizacijos mechanizmas skiriasi nuo kitų kontroliuojamos radikalinės polimerizacijos mechanizmų [22]. Aktyvavimo/deaktyvavimo ciklas RAFT polimerizacijos procese vadinamas atitinkamai fragmentacijos ir jungimosi etapais (1.4 schema). Kaip ir NMRP ar ATRP polimerizacijos atvejais, RAFT polimerizacijos metu augančios polimerinės grandinės ilgesnį laiką būna neaktyvioje „snaudžiančioje“ formoje. Šią makromolekulių būseną užtikrina grandinės perdavos agentai (GPA) – mažamolekuliai ditio- arba



triciojunginiai. Grandinės perdavos greitis (greičio konstanta  $k_j$ ) GPA yra daug didesnis, lyginant su grandinės augimo greičiu, dėl to augančios polimerinės grandinės labiau linkusios jungtis su GPA; tokiu būdu augančios polimerinės grandinės deaktyvuojamos, susidaro tarpinis RAFT radikalas, kuriam grįžtamai skilus, polimerinės grandinės vėl pradeda augti. Šis procesas RAFT polimerizacijos metu kartojasi daug kartų, tokiu būdu užtikrinamas polimerizacijos kontrolę.



1.4 schema. Principinė RAFT polimerizacijos schema [17]

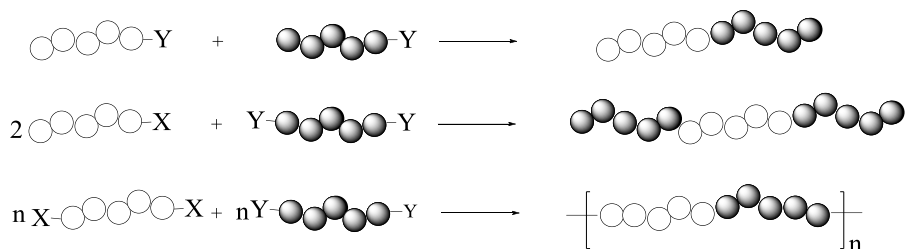
Kokį – gyvybingosios anijoninės ar grįžtamosios deaktyvacijos radikalinės polimerizacijos metodą pasirinkti lemia sintetinio blokinių kopolimero cheminė sudėtis, struktūra ir molekulinė masė. Gyvybingąją anijoninę polimerizaciją inicijuoja karboanijonai – nukleofilai, todėl šiuo metodu gali būti polimerizuojami tik tie monomerai, kurie šalia dvigubąjį ryšį turi pakaitus, galinčius stabilizuoti neigiamą krūvį, t. y. jį delokalizuoti. Tokių monomerų pavyzdžiai yra stirenas, dienai, vinilpiridinas, cikliniai siloksanai ir laktonai [23]. ATRP polimerizacijai tinka įvairios cheminės prigimties monomerai, išskyrus rūgštinius – (met)akrilo rūgštį, 4–vinilbenzenkarboksirūgštį, sulfono ir fosforo rūgšties pakaitus turinčius monomerus. Netinka taip pat stipriomis koordinacinėmis savybėmis pasižymintys monomerai, tokie kaip vinilesteriai, *N*-vinilpirolidonas. NMRP dažniausiai naudojamas stirenas ir akrilatai bei jų dariniai, o metakrilatų polimerizacijai šis kontroliuojamas radikalinės polimerizacijos metodas tinka prasčiau dėl lėtos augančių polimerinių grandinių rekombinacijos su nitroksido radikalais ir didesnės šalutinių reakcijų įtakos. RAFT polimerizacijoje svarbiausia parinkti tinkamą GPA, kuris užtikrintų pakankamą polimerizacijos kontrolę [24].

Esminiai reikalavimai, atliekant norimos sudėties mažo dispersiškumo blokinių kopolimerų sintezę gyvybingosios anijoninės ir kontroliuojamos radikalinės polimerizacijos metodais, yra efektyvus bei greitas inicijavimas ir „gyvybingumo“, t. y. augančių grandinių galuose esančių GPA fragmentų, išsaugojimas [25]. Taip pat svarbu tinkamai pasirinkti monomerų seką, t. y. nuo kurio monomero bus pradėta ir kokia seka bus tęsiama polimerizacija. Kiekvienu gyvybingosios/kontroliuojamos blokinių kopolimerų sintezės

atveju naudojamų monomerų eiliškumas parenkamas individualiai, tai susiję su monomerų poliškumu ir steriniais efektais.

Polimerinės grandinės, kurios dalyvauja nutrūkimo reakcijose, sudaro polimerus, kurie nebegali toliau dalyvauti polimerizacijoje. Tokie polimerai vadinami „negyvais“ ir jų susidarymui įtakos turi polimerizacijos sąlygos (temperatūra, reakcijos terpė), polimerizacijos laipsnis, monomerų konversija. Kai kuriais kontroliuojamos radikalinės polimerizacijos atvejais, siekiant sumažinti šalutinių reakcijų įtaką, polimerizacija stabdoma esant vidutinei monomerų konversijai (50 – 60 %). Išskiriami polimerai (makroiniciatoriai) gryninami nuo nesureagavusių monomerų; dėl šių papildomų operacijų padidėja rizika prarasti dalį aktyvių galinių grupių, todėl sumažėja blokinių kopolimerų sintezės efektyvumas, nukenčia polimerų „gyvybingumas“ [20, 26].

Tais atvejais, kai blokinių kopolimerų neįmanoma susintetinti vienu gyvybingosios/kontroliuojamos polimerizacijos metodu, naudojami alternatyvūs būdai. Vienas iš tokių remiasi skirtingų polimerinių (oligomerinių) blokų su galinėmis funkcinėmis grupėmis (funkciniai prepolimerai) sujungimu į vieną polimerinę grandinę. Funkcionalizuotų prepolimerų sujungimo galimybės pateiktos 1.5 schemoje. Vykdamas kontroliuojamą radikalinę polimerizaciją, susintetinami mažo dispersiškumo polimerai, o iniciatoriaus arba GPA fragmentai lieka polimerinės grandinės galuose ir juos funkcionalizuoja. Tokie fragmentai gali būti grandinės gale (angl.  $\omega$  – *functionalization*) arba priekyje (angl.  $\alpha$  – *functionalization*). Pvz., NMRP polimerizacijoje naudojami alkoksiaminai su funkcinėmis tio– [27], alkoksi– [28] ir karboksi– [28, 29] grupėmis. Be to, reikiamos funkcinės galinės grupės gali būti įvestos, modifikuojant polimerinėse grandinėse jau esančias galines grupes, pvz., ATRP būdu susintetinto (ko)polimero halogeno atomą pakeičiant azido ( $-N_3$ ) ar kita funkcinė grupe [30]. Susintetintus polimerus su aktyviomis galinėmis funkcinėmis grupėmis (angl. *end – functional polymer*) galima panaudoti įvairiose makromolekulių reakcijose, pvz., „klik“ ar *Diels – Alder* [31]. Dažniausiai tokioms reakcijoms vykti reikalingos aukštos temperatūros, katalizatoriai, ilga reakcijos trukmė. Tokių reakcijų efektyvumas yra mažas, dažnos šalutinės reakcijos, gauti polimerai pasižymi dideliu dispersiškumu [26, 32].



X ir Y - funkcinės grupės

1.5 Schema. Blokinių kopolimerų sintezė sujungiant homopolimerų galines funkcinės grupes

## 1.2 Blokinų kopolimerų sintezė RAFT metodu

### 1.2.1 RAFT polimerizacijos esmė

Grįžtamojo jungimosi – fragmentacijos grandinės perdavos polimerizacija (RAFT) yra grįžtamosios deaktyvacijos radikalinės polimerizacijos variantas, kai polimerinių grandinių augimą kontroliuoja tiokarboniltio – junginiai (RAFT grandinės perdavos agentai, GPA). Pirmieji apie RAFT 1998 m. paskelbė *Rizzard* su bendraautorais [33]. Po to sekė didelis mokslininkų iš viso pasaulio susidomėjimas, todėl kiekvienais metais publikacijų skaičius, susijęs su šiuo metodu, tik didėja. Tai – vienas naujausių ir universaliausių kontroliuojamos radikalinės polimerizacijos metodų. RAFT polimerizaciją galima vykdyti homogeninėje ir heterogeninėje terpėje (suspensijoje, emulsijoje, mikroemulsijoje, masėje), naudojant įvairius organinius tirpiklius arba vandeninius tirpalus. RAFT polimerizacija užtikrina gerą polimerizacijos kontrolę ir tinka įvairias funkcines grupes turinčių monomerų ((met)akrilatų, stireno darinių, (met)akrilamidų, vinilesterių, vinilamidų ir kt.) polimerizacijai. RAFT polimerizacijoje galimi įvairūs inicijavimo metodai, plačios temperatūrinės polimerizacijos ribos. Naudojant šį metodą, galima gauti norimos architektūros ir molekulinės masės bei mažo dispersiškumo polimerus [34, 35].

RAFT remiasi procesu, kuris prasideda į įprastinės radikalinės polimerizacijos mišinį papildomai pridėjus mažą kiekį GPA. GPA padeda reguliuoti augančių grandinių molekulinę masę ir išvengti nutrūkimo reakcijų. Bendras RAFT mechanizmas pateiktas 1.6 schemeje [22]. Skilus iniciatoriui, susidaręs radikalas ( $I^\bullet$ ) inicijuoja monomerų (M) polimerizaciją. Auganti polimerinė grandinė ( $P_n^\bullet$ ) greitai prisijungia prie reaktingo GPA C=S ryšio (II) ( $k_j$ ) ir susidaro tarpinis radikalas (2). Antrasis žingsnis rodo skilimą į grandinės perdavos makroagentą (makroGPA) ( $k_{sk.}$ ) (3) ir laisvą radikalą ( $R^\bullet$ ). Atskilęs radikalas ( $R^\bullet$ ) reaguoja su monomeru ir pradeda naujos grandinės augimą ( $P_m^\bullet$ ) arba vėl jungiasi prie makroGPA. Šias galimybes nusako pasiskirstymo koeficientas ( $\phi$ ), kuris yra susijęs su santykiniais tarpinio junginio (2) skilimo į pradines medžiagas ( $P_n^\bullet$ ) ir (1) ( $k_{-j}$ ), ar produktus ( $R^\bullet$ ) ir (2) ( $k_{sk.}$ ) greičiais:

$$\phi = \frac{k_{sk.}}{k_{-j} + k_{sk.}}$$

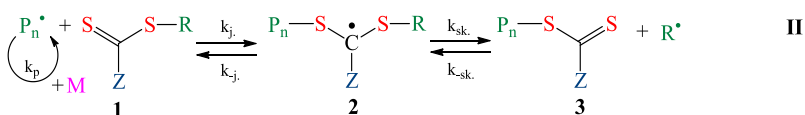
Norint susintetinti mažo dispersiškumo polimerus, ( $R^\bullet$ ) turi lengviau atsikilti nuo susidariusio tarpinio radikalo (2) nei ( $P_n^\bullet$ ) ( $\phi \geq 0,5$ ) ir turi efektyviai reinicijuoti polimerizaciją. Makroradikalo ( $P_n^\bullet$ ) atskilimas nuo tarpinio radikalo (2) labai priklauso nuo polimerizacijoje naudojamo monomero struktūros.  $k_{-j}$  mažėja šia seka: metakrilatai ~ metakrilamidai >> stireniniai monomerai ~ akrilatai ~ akrilamidai > vinilamidai ~ vinilesteriai. Greita pusiausvyra tarp aktyvių augančių radikalų ( $P_m^\bullet$  ir  $P_n^\bullet$ ) ir

„snaudžiančių“ tiokarboniltiojunginių (4) suteikia lygias galimybes visoms grandinėms augti, todėl susintetinti polimerai pasižymi mažu dispersiškumu. Idealiu atveju, baigiantis RAFT polimerizacijai, visos grandinės lieka gyvybingos, nėra nutrūkimo reakcijų. Vis dėlto RAFT polimerizacijoje neišvengiamos disproporcionavimo ir rekombinavimo reakcijos (1.6 schema V), tik jų kiekis labai mažas [34, 22]. Kai polimerizacija baigiasi, daugelis grandinių turi aktyvias galines tiokarboniltiogrupes, t. y. polimerinė grandinė yra įterpta į RAFT GPA tarp R–S ryšio (1.6 schema). Susidaręs makroGPA gali būti panaudotas polimerinės grandinės pratęsimui, į reakcijos mišinį papildomai įdėjus monomerų ir iniciatoriaus; būtent tokiu būdu ir sintetinami blokiniai kopolimerai. Galines GPA grupes galima modifikuoti, pakeičiant jas aktyvesnėmis, prijungimo reakcijose (pvz., „klik“) naudojamomis funkcinėmis grupėmis [36, 37].

Inicijavimas



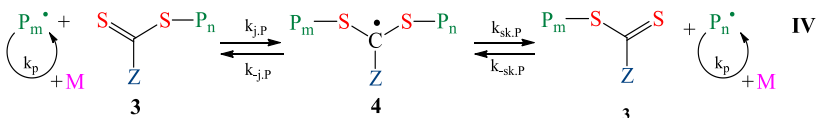
Grįžtamoji grandinės perdava/grandinės augimas



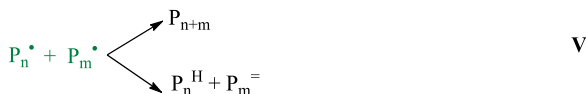
Reinicijavimas



Grandinės pusiausvyra/grandinės augimas



Grandinės nutrūkimas



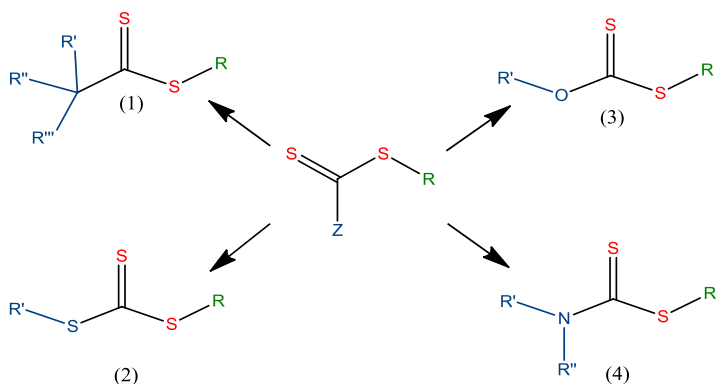
1.6 Schema. RAFT polimerizacijos mechanizmas [22]

RAFT metodas turi ir keletą trūkumų. Vienas jų – mažas komercinių GPA pasirinkimas. GPA sintezė paprastai yra gana sudėtingas ir daug laiko reikalaujantis procesas. Be to, grandinėje likę GPA fragmentai suteikia galutiniam produktui spalvą, kvapą ar net toksiškumą, todėl dažnai reikalinga juos pašalinti [1, 38]. Kaip ir daugelyje kitų GDRP metodų, RAFT polimerizacijai kenkia deguonis, kuris turi būti pašalintas iš reakcijos mišinio [22, 38, 39].

## 1.2.2 RAFT grandinės perdavos agentai

RAFT grandinės perdavos agentai (GPA) – tai ditionoesterių, ditionokarbonatų ar tritionokarbonatų tipo junginiai, sutrumpintai žymimi (ZC(=S)SR), jų bendra struktūra pateikta 1.2 pav. GPA efektyvumas priklauso nuo polimerizuojamo monomero, polimerizaciją reinituojančios grupės R bei stabilizuojančios grupės Z, kuri, susidarant tarpiniam radikalui polimerizacijos metu, užtikrina GPA C=S dvigubą ryšį stabilumą. Efektyviai RAFT polimerizacijai vykti turi būti tenkinamos sąlygos [34]:

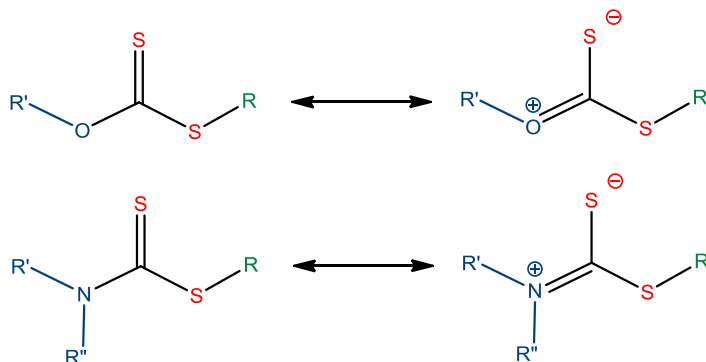
1. GPA turi turėti aktyvų C=S ryšį (didelę  $k_j$ );
2. susidaręs tarpinis junginys turi greitai skilti be pašalinių reakcijų (didelė  $k_{sk}$ , silpnas S–R ryšys);
3. susidaręs tarpinis junginys turi skilti į produktus;
4. atskilęs radikalas (R·) turi efektyviai reinituoti polimerizaciją.



1.2 pav. Bendra RAFT agentų, turinčių skirtingas Z grupes, struktūra: ditionoesteriai (1), tritionokarbonatai (2), alkoksiditionoformatai (ksantatai) (3), ditionokarbamatai (4)

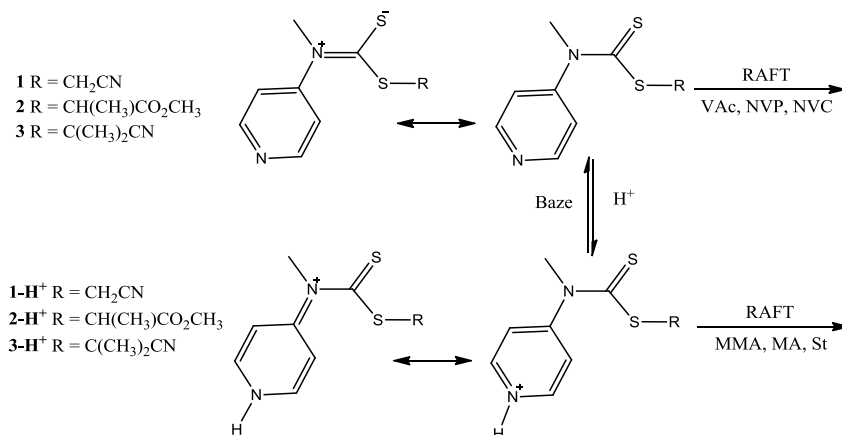
GPA Z grupė stabilizuoja susidariusį tarpinį radikalą bei turi įtakos C=S ryšio aktyvumui radikalinės reakcijos metu [22]. Tarpinio junginio stabilumas derinamas su atskylančia grupe (R·), kuri reinituoja polimerizaciją. Daug mokslininkų grupių yra tyrusios Z grupės įtaką įvairių monomerų polimerizacijai. Keičiant Z grupės struktūrą, augančios polimerinės grandinės prisijungimo greitis ( $k_j$ ) prie GPA C=S ryšio gali pasikeisti net per 5 eiles. Didžiausiu aktyvumu pasižymi ditionoesteriai ir tritionokarbonatai (1.2 pav. 1 ir 2), kurių anglies ar sieros atomai yra greta tiokarbonilgrupės. RAFT GPA, kuriuose azoto ar anglies atomai yra greta tiokarbonilgrupės (1.2 pav. 3 ir 4), pvz., O-alkilksantantai, N,N-dialkilditionokarbamatai ar N-alkil-N-arilditionokarbamatai, yra daug mažiau aktyvūs. Z grupėje esantys O ar N atomai, kurių laisvos elektronų poros yra delokalizautos dėl konjugacijos su C=S dvigubuoju ryšiu (1.7 schema), sumažina dvigubą ryšį aktyvumą, todėl sumažėja radikalo prisijungimo ir skilimo greitis, o kartu ir augančių polimerinių grandinių kontrolė [34, 22].

Elektronų akceptoriniai pakaitai Z grupėje sujungti su O ar N atomais (ditiokarbamatų atveju) GPA aktyvumą didina. Ditiokarbamatų, kurių Z grupės azoto atomo laisva elektronų pora yra aromatinės sistemos dalis (pvz., pirolo žiede), aktyvumas yra panašus į dithioesterių ir tritiokarbonatų aktyvumą.



1.7 schema. Alkoksiditioformiatų ir ditiokarbamatų rezonansinės formos [22]

Yra žinomi ditiokarbamatai, kurių aktyvumą galima keisti polimerizacijos metu. Tokie GPA vadinami perjungiamais arba universaliais (angl. *Switchable/ Universal RAFT agent*) (1.3 pav.) [40]. Universalijų GPA Z grupės pakaitas yra heterociklinis aromatinis fragmentas, turintis azoto atomą (pvz., piridino). Veikiant stipriomis rūgštimis aromatiniam žiede esantis N atomas protonizuojamas, todėl GPA C=S ryšio aktyvumas sumažėja, o N atomą deprotonizavus, GPA aktyvumas vėl padidėja [40, 41].

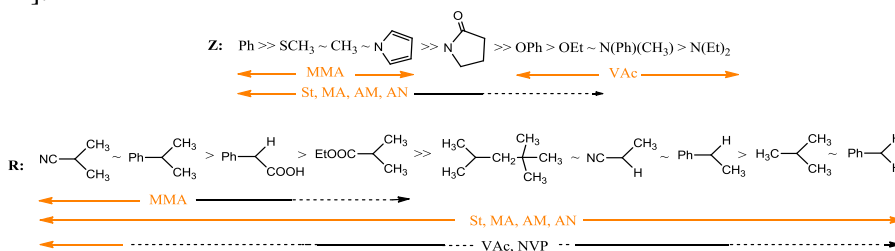


1.3 pav. Universalus RAFT GPA transformacijos [40]

RAFT GPA aktyvumą galima nusakyti grandinės perdavos koeficientu  $C_{tr}$ , tai – grandinės perdavos greičio konstantos  $k_{tr}$  ir grandinės augimo greičio konstantos  $k_p$  santykis [42, 43]. Aktyvesnių RAFT GPA grandinės perdavos koeficientai  $C_{tr}$  yra didesni. Siekiant užtikrinti gerą polimerizacijos kontrolę, turėtų būti  $C_{tr} \gg 100$ .

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad k_{tr} = \phi k_{jung.}$$

GPA R grupė yra nueinanti grupė, kuri reinicijuoja polimerizaciją. Polimerizacijos metu R grupė turi lengvai atsikilti nuo susidariusio tarpinio junginio ir gerai reinicijuoti polimerizaciją. Ji taip pat prisideda prie susidariusio tarpinio radikalo stabilumo, tačiau jos įtaka mažesnė, nei Z grupės. Atlikti tyrimai su monomerais, turinčiais didelę grandinės augimo greičio konstantą, įrodė R grupės įtaką GPA stabilumui. Reinicijuojant polimerizaciją, efektyviausios R grupės yra kumil- ir cianizopropil-. Mokslininkų grupės, tyrusios akrilatų polimerizacijos efektyvumą, naudojant GPA, kuriuose R grupė panaši į polimerizuojamą monomerą, gavo geresnius rezultatus, nei tą patį GPA naudojant metakrilatų polimerizacijoje [22, 33, 44].



1.4 pav. RAFT GPA parinkimo gairės. Z grupės prisijungimo greitis didėja, o atskilimo greitis mažėja iš kairės į dešinę. R grupės atskilimo greitis mažėja iš kairės į dešinę. Punktyrinė linija žymi dalinę monomero polimerizacijos kontrolę [22]

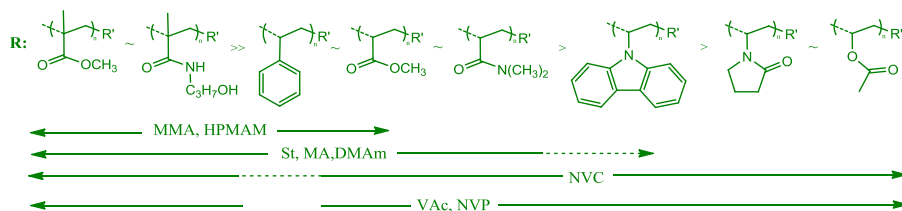
GPA struktūra, R ir Z grupių parinkimas priklauso nuo polimerizuojamo monomero (1.4 pav.). Priklausomai nuo sudėties, monomeras RAFT polimerizacijoje galima suskirstyti į dvi grupes [40]. Pirmoji – labiau aktyvūs monomerai (LAM), dažniausiai tai monomerai, kurių dvigubasis ryšys yra konjuguotoje sistemoje su funkcinėmis grupėmis, tokiomis kaip karbonilgrupės, pvz., (met)akrilatai, (met)akrilamidai ar su aromatinium žiedu, pvz., stirenas. Kita monomerų grupė – tai mažiau aktyvūs monomerai (MAM), kuriuose dvigubasis ryšys yra sujungtas su anglies, deguonies arba azoto atomu arba heteroatomu iš aromatinio junginio, pvz., vinilesteriai, vinilamidai [40]. Augančio radikalo aktyvumas polimerizacijos metu yra priešingas monomero aktyvumui. Dėl padidėjusio elektroninio stabilizavimo ir, dažnu atveju, papildomų sterinių faktorių, LAM sudaro labiau stabilus ir mažiau aktyvius makroradikalus nei MAM. Pvz., pMA





tiokarboniltiogrupės aktyvumas ir MAM arba LAM monomerų polimerizacijos kontrolė [47, 48]. *Keddie* ir jo kolegos [48] panaudojo *N*-metil-*N*-(4-piridinil)ditiokarbamatą kaip RAFT GPA ir susintetino mažo dispersiškumo ( $\text{Đ} \leq 1,3$ ) poli(*N,N*-dimetilakrilamido) ir polivinilacetato diblokinį kopolimerą (p(DMA)-*b*-p(VAc)).

Sintetinant blokinius kopolimerus, labai svarbi polimerizuojamų monomerų seka (1.6 pav). Jei pirmasis polimerinis blokas tolimesnėje RAFT polimerizacijoje dalyvauja kaip makroGPA, jam keliami tokie patys reikalavimai kaip ir mažamolekuliam GPA, t. y. makro-*R* grupė turi lengvai atskilti nuo polimerizacijos metu susidariusio tarpinio junginio ir efektyviai reinicijuoti polimerizaciją. Dėl to blokinių kopolimerų sintezė turėtų prasidėti nuo monomero, kuris polimerizacijos metu sudaro stabilesnį radikalą (1.5 pav.). Tokiu būdu, pirmieji turėtų būti polimerizuojami metakrilatai ir metakrilamidai, nes jie sudaro tretinį radikalą. Stirenas, akrilatai ir akrilamidai turėtų būti polimerizuojami antrieji, nes jie sudaro mažiau stabilų antrinį radikalą [49 – 51]. Pvz., buvo susintetinti simetriniai ABA ir BAB triblokiniai kopolimerai, sudaryti iš St ir NIPAM monomerinių grandžių [52]. pSt polimerinę grandinę pratęsiant NIPAM grandimis, gautas mažo dispersiškumo triblokinis kopolimeras, tačiau pNIPAM grandinę pratęsiant St grandimis, polimerizacija vyko sunkiai, susidarė didesnio dispersiškumo kopolimerai.



1.6 pav. Makro-*R* grupės pasirinkimas blokinių kopolimerų sintezei. Makro-*R* atskilimo greičio konstanta mažėja iš kairės į dešinę. Punktyrinė linija žymi dalinę monomero polimerizacijos kontrolę [26]

Sintetinant blokinius kopolimerus, labai svarbu išlaikyti didelę GPA fragmentus turinčių polimerinių grandinių dalį, nes nuo to priklauso sekančio bloko prijungimo efektyvumas [26, 53]. Tuo tikslu pirmoji RAFT polimerizacijos stadija stabdoma pasiekus vidutinę monomerų konversiją ( $q \leq 70\%$ ) ir susintetintas makroGPA išskiriamas iš reakcijos mišinio [54]. Polimerizacija dažnai stabdoma anksti, nes sumažėjus monomero ir iniciatoriaus koncentracijai, polimerizacijos greitis taip pat sumažėja, todėl santykinai padidėja šalutinių nutrūkimo reakcijų [55]. Multiblokinių kopolimerų sintezė RAFT metodu, išskiriant tarpinius blokus ir juos gryninant, reikalauja daug laiko ir brangiai kainuojančių procesų, be to, dėl dalinės GPA fragmentų hidrolizės, gryninimo metu nukenčia makroGPA funkcionalumas, todėl padidėja sekančių blokų dispersiškumas [56, 57].

Yra keletas parametrų, kuriuos galima optimizuoti, siekiant išlaikyti didelę GPA fragmentus turinčių polimerinių grandinių dalį RAFT polimerizacijos sistemoje. Tai – monomerų koncentracija [58], tirpiklis [59, 60], reakcijos temperatūra ir slėgis [61]. Pvz., padidinus monomero koncentraciją, padidės *Arrhenius* priešeksponentinis daugiklis, dėl ko padidėja polimerizacijos greitis [58, 62]. Polinio tirpiklio (pvz., vandens) naudojimas sumažina iniciatoriaus skilimo aktyvacijos energiją, todėl padidėja inicijavimo greitis [59]. Be to, keičiant temperatūrą ir slėgį galima kontroliuoti grandinės augimo greičio konstantą ( $k_p$ ) [63].

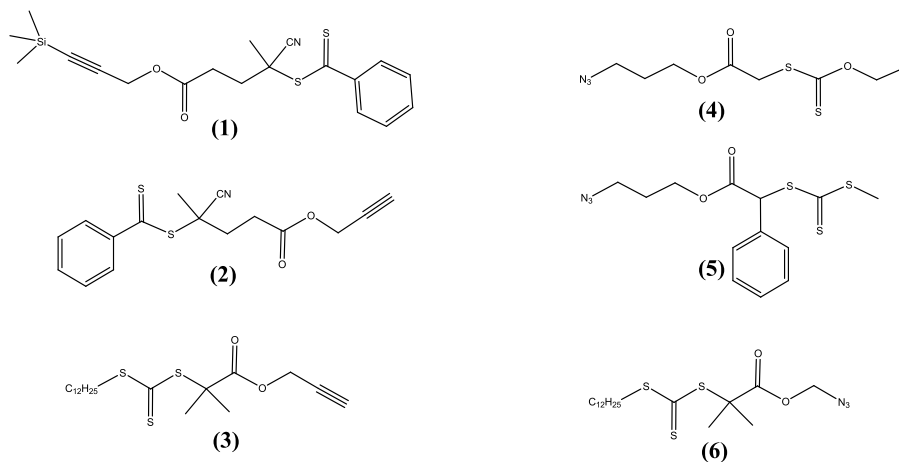
Literatūroje daugiausiai aprašoma diblokinių ir triblokinių kopolimerų sintezė, kuomet vykdoma dviejų ir daugiau monomerų nuosekli polimerizacija, paeiliui išskiriant tarpinį produktą ir jį gryninant. Pvz., sintetinant triblokinių kopolimerą pBMA-*b*-pMMA-*b*-pFEMA (fluoretilmetakrilatas, FEMA), buvo pastebėta [64], kad po kiekvienos polimerizacijos stadijos kopolimero dispersiškumas padidėja; triblokinių kopolimerų  $\bar{D} > 2$ , nors pasirinktas GPA gerai kontroliuoja kiekvieno pasirinkto monomero homopolimerizaciją. Siekiant sumažinti polimerizacijos stadijų skaičių, buvo išbandytas difunkcinis GPA. Susintetinta AR ir akrilamido (Aam) simetrinių triblokinių kopolimerų serija. Nustatyta, kad, didėjant PL ir polimerizacijos trukmei, padaugėja nutrūkimo reakcijų. Ilgesnius blokus (PL apie 70) turinčio kopolimero  $\bar{D}$  didesnis nei trumpesnius blokus (PL apie 35) turinčių triblokinių kopolimerų ir siekia 1,56 [65]. Pentablokinio kopolimero pMAR-*b*-pNIPAM-*b*-pEG-*b*-pNIPAM-*b*-pMAR sintezei pasirinkti dideli [NIPAM]/[GPA] ir [MAR]/[GPA] santykiai, (atitinkamai 560/4 ir 1000/9), taip siekiant išvengti šalutinių nutrūkimo reakcijų ir išsaugoti funkcionalumą. Kiekvieno bloko sintezė vykdyta 24 val, monomerų konversija buvo mažesnė nei 65 mol %, o susintetintų pNIPAM ir pMAR blokų PL buvo atitinkamai 17 ir 35 [55]. Vykdam simetrinio pentablokinio kopolimero, sudaryto iš pDMAEMA ir pMMA blokų, sintezę RAFT metodu, kiekviena polimerizacijos stadija truko 15 – 20 val., o gryninimas po kiekvienos polimerizacijos stadijos – 2 dienas, susintetinto kopolimero dispersiškumas buvo  $\bar{D} = 1,83$  [56].

Iš pateiktų pavyzdžių matyti, kad blokinių kopolimerų sintezė, vykdam RAFT polimerizaciją ir išskiriant tarpinius produktus, užima daug laiko, reikalauja sudėtingų gryninimo procedūrų, o susintetinti multiblokiniai kopolimerai pasižymi gana dideliu dispersiškumu.

#### 1.2.4 RAFT polimerizacijos kombinavimas su prijungimo reakcijomis

Vykdam RAFT polimerizaciją, GPA fragmentai lieka polimerinės grandinės galuose ir juos funkcionalizuoja. Funkcionalizuotų GPA pavyzdžiai pateikti 1.7 pav. Funkcinės galinės grupės gali būti įvestos, modifikuojant polimerinės grandinės galines grupes, pvz., esterinant komercinio polietilenglikolio (PEG) hidroksigrupes karboksigrupių turinčiais GPA [66, 67]. RAFT polimerizacijos metodu susintetinti polimerai

su aktyviomis galinėmis funkcinėmis grupėmis naudojami makromolekulių sujungimo reakcijose, pavyzdžiui, „klik“ ar *Diels – Alder* [31].



1.7 pav. Funkcionalizuotų GPA pavyzdžiai [31]

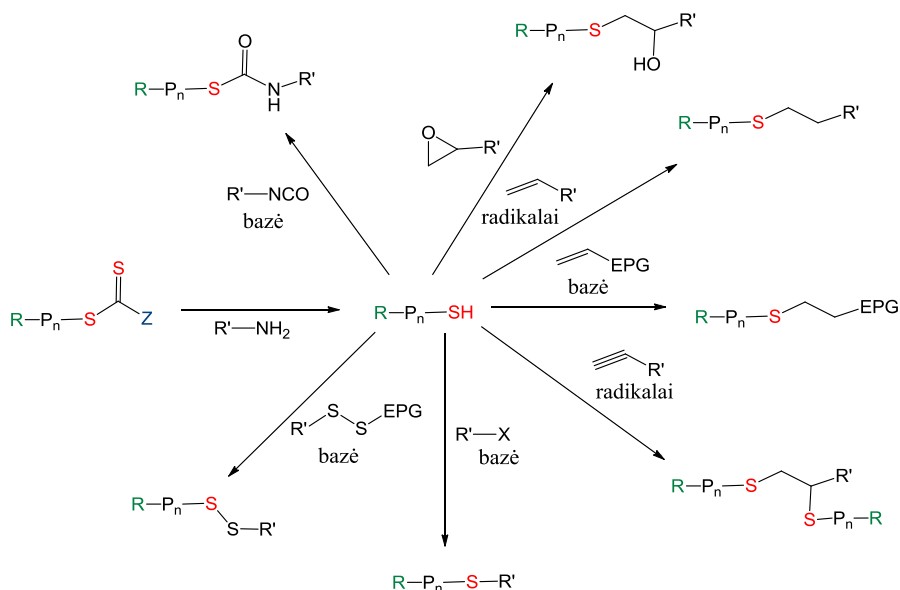
*Quemener* atliko „klik“ reakciją [68] tarp polistireno ir polivinilacetato, susintetino diblokinį kopolimerą. Vien tik RAFT polimerizacijos būdu tokio diblokinio kopolimero su maža  $\bar{M}_n$  verte susintetinti nepavyktų. Stireno polimerizaciją gerai kontroliuoja ditiosteriai, o vinilacetato – ksantatai (ditiokarbonatai). Vinilacetatas buvo polimerizuojamas, naudojant azido funkcinę grupę turintį GPA (1.7 pav. (4)), o stireno polimerizacijai buvo naudojamas GPA, turintis trimetilsililgrupe apsaugotą trigubąjį ryšį (1.7 pav. (1)). Pašalinus apsauginę trimetilsililgrupe, susintetinti homopolimerai buvo sujungti triazolo žiedu, tam naudojant Cu(I) katalizuojamą „klik“ reakciją THF. Tokiu būdu buvo susintetintas diblokinis kopolimeras su maža  $\bar{M}_n$  verte.

Mokslininkai tyrė [69] amfifilinių diblokinių kopolimerų, kurių vienas blokas turėjo monosacharidinių grupių, sintezę. Jie, kaip ir *Quemener* [68], naudojo tą pačią Cu(I) katalizuojamą *Huisgen* prijungimo („klik“) reakciją. 6-*O*-metakriloilmanozė buvo polimerizuojama naudojant GPA, turintį trimetilsililgrupe apsaugotą trigubąjį ryšį (1.7 pav (1)). Pašalinus apsauginę trimetilsililgrupe, „klik“ reakcijos metu prijungtas polivinilacetatas, grandinės gale turintis azido grupę.

Variu (I) katalizuojamos „klik“ reakcijos tinkamos baltymams modifikuoti įvairiais polimerais. Mokslininkų grupė [70] atliko termojautraus polimero poli(*N* – izopropilakrilamido) prijungimą prie galvijų serumo albumino (angl. *bovine serum albumin*, BSA). Panaudojus GPA su azido funkcinę grupe, buvo susintetintas poli(*N*–izopropilakrilamidas), kuris buvo prijungtas prie acetileno funkcinę grupe modifikuoto BSA. Literatūroje yra ir daugiau pavyzdžių, kai termojautrūs polimerai „klik“ reakcijos būdu

yra prijungiami prie baltymų ar jų fragmentų, taip susintetinant biopolimerų darinius [71].

Neseniai buvo paskelbtos publikacijos, kuriose aprašoma blokinių kopolimerų sintezė, prieš tai polimerinių grandinių galuose buvusius GPA fragmentus, turinčius tritio- ar ditiogrupes, pakeitus į tiogrupes ( $R-P_n-SH$ ) vykdant jų aminolizę [72, 73], hidrazinolizę [74] ar naudojant kitus nukleofilinius reagentus [75]. Blokiniai kopolimerai buvo susintetinti vykdant šių modifikuotų (ko)polimerų reakcijas su izocianato grupes [76, 77] ar oksirano žiedus turinčiais polimerais [78] bei šiems polimerams dalyvaujant *Michael* [79 – 81] ir kitose prijungimo reakcijose [36, 37] (1.8 pav.).



1.8 pav. Prijungimo reakcijos tarp tiogrupę turinčių polimerų ir kitų funkciinių grupių (EPG – elektronus patraukianti grupė) [37]

Literatūroje mažai aprašomos blokinių kopolimerų sintezės, naudojant galinėmis tiogrupėmis ir galiniu dvigubuoju ryšiu modifikuotus (ko)polimerus, nes tokios reakcijos mažiau efektyvios, o kopolimerų išeiga gana žema [82]. Literatūroje aprašyta [83] poli(*N*-(2-hidroksipropil)metakrilato (pHPMA) sintezė RAFT metodu ir modifikavimas. Susintetinto polimero GPA fragmentą pakeitus į tiogrupę, gautas polimeras paveiktas su 1,6-heksandioldiakrilatu. Tokiu būdu buvo susintetintas polimeras, grandinės gale turintis dvigubąjį ryšį, o vykdant šių ryšių reakciją su polietilenglikoliu, turinčiu galinę tiogrupę, susintetintas blokinių kopolimeras. Tokia pati procedūra su 1,6-heksandioldiakrilatu buvo atlikta sintetinant biokopolimerą, pHPMA-SH sujungiant su tiogrupę turinčia DNR. *Sumerlin* su bendraautoriais [84] RAFT polimerizacijos

metodu susintetino poliakrilamidą (pAam), galinį šio polimero GPA fragmentą modifikavę į tiogrupes, jį sėkmingai prijungė prie 5–maleimidu modifikuoto oligodeoksiribonukleotido. Literatūroje yra nemažai pavyzdžių, kaip sintetinami polimerai, turintieji galines tiogrupes, tačiau polimerų modifikavimo pavyzdžių, kuomet dvigubasis ryšys įvedamas į polimerinės grandinės galą, beveik nėra. Naudojant katalizinę grandinės perdavos polimerizaciją (angl. *Catalytic Chain Transfer Polymerization*, CCTP), galima susintetinti polimerus su dvigubuoju ryšiu gale, tačiau šiuo metodu susintetinti polimerai pasižymi dideliu dispersiškumu. *Soeriyadi* su bendraautoriais [85] RAFT polimerizacijos metodu susintetino pMMA, grandinės galuose turintį ditioesterio fragmentus. Polimero modifikavimui panaudojo AIBN ir kobalto katalizatorių. Katalizinės grandinės perdavos polimerizacijos mechanizmas pakeitė RAFT metodu susintetinto pMMA galinę funkcinę grupę į dvigubąjį ryšį.

Panaudojant [72] bifunkcinį RAFT GPA, susintetintas pNIPAM, po aminolizės šis polimeras turėjo dvi galines tiogrupes, prie kurių buvo prijungti HEA ir BA monomerai. Kita mokslininkų grupė [76] tyrė prijungimo reakciją tarp tio– ir izocianato grupės turinčių junginių. RAFT polimerizacijos metodu buvo susintetintas mažo PL polidietilakrilamidas (pDEAm). Po aminolizės šis polimeras turėjo tiogrupę ir greitai bei kokybiškai reagavo su mažamolekuliais komerciniais izocianatais, tokiu būdu buvo susintetinti poliokarbamatai.

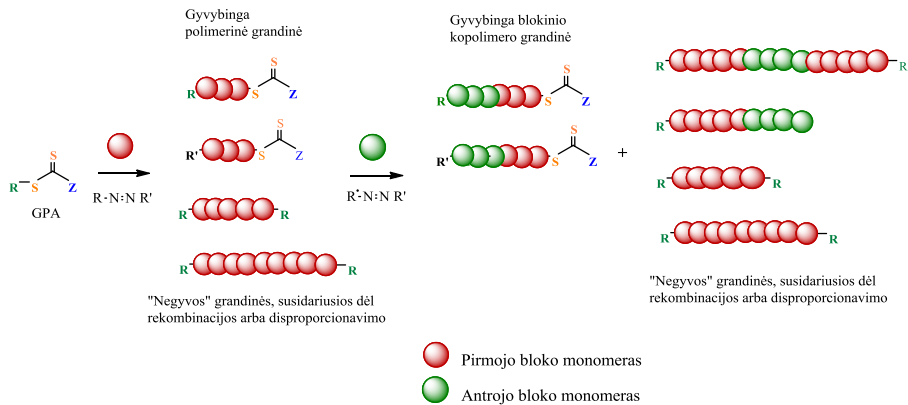
Modelinės prijungimo reakcijos tarp polimerinių grandinių ir mažamolekulių junginių įrodo, koks tai galėtų būti efektyvus įrankis blokinių kopolimerų sintezei. Tačiau yra dar nemažai iššūkių, kuriuos reikia išspręsti, norint sėkmingai taikyti šias reakcijas, nes, vykdant (ko)polimerų prijungimo reakcijas, dažnu atveju susidaro ne tik pagrindinis, bet ir šalutiniai produktai dėl susiuvimo, ciklizacijos, disulfidų ar tiolaktonų susidarymo bei kt. reakcijų [35, 86, 87].

### 1.2.5 Blokinių kopolimerų sintezė „vieno indo“ metodu

Diblokiniai kopolimerai nesunkiai susintetinami gyvybingosios anijoninės ar kontroliuojamos radikalinės polimerizacijos metodais, tačiau blokinių kopolimerų, turinčių didesnę blokų skaičių sintezė iki šiol vis dar kelia nemažai sunkumų. Neseniai multiblokinių kopolimerų sintezei kontroliuojamos radikalinės polimerizacijos būdu pritaikytas „vieno indo“ (angl. „*one pot*“) metodas [88]. „Vieno indo“ polimerizacijos koncepcija pasiskolinta iš organinės chemijos ir gyvybingosios anijoninės polimerizacijos [89]. Jos esmė – kopolimero blokai gaunami reakcijos terpę nuosekliai papildant reikiamais monomerais, pasiekiant pilną jų konversiją ir neišskiriant tarpinių produktų, tokiu būdu išvengiama tarpinių blokų išskyrimo ir gryninimo procedūrų [26, 54, 90]. Taikant šį metodą, polimerizacija vykdoma greičiau ir išvengiama gryninimo metu galinčių vykti pašalinių reakcijų bei aktyvių galinių grupių inaktyvavimo.

Atrodytų, kad „vieno indo“ metodas labai tinka anijoninei polimerizacijai, kadangi tą patį krūvį turintys augančių polimerinių grandinių centrai negali priartėti vienas prie kito ir rekombinuoti, todėl polimerinės grandinės išlieka aktyvios pasibaigus polimerizacijai ir gali pratęsti augimą vėl pridėjus monomero. Literatūroje aprašytas pavyzdys, kai, siekiant pagaminti nanoporines membranas su padidintu mechaniniu stabilumu, buvo susintetintas ABAC tipo multiblokiniis kopolimeras. Sintezė atlikta kombinuojant gyvybingąją anijoninę polimerizaciją su žiedo atidarymo – mainų polimerizacija (angl. *Ring – Opening Metathesis Polymerization*) [91, 92]. Tačiau, siekiant susintetinti blokinius kopolimerus, turinčius polimerinių blokų su įvairiomis funkcinėmis grupėmis, reikalingos veiksmingesnės ir universalesnės sintezės strategijos. Grįžtamosios deaktyvacijos radikalinės polimerizacijos (GDRP) metodai tinkami „vieno indo“ polimerizacijai, tačiau, norint tokią polimerizaciją pritaikyti multiblokinių kopolimerų sintezei, šie metodai turi būti optimizuoti ir adaptuoti konkreitiems monomerams.

Neseniai aprašyti tikslios struktūros multiblokiniai kopolimerai, susintetinti „vieno indo“ metodu vykdant ATRP [93 – 99]. Dažniausiai šis metodas taikomas mažą PL turinčių blokinių kopolimerų sintezei. *Whittaker* su bendraautorais [99] „vieno indo“ ATRP metodu pirmieji susintetino tikslios sudėties heksablokinį kopolimerą, kuriame kiekvieno bloko  $PL = 2$ , o galutinis blokinių kopolimero  $\bar{M} \approx 1,1$ . Ta pati tyrėjų grupė [95], vykdydama „vieno indo“ ATRP polimerizaciją, susintetino žvaigždinius kopolimerus, kurių atšakos sudarytos iš pentablokinių kopolimerų, o jų blokai sudaryti iš skirtingų (hidrofilinių ir hidrofobinių) monomerinių grandžių (MA, BA, EA, 2-EHA, *t*-BA). Kiekvieno bloko PL buvo labai mažas, o galutinio žvaigždinio kopolimero  $\bar{M} \approx 1,1$ . Sintetinant ilgesnių ( $PL = 20$ ) blokų akrilinius (MA, BA, EA, -BA) dekablokinius kopolimerus, kiekvieno bloko sintezė vykdyta 24 val., monomerų konversija siekė 95 – 99 %, o galutinio produkto  $\bar{M} \approx 1,7$  [96]. Kita mokslininkų grupė susintetino dekablokinių kopolimerą, kurio kiekvieną „bloką“ sudarė MA grandys ir kiekvieno bloko  $PL \approx 3$  [93]. Sintetinant pirmąjį bloką, pilna monomero konversija ( $q > 99\%$ ) pasiekta po 10 val., tačiau, kiekvienąkart pridėjus monomero, polimerizacijos trukmę teko ilginti; atliekant paskutiniojo bloko sintezę, pilna monomero konversija buvo pasiekta tik po 48 val., o dekablokinių kopolimero  $\bar{M} \approx 1,59$  [93]. ATRP polimerizacijos privalumas yra tai, kad polimerizaciją galima vykdyti žemoje temperatūroje. Pvz., „vieno indo“ metodu sintetinant akrilamido grandžių turinčius multiblokinius kopolimerus vandenyje ir siekiant išvengti bromo atomą turinčios galinės grupės hidrolizės, ATRP polimerizacija buvo vykdoma 0 °C temperatūroje [98].



1.9 pav. „Vieno indo“ RAFT polimerizacijos schema ir galimos pašalinės reakcijos [26]

Pirmieji apie „vieno indo“ RAFT polimerizaciją paskelbė *S. Perrier* su bendraautoriais [88]. Bendra RAFT polimerizacijos „vieno indo“ metodu principinė schema pateikta 1.9 pav. *S. Perrier* savo darbe aprašė mažo dispersiškumo dodekablokinių (12 blokų turinčio) kopolimerų sintezę, kai kiekvieno bloko  $PL = 10$ , o  $[M]/[GPA]/[I]$  pradinis santykis lygus  $1300/130/1$ . Polimerizacijai buvo pasirinkti akrilamidas ir jo dariniai, kadangi jų polimerizacijos greičio konstanta ( $k_p$ ) dioksane yra didelė; tokiu būdu buvo galima sumažinti iniciatoriaus kiekį, „negyvų“ (ko)polimerų susidarymą ir apsaugoti GPA fragmentų, esančių polimerinės grandinės galuose, funkcionalumą. Tačiau, naudojant mažą iniciatoriaus kiekį, polimerizacija vyko lėtai, todėl kiekvieno bloko susidarymui buvo skirta 24 val. Teigiama, kad ilga polimerizacijos trukmė, susidarant kiekvienam blokui, nesumažino GPA efektyvumo, polimerizacija visą laiką buvo gerai kontroliuojama. Vėlesnės tų pačių autorių publikacijos buvo detalesnės [54, 100], jose, naudojant tokius pačius monomeras ir tokį patį pradinį  $[M]/[GPA]/[I]$  santykį, buvo keičiamos reakcijos sąlygos: temperatūra, monomerų ir iniciatoriaus koncentracija, iniciatorius, tirpikliai, polimerizacijos laipsnis. Padidinus 4-akriloilmorfolino (NAM) koncentraciją dioksane nuo 2 M iki 3 M, pirmąjį bloką pavyko susintetinti naudojant dar mažesnį iniciatoriaus kiekį, tačiau reakcijos terpės klampa labai padidėjo, reakcijos mišinį reikėjo skiesti, todėl monomerų koncentracijos įtakos „vieno indo“ RAFT polimerizacijai įvertinti nepavyko. Dioksaną pakeitus vandeniu ir AIBN 4,4'-azobis(4-cianopentano rūgštimi) (ACVR) bei temperatūrą pakėlus nuo 65 °C iki 70 °C (kad iniciatorių skilimo pusperiodžiai būtų panašūs), buvo susintetintas mažo dispersiškumo ( $\bar{D} \approx 1,3$ ) homopolimeras, kurį sudarė 10 NAM blokų, o kiekvieno bloko  $PL = 10$ . Sėkmingai polimerizacijai užteko 3 karto mažiau iniciatoriaus ( $[NAM]/[GPA]/[I] = 4000/400/1$ ), tačiau galimybę sumažinti iniciatoriaus kiekį galima sieti ne su iniciatoriaus, o su tirpiklio pakeitimu, kadangi žinoma, kad akrilamido polimerizacijos greičio konstanta yra didesnė

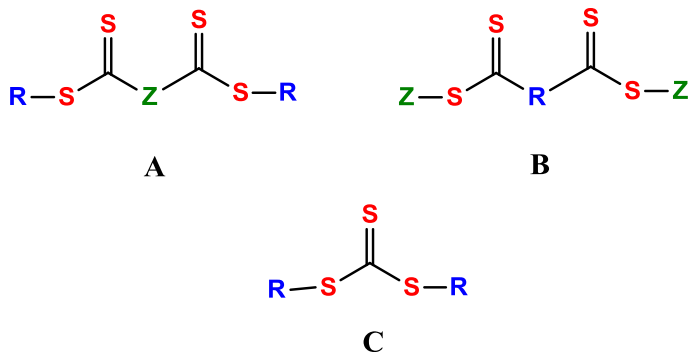
vandenyje nei dioksane [54]. Atliekant identišką polimerizaciją, tik ACVR pakeitus 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propan]-dihidrochloridu, kurio skilimo pusperiodis yra 12 kartų ilgesnis nei ACVR, pilna monomerų konversija buvo pasiekta 12 kartų greičiau, o RAFT polimerizacijos trukmė sudarant vieną bloką sumažėjo nuo 24 val. iki 2 val. Akivaizdu, kad didesnis polimerizacijos greitis buvo pasiektas dėl didesnės radikalų koncentracijos [54]. Svarbu tai, kad, esant mažesnei polimerizacijos trukmei, buvo išsaugotas didesnis GPA funkcionalumas. Taip pat šie autoriai dėjo pastangų, siekiant susintetinti multiblokinius kopolimerus, kuriuose visų blokų PL būtų ne 10, o 40. Tuo tikslu, norint pasiekti gilią konversiją ir didesnę PL, buvo mažinamas [GPA]/[I] santykis, t. y. didinamas iniciatoriaus kiekis reakcijos mišinyje. Tačiau polimerų chromatografinė analizė parodė, jog šiuo atveju juose vyravo „negyvų“ (ko)polimerų frakcija, o  $\bar{M}$  vertė padidėjo nuo 1,3 iki 1,5 [54].

Pagrindiniai veiksniai, nulėmę „vieno indo“ RAFT polimerizacijos sėkmę, yra didelė akrilamido monomerų  $k_p$  vertė [100, 102] ir vandens kaip tirpiklio pasirinkimas (tai padidino iniciatoriaus sklidimo greitį) [59]. Polimerizaciją vykdant vandenyje, buvo galima pasiekti pilną monomerų konversiją kiekvienoje RAFT polimerizacijos stadijoje net ir naudojant labai mažą pradinę iniciatoriaus koncentraciją. Deja, šį metodą pritaikyti metakrilatų ir akrilatų polimerizacijai yra sunku. Paprastai metakrilatų polimerizacijos greičio konstantą ( $k_p$ ) yra žymiai mažesnė nei akrilamidų. Norint pasiekti gilią metakrilatų konversiją, būtina naudoti didesnę pradinę iniciatoriaus koncentraciją, o dėl to sumažėja polimerinių grandinių gyvybingumas [103]. 2017 m. buvo paskelbta apie sėkmingą metakrilatinių multiblokinių kopolimerų sintezę, taikant „vieno indo“ RAFT polimerizaciją emulsijoje [104]. *Vandenbergh* ir jo kolegos RAFT būdu pastovaus srauto mikroreaktoriuje susintetino pentablokinį kopolimerą iš butilakrilato, *t*-butilakrilato ir etilheksilakrilato grandžių, reakciją vykdant butilacetate 100 °C temperatūroje [57]. Tačiau susintetintas kopolimeras pasižymėjo palyginti dideliu dispersiškumu ( $\bar{M} \approx 1,5$ ). Tuo tarpu, kai sintezė tokiais pačiomis sąlygomis, tik jau naudojant įprastinį maišymo būdą, buvo vykdoma kolbutėje, pavyko susintetinti tik triblokinių kopolimerą, kurio  $\bar{M} \approx 1,9$ .

Visuose aukščiau paminėtuose *S. Perrier* ir jo bendradarbių paskelbtuose darbuose, kuriuose aprašyta RAFT polimerizacija „vieno indo“ metodu, buvo naudojamas monofunkcinis GPA. Tačiau jei naudojami difunkciniai GPA (1.10 pav.), blokinių kopolimerų sintezė gali būti palengvinta. Jų pagalba galima greičiau ir lengviau susintetinti tris, penkis ar dar daugiau blokų turinčius multiblokinius kopolimerus [26, 42, 105] Difunkciniai GPA gali būti gauti arba tiesiogiai, arba per tarpinę grupę, sujungus du įprastus (monofunkcinius) GPA. Jei jungianti grupė yra Z (1.10 pav., A), tiokarboniltiogrupės lieka susintetinto polimero grandinėje, o tai gali turėti įtakos tokio polimero stabilumui [42]. Tačiau jei jie sujungti per reinicijuojančią R grupę (1.10 pav., B), susidaro stabilus polimeras su



grandinės galuose esančiomis tiokarboniltiogrupėmis. Dar viena multifunkcinių GPA grupė – tai simetriniai difunkciniai GPA, turintys dvi nueinančias grupes ir stabilią tritio grupę (1.10 pav., C). Tokie GPA dažniausiai naudojami triblokinių kopolimerų, turinčių galines tritio karbonilgrupes, sintezei. Tačiau taip susintetinti kopolimerai, dėl mažo tiokarboniltiogrupių stabilumo, yra itin nepatvarūs ir skyla į trumpesnes polimerines grandines [49, 106].



1.10 pav. Blokinių kopolimerų sintezei naudojami difunkciniai GPA [26]

Apibendrinant galima teigti, kad „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu galima susintetinti daug blokų turinčius tikslios sudėties blokinius kopolimerus, o bendra polimerizacijos trukmė yra ženkliai mažesnė negu išskiriant ir gryninant tarpinius produktus. Šiuo metodu susintetinta ir aprašyta nemažai multiblokinių kopolimerų, tačiau daugumoje atvejų tokių kopolimerų blokai buvo trumpi, PL iki 10. Yra tik keletas publikacijų, kuriose nagrinėjama ilgus blokus turinčių kopolimerų sintezė, tačiau dažniausiai ji nebūdavo labai sėkminga – kopolimerai nebuvo norimos sudėties arba pasižymėjo palyginti dideliu dispersiškumu.

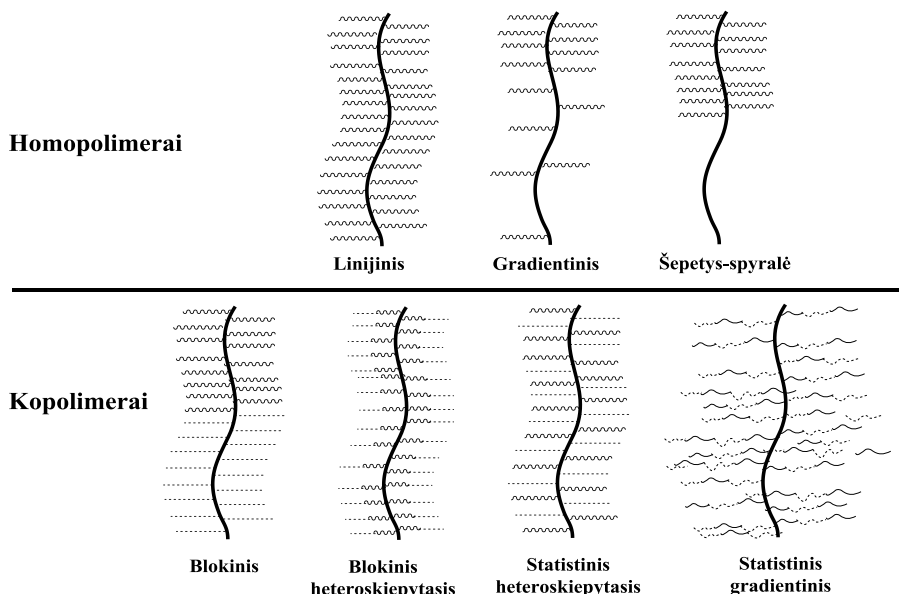
### 1.3 Šepetinių kopolimerų sintezė

#### 1.3.1 Šepetiniai kopolimerai ir jų sintezės metodai

Šepetiniai polimerai (angl. *cylindrical polymer brush, comb/brush (co)polymer*) – didelį šoninių grandinių tankį turinčios makromolekulės, kuriose prie kiekvienos pagrindinės grandinės (angl. *backbone*) pasikartojančios grandies prijungta po vieną arba daugiau polimerinių šoninių grandinių [107]. Ši neįprasta šepetinių kopolimerų architektūra suteikia unikalias savybes savitvarkėms nanodalelėms (angl. *self – assembled nanoparticles*), kurios galėtų būti panaudotos vaistų pernašoje arba kaip jutikliai biologinėse terpėse [108, 109].

Šepetiniai polimerai yra skirstomi pagal šoninių grandinių išsidėstymą ir šoninių grandinių cheminę sudėtį (1.8 schema). Šepetiniuose

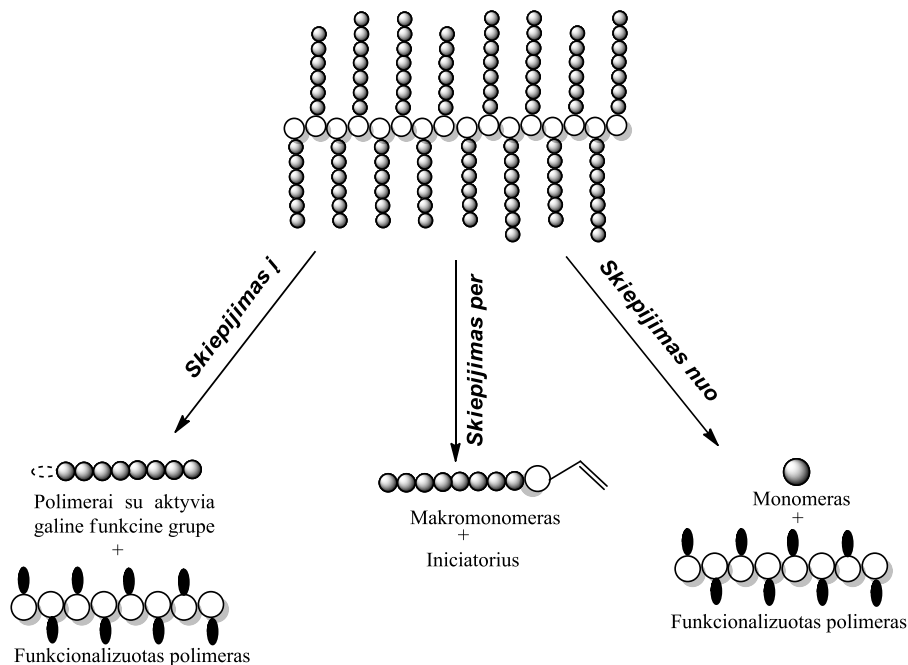
polimeruose šoninės grandinės gali būti išsidėsčiusios tolygiai per visą pagrindinę polimerinę grandinę („linijinis“), šepetiniai polimerai, kuriuose šoninės grandinės pasiskirsčiusios netolygiai („gradientinis“). Be to, tokio paties tipo pagrindinę grandinę turintys šepetiniai kopolimerai gali turėti du sąlyginius blokus – vienas iš jų turi šonines grandines, o kitas yra linijinės struktūros („šepetys – spyralė“, angl. *brush – coil*). Pagal cheminę sudėtį, šepetinių kopolimerų šoninės grandinės gali turėti blokinį (blokinis heteroskiepytasis) arba atsitiktinį monomerinių grandžių išsidėstymą (statistinis gradientinis). Šepetiniai kopolimerai, kurių šoninės grandinės yra iš skirtingų homopolimerų, pagrindinėje grandinėje gali turėti blokinį (angl. *blockgraft brush copolymer*) arba atsitiktinį (statistiniai heteroskiepytieji, angl. *heterograft brush copolymer*) grandžių išsidėstymą [110].



1.8 schema. Šepetinių (ko)polimerų skirstymas pagal šoninių grandinių išsidėstymą ir šoninių grandinių cheminę sudėtį [110]

Keičiant pagrindinės grandinės ilgį, šoninių atšakų ilgį, tankį ar naudojant skirtingus monomerus, galima reguliuoti šepetinių polimerų rodiklius – makromolekulių dydį, morfologiją, lankstumą ir pan., o tuo pačiu ir tokių polimerų pritaikymą praktikoje [107]. Šepetinių polimerų sintezei taikomos trys pagrindinės strategijos: *skiepijimas per* (angl. *grafting through*) – polimerizuojami makromonomerai [111, 112]; *skiepijimas į* (angl. *grafting onto*) – prie pagrindinės grandinės prijungiamos „negyvos“ šoninės grandinės; *skiepijimas nuo* (angl. *grafting from*) – šoninės polimerinės grandinės „auginamos“ nuo pagrindinės grandinės (1.11 pav.) [113].

Kiekvienai strategijai įgyvendinti naudojami įvairūs polimerizacijos būdai: anijoninė polimerizacija, žiedo atidarymo polimerizacija, įprastinė ir kontroliuojama radikalinė polimerizacija (KRP), įvairios prijungimo ("klik" ir pan.) reakcijos [114–118]. Sintetinant didelio tankio skiepytuosius šepetinius polimerus, tinka ne visi metodai, nes dėl didelio šoninių grandinių tankio atsiranda erdvinės kliūtys, apsunkinančios šoninių grandinių prijungimą prie pagrindinės grandinės [119]. Žemiau apžvelgiamos skirtingos sintezės strategijos ir polimerizacijos metodai, kurie iliustruoja būdingus pranašumus ir trūkumus.



1.11 pav. Trys pagrindiniai sintezės būdai šepetiniams polimerams gauti

*Skiepijimas per* [116, 120–122] atliekamas polimerizuojant makromonomerus, turinčius dvigubuosius ryšius polimero (oligomero) molekulės gale. Šio metodo privalumas yra tai, kad kiekviena susintetinto polimero pagrindinės grandinės grandis turi kovalentiškai prijungtą šoninę grandinę. Be to, makromonomerai susintetinami atskirai prieš šepetinio polimero sintezę, todėl galima tiksliai pasirinkti šoninių grandinių molekulinis parametrus. Tai leidžia susintetinti šepetinius polimerus su tiksliai apibrėžtu šoninių grandinių tankiu ir grandinės ilgiu. Tačiau *skiepijimo per* metodas turi trūkumų – polimerizacijos kontrolė priklauso nuo naudojamo makromonomero ilgio ir tipo, gali būti sunku pasiekti galias monomerų konversijas, nes dvigubųjų ryšių koncentracija yra maža, be to, jie gali būti steriškai uždengti didelių matmenų makromonomero

grandinėmis [123]. Esant mažai monomerų konversijai, reikalingas kruopštus šepetinio polimero frakcionavimas ar dializė, norint pašalinti nesureagavusį makromonomerą. Nepaisant to, paskelbta nemažai publikacijų apie norimos struktūros šepetinius (ko)polimerus, susintetintus taikant *skiepijimo per* metodą.

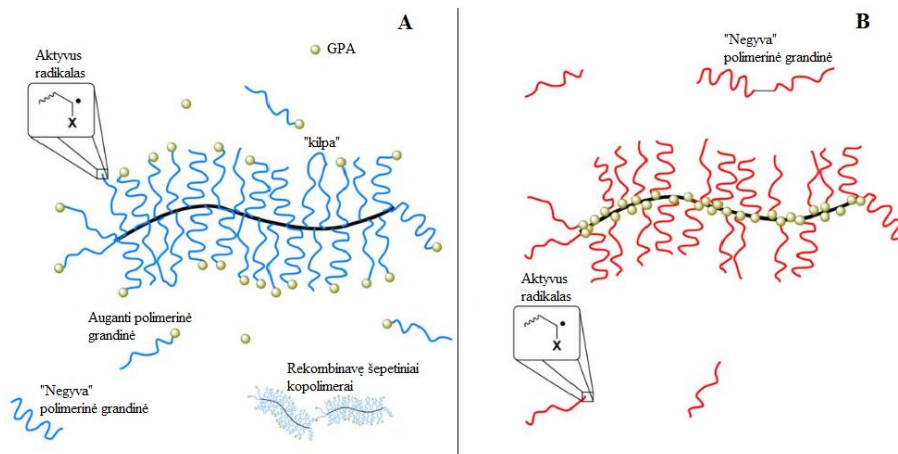
*Skiepijimas į* [117, 124 – 126] atliekamas prie pagrindinės polimerinės grandinės, kurios kiekviena grandis turi aktyvias funkcines grupes, prijungiant atskirai susintetintas polimerines grandines su komplementariomis pagrindinei grandinei funkcinėmis grupėmis. Ši sintezės strategija patraukli tuo, kad ir pagrindinės grandinės, ir šoninės grandinės yra susintetinamos atskirai, t. y. atsižvelgiant į polimerizacijoje naudojamus monomerus. Be to, tiek pagrindinė grandinė, tiek ir šoninės grandinės gali būti sintetinės skirtingais polimerizacijos metodais, o tai suteikia galimybę tiksliai žinoti būsimo šepetinio polimero molekulinis parametras. Tačiau *skiepijimo į* metodas turi ir trūkumų – jau prijungtos ilgos šoninės polimerinės grandinės steriškai uždengia šalia esančias pagrindinės grandinės aktyvias funkcines grupes, dėl to skiepų tankis paprastai nesiekia 100 % [110]. Siekiant padidinti skiepų tankį, paprastai naudojamas šoninės grandinės sudarančio polimero (oligomero) perteklius, tačiau tokiu atveju dažniausiai atsiranda papildomų problemų, jei po reakcijos šį perteklių reikia pašalinti. Taip pat *skiepijimo į* reakcijas riboja funkcinių grupių pasirinkimas, kuriomis gali būti funkcionalizuoti pagrindinės grandinės ir šoninės grandinės sudarantys polimerai. Šoninėms grandinėms prijungti dažniausiai naudojamos nukleofilinio pakeitimo ir „klik“ reakcijos.

Naudojant *skiepijimo nuo* metodą [114, 115, 127], pirmiausia susintetinama pagrindinė polimero grandinė, turinti daug polimerizaciją inicijuojančių ar ją kontroliuojančių grupių. Šoninės grandinės auga nuo pagrindinės polimerinės grandinės aktyvių centrų, suteikdamos šiam metodui išskirtines savybes. Palapsniui augdamos šoninės grandinės tolsta viena nuo kitos, kartu tolsta ir aktyvieji polimerizacijos centrai, dėl to išvengiama sterinių trukdžių, kurie pasitaiko naudojant *skiepijimo per* ir *skiepijimo į* metodus. Todėl šiuo metodu galima susintetinti ilgus ir didelį šoninių grandinių tankį turinčius šepetinius polimerus. Tačiau ir šis metodas turi savų trūkumų: viena šalia kitos augdamos šoninės grandinės gali dalyvauti tarpusavyje intra- ar intermolekulinėse reakcijose [113, 128]. Taip pat neišvengiama ir šepetinio polimero gryninimo, bet šiuo atveju jis yra žymiai paprastesnis už *skiepijimo per* būdu gauto polimero gryninimą, kadangi reikia atskirti ir pašalinti tik mažamolekulinius monomerus.

### 1.3.2 Šepetinių kopolimerų sintezė RAFT metodu

Šepetinius kopolimerus galima susintetinti RAFT metodu taikant bet kurią skiepijimo strategiją. *Skiepijimo į* ir *skiepijimo nuo* strategijos yra gerai ištytos ir literatūroje aprašytos bene plačiausiai [129]. Šių strategijų pritaikymas daugiausia remiasi GPA esančių karboksirūgšties, hidroksi- ar kitų funkcinių grupių reakcijomis, tokiomis kaip tiolio – epoksido [130],

tiolio – alkeno [131], tiolio – alkino [132], *Diels – Alder* ir pan. (1.8 pav.) [129]. Vykdamt *skiepijimą nuo*, GPA prie pagrindinės grandinės gali būti prijungtas arba per R, arba per Z grupę. Pagrindinės polimerinės grandinės modifikavimas, kai GPA prijungiamas per Z grupę, literatūroje dar vadinamas *perdavos į* (angl. *Transfer to*). Jei GPA prie pagrindinės grandinės prijungiamas per R grupę, augant šoninėms grandinėms, jų gale esantis GPA fragmentas skyla į R grupei priklausantį radikalą, kuris lieka prie pagrindinės grandinės, ir į tiokarboniltiojunginį, kuris atskyla. Prie pagrindinės grandinės likęs radikalas gali reaguoti su monomeru, sudarydamas augančią polimerinę grandinę, arba prisijungti GPA, dėl ko auganti polimerinė grandinė tampa neaktyvi („snaudžianti“). Be to, augantis radikalas gali reaguoti su kitu paviršiuje esančiu radikalų, dėl ko dvi šalia esančios šoninės grandinės gali susijungti ir sudaryti intramolekulinę "kilpą", o, jei jungiasi dvi skirtingoms makromolekulėms priklausančios šoninės grandinės, tai sudaryti dviejų šepetinių molekulių darinį. Dėl tokių šalutinių reakcijų sintetiniai šepetiniai polimerai gali tapti netirpiaisi (1.12 pav.).



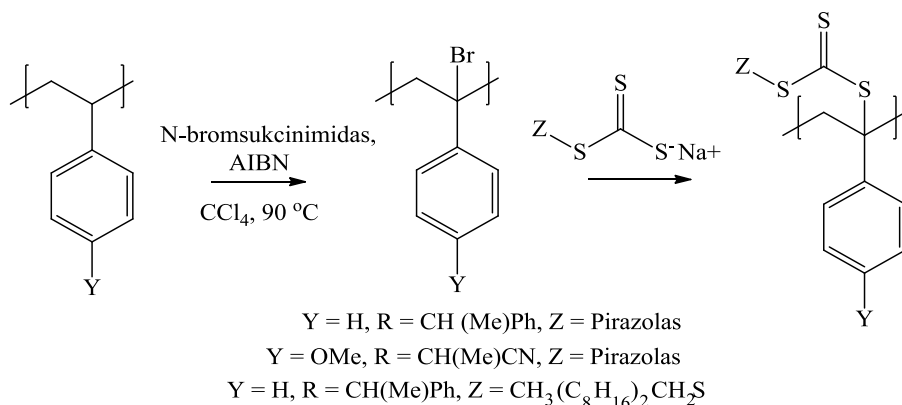
1.12 pav. Skiepijimo nuo (A) ir perdavos į (B) palyginimas [133]

*Perdavos į* atveju, skilus šalia pagrindinės polimerinės grandinės esančiam GPA, R grupė atskyla nuo šepetinio polimero ir nuo jos auganti polimerinė grandinė tirpale, vėl prisijungia prie pagrindinės polimerinės grandinės per grandinės perdavos reakciją [135]. Polimerizacijos metu tirpale esančios atskilusios šoninės grandinės yra pusiausvyroje su šepetinio polimero šoninėmis grandinėmis, kurių molekulinė masė yra maždaug vienoda [106]. Šiuo atveju nutrūkimo reakcijos gali vykti tik tirpale, jų produktas – „negyvas“ linijinis polimeras (1.12 pav.), neturintis įtakos šepetinio polimero tirpumui.

Šoninių grandinių tankį tiek *skiepijimo nuo*, tiek *perdavos į* atveju pakankamai sunku prognozuoti, nes jis priklauso nuo aktyvių grupių (GPA fragmentų) kiekio, šoninių grandinių nutrūkimo reakcijų ir reinicijavimo

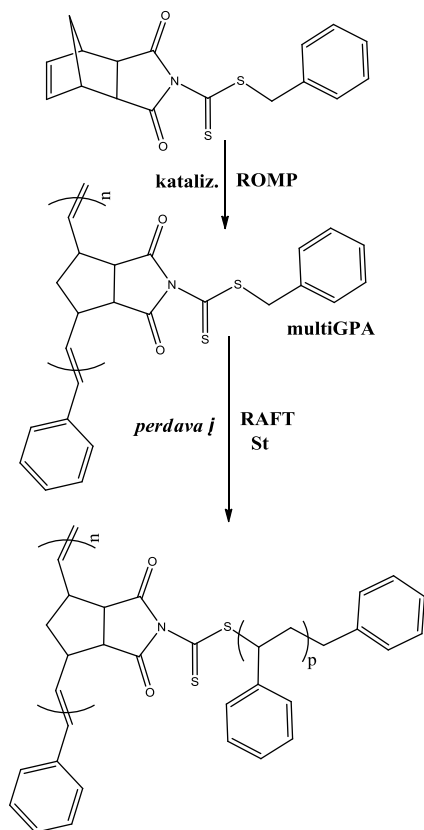
efektyvumo. *Perdavos į* atveju šoninių grandinių prijungimą prie multiGPA tiokarboniltiogrupių apsunkina erdviniai trukdžiai, atsirandantys šoninėms polimerinėms grandinėms pasiekus tam tikrą PL. Skiepijimo tankis dažniausiai įvertinamas, nustatant „negyvų“ grandinių kiekį bei šepetinio kopolimero ir multiGPA molekulinę masę skirtumą [133]. Šepetinių kopolimerų, susintetintų taikant *perdavimo į* strategiją, šoninių grandinių kiekis nėra stabilus, kadangi tiokarboniltiogrupės, per kurias prijungtos šoninės grandinės, nėra stabilios ir lengvai hidrolizuoja.

Literatūroje aprašytas pavyzdys, kuomet polistireno pagrindinė grandinė buvo paversta labai efektyviu multiGPA, turinčiu nueinančią kumilgrupę [134] (1.13 pav.). Toks multiGPA yra efektyvus, vykdant skiepijamąją St (polistireno Đ 1,3) ir 2-(acetoacetoksi)etilmetakrilato (polimero Đ 1,6) polimerizaciją, bet MMA ir izobornilakrilato polimerizacija buvo kontroliuojama prastai – chromatogramos rodė bimodalinį MMP.



1.13 pav. MultiGPA, turinčio nueinančią kumilgrupę, sintezės schema

Aprašytas *perdavos į* atvejis [118], kai iš pradžių susintetinamas ditiokarbamatas, kurio Z grupė yra norborneno imidas, gerai kontroliuojantis akrilatų, akrilaminų ir stireno polimerizaciją. Polimerinant norborneno darinį ROMP metodu (1.9 schema), gaunama pagrindinė polimerinė grandinė (multiGPA). Vykdoma St ir MA polimerizacija šio polimero tirpale, susintetinti mažo dispersiškumo šepetiniai kopolimerai ir nustatyta, kad mažiau nutrūkimo reakcijų vyksta esant mažam [multiGPA]/[M] santykiui, trumpesnei pagrindinei polimerinei grandinei ir mažesnei konversijai.



1.9 Schema. Šepetinio polimero sintezė, kombinuojant ROMP ir styreno perdavos į RAFT polimerizaciją [118]

Tačiau ne visada šepetinių kopolimerų sintezė, taikant *perdavos į* metodą, yra sėkminga. Pvz., modifikuojant polivinilalkoholį, jis buvo paverstas R-RAFT ir Z-RAFT ksantatinėmis multiGPA platformomis [136]. Susintetintas polimerizacijai tinkamas Z-RAFT multiGPA buvo netirpus vinilacetate, todėl šio monomero polimerizacijai buvo būdingas didelis indukcinis efektas, ir susidarę šepetiniai polimerai pasižymėjo didesniu dispersiškumu.

Jonogeniniai šepetiniai kopolimerai buvo sintetinami naudojant skirtingo ilgio (PL 30 – 120) p(4-vinilbenzenchlorido) (pVBC) pagrindinę grandinę. Atlikus nukleofilinį Cl pakeitimą dodeciltritiokarbonatu, susintetintos multiGPA platformos ir nuo jų buvo vykdoma NIPAM arba *t*-BMA (kurį galima hidrolizuoti iki MAR) *skiepijimo nuo* RAFT polimerizacija. Vengiant šalutinių rekombinavimo reakcijų, buvo pasirinktas mažas [M]/[pGPA] (30/1) santykis, tačiau susintetintų šepetinių kopolimerų dispersiškumas buvo didelis ( $\bar{D} > 2$ ). Į reakcijos mišinį papildomai įdėjus mažamolekulio GPA, nutrūkimo reakcijų sumažėjo, todėl buvo susintetinti šepetiniai kopolimerai, kurių  $\bar{D} < 1,3$  [137]. Kita tyrėjų grupė atliko labai

panašią modifikavimo reakciją, tik šiuo atveju buvo naudojami įvairūs pVBC blokus turintys kopolimerai: pVBC-*b*-pSt-*b*-pVBC, pSt-*b*-pVBC-*b*-pSt ir pSt-*b*-pVBC [138]. Atlikus pVBC blokuose nukleofilinį Cl pakeitimą butiltritiokarbonatu gauti modifikuoti triblokiniai ir diblokiniai kopolimerai, kuriuose Cl pakeitimo laipsnis siekė tik 30 – 65 %. Nepaisant to, šie makroGPA buvo sėkmingai panaudoti AR *skiepijimo nuo* RAFT polimerizacijai, tokiu būdu susintetinant anijoninius šepetinius blokinius kopolimerus, kurių  $\bar{D} < 1,3$ , o šoninių pAR grandinių  $PL \approx 30$ . Taip pat buvo sintetinami ir katijoniniai šepetiniai kopolimerai [139], kurių pagrindinę grandinę sudarė statistiniai MMA ir HEMA kopolimerai. HEMA grandys buvo modifikuotos, atliekant trijų stadijų sintezę. Autoriai teigia, kad HEMA grandžių modifikavimo laipsnis buvo artimas 100 %. Ant modifikuotų polimerų vykdant NIPAM *skiepijimo nuo* RAFT polimerizaciją, ji buvo stabdoma, esant mažai monomero konversijai ( $q < 20$  %), todėl buvo susintetinti mažo dispersiškumo ( $\bar{D} < 1,3$ ) ir trumpas šonines grandines turintys katijoniniai šepetiniai kopolimerai. Nustatyta, kad pagrindinės grandinės ilgis neturėjo jokios įtakos šepetinio kopolimero molekuliniam parametrams.

Apibendrinant galima teigti, kad šiuo metu publikuota nedaug darbų, kuriuose būtų aprašyta jonogeninių šepetinių kopolimerų sintezė *skiepijimo nuo* RAFT polimerizacijos būdu. Jų tarpe bene daugiausia darbų susiję su RAFT polimerizacija nuo TTK grupėmis modifikuotų VBC grandžių. Nors ir pasiekiami nedideli VBC grandžių modifikavimo laipsniai, taip susintetinti makroGPA visgi gana sėkmingai pritaikomi ne itin tankiems jonogeniniams šepetiniams kopolimerams sintetinti.

## 1.4 Blokinių kopolimerų savybės

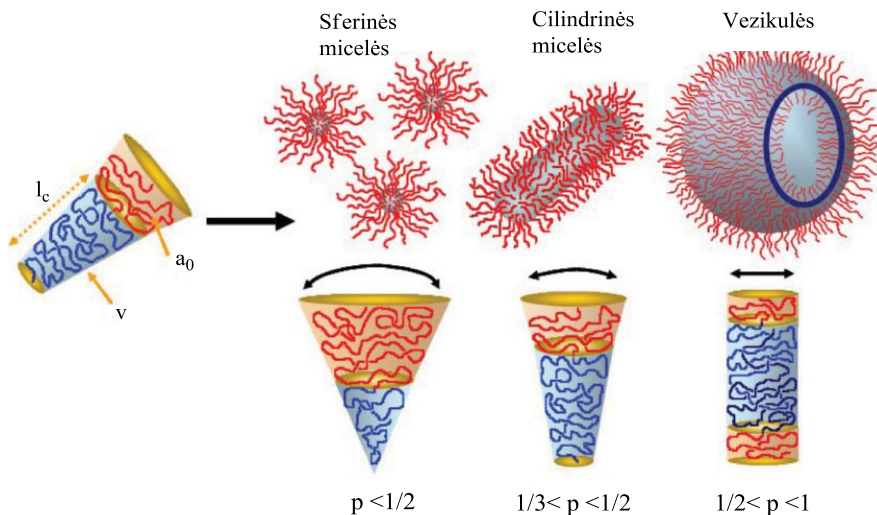
### 1.4.1 Amfifilinių blokinių kopolimerų ir jų tirpalų savybės

Amfifiliniai blokiniai kopolimerai – tai kopolimerai, sudaryti iš skirtingo poliškumo (hidrofilinių ir hidrofobinių) blokų [140]. Dėl ženkliai besiskiriančio makromolekulę sudarančių blokų hidrofiliškumo, blokiniai kopolimerai gali savaime sudaryti tam tikras supermolekulines struktūras – asociatus ir agregatus. Savaiminis blokų susigrupavimas būdingas tikslių struktūrą turintiems kopolimerams ir priklauso nuo blokų ilgio (molekulinės masės) bei sąveikos tarp jų stiprumo [141, 142]. Savaiminių struktūrų susidarymui daug įtakos turi išoriniai veiksniai (aplinka) – pasikeitus makromolekulę veikiantiems veiksniams (pvz., temperatūrai), blokinių kopolimerų asociatai gali iširti arba susidaryti kitokie. Nuo amfifilinių kopolimerų atsako į išorinių veiksnių pasikeitimus priklauso jų savybės tirpaluose ir kietame būvyje, o taip pat ir jų galimo panaudojimo sritys.

Jei blokinių kopolimerą sudaro amfifiliniai blokai, dėl jų skirtingo giminingumo poliniams arba nepoliniams tirpikliams dažniausiai susidaro šių kopolimerų agregatai, kurių išorėje yra tirpikliui giminingi blokai, o



viduje (branduolyje) – prastai solvatuojami blokai. Polimeriniai blokai, esantys tirpaluose, gali būti susieti vandenilniais ryšiais, elektrostatinėmis ir hidrofobinėmis sąveikomis. Nuo šių sąveikų priklauso kopolimerų agregacija ir tirpalų reologinės savybės, pvz., tirpalai gali būti labai klampūs arba gali susidaryti elastiniai geliai [143, 144]. Amfifilinių blokinių kopolimerų savaiminių agregatų susidarymą lemia laisvosios energijos sumažėjimas. Agregatų morfologiją tirpale pirmiausia lemia sanglaudos parametras  $p$  ( $p=v/(a_0 \cdot l_c)$ ), čia  $v$  yra hidrofobinės grandinės tūris,  $a_0$  yra agregato paviršiuje esančių hidrofilinių grupių plotas (angl. *area of the head group*),  $l_c$  – hidrofobinės grandinės ilgis (1.14 pav.) [145].



1.14 pav. Įvairios savitvarkės struktūros, sudarytos iš amfifilinių blokinių kopolimerų, kurių vienas blokas giminingas tirpikliui. Struktūros tipas yra susijęs su sanglaudos parametru  $p$  [145]

Discher ir Eisenberg [146], tirdami diblokinių kopolimerų agregatus ir jų morfologiją, pasiūlė agregatų susidarymo taisyklę, kuri pagrįsta blokinių kopolimero hidrofilinio bloko masės dalimi ( $w_{hidrofil.}$ ). Sferinės micelės susidaro tuomet, kai hidrofilinio bloko masės dalis  $> 45\%$ , ištempto cilindro formos micelės (angl. *rodlike micelle*) – jei  $w_{hidrofil.} < 50\%$ , vezikulės (angl. *vesicle*), kitaip dar vadinamos polimersomomis (angl. *polymersomes*) [147] – kai  $w_{hidrofil.} \approx 35\%$ . Šios taisyklės universalumas ir pritaikymas įvairios cheminės sudėties ir molekulinės masės kopolimerams dar nėra pilnai ištirtas. Remiantis eksperimento rezultatais, pasiūlyta taisyklė gali būti taikoma kopolimerams, kurių molekulinė masė yra nuo 3000 iki 20000 g/mol. Tiriant diblokinių kopolimero pSt–b–pAR agregaciją, buvo nustatyta hidrofilinio bloko ilgio įtaka agregatų morfologijai. Esant trumpiems pAR blokams, diblokiniai kopolimerai tirpaluose sudarydavo didesnes vezikules nei diblokiniai kopolimerai, kurių pAR blokai ilgesni [148]. Tame pačiame

darbe taip pat buvo įvertinti pSt-*b*-pAR kopolimerų agregatų dydžio pokyčiai priklausomai nuo terpės: į vandeninį tirpalą lašinant HCl ir tokiu būdu mažinant pAR bloko giminingumą terpei, pAR grandinių hidrofobiškumas didėjo, o dėl to didėjo ir agregatai [148].

Pasikeitus tirpiklio poliškumui, pakinta makromolekulių agregacinės savybės, laisvoji energija ir konformaciniai virsmai [149 – 152]. *Eisenberg* su bendraautoriais [153, 148], tirdami pSt-*b*-pAR diblokinių kopolimerų tirpalus, pademonstravo, kad, didinant vandens kiekį tirpale ir prastėjant tirpiklio giminingumui pSt blokui, vyksta grįžtamasis virsmas iš sferinių micelių į cilindrinės ir iš cilindrinės micelių į vezikules. Agregatų morfologija priklauso ne tik nuo vandens kiekio, bet ir nuo organinio tirpiklio prigimties. Vienodomis sąlygomis blokinius kopolimerus ištirpinus DMF, DO ir THF ir gautus tirpalus praskiedus vandeniu, DMF – vandens tirpaluose susidarė sferinės micelės, o THF – vandens ir DO – vandens tirpaluose – vezikulės.

Amfifiliniai triblokiniai ABA tipo kopolimerai, abiejuose galuose turintys hidrofilinius A blokus ir viduryje – hidrofobinį B bloką, sudaro sferines mices su hidrofobiniu branduoliu ir hidrofiliniu apvalkalu, panašiai kaip AB diblokiniai kopolimerai [52, 154 – 156]. Amfifiliniai triblokiniai BAB tipo kopolimerai, kurių hidrofilinis A blokas yra tarp dviejų hidrofobinių B blokų, sudaro žiedlapių formos mices, kuriose hidrofobinį branduolį supa hidrofilinės kilpos [157]. Susidariusių agregatų dispersiškumas praskiestuose tirpaluose yra mažas. Triblokinių kopolimerų, sudarančių žiedlapių formos mices, struktūra leidžia susijungti kelioms micelėms [158, 159], kurios sudaro agregatus turinčius platesnį dydžių pasiskirstymą [147, 160]. Didinant triblokinių BAB tipo kopolimero koncentraciją, dažniausiai susidaro gelis [161, 162]. Literatūroje aprašytos [163, 164] amfifilinių triblokinių kopolimerų, kurių šoniniai blokai hidrofobiniai, agregacinės savybės. Žiedlapių formos micelės susidaro praskiestuose tirpaluose. Jei tirpalų koncentracija didinama, micelės agreguoja, t. y. blokinių kopolimero hidrofobiniai blokai tampa bendri kelioms micelėms, kol pasiekama tokia kopolimero koncentracija, kai micelės susijungia į mikrotinklą. Kopolimero koncentraciją didinant dar labiau, susidaro gelis. Pagrindiniai veiksniai, turintys įtakos blokinių kopolimerų agregatų susidarymui, susijungiant amfifilinių kopolimerų žiedlapių formos micelėms, yra polimerinių grandinių lankstumas, kopolimerų molekulinė masė ir blokų giminingumas [165, 166].

Kadangi amfifilinių multiblokinių kopolimerų sintezė yra sudėtinga, beveik nėra publikacijų, kuriose būtų aptariama multiblokinių kopolimerų agregacija tirpaluose. Remiantis kompiuteriniu modeliavimu galima teigti, kad tokie kopolimerai turėtų agreguotis panašiai kaip ir diblokiniai ar triblokiniai kopolimerai [166]. Mokslininkai teigia [167], kad multiblokiniai amfifiliniai kopolimerai tirpaluose sudaro pavienes žiedlapių formos mices arba jų daugiabranduolinius (angl. *multi – core*) agregatus. Atliekant Brauno judesių dinamikos modeliavimą (angl. *Brownian dynamics simulations*)

nustatyta, kad multiblokiniai kopolimerai, sudaryti iš trumpų ir lanksčių blokų, labiau linkę sudaryti pavienes žiedlapių formos mices, o turintys pusiau lanksčias grandis – sudaryti daugiacentres sujungtas struktūras [166]. Mokslininkų grupė [144], naudodami *Monte Carlo* modeliavimą, tyrė pusiau praskiestus amfifilinių kopolimerų tirpalus ir nustatė, kad gali susidaryti dviejų tipų geliai. Silpni geliai susidaro tada, kai didinant amfifilinių kopolimerų koncentraciją, sferinės micelės susijungia hidrofiliniais blokais (o hidrofobiniai blokai sudaro micelių branduolį). Tvirti geliai gaunami nestabilioms sferinėms ar vamzdelio formos micelėms jungiantis į didesnes linijines ar šakotas struktūras. Mažinant tirpiklio giminingumą, tvirtą gelį galima gauti ir iš silpno gelio.

Literatūroje aprašyti [56, 168] skirtingo ilgio pMMA ir pDMAEMA blokus turinčių diblokinių, triblokinių ir pentablokinių kopolimerų tyrimai praskiestuose tirpaluose; tiek DLS, tiek SANS metodais nustatytos tik pavienės micelės.

Amfifilinių blokinių kopolimerų kieto būvio morfologija yra paprastesnė, nei tirpale [169], nes jų blokai yra sujungti kovalentiniu ryšiu, kuris neleidžia pilnai atsiskirti fazėms tarp dviejų skirtingų cheminių/fizikinių savybių polimerinių grandinių. Dėl šios priežasties kietame būvyje blokiniai kopolimerai sudaro skirtingos morfologijos polimerinių grandinių mikrofazės (1.15 pav.): sferinės, cilindrinės, giroidinės (angl. *gyroid*) ar plokštelinės (angl. *lamellar*). Pvz., sumaišius du nesuderinamus homopolimerus, šie po tam tikro laiko atsiskirs vienas nuo kito kaip vanduo atsiskiria nuo aliejaus. Šį fazių atsiskyrimą lemia dviejų nesimaišančių fazių kontaktinės energijos sumažėjimas, t. y. kontaktinio ploto tarp dviejų nesimaišančių fazių sumažėjimas [170].



1.15 pav. Savitvarkės diblokinių kopolimerų mikrofazių morfologijos: sferinė (S), cilindrinė (C), giroidinė (G) ir plokštelinė (L); šios morfologijos priklauso nuo kopolimerų sudarančių blokų tūrių santykio ( $f$ ) [171]

Blokinių kopolimerų kietame būvyje morfologija priklauso nuo sąveikos tarp blokų entalpijos ir entropijos [169, 172]. Sąveikos tarp skirtingų blokų entalpija ir entropija priklauso nuo polimerų *Flory – Huggins* sąveikos parametro ( $\chi$ ), polimerizacijos laipsnio (PL) ir kopolimerų sudarančių blokų tūrio dalies ( $f$ ) [169, 170, 172]. *Flory – Huggins* sąveikos parametras nusako šių dviejų blokų suderinamumo laipsnį. Kuomet  $\chi$  vertė yra teigiama, šių blokinių kopolimerų mikrofazės yra linkusios atsiskirti. Teigiamos  $\chi$  vertės yra tada, kai tarp blokų nėra nei dipol – dipolinių, nei

*Van der Waals* sąveikų, nei vandenilinių ryšių. Neigiamos  $\chi$  vertės rodo, kad tarp blokų yra sąveika.

Mikrofazių atsiskyrimui reikalinga jėga proporcinga  $\chi$  ir PL sandaugai [169, 170, 172]. Nustatyta, kad kai  $\chi \cdot PL > 10,5$ , blokiniai kopolimerai suformuoja mikrofazes su tiksliai apibrėžtomis atsiskyrusių blokų sritimis (tvarkinga struktūra). Kai  $\chi \cdot PL < 10,5$ , atskyrimo riba silpna, mikrofazės tiksliai neapibrėžtos (netvarkinga struktūra) [169, 170, 172]. Virsmą iš tvarkingos struktūros į netvarkingą ar atvirkščiai galima pastumti į kurią nors pusę, keičiant sistemos parametrus, pvz., temperatūrą, PL ar  $\chi$  [169, 170, 172]. Keičiant amfifilinio blokinių kopolimero cheminę sudėtį ir sistemos parametrus, galima tiksliai kontroliuoti blokinių kopolimerų morfologiją.

Blokinių kopolimerų mikrofazių susidarymas dažniausiai įvertinamas taikant diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodą [173 – 175]. Tiriant termines amfifilinių blokinių kopolimerų, sudarytų iš glicidolio ir alkilglicidolio polimerinių blokų, savybes, buvo nustatytos trys terminių virsmų temperatūros [173]. Pirmasis terminis virsmas buvo priskirtas amorfinio p(glicidolio) bloko stiklėjimo temperatūrai ( $T_s$ ), antrasis – alifatinių alkilgrandinių lydimosi temperatūrai ( $T_1$ ), o trečiasis terminis virsmas yra susijęs su mikrofazės stabilizuojančių vandenilinių ryšių nutrūkimu [173].

Tirtos diblokinių kopolimero pSt–*b*–pAR terminės savybės. Kadangi sąveikos tarp pSt ir pAR blokų nėra arba ji labai silpna, nustatytos dvi  $T_s$  vertės, kurios yra būdingos blokinių kopolimerą sudarantiems homopolimerams [174].

Kitokios terminės savybės buvo nustatytos, tiriant amfifilinius pHEMA–*b*–pMMA kopolimerus. Nepriklausomai nuo blokinių kopolimerą sudarančių HEMA ir MMA grandžių molinio santykio, buvo nustatyta viena  $T_s$  vertė, kadangi tarp pHEMA ir pMMA blokų yra vandeniliniai ryšiai, kurie neleidžia atsiskirti kopolimerą sudarančių blokų mikrofazėms. Didinant HEMA grandžių kiekį kopolimere,  $T_s$  vertė proporcingai mažėjo [175].

Amfifiliniai kopolimerai naudojami paviršiams modifikuoti [176, 177]. Blokinių kopolimerų savitvarka ant paviršiaus yra daug sudėtingesnis nei fazės gilumoje, kadangi papildomai vyksta kopolimerų sąveika su paviršiuje esančia kita faze. Makromolekulių orientacija ir blokų susigrupavimas priklauso nuo substrato ir blokinių kopolimero paviršių energijos bei sąveikos tarp blokų [142, 177 – 179]

Kadangi amfifiliniai kopolimerai sudaryti iš hidrofiliųjų ir hidrofobiųjų blokų, labai informatyvus yra vandens kontaktinio kampo ant modifikuoto paviršiaus matavimas, iš kurio galima spręsti apie paviršiaus energiją, šiurkštumą, cheminę sudėtį ir tiesiogiai stebėti makromolekulių persiorientavimą, pasikeitus išoriniams veiksniams [180]. Pavyzdžiui, [181] vandens kontaktinio kampo tyrimai ant amfifilinių multiblokinių kopolimerų nanodangų atskleidė, kad pentablokinių ir triblokinių kopolimerų paviršiaus

energija nepriklauso nuo molinės kopolimero sudėties, tačiau priklauso nuo hidrofobinių blokų ilgio.

Blokinių kopolimerų dangų paviršiaus struktūrą galima kontroliuoti, keičiant temperatūrą, dangą laikant tirpiklio garų atmosferoje, keičiant elektrinį lauką [176 – 179, 182 – 185].

Literatūroje aprašytas pavyzdys [186] kuomet buvo tirtos amfifilinių blokinių kopolimerų, kurių hidrofobiniai blokai sudaryti iš butilmetakrilato (BMA) ir perfluorodecilakrilato (FDA) grandžių, dangos. RAFT metodu susintetinto amfifilinio triblokinio kopolimero pMAR-*b*-pBMA-*b*-p(FDA-*ko*-BMA) vandeninis tirpalas buvo užlašintas ant besisukančios stiklo plokštelės ir plokštelė džiovinta kambario temperatūroje. Elipsometrijos ir AFM metodais nustatyta, kad susidarė ~200 nm storio danga. Matuojant vandens kontaktinį kampą, nustatyta, kad dangos paviršius buvo hidrofilišnis. Konstatuota, kad vandeniniame tirpale susidarė agregatai, kuriuose hidrofobiniai blokai yra pasislėpę agregatų viduje, o išorėje yra hidrofilišniai pMAR blokai. Plokštelę pašildžius aukštesnėje nei pFDA lydimosi temperatūroje ( $T_1$  43 °C), bet žemesnėje nei pMAR stiklėjimo temperatūroje ( $T_s$  185 °C), vandens kontaktinis kampas padidėjo nuo 31° iki 127°, t. y. paviršius tapo labai hidrofobiniu. Aukštesnėje temperatūroje polimerinės grandinės tampa mobilios ir persitvarko taip, kad turėtų kuo mažesnę energiją. Analogiškas efektas stebimas polimerines dangas laikant tirpiklio garų atmosferoje. Tirpiklio garai mažina kopolimero stiklėjimo temperatūrą, polimerinės grandinės gali judėti žemesnėje (net kambario) temperatūroje, todėl amfifilinių kopolimerų grandinės gali persitvarkyti. Atlikus tyrimus mikroskopu nustatyta, kad blokinių kopolimerų dangas palaikius tirpiklio garuose, į paviršių yra išstumiamas tas blokas, kuris pagal poliškumą yra giminingesnis tirpiklio garams [187 – 190].

#### 1.4.2 Termojautrių blokinių kopolimerų tirpalų savybės

Ypač didelio mokslininkų susidomėjimo sulaukė blokiniai kopolimerai, kurie vandeniniuose tirpaluose grįžtamai reaguoja į išorinius veiksnius (angl. *stimuli responsive*). Keičiant magnetinio ar elektrinio lauko stiprumą, UV spinduliuotės ar radiacijos intensyvumą [191, 192], joninę jėgą, temperatūrą, pH ar kelis veiksnius iš karto [193], polimerų atsakas į šiuos veiksnius gali būti tirpimas/nusėdimas, brinkimas/subliuškimas, hidrofilišnis/hidrofobinis virsmas, tirpalo/gelio susidarymas ir kt. [191]. Į išorinius veiksnius reaguojančios polimerinės sistemos, kurių atsakas yra grįžtamieji virsmai, gali būti pritaikomos daugybėje sričių, tokiose kaip: jutiklių [194], biomedicinos [195, 196], audinių inžinerijos ir atkuriančiosios medicinos [197], sintetinių raumenų [198], „protinių“ optinių ir mikroelektromechaninių sistemų [199], membranų [200], vaistų pernašos [201 – 203].

Yra daug publikacijų, kuriose aprašomas polimerinių sistemų atsakas į temperatūros pokytį. Temperatūra naudojama dažniausiai, nes ją lengva valdyti, nereikia jokių pašalinių cheminių reagentų [196, 204].

Dažnai termojautrių polimerų tirpalų savybės nusakomos sąvoka "kritinis taškas". Tai – tokia temperatūra, kurią pasiekus polimero tirpalas iš homogeninės sistemos virsta heterogenine ir priešingai [205]. Kritinis taškas gali būti minimalus arba maksimalus, t. y. polimerų tirpalai gali turėti žemutinę kritinę maišymosi temperatūrą (ŽKMT) ir/arba viršutinę kritinę maišymosi temperatūrą (VKMT).

Šildant vandeninį polimero tirpalą, kurio temperatūra žemesnė negu ŽKMT, tam tikru momentu jis susidrumscia, tai rodo, kad įvyko fazių atsiskyrimas. Ši temperatūra vadinama fazinio atsiskyrimo temperatūra ir priklauso nuo polimero molekulinės masės, dispersiškumo ir šakotumo [206, 207]. Polimerų tirpalų virsmas iš homogeninės sistemos į heterogeninę (ar atvirkščiai) yra susijęs su konformaciniais virsmis, ištemptai makromolekulei susisukant į gniužulą ar gniužului išsivyniojant į ištemptą makromolekulę [208]. Tokius fazinius virsmus galima paaiškinti termodinamiškai.

Termojautrių polimerų tirpumo priklausomybę nuo temperatūros galima paaiškinti, remiantis Gibso laisvosios energijos pokyčio  $\Delta G_m$  lygtimi:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

Neigiama  $\Delta G_m$  vertė reiškia, kad polimeras vandenyje tirpsta savaime, t. y., tirpimas yra termodinamiškai palankus procesas. Tirpstant polimerui, entropija šiek tiek sumažėja, kadangi susidaro vandeniliniai ir kitokie tarp molekuliniai ryšiai tarp polimero ir tirpiklio molekulių. Maišymosi entalpijos pokytis irgi neigiamas, nes tai egzoterminis procesas. Pakėlus temperatūrą,  $\Delta S_m$  sumažėja, toliau šildant ir temperatūrai artėjant prie ŽKMT,  $T \cdot \Delta S_m$  sandauga tampa didesne (absoliučia verte) negu  $\Delta H_m$ , o  $\Delta G_m$  – teigiama. Šiomis sąlygomis solvatacijos procesas tampa nepalankiu ir įvyksta fazių atsiskyrimas. Pasiekus ŽKMT, vandeniliniai ryšiai tarp polimero ir tirpiklio išyra, tirpiklis prastai solvatoja polimerą, ima dominuoti polimero – polimero sąveikos, todėl polimeras agreguoja. Šis virsmas dažnai susijęs su makromolekulių susisukimu į gniužulą [208]. Atvirkštinis procesas vyksta, pasiekus VKMT: polimero – polimero sąveikos tarp polinių ar joninių sąveikaujančių grupių išyra, tirpiklis ima gerai solvatuoti polimero makromolekules, polimeras ištirpsta. Šis virsmas dažnai susijęs su makromolekulių išsivyniojimu iš gniužulo [209, 210].

Į dabar gerai žinomus termojautrius polimerus dažniausiai įeina *N*-izopropilakrilamido (NIPAM), oligoetilenglikolmetakrilato, 2-dimetilaminoetilmetakrilato (DMAEMA), 2-oksazolino, hidroksipropilakrilato ar polietilenglikolio (PEG) grandys [211 – 217]. Daugelis termojautrių blokinių kopolimerų yra hidrofiliiniai, kurių vienas blokas, reaguodamas į temperatūros pokyčius, tampa hidrofobiniu. Pasiekus kritinį tašką, termojautrių blokinių kopolimerų agregacija yra panaši į amfifilinių blokinių kopolimerų agregaciją.

Literatūroje aprašytas pavyzdys [218], kuomet buvo tirtas praskiestas termojautraus diblokinių kopolimero tirpalo drumstumas. Diblokinius

kopolimerus sudarė mažo polimerizacijos laipsnio hidrofilinis pHEMA blokas, kurio tirpalams būdinga VKMT, ir DMAEMA blokas, kurio tirpalams būdinga ŽKMT. Palaipsniui keliant temperatūrą, blokinių kopolimero tirpalas iš pradžių susidrumsdavo, temperatūrą keliant toliau, blokinių kopolimeras vėl ištirpdavo, nes būdavo suardomi vandeniliniai ryšiai tarp pHEMA grandžių. Didelę įtaką drumstumui turėjo pHEMA molekulinė masė ir kopolimero koncentracija. Kita mokslininkų grupė [217] tyrė labai panašiomis savybėmis pasižyminčius diblokinius kopolimerus, kurių vieną bloką sudarė PEG (šio kopolimero tirpalams būdinga ir VKMT, ir ŽKMT), o kitą – pDMAEMA. Šildant neutralų (pH 7) šio diblokinių kopolimero vandeninį tirpalą buvo stebimas vienas fazinis virsmas – tirpalas susidrumstė. Šildant šarminį tirpalą (pH 12), jis susidrumstė 5 °C žemesnėje temperatūroje, lyginant su neutraliu tirpalu; šildant toliau, polimerinis tirpalas nuskaidrėjo. Polimerinį tirpalą šaldant ir vėl šildant, rezultatas pasikartojė. Buvo įrodyta, kad, keičiant tirpalo pH, koncentraciją ir kopolimero sudėtį, galima kontroliuoti grįžtamus fazių virsmus.

Mokslininkų grupė [219] tyrinėjo ABA ir BAB tipo triblokinius termojautrius kopolimerus, kurių A bloką sudarė pNIPAM, o B bloką – pHEMA. Esant tai pačiai tirpalų koncentracijai ir kopolimerų cheminei sudėčiai (skiriasi tik blokų seka), BAB tipo kopolimerai lengviau tirpsta vandenyje, o fazių virsmas vyksta aukštesnėje temperatūroje, lyginant su ABA tipo kopolimerais. Tai susiję su susidarančių micelių struktūra, kuri priklauso nuo blokų išsidėstymo sekos kopolimeruose. ABA tipo kopolimerai sudaro mažesnių matmenų šakotas micleles, o BAB tipo kopolimerai – žiedlapių formos micleles, kurių dydžio ir formos skirtumai turi nemažą įtaką fazinio virsmo eigai. Abiejų triblokinių kopolimerų tirpalai virsdavo geliais aukštesnėje nei ŽKMT temperatūroje, tačiau ABA tipo kopolimerai sudarė mechaniškai tvirtesnius gelius dėl didesnio ryšių kiekio tarp micelių. Mokslininkai nustatė [220], kad triblokinių kopolimerų micelių dydis praskiestuose tirpaluose priklauso nuo blokų sekos. Triblokinių kopolimeras, su centriniu pMEO<sub>2</sub>MA (būdinga ŽKMT) bloku, sudaro didesnes micleles, nei triblokinių kopolimeras su galiniais pMEO<sub>2</sub>MA blokais.

Mokslininkų grupė [140] ištyrė ir palygino termojautrių multiblokinių kopolimerų (nuo triblokinių iki nonablokinių), kurių hidrofilinius blokus sudarė DMAEMA grandys (PL 25), o hidrofobinius – BMA grandys, pusiau praskiestus vandeninius tirpalus. DLS tyrimais nustatyta, kad didesnę blokų skaičių ir hidrofobinius blokus grandinės galuose turintys multiblokiniai kopolimerai, sudaro didesnius agregatus. Reologiniais tyrimais nustatyta, kad tik multiblokiniai kopolimerai su ilgesniais hidrofobiniais blokais sudaro gelius, o jų savybės mažai priklauso nuo blokų skaičiaus makromolekulėje.

## 1.5 Šepetinių kopolimerų savybės

Šepetinių kopolimerų konformaciją apsprendžia šoninių grandinių, prijungtų prie pagrindinės polimerinės grandinės, tankis [110]. Termodinamiškai geruose tirpikliuose tankiai išsidėsčiusios šoninės grandinės stumia viena kitą, todėl šepetiniai kopolimerai tirpaluose įgyja standaus cilindro konformaciją. Šepetiniai kopolimerai, kurių pagrindinė grandinė yra žymiai ilgesnė nei šoninės grandinės, įgyja pusiau lankstaus cilindro konformaciją. Pusiau lankstaus cilindro konformaciją įgyja ir šepetiniai kopolimerai, kurių šoninių grandinių tankis yra mažesnis, kadangi šoninės grandinės turi daugiau erdvės judėti. Šepetinių kopolimerų konformaciją iš pusiau lankstaus cilindro į standų galima keisti, didinant šoninių grandinių ilgį [221, 222].

Viena iš unikalių šepetinių kopolimerų savybių – pusiau lanksčią grandinę turintys šepetiniai kopolimerai gali susisukti į spiralę, nors šoninės grandinės yra ištemptos. Tirpale šepetinių kopolimerų grandinių ilgį ir lankstumą galima keisti, keičiant aplinkos parametrus: temperatūrą, tirpiklio giminingumą, pH ar joninę jėgą, išorinius veiksnius, tokius kaip slėgis, šviesa ir elektromagnetinis laukas. Pvz., šildant šepetinio kopolimero, kurio šoninės grandinės sudarytos iš poli(*N*-izopropilakrilamidas) (pNIPAM), tirpalą nuo 20 iki 32 °C, makromolekulės sukimo spindulys  $R_g$ , sumažėjo nuo 61 nm iki 25 nm. Įdomu tai, kad tokioje temperatūroje pNIPAM grandys yra hidrofobiškos, tačiau makromolekulės tik susisuko ir liko tirpale, bet neagregavo [223]. Panašus šepetinių kopolimerų konformacinis virsmas stebimas jiems adsorbavusis ant paviršių. Šonines pBA grandines turintį šepetinį kopolimerą adsorbavus ant paviršiaus, jo konformacija, mažinant paviršiaus energiją, iš cilindrinės greitai pasikeitė į susukto gniužulo [224].

Blokinių šepetinių kopolimerų, kurių vienas blokas yra linijinis, o kitas – šepetinis, savybes lemia blokų cheminė prigimtis. Neseniai buvo atrasta, kad tokie kopolimerai sudaro savitvarkes sistemas, kurių mikrofazės yra didesnės nei 100 nm, o morfologija priklauso nuo blokų tūrio dalies ir yra identiška diblokinių kopolimerų morfologijai [225, 226]. Tokio dydžio mikrofazės iš linijinių blokinių kopolimerų susidaro retai, nes didelės molekulinės masės linijinių kopolimerų mikrofazių atsiskyrimui reikia daug laiko. Tokios pačios molekulinės masės šepetinių blokinių kopolimerų mikrofazės atsiskiria daug greičiau [225, 226]. Didelio tankio šepetiniai kopolimerai tirpale gali sudaryti mices, kurių kritinė micelių susidarymo koncentracija ženkliai mažesnė, negu linijinių blokinių kopolimerų. Tiriant šepetinio blokinių kopolimero pSt-*b*-(pSt-*skiep*-pAR) agregacines savybes vandenyje, nustatyta, kad micelių  $R_h$  yra apie 45 nm, o agregacijos skaičius yra apie 4–5 kopolimerinės grandinės. Tačiau tokios pačios molekulinės masės linijiniai blokiniai kopolimerai pSt-*b*-pAR sudarė daug didesnius ( $R_h$  virš 300 nm) agregatus [227].

Iki šiol susintetinti ir ištirti tik kelių tipų blokiniai šepetiniai kopolimerai, kurių šoninės grandinės turi neigiamą krūvį [107, 138, 227 –



229]. Tyrėjai [229] nagrinėjo pH ir temperatūrai jautraus kopolimero pNIPAM<sub>38</sub>-*b*-(pGMA<sub>48</sub>-*skiep*-pLGA<sub>9</sub>) agregacinės savybės ir nustatė, kad L-glutamato rūgšties (LGA) bloko agregacinės savybės priklauso nuo pH, o NIPAM bloko – nuo temperatūros. Šarminiame tirpale esantys kopolimerai agregavosi pasiekus pNIPAM fazių atsiskyrimo temperatūrą ir sudarė didesnes mices, negu rūgštinėje terpėje kambario temperatūroje. Tai aiškinama sterinių šoninių grandinių efektu: šarminėje terpėje šoninės grandinės yra jonizuotos ir ištemptos, todėl pNIPAM blokams yra sunkiau agreguoti ir sudaryti kompaktiškas mices. Tiriant anijoninius šepetinius kopolimerus, nustatyta [230], kad jų jonizacinės savybės yra silpnės nei linijinių analogų, kadangi jonizaciją slopina didelis karboksigrupių tankis makromolekulėse. DLS tyrimai parodė, kad, didinant tirpalo pH nuo 4,6 iki 6,5, makromolekulių hidrodinaminis spindulys  $R_h$  didėja, nes neigiamą krūvį turinčios šoninės grandinės ištempiamos; pH didinant šarminėje terpėje,  $R_h$  lieka pastovus iki pH 11. Jonikaitė – Švėgzdienė su bendraautorais [138] tyrė blokinius šepetinius kopolimerus, kuriuose šoninės pAR grandinės turintys šepetiniai blokai yra atskirti linijiniais pSt blokais. DLS ir TEM tyrimais nustatyta, kad dioksano – vandens tirpaluose šepetiniai blokiniai kopolimerai sudaro didelius agregatus. Didžiausi agregatai būdingi triblokiniams kopolimerams, kurių hidrofobinis blokas yra tarp dviejų šepetinių blokų. Šepetinis blokas, kuris yra tarp dviejų hidrofobinių blokų, sudarė netaisyklingos žiedlapio formos agregatus. Didesnių matmenų miceliniai agregatai susidarė tada, kai šepetinių kopolimerų šoninės grandinės buvo trumpos.

### Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Didelį susidomėjimą blokiniams kopolimerams lemia unikalios jų savybės, kurios priklauso nuo įvairių aplinkos parametrų (temperatūros, pH, tirpiklio, joninės jėgos ir kt.). Tikimasi, kad blokiniai kopolimerai ras platų pritaikymą pažangiausių technologijose, tokiose kaip nanotechnologija ir biomedicina.

Publikuota nemažai darbų, kai, taikant grįžtamosios deaktyvacijos radikalinę polimerizaciją (GDRP) ar derinant ją su prijungimo reakcijomis, buvo susintetinti tikslios molekulinės masės, mažo dispersiškumo ir norimų savybių linijiniai blokiniai, šepetiniai, žvaigždiniai ir kt. sudėtingos struktūros kopolimerai. Blokinių kopolimerų, turinčių daugiau nei tris blokus, sintezės sudėtingos, reikalaujančios daugkartinio išskyrimo ir gryninimo procedūrų, dėl ko nukenčia galinių grupių funkcionalumas ir polimerizacijos kontrolė. Siekiant sumažinti šalutinių reakcijų kiekį, sudėtingos struktūros blokinių kopolimerų sintezei pradėtas taikyti perspektyvus „vieno indo“ polimerizacijos metodas. Taikant šį metodą, polimerizacija vykdoma greičiau ir išvengiama gryninimo metu galinių vykty pašalinių reakcijų bei aktyvių galinių grupių inaktyvavimo Pavyko susintetinti multiblokinius kopolimerus, kuriuose yra daugiau negu 20 blokų,

tačiau jie trumpi,  $PL < 10$ , o kai kuriais atvejais yra tik 1 – 4. Be to, į multiblokinio kopolimero grandinę paprastai jungiami akrilatų blokai, kadangi akrilatų polimerizacija vyksta greičiau, todėl lengviau pasiekti labai gilią monomerų konversiją. Metakrilatų polimerizacija ženkliai lėtesnė, todėl būtina kruopščiau parinkti polimerizacijos sąlygas (tirpiklį, GPA, GPA ir iniciatoriaus santykį, temperatūrą ir kt.). Taigi, multiblokinių kopolimerų, kurių blokai sudaryti iš metakrilatų grandžių ir yra ilgi ( $PL > 50$ , pageidautina, kad  $PL$  būtų 100), sintezės problemos nėra pilnai išspręstos, tam būtinos detalios studijos.

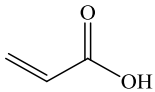
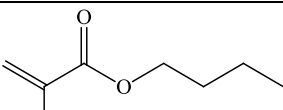
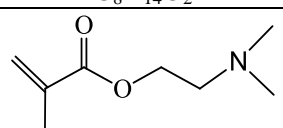
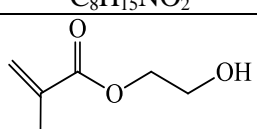
Anijoninius šepetinius kopolimerus galima susintetinti RAFT metodu, taikant bet kurią skiepijimo strategiją. Didžiausias šoninių grandinių tankis pasiekiamas, taikant *skiepijimo į* metodą, prie pagrindinės polimerinės grandinės prijungiant GPA per Z – grupę arba R – grupę. Neretu atveju, atliekant GPA prijungimą prie pagrindinės polimerinės grandinės, vyksta šalutinės tinklinimo reakcijos, susintetinami netirpūs multiGPA. Šepetinių kopolimerų sintezė tiek *skiepijimo į*, tiek *perdavos į* metodais komplikuoja: taikant *skiepijimo į* metodą, tarp šalia augančių šoninių polimerinių grandinių vyksta šalutinės radikalinės reakcijos. Taikant *perdavos į* metodą, susintetintos šoninės polimerinės grandinės dėl TTK grupių nėra stabilios ir gali lengvai atskilti nuo pagrindinės grandinės. Tačiau visumoje publikacijų apie anijoninių šepetinių kopolimerų sintezę nėra daug, todėl, norint parinkti tikslios struktūros šepetinių kopolimerų sintezės sąlygas, reikalingi detalūs tyrimai.

Tikslią struktūrą turinčių blokinių ir šepetinių blokinių kopolimerų sintezė labai svarbi, nuo to priklauso unikalios kopolimerų savybės ir jų elgesys tirpale. Publikuotuose darbuose nagrinėjama diblokinių ir triblokinių kopolimerų, kurių vienas blokas turi jonogeninių grupių, agregacija tirpaluose, keičiant temperatūrą, pH ar joninę jėgą. Deja, didesni blokų skaičių turinčių blokinių kopolimerų bei šepetinių blokinių kopolimerų agregacija ir jos priklausomybė nuo galinių blokų padėties nėra ištirta.

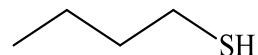
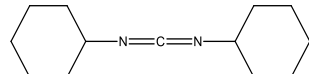
## 2 DARBO METODIKOS

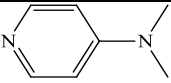
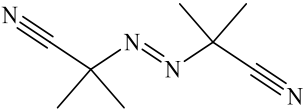
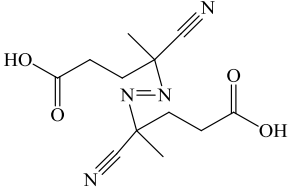
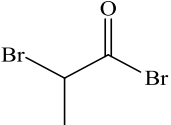
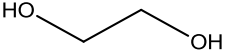
### 2.1 Naudotos medžiagos ir reagentai

#### 2.1.1 Monomerai

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
Propeno rūgštis, <b>Akriilo rūgštis (AR)</b> <i>Fluka, 99 %</i>	M 72,1 T <sub>vir.</sub> 139 °C d <sup>20</sup> 1,051 g/ml	 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<b>Butilmetakrilatas (BMA)</b> <i>Aldrich, 96 %</i>	M 142,2 T <sub>vir.</sub> 165 °C d <sup>20</sup> 0,890 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,423	 C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
<b>2-(dimetilamino)etilmetakrilatas (DMAEMA)</b> <i>Aldrich, 98 %</i>	M 157,2 T <sub>vir.</sub> 1827 °C d <sup>20</sup> 0,933 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,439	 C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>
2-hidroksietil 2-metilpropenoatas <b>2-hidroksietilmetakrilatas (HEMA)</b> <i>Aldrich, 96 %</i>	M 130,1 T <sub>vir.</sub> 213 °C d <sup>20</sup> 1,073 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,453	 C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>

#### 2.1.2 Medžiagos, naudotos GPA sintetinti, polimerams modifikuoti ir RAFT polimerizacijai

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
<b>Anglies disulfidas</b> <i>Riedel-de-Haën, 99,8 %</i>	M 76,1 T <sub>vir.</sub> 46 °C d <sup>20</sup> 1,260 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,627	CS <sub>2</sub>
<b>1-butantiolis</b> <i>Aldrich, 99 %</i>	M 90,1 T <sub>vir.</sub> 98 °C d <sup>20</sup> 0,84 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,443	 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S
<i>N,N'</i> -metandiilidencikloheksan-aminas, <b>Dicikloheksilkarbodiimidis (DCC)</b> <i>Sigma – Aldrich, 99 %</i>	M 206,3 T <sub>lyd.</sub> 35 °C	 C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
<b>4-(dimetilamino)piridinas (DMAP)</b> Aldrich, $\geq 99$ %	M 122,2 $T_{\text{lyd.}}$ 113 °C	 $C_7H_{10}N_2$
<b>Jodas</b> Reachim	M 253,8	$I_2$
<b>Natrio hidridas</b> Aldrich, 60 % suspensija alyvoje	M 24,0 $d^{20}$ 1,396 g/ml	NaH
<b>2,2'-(1,2-diazendil)bis(2-metilpropanitrilas), 2,2'-azobis(izobutironitrilas) (AIBN)</b> Reachim, dukart perkristalintas iš MeOH	M 164,2 $T_{\text{lyd.}}$ 103 °C	 $C_8H_{12}N_4$
<b>4,4'-[(E)-1,2-diazendil]bis(4-cianpentano rūgštis), 4,4'-azobis-4-cianpentano rūgštis (ACVR)</b> Fluka, 98 %	M 280,1 $T_{\text{lyd.}}$ 110–120 °C	 $C_{12}H_{16}N_4O_4$
<b>2-bromopropanoilbromidas (BPB)</b> Fluka, $\geq 97$ %	M 215,0 $d^{20}$ 2,60 g/ml $n_D^{20}$ 1,518	 $C_3H_4Br_2O$
<b>1,2-etandiolis, etilenglikolis,</b> Eurochemicals, 99 %	M 62,1 $T_{\text{vir.}}$ 1956 °C $d^{20}$ 1,11 g/ml $n_D^{20}$ 1,438	 $C_2H_6O_2$

## 2.1.3 Tirpikliai

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
<b>Dichlormetanas (DCM)</b> Aldrich, $\geq 99,9$ %	M 84,9 $T_{\text{vir.}}$ 40 °C $d^{20}$ 1,330 g/ml $n_D^{20}$ 1,424	$CH_2Cl_2$
Trichlormetanas, <b>Chloroformas,</b> Aldrich, 99 %	M 119,4 $T_{\text{vir.}}$ 61–62 °C $d^{20}$ 1,477 g/ml $n_D^{20}$ 1,446	$CHCl_3$

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
<b>Etilacetatas (EtAc)</b> <i>Chempur, 99,5 %</i>	M 88,1 T <sub>vir.</sub> 74–75 °C d <sup>20</sup> 0,899 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,373	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
<b>1,4–dioksanas (DO)</b> <i>Reachim, 12 val. virintas su metaliniu Na ir distiliuotas</i>	M 88,1 T <sub>vir.</sub> 101 °C d <sup>20</sup> 1,033 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,422	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Etoksietanas, <b>Dieteris (Et<sub>2</sub>O)</b> <i>Chempur, 99,5 %</i>	M 74,1 T <sub>vir.</sub> 34,6 °C d <sup>20</sup> 0,715 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,353	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
<b>n–Butanolis</b> <i>Aldrich, 99,5 %</i>	M 74,1 T <sub>vir.</sub> 116 °C d <sup>20</sup> 0,81 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,399	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
<b>Etanolis</b> <i>Riedel – de – Haën, 99,8 %</i>	M 46,1 T <sub>vir.</sub> 78 °C d <sup>20</sup> 0,789 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,360	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
<b>2–propanolis (i-PrOH)</b> <i>Reachim</i>	M 60,1 T <sub>vir.</sub> 82,6 °C d <sup>20</sup> 0,786 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,378	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O
<b>N,N–dimetilformamidas (DMF)</b> <i>Aldrich, 99,8 %, džiovinas su CaH<sub>2</sub>, distiliuotas vakuume</i>	M 73,1 T <sub>vir.</sub> 153 °C d <sup>20</sup> 0,948 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,430	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO
<b>Heksanas (Hex)</b> <i>Chempur, 99 %</i>	M 86,2 T <sub>vir.</sub> 68 °C d <sup>20</sup> 0,650 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,375	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
Metilsulfinilmetanas, <b>Dimetilsulfoksidas (DMSO)</b> <i>Reachim, 100 %</i>	M 78,1 T <sub>vir.</sub> 189 °C d <sup>20</sup> 1,100 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,479	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO
<b>N–metil–2–pirolidonas (NMP)</b> <i>Sigma, 99,5 %</i>	M 99,1 T <sub>vir.</sub> 203 °C d <sup>20</sup> 1,028 g/ml n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,373	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO

## 2.1.4 Pagalbinės medžiagos

Medžiagos pavadinimas	Savybės	Formulė
<b>A4 molekuliniai sietai</b> <i>AppliChem</i>	0,4 nm	ceolitas
Etano rūgštis, <b>acto rūgštis</b> <i>Aldrich</i>	M 60,1 $T_{vir.}$ 117°C $d^{20}$ 1,049 g/ml $n_D^{20}$ 1,371	$C_2H_4O_2$
<b>Fosforo rūgštis</b> <i>Reachim, 70 %</i>	M 98,0	$H_3PO_4$
Vandenilio chloridas, <b>druskos rūgštis</b> <i>POCh, 37 %</i>	M 36,5 $d^{20}$ 1,18 g/ml	HCl
<b>Kalcio hidridas</b> <i>Acros organics, 93 %</i>	M 42,1 $T_{lvd.}$ 190 °C	$CaH_2$
<b>Magnio sulfato heptahidratas</b> <i>Merck, 99 %</i> , iškaitintas vakuume 100 °C temperatūroje	M 246,5	$MgSO_4$
<b>Natrio hidrokarbonatas</b> <i>Reachim</i>	M 84,0	$NaHCO_3$
<b>Natrio hidroksidas</b> <i>Reachim, 99 %</i>	M 40,0	NaOH
<b>Natrio nitratas</b> <i>Roth, ≥99 %</i>	M 85,0	$NaNO_3$
<b>Natrio tiosulfato pentahidratas</b> <i>Reachim</i>	M 248,2	$Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$
<b>Natris</b> <i>Merck, ≥99 %</i> , parafine	M 23,0	Na
<b>Vanduo</b>	M 18,0 $\kappa - 0,06 \mu S/cm$	$H_2O$

## 2.2 Sintezių metodikos

### 2.2.1 Natrio butilkarbontrioato sintezė

Į maišomą ir šaldomą dietileterį (50 ml) iš lėto subertas natrio hidridas (60 % suspensija mineralinėje alyvoje, 3,68 g, 41,0 mmol). Į reakcijos mišinį lėtai sulašintas 1 – butantolis (2,21 g, 55,0 mmol). Po 15 min. į reakcijos mišinį sulašintas anglies disulfidas (4,07 g, 54,0 mmol). Reakcija vykdyta 2 val. Perteklinis NaH nufiltruotas, gautas tirpalas sukcentruotas, pr išsodintas, tirpalą pilant į heksaną. Produktas džiovintas vakuume 35 °C temperatūroje 24 val. Gauti birūs, ryškiai geltoni milteliai (išeiga 85 %).

$^1\text{H}$  BMR ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ , m.d.: 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,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ).

### 2.2.2 RAFT GPA 4-(((n-butiltio)karbontioil)tio)-4-cianpentano rūgštis (GPA1) sintezė

Į 100 cm<sup>3</sup> apvaliadugnę kolbą supiltas dietileteris ir iš lėto subertas natrio hidridas (60 % dispersija mineralinėje alyvoje, 2,91g, 72,8 mmol). Į atvėsintą ledo vonioje reakcijos mišinį lėtai sulašintas butantolis (5,76 g, 64,0 mmol). Po 30 minučių į reakcijos mišinį sulašintas anglies disulfidas (7,06 g, 92,9 mmol), tirpalas tapo ryškiai geltonu; reakcija vykdyta dvi valandas. Iškritusios natrio butiltritiokarbonato nuosėdos nufiltruotos, suspenduotos dietilo eteryje, ir į suspensiją lėtai subertas jodas (11,94 g, 47,0 mmol). Reakcija vykdyta 1 valandą kambario temperatūroje, iškritusios nuosėdos nufiltruotos. Organinis sluoksnis plautas natrio tiosulfato 0,5 M tirpalu (5 x 100 ml), po to dejonizuotu vandeniu (5 x 100 ml). Po ekstrakcijos organinis sluoksnis džiovintas magnio sulfatu. Magnio sulfatas atskirtas filtruojant, dietilo eteris nugarintas. Gauta raudona aliejaus pavidalo medžiaga ištirpinta etilacetate ir į mišinį įberta 4,4'-azodi-(4-cianpentano rūgštis). Reakcija vykdyta 12 val. švelniai verdančiame tirpale argono atmosferoje. Po reakcijos tirpiklis nugarintas. Gautas produktas praleistas per silikagelio kolonėlę naudojant eliuentą heksanas/etilacetatas (tūrinis santykis 3/2). Išskirtas GPA1 yra oranžinis klampus skystis (išeiga 47,8 %).

$^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , m.d.: 00,87 (t, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ), 1,38 (sekst, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1,58, 3,34 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ ), 1,88 (s, 3H,  $-\text{S}-\text{C}-\text{CH}_3-$ ), 2,41–2,74 (t, 2H,  $-\text{CCH}_2\text{CH}_2-$ ), 2,54 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ).

### 2.2.3 Etan-1,2-diil-bis(4-(((n-butiltio)karbontioil)tio)-4-cianpentanoato) (GPA2) sintezė

Apvaliadugnėje 100 cm<sup>3</sup> talpos kolboje etilenglikolis (0,22 g, 3,48 mmol) ir GPA1 (2,25 g, 7,7 mmol) ištirpinti metileno chloride (30 cm<sup>3</sup>). Paskui į mišinį, atšaldytą ledo vonioje, iš lėto sulašintas

dicikloheksilkarbodiimido (DCC) (1,60 g, 7,75 mmol) ir 4-(dimetilamino)piridino (DMAP) (0,095 g, 0,775 mmol) metileno chloride tirpalas; po 10 minučių iškrita baltos nuosėdos. Reakcija vykdyta 12 val. kambario temperatūroje. Nuosėdos nufiltruotos, metileno chloridas nugarintas sumažintame slėgyje; gautas produktas grynintas leidžiant per silikagelio kolonėlę, naudojant eliuentą heksanas/etilacetatas (tūrinis santykis 3/2). Išskirtas GPA2 yra oranžinis klampus skystis (išeiga 92,5 %).

$^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , m.d.: 0,87 (t, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ), 1,38 (seks, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1,58, 3,34 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ ), 1,88 (s, 3H,  $-\text{S}-\text{C}-\text{CH}_3-$ ), 2,41 (t, 2H,  $-\text{CCH}_2\text{CH}_2-$ ), 2,54 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) 4,32 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$ ).

#### 2.2.4 2-(((n-Butilio)karbontioil)tio)-propano rūgštis (GPA3) sintezė

Į maišomą 1-butantiolio (3,57  $\text{cm}^3$ , 33 mmol) ir vandens (5  $\text{cm}^3$ ) mišinį lėtai sulašinta 2,7  $\text{cm}^3$  50 % NaOH tirpalo, 1,7  $\text{cm}^3$  acetono (23 mmol) ir maišyta apie 30 min. Po to reakcijos mišinys atvėsintas ledo vonioje iki 0 °C temperatūros ir į jį lėtai sulašintas  $\text{CS}_2$  (2,26  $\text{cm}^3$ , 37 mmol). Tirpalas maišytas dar 30 min. ir tuomet lėtai sulašinta 2 – bromopropano rūgštis (3,08  $\text{cm}^3$ , 34 mmol) stebint, kad mišinio temperatūra nepakiltų aukščiau 10–15 °C. Po to 10–15 °C temperatūroje lėtai supilta 2,7  $\text{cm}^3$  50 % vandeninio NaOH tirpalo. Pasibaigus egzoterminei reakcijai, į tirpalą įpilta 5  $\text{cm}^3$  vandens ir reakcijos mišinys maišytas 24 val. kambario temperatūroje. Reakcijai pasibaigus, įpilta 8,3  $\text{cm}^3$  vandens ir reakcijos mišinys ledo vonioje atvėsintas iki žemesnės nei 10 °C temperatūros bei parūgštintas 10 M HCl tirpalu iki pH 2–3. Atskirtas organinis sluoksnis maišytas 0 °C temperatūroje, kol sustingo. Medžiaga džiovinta vakuume, perkristalizuota iš heksano ir acetono mišinio ir vėl džiovinta vakuume. Gauti birūs, ryškiai geltoni milteliai (išeiga 66,5 %).

$^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , m.d.: 0,87 (t, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ), 1,38 (seks, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1,58 (pent, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ ), 3,34 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ ), 1,62 (d, 3H,  $-\text{SCHCH}_3$ ), 4,80 (kvadr. 1H,  $-\text{SCH}-$ ).

#### 2.2.5 Polimerų sintezė ir modifikavimas

##### 2.2.5.1 Blokinių kopolimerų pHEMA-*b*-pBMA ir pHEMA-*b*-pDMAEMA sintezė „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu

Reakcijos vykdytos 25 ml talpos apvaliadugnėse kolbutėse. Pirmiausia į jas supiltas reikalingas monomeras (HEMA, DMAEMA arba BMA) ir monofunkcinis arba difunkcinis GPA, po to supiltas iniciatorius AIBN ir pasirinktas tirpiklis. Reakcijos mišinys 30 min veiktas ultragarsu, prapučiant Ar dujomis. Kolbutės sandariai uždarytos ir įstatytos į 65 °C temperatūros termostatą. Monomerams susipolimerizavus, polimerizacijos mišinys būdavo papildomas reikalingu monomeru (HEMA, DMAEMA arba



BMA) ir pasirinktu tirpikliu, kuriame ištirpintas iniciatorius AIBN. Monomeras ir iniciatoriaus tirpalas 30 min veikti ultragarsu, kartu prapučiant Ar dujomis, ir sušvirkšti į polimerizacijos tirpalą. Polimerizacija dažniausiai buvo vykdoma 65 °C temperatūros termostate. Monomerams susipolimerizavus, polimerizacijos mišinio papildymas kartojamas, kol susintetinamas kopolimeras, turintis norimą blokų kiekį. Naudotos medžiagos, jų santykiai ir reakcijos sąlygos nurodytos 3.3–3.6 lentelėse. Kopolimerai išsodinti, reakcijos mišinį pilant į Et<sub>2</sub>O ir heksano mišinį. Kopolimeras atskiriamas dekantuojant ir džiovinamas vakuuminėje krosnyje 24 val. 30 °C temperatūroje. Gelsvi kieti polimerai laikomai sandariai uždarytame inde.

**pHEMA:** <sup>1</sup>H BMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ, m. d.: 0,9 (t, 3H, CH<sub>3</sub>CH-), 1,76 – 1,99 (2H, -CH<sub>2</sub>-CH(COO-)), 2,44 (t, H, -CH<sub>2</sub>-CH(COO-)), 3,75 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-OH), 4,1 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH).

**pDMAEMA:** <sup>1</sup>H BMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ, m. d.: 0,8 – 1,0 (d, 3H, CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-), 1,63 – 2,0 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)COO-), 3,75 (2H, -CH<sub>2</sub>-OH), 2,63 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,17 (s, 6H, -CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3,99 (s, 2H, -C(O)O-CH<sub>2</sub>-).

**pBMA:** <sup>1</sup>H BMR (CDCl<sub>3</sub>) δ, m. d.: 0,9 (t, 3H, CH<sub>3</sub>CH-), 0,93 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,40 (2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,60 (2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3,94 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-).

#### 2.2.5.2 Statistinių HEMA ir BMA kopolimerų sintezė

Reakcijos vykdytos 25 ml talpos apvaliadugnėse kolbutėse. Pirmiausia į jas supiltas HEMA/BMA monomerų mišinys (moliniu santykiu 1/1) ir difunkcinis GPA2, po to supiltas iniciatorius AIBN ir tirpiklis NMP. Reakcijos mišinys 30 min veiktas ultragarsu, kartu prapučiant Ar dujomis. Kolbutės sandariai uždarytos ir įstatytos į 65 °C temperatūros termostatą. Polimerizacija vykdyta 24 val. 65 °C temperatūroje. Polimeras išsodintas į heksano/dietileterio mišinį (tūrinis santykis 5/1). Polimeras džiovinamas vakuume 24 val. 35 °C temperatūroje. Naudoti medžiagų santykiai ir reakcijos sąlygos nurodytos 3.5 lentelėje.

#### 2.2.6 Multiblokinių kopolimerų pHEMA hidroksigrupių pakeitimas bromą turinčiomis grupėmis (pHEMA – Br sintezė)

100 cm<sup>3</sup> apvaliadugnėje kolbutėje multiblokinis kopolimeras pHEMA-*b*-pBMA-*b*-pHEMA-*b*-pBMA-*b*-pHEMA (2,35 g, 71,0 mmol) ištirpintas sausame piridine (45 ml). Į atšaldytą reakcijos mišinį iš lėto sulašintas brompropionilbromidas (4,317 g, 20,0 mmol). Reakcija vykdyta kambario temperatūroje 24 valandas. Iškritusios nuosėdos nufiltruotos, į atskirtą filtratą įpilta MeOH; modifikuotas polimeras išsėdo. Gautasis polimeras du kartus persodintas iš acetono į metanolį ir 24 val. džiovinatas

vakuume 30 °C temperatūroje. Geltonas kietas polimeras laikomas sandariai uždarytame inde.

$^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , m. d.: 1,80 – 2,00 (2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ ), 1,85 (H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ ), 2,24 (3H,  $\text{Br}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ ) 4,30 – 4,40 (4H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), 4,48 (H,  $\text{Br}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ ). pBMA ppm: 0,93 (3H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1,40 (2H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1,60 (2H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 3,94 (2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ).

### 2.2.7 Bromintų multiblokinių kopolimerų modifikavimas, įvedant tritiokarbonatines (TTK) grupes

Į 100  $\text{cm}^3$  talpos apvaliadugnę kolbutę ledo vonioje subertas bromintas pentablokinis kopolimeras (3,76 g, 8,0 mmol) ir supiltas DMF (60 ml); polimerui ištirpus ir tirpalui atvėsus iki 10 °C, lėtai supiltas natrio butilkarbontrioatas (2,159, 12,0 mmol). Reakcijos mišinys maišytas 4 val. 10 °C, tada – 10 val. kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys nufiltruotas ir polimeras išsodintas, filtratą pilant į MeOH. Polimeras ištirpintas DCM ir praplautas dejonizuotu vandeniu (5 x 150 ml), tirpalas džiovintas  $\text{MgSO}_4$ . Polimero tirpalas sukonzentruojamas ir polimeras išsodintas, tirpalą pilant į MeOH, atskiriamas dekantuojant ir džiovinamas vakuuminėje džiovykloje 24 val. kambario temperatūroje. Rausvas polimeras laikomas sandariai uždarytame inde (išeiga 90 %).

$^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , m. d.: 0,86 (s, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$  pagrindinės grandinės), 0,94 (t, 3H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1,3 – 1,4 (m, 2H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1,5 – 1,7 (m, 2H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1,65 (d, 3H,  $-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ ), 1,7 – 2,0 (2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$  pagrindinės grandinės), 4,22 (2H,  $-\text{COO}-\text{CH}_2-$ ), 4,34 (k, 1H,  $-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ ).

### 2.2.8 Multiblokinių kopolimerų pHEMA hidroksigrupių pakeitimas įvedant GPA fragmentą

Apvaliadugnėje 100  $\text{cm}^3$  talpos kolbutėje statistinis pentablokinis kopolimeras (4,5 g, 0,13 mmol) ir GPA1 (3,12 g, 10,7 mmol) ištirpinti DCM (30  $\text{cm}^3$ ). Paskui į mišinį, atšaldytą iki – 4 °C, lėtai sulašintas DCC (2,214 g, 10,75 mmol) ir DMAP (0,0393 g, 0,32 mmol) tirpalas DCM. Po 10 min. iškrito baltos nuosėdos. Reakcija vykdyta 2 val. kambario temperatūroje. Nuosėdos nufiltruojamos, polimero tirpalas sukonzentruojamas, polimeras išsodinamas, tirpalą pilant į MeOH, atskiriamas dekantuojant ir džiovinamas vakuuminėje džiovykloje 24 val. kambario temperatūroje. Rausvas polimeras laikomas sandariai uždarytame inde (išeiga 90 %).

$^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ ) m. d.: 0,86 (s, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$  pagrindinės grandinės), 0,94 (t, 3H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1,3 – 1,4 (m, 2H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1,5 – 1,7 (m, 2H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1,65 (s, 3H,  $-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CN}-$ ), 1,7 – 1,8 (2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$  pagrindinės grandinės), 2,45 – 2,55 (2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CN}-$ ), 2,65 (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CN}-$ ), 3,4 (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ ).

## 2.2.9 Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų sintezė *skiepijimo* nuo metodu

Į 25 cm<sup>3</sup> talpos kolbutę supilamas monomeras akrilo rūgštis, iniciatorius ACVR bei atitinkamas kiekis GPA fragmentais modifikuoto pentablokinio kopolimero, ištirpinto dioksane arba DMF. Reakcijos mišinys 30 min veiktas ultragarsu, kartu prapučiant Ar dujomis. Kolbutės sandariai uždarytos ir polimerizacija vykdyta 65 °C temperatūroje. Polimeras išsodintas, reakcijos mišinį pilant į Et<sub>2</sub>O. Polimeras atskiriamas dekantuojant ir džiovinamas vakuuminėje džiovykloje 24 val. 30 °C temperatūroje. Geltonas kietas polimeras laikomas sandariai uždarytame inde.

<sup>1</sup>H BMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ, m. d.: 0,9 (3H, m, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,4 (2H, t, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,6 (2H, t, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,6 (2H, -SCH(COOH)CH<sub>2</sub>-), 2,1-2,4 (1H, -SCH(COOH)CH<sub>2</sub>-).

## 2.3 Polimerų tyrimas

### 2.3.1 Polimerų tyrimas MSC metodu

Polimerų vidutinė molekulinė masė (M<sub>n</sub> ir M<sub>w</sub>) ir dispersiškumo rodiklis (Đ) nustatyti molekulinų sietų chromatografijos (MSC) metodu. Naudotas *Viscotek TDAmx* aparatas su trijų jutiklių sistema *TDA305*. Jutikliai: šviesos sklaidos (LS, matuota 3 mW 670 nm diodo lazeriu 90° ir 7° kampais), lūžio rodiklio (RI), klampos (DP) ir UV (bangos ilgis 310 nm). Naudotos kolonėlės: *Viscotek A6000M*, 300 x 8,0 mm, mišrių akučių. Hidrofilinių multiblokinių kopolimerų pHEMA-*b*-pDMAEMA-*b*-pHEMA-*b*-DMAEMA-*b*-pHEMA mėginiai tirti judrioje fazėje, kurią sudaro 0,3 M NaNO<sub>3</sub> tirpalas MeOH ir H<sub>2</sub>O mišinyje (tūrinis santykis 3/1). Amfifilinių multiblokinių kopolimerų pHEMA-*b*-pBMA-*b*-pHEMA-*b*-pBMA-*b*-pHEMA mėginiai analizuoti, naudojant *Visco – Gel I Series I – MBMMW – 3078* kolonėlę, judri fazė – 0,1 M LiCl tirpalas DMF. Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų (pHEMA-*s*-pAR)-*b*-pBMA-*b*-(pHEMA-*s*-pAR)-*b*-pBMA-*b*-(pHEMA-*s*-pAR) mėginiai ruošti DMF, kuriame ištirpinta 0,2 M LiCl ir 0,1 M CF<sub>3</sub>COOH. Naudota *TSKgel GMHHR – M* kolonėlė. Judrios fazės tekėjimo greitis – 0,5 ml/min, temperatūra – 35 °C. Prieš matavimus mėginiai filtruoti per 0,2 μm akučių skersmens filtrą. MSC duomenys sukaupti ir apdoroti *OmniSEC 4.6.2* kompiuterine programa. Iš gautų duomenų įvertinti tirtų polimerų rodikliai M<sub>n</sub>, M<sub>w</sub>, Đ ir R<sub>h</sub>.

### 2.3.2 Polimerų tyrimas spektroskopiniais metodais

FT – IR spektrai užrašyti *Perkin Elmer Frontier* aparatu, naudojant ATR įrangą. Mėginių spektrai užrašyti 650–4000 cm<sup>-1</sup> srityje. Polimerų

spektrai gauti, naudojant 18 skenavimų. Gauti spektrai apdoroti kompiuterine programa *Perkin Elmer Spectrum v. 10*.

Polimerų mėginiai BMR spektroskopijos tyrimams tirpinti deuterintuose tirpikliuose (DMSO- $d_6$ , D<sub>2</sub>O ir CDCl<sub>3</sub>). BMR spektrai užrašyti *Brucker 400 Ascend<sup>TM</sup>* branduolių magnetinio rezonanso spektrometru (400 MHz), vidiniu standartu naudojant likutinius DMSO- $d_6$ , D<sub>2</sub>O ir CDCl<sub>3</sub> tirpiklių signalus. Signalų cheminiai poslinkiai pateikti  $\delta$  (TMS) skalėje milijoninėmis dalimis (m. d.). Duomenys apdoroti *MestReNova* kompiuterine programa.

### 2.3.3 Polimerų tyrimas DLS metodu ir zeta potencialo nustatymas

Dinaminės šviesos sklaidos (DLS) matavimai atlikti naudojant *Malvern Instruments Zetasizer Nano ZS* prietaisą su 4 mW HeNe lazeriu (bangos ilgis 633 nm), elektriniu termostatu, automatiniu titratoriumi ir pH – metru. Išsklaidytos šviesos intensyvumo matavimai atlikti 25 °C temperatūroje 173° kampu. Dalelių hidrodinaminis spindulys nustatytas iš koreliacinės kreivės, naudojant 7.03 *Malvern Zetasizer* kompiuterinę programą.

Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų 0,04 % koncentracijos mėginiai dejonizuotame vandenyje buvo titruojami vandeniniais 0,1 M HCl ir 0,2 M NaOH tirpalais. DLS matavimai, esant tam tikram mėginio tirpalo pH atlikti nusistovėjus pusiausvyrai. Prieš matavimus mėginiai buvo filtruojami per 0,2  $\mu$ m akučių dydžio filtrą.

Amfifilinių multiblokinių kopolimerų 0,1 % koncentracijos mėginiai dejonizuotame vandenyje prieš matavimus buvo filtruojami per 0,25  $\mu$ m akučių dydžio filtrą. Šviesos sklaida mėginių tirpaluose buvo matuojama temperatūros intervale nuo 4 °C iki 70 °C, ją keliant kas 1 °C. Pakėlus temperatūrą, prieš kiekvieną matavimą tirpalas buvo 10 min. termostatuojamas izoterminėmis sąlygomis. Visi eksperimentai buvo atliekami mažiausiai 2 kartus.

Zeta potencialo ( $\zeta$ ) matavimai buvo atlikti naudojant *Malvern Instruments Zetasizer Nano ZS* prietaisą. Mėginiai buvo ruošiami ir jų temperatūra keičiama, naudojant aukščiau aprašytą procedūrą. Zeta potencialas apskaičiuotas pagal Henry lygtį iš elektroforezinio mobilumo ( $\mu$ ).

### 2.3.4 Polimerų tyrimas skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodu

Amfifilinių multiblokinių kopolimerų morfologija buvo tirama skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodu, naudojant *Hitachi SU 70* SEM aparatą (mėginius užrašė ChF doktorantas Danas Sakalauskas). SEM nuotraukos gautos kambario temperatūroje, naudojant 5 kV įtampą. Multiblokiniai kopolimerai ištirpinti ypač gryname dejonizuotame vandenyje, paruošiant 1 mg/ml koncentracijos tirpalus. Kopolimerų tirpalai

buvo šildomi termostate iki 35 °C, 42 °C arba 55 °C temperatūros ir užlašinti ant iš anksto pašildytų iki 35 °C, 42 °C arba 55 °C temperatūros siliciu padengtų plokštelių, filtriniu popieriumi sugeriant tirpalo perteklių. Mėginiai buvo ruošiami termostato viduje ir džiovinami 35 °C, 42 °C arba 55 °C temperatūroje.

### 2.3.5 Polimerų tyrimas DSK metodu

Polimerų stiklėjimo temperatūra ( $T_s$ ) buvo nustatyta diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodu, naudojant *Perkin Elmer DSC 8500* aparatą. Azoto dujų srautas – 40 ml/min. Prieš terminę analizę blokinių kopolimerų mėginiai 24 val. džiovinti vakuuminėje krosnyje kambario temperatūroje. Mėginiai kaitinti nuo kambario temperatūros iki 120 °C temperatūros 10 °C/min greičiu, tuomet atšaldyti iki – 20 °C temperatūros 10 °C/min greičiu ir vėl kaitinti iki 120 °C temperatūros 10 °C/min greičiu. Stiklėjimo temperatūros nustatytos iš antrų kaitinimo kreivių. Mėginių masė ~4,5 mg. Mėginiams užrašyti naudotos Al indelius su dangteliais be skylių.

### 2.3.6 Polimerų dangų gavimas ir jų vandens kontaktinio kampo nustatymas

Polimerų dangos gautos, naudojant *Specialty coating systems Spincoater Model P6700 Series* prietaisą, sukimosi greitis 4500 aps./min. Ruošti 1 % amfifilinių multiblokinių kopolimerų tirpalai etanolyje,  $\text{CHCl}_3$  arba DMF. Polimero danga lieta ant mikroskopinių stikliukų (2,2 x 1,8 cm), kurie prieš tai plauti ultragarso vonelėje THF ir džiovinti 50 °C temperatūroje.

Vandens kontaktinio kampo (angl. *contact angle*) polimerinių dangų paviršiuje matavimai atlikti *KSV Instruments KSV Cam 200* prietaisu 25 °C temperatūroje. Ant dangos paviršiaus užlašinami 5–6 1,6–3,6  $\mu\text{l}$  tūrio vandens lašai, kurie po 10 s fotografuojami. Vidutinė vandens kontaktinio kampo vertė apskaičiuota iš 5 matavimų.

### 2.3.7 Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų potenciometrinis titravimas

Paruošti 2 mg/ml koncentracijos anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų 15 ml mėginiai dejonizuotame vandenyje arba 0,1 M NaCl tirpale. Geram tirpumui užtikrinti, tirpalai buvo šildomi 35 °C. Tirpalų pH vertės nustatytos *pH/ORP* – metru *HJ221*. Polimerų tirpalai titruoti vandeniniu 0,75 M HCl tirpalu iki pH 3,2, paskiau – 0,2 M NaOH tirpalu iki pH 12.

### 2.3.8 Monomerų konversijos sintetinant multiblokinius kopolimerus skaičiavimas

Monomerų HEMA, DMAEMA ir BMA konversija ( $q$ ) kiekvienoje multiblokinių kopolimerų sintezės stadijoje, o taip pat bendra šių monomerų konversija visų stadijų metu apskaičiuota iš  $^1\text{H}$  BMR spektrų. Bendra monomerų konversija ( $q$ , mol %) apskaičiuota naudojant formulę (2.1), likęs bendras nesureagavusių monomerų kiekis ( $q$ , mol %) – formulę (2.2), o likęs HEMA, BMA arba DMAEMA kiekis ( $p_{\text{HEMA}}$ ,  $p_{\text{BMA}}$  arba  $p_{\text{DMAEMA}}$ , mol %) – atitinkamai formules (2.3), (2.4) arba (2.5):

$$q = \frac{I_{3,9}}{I_{3,9}+I_{4,1}} \cdot 100 \% \quad (2.1),$$

$$p = 100 \% - q \quad (2.2),$$

$$p_{\text{BMA}} = \frac{I_{6,02}}{I_{6,07}+I_{6,02}} \cdot p \quad (2.3),$$

$$p_{\text{HEMA}} = \frac{I_{6,07}}{I_{6,07}+I_{6,02}} \cdot p \quad (2.4),$$

$$p_{\text{DMAEMA}} = \frac{I_{6,08}}{I_{6,08}+I_{6,02}} \cdot p \quad (2.5),$$

čia  $q$  – monomerų konversija,  $I_{3,9}$  – pHEMA metilengrupės, esančios šalia karboksigrupės ( $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$ ), protonų signalo (3,9 m.d.) integralinis plotas,  $I_{4,1}$  – monomero HEMA metilengrupės, esančios šalia karboksigrupės ( $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$ ), protonų signalo (4,1 m.d.) integralinis plotas.  $I_{6,02}$ ,  $I_{6,07}$  ir  $I_{6,08}$  yra atitinkamai monomerų HEMA, BMA ir DMAEMA vinilgrupės protonų signalų integraliniai plotai.

Monomero konversija kiekvienoje multiblokinio kopolimero sintezės stadijoje ( $q_b$ , mol %) apskaičiuojama naudojant formulę (2.6):

$$q_b^i = \frac{(q^i \cdot C_0^i) - (q^{i-1} \cdot C_0^{i-1})}{C_0^i + (1 - q^{i-1}) \cdot C_0^{i-1}} \cdot 100 \% \quad (2.6),$$

čia  $q^i$  ir  $q^{i-1}$  – bendra monomerų konversija, išreikšta vieneto dalimis;  $C_0^i$  ir  $C_0^{i-1}$  – bendras polimerizacijos metu įpiltų monomerų kiekis, mol;  $i$  – „vieno indo“ RAFT polimerizacijos stadija.

### 2.3.9 Multiblokinių kopolimerų galinių blokų sudėties skaičiavimas

Monomerinių grandžių, sudariusių priešpaskutinį multiblokinio kopolimero bloką, kiekis (mol %), įėjęs į galinį bloką, apskaičiuojamas pagal formulę (2.7):

$$X_b^i = C_0^{i-1} \cdot p^{i-1} - p^i (C_0^i + (1 - q^{i-1}) \cdot C_0^{i-1}) \quad (2.7),$$

čia  $q^i$  ir  $q^{i-1}$  – bendra monomerų konversija, išreikšta vieneto dalimis;  $C_0^i$  ir  $C_0^{i-1}$  – bendras polimerizacijos metu įpiltų monomerų kiekis, mol; priklausomai nuo blokinių kopolimero sudėties,  $p^i$  ir  $p^{i-1}$  – likęs monomerų kiekis, apskaičiuotas pagal formules (2.3), (2.4) arba (2.5);  $i$  – „vieno indo“ RAFT polimerizacijos stadija.

### 2.3.10 Multiblokinių kopolimerų polimerizacijos laipsnio (PL) skaičiavimas

Tam tikro bloko PL apskaičiuojamas naudojant formulę (2.8):

$$PL = \sum_i \frac{q_b^i \cdot m_0^{mon.}}{m_0^{GPA}} \quad (2.8),$$

čia  $m_0^{GPA}$  ir  $m_0^{mon.}$  – pradiniai monomero ir GPA kiekiai, mol;  $q_b^i$  – monomero konversija (vieno dalys) kiekvienoje multiblokinių kopolimero sintezės stadijoje.

### 2.3.11 Multiblokinių kopolimerų teorinės molekulinės masės skaičiavimas

Multiblokinių kopolimerų teorinė molekulinė masė – tai visų blokų, sudarančių multiblokinių kopolimerą, teorinių molekulių masių suma. Tam tikro bloko teorinė molekulinė masė apskaičiuojama naudojant formulę (2.9):

$$M_{teor.}^i = \sum_i \frac{q_b^i \cdot C_0^i \cdot M_i}{GPA} + M_{GPA} \quad (2.9),$$

čia  $C_0^i$  ir  $GPA$  – pradiniai monomerų ir GPA kiekiai, mol;  $M_i$ ,  $M_{GPA}$  – monomerų ir GPA molekulinės masės;  $q_b^i$  – monomero konversija (vieno dalys) kiekvienoje multiblokinių kopolimero sintezės stadijoje;  $i$  – „vieno indo“ RAFT polimerizacijos stadija.

### 2.3.12 pHEMA hidroksigrupių pakeitimo laipsnio Br turinčiomis grupėmis skaičiavimas

pHEMA hidroksigrupių esterinimo 2–brompropanoilbromidu laipsnis ( $X$ , mol %) apskaičiuotas iš  $^1H$  BMR spektrų naudojant formulę:

$$X = \frac{I_{4,4}}{I_{3,65} + I_{4,4}} \times 100 \% \quad (2.10),$$

čia  $I_{4,4}$  – pHEMA – Br metilengrupės, esančios šalia Br atomo, signalo ties 4,4 m.d. integralinis plotas,  $I_{3,65}$  – pHEMA metilengrupės, esančios šalia hidroksigrupės, protonų (3,65 m. d.) signalo integralinis plotas.

### 2.3.13 Multiblokinių kopolimerų pHEMA hidroksigrupių pakeitimo laipsnio GPA grupėmis skaičiavimas

Multiblokinių kopolimerų pHEMA blokų hidroksigrupių pakeitimo GPA grupėmis laipsnis ( $S$ , mol %) buvo skaičiuojamas naudojant formulę:

$$S = \frac{I_{3,4}}{I_{3,4} + I_{4,4}} \times 100 \% \quad (2.11),$$

čia  $I_{3,4}$  – metileno grupės protonų šalia S atomo signalo ties 3,4 m.d. integralas,  $I_{4,4}$  – pHEMA – Br metilengrupės, esančios šalia Br atomo, signalo ties 4,4 m.d. integralinis plotas.

### 2.3.14 Multiblokinių kopolimerų su prijungtomis GPA grupėmis teorinės molekulinės masės skaičiavimas

Multiblokinių kopolimerų su prijungtomis GPA grupėmis teorinė molekulinė masė buvo skaičiuojama naudojant formulę:

$$M_{teor.2}^i = M_{teor.}^i + S/100 \% \cdot n_{HEMA} \cdot (Y_1 - Y_2) \quad (2.12),$$

čia  $M_{teor.}^i$  – teorinė multiblokinio kopolimero molekulinė masė, nustatyta  $^1H$  BMR metodu (2.9 formulė),  $S$  – pHEMA hidroksigrupių, pakeistų GPA grupėmis, laipsnis, apskaičiuotas iš kopolimerų  $^1H$  BMR spektrų (2.11 formulė),  $n_{HEMA}$  – HEMA grandžių skaičius, apskaičiuojamas naudojant formulę:

$$n_{HEMA} = \sum_i \frac{q_b^i \cdot m_0^{HEMA}}{m_0^{GPA}} \quad (2.13),$$

čia  $m_0^{GPA}$  ir  $m_0^{HEMA}$  – pradiniai HEMA ir GPA kiekiai, mol;  $q_b^i$  – HEMA monomero konversija sintetinant tam tikrą multiblokinio kopolimero bloką,  $Y_1$  – GPA molekulinė masė (GPA1, GPA3 arba natrio butilkarbontritoato),  $Y_2$  – mainų reakcijos metu susidariusio šalutinio produkto (NaBr arba  $H_2O$ ) molekulinė masė.



### 3 REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Siekiant susintetinti blokinius kopolimerus, daug dėmesio buvo skirta tirpiklio įtakos polimerizacijos greičiui, monomerų konversijai bei polimerizacijos kontrolei, pasiekus galias konversijas, įvertinimui. Tai ypač svarbu sintetinant blokinius kopolimerus „vieno indo“ principu, kadangi polimerizacija vykdoma stadijomis, reakcijos mišinį nuosekliai papildant reikiamais monomerais, todėl antrasis ir kiekvienas toliau sekantys blokai turi būti „gryni“, t. y. be prieš tai buvusių blokų monomerinių grandžių. Ištyrus tirpiklių įtaką metakrilatų RAFT polimerizacijos kinetikai, buvo lengviau parinkti optimalias sąlygas pentablokinių kopolimerų sintezei „vieno indo“ metodu.

Amfifiliniai blokiniai kopolimerai yra labai svarbūs dėl jų universalumo. Medžiagos, kurių pagrindą sudaro amfifiliniai blokiniai kopolimerai, paprastai turi unikalių savybių, atsirandančių dėl juos sudarančių skirtingų blokų savybių. Iš tokių kopolimerų gali būti gauti polimeriniai geliai, plonos plėvelės ir kietosios medžiagos, kurie galėtų būti pritaikomi regeneracinėje medicinoje ir farmakologijoje [232 – 234]. Gerai žinoma, kad poli(2–hidroksietilmetakrilatas) (pHEMA) ir polibutilmetakrilatas (pBMA) yra biologiškai suderinami polimerai [235]. Blokiniai kopolimerai, kurių sudėtyje yra pHEMA ir pBMA blokai, išbandyti veiksmingose vaistų pernašos sistemose. Taip pat gerai žinoma, kad amfifiliniai blokiniai kopolimerai selektyviuose tirpikliuose gali sudaryti mices, kurių branduolį sudaro netirpus blokas, o išorinį apvalkalą – tirpus. Keičiant amfifilinių kopolimerų blokų prigimtį ir blokų skaičių, galima kontroliuoti tokių kopolimerų savybes.

Hidrofiliniai blokiniai kopolimerai, turintieji poli(2–(dimetilamino)–etilmetakrilato) (pDMAEMA) blokų, taip pat labai svarbūs. pDMAEMA yra silpna bazė, kurios  $pK_a$  vertė yra 6,2 – 7,5 [236, 237]. Esant žemoms pH vertėms, pDMAEMA yra hidrofilinis ir katijoninis, nes jo amino grupės yra protonizuotos. Priešingai, kai pH yra didesnis kaip 7, aminogrupės iš dalies arba visiškai deprotonizuojasi, ir pDMAEMA tampa hidrofobiniu. pDMAEMA taip pat pasižymi grįžtamoju temperatūros atsaku, o jo vandeniniai tirpalai turi žemutinę kritinę maišymosi temperatūrą (ŽKMT). Vandenyje tirpūs ir į pH bei temperatūros pokyčius reaguojantys pDMAEMA blokų turintys kopolimerai gali būti perspektyvūs pritaikant juos įvairiose biosistemose.

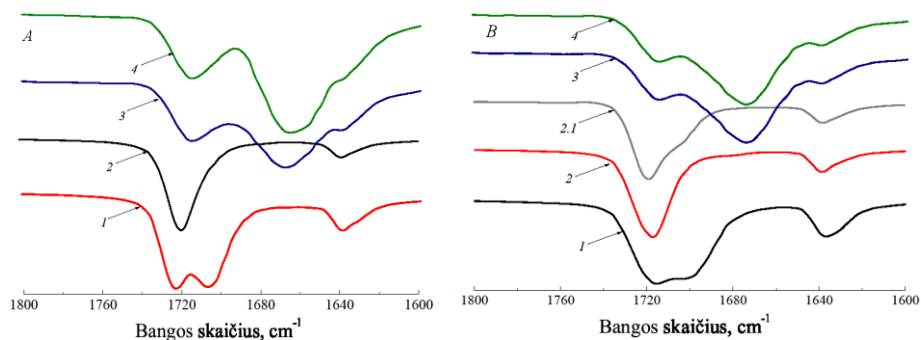
#### 3.1 Multiblokinių kopolimerų sintezė ir tyrimas

##### 3.1.1 Sąveikų tarp monomerų ir tirpiklių tyrimas

Tirpiklių įtaka radikalinės polimerizacijos kinetikai žinoma ir iširta pakankamai gerai. Tirpiklių įtaka RAFT polimerizacijai tirta mažai, o tirpiklių parinkimas vykdant blokinių kopolimerų sintezę beveik netyrinėtas.

Tinkamas tirpiklių ir monomerų porų parinkimas leidžia susintetinti norimos sudėties ir blokų sekos multiblokinius kopolimerus ir optimizuoti kopolimerizacijos trukmę. Šiam tyrimui buvo pasirinkti keturi organiniai tirpikliai, kurie skiriasi savo klampa, poliškumu ir kompleksavimo savybėmis. *N,N*-dimetilformamidas (DMF) ir *N*-metil-2-pirolidonas (NMP) yra poliniai tirpikliai, gerai solvatuojantys polinius reagentus (poliškumo rodiklis  $P_{DMF} = 6,4$  ir  $P_{NMP} = 6,7$  [238]), dioksaną (DO) ( $P_{DO} = 4,8$ ) būtų galima priskirti prie vidutinio poliškumo tirpiklių, o butanolis (BuOH;  $P_{DMF} = 3,9$ ) mažai poliškas.

Yra žinoma [239–243], kad radikalinės polimerizacijos greitis (greičio konstanta  $k_p$ ) koreliuoja su įvairiuose tirpikliuose ištirpintų metakrilatų karbonilgrupės sugerties juostos padėtimi FT – IR spektruose. Tokiu būdu, FT – IR spektroskopija gali būti informatyvus metodas monomero ir tirpiklio sąveikai tirti. HEMA ir BMA tirpalų įvairiuose tirpikliuose FT – IR spektrų fragmentai pateikti 3.1 pav.



3.1 pav. HEMA (A) ir BMA (B) tirpalų BuOH (1), DO (2), DO/BuOH (tūrio santykis 1/1) (2.1), DMF (3) ir NMP (4) FT – IR spektrų fragmentai (karbonilgrupės sugerties sritis)

Butanolyje ištirpinto HEMA karbonilgrupės sugerties juosta suskilusi į dvi smailes. Smailė ties  $1706\text{ cm}^{-1}$  priskiriama vandenilinius ryšius sudarančioms karbonilgrupėms, o ties  $1723\text{ cm}^{-1}$  – laisvoms karbonilgrupėms. HEMA karbonilgrupė gali sudaryti vandenilinius ryšius tiek su BuOH, tiek su kitomis HEMA molekulėmis. Panaši sugerties juosta su dviem smailėmis būdinga ir butanolyje ištirpintam BMA ( $1705\text{ cm}^{-1}$  ir  $1718\text{ cm}^{-1}$ ). DO ištirpintų HEMA ir BMA karbonilgrupės sugerties juosta turi vieną smailę ties  $1719\text{ cm}^{-1}$ . Padidėjęs karbonilgrupės bangos skaičius rodo, kad vandenilinių ryšių mastas tarp HEMA molekulių DO tirpale yra sumažėjęs; didžioji dalis HEMA molekulių sudaro vandenilinius ryšius su DO molekulėmis. DO ir BuOH mišinyje (tūrio santykis 1/1) ištirpinto BMA karbonilgrupės sugerties juosta FT – IR spektre yra labai panaši į sugerties juostą BuOH tirpale, tik joje stebimas mažas “sparnas“, kurio atsiradimas gali būti susijęs su BMA molekulių asociacija.

NMP ir DMF ištirpintų HEMA ir BMA karbonilgrupės sugerties juostos persidengia su tirpiklių karbonilgrupės sugerties juostomis, dėl to yra mažiau informatyvios. Karbonilgrupės sugerties juosta HEMA spektruose (tiek NMP, tiek DMF) yra ties  $1715\text{ cm}^{-1}$ , o BMA spektruose – ties  $1714\text{ cm}^{-1}$  (NMP) ir  $1716\text{ cm}^{-1}$  (DMF). Bangos skaičiaus FT – IR spektruose poslinkis link mažesnių verčių patvirtina, kad šie tirpikliai sudaro stiprius kompleksus su monomerais. Susidarant tokiems kompleksams, padidėja elektronų tankis metakrilatų karbonilgrupės ir dvigubąjo ryšio zonose.






Tirpiklių NMP ir DMF poveikis elektroninei HEMA ir BMA struktūrai buvo įvertintas naudojant  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektroskopiją. NMP ir DMF ištirpintų HEMA ir BMA cheminių poslinkių pokyčiai yra pateikti 3.1 lentelėje. Dvigubasis ryšys ir karbonilgrupė abiejuose monomeruose yra konjuguoti, todėl dvigubąjo ryšio elektronų tankis yra sumažėjęs. Grynas HEMA ar ištirpintas inertiniuose tirpikliuose (pvz.,  $\text{CDCl}_3$ ) sudaro dimerus ir sudėtingesnės struktūros kompleksus [244], kurie keičia monomero elektroninę struktūrą ir dvigubąjo ryšio elektronų tankį. NMP ištirpinto HEMA  $^{13}\text{C}$  BMR spektro signalai yra ženkliai pasislinkę į stipresnio lauko pusę, palyginus su HEMA spektro  $\text{CDCl}_3$  signalais. Link stipresnio lauko pasislinkę ir vinilgrupės protonų signalai. DMF ištirpinto HEMA cheminių poslinkių pokyčiai link stipresnio lauko daug mažesni, o vinilprotonų signalai yra pasislinkę net link silpnesnio lauko. NMP ir DMF įtaka BMA cheminiams poslinkiams ženkliai mažesnė. NMP ištirpinto BMA  $^{13}\text{C}$  BMR spektruose signalai yra šiek tiek pasislinkę link stipresnio lauko, o šio monomero vinilprotonų cheminiai poslinkiai beveik nepriklauso nuo tirpiklio. Šiame tyrime nustatyti HEMA ir BMA cheminių poslinkių BMR spektruose pokyčiai gerai koreliuoja su literatūroje pateiktais duomenimis [245, 246].

Abiejų monomerų vinilgrupės protonų ir vinilgrupės anglies atomų ( $\text{C}_1$  ir  $\text{C}_2$ ) cheminių poslinkių BMR spektruose priklausomybė nuo tirpiklių rodo, kad tirpikliai turi tam tikrą poveikį elektroninei monomerų struktūrai, o tuo pačiu ir monomerų aktyvumui [247]. Cheminio poslinkio BMR spektruose postūmis link stipresnio lauko rodo padidintą elektroninį tankį monomero dvigubąjo ryšio zonoje. Monomerais, turintieji padidintą elektroninį tankį dvigubąjo ryšio zonoje, paprastai yra mažiau aktyvūs [246]. Kita vertus, radikalai, susidarę iš neaktyvių monomerų, pasižymi dideliu aktyvumu, ir tai gali būti lemiantis faktorius bandant paaiškinti greitesnę HEMA ir BMA polimerizaciją NMP lyginant su DMF.

RAFT polimerizacijos procesas remiasi augančių makroradikalų grįžtamąja perdava „snaudžiančioms“ grandinėms, turinčioms TTK grupes. Nuo TTK grupės  $\text{C}=\text{S}$  ryšio stiprumo priklauso susidariusio tarpinio radikalo fragmentacija, polimerizacijos kontrolė ir greitis. Nustatyta, kad  $\text{C}=\text{S}$  grupės sugerties juosta FT – IR spektruose yra ties  $1240 - 1250\text{ cm}^{-1}$ , o šios grupės cheminis poslinkis  $^{13}\text{C}$  BMR spektruose yra ties 217 m. d., ir jie abu nepriklauso nuo RAFT polimerizacijoje naudojamų tirpiklių. Tokiu būdu,

įvertinti tirpiklių įtakos pagrindinei RAFT proceso pusiausvyrai spektroskopiniais metodais nepavyko.

3.1 lentelė.  
NMP ir DMF ištirpintų HEMA ir BMA cheminiai poslinkiai  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektruose (tirpiklis  $\text{CDCl}_3$ )

Cheminis poslinkis, m. d	$^1\text{H}$ BMR		$^{13}\text{C}$ BMR		
					
$\delta^{\text{HEMA}}$	5,587	6,135	126,473	136,473	168,206
$\delta^{\text{HEMA}}_{\text{NMP}}$	5,460	6,031	125,359	136,217	166,275
$\delta^{\text{HEMA}}_{\text{DMF}}$	5,592	6,157	125,712	136,529	167,663
$\Delta(\delta^{\text{HEMA}} - \delta^{\text{HEMA}}_{\text{NMP}})$	0,127	0,104	1,114	0,256	1,931
$\Delta(\delta^{\text{HEMA}} - \delta^{\text{HEMA}}_{\text{DMF}})$	-0,005	-0,022	0,761	0,056	0,543
$\delta^{\text{BMA}}$	5,543	6,092	125,236	136,726	167,713
$\delta^{\text{BMA}}_{\text{NMP}}$	5,552	6,097	125,105	136,673	167,434
$\delta^{\text{BMA}}_{\text{DMF}}$	5,550	6,078	125,282	136,731	167,552
$\Delta(\delta^{\text{BMA}} - \delta^{\text{BMA}}_{\text{NMP}})$	-0,009	-0,005	0,131	0,053	0,279
$\Delta(\delta^{\text{BMA}} - \delta^{\text{BMA}}_{\text{DMF}})$	-0,007	0,014	-0,046	-0,005	0,161

Alternatyvus tirpiklių įtakos RAFT polimerizacijos greičiui aiškinimas remiasi lokaliais monomerų koncentracijos reakcijos terpėje skirtumais [248]. Lokali monomerų koncentracija yra susijusi su molekulių dydžiu, išreikštu per monomero ( $V_{\text{mon}}$ ) ir tirpiklio ( $V_{\text{tirp}}$ ) molinius tūrius ( $V_m$ ). Vykstant polimerizacijai tirpale, tarp tirpiklio ir monomero molekulių vyksta konkurencija, kurios iš jų atsiders arčiau augančio makroradikalo galo (aktyvaus centro). Jei monomero molekulės tūris mažesnis už tirpiklio molekulės tūrį, lokali monomero koncentracija šalia augančio makroradikalo galo turėtų būti didesnė už bendrą monomero koncentraciją. Kitaip sakant, augančios polimerinės grandinės aktyvus centras yra lengviau pasiekiamas mažoms monomero molekulėms, o ne didelėms tirpiklio molekulėms. Dėl didesnės lokali monomero koncentracijos polimerizacijos greitis padidėja, todėl nustatoma didesnė  $k_p$  vertė. Jei monomero molekulės tūris yra didesnis už tirpiklio molekulės tūrį, lokali monomerų koncentracija arti augančio makroradikalo galo turėtų būti mažesnė, todėl  $k_p$  vertė turėtų sumažėti.

Šiame darbe RAFT polimerizacijai naudotų tirpiklių ir monomerų tūriai yra skirtingi. Monomerų  $V_{\text{mon}}$  ir tirpiklių  $V_{\text{tirp}}$  moliniai tūriai buvo prilyginti jų molekulinės masės ir tankio santykiui [249, 250]. Monomerų ir tirpiklių moliniai tūriai ir jų skirtumai pateikti 3.2 lentelėje.

Monomerų moliniai tūriai yra akivaizdžiai didesni nei tirpiklių (3.2 lentelė) Tai reiškia, kad lokali monomerų koncentracija prie augančio makroradikalo galo yra mažesnė, palyginus su visu reakcijos mišiniu, ir šis skirtumas ryškesnis DMF (čia skirtumas tarp molinių monomero ir tirpiklio

tūrių yra didesnis). Galima numatyti, kad polimerizacijos greitis DMF turėtų būti mažesnis palyginti su NMP ir DO.

3.2 lentelė.

Tirpiklių ir monomerų moliniai tūriai, (esant 25 °C temperatūrai).

	Mol. masė, g/mol	Tankis, g/ml	$V_m$ , ml/mol	$V_{mon} - V_{tirp}^{NMP}$	$V_{mon} - V_{tirp}^{DMF}$	$V_{mon} - V_{tirp}^{DO}$
HEMA	130,14	1,073	121,29	24,86	43,90	36,07
BMA	142,20	0,894	159,06	62,63	81,68	73,85
NMP	99,13	1,028	96,43			
DMF	73,09	0,945	77,38			
DO	88,11	1,034	85,21			

Lokalia monomerų koncentracija pagrįsta metodika puikiai tinka polimerizacijos sistemoms be specifinės sąveikos tarp monomero ir tirpiklio, tačiau yra pavyzdžių, kad ji pritaikoma ir sistemoms, kuriose tarp monomero ir tirpiklio yra savitųjų sąveikų [251]. Du naudoti tirpikliai (NMP ir DMF) turi karbonilgrupę ir panašias galimybes sudaryti kompleksus su HEMA ir BMA, todėl savitųjų sąveikų įtaka gali būti nedidelė. Tokiu atveju moliniai tirpiklių tūriai gali būti svarbūs, aiškinant polimerizacijos greitį ir maksimalią HEMA ir BMA konversiją RAFT polimerizacijoje.

Apibendrinant galima teigti, kad visi parinkti tirpikliai turi įtakos elektronei monomerų struktūrai, tačiau ji didžiausia NMP ir DMF, kadangi šie tirpikliai sudaro stiprius kompleksus su HEMA ir BMA. Iš BMR spektroskopijos duomenų matyti, kad NMP ištirpinto HEMA vinilgrupė turi padidintą elektroninį tankį, o DMF ištirpinto HEMA vinilgrupės elektroninis tankis šiek tiek sumažėjęs; BMA vinilprotonų cheminiai poslinkiai beveik nepriklausė nuo tirpiklio. Remiantis lokaliu monomerų koncentracijos teorija, nustatyta, kad HEMA ir BMA polimerizacija DMF turėtų vykti lėčiausiai, o DO ir NMP – greičiausiai.

### 3.1.2 Tirpiklių įtaka HEMA, BMA ir DMAEMA RAFT polimerizacijai

Siekiant ištirti metakrilatų HEMA, BMA ir DMAEMA RAFT polimerizacijos kinetiką, buvo remtasi *S. Perrier* ir jo kolegų 2013 – 2014 metų darbų metodikomis [54, 88, 100], aprašančiomis multiblokinių kopolimerų sintezę „vieno indo“ metodu. HEMA polimerizacija vykdyta dioksane, pasirinkti dideli GPA2 ir iniciatoriaus moliniai santykiai – 100/1, 60/1, 30/1 ir 10/1 (3.3 lentelė, Nr. 1 – 7), monomerų konversija įvertinta užrašius  $^1\text{H}$  BMR spektrus. Reikia atkreipti dėmesį, kad GPA2 turi 2 nueinančias grupes, todėl realus polimerizaciją kontroliuojančių ir inicijuojančių grupių molinis santykis yra dvigubai didesnis. Patogumo dėlei GPA2 ir I molinis santykis nurodomas neatsižvelgiant, kad yra dvi nueinančios grupės. Iš literatūroje pateiktų duomenų žinoma [34, 252], kad 4–cianpentano rūgšties liekanas turintys GPA polimerizacijos metu skyla

susidarant tretiniam radikalui, kuris užtikrina gerą metakrilatų RAFT polimerizacijos kontrolę.

Norint „priauginti“ tik 10 HEMA monomerinių grandžių, buvo pasirinktas [HEMA] ir [GPA1] molinis santykis lygus 1000/100 (3.3 lentelė, Nr 1). Nors konversija nesiekė 90 mol %, kas 24 val. vis tiek buvo dedamas papildomas HEMA kiekis. Kaip matyti iš 3.2 pav., tarpininkaujant grandinės perdavos agentui, augančių makroradikalų pusiausvyra nusistovi visos „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metu, ir mažiausia  $\bar{M}_n$  vertė pasiekama paskutinėje trečiojoje polimerizacijos stadijoje.

3.3 lentelė.  
HEMA RAFT polimerizacijos rezultatai (polimerizacija vykdyta DO).

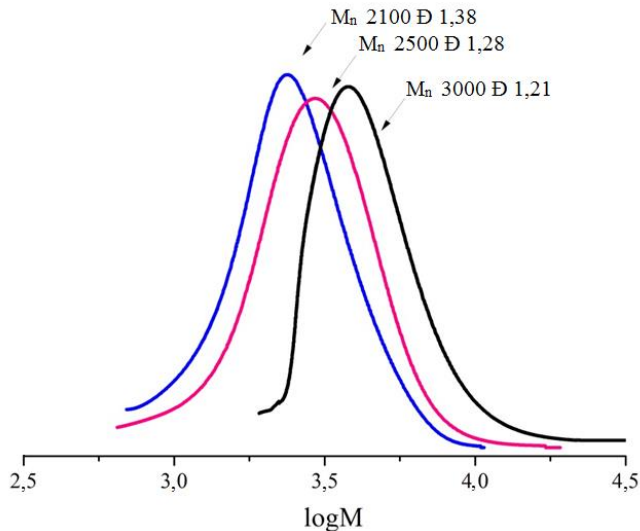
Nr.	[HEMA]/[GPA2]/[I]	[HEMA], mol/L	T, °C	$\tau$ , val.	q, mol %
1*	1000/100/1	2,2	65	24	49,0
				48	50,4
				72	57,3
				96	56,4
2	3000/30/1	2,2	65	48	80,8
3	1500/45/1	2,2	65	48	67,9
4	1500/30/1	2,2	65	48	80,0
				68	85,0
5	1500/15/1	2,2	65	24	89,0
6	1000/10/1	2,2	80	24	69,5
7	1000/10/1	1,1	65	48	51,5
8	500/5/1	2,2	65	24	89,4
9	500/5/1	2,2	80	24	92,6
10	500/5/1	1,1	65	24	51,5
				48	72,5
11	250/2,5/1	2,2	80	24	98,0
12	250/2,5/1	1,1	65	24	97,6

\* RAFT polimerizacijai naudotas GPA1

HEMA Polimerizacija vyko sunkiai net ir tada, kai GPA2 ir iniciatoriaus molinis santykis buvo sumažintas iki 10, HEMA konversija po 48 val. buvo 69,0 mol % 80 °C temperatūroje ir tik 51,1 mol % 65 °C temperatūroje (3.3 lentelė, Nr. 6, 7). Buvo padaryta prielaida, kad dideli GPA kiekiai pernelyg stabdo polimerizaciją. GPA2 ir I molinis santykis buvo sumažintas iki 5/1, siekiant pasiekti 90 – 100 % monomerų konversiją. Siekiant padidinti monomerų konversiją, temperatūra buvo pakelta nuo 65 °C iki 80 °C, mažinama monomerų koncentracija, didinamas arba mažinamas santykis [M]/[GPA1] (3.3 lentelė).

Vykdamas HEMA RAFT polimerizaciją ir imant penkiagubą GPA2 ir I molinį santykį, temperatūra monomero konversijai turi mažą įtaką (3.3

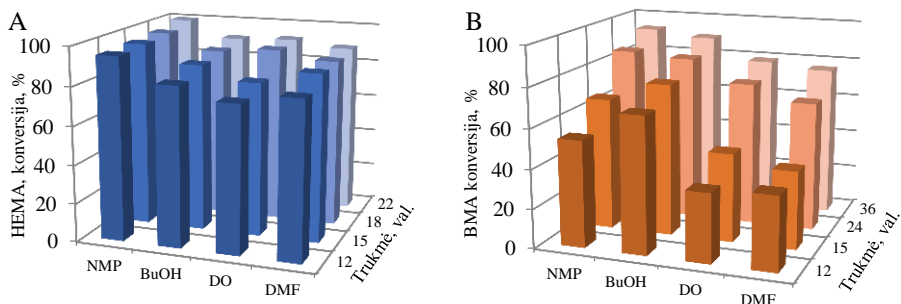
lentelės, Nr. 8, 9). Žymiai didesnę įtaką turi reakcijos terpės praskiedimas (3.3 lentelė, Nr. 8 ir 10); sumažinus monomero koncentraciją, polimerizacijos greitis sumažėja, po 48 val. pasiekama tik 72,5 mol % monomero konversija. GPA kiekį dar sumažinus (iki  $[GPA2]/[I] = 2,5$ ), polimerizacijos reakcijos terpės praskiedimas polimerizacijos greičiui įtakos nebeturi, ir beveik 100 mol % monomero konversija pasiekama per 24 valandas (3.3 lentelė, Nr. 11).



3.2 pav. pHEMA MMP kreivės, užrašytos po pirmosios, antrosios ir trečiosios „vieno indo“ RAFT polimerizacijos stadijos (3.3 lentelė, Nr. 1)

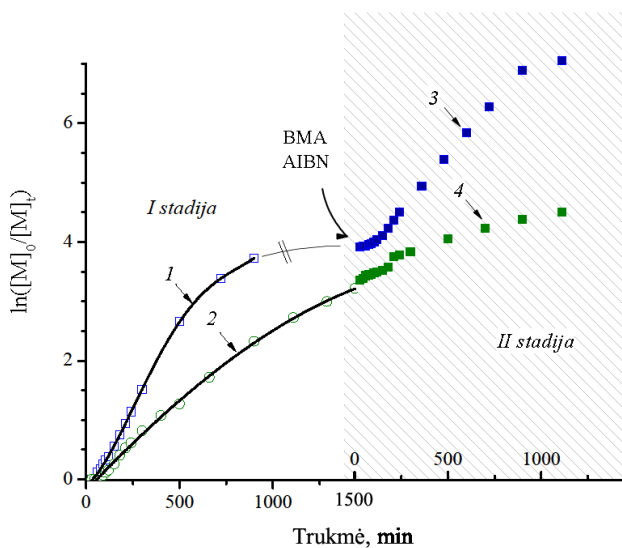
Vykdamas HEMA polimerizaciją pasirinktuose keturiuose organiniuose tirpikliuose, GPA2 ir iniciatoriaus molinis santykis buvo 5/1. Remiantis aukščiau aprašytais tyrimais (3.3 lentelė), toks  $[GPA]/[I]$  santykis užtikrina efektyvią RAFT polimerizacijos kontrolę. HEMA konversija pirmojo bloko sintezės metu buvo gana didelė, naudojant bet kurį iš pasirinktų tirpiklių (3.3 pav., A). HEMA polimerizacija DMF praktiškai sustojo po 15 val., o DO ir BuOH – po 20 val. HEMA RAFT polimerizaciją vykdant NMP ir pasiekus gilią konversiją, ji tapo labai lėta, tačiau vyko ir toliau, kol buvo pasiekta 99 % konversija.

Susintetintas pHEMA blokas buvo pratęsiamas vykdant BMA polimerizaciją; BMA konversija sintetinant antrąjį bloką pateikta 3.3 pav., B BMA konversija DO ir DMF po 36 val. siekė atitinkamai tik 79 ir 76 mol %. BMA konversija kituose tirpikliuose buvo gana didelė NMP 97 mol % ir BuOH – 92 mol %.



3.3 pav. HEMA (A) ir BMA (B) konversijos kitimas pirmoje (A) ir antroje (B) multiblokinių kopolimerų sintezės stadijoje, vykdant „vieno indo“ RAFT polimerizaciją NMP, DO, DMF ir BuOH ( $[M]_0/[GPA2]_0/[I]_0 = 500/5/1$ ,  $[M]_0 = 2,2 \text{ mol/L}$ ,  $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Vykdam HEMA ir BMA RAFT polimerizaciją, nustatyta, kad polimerizacijos greitis panašaus poliškumo tirpikliuose NMP ir DMF ženkliai skiriasi. Siekiant išsiaiškinti to priežastis, buvo išsamiai ištirta šių monomerų RAFT polimerizacijos kinetika abiejuose tirpikliuose, imant mėginius iš reakcijos mišinio ir monomerų konversiją skaičiuojant iš  $^1\text{H}$  BMR spektrų. Polimerizacijos kinetika įvertinta naudojant pseudopirmojo laipsnio kinetikos lygtį, priklausomybės pateiktos 3.4 pav.



3.4 pav. HEMA (I stadija) ir BMA (II stadija) RAFT polimerizacijos NMP (1, 3) ir DMF (2, 4) kinetinės kreivės pseudopirmojo laipsnio lygties koordinatėse, sintetinant multiblokinius kopolimerus pHEMA–b–pBMA „vieno indo“ metodu



Šios priklausomybės nustoją būti tiesinėmis pasiekus 93 mol % HEMA konversiją NMP ir 72 mol % konversiją DMF. Iš pseudopirmojo laipsnio tiesinės priklausomybės (monomero konversija nuo mažos iki vidutinės) nuolydžio kampo apskaičiuota polimerizacijos greičio konstanta  $k_{app}$  ( $k_{app} = k_p[R\cdot]$ ),  $k_{app}$  NMP yra lygi  $9,87 \cdot 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$  ir DMF  $4,45 \cdot 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ . Akivaizdu, kad HEMA RAFT polimerizacijos greitis NMP yra daugiau negu dvigubai didesnis nei DMF. Be to, HEMA RAFT polimerizacijai DMF būdingas ilgesnis indukcinis periodas (ilgesnį laiką polimerizacija nevyksta). BMA polimerizacijos greitis NMP ( $5,52 \cdot 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ) taip pat ženkliai didesnis negu DMF ( $1,27 \cdot 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ). Taigi, abiejų monomerų HEMA ir BMA RAFT polimerizacija greičiau vyko NMP.

DMAEMA RAFT polimerizacija buvo tirta izopropanolyje (*i*-PrOH), dimetilsulfoksido (DMSO), dioksane (DO) ir *N*-metil-2-pirolidone (NMP). DO ir *i*-PrOH yra žinomi kaip tirpikliai, tinkami DMAEMA ir (met)akrilamidų polimerizacijai [253 – 256]. Remiantis ankstesne patirtimi, DMAEMA polimerizacijai buvo pasirinktas pastovus GPA ir iniciatoriaus santykis,  $[GPA1]/[I] = 5/1$ . DMAEMA RAFT polimerizacijos įvairiuose tirpikliuose rezultatai pateikti 3.4 lentelėje. Nepriklausomai nuo naudojamo tirpiklio, susintetinto pDMAEMA dispersiškumas buvo mažas ( $\bar{D} < 1,2$ ), tai rodo, kad GPA1 gerai kontroliuoja DMAEMA RAFT polimerizaciją. Monomero konversija priklausė nuo polimerizacijoje naudojamo tirpiklio ir po 12 polimerizacijos valandų kito nuo 59 mol % *i*-PrOH iki 97 mol % NMP. Šie skirtumai gali būti aiškinami įvairių formų kompleksų ir vandenilinių ryšių tarp monomero ir tirpiklių susidarymu, nuo tirpiklio priklausančia lokalia monomero koncentracija arti augančio makroradikalo aktyvaus centro [248, 250, 251] arba stabilių tarpinių radikalų susidarymu pagrindinės RAFT pusiausvyros metu [60, 245, 257].

3.4 lentelė  
DMAEMA RAFT polimerizacijos įvairiuose tirpikliuose rezultatai  
( $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[M]_0 = 2,2 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Tirpiklis	$\tau$ , val.	$[M]/[GPA1]/[I]$	$q$ , mol %	$M_{\text{teor}}$ , g/mol	$M_n$ , g/mol	$\bar{D}$
<i>i</i> -PrOH			59	5200	9100	1,19
DMSO	12	50/1/0,2	74	6400	10200	1,18
NMP			97	8200	10600	1,14
DO			83	7200	9100	1,12
DO	24	50/1/0,2	97	8200	9400	1,19
		80/1/0,2	95	12600	14200	1,30

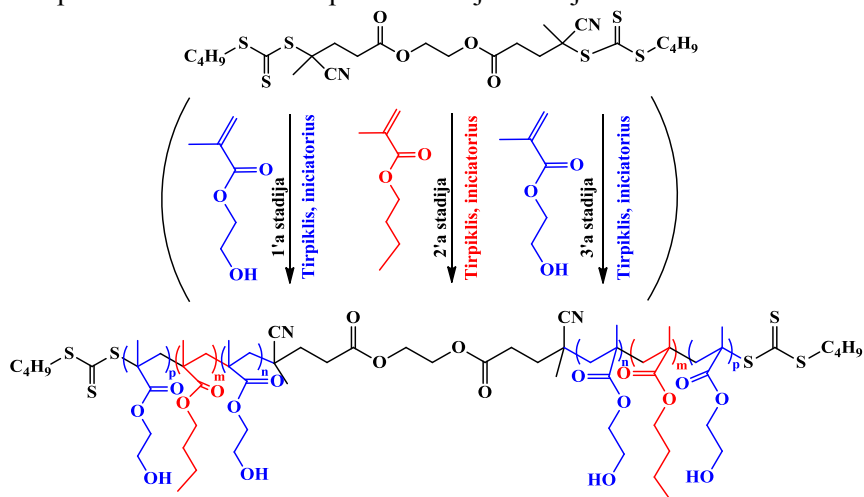
Giliausia DMAEMA konversija (daugiau kaip 97 mol %) ir didžiausias RAFT polimerizacijos greitis buvo pasiekti tirpikliu naudojant NMP. Panaši konversija buvo pasiekta ir DO tirpale, tačiau tik po 24 polimerizacijos valandų (3.4 lentelė). Padidinus monomero ir GPA santykį

iki  $[\text{DMAEMA}]/[\text{GPA1}] = 80/1$  ir polimerizaciją vykdant DO, monomero konversija pakito nedaug, tačiau padidėjo polimero dispersškumas.

Apibendrinant šiame skyrelyje pateiktus rezultatus matyti, kad visų monomerų (HEMA, BMA ir DMAEMA) polimerizacija greičiausiai vyksta NMP, kur per 12 val. pasiekiami nuo 97 % (BMA ir DMAEMA) iki 99,9 % (HEMA) konversija. Ištyrus HEMA ir BMA RAFT polimerizacijos kinetiką NMP ir DMF nustatyta, kad HEMA polimerizacijos greitis NMP yra daugiau negu dvigubai didesnis nei DMF; BMA polimerizacijos greičiai šiuose tirpikliuose skiriasi daugiau negu 4 kartus.

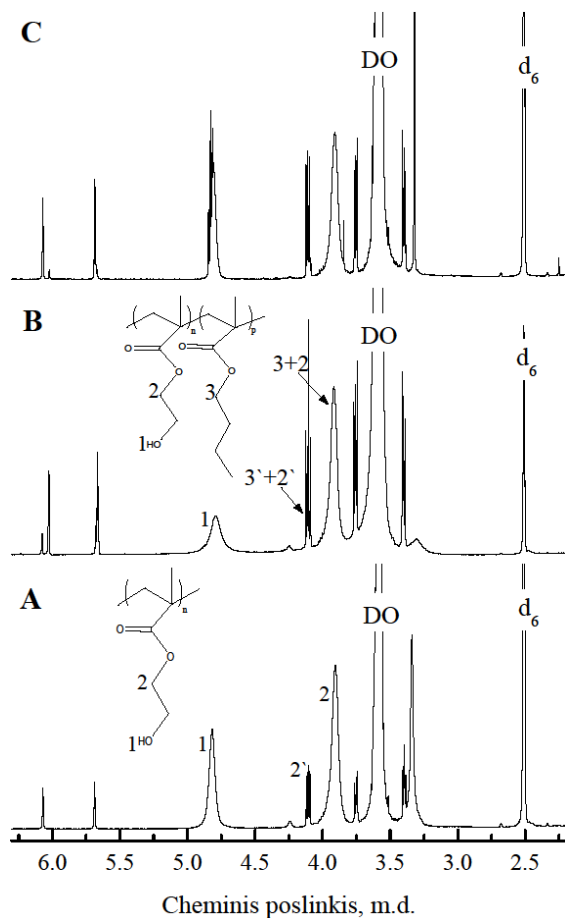
### 3.1.3 Amfifilinių multiblokinių pHEMA ir pBMA kopolimerų sintezė

Amfifiliniai pentablokiniai kopolimerai buvo susintetinti RAFT polimerizaciją vykdant trimis stadijomis. Kiekvienos stadijos metu, pasiekus gilią monomerų konversiją, įpilama nauja monomero, iniciatoriaus ir tirpiklio porcija. Polimerizacijoje buvo naudojamas difunkcinis RAFT GPA2, užtikrinantis polimerinės grandinės augimą į abi puses (3.1 schema). Tai suteikia pranašumo, sintetinant simetrinius triblokinius BAB arba pentablokinius ABABA kopolimerus „vieno indo“ metodu, nes tokiu būdu „sutaupomos“ viena arba dvi polimerizacijos stadijos.



3.1 schema. Pentablokinių kopolimerų sintezės „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu schema

Blokinių kopolimerų sintezė buvo pradėta nuo HEMA polimerizacijos. Pasiekus gilią HEMA konversiją (susidarius pHEMA blokui), supilamas antrasis monomeras (BMA), pasiekus gilią BMA konversiją (susidarius triblokiniam kopolimerui), vėl įpilama HEMA. Vykdam RAFT polimerizaciją stadijomis, susidaro pentablokinis kopolimeras (3.5 lentelė). Monomerų konversijos kitimas polimerizacijos metu buvo vertinamas naudojant  $^1\text{H}$  BMR spektroskopiją (3.5 pav.).



3.5 pav. Reakcijos mišinio <sup>1</sup>H BMR spektrai po pirmosios (A), antrosios (B) ir trečiosios (C) RAFT polimerizacijos stadijos, sintetinant pentablokinius pHEMA–b–pBMA kopolimerus „vieno indo“ metodu (3.5 lentelė, Nr. 3)

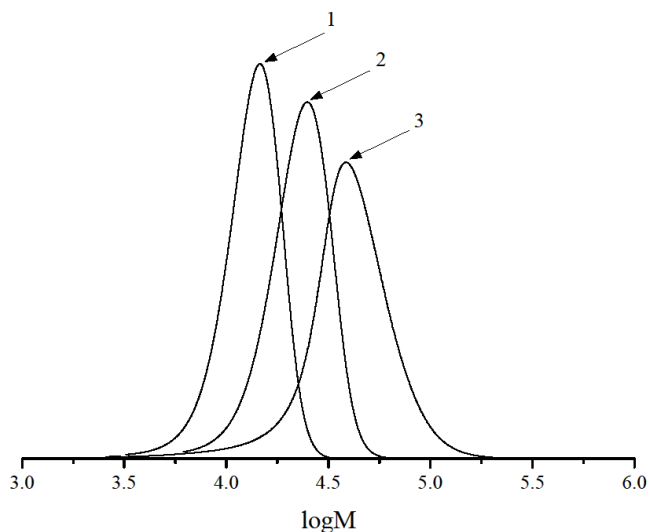
Blokinių pHEMA ir pBMA kopolimerų sintezės „vieno indo“ RAFT polimerizacijos rezultatai pateikti 3.5 lentelėje. GPA2 ir iniciatoriaus molinis santykis buvo 2,5/1. Remiantis aukščiau aprašytais tyrimais (3.3 lentelė ir 3.3 pav), didesnis GPA perteklius lėtina BMA RAFT polimerizaciją, todėl sunkiau pasiekti galias monomerų konversijas, reikalinga ilgesnė polimerizacijos trukmė. Kaip buvo numatyta, polimerizacijos laipsnis (PL) pirmajame pHEMA bloke artimas 100 (PL 89 – 100). Vidutinė skaitinė pHEMA molekulinė masė, nustatyta MSC metodu, artima molekulinėi masei, apskaičiuotai pagal monomero ir GPA santykį (2.9 formulė).

Triblokinis kopolimeras pBMA–b–pHEMA–b–pBMA susintetintas, pratęsiant pirmojoje stadijoje susidariusią grandinę BMA grandimis. Grandinės pratęsimo metu molekulinė masė didėjo proporcingai BMA konversijai. Remiantis <sup>1</sup>H BMR duomenimis, monomero konversija

antrojoje polimerizacijos stadijoje buvo mažesnė (74,9 – 96,6 mol %), pBMA blokai trumpesni, PL nuo 43 iki 49.

Pentablokinis kopolimeras pHEMA–*b*–pBMA–*b*–pHEMA–*b*–pBMA–*b*–pHEMA buvo susintetintas pratęsiant triblokini kopolimerio polimerinę grandinę HEMA grandimis. Monomerų konversija po trijų „vieno indo“ RAFT polimerizacijos stadijų buvo mažesnė nei pirmosios stadijos metu, bet dažniausiai ji buvo didesnė nei 94 mol %, galinių pHEMA blokų PL buvo nuo 74 iki 100.

Giliausia monomerų konversija visų stadijų metu buvo pasiekta tirpikliu naudojant NMP (96 – 99 mol %) (3.5 lentelė), mažiausia – BuOH ir DO mišinį. Tirpikliu naudojant BuOH arba DO atskirai, pasiekta gana gili monomerų konversija (89 – 95 mol %), tačiau nepakankama multiblokinių kopolimerų sintezei „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu. Gilesnę monomerų konversiją DO (91 – 95 mol %) pavyko pasiekti, padidinus polimerizacijos temperatūrą iki 80 °C bei sumažinus galinių blokų PL, tačiau polimerizaciją atliekant tokiomis sąlygomis žymiai padidėjo multiblokinių kopolimerų dispersiškumas. Polimerizaciją vykdant DMF, HEMA ir BMA konversija buvo mažesnė. Įdomu tai, kad visuose pasirinktuose tirpikliuose RAFT polimerizacija 65 °C temperatūroje buvo gerai kontroliuojama, buvo susintetinti mažo dispersiškumo ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  1,11 – 1,29) multiblokiniai kopolimerai. Multiblokinių kopolimerų MMP kreivės simetriškos (3.6 pav.), po kiekvienos stadijos pasislinkusios vis į didesnių molekulinų masių pusę. Multiblokinių kopolimerų molekulinė masė, nustatyta MSC metodu ir apskaičiuota iš  $^1\text{H}$  BMR spektroskopijos duomenų, yra artima teorinei molekulinei masei, apskaičiuotai iš  $[\text{GPA}]/[\text{I}]$  santykio (3.5 lentelė).



3.6 pav. Multiblokini kopolimerio pHEMA–*b*–pBMA MMP kreivės, užrašytos po pirmosios (1), antrosios (2) ir trečiosios (3) „vieno indo“ RAFT polimerizacijos stadijos

3.5 lentelė

Multiblokinių pHEMA ir pBMA kopolimerų sintezės įvairiuose tirpikliuose rezultatai  
 ( $[M]/[GPA2]/[I] = 250/2,5/1$ ,  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[M]_0 = 2,2\text{ mol/L}$ ).

Nr.	Kopolimeras	Tirp.	$\tau$ , val	$q$ , mol %	$q_b^i$ , mol %	Galinių blokų sudėtis, HEMA mol %	$M_{\text{teor.}}$ g/mol	$M_n$ g/mol	Đ
1	HEMA <sub>89</sub>	DMF	22	89,0		100	12200	14500	1,12
	BMA <sub>44</sub> -HEMA <sub>89</sub> -BMA <sub>44</sub>		36	87,0	76,4	5,5	24700	28900	1,12
	HEMA <sub>74</sub> -BMA <sub>44</sub> -HEMA <sub>89</sub> -BMA <sub>44</sub> -HEMA <sub>74</sub>		36	83,5	80,0	95,1	43900	46900	1,24
2	HEMA <sub>100</sub>	NMP	12	99,0		100	13600	16900	1,10
	BMA <sub>49</sub> -HEMA <sub>100</sub> -BMA <sub>49</sub>		12	98,2	96,6	0	27600	23800	1,16
	HEMA <sub>94</sub> -BMA <sub>49</sub> -HEMA <sub>100</sub> -BMA <sub>49</sub> -HEMA <sub>94</sub>		12	96,2	94,2	98,4	52000	43100	1,29
3	HEMA <sub>92</sub>	DO	14	91,6		100	12600	18200	1,18
	BMA <sub>45</sub> -HEMA <sub>92</sub> -BMA <sub>45</sub>		34	89,7	81,3	4,2	25400	33200	1,35
	HEMA <sub>95</sub> -BMA <sub>45</sub> -HEMA <sub>92</sub> -BMA <sub>45</sub> -HEMA <sub>95</sub>		72	96,7	102,3	95,2	50100	63500	1,21
4	HEMA <sub>99</sub>	DO*	24	98,0		100	13400	13700	1,63
	BMA <sub>40</sub> -HEMA <sub>99</sub> -BMA <sub>40</sub>		24	89,2	78,8	0,7	25000	24900	1,72
	HEMA <sub>48</sub> -BMA <sub>40</sub> -HEMA <sub>99</sub> -BMA <sub>40</sub> -HEMA <sub>48</sub>		24	91,0	94,6	92,3	37200	37500	1,49
5	HEMA <sub>96</sub>	BuOH	12	95,9		100	13100	14900	1,11
	BMA <sub>44</sub> -HEMA <sub>96</sub> -BMA <sub>44</sub>		12	89,1	79,0	1,8	25600	22500	1,15
	HEMA <sub>100</sub> -BMA <sub>44</sub> -HEMA <sub>96</sub> -BMA <sub>44</sub> -HEMA <sub>100</sub>		12	95,2	101,2	95,1	51600	50600	1,18
6	HEMA <sub>80</sub>	DO	12	80,0		100	11000	14400	1,20
	<sup>a</sup> BMA <sub>43</sub> -HEMA <sub>80</sub> -BMA <sub>43</sub>		12	85,0	74,9	10,9	23200	28500	1,17
	<sup>b</sup> HEMA <sub>98</sub> -BMA <sub>43</sub> -HEMA <sub>80</sub> -BMA <sub>43</sub> -HEMA <sub>98</sub>		12	89,8	94,9	93,1	48800	48100	1,38

3.5 lentelės tęsinys.

Nr.	Kopolimeras	Tirp.	$\tau$ , val	$q$ , mol %	$q_b^i$ , mol %	Galinių blokų sudėtis, HEMA mol %	$M_{\text{teor.}}$ g/mol	$M_n$ g/mol	Đ
7	HEMA <sub>52-st</sub> -BMA <sub>44</sub>	NMP	24	99,4			13000	16800	1,16
	BMA <sub>86-b</sub> -(HEMA <sub>52-st</sub> -BMA <sub>44</sub> )-b-BMA <sub>86</sub>		24	96,2	94,2		37500	37900	1,30
	(HEMA <sub>23-st</sub> -BMA <sub>26</sub> )-b-BMA <sub>86-b</sub> -(HEMA <sub>52-st</sub> -BMA <sub>44</sub> )-b-BMA <sub>86-b</sub> -(HEMA <sub>23-st</sub> -BMA <sub>26</sub> )		24	97,3	99,1		50900	50700	1,28
8	HEMA <sub>36-st</sub> -BMA <sub>34</sub>	NMP	24	98,7			9500	7700	1,12
	BMA <sub>40-b</sub> -(HEMA <sub>36-st</sub> -BMA <sub>34</sub> )-b-BMA <sub>40</sub>		24	89,1	83,6		20900	18200	1,20
	(HEMA <sub>16-st</sub> -BMA <sub>18</sub> )-b-BMA <sub>40-b</sub> -(HEMA <sub>36-st</sub> -BMA <sub>34</sub> )-b-BMA <sub>40-b</sub> -(HEMA <sub>16-st</sub> -BMA <sub>18</sub> )		24	94,9	102,6		30200	39100	1,23
9	HEMA <sub>90-st</sub> -BMA <sub>80</sub>	NMP	24	99,5			23100	19200	1,19
	BMA <sub>113-b</sub> -(HEMA <sub>90-st</sub> -BMA <sub>80</sub> )-b-BMA <sub>113</sub>		24	87,8	81,5		55300	56500	1,23

$q$  ir  $q_b^i$ , – atitinkamai bendra ir kiekvienos stadijos monomerų konversija

\* Reakcija vykdyta 80 °C

<sup>a</sup> DO/BuOH (1/1) ir <sup>b</sup>DO/BuOH (2/1)

Siekiant susintetinti  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tirpius multiblokinius kopolimerus, buvo nuspręsta pHEMA blokus tokiuose kopolimeruose pakeisti kopolimeriniais blokais pBMA–*st*–pHEMA. Blokiniai kopolimerai su alternuojančiais pBMA ir p(BMA–*st*–HEMA) blokais (3.5 lentelė, Nr. 7–9) buvo sintetinami kaip pagrindinė šepetinių blokinių kopolimerų grandinė. Sintetinant kopolimerinį bloką, buvo naudojamas ekvimolinis HEMA ir BMA santykis, polimerizacija buvo vykdoma NMP, kiekvienoje stadijoje buvo pasiekta gili monomerų konversija (96–99 mol %), visose stadijose polimerizacija buvo gerai kontroliuojama, susintetinti mažo dispersiškumo ( $\bar{M}_n$  1,23–1,28) blokiniai kopolimerai. Iš bendros tendencijos iškreinta kopolimeras, turintis trumpesnius blokus (3.5 lentelė Nr. 8), kur BMA konversija antrojoje stadijoje siekė tik 83 mol %; laimei, pasiekti labai gilią monomero konversiją šiuo atveju nėra taip svarbu, nes trečiojoje stadijoje vėl sintetinami kopolimeriniai blokai.

Remiantis  $^1\text{H}$  BMR spektrinės analizės duomenimis, antrosios polimerizacijos stadijos metu į pBMA blokus įeina labai nedaug HEMA monomerinių grandžių (3.5 lentelė, Nr. 1–9). Kadangi pirmojoje polimerizacijos stadijoje dažniausiai pasiekama gili HEMA konversija, pBMA blokai gali turėti tik 2–6 mol % HEMA grandžių. Kadangi pBMA blokai yra gana trumpi (PL iki 50), juose gali būti tik viena ar dvi HEMA monomerinės grandys. Tai – neblogas rezultatas siekiant susintetinti multiblokinius kopolimerus, kuriuose blokai būtų „gryni“. Trečiosios stadijos metu susidarančiuose pHEMA blokuose BMA grandys sudaro didesnę dalį, lyginant su HEMA grandimis pBMA blokuose. Beveik visais atvejais BMA konversija antrojoje stadijoje buvo mažesnė (3.5 lentelė), galiniuose pHEMA blokuose yra 2–7 mol % BMA grandžių (3.5 lentelė).

Taigi, naudojant difunkcinį GPA „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu susintetinti amfifiliniai pentablokiniai HEMA ir BMA kopolimerai. Polimerizacija greičiausiai vyko NMP, kur monomerų konversija kiekvienoje stadijoje po 12 valandų buvo 99–96,2 mol %. Polimerizaciją vykdant kituose tirpikliuose, monomerų konversija buvo žemesnė ir nepakankama tam, kad būtų gauti „gryni“ blokai, multiblokinių kopolimerų sintezę vykdant „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu. Susintetinti mažo dispersiškumo ( $\bar{M}_n$  1,11–1,29) pentablokiniai kopolimerai, kurių pBMA blokuose buvo mažai HEMA monomerinių grandžių (1 arba 2).

### 3.1.4 Hidrofilinių multiblokinių pHEMA ir pDMAEMA kopolimerų sintezė

Hidrofilinių multiblokinių kopolimerų sintezė buvo vykdoma remiantis DMAEMA polimerizacijos ir amfifilinių multiblokinių kopolimerų sintezės rezultatais, aprašytais 3.1.2 ir 3.1.3 skyriuose. HEMA ir DMAEMA RAFT polimerizaciją „vieno indo“ metodu vykdyta NMP ir DO. Blokiniai kopolimerai buvo sintetinami, keičiant blokų polimerizacijos laipsnį, monomerų pridėjimo eiliškumą bei tirpiklį. Hidrofilinių multiblokinių kopolimerų sintezės „vieno indo“ metodu rezultatai pateikti 3.6 lentelėje.

3.6 lentelė.  
 Multiblokinių pHEMA ir pDMAEMA kopolimerų sintezės, vykdant RAFT polimerizaciją „vieno indo“ metodu,  
 rezultatai  
 (T = 65 °C, [M]<sub>0</sub> = 2,2 mol/L).

Nr.	Polimeras	$\tau$ , val.	Tirpiklis	$q$ , mol %	$q_b^i$ , mol %	$M_{\text{teor}}$ , g/mol	$M_n$ , g/mol	$\bar{D}$
1	pHEMA <sub>48</sub>	24	DO	96		6900	7900	1,10
	pDMAEMA <sub>75</sub> -pHEMA <sub>48</sub> -pDMAEMA <sub>75</sub>	24		94	94	30500	32200	1,12
	pHEMA <sub>69</sub> -pDDMAEMA <sub>75</sub> -pHEMA <sub>48</sub> -pDMAEMA <sub>75</sub> -pHEMA <sub>69</sub>	24		91	86	48400	52700	1,52
2	pHEMA <sub>76</sub>	24		95		10500	15400	1,14
	pDMAEMA <sub>77</sub> -pHEMA <sub>76</sub> -pDMAEMA <sub>77</sub>	24		96	97	34800	35900	1,21
	pHEMA <sub>65</sub> -pDMAEMA <sub>77</sub> -pHEMA <sub>76</sub> -pDMAEMA <sub>77</sub> -pHEMA <sub>65</sub>	24		90	81	51800	50400	1,35
3	pDMAEMA <sub>49</sub>	24		97		8200	8600	1,19
	pHEMA <sub>78</sub> -pDMAEMA <sub>49</sub> -pHEMA <sub>78</sub>	24		97	98	28600	29400	1,15
	pDMAEMA <sub>72</sub> -pHEMA <sub>78</sub> -pDMAEMA <sub>49</sub> -pHEMA <sub>78</sub> -pDMAEMA <sub>72</sub>	24		96	93	52000	55400	1,31
4	pDMAEMA <sub>76</sub>	24	95		12600	16800	1,28	
	pHEMA <sub>77</sub> -pDMAEMA <sub>76</sub> -pHEMA <sub>77</sub>	24	96	97	32700	38200	1,23	
	pDMAEMA <sub>71</sub> -pHEMA <sub>77</sub> -pDMAEMA <sub>76</sub> -pHEMA <sub>77</sub> -pDMAEMA <sub>71</sub>	24	93	89	54800	67900	1,42	
5	pHEMA <sub>50</sub>	24	NMP	99		7200	7700	1,10
	pDMAEMA <sub>79</sub> -pHEMA <sub>50</sub> -pDMAEMA <sub>79</sub>	24		99	99	31900	31300	1,05
	pHEMA <sub>77</sub> -pDMAEMA <sub>79</sub> -pHEMA <sub>50</sub> -pDMAEMA <sub>79</sub> -pHEMA <sub>77</sub>	24		98	97	52100	48000	1,19



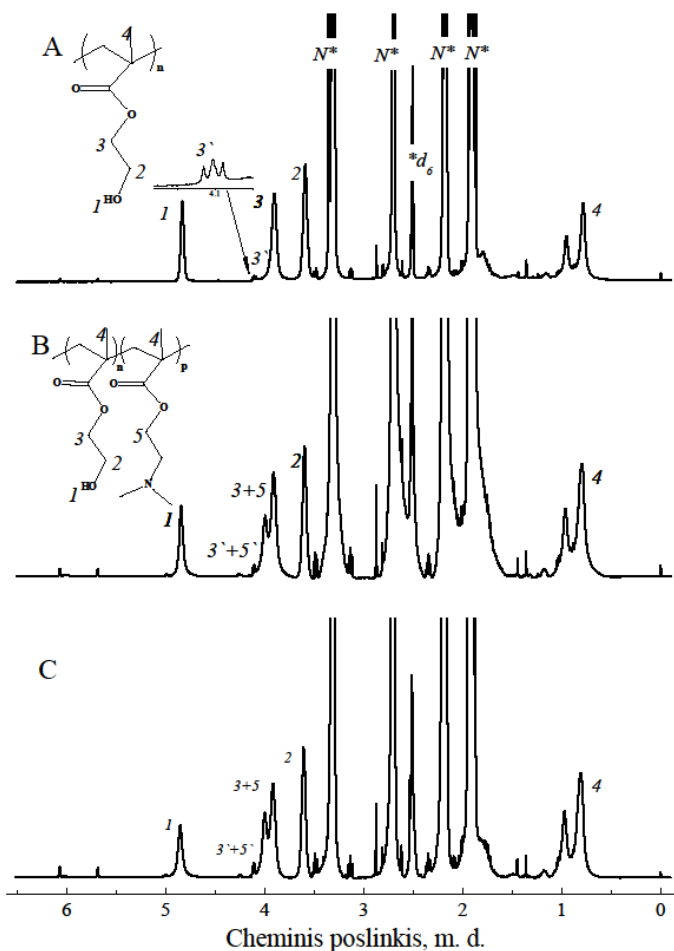
3.6 lentelės tęsinys.

Nr.	Polimeras	$\tau$ , val.	Tirpiklis	$q$ , mol %	$q_b^i$ , mol %	$M_{teors}$ , g/mol	$M_n$ , g/mol	$\bar{D}$
6	pHEMA <sub>80</sub>	24		99		11000	10900	1,12
	pDMAEMA <sub>79</sub> -pHEMA <sub>80</sub> -pDMAEMA <sub>79</sub>	24		99	98	35700	36600	1,10
	pHEMA <sub>70</sub> – pDMAEMA <sub>79</sub> – pHEMA <sub>80</sub> – pDMAEMA <sub>79</sub> – pHEMA <sub>70</sub>	24		95	90	53800	57500	1,17
7	pDMAEMA <sub>49</sub>	24		98		8400	11200	1,10
	pHEMA <sub>78</sub> -pDMAEMA <sub>49</sub> -pHEMA <sub>78</sub>	24	NMP	97	97	28500	29100	1,28
	pDMAEMA <sub>73</sub> -pHEMA <sub>78</sub> -pDMAEMA <sub>49</sub> -pHEMA <sub>78</sub> -pDMAEMA <sub>73</sub>	24		95	92	51700	43600	1,52
8	pDMAEMA <sub>78</sub>	24		98		12800	12300	1,12
	pHEMA <sub>78</sub> -pDMAEMA <sub>78</sub> -pHEMA <sub>78</sub>	24		98	98	32800	33600	1,34
	pDMAEMA <sub>71</sub> -pHEMA <sub>78</sub> -pDMAEMA <sub>78</sub> -pHEMA <sub>78</sub> -pDMAEMA <sub>71</sub>	24		94	88	54900	42300	1,53
9	pHEMA <sub>20</sub>	24		99		3200	2800	1,09
	pDMAEMA <sub>95</sub> -pHEMA <sub>20</sub> -pDMAEMA <sub>95</sub>	24		95,5	95,0	33900	45000	1,11
	pHEMA <sub>20</sub> -pDMAEMA <sub>95</sub> -pHEMA <sub>20</sub> -pDMAEMA <sub>95</sub> -pHEMA <sub>20</sub>	24		96,7	99	39100	56900	1,15
10	pHEMA <sub>50</sub>	24		99		7100	8500	1,10
	pDMAEMA <sub>177</sub> – pHEMA <sub>50</sub> – pDMAEMA <sub>177</sub>	24	NMP	90,0	88,8	62800	61200	1,13
	pHEMA <sub>50</sub> – pDMAEMA <sub>177</sub> – pHEMA <sub>50</sub> – pDMAEMA <sub>177</sub> – pHEMA <sub>50</sub>	24		94,8	99,7	75800	78900	1,28
11	pHEMA <sub>20</sub>	24		99		3200	4100	1,09
	pDMAEMA <sub>179</sub> -pHEMA <sub>20</sub> -pDMAEMA <sub>179</sub>	24		89,9	89,4	59500	63900	1,15
	pHEMA <sub>20</sub> -pDMAEMA <sub>179</sub> -pHEMA <sub>20</sub> -pDMAEMA <sub>179</sub> -pHEMA <sub>20</sub>	24		96,3	99,6	64700	62100	1,25

$q$  ir  $q_b^i$ , – atitinkamai bendra ir kiekvienos stadijos monomerų konversija

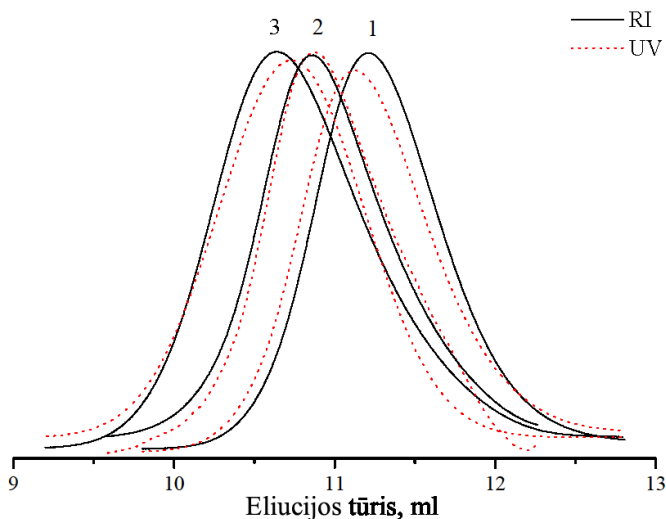
Šio darbo metu buvo sintetinami dviejų tipų pHEMA-*b*-pDMAEMA pentablokiniai linijiniai kopolimerai. Pirmojo tipo blokiniai kopolimerai (3.6 lentelė Nr. 1–8) pasižymėjo tuo, kad pHEMA ir pDMAEMA blokų PL buvo panašus, t. y. 50–80 monomerinių grandžių. Antrojo tipo blokiniai kopolimerai (3.6 lentelė, Nr. 9–11) turėjo ženkliai ilgesnius pDMAEMA blokus, lyginant su pHEMA blokais, t. y. DMAEMA/HEMA monomerinių grandžių santykis gretimuose blokuose kito nuo 3,5 iki 9. Antrojo tipo blokiniai linijiniai kopolimerai buvo sintetinami, turint tikslą iš jų susintetinti šepetinius pentablokinius kopolimerus, kurie turėtų trumpus tankius šepetinius blokus, atskirtus ilgais linijiniais teigiamą krūvį turinčiais blokais.

Monomerų konversija buvo nustatyta iš reakcijos mišinių, imant mėginius ir užrašant jų  $^1\text{H}$  BMR spektrus (3.7 pav.). Signalai, pažymėti kaip N\*, buvo priskirti NMP, o  $^*d_6$  – DMSO- $d_6$ . Sintetinant blokinius kopolimerus, kurių kiekvieno bloko PL 50–80 (3.6 lentelė, Nr. 1–8), pirmojoje ir antrojoje polimerizacijos stadijoje per 24 valandas buvo pasiekta beveik pilna monomerų konversija. Monomerų konversija trečiojoje stadijoje buvo mažesnė (kai kuriais atvejais 81–89 mol %), tačiau to užteko, siekiant gauti norimo ilgio blokus. Sintetinant ilgesnius pDMAEMA blokus turinčius blokinius kopolimerus (3.6 lentelė, Nr. 9–11), HEMA monomero konversija pirmojoje stadijoje siekė 99 mol %, tačiau DMAEMA konversija antrojoje stadijoje buvo mažesnė, apie 90 % mol. (3.6 lentelė, Nr. 10–11); tai galėjo lemti pernelyg trumpa polimerizacijos trukmė. Trečiojoje stadijoje, sumažinus galinių blokų PL, monomerų konversija vėl padidėjo ir viršijo 99 mol %. Mažas multiblokinių kopolimerų dispersiškumas bei geras teorinės ir eksperimentinės (skaitinės) molekulinų masių atitikimas patvirtina, kad visos HEMA ir DMAEMA „vieno indo“ RAFT polimerizacijos stadijos abiejuose pasirinktuose tirpikliuose buvo gerai kontroliuojamos.



3.7 pav. Reakcijos mišinio  $^1\text{H}$  BMR spektrai (3.6 lentelė, Nr. 5) po pirmos (A), antros (B) ir trečios (C) stadijos, sintetinant multiblokinius pHEMA ir pDMAEMA kopolimerus „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu

Atliekant multiblokinių kopolimerų sintezę RAFT polimerizacijos metodu labai svarbu, kad polimerinės grandinės neprarastų „gyvybingumo“, t. y. turėtų TTK grupes grandinių galuose. Tik tokiu atveju bus galima pratęsti polimerines grandines, pridėjus kito monomero ir susidarys pageidaujamos struktūros multiblokiniai kopolimerai. TTK grupės absorbuoja UV spinduliuotę, kurios bangos ilgis apie 310 nm. 3.8 paveiksle pateiktos reakcijos mišinio MSC eliuacijos kreivės po pirmos, antros ir trečios multiblokinių pDMAEMA ir pHEMA kopolimerų sintezės „vieno indo“ metodu stadijos. RI jutiklis jautrus bendrai polimero koncentracijai, o UV jutiklis jautrus molinei TTK grupių koncentracijai.



3.8 pav. Reakcijos mišinio MSC eliucijos kreivės po pirmos (1), antros (2) ir trečios (3) multiblokinių pDMAEMA ir pHEMA kopolimerų (3.6 lentelė, Nr.6) sintezės „vieno indo“ metodu stadijos, užrašytos kaip UV (·-·-) ir RI (-) jutiklių atsakas

Nagrinėjant chromatogramas matyti, kad kopolimerų molekulinė masė didėjo po kiekvienos grandinės pratęsimo stadijos, o kreivės išliko monomodalinės ir simetriškos. Be to, UV jutiklio užrašytos kreivės labai panašios į RI jutiklio kreives; galima teigti, kad dauguma kopolimero grandinių turi galines tritiokarbonato grupes, t. y. kopolimerų grandinės išlieka "gyvybingos".

Priklausomai nuo galinių blokų cheminės sudėties, hidrofilinių pentablokinių pHEMA ir pDMAEMA kopolimerų morfologija ir tirpalų savybės gali skirtis. Buvo susintetinti skirtingi hidrofiliniai pentablokiniai kopolimerai, kuriuose centrinis blokas yra arba pHEMA, arba pDMAEMA. Pirmuoju atveju multiblokinių kopolimerų sintezė pradedama vykdant HEMA RAFT polimerizaciją, antruoju – DMAEMA. Yra žinoma [49 – 51], kad blokinių kopolimerų sintezės sėkmė didele dalimi priklauso nuo to, kuris blokas sintetinamas pirmiau. Pirmiau turi būti vykdoma RAFT polimerizacija to monomero, kuris sudaro stabilesnį radikalą, juo besibaigiančios grandinės lengviau atskyla nuo tarpinio radikalo ir lengviau reinitijuoja polimerizaciją [49, 51, 258]. Tiek HEMA, tiek DMAEMA yra metakrilatai, iš jų abiejų gaunami tretinės anglies radikalai, todėl jų abiejų grandinių atskilimo ir reinitijavimo galimybės turėtų būti labai panašios. Šią prielaidą patvirtinta 3.6 lentelėje Nr. 1 – 9 pateikti duomenys. Matyti, kad multiblokinių kopolimerų, kurių PL 20 – 90, sintezę „vieno indo“ metodu pradėjus tiek nuo HEMA polimerizacijos, tiek nuo DMAEMA polimerizacijos, grandinės pratęsimas antrojoje polimerizacijos stadijoje

labai panašus. Abiem atvejais monomerų konversija antrojoje RAFT polimerizacijos stadijoje dažniausiai buvo didelė ( $q > 97$  mol %), o triblokinio kopolimero dispersiškumas buvo mažas ( $\bar{D} < 1,23$ ).

Atliekant trečiąją RAFT polimerizacijos stadiją, monomerų konversija buvo šiek tiek mažesnė, ypač polimerizaciją vykdant DO (3.6 lentelė, Nr 1 – 4). Konversijos sumažėjimas gali būti susijęs su nepakankamu pHEMA tirpumu šiame tirpiklyje [259]. Pentablokinių kopolimerų pHEMA blokai DO tirpale yra prastai solvatuojami, stangriai susisukę [259], todėl augančių polimerinių grandinių aktyvūs centrai yra mažiau prieinami, o tai daro įtaką pagrindinei RAFT proceso pusiausvyrai. DO susintetintų pentablokinių kopolimerų dispersiškumas buvo didesnis – 1,31 – 1,52. Priešingai, sintezę vykdant NMP (3.6 lentelė, Nr. 5 – 8), susintetintų hidrofiliųjų pentablokinių kopolimerų dispersiškumas, nepriklausomai nuo galinių blokų cheminės sudėties, buvo mažas ( $\bar{D}$  1,17 – 1,19). Galima teigti, kad NMP yra tinkamiausias tirpiklis HEMA ir DMAEMA RAFT polimerizacijai „vieno indo“ metodu, o jį naudojant galima susintetinti pentablokinius kopolimerus su mažu dispersiškumu ir pasiekti labai galias monomerų konversijas visų trijų stadijų metu.

Sintetinant trumpesnius pDMAEMA blokus turinčius kopolimerus, monomero ir GPA santykis pirmojoje stadijoje buvo  $[M]/[GPA_2] = 50/1$  arba 80/1; antrojoje ir trečiojoje stadijose, pratęsiant polimerines grandines, šis santykis buvo didesnis:  $[M]/[\text{makroGPA}] = 160/1$ . Iš 3.6 lentelėje (Nr. 1 – 8) pateiktų duomenų matyti, kad susintetintų multiblokinių kopolimerų rodikliai buvo geresni, kai polimerinių grandinių pratęsimo reakcijos buvo pradėtos nuo trumpo pirmojo bloko (PL 48 – 50). Grandinę pratęsiant nuo ilgesnio pirmojo bloko (PL 76 – 80), susidaro didesnio dispersiškumo triblokiniai ir pentablokiniai kopolimerai. Tokia pati tendencija išliko sintetinant blokinius kopolimerus su ilgesniais (PL  $\approx$  180) pDMAEMA blokais (3.6 lentelė, Nr. 10 – 11): geresni rodikliai buvo būdingi multiblokiniams kopolimerams, kurių polimerinių grandinių pratęsimo reakcijos buvo pradėtos nuo trumpesnio pirmojo bloko (PL 20). Tai atitinka bendrą RAFT polimerizacijos teoriją, kurioje teigiama, kad didesnė GPA koncentracija (arba mažesnis  $[M]/[GPA]$  santykis) užtikrina geresnę augančių grandinių perdavą GPA, ir tokiu būdu polimerizacija yra geriau kontroliuojama [260, 261].

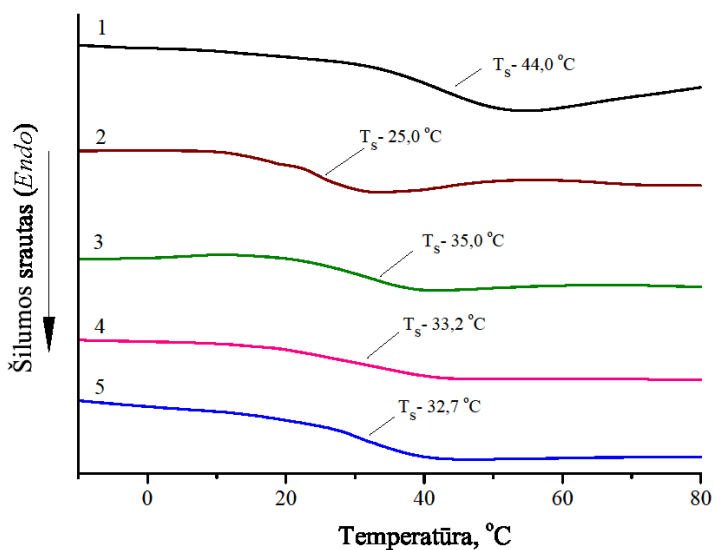
Galima apibendrinti, kad, naudojant difunkcinį RAFT GPA, „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu susintetinti hidrofiliiniai pentablokiniai HEMA ir DMAEMA kopolimerai, kurių centrinis blokas yra arba pHEMA, arba pDMAEMA. Nustatyta, kad dauguma kopolimero grandinių ir po trečiosios sintezės stadijos išlieka „gyvybingos“. Sintezę vykdant NMP, susintetintų hidrofiliųjų pentablokinių kopolimerų dispersiškumas buvo mažas ( $\bar{D}$  1,17 – 1,19) ir nepriklausė nuo galinių blokų cheminės prigimties. Sintetinant ilgesnius pDMAEMA blokus turinčius blokinius kopolimerus, monomerų konversija pirmojoje stadijoje siekė 99 mol %, antrojoje stadijoje sumažėjo iki 90 % mol, o trečiojoje stadijoje, sumažinus galinių blokų PL,

monomerų konversija vėl padidėjo iki 99 mol %; susintetintų pentablokinių Đ 1,09 – 1,28.

### 3.1.5 Amfifilinių multiblokinių kopolimerų savybės

Savitosios amfifilinių blokinių kopolimerų savybės priklauso nuo blokų suderinamumo ir galimo fazių atsiskyrimo. Jei blokų hidrofilškumas skiriasi, jie gali būti linę sudaryti atskiras fazes (mikrofazes). Jei fazės atsiskiria, blokinių kopolimerą gali apibūdinti ne viena, o dvi ar net daugiau stiklėjimo temperatūrų  $T_s$  [262 – 264]. Viena blokinių kopolimerų stiklėjimo temperatūra rodo, kad blokai gana giminingi, tarp jų yra stiprios sąveikos, kopolimero blokai nėra atsiskyre.

3.9 paveiksle pateiktos pHEMA ir pBMA bei multiblokinių kopolimerų, sudarytų iš pHEMA ir pBMA blokų, DSK termogramos. Multiblokinių kopolimerų DSK termogramose, nepriklausomai nuo blokų išsidėstymo ir skaičiaus, stebima tik viena stiklėjimo temperatūra. Nustatytoji pBMA  $T_s$  vertė yra 25 °C, kuri yra artima nurodytai literatūroje (28 °C) [265]. Nustatytoji pHEMA  $T_s$  vertė yra 44 °C, ji yra mažesnė, nei literatūroje nurodomos vertės, kurios yra tarp 35 °C ir 87 °C [263, 266]). Yra žinoma [267], kad pHEMA  $T_s$  priklauso nuo polimero molekulinės masės. Nustatytoji diblokinio kopolimero stiklėjimo temperatūra yra apie 35 °C, o triblokinio ir pentablokinio kopolimerų – apie 33 °C.



3.9 pav. pHEMA (1), pBMA (2), diblokinio (3), triblokinio (4) ir pentablokinio (5) kopolimerų pHEMA–b–pBMA (3.5 lentelė, Nr. 2) DSK termogramos

Diblokiniai, triblokiniai ir pentablokiniai kopolimerai pHEMA–b–pBMA turi vieną stiklėjimo temperatūrą, tai reiškia, kad blokai yra gerai

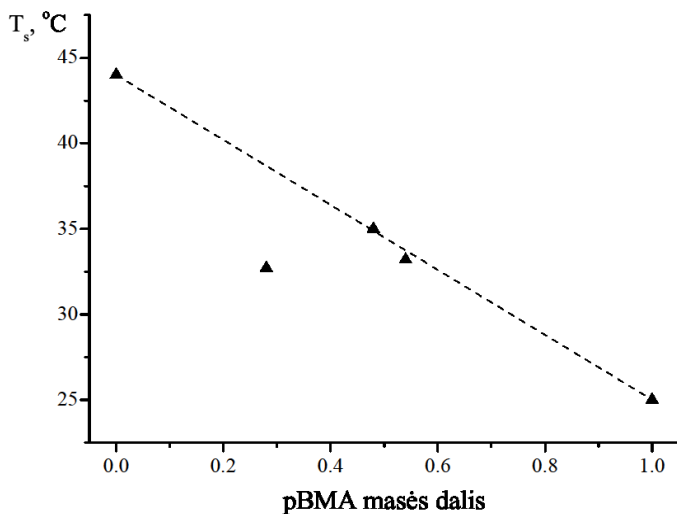
tarpusavyje suderinami, sudaro vieną homogeninę amorfinę fazę. Geras blokų suderinamumas gali būti paaiškintas vandenilinių ryšių tarp pHEMA ir pBMA susidarymu [268].

Polimerų mišinių ir blokinių kopolimerų  $T_s$  vertė teoriškai apskaičiuojamos remiantis *Fox* lygtimi [269]:

$$\frac{1}{T_s} = \frac{w_{HEMA}}{T_{s\ pHEMA}} + \frac{w_{BMA}}{T_{s\ pBMA}}$$

čia  $w_{HEMA}$  ir  $w_{BMA}$  yra atitinkamai HEMA ir BMA masės dalys, o  $T_{s\ pHEMA}$  ir  $T_{s\ pBMA}$  yra atitinkamai pHEMA ir pBMA stiklėjimo temperatūros.

Remiantis *Fox* lygtimi,  $T_s$  priklausomybė nuo blokinių kopolimero sudėties turėtų būti linijinė. Eksperimentiškai nustatytos skirtingų multiblokinių kopolimerų  $T_s$  vertės mažai priklauso nuo kopolimerų sudėties ir tik patenkinamai sutampa su apskaičiuotomis pagal *Fox* lygtį (3.10 pav.). Maža stiklėjimo temperatūros priklausomybė nuo kopolimero sudėties gali būti aiškinama intermolekulinėmis sąveikomis tarp skirtingos prigimties polimerinių grandinių. Amfifiliniuose multiblokiniuose kopolimeruose esančios lanksčios pBMA grandinės veikia kaip plastifikatorius, didinantis standžias pHEMA grandines turinčių polimerinių segmentų lankstumą, tokiu būdu sumažinant multiblokinių kopolimerų  $T_s$  vertes. Yra žinoma [270], kad blokinių kopolimerų  $T_s$  priklauso ne tik nuo rotacinio barjero, bet ir nuo blokų susipakavimo, grandinių standumo, dipolinių sąveikų ir t. t.



3.10 pav. Multiblokinių pHEMA–b–pBMA kopolimerų stiklėjimo temperatūros priklausomybė nuo kopolimero sudėties. Taškai rodo eksperimentiškai nustatytas  $T_s$  vertes, punktyrinė linija – apskaičiuotas pagal *Fox* lygtį

Kita savitoji amfifilinių blokinių kopolimerų ypatybė yra susijusi su jų morfologijos pokyčiais plėvelių paviršiuje, kai jos formuojamos iš skirtingų tirpalų. Priklausomai nuo solvatacijos, plėvelės paviršiuje gali dominuoti arba vieno, arba kito tipo blokai. Morfologijos pokyčiai plėvelių paviršiuje dažniausiai įvertinami matuojant vandens kontaktinį kampą (VKK) [271]. Šiame darbe multiblokinių kopolimerų plėvelių paruošimui ant stiklo substrato buvo naudojami kopolimerų tirpalai etanolyje (EtOH), DMF ir CHCl<sub>3</sub>. Šie tirpikliai skiriasi savo solvatacine geba, be to, skirtingai solvatuoja abiejų tipų blokus. Tiek pBMA, tiek ir pHEMA blokuose esančios monomerinės grandys turi karbonilgrupes, kurios, sudarydamos vandenilinį ryšį, veikia kaip vandenilio atomų akceptorai (VAA). VAA grupių turinčios medžiagos yra apibrėžiamos kaip bazinės [272]. Stiklo substratas turi silanolinių grupių, kurios, sudarydamos vandenilinį ryšį, veikia kaip vandenilio atomų donoriai (VAD); tokie paviršiai yra apibrėžiami kaip rūgštiniai. Tarp rūgštinio stiklo substrato ir baziųjų multiblokinių kopolimero grandžių arba tirpiklio yra rūgščių – bazių sąveika, kuri yra adsorbacijos proceso varomoji jėga. Du iš naudojamų tirpiklių – DMF ir etanolis – yra stiprūs vandenilio atomų akceptorai, kurių VAA vertės yra atitinkamai lygios 0,71 ir 0,77 [272]. Didesnė VAA vertė rodo, kad tirpiklis yra baziškesnis. CHCl<sub>3</sub> vandenilinių ryšių nesudaro.

Homopolimerų ir multiblokinių kopolimerų plėvelių VKK vertės pateiktos 3.7 lentelėje. Hidrofobiškiausi paviršiai gaunami polimerines dangas formuojant iš chloroformo. Kopolimerų plėvelės, suformuotos iš etanolio tirpalo, yra labiausiai hidrofiliškos, o iš DMF tirpalų gautų plėvelių hidrofiliškumas yra vidutinis. pHEMA plėvelių VKK yra labai mažas (nuo 33° iki 36°) ir nepriklauso nuo naudojamo tirpiklio. pBMA plėvelių VKK yra daug didesnis bei priklauso nuo tirpiklio, šiuo atveju VKK vertės kinta nuo 64° iki 94° ir yra artimos nurodytoms literatūroje [273, 274]. Kai kurių diblokinių kopolimerų plėvelių VKK vertės yra šiek tiek mažesnės, lyginant su pBMA plėvelėmis. Triblokinių ir pentablokinių kopolimerų plėvelės visais atvejais buvo labiau hidrofobinės, nei pBMA plėvelės.

3.7 lentelė.

Homopolimerų ir multiblokinių kopolimerų (3.5 lentelė, Nr. 2) plėvelių, suformuotų iš skirtingų tirpalų, VKK vertės ( $\theta$ )

Polimeras	$\theta$				
	CHCl <sub>3</sub>	DMF	EtOH	EtOH*	EtOH**
pBMA	93,7	82,2	63,9	79,0	83,6
pHEMA	–	36,2	33,5	36,5	33,5
pBMA–b–pHEMA	92,4	80,7	66,9	73,9	77,0
BMA <sub>49</sub> –HEMA <sub>100</sub> –BMA <sub>49</sub>	100,8	86,8	72,3	80,0	85,0
HEMA <sub>94</sub> –BMA <sub>49</sub> –HEMA <sub>100</sub> –BMA <sub>49</sub> –HEMA <sub>94</sub>	100,4	86,3	64,8	85,5	82,3

\* Dangas išlaikius 90 °C temperatūroje 24 val.

\*\* Dangas paveikus CHCl<sub>3</sub> garais.



Didesnis multiblokinių (triblokinių ir pentablokinių) kopolimerų plėvelių hidrofobiškumas, lyginant su diblokinių kopolimero plėvele, rodo, kad multiblokinių kopolimerų plėvelių ant stiklo paviršiaus nanostruktūra yra kitokia. Pentablokinis kopolimeras sorbuojasi ant stiklo paviršiaus hidrofiliniais pHEMA blokais, o hidrofobiniai pBMA blokai yra išstumti į paviršių ir sudaro kilpas. Tikėtina, kad tokios kilpos yra labiau hidrofobinės, lyginant su adsorbuota diblokinių kopolimero plėvele, kurioje hidrofobiniai pBMA blokai yra statmeni stiklo substratui.

Didesnės VKK vertės, gautos polimerines plėveles liejant iš  $\text{CHCl}_3$ , yra lauktas rezultatas. Yra žinoma [275], kad polines grupes turinčio stiklo ir nepolinio chloroformo sąveika yra silpna. Taigi, šiuo atveju konkurencijos dėl substrato tarp kopolimero molekulių ir tirpiklio nėra. Susidarant plėvelėms, sorbcija prie stiklo substrato vyksta per polimerų polines grupes, o nepolinės pBMA grandinės nukreipiamos į polimerinės plėvelės paviršių; tokiu būdu plėvelių paviršius praturtinamas nepolinėmis grupėmis, ir VKK vertė padidėja.

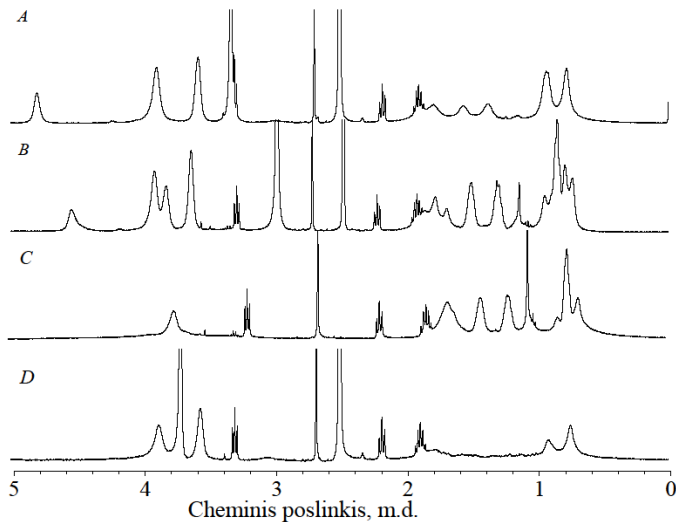
DMF ir etanolis yra stiprūs vandenilio atomų akceptorius ir gerai tirpina pBMA ir pHEMA blokus. VKK verčių skirtumai, gauti polimerines plėveles liejant iš DMF ir etanolio, gali būti paaiškinti tuo, kad etanolis yra lakesnis. Dėl to, kad etanolis greitai garuoja, padidėja kopolimerų tirpalų klampa, ir makromolekulės turi mažiau laiko pertvarkyti savo konformaciją (nukreipti blokus į substratą ar į paviršių). Išgaravus tirpikliui, kopolimerų polinės grupės „užšaldomos“ plėvelės paviršiuje, kuris tokiu būdu praturtinamas polinėmis grupėmis ir tampa hidrofiliškesniu. Iš etanolio gautų dangų VKK yra maždaug  $15 - 20^\circ$  mažesnis, nei dangų, suformuotų iš DMF tirpalų.

Polimerinės plėvelės, suformuotos iš etanolio tirpalų, buvo 24 valandas išlaikomos  $90^\circ\text{C}$  temperatūroje. Polimerus šildant aukštesnėje temperatūroje nei jų  $T_s$ , padidėja polimero segmentų judrumas, todėl multiblokinių kopolimerų makromolekulės jau turi galimybę keisti savo konformaciją, ir VKK padidėja. Panašūs rezultatai buvo gauti kopolimerų plėveles palaikius chloroformo garų atmosferoje (po to dangos dar buvo džiovintos kambario temperatūroje 12 val.). Nepolinio tirpiklio garai gerai brinkina pBMA blokus ir sumažina jų stiklėjimo temperatūrą, todėl jie jau gali migruoti į polimerinės plėvelės paviršių ir sumažinti paviršiaus energiją, dėl kurios padidėja VKK vertės.

Taigi, tiriant multiblokinius amfifilinius kopolimerus nustatyta, kad pHEMA ir pBMA blokai yra gerai tarpusavyje suderinami, mikrofazės neatsiskiria, todėl stebima viena stiklėjimo temperatūra, kuri proporcingai mažėja, didėjant pBMA kiekiui kopolimeruose. Triblokinių ir pentablokinių kopolimerų plėvelės yra hidrofobiškesnės nei pBMA ir diblokinių kopolimerų plėvelės.

### 3.1.6 Amfifilinių multiblokinių kopolimerų tirpalų savybės ir agregacija

Pentablokinio kopolimero pHEMA<sub>98</sub>-*b*-pBMA<sub>42</sub>-*b*-pHEMA<sub>93</sub>-*b*-pBMA<sub>42</sub>-*b*-pHEMA<sub>98</sub> blokų mobilumas ir savitoji solvatacija įvertinti naudojant <sup>1</sup>H BMR spektroskopijos metodą. Užrašyti kopolimerų, ištirpintų įvairiuose tirpikliuose ir jų mišiniuose – DMSO-d<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub>, CDCl<sub>3</sub>/DMSO-d<sub>6</sub> (tūrio santykis 3/1) ir DMSO-d<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O (tūrio santykis 9/1) – spektrai pateikti 3.11 paveiksle. DMSO-d<sub>6</sub> tirpina abiejų tipų pentablokinio kopolimero blokus, dėl to spektre aiškiai matomi protonų, priklausančių įvairioms grupėms, signalai. Signalas ties 4,80 m. d. priskiriamas HEMA hidroksigrūpei, 3,88 m. d. – oksimetilengrūpei šalia karbonilgrupės abiejų tipų monomerinėse grandyse, 3,58 m. d. – oksimetilengrūpei šalia HEMA hidroksigrūpės, 1,38 m. d. ir 1,56 m. d. – atitinkamai –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ir –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> – BMA butilgrupėje, 1,63 – 2,0 m. d. ir 0,6 – 1,1 m. d. – atitinkamai polimetakrilatinės pagrindinės grandinės metilen- ir metilgrupėms (3.11 pav., A). Spektuose taip pat yra silpnų signalų ties 1,90 m. d., 2,22 m. d. ir 3,28 m. d., kurie priskiriami NMP, naudoto pentablokinio kopolimero sintezėje, likučiams. Remiantis <sup>1</sup>H BMR spektre esančių protonų signalais, galima manyti, kad visi DMSO-d<sub>6</sub> ištirpinto pentablokinio kopolimero segmentai yra judrūs, t. y. blokai nėra linkę į agregaciją [276]. Panašaus blokų mobilumo galima tikėtis ir CDCl<sub>3</sub>/DMSO-d<sub>6</sub> (tūrio santykis 3/1) mišinyje, ruošiant šį tirpalą, iš pradžių pentablokinis kopolimeras ištirpintas mažame DMSO-d<sub>6</sub> kiekyje, po to praskiestas CDCl<sub>3</sub> (3.11 pav., B). Šiuo atveju matomi visi tie patys signalai, kurie buvo matomi DMSO-d<sub>6</sub> tirpale, tačiau oksimetilengrūpės, esančios šalia karbonilgrupės, signalas skilo į du komponentus, kurių cheminiai poslinkiai – 3,84 m. d. ir 3,94 m. d., jie priskiriami atitinkamai HEMA ir BMA monomerinėms grandims. Na o HEMA hidroksigrūpės signalas tame pačiame spektre pasislinko į stipresnio lauko pusę iki 4,56 m. d. Pentablokinio kopolimero hidroksigrūpės signalo poslinkis rodo šią grupę turinčių segmentų polinkį į agregaciją [276, 277], nors pHEMA blokai dar išlieka tirpūs CDCl<sub>3</sub> ir DMSO-d<sub>6</sub> mišinyje. Kopolimero spektre CDCl<sub>3</sub> šalia hidroksigrūpės esančios oksimetilengrūpės signalas (3,90 m. d.) ir hidroksigrūpės signalas (4,56 m. d.) visiškai išnyko – pHEMA polimerinės grandinės agregavosi (3.11 pav., C) [121, 277, 278]. Pentablokinio kopolimero <sup>1</sup>H BMR spektras mišriame tirpiklyje, kuriame yra deuteruoto vandens, yra visiškai kitoks nei prieš tai buvusių (3.11 pav., D). Signalų ties 1,0 – 2,0 m. d., kurie priskiriami polimetakrilatinės pagrindinės grandinės metil- ir metilengrūpėms bei pBMA butilgrūpei, šiuo atveju nėra. Hidrofobiniai pBMA blokai agreguojasi, sudarydami agregatų branduolį [277, 278], todėl jų signalai ekranuojami. Šiame spektre taip pat išnyksta protono iš hidroksigrūpės signalas, tai galima paaiškinti hidroksigrūpės protono ir deuterio mainais. Oksimetilengrūpės, kuri yra greta HEMA hidroksigrūpės, signalas nežymiai pasislinko iki 3,54 m. d., tai reiškia, kad ši metilengrūpė (o kartu ir HEMA grandis) dalyvauja segregacijos procese.

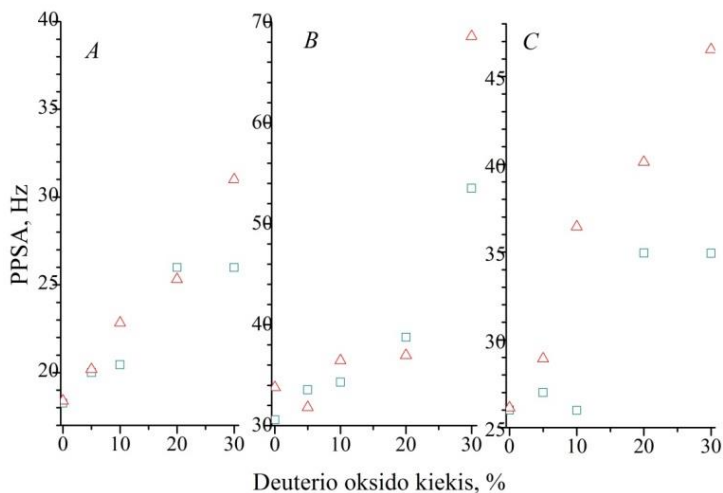


3.11 pav. Pentablokinio kopolimero  $p\text{HEMA}_{98}\text{-}p\text{BMA}_{42}\text{-}p\text{HEMA}_{93}\text{-}p\text{BMA}_{42}\text{-}p\text{HEMA}_{98}$ , ištirpinto  $\text{DMSO-}d_6$  (A),  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$  (tūrio santykis 3/1) (B),  $\text{CDCl}_3$  (C) ir  $\text{DMSO-}d_6/\text{D}_2\text{O}$  (tūrio santykis 9/1) (D),  $^1\text{H}$  BMR spektrai

Siekiant išsiaiškinti vandens įtaką pentablokinių kopolimerų segmentų mobilumui, buvo susintetinti ir ištirti du panašios molekulinės masės pentablokiniai kopolimerai, kuriuose yra beveik tas pats hidrofilinių ir hidrofobinių monomerinių grandžių santykis ( $\text{HEMA/BMA} \approx 2$ ), tačiau skiriasi blokų seka (galiniai blokai yra arba pHEMA, arba pBMA).

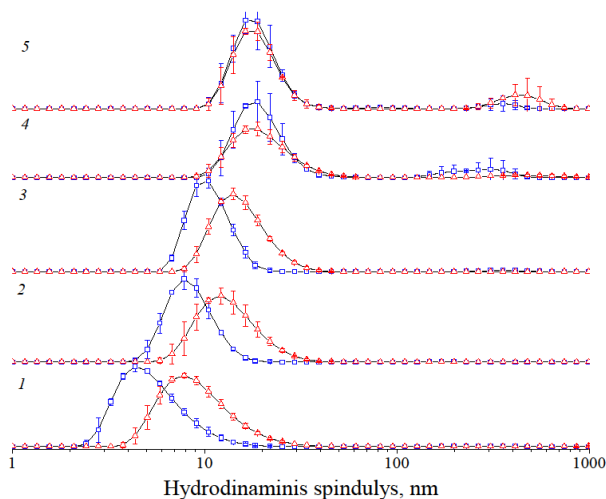
Vienas iš būdų kiekybiškai vertinti BMR signalų aplinką yra signalo puspločio, esančio pusėje signalo aukščio (PPSA), palyginimas [279, 280]. pHEMA oksimetilengrupės ir dviejų kopolimerų pagrindinės grandinės metilgrupės PPSA pokyčio priklausomybės nuo deuteruoto vandens kiekio mišinyje su  $\text{DMSO-}d_6$  pateiktos 3.12 paveiksle. Didinant  $\text{D}_2\text{O}$  kiekį iki 20 %, metilgrupėse protonų signalai palaipsniui tapo platesni, nepriklausomai nuo pentablokinių kopolimerų struktūros. Toks protonų signalų išplatėjimas  $\text{D}_2\text{O}$  turinčiuose tirpaluose gali būti siejamas su ribotu pagrindinės polimerinės grandinės judėjimu [276, 277]. Pentablokinio kopolimero  $p\text{BMA}_{37}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{142}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{37}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{142}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{37}$  signalų ties 0,72 m. d., 0,90 m. d. ir 3,66 m. d. pusplėčiai buvo didesni, palyginus su pentablokinio kopolimero  $p\text{HEMA}_{98}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{42}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{93}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{42}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{98}$  tų pačių signalų pusplėčiais. Tai reiškia, kad pHEMA blokai, esantys kopolimere  $p\text{BMA}_{37}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{142}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{37}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{142}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{37}$ , yra mažiau judrūs, lyginant su tais pačiais blokais kopolimere  $p\text{HEMA}_{98}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{42}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{93}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{42}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{98}$ . Iš tyrimo duomenų galima daryti išvadą, kad pentablokinių kopolimerų su galiniais hidrofobiniais pBMA blokais (pvz.,  $p\text{BMA}_{37}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{142}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{37}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{142}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{37}$ ) savaiminė

agregacija yra labiau išreikšta, lyginant su pentablokiniais kopolimerais, kuriuose galiniai blokai yra hidrofiliniai (pHEMA).



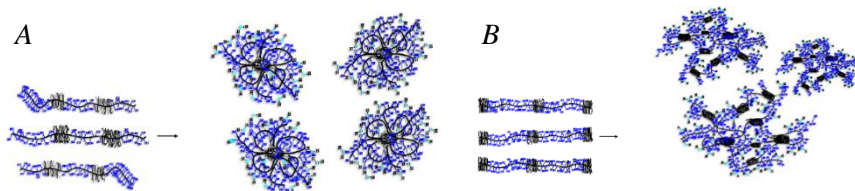
3.12 pav. Pentablokinių kopolimerų pHEMA<sub>98</sub>-b-pBMA<sub>42</sub>-b-pHEMA<sub>93</sub>-b-pBMA<sub>42</sub>-b-pHEMA<sub>98</sub> (□) ir pBMA<sub>37</sub>-b-pHEMA<sub>142</sub>-b-pBMA<sub>37</sub>-b-pHEMA<sub>142</sub>-b-pBMA<sub>37</sub> (△) mišraus tirpiklio D<sub>2</sub>O–DMSO–d<sub>6</sub> sudėties įtaka HEMA oksimetilengrupės protonų signalo ties 3,66 m. d. (A) ir metilgrupės protonų signalų atitinkamai ties 0,90 m. d. (B) bei 0,72 m. d. (C) PPSA <sup>1</sup>H BMR spektruose

Amfifilinių pentablokinių kopolimerų hidrodinaminio spindulio pasiskirstymo kreivės įvairios sudėties tirpaluose pavaizduotos 3.13 pav. DMSO–d<sub>6</sub> ištirpintas pentablokinis kopolimeras su galiniais hidrofiliniais blokais pHEMA<sub>98</sub>-b-pBMA<sub>42</sub>-b-pHEMA<sub>93</sub>-b-pBMA<sub>42</sub>-b-pHEMA<sub>98</sub> yra kompaktiškų makromolekulių formoje, jų vidutinis spindulys yra 5 – 6 nm. Pentablokinio kopolimero su hidrofobiniais galiniais blokais pBMA<sub>37</sub>-b-pHEMA<sub>142</sub>-b-pBMA<sub>37</sub>-b-pHEMA<sub>142</sub>-b-pBMA<sub>37</sub> makromolekulės tame pačiame tirpiklyje užima ženkliai didesnę tūrį, jų vidutinis spindulys yra apie 10 nm. Abiem atvejais į DMSO–d<sub>6</sub> tirpalus įpylus deuteruoto vandens (D<sub>2</sub>O), nanodalelių spindulys padidėja, gali būti, kad susidaro hidrofobiniai iš kelių makromolekulių segmentų sudaryti domenai, kurie yra blogai soliuobilizuoti deuteruotu vandeniu [277, 278]. Galima pastebėti, kad mišriame tirpiklyje esant tam tikram D<sub>2</sub>O kiekiui (iki 30 %), pentablokiniai kopolimerai su hidrofobiniais galiniais blokais sudaro didesnes daleles. Kai D<sub>2</sub>O mišriame tirpiklyje yra 30 % ar daugiau, agregatų matmenys, nepriklausomai nuo kopolimero struktūros, pasiekia maksimalią vertę (R<sub>h</sub> maždaug 20 nm). Be to, daug D<sub>2</sub>O turinčiuose kopolimerų tirpaluose yra nedidelis stambių agregatų (R<sub>h</sub> apie 300 nm) kiekis (3.13 pav.).



3.13 pav. Pentablokinių kopolimerų  $p\text{HEMA}_{98}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{42}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{93}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{42}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{98}$  ( $\square$ ) ir  $p\text{BMA}_{37}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{142}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{37}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{142}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{37}$  ( $\Delta$ ) hidrodinaminio spindulio pasiskirstymo kreivės  $\text{DMSO-}d_6$  (1) ir mišriame tirpiklyje  $\text{DMSO-}d_6/\text{D}_2\text{O}$  (tūrio dalys) 95/5 (2), 9/1 (3), 7/3 (4), 1/1 (5)

Dviejų tipų pentablokinių kopolimerų BMR ir DLS tyrimai parodė jų skirtingą elgseną vandens turinčiuose tirpaluose. Tikėtina, kad pentablokiniai kopolimerai su hidrofiliniais galiniais blokais  $p\text{HEMA}_{98}\text{-}p\text{BMA}_{42}\text{-}p\text{HEMA}_{93}\text{-}p\text{BMA}_{42}\text{-}p\text{HEMA}_{98}$  vandens turinčiuose tirpaluose sudaro gana kompaktiškus nanodydžio žiedlapių pavidalo agregatus, kuriuose  $p\text{BMA}$  hidrofobiniai blokai yra agregatų branduolyje, o  $p\text{HEMA}$  blokai suformuoja kilpas (3.2 schema, A) [281, 282]. Pentablokiniai kopolimerai su hidrofobiniais galiniais ir centriniu  $p\text{BMA}$  blokais  $p\text{BMA}_{37}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{142}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{37}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{142}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{37}$  sudaro didesnius agregatus su keliais hidrofobiniais domenais, kurie sujungiami  $p\text{HEMA}$  tilteliais (3.2 schema, B). Manoma, kad susidariusių agregatų stabilumą užtikrina  $p\text{HEMA}$  blokai, kurie yra išorėje ir gerai solvatuojami. Jei mišriame tirpiklyje yra labai daug vandens (virš 50 %), makromolekulių agregatai sukimba, ir pentablokiniai kopolimerai išsėda iš tirpalo, nepriklausomai nuo jų struktūros.



3.2 schema. Pentablokinių kopolimerų  $p\text{HEMA}_{98}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{42}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{93}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{42}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{98}$  (A) ir  $p\text{BMA}_{37}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{142}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{37}\text{-}b\text{-}p\text{HEMA}_{142}\text{-}b\text{-}p\text{BMA}_{37}$  (B) agregacijos vandens turinčiuose tirpaluose modelis

Apibendrinant amfifilinių pentablokinių kopolimerų tirpalų tyrimo rezultatus galima teigti, kad DMSO yra geras abiejų polimerinių blokų tirpiklis, o chloroforme pentablokinių kopolimerų makromolekulės yra agreguotoje formoje. Vandens ir organinių tirpiklių mišiniuose makromolekulės sudarė didesnius agregatus su išoriniu hidrofiliniu apvalkalu. Tikėtina, kad DMSO ir deuteruoto vandens mišiniuose pentablokinis kopolimeras su hidrofiliniais galiniais pHEMA blokais sudarė nanodydžio žiedlapių formos kompaktiškos konformacijos agregatus, o pentablokinis kopolimeras, turintis hidrofobinius galinius pBMA blokus, suformavo didesnius agregatus su tarpusavyje susijungusiais hidrofobiniais domenais.

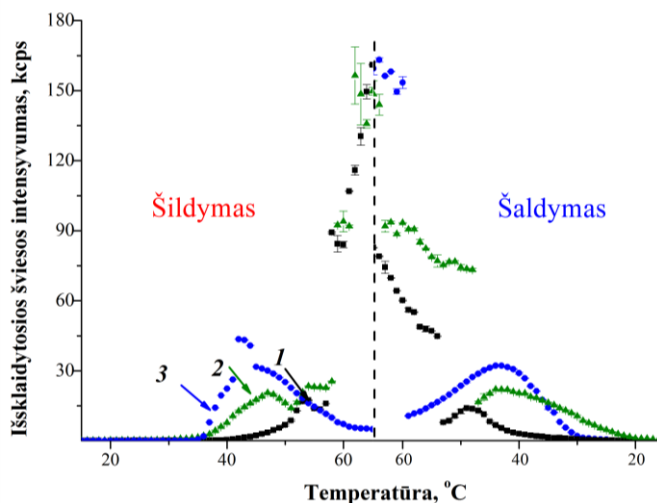
### 3.1.7 Hidrofilinių temperatūrai jautrių multiblokinių kopolimerų tirpalų savybės

Gerai žinoma [218, 283], kad pHEMA tirpumas vandenyje priklauso nuo molekulinės masės, tirpalo koncentracijos ir iniciatoriaus (grandinės perdavos agento) fragmentų, esančių polimerinės grandinės galuose [219, 284]. Hidrofilines galines grupes turinčio mažos molekulinės masės pHEMA vandeniniams tirpalams būdinga žemutinė kritinė maišymosi temperatūra (ŽKMT), kuri lygi 25 °C [283]. Didesnės molekulinės masės ir su hidrofobiniais iniciatoriaus ar GPA fragmentų galinėmis grupėmis pHEMA yra netirpus vandenyje net žemoje temperatūroje [219]. Mažos molekulinės masės pHEMA turi viršutinę kritinę maišymosi temperatūrą (VKMT), kuri lygi maždaug 95 °C [218]. Žemiau ŽKMT ir aukščiau VKMT pHEMA yra tirpus, o tarp šių dviejų temperatūrų linkęs sudaryti agregatus. pDMAEMA yra taip pat termojautrus polimeras; linijinio pDMAEMA, kurio PL apie 100, tirpalo ŽKMT yra 46,7 °C [285]. Be to, pDMAEMA tirpalų ŽKMT priklauso nuo tirpalo koncentracijos [286–288], PL ir polimero architektūros [286]. DMAEMA grandžių turinčių kopolimerų ŽKMT priklauso nuo kopolimero sudėties [289, 290]. Tikrųjų polimerų tirpalų virsmas į drumstas koloidines sistemas juos šildant yra susijęs su vandenilinių ryšių tarp vandens molekulių ir polimero funkcinių grupių nutrūkimu. Polimerinės grandinės tampa blogai solvatuojamomis ir pradeda agreguoti [285]. Literatūroje nėra duomenų, kad būtų tirta ilgus blokus turinčių termojautrių multiblokinių kopolimerų terminė agregacija. Tyrimo metu buvo tikimasi, kad temperatūros poveikis pentablokinių kopolimerų tirpumui ir jų agregacijai bus sudėtingesnis arba kitimai vyks platesniame temperatūrų diapazone.

Savaiminė multiblokinių kopolimerų agregacija vandeniniuose tirpaluose buvo tiriama naudojant DLS, SEM bei zeta potencialo matavimo metodus. Išsklaidytos šviesos intensyvumo (DLS), kuris proporcingas tirpale esančių dalelių dydžiui ir koncentracijai, matavimai lėtai šildant labai praskiestus vandeninius (1 mg/ml) tirpalus buvo atliekami kas 1 °C, kiekvienoje temperatūroje termostatuojant 10 min. Kiekvienas išsklaidytos

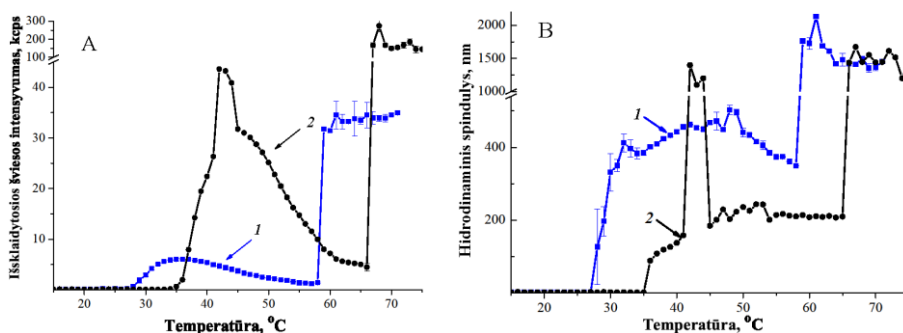
šviesos intensyvumo matavimas buvo atliktas du kartus ir pateiktas išvestiniu skaičiavimo rodikliu (angl. *Derived Count Rate*, kcps) [217, 218].

Diblokinio, triblokinio ir pentablokinio kopolimerų išsklaidytos šviesos intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros pateiktos 3.14 paveiksle. Kambario ir žemesnėje temperatūroje išsklaidytos šviesos intensyvumas yra mažas. Nustatyta, kad diblokinio kopolimero hidrodinaminio spindulio ( $R_h$ ) vertė yra apie 3 nm, o triblokinio ir pentablokinio kopolimero yra apie 4–5 nm; iš to galima spręsti, kad kopolimerai yra pilnai ištirpę, yra tikrajame tirpale. Keliant temperatūrą, kopolimerų tirpalų išsklaidytos šviesos intensyvumas pradėjo ženkliai didėti (3.14 pav.), akivaizdu, kad tam tikroje temperatūroje prasidėjo kopolimerų savaiminė agregacija. Diblokinio kopolimero  $D_{92}$ – $H_{46}$  savaiminė agregacija vandeniniuose tirpaluose prasidėjo maždaug 40 °C temperatūroje, o triblokinio kopolimero  $D_{78}$ – $H_{49}$ – $D_{78}$  ir pentablokinio kopolimero  $D_{72}$ – $H_{78}$ – $D_{49}$ – $H_{78}$ – $D_{72}$  – 36 °C temperatūroje. Diblokinių, triblokinių ir pentablokinių kopolimerų tirpalus šildant toliau, išsklaidytos šviesos intensyvumas didėjo ir pasiekė maksimalias vertes esant atitinkamai 54 °C, 48 °C ir 42 °C temperatūrai. Didžiausias išsklaidytos šviesos intensyvumas buvo pentablokinio kopolimero tirpale, o mažiausias – diblokinio kopolimero tirpale. Temperatūrą keliant toliau, išsklaidytos šviesos intensyvumas pradėjo mažėti. Pasiekus maždaug 59 °C temperatūrą, išsklaidytos šviesos intensyvumas diblokinio ir triblokinio kopolimerų tirpaluose drastiškai padidėjo. Tokia pati tendencija buvo pastebėta ir pentablokinio kopolimero tirpale, tačiau aukštesnėje temperatūroje – 65 °C.



3.14 pav. Diblokinio kopolimero  $D_{92}$ – $H_{46}$  (1, –■–), triblokinio kopolimero  $D_{78}$ – $H_{49}$ – $D_{78}$  (2, –▲–) ir pentablokinio kopolimero  $D_{72}$ – $H_{78}$ – $pD_{49}$ – $H_{78}$ – $D_{72}$  (3, –●–) vandeninių tirpalų išsklaidytos šviesos intensyvumo kitimas šildymo ir šaldymo metu

Savaiminė agregacija kopolimerų tirpalus šildant ir agregatų ištirpimas šaldant buvo pilnai grįžtami procesai (3.14 pav.), tik agregatų ištirpimas šiek tiek temperatūriškai vėlavo. Temperatūrinį vėlavimą, tikėtina, sukėlė lėta vandens molekulių difuzija į hidrofobinę agregatų branduolį [216, 291, 292]. Kopolimerų tirpalus šaldant, išsklaidytos šviesos intensyvumas labai sumažėjo (3 – 10 kartų), tačiau, net pasiekus minimalią vertę, jis buvo pakankamai didelis, rodantis, kad makromolekulės yra agregatų formoje. Diblokinio, triblokinio ir pentablokinio kopolimerų tirpalus aušinant toliau, išsklaidytos šviesos intensyvumas apie 2 – 3 kartus padidėjo ir pasiekė maksimalias vertes esant atitinkamai 48 °C, 44 °C ir 39 °C temperatūrai. Temperatūros intervalas, kuriame išsklaidytos šviesos intensyvumas šaldymo metu didėjo, diblokinio ir triblokinio kopolimerams buvo trumpas (4 – 6 °C), o pentablokinio kopolimero siekė apie 17 °C. Tikėtina, kad tai rodo sudėtingesnę ir daugiau laiko reikalaujantį pentablokinių kopolimerų agregatų persitvarkymą. Iš išsklaidytos šviesos intensyvumo priklausomybių nuo temperatūros, tirpalus šildant ir šaldant, matyti, kad multiblokinių kopolimerų, kurių pHEMA ir pDMAEMA blokai yra panašaus ilgio, agregacijos ir agregatų ištirpimo procesai vyksta dviem stadijomis.



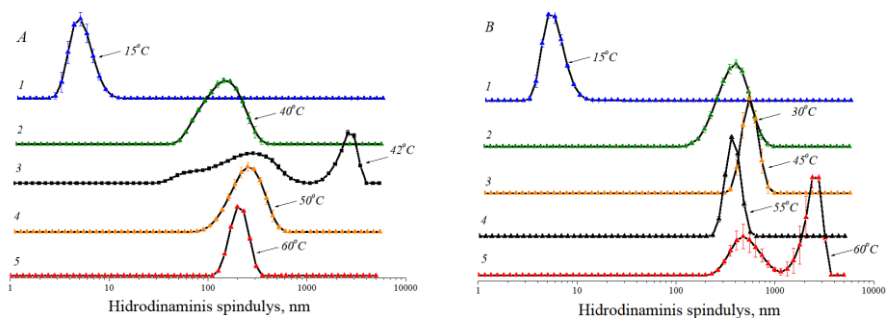
3.15 pav. Pentablokinių kopolimerų  $H_{77}-D_{79}-H_{50}-D_{79}-H_{77}$  (1) ir  $D_{72}-H_{78}-D_{49}-H_{78}-D_{72}$  (2) vandeninių tirpalų išsklaidytos šviesos intensyvumo (A) ir kopolimerų hidrodinaminio spindulio (B) pokyčiai tirpalų šildymo metu

Pentablokinių kopolimerų su skirtingais galiniais blokais išsklaidytos šviesos intensyvumo I (A) ir hidrodinaminio spindulio  $R_h$  (B) pokyčiai kopolimerų tirpalus šildant pateikti 3.15 paveiksle. Abiejų tipų pentablokinių kopolimerų I ir  $R_h$  priklausomybės nuo temperatūros labai panašios, tačiau temperatūrinėje skalėje pasislinkusios 6 – 8 °C. Be to, šiose priklausomybėse yra bent du skirtumai: 1) pentablokinio kopolimero su galiniais pDMAEMA blokais kreivės turi aštrią smailę ties 41 – 44 °C, tokios smailės pentablokinio kopolimero su galiniais pHEMA blokais kreivėje nėra; 2) išsklaidytos šviesos intensyvumas pentablokinio kopolimero su galiniais pDMAEMA blokais tirpale temperatūros intervale nuo 35 °C iki 55 °C yra didesnis, tačiau hidrodinaminis spindulys daug mažesnis, lyginant su



pentablokiniu kopolimeru, turinčiu galinius pHEMA blokus. Taigi, dėl temperatūros pokyčio vykstančios pentablokinių pHEMA ir pDMAEMA kopolimerų savaiminės agregacijos ypatybės priklauso nuo blokų padėties makromolekulėje.

Šildant vandeninį pentablokinio kopolimero su galiniais pHEMA blokais tirpalą, kopolimero agregacija prasideda 26 °C temperatūroje, o pentablokinio kopolimero su galiniais pDMAEMA blokais – 36 °C temperatūroje (3.15 pav.). Esant aukštesnei temperatūrai, susidarė agregatai, kurių  $R_h$  yra 150 – 200 nm (kopolimeras  $D_{72}-H_{78}-D_{49}-H_{78}-D_{72}$ ) arba 400 – 450 nm (kopolimeras  $H_{77}-D_{79}-H_{50}-D_{79}-H_{77}$ ) (3.15 pav.). Temperatūrą pakėlus iki 41 – 44 °C, kopolimero su galiniais pDMAEMA blokais agregatai tapo labai dideli, kurių  $R_h$  pasiekė 1000 – 1500 nm. Dalelių dydžio pasiskirstymo kreivės šiame temperatūros intervale yra multimodalinės, rodančios, kad yra ir didelių, ir mažų agregatų (3.16 pav., A, 3 kreivė). Temperatūrą pakėlus virš 45 – 50 °C, abiejų tipų kopolimerų agregatai šiek tiek sumažėja, dar labiau sumažėja išsklaidytos šviesos intensyvumas. Tęsiant pentablokinių kopolimerų tirpalų šildymą, dalelių dydžio pasiskirstymo kreivės siaurėja (3.16 pav.). Pasiekus tam tikrą gana aukštą temperatūrą (59 °C pentablokinio kopolimero su galiniais pHEMA blokais ir 65 °C pentablokinio kopolimero su galiniais pDMAEMA blokais tirpaluose), išsklaidytos šviesos intensyvumas drastiškai padidėja. Šiomis sąlygomis susidaro dideli agregatai, kurių hidrodinaminis spindulys yra apie 1500 – 2000 nm (3.15 pav ir 3.16 pav.).

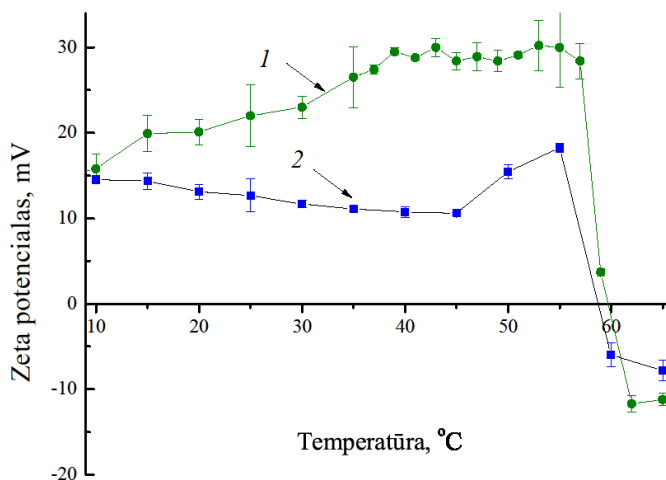


3.16 pav. Pentablokinių kopolimerų  $D_{72}-H_{78}-D_{49}-H_{78}-D_{72}$  (A) ir  $H_{77}-D_{79}-H_{50}-D_{79}-H_{77}$  (B) dalelių dydžio pasiskirstymo pagal tūrį kreivės įvairios temperatūros vandeniniuose tirpaluose

Siekiant gauti daugiau informacijos apie nuo temperatūros priklausančią pentablokinių kopolimerų agregaciją, buvo tiriama temperatūrinė agregatų zeta potencialo priklausomybė. Zeta potencialas rodo paviršinį susidariusių agregatų krūvį. Žinant šį krūvį, galima spręsti apie agregatų koloidinį stabilumą. Esant žemai temperatūrai (10 °C), abiejų pentablokinių kopolimerų zeta potencialas yra teigiamas ir siekia apie 15 mV (3.17 pav.). Teigiamas agregatų paviršiaus krūvis neutraliomis

sąlygomis (kai pH yra artimas pDMAEMA pKa) susidaro dėl dalinai protonizuotų pDMAEMA grandinių, kurios yra agregatų išorėje [236, 286, 293]. Nustatytoji kopolimerų agregatų zeta potencialo vertė 10 °C temperatūroje yra artima pDMAEMA zeta potencialo vertei [294].

Šildant pentablokinių kopolimerų tirpalus, zeta potencialas kinta, ir kitimas priklauso nuo galinių blokų prigimties. Keliant temperatūrą, pentablokinio kopolimero  $D_{72}\text{-H}_{78}\text{-D}_{49}\text{-H}_{78}\text{-D}_{72}$  su galiniais pDMAEMA blokais agregatų zeta potencialas didėja, o pentablokinio kopolimero  $H_{77}\text{-D}_{79}\text{-H}_{50}\text{-D}_{79}\text{-H}_{77}$  su galiniais pHEMA blokais – mažėja. Abiem atvejais zeta potencialas išlieka teigiamu. Zeta potencialo padidėjimas, šildant pentablokinio kopolimero su galiniais pDMAEMA blokais tirpalą, gali būti paaiškintas didesne pDMAEMA blokų koncentracija agregatų paviršiuje, ir, galbūt, didėjančiu pDMAEMA blokų protonizacijos laipsniu. Pentablokinio kopolimero su galiniais pHEMA blokais agregatai turi mažesnę zeta potencialą, nes jie yra kompaktiškesni (mažesni), be to, dalis pDMAEMA grandinių yra agregatų viduje.

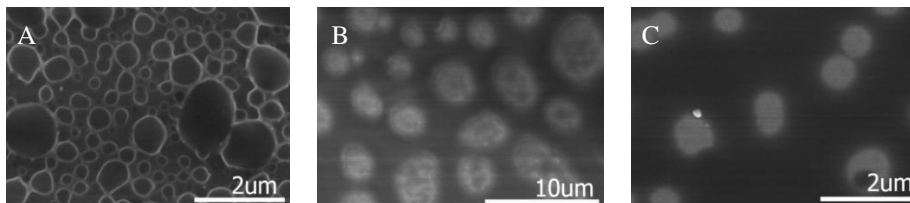


3.17 pav. Pentablokinių kopolimerų  $D_{72}\text{-H}_{78}\text{-D}_{49}\text{-H}_{78}\text{-D}_{72}$  (1) ir  $H_{77}\text{-D}_{79}\text{-H}_{50}\text{-D}_{79}\text{-H}_{77}$  (2) zeta potencialo priklausomybė nuo temperatūros

Temperatūrą pakėlus iki 55 °C, abiejų kopolimerų zeta potencialas pradėjo sparčiai mažėti, aukštesnėje nei 60 °C temperatūroje tapo neigiamu ir pasiekė minimalią apie -10 mV vertę (3.17 pav.). Ženklius zeta potencialo sumažėjimas temperatūriškai sutampa su ženkliu išsklaidytos šviesos intensyvumo padidėjimu (3.15 pav.).

Pentablokinio kopolimero  $D_{72}\text{-H}_{78}\text{-D}_{49}\text{-H}_{78}\text{-D}_{72}$  tyrimai SEM patvirtino, kad agregatų dydis ir forma priklauso nuo temperatūros (3.18 pav.). Virš ŽKMT (35 °C) šis kopolimeras sudaro agregatus, kurių skersmuo 200 – 300 nm; šie agregatai gali būti susijungę, sudaryti tarpmicelinius tiltelius (3.18 pav., A). Aukštesnėje temperatūroje (42 °C) matomi daugiabranduoliniai agregatai (mikrogeliai), kurių dydis yra 2 – 3

mikrometrai (3.18 pav., B); mikrogeliai susidaro dėl micelinių agregatų kompaktizavimosi ir koalescencijos [295]. Galiausiai, esant 55 °C temperatūrai, susidarę agregatai dehidratuoja ir jų dydis sumažėja iki ~ 400 nm (3.18 pav., C). Taigi, pentablokinio kopolimero formuojamų agregatų morfologija akivaizdžiai priklauso nuo temperatūros.

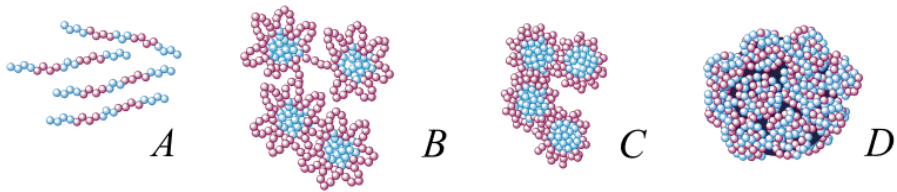


3.18 pav. Pentablokinio kopolimero  $D_{72}\text{-}H_{78}\text{-}D_{49}\text{-}H_{78}\text{-}D_{72}$  agregatų 35 °C (A), 42 °C (B) ir 55 °C (C) temperatūroje SEM nuotraukos

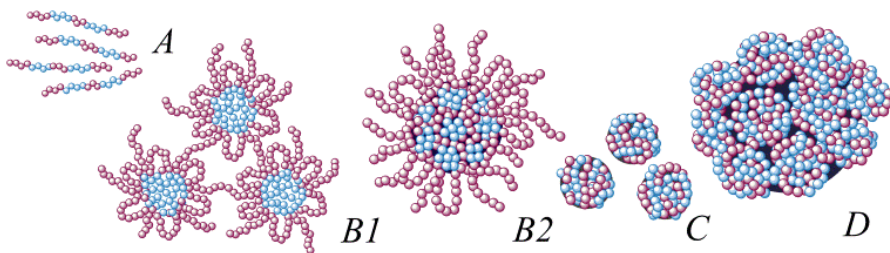
Kartu nagrinėjant pentablokinių kopolimerų tirpalų tyrimo DLS ir SEM metodais rezultatus bei zeta potencialo kitimo tendencijas galima daryti tam tikras prielaidas apie temperatūros įtaką tokių kopolimerų agregacijai ir agregatų morfologijos kitimus (3.3 ir 3.4 schemas). Esant aukštesnei temperatūrai negu pHEMA ŽKMT, dėl sumažėjusio pHEMA blokų tirpumo pentablokinių kopolimerų makromolekulės pradeda sudaryti agregatus; drumstumo (agregatų sudarymo) temperatūra priklauso nuo blokų sekos ir yra lygi 26 °C, kai kopolimero galiniai blokai yra pHEMA, arba 36 °C, kai kopolimero galiniai blokai yra pDMAEMA. Pentablokinio kopolimero su galiniais pHEMA blokais ŽKMT buvo žemesnė, kadangi tokiuose kopolimeruose buvo daugiau HEMA grandžių. Nesunku numatyti, kad pHEMA blokai daugiausia sudaro micelinių agregatų branduolį, o pDMAEMA blokai yra išorėje. Pentablokinio kopolimero  $H_{77}\text{-}D_{79}\text{-}H_{50}\text{-}D_{79}\text{-}H_{77}$  pDMAEMA blokai yra polimerinės grandinės viduje. Agregacijos metu dėl geresnės solvatacijos jie yra stumiami į išorę, tokiu būdu sudarydami kilpas. Susidarę žiedlapių pavidalo miceliniai agregatai (3.3 schema, B). Pentablokinis kopolimeras  $D_{72}\text{-}H_{78}\text{-}D_{49}\text{-}H_{78}\text{-}D_{72}$ , turintis galinius pDMAEMA blokus, virš ŽKMT sudaro micelinius agregatus (mikrogelius), sujungtus tarpmiceliniais tilteliais (3.4 schema, B1). Šie miceliniai agregatai yra mažesni, palyginus su galinius pHEMA blokus turinčio kopolimero agregatais, tačiau dėl tarpmicelinių tiltelių jie stipriau išsklaido šviesą (didėsnis išsklaidytos šviesos intensyvumas) [296, 297]. Pentablokinių kopolimerų micelinių agregatų virsmų temperatūra priklauso nuo blokų padėties makromolekulėje. Pentablokinių kopolimerų su galiniais pHEMA blokais micelinių agregatų dydis temperatūrų intervale nuo 30 °C iki 50 °C beveik nekito, tačiau aukštesnėje temperatūroje dalelių dydžio pasiskirstymo kreivės tapo siauresnėmis (susidarė panašaus dydžio agregatai). Aukštesnėje kaip 50 °C temperatūroje agregatai mažėjo – vyko jų dehidratacija (3.3 schema, C). Pentablokiniai kopolimerai su galiniais pDMAEMA blokais siaurame temperatūrų intervale, nuo 41 °C iki 44 °C, sudarė labai didelius

agregatus, kurių dydis 2 – 3 mikrometrai. SEM nuotraukos patvirtino, kad tai gali būti daugiabranduoliniai miceliniai agregatai (3.4 schema, B2). Dalelių dydžio pasiskirstymo kreivės tokiose temperatūrose yra bimodalinės (3.16 pav.), iš to galima spręsti, kad daugiabranduoliniai miceliniai agregatai yra pusiausvyroje su mažesniais miceliniais agregatais. Daugiabranduoliniai miceliniai agregatai susidaro miceliniams agregatams susijungiant tarpmiceliniais tilteliais, kurie „nutiesiami“ tarp kopolimero galinių pDMAEMA blokų. Dalinė polimerinių grandinių dehidratacija sukuria palankias sąlygas pDMAEMA blokams būti išstumtiems iš agregatų ir sąveikauti su kitame agregate esančiais pDMAEMA blokais. Yra žinoma [298], kad šis reiškinys būdingas simetriniams triblokiniams kopolimerams su galiniais hidrofobiniais blokais. Temperatūrą pakėlus virš 45 °C, tarpmiceliniai tilteliai tarp pentablokinių kopolimerų  $D_{72}-H_{78}-D_{49}-H_{78}-D_{72}$  agregatų nebesusidarė, tikėtina, kad, esant šiai temperatūrai, buvo viršyta pDMAEMA blokų ŽKMT. Tokiomis sąlygomis pDMAEMA blokai yra blogai solvatuojami ir pasislepia micelinų agregatų viduje. Aukštesnėje kaip 45 °C temperatūroje pentablokinių kopolimerų su galiniais pDMAEMA blokais agregatai palaipsniui dehidratuoja (3.4 schema, C), o tai mažina jų stabilumą.

Temperatūrai esant virš 50 °C, tiek pHEMA, tiek ir pDMAEMA polimerinės grandinės yra aukščiau ŽKMT ir blogai solvatuotos. Tokiomis sąlygomis miceliniai agregatai palaipsniui praranda savo ankstesnį branduolio – apvalkalo pavidalą ir virsta agregatais, kuriuose pDMAEMA ir pHEMA blokai yra išsidėstę daugiau ar mažiau tolygiai. Be to, pDMAEMA dimetilaminogrupės yra stiprios vandenilių akceptorės, apsaugančios pHEMA hidroksigrupes nuo sąveikos su vandeniu [299, 300], o tai didina agregatų hidrofobiškumą. Agregatų paviršiaus hidrofobiškumo padidėjimą aukštesnėje kaip 60 °C temperatūroje patvirtina ir neigiama zeta potencialo vertė. Yra žinoma [301 – 303], kad hidrofobinių koloidinių nanodalelių paviršiai dažnai apibūdinami neigiamomis zeta potencialo vertėmis. Tai aiškinama didele  $\text{OH}^-$  (hidroksi-) jonų koncentracija tarpfaziniame sluoksnyje [304, 305]. Keliant temperatūrą pentablokinių kopolimerų agregatų paviršiaus hidrofobiškumas didėja ir pasiekia kritines vertes esant 59 °C temperatūrai (kopolimerai su galiniais pHEMA blokais) arba 65 °C temperatūrai (kopolimerai su galiniais pDMAEMA blokais). Šias temperatūras viršijus, prastai stabilizuoti agregatai sukimba ir sudaro labai didelius (mikroninius) agregatus (3.3 ir 3.4 schemas, D).



3.3 schema. Schematinis pentablokinio kopolimero  $H_{77}-D_{79}-H_{50}-D_{79}-H_{77}$  savaiminės agregacijos vaizdas, kopolimero tirpalą vandenyje šildant: A – pilnai ištirpęs kopolimeras (atskiros makromolekulės); B – žiedlapio pavidalo micelinis agregatas; C – dehidratuotas agregatas; D – agregatas su tolygiai pasiskirsčiusiais pDMAEMA ir pHEMA blokais. Mėlyna spalva pažymėtos pHEMA polimerinės grandinės, raudona – pDMAEMA polimerinės grandinės.



3.4 schema. Schematinis pentablokinio kopolimero  $D_{72}-H_{78}-D_{49}-H_{78}-D_{72}$  savaiminės agregacijos vaizdas, kopolimero tirpalą vandenyje šildant: A – pilnai ištirpęs kopolimeras (atskiros makromolekulės); B1 – miceliniai agregatai, sujungti tarpmiceliniais tilteliais; B2 – daugiabranduolinis agregatas; C – dehidratuotas agregatas; D – agregatas su tolygiai pasiskirsčiusiais pDMAEMA ir pHEMA blokais. Mėlyna spalva pažymėtos pHEMA polimerinės grandinės, raudona – pDMAEMA polimerinės grandinės.

Apibendrinant tyrimus galima teigti, kad pentablokiniai hidrofiliniai kopolimerai, sudaryti iš pHEMA ir pDMAEMA blokų, turi dvi akivaizdžiai išreikštas agregacijos temperatūras ties  $26 - 36\text{ }^{\circ}\text{C}$  ir  $59 - 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; agregacijos temperatūra priklauso nuo pHEMA blokų padėties ir HEMA grandžių kiekio pentablokiniame kopolimere. Kopolimerai su galiniais pHEMA blokais  $26 - 36\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje sudarė žiedlapių pavidalo micelinius agregatus, kurie aukštesnėje temperatūroje kompaktizavosi. Kopolimerai su galiniais pDMAEMA blokais sudarė micelinius agregatus, sujungtus tarpmiceliniais tilteliais, kurie aukštesnėje temperatūroje susijungė į daugiabranduolinius agregatus. Šildant virš  $59 - 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , silpnai stabilizuoti pentablokiniai kopolimerų miceliniai agregatai sulipo tarpusavyje ir sudarė labai didelius agregatus, kurių skersmuo yra keletas mikrometrų.

### 3.2 Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų sintezė ir tyrimas

Gamta sukūrė unikalias vandenines tepimo sistemas, kurių pagrindas yra fosfolipidai ir šepetiniai biopolimerai [306, 307]. Šepetinių biopolimerų pavyzdžiais galėtų būti mucinas, agrekanas ir lubricinas. Šepetinių biopolimerų pagrindinę grandinę daugiausia sudaro polipeptidai, o šonines – polisacharidai, kurių dauguma turi neigiamą krūvį. Muciną sudaro besikeičiantys linijinio ir šepetinio glikozilinto baltymo segmentai, tokia makromolekulės struktūra užtikrina gerą adsorbciją ant įvairių paviršių [307]. Mucino ir lubricino makromolekulių galuose yra globulinio polipeptido sritys, kurios yra itin svarbios šių makromolekulių adsorbcinėms savybėms ant biologinių paviršių, o paviršiui statmeni anijoniniai šepetiniai segmentai mažina trintį tarp besiliečiančių paviršių [308].

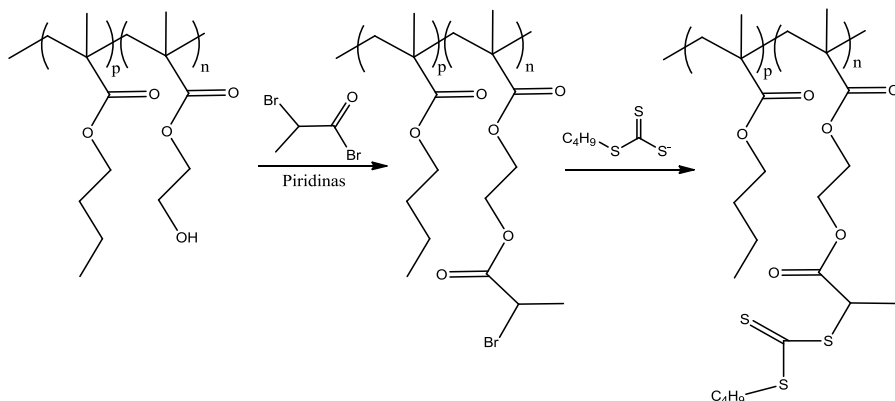
Iki šiol tirti sintetiniai šepetiniai kopolimerai savo sudėtimi ir struktūra labai skiriasi nuo šepetinių biopolimerų. *Stencer* ir *Claesson* mokslinės grupės tyrė sintetinius šepetinius polielektrolitus, susidedančius iš teigiamą krūvį turinčios pagrindinės grandinės ir nejoninių šoninių grandinių (dažniausiai polietilenoksido) [309]. Buvo parodyta, kad sintetiniai katijoniniai šepetiniai kopolimerai dėl joninių sąveikų gerai prikimba prie tiriamo substrato, o vandeninėje terpėje hidratuotos kopolimero šoninės grandinės užtikrina labai mažą trintį tarp kopolimerais modifikuotų paviršių. Deja, katijoniniai šepetiniai kopolimerai gali sorbuotis tik prie neigiamą krūvį turinčių paviršių, todėl galimų modifikuoti paviršių pasirinkimas labai sumažėja.

Iki šiol buvo susintetinti ir ištirti tik keli cilindriniai molekuliniai šepetiniai su neigiamą krūvį turinčiomis šoninėmis grandinėmis [121, 310, 311]. Anijoniniai šepetiniai kopolimerai dažniausiai yra sudaryti iš hidrofobinės poli(met)akrilatinės pagrindinės grandinės ir poli(akrilo rūgšties) arba poli(metakrilo rūgšties) šoninių grandinių. Tokie kopolimerai turi keletą patrauklių savybių, kurių pagrindinės yra nuo pH priklausantis matmenų pokytis ir mažas jų polinkis agreguoti. Dėl ištemptų šoninių grandinių tokių kopolimerų adsorbcija net ant teigiamą krūvį turinčių paviršių yra gana maža, todėl juos panaudoti didesnę slidumą vandeninėje terpėje turinčių paviršių kūrimui yra sunku. Ši problema gali būti išspręsta naudojant sudėtingos architektūros polimerines molekules, panašias į tas, kurios randamos gamtoje, t. y. paruošiant polimerines struktūras, kuriose anijoniniai šepetiniai segmentai atskirti linijiniais blokais.

#### 3.2.1 Multiblokinių kopolimerų HEMA grandžių modifikavimas, įvedant TTK grupes

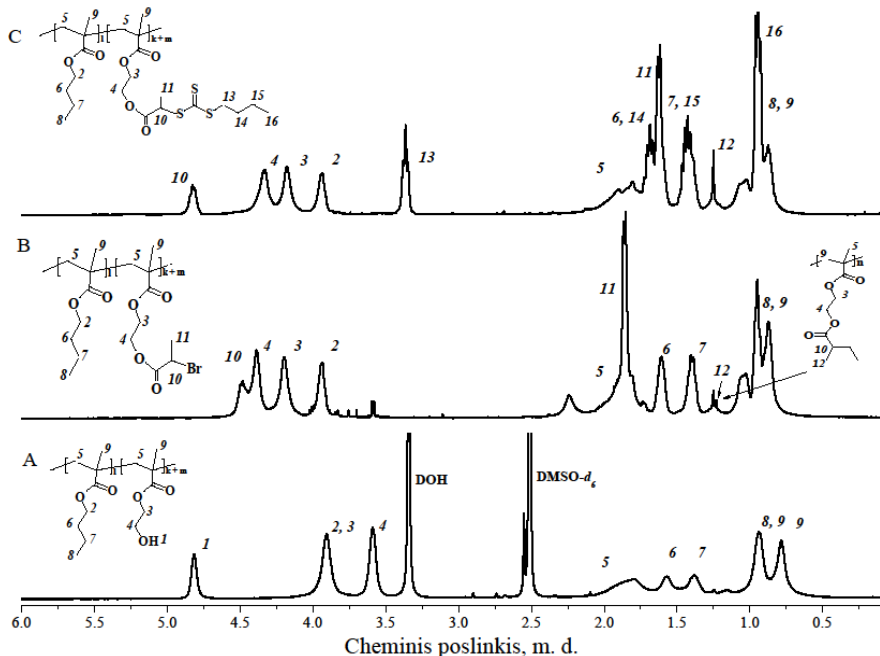
Siekiant susintetinti šepetinius multiblokinius kopolimerus „*skiepijimo nuo*“ metodu, pirmiausiai reikėjo modifikuoti susintetintų multiblokinių kopolimerų pHEMA hidroksigrupes, įvedant TTK grupes ir tokiu būdu gaunant polimerinę platformą su daug kartų pasikartojančiomis TTK grupėmis – multiGPA. Buvo išbandyti du skirtingi būdai. Pirmasis –

vykdomas dviem stadijomis, iš pradžių kopolimero HEMA grandžių hidroksigrupes esterinamos brompropionilbromidu, susintetinto tarpinio junginio Br grupės keičiant TTK grupėmis (nukleofilinio pakeitimo reakcija). Antrasis – kopolimero HEMA grandžių hidroksigrupes esterinant karboksigrupę turinčiu GPA1. Modifikavimui pirmuoju būdu pasirinktas amfifilinis pentablokinis kopolimeras (3.5 lentelė, Nr 4), jo modifikavimo eiga pateikta 3.5 schemeje.



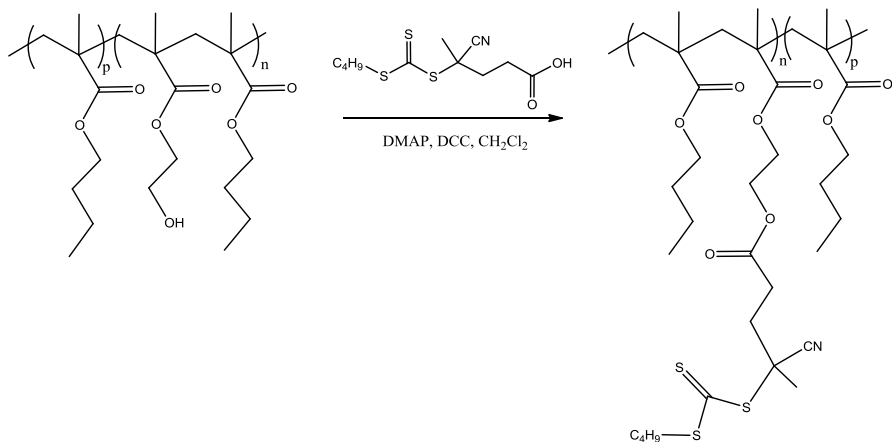
3.5 schema. pHEMA grandžių multiblokiniuose kopolimeruose esterinimas brompropionilbromidu ir tarpinio junginio Br grupių pakeitimas TTK grupėmis

pHEMA grandžių modifikavimas brompropionilbromidu ir Br pakeitimas TTK grupėmis patvirtintas, užrašius  $^1\text{H}$  BMR spektrus (3.19 pav.). Brominto pHEMA  $^1\text{H}$  BMR spektre (3.19 pav., B) matyti, kad šalia hidroksigrupės esančios metilgrupės signalas, buvęs ties 3,55 m. d., pasislenka iki 4,4 m. d. Metileno grupių, esančių tarp deguonies atomų, signalai beveik susilieja, taip pat atsiranda dupletas ties 1,85 m. d., priklausantis bromopropanoilfragmento metilgrupės protonams. TTK grupėmis modifikuoto kopolimero spektre (3.19 pav., C) protonų signalas ties 1,85 m. d., priskiriamas šalia Br atomo esančioms metilgrupėms, visiškai išnyksta, o metilgrupės, esančios šalia S atomo, protonų signalas atsiranda ties 1,57 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 3,4 m. d. Deja, bromo kiekio (ir modifikavimo brompropionilbromidu laipsnio) skaičiavimas iš  $^1\text{H}$  BMR spektrų nėra tikslus, kadangi metilgrupės ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$ ) protonų signalas persikloja su pentablokinio kopolimero pagrindinės grandinės signalais. Nedidelis signalas ties 1,12 m. d. gali būti priskirtas metilgrupėms, esančioms šalia C–C, o ne C–S ryšio [312], tai rodo, kad nedidelė dalis modifikuotų HEMA grandžių neturi TTK grupių, bet sudaro C–C ryšius dėl, tikėtina, tinklinimo reakcijų. Kadangi TTK grupėmis modifikuotas pentablokinis kopolimeras tirpus organiniuose tirpikliuose ( $\text{CHCl}_3$ , DMF, DMSO, acetone, heksane, etilacetate), galima laikyti, kad šalutinių reakcijų įtaka galutinio produkto molekuliniais rodikliais yra nežymi.



3.19 pav. Pentablokinio kopolimero (3.5 lentelė, Nr 4) (A) ir jo darinių, gautų modifikuojant brompropionilbromidu (B) ir įvedant TTK grupes (C),  $^1\text{H}$  BMR spektrai.

Multiblokinius kopolimerus modifikuojant antruoju būdu, GPA1 buvo prijungtas vykdant karbodiimidinio esterinio reakciją tarp blokiniuose kopolimeruose esančių pHEMA hidroksigrupių ir GPA1 karboksigrupių [313]. Šis multiblokinių kopolimerų modifikavimo būdas yra greitesnis, be tarpinių stadijų, paprastesnis produkto gryninimas. Multiblokinių kopolimerų esterinio eiga pateikta 3.6 schemoje.

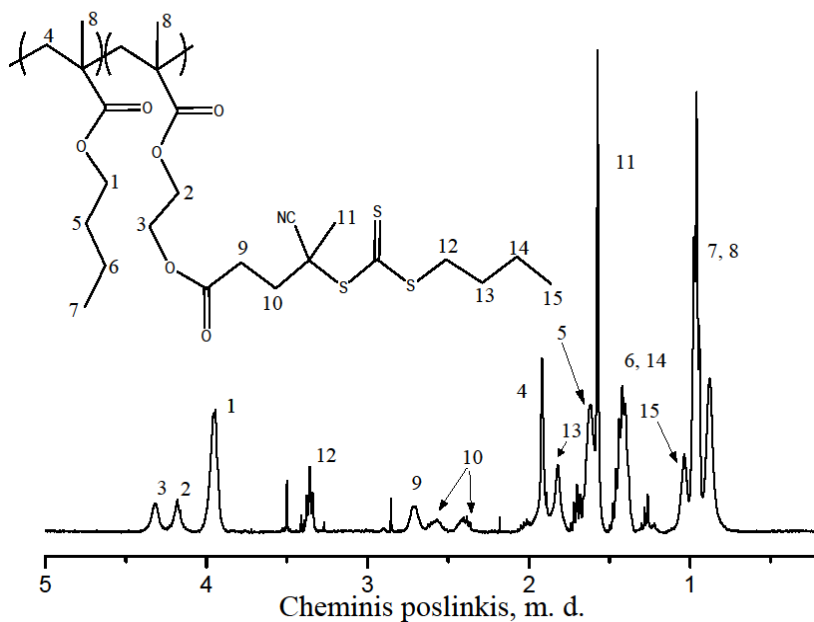


3.6 schema. Multiblokinių kopolimerų hidroksigrupių pakeitimas TTK grupėmis karbodiimidiniu esterinio metodu



Esterinimo karbodiimidiniu būdu buvo pasirinkti blokiniai kopolimerai su alternuojančiais pBMA ir p(BMA-*st*-HEMA) blokais (3.5 lentelė, Nr. 7–9). Tokiu būdu į kopolimerą yra įvedama daugiau hidrofobinių grandžių, didinančių kopolimerų tirpumą esterinimo reakcijoje naudojamame tirpiklyje – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Be to, pHEMA bloką keičiant statistinio kopolimero bloku, padidėja atstumas tarp HEMA grandžių, o tuo pačiu, ir tarp augančių pAR grandinių. Tikėtina, kad tai gali sumažinti šalutinių intramolekulinių reakcijų tikimybę vykdant „skiepijimo nuo“ reakciją.

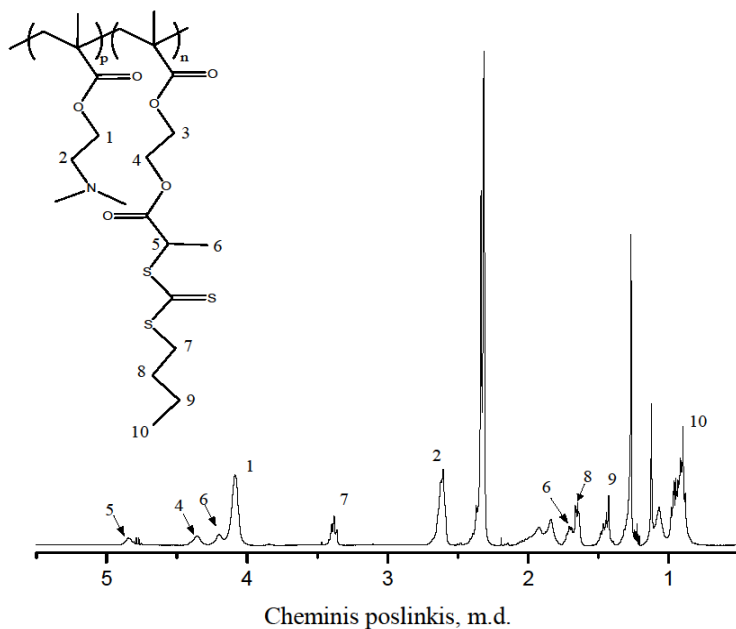
pHEMA hidroksigrupės buvo sėkmingai pakeistos GPA1, tai patvirtina <sup>1</sup>H BMR spektras (3.20 pav.). Iš <sup>1</sup>H BMR spektro matyti, kad pHEMA metileno grupių, esančių tarp deguonies atomų, signalai beveik susilieja, taip pat atsiranda signalai ties 2,75 m. d. ir 2,5 – 2,40 m. d., būdingi mažamolekuliam GPA1. Be to, spektre aiškiai matyti prijungto GPA1 fragmento protonų cheminiai poslinkiai ties 0,9 m. d., 1,43 m. d., 1,72 m. d. ir 3,35 m. d. Pateiktame <sup>1</sup>H BMR spektre HEMA metilengrupių (–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–) signalų ties 4,38 m. d. ir 4,15 m. d. integralinis plotas yra dvigubai didesnis lyginant su metilengrupės iš GPA1 fragmento ties 3,35 m. d. integraliniu plotu. Taigi, galima teigti, kad hidroksigrupių pakeitimo laipsnis yra artimas 100 %.



3.20 pav. GPA1 fragmentais modifikuoto triblokinio kopolimero (3.5 lentelė, Nr. 9) <sup>1</sup>H BMR spektras

Hidrofiliniai multiblokiniai kopolimerai (3.6 lentelė, Nr. 9 – 11) buvo modifikuojami tik antruoju būdu, t. y. taikant karbodiimidinį metodą. Pentablokiniai hidrofiliniai kopolimerai nepilnai tirpo CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (išbrinko), todėl prieš modifikavimą kopolimerai buvo ištirpinti DMF ir praskiesti 4

kartus didesniu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tūriu. Pastebėta, kad HEMA grandžių hidroksigrupių modifikavimo metu vyko šalutinės reakcijos, kurių metu dalinai skilo GPA1, tikėtina, kad tam įtakos turėjo didelė aminų koncentracija, susidariusi dėl didelio DMAEMA grandžių kiekio ir reakcijoje naudojamo katalizatoriaus – DMAP. Ši skilimo reakcija buvo pastebėta ir anksčiau, kai buvo naudojama didelė DMAP koncentracija. Nekeičiant esterinimo reakcijos sąlygų, tik vietoj GPA1 pasirinkus GPA3, pHEMA hidroksigrupes pavyko modifikuoti, tai buvo patvirtinta užrašius  $^1\text{H}$  BMR spektrą (3.21 pav.). Iš  $^1\text{H}$  BMR spektro matyti, kad pHEMA metileno grupių, esančių tarp deguonies atomų, signalai beveik susilieja, taip pat spektre aiškiai matyti prijungto GPA3 fragmento protonų cheminiai poslinkiai ties 4,80 m. d., 3,34 m. d. ir 1,62 – 1,38 m. d., būdingi mažamolekuliam GPA3. Pateiktame  $^1\text{H}$  BMR spektre HEMA metilengrupių ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) signalų ties 4,38 m. d. ir 4,15 m. d. integralinis plotas taip pat dvigubai didesnis lyginant su metilengrupės iš GPA3 fragmento ties 3,35 m.d. integraliniu plotu. Taigi, galima teigti, kad hidroksigrupių pakeitimo laipsnis yra artimas 100 %.



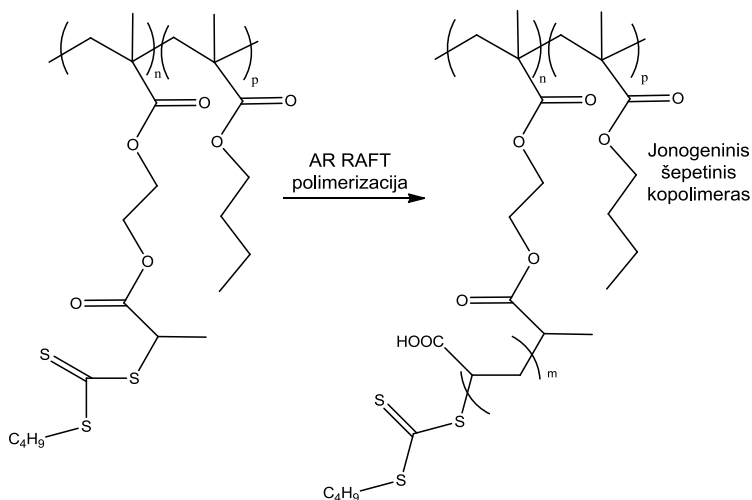
3.21 pav. GPA3 fragmentais modifikuoto pentablokinio hidrofiliinio kopolimero (3.6 lentelė, Nr. 11)  $^1\text{H}$  BMR spektras

Galima apibendrinti, kad multiblokinių kopolimerų pHEMA hidroksigrupės buvo modifikuotos dviem būdais: veikiant brompropionilbromidu ir susintetinto tarpinio junginio Br atomus pakeičiant butiltritiokarbonato grupėmis arba taikant karbodiimidinio esterinimo reakciją. Kopolimerus modifikuojant pirmuoju būdu, gali vykti šalutinės reakcijos, todėl susidaro dalinai tinkintos makromolekulės. Karbodiimidinio

esterinimo būdas, lyginant su pirmuoju, yra paprastesnis (vienstadijinis), greitesnis ir, kas labai svarbu, pHEMA hidroksigrupių pakeitimo laipsnis artimas 100 %. Naudojant abu būdus, multiblokiniai kopolimerai buvo modifikuoti TTK grupėmis, tokiu būdu gaunant multiblokines platformas su daug kartų pasikartojančiomis TTK grupėmis – multiGPA.

### 3.2.2 Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų sintezė

Pirmuoju būdu TTK grupėmis modifikuotas amfifilinis pentablokinis kopolimeras (3.5 lentelė, Nr. 4) buvo panaudotas anijoninių šepetinių pentablokinių kopolimerų (Š4PBA) sintezei (3.7 schema). Siekta susintetinti Š4PBA, turinčius įvairaus ilgio šonines pAR grandines. Polymerizacijos sąlygos ir rezultatai pateikti 3.8 lentelėje.



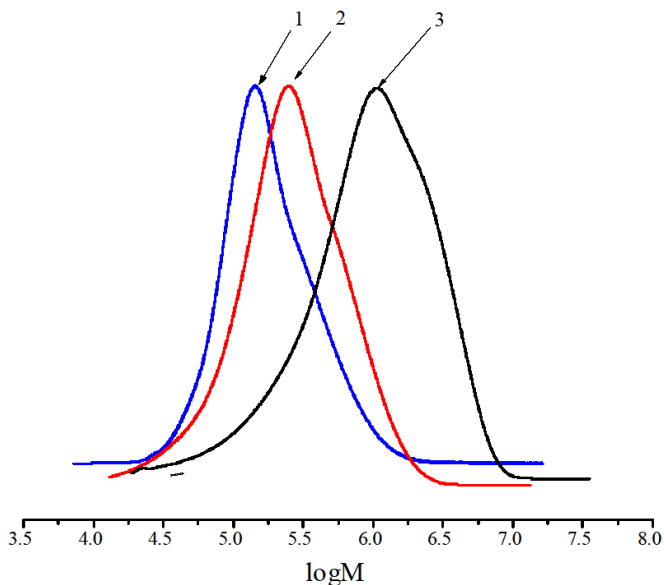
3.7 schema. Anijoninių šepetinių pentablokinių kopolimerų (Š4PBA) sintezė „skiepijimo nuo“ metodu

3.8 lentelė  
AR RAFT polimerizacijos TTK grupėmis pirmuoju būdu modifikuoto pentablokinio kopolimero (3.5 lentelė, Nr. 4) tirpale rezultatai ([AR] = 20 %, 65 °C)

Polimeras	Tirp.	[AR]/ [GPA*]/ [I]	$\tau$ , min	q, %	$M_{teor}$ g/mol	$M_n$ g/mol	Đ	PL <sub>pAR</sub>
Š4PBA1	DMF	50/2/1	90	17,5	136000	135000	2,05	4
			180	22,2	152000	155000	1,66	12
			240	71,0	310000	454000	3,26	35
Š4PBA2	DMSO	50/2/1	45	20,7	147000	250000	2,26	19
Š4PBA3	DMF	100/2/1	240	36,0	314000	540000	1,58	41

\* modifikuotame pentablokiniame kopolimere esančių TTK grupių, apskaičiuotų pagal <sup>1</sup>H BMR spektrą, koncentracija.

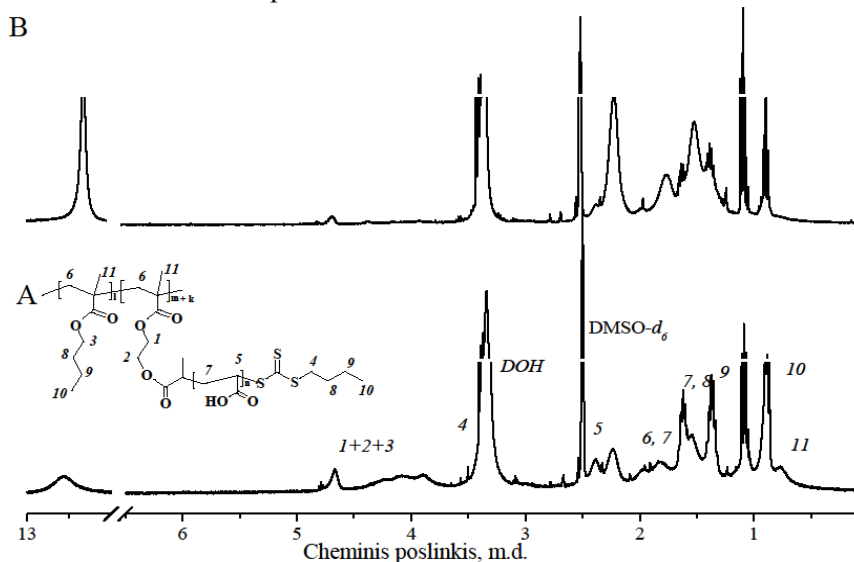
Pentablokinių šepetinių kopolimerų vidutinė molekulinė masė didėjo kartu su AR monomero konversija, tačiau susintetintų šepetinių kopolimerų dispersiškumas  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  iki 3,2. 3.22 pav. pateiktos anijoninių šepetinių kopolimerų molekulių masių pasiskirstymo (MMP) kreivės, esant įvairiai AR konversijai. Pasiekus gilią AR konversiją (71 %), MMP kreivė labai išplatėjo, joje atsirado didelės molekulinės masės „sparnas“, galima konstatuoti, kad susintetinti kopolimerai turi mažesnės ir didesnės molekulių masių frakcijas. Tikėtina, labai didelės molekulinės masės makromolekulės susidarė dėl inter- ir intramolekulių šalutinių reakcijų [137, 314, 315]. Tarpmolekulinės jungimosi (nutūkimo) reakcijos yra sunkiai išvengiamos, kai šoninės polimerinės grandinės auga labai arti viena kitos. Didesnį šalutinių reakcijų skaičių lemia ir didėjanti AR konversija. Esant palyginti žemai AR konversijai (apie 20 %), MMP kreivės yra gana siauros, o šepetinių kopolimerų skaitinė molekulinė masė yra artima teorinei (3.8 lentelė).



3.22 pav. Anijoninio šepetinio pentablokinio kopolimero Š4PBA1 MMP kreivės, užrašytos pasiekus 17,5 % (1), 22,2 % (2) ir 71,0 % (3) AR konversiją

Anijoninių šepetinių pentablokinių kopolimerų struktūra buvo patvirtinta užrašius jų  $^1\text{H}$  BMR spektrus. Š4PBA su skirtingais šoninių grandinių ilgiais  $^1\text{H}$  BMR spektrai pateikti 3.23 pav. Prie pagrindinės grandinės prijungus pAR grandines, spektre neliko intensyvaus signalo ties 1,57 m. d., kuris buvo pentablokinio kopolimero su daug kartų pasikartojančiomis TTK grupėmis spektre (3.19 pav., C). Kai šoninės pAR grandinės trumpos (PL apie 12) (3.23 pav., A), kopolimero spektre matyti GPA fragmente esančios butilgrupės signalai ties 0,90 m. d., 1,43 m. d. ir

1,68 m. d. Šie signalai išnyksta, kai pAR PL padidėja (esant gilesnei AR konversijai) (3.23 pav., B). Platus silpnas signalas ties 4,00–4,5 m. d. priskiriamas oksietileno grupės protonams (–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–). Kopolimerai su ilgesnėmis pAR šoninėmis grandinėmis turi gana intensyvių platų signalą ties 12,4 m. d., priskiriamą karboksigrupių protonams. Deja, kopolimerų sudėtis, apskaičiuota pagal karboksigrupių protonų intensyvumą <sup>1</sup>H BMR spektruose yra netiksli, nes šie protonai dalyvauja sudarant vandenilinius ryšius su deuteruotais tirpikliais ir absorbuotu vandeniu.



3.23 pav. Anijoninių multiblokinių šepetinių kopolimerų Š4PBA1, gauto AR polimerizaciją vykdant 180 min (A), ir Š4PBA3 (B) <sup>1</sup>H BMR spektrai

Anijoninių šepetinių pentablokinių kopolimerų sudėtis buvo nustatyta atliekant jų tirpalų potenciometrinį titravimą. Nustatyta, kad AR grandžių kiekis Š4PBA1 ir Š4PBA3 (3.8 lentelė) buvo atitinkamai 39 % ir 69 %, šios vertės yra gerokai mažesnės, palyginus su apskaičiuotomis iš MSC duomenų (atitinkamai 67 % ir 87 %). Šis skirtumas gali būti susijęs tiek su nepilnu karboksigrupių neutralizavimu potenciometrinio titravimo metu (dalis karboksigrupių gali būti „pasislėpusios“ makromolekulių viduje), tiek su nepakankamu MSC tikslumu, nustatant šepetinių pentablokinių kopolimerų molekulinę masę.

Karbodiimidinio esterinimo būdu modifikuoti amfifiliniai multiblokiniai kopolimerai (makroGPA) (3.5 lentelė, Nr. 7 – 9) taip pat buvo panaudoti anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų sintezei. Siekiant užtikrinti geresnę polimerizacijos kontrolę, į polimerizacijos mišinį buvo dedamas papildomas mažamolekulinis GPA1 kiekis [137]. Kiekvienu polimerizacijos atveju GPA1 kiekis buvo skirtingas ir buvo ekvimolinis modifikuotoje polimerinėje platformoje esančiam GPA1 fragmentų kiekiui, apskaičiuotam pagal <sup>1</sup>H BMR spektrą. Siekta susintetinti anijoninius

šepetinius multiblokinius kopolimerus, turinčius įvairaus ilgio šonines pAR grandines, polimerizacijos sąlygos ir rezultatai pateikti 3.9 lentelėje. AR RAFT polimerizacija vykdyta, esant skirtingiems pradiniais monomero, makroGPA, GPA1 ir iniciatoriaus moliniams santykiams. 3.9 lentelėje pateiktos pirmos trys eilutės rodo polimerizacijos, vykdytos esant  $[AR]/[makroGPA]/[GPA1]/[ACVR] = 50/2/2/1$ , rezultatus; sekančios trys eilutės rodo rezultatus, kada AR monomero santykis buvo dvigubai didesnis, t. y. 100/2/2/1.

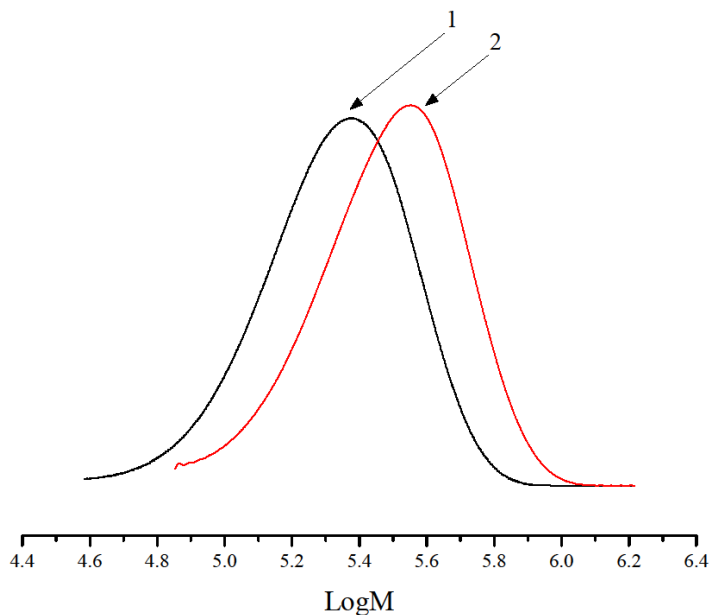
3.9 lentelė.

AR RAFT polimerizacijos GPA1 fragmentais modifikuotų multiblokinių kopolimerų tirpaluose rezultatai  
 ([AR] = 20 %, 65 °C)

Polimeras	pAR			ŠMBA				pK <sub>a</sub>
	M <sub>n</sub> g/mol	PL	Đ	M <sub>teor.</sub> g/mol	M <sub>n</sub> g/mol	Đ	*φ <sub>AR</sub> , %	
Š7PBA1	800	8	1,19	187000	190000	1,28	33,8	5,27
Š8PBA2	860	9	1,22	139000	51000	1,50	40,0	4,87
Š9TBA3	1060	11	1,43	159000	177000	1,15	28,5	4,99
Š7PBA4	1100	12	1,37	292000	261000	1,22	55,0	5,55
Š8PBA5	1970	24	1,30	217000	419000	1,87	52,0	5,53
Š9TBA6	1780	21	1,44	240000	229000	1,33		

\* AR grandžių kiekis, nustatytas potenciometrinio titravimo būdu.

Susintetinti mažo dispersiškumo (Đ 1,22 – 1,87) anijoniniai šepetiniai multiblokiniai kopolimerai su skirtingo ilgio pAR šoninėmis grandinėmis. Teoriškai apskaičiuota ir eksperimentiškai nustatyta kopolimerų molekulinė masė daugeliu atveju labai artimos. 3.24 pav. pateiktos anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų MMP kreivės, esant skirtingam pAR PL. Abiem atvejais MMP kreivės yra monomodalinės ir siauros, galima daryti prielaidą, kad, šiuo atveju, šalutinės inter– ir intramolekulinės reakcijos nevyko arba vyko minimaliai. Šalutinių reakcijų eliminavimą užtikrino papildomai įdėtas GPA1 kiekis, tačiau tai taip pat lėmė ekvimolinį linijinės pAR susidarymą reakcijos mišinyje, kuri užteršė mėginius. Mažamolekulės pAR perteklius iš mėginių buvo pašalintas, vykdant kopolimerų tirpalų MeOH/H<sub>2</sub>O mišinyje dializę ir naudojant 3,5 kDa dializės membraną.



3.24 pav. Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų Š7PBA1 (1) ir Š7PBA4 (2) (3.9 lentelė) MMP kreivės, užrašytos pasiekus pAR PL 8 (1) ir 12 (2)

Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų sudėtis buvo nustatyta, atliekant jų tirpalų potenciometrinį titravimą (3.9 lentelė). Nustatyta, kad AR grandžių kiekis šepetiniuose multiblokiniuose kopolimeruose kinta nuo 28 % iki 55 % ir yra mažesnis (apie 10 %), negu apskaičiuotas pagal MSC rezultatus. Tokie patys skirtumai buvo užfiksuoti ir anksčiau, tiriant šepetinius pentablokinius kopolimerus, susintetintus pirmuoju būdu.

3.10 lentelė.

AR RAFT polimerizacijos GPA3 fragmentais modifikuotų hidrofiliųjų multiblokinių kopolimerų tirpaluose rezultatai ([AR] = 20 %, 65 °C)

Polimeras	pAR			ŠPBH
	q <sub>AR</sub> , mol %	M <sub>teor.</sub> g/mol	PL <sub>pAR</sub>	M <sub>teor.</sub> g/mol
Š9PBH1	86,4	1300	13	109000
Š10PBH2	90,0	1300	13	252000
Š9PBH3	93,2	2400	28	174000
Š10PBH4	92,4	2300	27	403000
Š11PBH5	96,1	2400	28	200000

Šepetinių kopolimerų sintezė hidrofiliųjų pentablokinių kopolimerų (3.6 lentelė, Nr. 9 – 11) pagrindu (ŠPBH) buvo atlikta identiškomis

sąlygomis kaip ir sintetinant anijoninius šepetinius kopolimerus amfifilinių multiblokinių kopolimerų pagrindu. Ir šiuo atveju į polimerizacijos mišinį buvo dedamas papildomas mažamolekulio GPA kiekis. Susintetinti anijoniniai šepetiniai pentablokiniai kopolimerai su įvairaus ilgio šoninėmis pAR grandinėmis. AR konversija apskaičiuota analizuojant  $^1\text{H}$  BMR spektrus, polimerizacijos sąlygos ir rezultatai pateikti 3.10 lentelėje.

Susintetinti šepetiniai kopolimerai buvo tirpūs poliniuose tirpikliuose: MeOH, DMF, DMSO ir NMP, o taip pat rūgštiniuose ir šarminiuose vandeniniuose tirpaluose. Deja, šių kopolimerų chromatogramų užrašyti nepavyko, kadangi kopolimero makromolekulės buvo sulaikomos bandinius filtruojant. Matyt, vyksta šepetinių kopolimerų agregacija, kurią sąlygoja sąveika tarp pAR karboksigrupių ir amino grupių, esančių ilguose pDMAEMA blokuose (PL 95 – 179). Kopolimerų tirpalus įvairiuose organiniuose tirpikliuose (MeOH, DMF, DMSO ir NMP), vandens – organinių tirpiklių (MeOH, ACN) mišiniuose, vandenyje ir 0,1 M vandeniniame NaCl tirpale ištyrus DLS metodu nustatyta, kad šviesą sklaidančių dalelių hidrodinaminis spindulys  $R_h$  buvo 25 – 80 nm. Tai patvirtina, kad šepetiniai blokiniai kopolimerai nebuvo pilnai ištirpę, o sudarė agregatus. Galima šepetinių blokinių kopolimerų struktūra buvo įvertinta, užrašius jų  $^1\text{H}$  BMR spektrus, o vidutinė molekulinė masė apskaičiuota remiantis AR konversija, nustatyta iš  $^1\text{H}$  BMR spektrų. Iš šių duomenų galima spręsti, kad buvo susintetinti anijoniniai triblokiniai ir pentablokiniai šepetiniai kopolimerai, kurių tankūs šepetiniai blokai turi trumpas arba vidutinio ilgio šonines pAR grandines, kurių PL yra nuo 13 iki 28.

Galima apibendrinti, kad buvo susintetinti anijoniniai šepetiniai pentablokiniai kopolimerai, besiskiriantys molekuline mase (51 – 540 kg/mol)) ir šoninių pAR grandinių ilgiu (PL 4 – 41). Šepetiniai kopolimerai, susintetinti naudojant multiGPA, gautus pirmuoju būdu, pasižymi dideliu dispersiškumu ( $\text{Đ}$  1,66 – 3,2), o kopolimerų, gautų esant gilesnei AR konversijai, MMP kreivės yra asimetrinės. Šepetinių kopolimerų sintezei panaudojus multiGPA, modifikuotą karbodiimidinio esterinimo būdu, ir į reakcijos mišinį papildomai įdėjus mažamolekulio GPA1, susintetintų kopolimerų dispersiškumas buvo mažesnis ( $\text{Đ}$  1,15 – 1,87), o MMP kreivės išliko monomodalinės. ŠPBH yra vizualiai tirpūs organiniuose tirpikliuose ir vandeniniuose tirpaluose, tačiau iš tikrųjų dėl savitųjų sąveikų tarp pAR karboksigrupių ir pDMAEMA aminogrubių sudaro nanoagregatus, kurių  $R_h > 25$  nm.

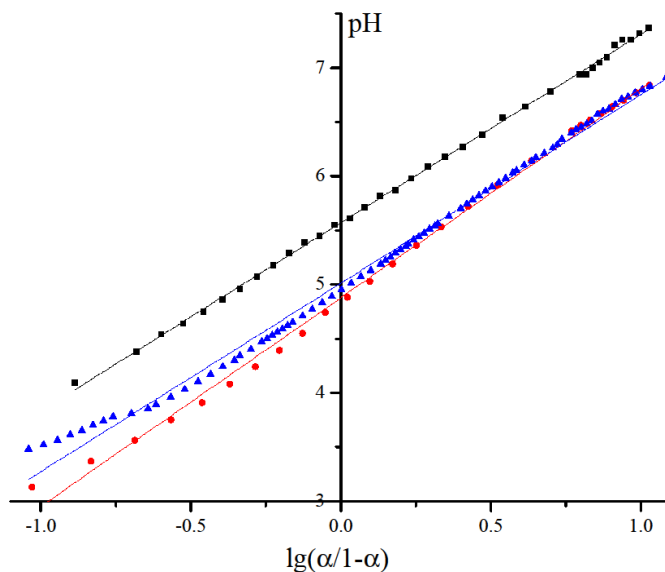
### 3.2.3 Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų savybės

Linijinės struktūros pAR priskiriama silpnoms polirūgštims, kurių konformaciniai virsmai iš kompaktiškos globulės į lazdelės formą priklauso nuo neutralizacijos laipsnio ( $\alpha$ ), o jis savo ruožtu priklauso nuo tirpalo pH vertės [317]. Nuo šios pAR savybės priklauso anijoninių šepetinių kopolimerų konformacija vandeniniuose tirpaluose. Esant skirtingoms pH



vertėms, tankiai išsidėsčiusios šoninės pAR grandinės skirtingai išsisuka ir verčia lanksčią ar pusiau lanksčią pagrindinę grandinę įgyti kompaktiškos globulės arba ištempto cilindro konformaciją.

Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų, turinčių panašaus ilgio pAR šonines grandines, jonizacija įvertinta, atliekant potenciometrinį praskiestų šių kopolimerų tirpalų titravimą. Mėginiai buvo ištirpinti šarminiame vandenyje (pH 12) ir titruojami 0,02 M HCl tirpalu. Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų Š7PBA1, Š7PBA4 ir Š9TBA3 (3.9 lentelė) potenciometrinio titravimo duomenys, pateikti *Henderson* ir *Hasselbalch* lygties koordinatėse (3.25 pav). Iš potenciometrinio titravimo kreivių matyti, kad anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų rūgštinės savybės priklauso nuo jų struktūros ir cheminės sudėties. Jų  $pK(\alpha)$  vertės yra didesnės, lyginant su nedidelės molekulinės masės pAR  $pK(\alpha)$ , kuri yra lygi 4,1 [317]. Šiuos  $pK(\alpha)$  verčių skirtumus lemia neutralizacijos metu šepetiniuose kopolimeruose didėjantis krūvių tankis, trukdantis jonizuotis šalia esančioms karboksigrupėms, dėl kurio kopolimero rūgštinės savybės silpnėja. Dėl didelio karboksigrupių tankio bei mažesnio šoninių pAR grandinių judrumo multiblokinio šepetinio kopolimero jonizacija dar sunkesnė nei linijinės pAR. Dėl to šepetinių kopolimerų  $pK(\alpha)$  vertės yra didesnės, lyginant su linijine pAR.



3.25 pav. Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų Š7PBA4 (■), Š7PBA1 (●) ir Š9TBA3 (▲) vandeninių tirpalų potenciometrinio titravimo kreivės *Henderson* ir *Hasselbalch* lygties koordinatėse

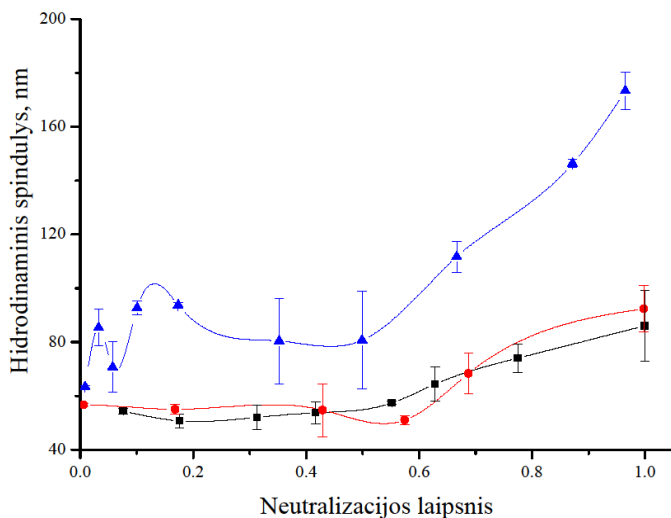
Lyginant triblokinio (Š9TBA3) ir pentablokinio (Š7PBA4) šepetinių kopolimerų, kurių šoninių pAR grandinių PL ir bendras šoninių grandinių skaičius, esantis šepetiniuose kopolimeruose, yra labai panašus (atitinkamai

90 ir 98), jonizaciją, matyti, kad pentablokinio kopolimero rūgštinės savybės yra žymiai silpnesnės, jo  $pK(\alpha)$  didesnė nei triblokiniio kopolimero. Tačiau lyginant tą patį triblokiniį kopolimerą (Š9TBA3) su pentablokiniu kopolimeru (Š7PBA1), kuris nuo prieš tai naudoto pentablokinio kopolimero, skiriasi tik šoninių pAR grandinių PL,  $pK(\alpha)$  yra labai artimos. Taigi, šepetinių multiblokinių kopolimerų neutralizacijai įtakos turi ne tik bendras šoninių pAR grandinių skaičius, bet ir tų grandinių PL bei šepetinių blokų skaičius makromolekulėje.

Dinaminės šviesos sklaidos (DLS) metodu tirtų anijoninių šepetinių pentablokinių kopolimerų Š7PBA1, Š7PBA4 ir Š8PBA2 (3.9 lentelė) hidrodinaminių spindulių ( $R_h$ ) priklausomybė nuo kopolimero neutralizacijos laipsnio ( $\alpha$ ) pateikta 3.26 paveiksle.

Visų trijų šepetinių kopolimerų hidrodinaminio spindulio  $R_h$  kitimo vandeniniuose tirpaluose tendencijos yra labai panašios. Esant mažam neutralizacijos laipsniui ( $\alpha < 0,05$ ), šepetiniai kopolimerai linę agreguoti; agregatų hidrodinaminis spindulys yra mažesnis negu šepetiniams kopolimerams esant pilnai jonizuotoje ( $\alpha = 1$ ) formoje ir kinta nuo 50 nm iki 180 nm. Esant mažam neutralizacijos laipsniui, tirpalo terpė yra silpnai rūgštinė, kurioje šoninės pAR grandinės yra protonizuotoje formoje, todėl atostūmio jėgos tarp karboksigrupių yra minimalios ir makromolekulės įgyja kompaktišką globulės formą [316]. Didinant neutralizacijos laipsnį iki  $\alpha < 0,6$ , visų trijų šepetinių kopolimerų dalelių matmenys kinta nežymiai. Toliau didinant neutralizacijos laipsnį ( $\alpha > 0,6$ ), pentablokinių šepetinių kopolimerų dalelės pradeda didėti, pAR grandinės vis labiau jonizuojasi ir įgauna neigiamą krūvį. Dėl elektrostatiinių vienaarūšių COO<sup>-</sup> krūvių didėja atostūmio jėgos, makromolekulės labiau išsivynioja. Pasiekus pilną pAR rūgštinių grupių neutralizaciją ( $\alpha = 1$ ), makromolekulių dalelių matmenys įgyja didžiausią vertę, o šepetiniai blokai kopolimeruose savo konformacija primena cilindro formą.

Panašu, kad šepetinių kopolimerų dalelių hidrodinaminio skersmens didėjimą, pagrinde lemia šoninių pAR grandinių PL. Kol šepetiniai kopolimerai yra nejonizuoti ( $\alpha < 0,05$ ), gana trumpas pAR grandines turintys kopolimerai įgyja kompaktiškos globulės formą net esant dideliame šoninių grandinių tankiui, o visų trijų šepetinių kopolimerų hidrodinaminiai spinduliai yra 55 – 60 nm. Pilnai neutralizavus ( $\alpha = 1$ ) pentablokinių šepetinių kopolimerų šoninių pAR grandinių rūgštines grupes, šepetiniai blokai kopolimeruose įgyja cilindro formą, o kopolimerų  $R_h$  padidėja iki 90 – 170 nm. Š7PBA1 ir Š8PBA2, turintys panašaus ilgio šonines pAR grandines (PL  $\approx$  8), tačiau skirtingo ilgio šepetinius ir linijinius blokus, sudaro panašaus dydžio agregatus. Ilgesnius šepetinius blokus turintis Š7PBA1 pilnai jonizuotoje formoje sudaro agregatus, kurių  $R_h$  95 nm, o Š8PBA2  $R_h$  yra 90 nm, o ilgiausias šonines pAR grandines (PL  $\approx$  12) ir tokį patį blokų ilgį makromolekulėje kaip ir Š7PBA1 turintis Š7PBA4 sudaro žymiai didesnius agregatus, kurių  $R_h$  yra 170 nm.



3.26 pav. Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų Š7PBA1 (●), Š7PBA4 (▲) ir Š8PBA2 (■) agregatų hidrodinaminio spindulio priklausomybė nuo neutralizacijos laipsnio.

Apibendrinant galima teigti, kad anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų rūgštinės savybės priklauso nuo jų struktūros bei cheminės sudėties. Panašų šoninių pAR grandinių ilgį ir jų skaičių turinčio šepetinio pentablokinio kopolimero rūgštinės savybės yra silpnesnės nei analogiškos struktūros šepetinio triblokinio kopolimero. DLS tyrimo metu nustatyta, kad didinant neutralizacijos laipsnį, ilgesnes šonines grandines turintis anijoninis šepetinis pentablokinis kopolimeras sudaro žymiai didesnius agregatus.

## IŠVADOS

1. Naudojant BMR ir FT – IR spektroskopiją, iširta keturių organinių tirpiklių – *N,N*-dimetilformamido (DMF) ir *N*-metil-2-pirolidono (NMP), 1,4 – dioksano (DO) ir butanolio (BuOH) – įtaka DMAEMA, HEMA ir BMA RAFT polimerizacijai. Nustatyta, kad metakrilatų RAFT polimerizacija greičiausiai vyksta NMP, per 12 val. pasiekiami 97 – 99 % monomerų konversija. Nustatyta, kad HEMA polimerizacijos greitis NMP yra daugiau negu dvigubai, o BMA daugiau negu 4 kartus didesnis nei DMF. Remiantis lokalsios monomerų koncentracijos teorija numatyta, kad HEMA ir BMA polimerizacija DMF turėtų vykti lėčiausiai, o DO ir NMP – greičiausiai.
2. Naudojant difunkcinį RAFT GPA “vieno indo” RAFT polimerizacijos metodu susintetinti amfifiliniai pentablokiniai HEMA ir BMA kopolimerai. Optimalus tirpiklis tokių multiblokinių kopolimerų sintezei yra NMP, nes polimerizaciją vykdant jame monomerų konversija kiekvienoje stadijoje po 12 valandų siekia 96–99 mol %. Polimerizaciją vykdant kituose tirpikliuose, monomerų konversija buvo žemesnė ir nepakankama tam, kad būtų gauti „gryni“ blokai, multiblokinių kopolimerų sintezę vykdant „vieno indo“ RAFT polimerizacijos metodu. Susintetinti mažo dispersiškumo (Đ 1,11–1,29) pentablokiniai kopolimerai, kurių pBMA blokuose buvo mažai HEMA monomerinių grandžių (1 arba 2).
3. Naudojant difunkcinį RAFT GPA, “vieno indo” RAFT polimerizacijos metodu susintetinti hidrofiliniai pentablokiniai HEMA ir DMAEMA kopolimerai, kurių centrinis blokas yra arba pHEMA, arba pDMAEMA. Dauguma kopolimero grandinių ir po trečiosios sintezės stadijos išlieka "gyvybingos". Sintezę vykdant NMP, susintetintų hidrofilinių pentablokinių kopolimerų dispersiškumas, nepriklausomai nuo galinių blokų cheminės prigimties, buvo mažas (Đ 1,17–1,19).
4. Multiblokinių amfifilinių kopolimerų pHEMA ir pBMA blokai yra tarpusavyje gerai suderinami, mikrofazės neatsiskiria. Tokie kopolimerai turi vieną stiklėjimo temperatūrą, kuri mažėja, didėjant pBMA kiekiui kopolimeruose. Triblokinių ir pentablokinių kopolimerų plėvelės yra hidrofobiškesnės nei pBMA ir diblokinių kopolimerų plėvelės.
5. Multiblokiniai amfifiliniai kopolimerai yra pilnai tirpūs DMSO, tačiau chloroforme linkę sudaryti nanomatmenų agregatus. Vandens ir organinių tirpiklių mišiniuose multiblokinių amfifilinių kopolimerų makromolekulės sudarė agregatus su išoriniu hidrofiliniu apvalkalu. DMSO ir deuteruoto vandens mišiniuose pentablokinis kopolimeras su hidrofiliniais galiniais pHEMA blokais sudarė nanodydžio žiedlapių formos kompaktiškos konformacijos agregatus, o pentablokinis kopolimeras, turintis hidrofobinius galinius pBMA blokus, suformavo

didesnius agregatus su tarpusavyje susijungusiais hidrofobiniais domenais.

6. Pentablokiniai hidrofiliniai kopolimerai, sudaryti iš pHEMA ir pDMAEMA bloką, turi dvi agregacijos temperatūras ties 26 – 36 °C ir 59 – 65 °C; agregacijos temperatūra priklauso nuo pHEMA bloko padėties ir HEMA grandžių kiekio pentablokiniame kopolimere. Kopolimerai su galiniais pHEMA blokais 26 – 36 °C temperatūroje sudaro žiedlapių pavidalo micelinius agregatus, kurie aukštesnėje temperatūroje kompaktizuojasi. Kopolimerai su galiniais pDMAEMA blokais sudaro micelinius agregatus, sujungtus tarpmiceliniais tilteliais, kurie aukštesnėje temperatūroje susijungia į daugiabranduolinius agregatus. Temperatūrai pasiekus 59 – 65 °C ir ją keliant toliau, silpnai stabilizuoti pentablokinių kopolimerų miceliniai agregatai sulimpa tarpusavyje ir sudaro labai didelius agregatus, kurių skersmuo yra ~2 μm.
7. Multiblokinių kopolimerų modifikavimui tritiokarbonatinėmis grupėmis naudoti du būdai – dvistadijinis nukleofilinio pakeitimo ir karbodiimidinis. Karbodiimidinis būdas yra pranašesnis, nes jis yra greitesnis (vienstadijinis), o pHEMA hidroksigrupių pakeitimo laipsnis artimas 100 %. Kopolimerus modifikuojant nukleofilinio pakeitimo būdu, gali vykti šalutinės reakcijos, todėl dažnai susidaro dalinai tinklintos makromolekulės.
8. Susintetinti anijoniniai šepetiniai pentablokiniai kopolimerai, besiskiriantys molekuline mase (51–540 kg/mol) ir šoninių pAR grandinių ilgiu (PL 4,4–41). Šepetiniai kopolimerai, susintetinti naudojant multiGPA, gautus nukleofilinio pakeitimo būdu, pasižymi dideliu dispersiškumu (Đ 1,66–3,2). Jų MMP kreivės dažnai yra asimetrinės. Šepetinių kopolimerų sintezei panaudojus multiGPA su alternuojančiais pBMA ir p(BMA-*st*-HEMA) blokais, modifikuotais karbodiimidiniu būdu, ir į reakcijos mišinį papildomai įdėjus mažamolekulio GPA1, susintetintų kopolimerų dispersiškumas buvo gana mažas (Đ 1,15–1,87), o MMP kreivės išliko simetriškos ir monomodalinės. Anijoniniai šepetiniai kopolimerai hidrofilinių multiblokinių kopolimerų pagrindu yra vizualiai tirpūs organiniuose tirpikliuose ir vandeniniuose tirpaluose, tačiau iš tikrųjų dėl savitųjų saveikų tarp pAR karboksigrupių ir pDMAEMA aminogrupių sudaro nanoagregatus, kurių  $R_h > 25$  nm.
9. Anijoninių šepetinių multiblokinių kopolimerų rūgštinės savybės priklauso nuo jų struktūros bei cheminės sudėties. Panašų šoninių pAR grandinių ilgį ir jų skaičių turinčio šepetinio pentablokinio kopolimero rūgštinės savybės yra silpnesnės nei analogiškos struktūros šepetinio triblokinio kopolimero. DLS tyrimo metu nustatyta, kad didinant neutralizacijos laipsnį, ilgesnes šonines grandines turintis anijoninis šepetinis pentablokinis kopolimeras sudaro žymiai didesnius agregatus.

## PUBLIKUOTŲ DARBŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

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

1. T. Krivorotova, J. Jonikaite – Svegzdiene, P. Radzevicius, R. Makuska, Synthesis by RAFT polymerization and properties of anionic cylindrical molecular brushes bearing poly(acrylic acid) side chains, *Reactive & Functional Polymers*, 2014, 76, P. 32–40.
2. T. Krivorotova, P. Radzevicius, R. Makuska, Synthesis and characterization of anionic pentablock brush copolymers bearing poly(acrylic acid) side chains on the brush blocks separated by linear poly(butyl methacrylate) blocks, *European Polymer Journal*, 2015, 86, P. 543 – 557.
3. P. Radzevicius, T. Krivorotova, R. Makuska, Synthesis by one – pot RAFT polymerization and properties of amphiphilic pentablock copolymers with reaping blocks of poly(2–hydroxyethyl methacrylate) and poly(butyl methacrylate), *European Polymer Journal*, 2017, 87, P. 69 – 83.
4. P. Radzevicius, M. Steponaviciute, T. Krivorotova, R. Makuska, Double thermoresponsive pentablock copolymers: synthesis by one – pot RAFT polymerization and self – assembly in aqueous solutions, *Polymer Chemistry*, 2017, 8, P. 7217 – 7228.

## Tarptautinių konferencijų medžiaga

1. P. Radzevičius, M. Steponavičiūtė, T. Krivorotova, R. Makuška, Synthesis of hydrophilic multiblock copolymers by one – pot RAFT copolymerization.. *Programme and Proceedings of Baltic Polymer Symposium 2015*, Sigulda, Latvia, 2015, (stendinis).
2. P. Radzevičius, T. Krivorotova, R. Makuška. Solvent effect on molecular characteristics of multiblock copolymers synthesized by one – pot RAFT polymerization, *Baltic Polymer Symposium 2016, Programme and Abstracts*. Klaipėda, Lithuania, 2016, (stendinis).
3. R. Makuška, P. Radzevičius, M. Steponavičiūtė, T. Krivorotova. Synthesis and study of pentablock copolymers with repeating brush blocks mimicking biolubricants. *European Polymer Congress EPF 2017. Program and Abstracts*. Lyon, France, 2017 (žodinis).
4. P. Radzevičius, T. Krivorotova, M. Steponavičiūtė, M. Melinskas, R. Makuška. Synthesis by one – pot RAFT polymerization and study of stimuli responsive amphiphilic and hydrophilic ionizable pentablock copolymers. *Baltic Polymer Symposium 2017*. Tallin, Estonia (žodinis).
5. P. Radzevičius, M. Steponavičiūtė, T. Krivorotova, R. Makuška. Self – assembly in aqueous solutions of thermoresponsive pentablock copolymers synthesized by one – pot RAFT polymerization. *Baltic Polymer Symposium 2018*. Riga, Latvia (stendinis).

## CURRICULUM VITAE

*Vardas, pavardė:* Povilas Radzevičius  
*Gimimo data ir vieta:* 1989 birželio 26 d. Vilnius  
*Išsilavinimas:*  
2008 Vilniaus „Žemynos“ gimnazija  
Vidurinis išsilavinimas  
2008–2012 Vilniaus universitetas, Chemijos fakultetas  
Chemijos bakalauras  
2012–2014 Vilniaus universitetas, Chemijos fakultetas,  
Polimerų chemijos katedra  
Chemijos magistras  
2014–2018 Vilniaus universitetas, Chemijos ir  
geomokslų fakultetas, Chemijos institutas  
Doktorantūros studijos

*Užsienio kalbos:* anglų, rusų  
*El. paštas:* Radzevicius.povilas@gmail.com

*Dalyvauta projektuose:*  
2015 04 01–2018 03 31 LMT finansuojamas mokslininkų grupių  
projektas „Multiblokiniai kopolimerai ir  
šepetiniai jų dariniai“. Nr. MIP – 15274.



## PADĖKA

Nuoširdžiai dėkoju savo darbo vadovui prof. habil. dr. Ričardui Makuškai už supratingumą, kantrybę ir pagalbą. Ačiū už pasitikėjimą bei suteiktas galimybes tobulėti.

Esu dėkingas Taniai Krivorotovai už pagalbą ir idėjas atliekant tyrimus.

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 – Medeina Steponavičiūtei ir Martynui Melinskui prisidėjusiems prie polimerų sintezės ir tyrimo.

Už finansinę paramą esu dėkinga Lietuvos mokslo tarybai.

Noriu padėkoti savo tėvams, sesei, bei visiems savo draugams, kurie mane visada palaikė.

Dėkoju UAB Litnobiles darbdaviams ir bendradarbiams už supratingumą ir suteiktas galimybes tobulėti.

## LITERATŪRA

1. Bates F. S., Hillmyer M. A., Lodge T. P., Bates C. M., Delaney K. T., Fredrickson G. H. Multiblock Polymers: Panacea or Pandora's Box?, *Science*, **2012**, V. 336, 434 – 440.
2. Lodge T. P. Block Copolymers: Past Successes and Future Challenges, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, V. 204, 265 – 273.
3. Lazzari M., Liu G., Lecommandoux S. Block copolymers in nanoscience, *Wiley Verlag*, Germany, **2008**.
4. Klok H. A., Lecommandoux S. Supramolecular Materials via Block Copolymer Self – Assembly, *Adv. Mater.*, **2001**, V 13, 1217 – 1229.
5. Ruzette A.V., Leibler L. Block Copolymers in Tomorrow's Plastics, *Nature Materials*, **2005**, V. 4, 19 – 31.
6. Lennon E. M., Katsov K., Fredrickson G. H. Free Energy Evaluation in Field – Theoretic Polymer Simulations, *Phys. Rev. Lett*, **2008**, V. 101, 138 – 302.
7. Smart T., Lomas H., Massignani M., Flores – Merino M. V., Ruiz Perez L., Battaglia G. Block Copolymer Nanostructures, *Nano Today*, **2008**, V. 3, 38 – 46.
8. Poelma J. E., Ono K., Miyajima D., Aida T., Satoh K., Hawker C. J. Cyclic Block Copolymers for Controlling Feature Sizes in Block Copolymer Lithography, *ACS Nano*, **2012**, V. 6, 10845 – 10854.
9. Kim H. C., Park S. M., Hinsberg W. D. Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics, *Chem. Rev.*, **2010**, V. 110, 146 – 177.
10. Mayo F. R., Walling C. Copolymerization., *Chem. Rev.*, **1950**, V. 46, 191 – 287.
11. Piirma I., Chou L. P. H. Block Copolymers Obtained by Free – Radical Mechanism. I. Methyl Methacrylate and Styrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1979**, V. 24, 2051 – 2070.
12. Szwards M. Living Polymers, *Nature*, **1956**, V. 178, 1168 – 1169.
13. Van Beylen M., Bywater S., Smets G., Szwarc M., Worsfold D.J. Developments in Anionic Polymerization – A Critical Review. In: Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization. Advances in Polymer Science, Springer, Berlin, Heidelberg, **1988**.
14. Spanswick J., Matyjaszewski K. Controlled/living Radical Polymerization, *Materials Today*, **2005**, V. 8, 26 – 33.
15. Langlais M., Coutelier O., Destarac M. Thiolactone – Functional Reversible Deactivation Radical Polymerization Agents for Advanced Macromolecular Engineering, *Macromolecules*, **2018**, V. 51, 4315 – 4324.
16. Grubbs R. B. Nitroxide – Mediated Radical Polymerization: Limitations and Versatility, *Polymer Rev.*, **2011**, V. 51, 104 – 137.
17. Tizzotti M., Charlot A., Fleury E., Stenzel M., Bernard J. Modification of Polysaccharides Through Controlled/Living Radical

- Polymerization Grafting Towards the Generation of High Performance Hybrids, *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, V. 31, 1751 – 1772.
18. Hawker C. J., Barclay G. G., Dao J. Radical Crossover in Nitroxide Mediated “Living” Free Radical Polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, V. 118, 11467 – 11471.
  19. Zhong M., Matyjaszewski K. How Fast Can a CRP Be Conducted with Preserved Chain End Functionality?, *Macromolecules*, **2011**, V. 44, 2668 – 2677.
  20. Matyjaszewski K., Tsarevsky N. V. Macromolecular Engineering by Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, V. 136, 6513 – 6533.
  21. Anastasaki A., Nikolaou V., Nurumbetov G., Wilson P., Kempe K., Quinn J. F., Davis T. P., Whittaker M. R., Haddleton D. M. Cu(0) – Mediated Living Radical Polymerization: A Versatile Tool for Materials Synthesis, *Chem. Rev.*, **2016**, V. 116, 835 – 877.
  22. Perrier S., Takolpuckdee P. Macromolecular Design via Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2005**, V. 43, 5347 – 5393.
  23. Quirk, R. Anionic Polymerization. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley and Sons: New York, **2003**.
  24. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Radical Addition – Fragmentation Chemistry in Polymer Synthesis, *Polym.*, **2008**, V. 49, 1079–1131.
  25. Müller A. H. E., Matyjaszewski K. Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications, *Wiley Verlag*, Germany, **2009**
  26. Keddie D. J. A Guide to the Synthesis of Block Copolymers Using Reversible – Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, V. 43, 496 – 505.
  27. Hill N. L., Jarvis J. L., Pettersson F., Braslau R. Synthesis of Thiol – Derivatized Initiators for Nitroxide – Mediated Radical Polymerization: Reversible Disulfide Formation, *React. Funct. Polym.*, **2008**, V. 68, 361 – 368.
  28. Ruehl J., Morimoto C., Stevens D. J., Braslau R. Carboxylic Acid – and Hydroxy – Functionalized Alkoxyamine Initiators for Nitroxide Mediated Radical Polymerization, *React. Funct. Polym.*, **2008**, V. 68, 1563 – 1577.
  29. Greene A. C., Grubbs R. B. Synthesis and Evaluation of an Ester – Functional Alkoxyamine for Nitroxide – Mediated Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2009**, V. 47, 6342 – 6352.
  30. Golas P. L., Matyjaszewski K. Marrying Click Chemistry with Polymerization: Expanding the Scope of Polymeric Materials, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, V. 39, 1338 – 1354.

31. 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.
32. Nery L., Lefebvre H., Fradet A. Polyamide – Polyester Multiblock Copolymers by Chain – Coupling Reactions of Carboxy-Terminated Polymers with Phenylene and Pyridylene Bisoxazolines, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2005**, V. 43, 1331 – 1341.
33. 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.
34. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process, *Aust. J. Chem.*, **2005**, V. 58, 379 – 410.
35. 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.
36. 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.
37. Willcock H., O'Reilly R. K. End Group Removal and Modification of RAFT Polymers, *Polym. Chem.*, **2010**, V. 1, 149 – 157.
38. 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.
39. 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.
40. 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.
41. Moad G., Keddie D., Sanchez C. G., Rizzardo E., Thang S. H. Advances in Switchable RAFT Polymerization, *Macromol. Symp.*, **2015**, V. 350, 34 – 42.
42. Keddie D., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. RAFT Agent Design and Synthesis, *Macromolecules*, **2012**, V. 45, 5321 – 5342.
43. Chiefari J., Mayadunne R. T. A., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Thang S. H. Thiocarbonylthio Compounds (S=C(Z)S–R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition –

- Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z, *Macromolecules*, **2003**, V. 36, 2273 – 2283.
44. Chong 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.
  45. Destarac M., Bzducha W., Taton D., Gauthier G. I., Zard S. Z. Xanthates as Chain – Transfer Agents in Controlled Radical Polymerization (MADIX): Structural Effect of the *O*-Alkyl Group, *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, V. 23, 1049 – 1054.
  46. Destarac M., Charlot D., Franck X., Zard S. Z. Dithiocarbamates as Universal Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer Agents, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, V. 21, 1035 – 1039.
  47. 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.
  48. Keddie D. J., Guerrero – Sanchez C., Moad G., Mulder R. J., Rizzardo E., Thang S. H. Switchable Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization in Aqueous Solution, *N,N*-Dimethylacrylamide, *Macromolecules*, **2011**, V. 44, 6738 – 6745.
  49. Mayadunne R. T. A., Rizzardo E., Chiefari J., Krstina J., Moad G., Postma A., Thang S. H. Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps, *Macromolecules*, **2000**, V. 33, 243 – 245.
  50. Tang C., Kowalewski T., Matyjaszewski K. Preparation of Polyacrylonitrile-*block*-poly(*n*-butyl acrylate) Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization and Nitroxide Mediated Polymerization Processes, *Macromolecules*, **2003**, V. 36, 1465 – 1473.
  51. Chong Y. K., Le T. P. T., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process, *Macromolecules*, **1999**, V. 32, 2071 – 2074.
  52. Bivigou – Koumba A. M., Kristen J., Laschewsky A., Müller B. 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.
  53. Jennings J., Beija M., Kennon J. T., Willcock H., O'Reilly R. K., Rimmer S., Howdle S. M. Advantages of Block Copolymer Synthesis

- by RAFT – Controlled Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide, *Macromolecules*, **2013**, V. 46, 6843 – 6851.
54. 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.
  55. Ahmadvkhani L., Abbasian M., Akbarzadeh A. Synthesis of Sharply Thermo and PH Responsive PMA–b–PNIPAM–b–PEG–b–PNIPAM–b–PMA by RAFT Radical Polymerization and its Schizophrenic Micellization in Aqueous Solutions, *Des. Monomers Polym.*, **2017**, V. 20, 406 – 418.
  56. Hadjiantoniou N. A., Christoforou T. K., 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.
  57. 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.
  58. Beuermann S., Buback M., Hesse P., Kukučková S., Lacik I. Propagation Kinetics of Free Radical Methacrylic Acid Polymerization in Aqueous Solution. The Effect of Concentration and Degree of Ionization, *Macromol. Symp.*, **2007**, V. 248, 23 – 32.
  59. Valdebenito A., Encinas M. V. Effect of Solvent on the Free Radical Polymerization of *N,N*-dimethylacrylamide, *Polym. Int.*, **2010**, V. 59, 1246 – 1251.
  60. Puttick S., Davis A. L., Butler K., Irvine D. J., Licence P., Thurecht K. J. The Influence of Domain Segregation in Ionic Liquids upon Controlled Polymerisation Mechanisms: RAFT Polymerization, *Polym. Chem.*, **2013**, V. 4, 1337 – 1344.
  61. Arita T., Buback M., Vana P. Cumyl Dithiobenzoate Mediated RAFT Polymerization of Styrene at High Temperatures, *Macromolecules*, **2005**, V. 38, 7935 – 7943.
  62. Lacik I. PLP–SEC Study into Free – Radical Propagation Rate of Nonionized Acrylic Acid in Aqueous Solution, *Macromolecules*, **2003**, V. 36, 9355 – 9363.
  63. Buback M. Propagation Kinetics in Radical Polymerization Studied via Pulsed Laser Techniques, *Macromol. Symp.*, **2009**, V. 275, 90 – 101.
  64. He L., Hinestrosa J. P., Pickel J. M., Zhang S., Buckna D. G., Kilbey S. M., Mays J. W., Hong K. Fluorine – Containing Linear Block Terpolymers: Synthesis and Self – assembly in Solution, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2011**, V. 49, 414 – 422.
  65. Taton D., Wilczewska A. Z., Destarac M. Direct Synthesis of Double Hydrophilic Statistical Di – and Triblock Copolymers Comprised of

- Acrylamide and Acrylic Acid Units via the MADIX Process, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, V. 22, 1497 – 1503.
66. Chernikova E. V., Vishnevetskii D. V., Garina E. S., Plutalova A. V., Litmanovich E. A., Korolev B. A., Shlyakhtin A. V., Kostina Y. V., Bondarenko G. N. Controlled Synthesis of Multiblock Copolymers by Pseudoliving Radical Polymerization via the Reversible Addition – Fragmentation Chain – Transfer Mechanism, *Polym. Sci. Ser. B*, **2012**, V. 54, 127 – 141.
  67. Zhou J., Wang L., MA J., Wang J., Yu H., Xiao A. Temperature and pH- Responsive Star Amphiphilic Block Copolymer Prepared by a Combining Strategy of Ring – Opening Polymerization and Reversible Addition–Fragmentation Transfer Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **2010**, V. 46, 1288 – 1298.
  68. Quémener D., Davis T. P., Barner – Kowollik C., Stenzel M. H. RAFT and Click Chemistry: A Versatile Approach to Well – Defined Block Copolymers, *Chem. Commun.*, **2006**, V. 40, 5051 – 5053.
  69. Ting S. R. S., Granville A. M., Quémener D., Davis T. P., Stenzel M. H., Barner – Kowollik C. RAFT Chemistry and Huisgen 1,3–Dipolar Cycloaddition: A Route to Block Copolymers of Vinyl Acetate and 6–*O*–Methacryloyl Mannose?, *Aust. J. Chem.*, **2007**, V. 60, 985 – 1076.
  70. Li M., De P., Gondi S. R., Sumerlin B. S. Responsive Polymer Protein Bioconjugates Prepared by RAFT Polymerization and Copper – Catalyzed Azide – Alkyne Click Chemistry, *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, V. 29, 1172 – 1176.
  71. De P., Gondi S. R., Sumerlin B. S. Folate – Conjugated Thermoresponsive Block Copolymers: Highly Efficient Conjugation and Solution Self – Assembly, *Biomacromolecules*, **2008**, V. 9, 1064 – 1070.
  72. 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.
  73. Xu J., He J., Fan D., Wang X., Yang Y. Aminolysis of Polymers with Thiocarbonylthio Termini Prepared by RAFT Polymerization: The Difference between Polystyrene and Polymethacrylates, *Macromolecules*, **2006**, V. 39, 8616 – 8624.
  74. 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.
  75. Lowe A. B., Sumerlin B. S., Donovan M. S., McCormick C. L. Facile Preparation of Transition Metal Nanoparticles Stabilized by Well – Defined (Co)polymers Synthesized via Aqueous Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, V. 124, 11562 – 11563.

76. Li H., Yu B., Matsushima H., Hoyle C. E., Lowe A. B. The Thiol–Isocyanate Click Reaction: Facile and Quantitative Access to  $\omega$  – End – Functional Poly(*N,N*–diethylacrylamide) Synthesized by RAFT Radical Polymerization, *Macromolecules*, **2009**, V. 42, 6537 – 6542.
77. Hensarling R. M., Rahane S. B., LeBlanc A. P., Sparks B. J., White E. M., Locklin J., Patton D. L. Thiol–Isocyanate “Click” Reactions: Rapid Development of Functional Polymeric Surfaces, *Polym. Chem.*, **2011**, V. 2, 88 – 90.
78. Harvison M. A., Davis T. P., Lowe A. B. Macromolecular Thiolysis of Oxiranes: End – Group Modification of RAFT Prepared Homopolymers, *Polym. Chem.*, **2011**, V. 2, 1347 – 1354.
79. Lowe A. B. Thiol – Ene “Click” Reactions and Recent Applications in Polymer and Materials Synthesis, *Polym. Chem.*, **2010**, V. 1, 17 – 36.
80. Campos L. M., Killops K. L., Sakai R., Paulusse J. M. J., Damiron D., Drockenmuller E., Messmore B. W., Hawker C. J. Development of Thermal and Photochemical Strategies for Thiol – Ene Click Polymer Functionalization, *Macromolecules*, **2008**, V. 41, 7063 – 7070.
81. Chan J. W., Hoyle C. E., Lowe A. B., Bowman M. Nucleophile – Initiated Thiol – Michael Reactions: Effect of Organocatalyst, Thiol, and Ene, *Macromolecules*, **2010**, V. 43, 6381 – 6388.
82. Koo S. P. S., Stamenović M. M., Prasath R. A., Inglis A. J., Prez F. E. D., Barner – Kowollik C., Van Camp W., Junkers T. Limitations of Radical Thiol – Ene Reactions for Polymer–Polymer Conjugation, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2010**, V. 49, 1699 – 1713.
83. Boyer C., Granville A., Davis T. P., Bulmus V. Modification of RAFT polymers via thiol – ene reactions: A General Route to Functional Polymers and New Architectures, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2009**, V. 47, 3773 – 3794.
84. De P., Li M., Gondi S. R., Sumerlin B. S. Temperature – Regulated Activity of Responsive Polymer – Protein Conjugates Prepared by Grafting – from via RAFT Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, V. 130, 11288 – 11289.
85. Soeriyadi A. H., Boyer C., Burns J., Becer C. R., Whittaker M. R., Haddleton D. M., Davis T. P. High Fidelity Vinyl Terminated Polymers by Combining RAFT and Cobalt Catalytic Chain Transfer (CCT) Polymerization Methods, *Chem. Commun.*, **2010**, V. 46, 6338 – 6340.
86. Lima V., Jiang X., Brokken Z. J., Schoenmakers P. J., Klumperman B., Van Der Linde R. Synthesis and Characterization of Telechelic Polymethacrylates via RAFT Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2005**, V. 43, 959 – 973.
87. Roth P. J., Kessler D., Zentel R., Theato P. A Method for Obtaining Defined End Groups of Polymethacrylates Prepared by the RAFT Process during Aminolysis, *Macromolecules*, **2008**, V. 41, 8316–8319.



88. 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 – 5.
89. Haven J. J., Guerrero – Sanchez C., Keddie D. J., Moad G., Thang S. H., Schubert U. S. One Pot Synthesis of Higher Order Quasi – Block Copolymer Libraries *via* Sequential RAFT Polymerization in an Automated Synthesizer, *Polym. Chem.*, **2014**, V. 5, 5236 – 5246.
90. 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.
91. Radlauer M. R., Fukuta S., Matta M. E., Hillmyer M. A. Controlled Synthesis of ABCA' Tetrablock Terpolymers. *Polymer*, **2017**, V. 124, 60 – 67.
92. Jackson E. A., Lee Y., Hillmyer M. A. ABAC Tetrablock Terpolymers for Tough Nanoporous Filtration Membranes, *Macromolecules*, **2013**, V. 46, 1484 – 1491.
93. Anastasaki A., Nikolaou V., Pappas G. S., Zhang Q., Wan C., Wilson P., Davis T. P., Whittaker M. R., Haddleton D. M. Photoinduced Sequence – Control *via* One Pot Living Radical Polymerization of Acrylates, *Chem. Sci.*, **2014**, V. 5, 3536 – 3542.
94. Ogata Y., Kawaguchi D., Yamada N. L., Tanaka K. Multistep Thickening of Nafion Thin Films in Water, *ACS Macro Lett.*, **2013**, V. 2, 856 – 859.
95. Boyer C., Derveaux A., Zetterlund P. B., Whittaker M. R. Synthesis of Multi – Block Copolymer Stars Using a Simple Iterative Cu(0) – Mediated Radical Polymerization Technique, *Polym. Chem.*, **2012**, V. 3, 117 – 123.
96. 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.
97. Boyer K., Zetterlund P. B., Whittaker M. R. Synthesis of Complex Macromolecules Using Iterative Copper(0)Mediated Radical Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2014**, V. 52, 2083 – 2098.
98. Anastasaki A., Haddleton A. J., Zhang Q., Simula A., Driesbeke M., Wilson P., Haddleton D. M. Aqueous Copper Mediated Living Radical Polymerisation of *N*-Acryloylmorpholine, SET – LRP in Water, *Macromol. Rapid Commun.*, **2014**, V. 35, 965 – 970.
99. Soeriyadi A. H., Boyer C., Nyström F., Zetterlund P. B., Whittaker M. R. High – Order Multiblock Copolymers *via* Iterative Cu(0) – Mediated Radical Polymerizations (SET – LRP): Toward Biological Precision, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, V. 133, 11128 – 11131.

100. 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.
101. Schrooten J., Lacík I., Stach M., Hesse P., Buback M. Propagation Kinetics of the Radical Polymerization of Methylated Acrylamides in Aqueous Solution, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, V. 214, 2283 – 2294.
102. Lacík I., Chovancová A., Uhelská L., Preusser C., Hutchinson R. A., Buback M. PLP – SEC Studies into the Propagation Rate Coefficient of Acrylamide Radical Polymerization in Aqueous Solution, *Macromolecules*, **2016**, V. 49, 3244 – 3253.
103. Chin S. M., He H., Konkolewicz D., Matyjaszewski K. Synthesis of Triblock and Multiblock Methacrylate Polymers and Self – Assembly of Stimuli Responsive Triblock Polymers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2014**, V. 52, 2548 – 2555.
104. Engelis N. G., Anastasaki A., Nurumbetov G., Truong N. P., Nikolaou V., Shegiwal A., Whittaker M. R., Davis T. P., Haddleton D. M. Sequence – Controlled Methacrylic Multiblock Copolymers via Sulfur – Free RAFT Emulsion Polymerization, *Nature Chemistry*, **2017**, V. 9, 171 – 178.
105. Cunningham M. F. Cunningham, M. F. Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Systems, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, V. 33, 365 – 398.
106. 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.
107. 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.
108. Johnson J. A., Lu Y. Y., Burts A. O., Xia Y., Durrell A. C., Tirrell D. A., Grubbs R. H. Drug – Loaded, Bivalent – Bottle – Brush Polymers by Graft – through ROMP, *Macromolecules*, **2010**, V. 43, 10326 – 10335.
109. Yang Y. Q., Guo X. D., Lin W. J., Zhang L. J., Zhang C. Y., Qian Y. Amphiphilic Copolymer Brush with Random pH– Sensitive/Hydrophobic Structure: Synthesis and Self – Assembled Micelles for Sustained Drug Delivery, *Soft Matter*, **2012**, V. 8, 454 – 464.
110. Sheiko S. S., Sumerlin B. S., Matyjaszewski K. Cylindrical Molecular Brushes: Synthesis, Characterization, and Properties, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, V. 33, 759 – 785.
111. Tan B. H., Hussain H., Liu Y., He C. B., Davis T. P. Synthesis and Self – Assembly of Brush – Type Poly[poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate]–*block*–poly(pentafluorostyrene) Amphiphilic

- Diblock Copolymers in Aqueous Solution, *Langmuir*, **2010**, V. 26, 2361 – 2368.
112. Zhai S., Wang B., Feng C., Li Y., Yang D., Hu j., Lu G., Huang X. Thermoresponsive PPEGMEA-g-PPEGEEMA Well – Defined Double Hydrophilic Graft Copolymer Synthesized by Successive SET – LRP and ATRP, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2010**, V. 48, 647 – 655.
  113. Krivorotova T., Makuška R., Naderi A., Claesson, P. M. Synthesis and Interfacial Properties of Novel Cationic Polyelectrolytes with Brush – on – Brush Structure of Poly(ethylene oxide) Side Chains, *Eur. Polym. J.*, **2010**, V. 46, 171 – 180.
  114. Wang J. S., Matyjaszewski K. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition – Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, V. 117, 5614 – 5615.
  115. Ederle Y., Isel F., Grutke S., Lutz P. J. Anionic Polymerization and Copolymerization of Macromonomers: Kinetics, Structure Control, *Macromol. Symp.*, **1998**, V. 132, 197 – 206.
  116. Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y., Shimada S. Radical Polymerization Behavior of Macromonomers. 2. Comparison of Styrene Macromonomers Having a Methacryloyl End Group and a Vinylbenzyl End Group, *Macromolecules*, **1990**, V. 23, 5201 – 5208.
  117. Shi Y., Fu Z., Yang W. Synthesis of Comb – Like Polystyrene with Poly(*N*-Phenyl Maleimide-*alt*-*p*-Chloromethyl Styrene) as Macroinitiator, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2006**, V. 44, 2069 – 2075.
  118. Radzinski S. C., Foster J. C., Lewis S. E., F. E., Matson J. B. Factors Affecting Bottlebrush Polymer Synthesis by the Transfer – to Method Using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *Polym. Chem.*, **2017**, V. 8, 1636 – 1643.
  119. Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Iatrou H., Pispas S. The Strength of the Macromonomer Strategy for Complex Macromolecular Architecture: Molecular Characterization, Properties and Applications of Polymacromonomers, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2003, V. 24, 979 – 1013.
  120. Gerle M., Fischer K., Roos S., Müller A. H. E., Schmidt M. Main Chain Conformation and Anomalous Elution Behavior of Cylindrical Brushes As Revealed by GPC/MALLS, Light Scattering, and SFM, *Macromolecules*, **1999**, V. 32, 2629 – 2637.
  121. Cheng G., Böker A., Zhang M., Krausch G., Müller A. H. E. Amphiphilic Cylindrical Core – Shell Brushes via a “Grafting From” Process Using ATRP, *Macromolecules*, **2001**, V. 34, 6883 – 6888.
  122. Ishizu K., Furukawa T. Synthesis of Functionalized Poly(ethylene oxide) Macromonomers, *Polymer*, **2001**, V. 42, 7233 – 7236.

123. Yamada K., Miyazaki M., Ohno K., Fukuda T., Minoda M. Atom Transfer Radical Polymerization of Poly(vinyl ether) Macromonomers, *Macromolecules*, **1999**, V. 32, 290 – 293.
124. Sunder A., Hanselmann R., Frey H., Müllhaupt R. Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring – Opening Multibranching Polymerization, *Macromolecules*, **1999**, V. 32, 4240 – 4246.
125. Deffieux A., Schappacher M. Synthesis and Characterization of Star and Comb Polystyrenes Using Isometric Poly(chloroethyl vinyl ether) Oligomers as Reactive Backbone, *Macromolecules*, **1999**, V. 32, 1797 – 1802.
126. Deffieux A., Schappacher M. AFM Image Analysis Applied to the Investigation of Elementary Reactions in the Synthesis of Comb Star Copolymers, *Macromolecules*, **2005**, V. 38, 4942 – 4946.
127. Tsarevsky N. V., Matyjaszewski K. “Green” Atom Transfer Radical Polymerization: From Process Design to Preparation of Well – Defined Environmentally Friendly Polymeric Materials, *Chem. Rev.*, **2007**, V. 107, 2270 – 2299.
128. Smith A. E., Xu X., McCormick C. L. Stimuli – Responsive Amphiphilic (Co)polymers via RAFT Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, V. 35, 45 – 93.
129. Xiao L., Chen Y., Zhang K. Efficient Metal – Free “Grafting Onto” Method for Bottlebrush Polymers by Combining RAFT and Triazolinedione – Diene Click Reaction, *Macromolecules*, **2016**, V. 49, 4452 – 4461.
130. Gadwal I., Rao J., Baettig J., Khan A. Functionalized Molecular Bottlebrushes, *Macromolecules*, **2014**, V. 47, 35–40.
131. Cesana S., Kurek A., Baur M. A., Auernheimer J., Nuyken O., Polymer Bound Thiol Groups on Poly(2–oxazoline)s, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, V. 28, 608 – 615.
132. Sprafke J. K., Spruell J. M., Mattson K. M., Montarnal D., McGrath A. J., Pöttsch R., Miyajima D., Hu J., Latimer A. A., Voit B. I., Aida T., Hawker C. J. Revisiting thiol – yne chemistry: Selective and Efficient Monoaddition for Block and Graft Copolymer Formation, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2015**, V. 53, 319 – 326.
133. Foster J. C., Radzinski S. C., Matson J. B. Graft Polymer Synthesis by RAFT Transfer – to, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2017**, V. 55, 2865 – 2876.
134. Rajendran R. 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.
135. Radzinski S. C., Foster J. C., Matson J. B. Synthesis of Bottlebrush Polymers via Transfer – to and Grafting – through Approaches Using a RAFT Chain Transfer Agent with a ROMP – Active Z – Group, *Polym. Chem.*, **2015**, V. 6, 5643 – 5652.

136. Bernard J., Favier A., Davis T. P., Barner – Kowollik C., Stenzel M. H. Synthesis of Poly(vinyl alcohol) Combs via MADIX/RAFT Polymerization, *Polymer*, **2006**, V. 47, 1073 – 1080.
137. 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.
138. Jonikaite – Svegzdiene J., Kudresova A., Paukstis S., Skapas M., Makuska R. Synthesis and Self – Assembly of Polystyrene – Based Diblock and Triblock Coil–Brush Copolymers, *Polym. Chem.*, **2017**, V. 8, 5621 – 5632.
139. 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.
140. Popescu M. T., Athanasoulis I., Tsitsilianis C., Hadjiantoniou N. A., Patrickios C. S. Reversible Hydrogels from Amphiphilic Polyelectrolyte Model Multiblock Copolymers: The Importance of Macromolecular Topology, *Soft Matter*, **2010**, V. 6, 5417 – 5424.
141. Dimitriou M. D., Sundaram H. S., Cho Y., Paik M. Y., Kondo M., Schmidt K., Fischer D. A., Ober C. K., Kramer E. J. Amphiphilic Block Copolymer Surface Composition: Effects of Spin Coating Versus Spray Coating, *Polymer*, **2012**, V. 53, 1321 – 1327.
142. Bates F. S., Fredrickson G. H. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, V. 41, 525 – 57.
143. Hugouvieux V., Axelos M. A. V. Amphiphilic Multiblock Copolymers: From Intramolecular Pearl Necklace to Layered Structures, *Macromolecules*, **2009**, V. 42, 392 – 400.
144. Hugouvieux V., Axelos M. A. V., Kolb M. Micelle Formation, Gelation and Phase Separation of Amphiphilic Multiblock Copolymers, *Soft Matter*, **2011**, V. 7, 2580 – 2591.
145. Blanz 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.
146. Discher D., Eisenberg A. Polymer Vesicles, *Science*, **2002**, V. 297, 967 – 793.
147. Liu R. C. W., Pallier A., Brestaz M., Pantoustier N., and Tribe C. Impact of Polymer Microstructure on the Self – Assembly of Amphiphilic Polymers in Aqueous Solutions, *Macromolecules*, **2007**, V. 40, 4276 – 4286.
148. Choucair A., Lavigueur C., Eisenberg A. Polystyrene–*b*–poly(acrylic acid) Vesicle Size Control Using Solution Properties and Hydrophilic Block Length, *Langmuir*, **2004**, V. 20, 3894 – 3900.

149. Hayward R. C., Pochan D. J. Tailored Assemblies of Block Copolymers in Solution: It Is All about the Process, *Macromolecules*, **2010**, V. 43, 3577 – 3584.
150. Smart T., Lomas H., Massignani M., Flores – Merino M., Ruiz – Perez L., Battaglia G. Block Copolymer Nanostructures, *Nano Today*, **2008**, V. 3, 38 – 46.
151. Nicolai T., Colombani O., Chassenieux C. Dynamic Polymeric Micelles versus Frozen Nanoparticles Formed by Block Copolymers, *Soft Matter*, **2010**, V. 6, 3111 – 3118.
152. Denkova A. G., Mendes E., Coppen M., Coppen O. Non – Equilibrium Dynamics of Block Copolymer Micelles in Solution: Recent Insights and Open Questions, *Soft Matter*, **2010**, V. 6, 2351 – 2357.
153. Choucair A., Eisenberg A. Control of Amphiphilic Block Copolymer Morphologies Using Solution Conditions, *Eur. Phys. J. E.*, **2003**, V. 10, 37 – 44.
154. Hu Y., Darcos V., Monge S., Li S. Synthesis and Self – Assembling of Poly(N–isopropylacrylamide–block–poly(L–lactide)–block–poly(N–isopropylacrylamide) Triblock Copolymers Prepared by Combination of Ring – Opening Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2013**, V. 51, 3274 – 3283.
155. Yang X. Z., Wang Y. C., Tang L. Y., Xia H., Wang J. Synthesis and Characterization of Amphiphilic Block Copolymer of Polyphosphoester and Poly(L–lactic acid), *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2008**, V. 46, 6425 – 6434.
156. Dan M., Su Y., Xiao X., Li S., Zhang W. A New Family of Thermo – Responsive Polymers Based on Poly[N–(4–vinylbenzyl)–N,N–dialkylamine], *Macromolecules*, **2013**, V. 46, 3137 – 3146.
157. Riess G. Micellization of Block Copolymers, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, V. 28, 1107 – 1170.
158. Regalado E. J., Selb J., Candau F. Viscoelastic Behavior of Semidilute Solutions of Multisticker Polymer Chains, *Macromolecules*, **1999**, V. 32, 8580 – 8588.
159. Candau F., Regalado E. J., Selb J. Scaling Behavior of the Zero Shear Viscosity of Hydrophobically Modified Poly(acrylamide)s, *Macromolecules*, **1998**, V. 31, 5550 – 5552.
160. Zhang, Y. X., Wu F. P., Li M. Z., Wang, E. J. Novel Approach to Synthesizing Hydrophobically Associating Copolymer Using Template Copolymerization: The Synthesis and Behaviors of Acrylamide and 4–( $\omega$ –Propenyloxyethoxy) Benzoic Acid Copolymer, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, V. 109, 22250 – 22255.
161. Qu Y., Wang S., Khan H., Gao C., Zhou H., Zhang W. One – Pot Preparation of BAB Triblock Copolymer Nano – Objects Through Bifunctional Macromolecular RAFT Agent Mediated Dispersion Polymerization, *Polym. Chem.*, **2016**, V. 7, 1953 – 1962.

162. Zhang H. J., Sun T. L., Zhang A. K., Ikura Y., Nakajima T., Nonoyama T., Gong J. P. Tough Physical Double – Network Hydrogels Based on Amphiphilic Triblock Copolymers, *Adv. Mater.*, **2016**, V. 28, 4884–4890.
163. Kadam V. S., Nicolai T., Nicol E., Benyahia L. Structure and Rheology of Self – Assembled Telechelic Associative Polymers in Aqueous Solution before and after Photo – Cross – Linking, *Macromolecules*, **2011**, V. 44, 8225 – 8232.
164. Kadam V. S., Nicol E., Gaillard C. Synthesis of Flower – Like Poly(Ethylene Oxide) Based Macromolecular Architectures by Photo – Cross – Linking of Block Copolymers Self – Assemblies. *Macromolecules*, **2011**, V. 45, 410 – 419.
165. Ueda M., Hashidzume A., Sato T. Unicore–Multicore Transition of the Micelle Formed by an Amphiphilic Alternating Copolymer in Aqueous Media by Changing Molecular Weight. *Macromolecules*, **2011**, V. 44, 2970 – 2977.
166. Zhang J., Lu Z. Y., Sun Z. Y. Self – Assembly Structures of a Amphiphilic Multiblock Copolymer in Dilute Solution, *Soft Matter*, **2013**, V. 9, 1947 – 1954.
167. Halperin A. On the Collapse of Multiblock Copolymers. *Macromolecules*, **1991**, V. 24, 1418 – 1419.
168. Hadjiantoniou N. A., Triftaridou A. I., Kafouris D., Gradzielski M., Patrickios C. S. Synthesis and Characterization of Amphiphilic Multiblock Copolymers: Effect of the Number of Blocks on Micellization. *Macromolecules*, **2009**, V. 42, 5492 – 5498.
169. Mai Y., Eisenberg A. Self – Assembly of Block Copolymers. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, V. 41, 5969 – 5985.
170. Bates F. S. Polymer – Polymer Phase Behavior, *Science*, **1991**, V. 251, 898 – 905.
171. Lynd N. A., Meuler A. J., Hillmyer M. A. Polydispersity and Block Copolymer Self – Assembly, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, V. 33, 875–893.
172. Bates F. S., Fredrickson G. H. Block Copolymers – Designer Soft Materials, *Phys. Today*, 1999, V. 52, 32 – 38.
173. Backes M., Message L., Mourran A., Keul H., Moeller M. Synthesis and Thermal Properties of Well – Defined Amphiphilic Block Copolymers Based on Polyglycidol, *Macromolecules*, **2010**, V. 43, 3238 – 3248.
174. Wong C. L. H., Kim J., Torkelson J. M. Breadth of Glass Transition Temperature in Styrene/Acrylic Acid Block, Random, and Gradient Copolymers: Unusual Sequence Distribution Effects, *J. Polymer Sci. B. Polym. Phys.*, **2007**, V. 45, 2842 – 2849.
175. Vargün E., Sankir M., Aran B., Sankir N. D., Usanmaz A. Synthesis and Characterization of 2–Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA) and

- Methyl Methacrylate (MMA) Copolymer Used as Biomaterial, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2010**, V. 47, 235 – 240.
176. Dário A. F., Macia H. B., Petri D. F. S. Nanostructures on Spin – Coated Polymer Films Controlled by Solvent Composition and Polymer Molecular Weight, *Thin Solid Films*, **2012**, V. 524, 185 – 190.
177. Hamley I. W. Nanostructure Fabrication Using Block Copolymers, *Nanotechnology*, **2013**, V. 14, 39 – 54.
178. Segalman R. A. Patterning with Block Copolymer Thin Films, *Mat. Sci. Eng. R.*, **2005**, V. 48, 191 – 226.
179. Krausch G., Magerle R. Nanostructured Thin Films via Self – Assembly of Block Copolymers, *Adv. Mat.*, **2002**, V. 14, 1579 – 1583.
180. Martinelli E., Galli G., Cwikel D., Marmur A. Wettability and Surface Tension of Amphiphilic Polymer Films: Time – Dependent Measurements of the Most Stable Contact Angle, *Macromol. Chem. Phys.*, **2012**, V. 213, 1448 – 1456.
181. Loiola L. M. D., Más B. A., Duek E. A. R., Felisberti M. I. Amphiphilic Multiblock Copolymers of PLLA, PEO and PPO Blocks: Synthesis, Properties and Cell Affinity, *Eur. Polym. J.*, **2015**, V. 68, 618 – 629.
182. Kim G., Libera, M. Morphological Development in Solvent – Cast Polystyrene–Polybutadiene–Polystyrene (SBS) Triblock Copolymer Thin Films, *Macromolecules*, **1998**, V. 31, 2569 – 2577.
183. Fukunaga K., Elbs H., Magerle R., Krausch G. Large – Scale Alignment of ABC Block Copolymer Microdomains via Solvent Vapor Treatment, *Macromolecules*, **2000**, V. 33, 947 – 953.
184. Heier J., Kramer E. J., Walheim S., Krausch G. Thin Diblock Copolymer Films on Chemically Heterogeneous Surfaces. *Macromolecules*, **1997**, V. 30, 6610 – 6614.
185. Heier J., Genzer J., Kramer E. J., Bates F. S., Walheim S., Krausch G. Transfer of a Chemical Substrate Pattern into an Island – Forming Diblock Copolymer Film, *J. Chem. Phys.*, 1999, V. 111, 11101 – 11110.
186. Ouhib F., Dirani A., Aqil A., Glinel K., Nysten B., Jonas A. M., Detrembleur C. Transparent Superhydrophobic Coatings from Amphiphilic – Fluorinated Block Copolymers Synthesized by Aqueous Polymerization – Induced Self – Assembly, *Polym. Chem.*, **2016**, V. 7, 3998 – 4003.
187. Park S., Kim B., Xu J., Hofmann T., Ocko B. M., Russell T. P. Lateral Ordering of Cylindrical Microdomains Under Solvent Vapor, *Macromolecules*, **2009**, V. 42, 1278 – 1284.
188. Kim T. H., Huh J., Hwang J., Kim H. C., Kim S. H., Sohn B. H., Park C. Ordered Arrays of PS–b–P4VP Micelles by Fusion and Fission Process upon Solvent Annealing, *Macromolecules*, **2009**, V. 42, 6688 – 6697.



189. Xuan Y., Peng J., Cui L., Wang H., Li B., Han Y. Morphology Development of Ultrathin Symmetric Diblock Copolymer Film via Solvent Vapor Treatment, *Macromolecules*, **2005**, V. 37, 7301 – 7307.
190. Sun Y.S., Chen Y. C., Liou J. Y., Su F. J. Film Instability of Amphiphilic Block Copolymer Thin Films Driven by Solvent Annealing and Drying, *Macromol. Chem. Phys.*, **2015**, V. 216, 2020 – 2031.
191. Jeong B., Gutowska A. Lessons from Nature: Stimuli – Responsive Polymers and their Biomedical Applications, *Trends Biotechnol.*, **2002**, V. 20, 305 – 311.
192. Mamada A., Tanaka T., Kungwatchakun D., Irie M. Photoinduced Phase Transition of Gels, *Macromolecules*, **1990**, V. 23, 1517 – 1519.
193. Liu F., Urban M. W. Recent Advances and Challenges in Designing Stimuli – Responsive Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, V. 35, 3 – 23.
194. Hu J., Liu S. Responsive Polymers for Detection and Sensing Applications: Current Status and Future Developments, *Macromolecules*, **2010**, V. 43, 8315 – 8330.
195. Alarcón C. de las H., Pennadam S., Alexander C. Stimuli Responsive Polymers for Biomedical Applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, V. 34, 276 – 285.
196. Qiu Y, Park K. Environment – Sensitive Hydrogels for Drug Delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2001**, V. 53, 321 – 39.
197. Mano J. F. Stimuli – Responsive Polymeric Systems for Biomedical Applications, *Adv. Eng. Mater.*, **2008**, V. 10, 515 – 527.
198. Howse J. R., Topham P., Crook C. J., Gleeson A. J., Bras W., Jones R. A. L., Ryan A. J. Reciprocating Power Generation in a Chemically Driven Synthetic Muscle, *Nano Letters*, **2006**, V. 6, 73 – 77.
199. Yerushalmi R., Scherz A., van der Boom M. E., Kraatz, H. B. Stimuli Responsive Materials: New Avenues Toward Smart Organic Devices, *J. Mater. Chem.*, **2005**, V. 15, 4480.
200. Tokarev I., Minko, S. Stimuli – Responsive Porous Hydrogels at Interfaces for Molecular Filtration, Separation, Controlled Release, and Gating in Capsules and Membranes, *Adv. Mater.*, **2010**, V. 22, 3446 – 3462.
201. He C., Kim S. W., Lee, D. S. In Situ Gelling Stimuli – Sensitive Block Copolymer Hydrogels for Drug Delivery, *J. Controlled Release*, **2008**, V. 127, 189 – 207.
202. Ruel – Gariépy E., Leroux, J. C. In Situ – Forming Hydrogels – Review of Temperature – Sensitive Systems, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **2004**, V. 58, 409 – 426.
203. Yu L., Ding J. Injectable Hydrogels as Unique Biomedical Materials, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, V. 37, 1473.
204. Ron E. S., Bromberg L. E. Temperature – Responsive Gels and Thermogelling Polymer Matrices for Protein and Peptide Delivery, *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **1998**, V. 3, 197 – 221.

205. Taylor L. D., Cerankowski L. D. Preparation of Films Exhibiting a Balanced Temperature Dependence to Permeation by Aqueous Solutions – a Study of Lower Consolute Behavior, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1975**, V. 13, 2551 – 2570.
206. Rimmer S., Carter S., Rutkaite R., Haycock J. W., Swanson, L. Highly Branched Poly(*N*-isopropylacrylamide)s with Arginine–Glycine–Aspartic Acid (RGD) – or COOH – Chain Ends that Form Sub – Micron Stimulus – Responsive Particles Above the Critical Solution Temperature, *Soft Matter*, **2007**, V. 3, 971 – 973.
207. Carter S., Hunt B., Rimmer S. Highly Branched Poly(*N*-isopropylacrylamide)s with Imidazole End Groups Prepared by Radical Polymerization in the Presence of a Styryl Monomer Containing a Dithioester Group, *Macromolecules*, **2005**, V. 38, 4595 – 4603.
208. Tiktopulo E. I., Uversky V. N., Lushchik V. B., Klenin S. I., Bychkova V. E., Ptitsyn, O. B. “Domain” Coil – Globule Transition in Homopolymers, *Macromolecules*, **1995**, V. 28, 7519 – 7524.
209. Schulz D. N., Peiffer D. G., Agarwal P. K., Larabee J., Kaladas J. J., Soni L. Garner R. T. Phase Behaviour and Solution Properties of Sulphobetaine Polymers, *Polymer*, **1986**, V. 27, 1734 – 1742.
210. Huglin M. B., Radwan M. A. Unperturbed Dimensions of a Zwitterionic Polymethacrylate, *Polym. Int.*, **1991**, V. 26, 97–104.
211. Xu J., Liu S. Synthesis of Well – Defined 7 – Arm and 21 – Arm Poly(*N*-isopropylacrylamide) Star Polymers with  $\beta$ -Cyclodextrin Cores via Click Chemistry and Their Thermal Phase Transition Behavior in Aqueous Solution, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2009**, V. 47, 404 – 419.
212. Vamvakaki M., Billingham N. C., Armes S. P. Synthesis of Controlled Structure Water – Soluble Diblock Copolymers via Oxyanionic Polymerization, *Macromolecules*, **1999**, V. 32, 2088 – 2090.
213. Vamvakaki M., Unali G. F., Bütün V., Boucher S., Robinson K. L., Billingham N. C., Armes S. P. Effect of Partial Quaternization on the Aqueous Solution Properties of Tertiary Amine – Based Polymeric Surfactants: Unexpected Separation of Surface Activity and Cloud Point Behavior, *Macromolecules*, **2001**, V. 34, 6839 – 6841.
214. Weber C., Becer C. R., Hoogenboom R., Schuber U. S. Lower Critical Solution Temperature Behavior of Comb and Graft Shaped Poly[oligo(2-ethyl-2-oxazoline)methacrylate]s, *Macromolecules*, **2009**, V. 42, 2965 – 2971.
215. Weber C., Remzi Becer C., Guenther W., Hoogenboom R., Schubert U. S. Dual Responsive Methacrylic Acid and Oligo(2-ethyl-2-oxazoline) Containing Graft Copolymers, *Macromolecules*, **2010**, V. 43, 160 – 167.

216. Eggenhuisen T. M., Becer C. R., Fijten M. W. M., Eckardt R., Hoogenboom R., Schubert U. S. Libraries of Statistical Hydroxypropyl Acrylate Containing Copolymers with LCST Properties Prepared by NMP, *Macromolecules*, **2008**, V. 41, 5132 – 5140.
217. Han X., Zhang X., Yin Q., Hu J., Li H., Hu, Y. Thermoresponsive Diblock Copolymer with Tunable Soluble – Insoluble and Soluble – Insoluble – Soluble Transitions, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, V. 34, 574 – 580.
218. Longenecker R., Mu T., Hanna M., Burke N. A. D., Stöver H. D. H. Thermally Responsive 2-Hydroxyethyl Methacrylate Polymers: Soluble – Insoluble and Soluble – Insoluble – Soluble Transitions, *Macromolecules*, **2011**, V. 44, 8962 – 8971.
219. Zhao X., Liu W., Chen D., Lin X., Lu W. W. Effect of Block Order of ABA – and BAB – Type NIPAAm/HEMA Triblock Copolymers on Thermoresponsive Behavior of Solutions, *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, V. 208, 1773 – 1781.
220. Song L., Sun H., Chen X., Han X., Liu H. From Multi – Responsive Tri- and Diblock Copolymers to Diblock – Copolymer – Decorated Gold Nanoparticles: The Effect of Architecture on Micellization Behaviors in Aqueous Solutions, *Soft Matter*, **2015**, V. 11, 4830 – 4839.
221. Nakamura Y., Wan Y., Mays J. W., Iatrou H., Hadjichristidis N. Radius of Gyration of Polystyrene Combs and Centipedes in Solution, *Macromolecules*, **2000**, V. 33, 8323 – 8328.
222. Saariaho M., Ikkala O., Szleifer I., Erukhimovich I., Brinke G. On Lyotropic Behavior of Molecular Bottle – Brushes: A Monte Carlo Computer Simulation Study. *J. Chem. Phys.*, **1997**, V. 107, 3267 – 3276.
223. Li C., Gunari N., Fischer K., Janshoff A., Schmidt, M. New Perspectives for the Design of Molecular Actuators: Thermally Induced Collapse of Single Macromolecules from Cylindrical Brushes to Spheres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, V. 43, 1101 – 1104.
224. Sheiko S. S., Prokhorova S. A., Beers K. L., Matyjaszewski K., Potemkin I. I., Khokhlov A. R., Möller M. Single Molecule Rod – Globule Phase Transition for Brush Molecules at a Flat Interface, *Macromolecules*, **2001**, V. 34, 8354 – 8360.
225. Runge M. B., Bowden N. B. Synthesis of High Molecular Weight Comb Block Copolymers and Their Assembly into Ordered Morphologies in the Solid State, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, V. 129, 10551 – 10560.
226. Runge M. B., Lipscomb C. E., Ditzler L. R., Mahanthappa M. K., Tivanski A. V., Bowden, N. B. Investigation of the Assembly of Comb Block Copolymers in the Solid State, *Macromolecules*, **2008**, V. 41, 7687 – 7694.

227. Khelfallah N., Gunari N., Fischer K., Gkogkas G., Hadjichristidis N., Schmidt M. Micelles Formed by Cylindrical Brush – Coil Block Copolymers, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, V. 26, 1693 – 1697.
228. Zhang M., Müller A. H. E. Cylindrical Polymer Brushes, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2005**, V. 43, 3461 – 3481.
229. Tang Y., Liu L., Wu J., Duan, J. Synthesis and Self – Assembly of Thermo/pH – Responsive Double Hydrophilic Brush–Coil Copolymer with Poly(L–glutamic acid) Side Chains, *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, V. 397, 24 – 31.
230. Krivorotova T., Jonikaite – Svegzdiene J., Radzevicius P., Makuska R. Synthesis by RAFT Polymerization and Properties of Anionic Cylindrical Molecular Brushes Bearing Poly(acrylic acid) Side Chains, *React. Funct. Polym.*, **2014**, V. 76, 32 – 40.
231. Ferguson C. J., Hughes R. J., Nguyen D., Pham B. T. T., Gilbert R. G., Serelis A. K., Hawket B. S. Ab Initio Emulsion Polymerization by RAFT – Controlled Self – Assembly, *Macromolecules*, **2005**, V. 38, 2191 – 2204.
232. 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, *Polymer*, **2000**, V. 41, 8001 – 8008.
233. Rimmer S., German M. J., Maughan J., Sun Y., Fullwood N., Ebdon J., MacNeil, S. Synthesis and Properties of Amphiphilic Networks 3: Preparation and Characterization of Block Conetworks of Poly(butyl methacrylate–block–(2,3 propandiol–1–methacrylate–stat–ethandiol dimethacrylate)), *Biomaterials*, **2005**, V. 26, 2219 – 2230.
234. Wang Q., Wang L., Detamore M. S., Berkland, C. Biodegradable Colloidal Gels as Moldable Tissue Engineering Scaffolds, *Adv. Mater.*, **2008**, V. 20, 236 – 239.
235. Roy S. G., Bauri K., Pal S., Goswami A., Madras G., De P. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of Dual Temperature- and pH-Sensitive RAFT-Made Copolymers of *N,N*–(dimethylamino)ethyl Methacrylate and Methyl Methacrylate, *Polym. Int.*, **2013**, V. 62, 463 – 473.
236. Van de Wetering P., Moret E. E., Schuurmans – Nieuwenbroek N. M. E., van Steenbergen M. J., Hennink W. E. Structure – Activity Relationships of Water – Soluble Cationic Methacrylate/Methacrylamide Polymers for Nonviral Gene Delivery, *Bioconjugate Chemistry*, **1999**, V. 10, 589 – 597.
237. Determan M. D., Cox J. P., Seifert S., Thiyagarajan P. Mallapragada S. K., Synthesis and Characterization of Temperature and pH – Responsive pentablock Copolymers, *Polymer*, **2010**, V. 46, 6933 – 6946.

238. Snyder L. R. Classification off the Solvent Properties of Common Liquids, *J. Chromatogr. Sci.*, **1978**, V. 16, 223 – 234.
239. Sato T., Masaki K., Kondo K., Seno M., Tanaka, H. Solvent Effects on the Radical Polymerization of N–dodecylmaleimide, *Polymer Bull.*, **1995**, V. 35, 345 – 350.
240. Beuermann S., Nelke D. The Influence of Hydrogen Bonding on the Propagation Rate Coefficient in Free – Radical Polymerizations of Hydroxypropyl Methacrylate, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, V. 204, 460 – 470.
241. Liang K., Hutchinson R. A. Solvent Effects on Free – Radical Copolymerization Propagation Kinetics of Styrene and Methacrylates, *Macromolecules*, **2010**, V. 43, 6311 – 6320.
242. Kilambi H., Stansbury J. W., Bowman C. N. Deconvoluting the Impact of Intermolecular and Intramolecular Interactions on the Polymerization Kinetics of Ultrarapid Mono(meth)acrylates, *Macromolecules*, **2007**, V. 40, 47 – 54.
243. Pedrón S., Guzmán J., García N. Polymerization Kinetics of Ethylene Oxide Methacrylates in Ionic Media, *Macromol. Chem. Phys.*, **2011**, V. 212, 860 – 869.
244. Czerwinski W. K. IR and NMR Spectroscopic Analysis of Monomer Mixtures of Methyl Methacrylate and N–vinyl–2–pyrrolidone in Bulk and in Model Solvents, *Makromol. Chem.*, **1991**, V. 192, 1297 – 1305.
245. Quella F., Czerwinski W. K., Braun D. Zur theoretischen beschreibung der kinetik der radikalischen terpolymerisation von styrol mit N–vinyl–2–pyrrolidon und methylmethacrylat anhand des klassischen copolymerisationsmodells, *Makromol. Chem.*, **1987**, V. 188, 2403 – 2415.
246. Czerwinski W. K. Solvent Effect on Free – Radical Chain Polymerization. 7. Kinetical Analysis of the Binary System Methyl Methacrylate/N–Vinylpyrrolidone in Bulk and in Model Solvents in Terms of the Reactant – Solvent Complex Model, *Macromolecules*, **1995**, V. 28, 5411 – 5418.
247. Coote M. L., Davis T. P. Handbook of Solvents, 2nd ed. Solvent Effects on Free Radical Polymerization, *ChemTec Publishing*, Canada, **2014**
248. Beuermann S. Solvent Influence on Propagation Kinetics in Radical Polymerizations Studied by Pulsed Laser Initiated Polymerizations, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, V. 30, 1066 – 1088.
249. Sato T., Shimizu T., Seno M., Tanaka H., Ota T. Solvent Effect on the Propagation Rate Constant in the Radical Polymerization of Bis(2–ethylhexyl) itaconate, *Makromol. Chem.*, **1992**, V. 193, 1439 – 1444.
250. Siegmann R., Jeličić A., Beuermann S. Propagation and Termination Kinetics of PEGylated Methacrylate Radical Polymerizations. *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, V. 211, 546 – 562.

251. Beuermann S., García N. A Novel Approach to the Understanding of the Solvent Effects in Radical Polymerization Propagation Kinetics, *Macromolecules*, **2004**, V. 37, 3018 – 3025.
252. 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.
253. Sahnoun M., Charreyre M. T., Veron L., Delair T., D'Agosto F. Synthetic and Characterization Aspects of Dimethylaminoethyl Methacrylate Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2005**, V. 43, 3551 – 3565.
254. Sideridou – Karayannidou I., Seretoudi G. Solvent Effect on the Free – Radical Copolymerization of N–vinylcarbazole with N,N–dimethylaminoethyl Methacrylate, *Polymer*, **1997**, V. 38, 4223 – 4228.
255. Millard P. E., Barner L., Reinhardt J., Buchmeiser M. R., Barner – Kowollik C., Müller A. H. E. Synthesis of Water – Soluble Homo – and Block – Copolymers by RAFT Polymerization Under  $\gamma$  – Irradiation in Aqueous Media, *Polymer*, **2010**, V. 51, 4319 – 4328.
256. Chen S. Q., Li J. M., Pan T. T., Li P. Y., He, W. D. Comb – Type Grafted Hydrogels of PNIPAM and PDMAEMA with Reversed Network – Graft Architectures from Controlled Radical Polymerizations, *Polymers*, **2016**, V. 8, 1 – 16.
257. Zammit M. D., Davis T. P., Willett G. D., O'Driscoll K. F. The Effect of Solvent on the Homo – Propagation Rate Coefficients of Styrene and Methyl Methacrylate, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem*, **1997**, V. 35, 2311 – 2321.
258. Tang C., Kowalewski T., Matyjaszewski K. RAFT Polymerization of Acrylonitrile and Preparation of Block Copolymers Using 2–Cyanoethyl Dithiobenzoate as the Transfer Agent. *Macromolecules*, **2003**, V. 36, 8587 – 8589.
259. Ly H. B., Le Droumaguet B., Monchiet V., Grande, D. Tailoring Doubly Porous Poly(2 – hydroxyethyl methacrylate) – Based Materials via Thermally Induced Phase Separation, *Polymer*, **2016**, V. 86, 138 – 146.
260. Goto A., Sato K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. Mechanism and Kinetics of RAFT – Based Living Radical Polymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, **2001**, V. 34, 402 – 408.
261. Wood M. R., Duncalf D. J., Findlay P., Rannard S. P., Perrier S. Investigation of the Experimental Factors Affecting the Trithiocarbonate – Mediated RAFT Polymerization of Methyl Acrylate. *Aust. J. Chem.*, **2007**, V. 60, 772 – 778.
262. Fernández – García M., De La Fuente J. L., Fernández – Sanz M., Madruga E. L. Synthesis and Characterization of PMMA–b–PBMA

- Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, V. 84, 2683 – 2691.
263. Huang C. – F., Kuo S. W., Chen J. K., Chang F. C. Synthesis and Characterization of Polystyrene–b–Poly(4–vinyl pyridine) Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Polym. Res.*, **2005**, V. 12, 449 – 456.
264. Zhu S., Yan D. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by FeCl<sub>2</sub>/Iminodiacetic Acid, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2000**, V. 38, 4308 – 4314.
265. Sha Y., Li L., Wang X., Wan Y., Yu J., Xue G., Zhou D. Growth of Polymer Nanorods with Different Core – Shell Dynamics via Capillary Force in Nanopores, *Macromolecules*, **2014**, V. 47, 8722 – 8728.
266. Çaykara T., Özyürek C., Kantoğlu Ö. Investigation of Thermal Behavior of Poly(2–hydroxyethyl methacrylate–co–itaconic acid) Networks, *J. Appl. Polym.*, **2006**, V. 103, 1602 – 1607.
267. Russell G. A., Hiltner P. A., Gregoni D. E., de Visser A. C., Andrade J. D. Thermal and Dynamic Mechanical Relaxation Behavior of Stereoregular Poly(2–hydroxyethyl methacrylate). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1980**, V. 18, 1271 – 1283.
268. Isasi J. R., Meaurio E., Cesteros C., Katime I. Miscibility and Specific Interactions in Blends of Poly(2–ethyl–2–oxazoline) with Hydroxylated Polymethacrylates, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, V. 197, 641 – 649.
269. Fox T. G., Flory P. J. Second Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight, *J. Appl. Phys.*, **1950**, V. 21, 581 – 591.
270. Torres J. M., Wang C., Coughlin E. B., Bishop J. P., Register R. A., Riggleman R. A., Vogt B. D. Influence of Chain Stiffness on Thermal and Mechanical Properties of Polymer Thin Films, *Macromolecules*, **2011**, V. 44, 9040 – 9045.
271. Paragkumar N, T., Edith D., Six J. L. Surface Characteristics of PLA and PLGA Films, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, V 253, 2758 – 2764.
272. Kamlet M. J., Taft R. W. The Solvatochromic Comparison Method. I. The  $\beta$  – Scale of Solvent Hydrogen – Bond Acceptor (HBA) Basicities. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, V. 98, 377 – 383.
273. Rakhmatullina E., Braun T., Kaufmann T., Spillmann H., Malinova V., Meier W. Functionalization of Gold and Silicon Surfaces by Copolymer Brushes Using Surface – Initiated ATRP, *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, V. 208, 1283 – 1293.
274. Shin J. S., Lee D. Y., Ho C. C., Kim J. H. Effect of Annealing on the Surface Properties of Poly(n–butyl methacrylate) Latex Films Containing Poly(styrene/ $\alpha$ –methylstyrene/acrylic acid), *Langmuir*, **2000**, V. 16, 1882 – 1888.

275. Toolan D. T. W., Isakova A., Hodgkinson R., Reeves – McLaren N., Hammond O. S., Edler K. J., Howse J. R. Insights into the Influence of Solvent Polarity on the Crystallization of Poly(ethylene oxide) Spin – Coated Thin Films via in Situ Grazing Incidence Wide – Angle X – ray Scattering, *Macromolecules*, **2016**, V. 49, 4579 – 4586.
276. Cui Q., Wu F., Wang E. Thermosensitive Behavior of Poly(ethylene Glycol)–Based Block Copolymer (PEG–b–PADMO) Controlled via Self-Assembled Microstructure, *J. Phys. Chem. B.*, **2011**, V. 115, 5913 – 5922.
277. Lutz J. F., Weichenhan K., Akdemir Ö., Hoth A. About the Phase Transitions in Aqueous Solutions of Thermoresponsive Copolymers and Hydrogels Based on 2–(2–methoxyethoxy)ethyl Methacrylate and Oligo(ethylene glycol) Methacrylate, *Macromolecules*, **2007**, V. 40, 2503 – 2508.
278. Segui F., Qiu X. P., Winnik F. M. An Efficient Synthesis of Telechelic Poly(N–isopropylacrylamides) and its Application to the Preparation of  $\alpha,\omega$ –Dicholesteryl and  $\alpha,\omega$ –Dipyrenyl Polymers, *Polym. Sci. Part A Polym. Chem*, **2007**, V. 46, 314 – 326.
279. Terashima T., Sugita T., Fukae K., Sawamoto M. Synthesis and Single – Chain Folding of Amphiphilic Random Copolymers in Water, *Macromolecules*, **2014**, V. 47, 589 – 600.
280. Akiyoshi K., Deguchi S., Moriguchi N., Yamaguchi S., Sunamoto J. Self – Aggregates of Hydrophobized Polysaccharides in Water. Formation and Characteristics of Nanoparticles. *Macromolecules*, **1993**, V. 26, 3062 – 3068.
281. Han S., Hagiwara M., Ishizone T. Synthesis of Thermally Sensitive Water – Soluble Polymethacrylates by Living Anionic Polymerizations of Oligo(ethylene glycol) Methyl Ether Methacrylates, *Macromolecules*, **2003**, V. 36, 8312 – 8319.
282. Donovan M. S., Lowe A. B., Sanford T. A., McCormick C. L. Sulfobetaine – Containing Diblock and Triblock Copolymers via Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer Polymerization in Aqueous Media, *Polym. Sci. Part A Polym. Chem*, **2003**, V. 41, 1262 – 1281.
283. Weaver J. V. M., Bannister I., Robinson K. L., Bories – Azeau X., Armes S. P., Smallridge M., McKenna P. Stimulus – Responsive Water – Soluble Polymers Based on 2–Hydroxyethyl Methacrylate, *Macromolecules*, **2004**, V. 37, 2395 – 2403.
284. Gil E., Hudson S. Stimuli – Reponsive Polymers and their Bioconjugates, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, V. 29, 1173–1222.
285. Fournier D., Hoogenboom R., Thijs H. M. L., Paulus R. M., Schubert U. S. Tunable pH– and Temperature – Sensitive Copolymer Libraries by Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer Copolymerizations of Methacrylates, *Macromolecules*, **2007**, V. 40, 915 – 920.



286. Plamper F. A., Ruppel M., Schmalz A., Borisov O., Ballauff M., Müller A. H. E. Tuning the Thermo-responsive Properties of Weak Polyelectrolytes: Aqueous Solutions of Star – Shaped and Linear Poly(N,N–dimethylaminoethyl Methacrylate), *Macromolecules*, **2007**, V. 40, 8361 – 8366.
287. Manouras T., Koufakis E., Anastasiadis S. H., Vamvakaki M. A Facile Route Towards PDMAEMA Homopolymer Amphiphiles, *Soft Matter*, **2007**, V. 13, 3777 – 3782.
288. Pal S., Ghosh Roy S., De P. Synthesis via RAFT Polymerization of Thermo – and pH– Responsive Random Copolymers Containing Cholic Acid Moieties and their Self – Assembly in Water, *Polym. Chem.*, **2014**, V. 5, 1275 – 1284.
289. 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.
290. Bütün V., Armes S., Billingham N. Synthesis and Aqueous Solution Properties of Near – Monodisperse Tertiary Amine Methacrylate Homopolymers and Diblock Copolymers, *Polymer*, **2001**, V. 42, 5993 – 6008.
291. Zhang H., Guo S., Fan W., Zhao Y. Ultrasensitive pH– Induced Water Solubility Switch Using UCST Polymers, *Macromolecules*, **2016**, V. 49, 1424 – 1433.
292. Mao J., Bo S., Ji X. pH/Temperature – Responsive Behavior of Amphiphilic Block Copolymer Micelles Prepared Using Two Different Methods, *Langmuir*, **2011**, V. 27, 7385 – 7391.
293. Pietsch C., Mansfeld U., Guerrero – Sanchez C., Hoepfner S., Vollrath A., Wagner M., Schubert U. S. Thermo – Induced Self – Assembly of Responsive Poly(DMAEMA–b–DEGMA) Block Copolymers into Multi – and Unilamellar Vesicles, *Macromolecules*, **2012**, V. 45, 9292 – 9302.
294. Karesoja M., Karjalainen E., Hietala S., Tenhu H. Phase Separation of Aqueous Poly(2–dimethylaminoethyl methacrylate–block–N–vinylcaprolactams), *J. Phys. Chem. B*, **2014**, V. 118, 10776 – 10784.
295. Skrabania K., Li W., Laschewsky A. Synthesis of Double – Hydrophilic BAB Triblock Copolymers via RAFT Polymerisation and their Thermo-responsive Self – Assembly in Water, *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, V. 209, 1389 – 1403.
296. Yong P., Yang Y., Wang Z., Yang L., Chen J. Diverse Nanostructures and Gel Behaviours Contained in a Thermo– and Dual – pH– Sensitive ABC (PNIPAM–PAA–P4VP) Terpolymer in an Aqueous Solution, *RSC Advances*, **2016**, V 6, 88306 – 88314.
297. Yang K., Wei X., Wu F., Cao C., Den J., Cai Y. Sequence Control Over Thermo– Triggered Micellization and Smart Nanogels of Copolymers Based on PEGMA and Aldehyde – Functionalized Monomer, *Soft Matter*, **2011**, V. 7, 5861 – 5872.

298. Kirkland S. E., Hensarling R. M., McConaughy S. D., Guo Y., Jarrett W. L., McCormick C. L. Thermoreversible Hydrogels from RAFT – Synthesized BAB Triblock Copolymers: Steps toward Biomimetic Matrices for Tissue Regeneration, *Biomacromolecules*, **2008**, V. 9, 481 – 486.
299. Ma L., Liu R., Tan J., Wang D., Jin X., Kang H., Huang Y. Self – Assembly and Dual – Stimuli Sensitivities of Hydroxypropylcellulose–graft–poly(N,N–dimethyl aminoethyl methacrylate) Copolymers in Aqueous Solution, *Langmuir*, **2010**, V. 26, 8697 – 8703.
300. Cho S. H., Jhon M. S., Yuk S. H., Lee H. B. Temperature – Induced Phase Transition of Poly(N,N–dimethylaminoethyl methacrylate–co–acrylamide). *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1997**, V. 35, 595 – 598.
301. Penfold N. J. W., Lovett J. R., Verstraete P., Smets J., Armes S. P. Stimulus – Responsive Non – ionic Diblock Copolymers: Protonation of a Tertiary Amine End – Group Induces Vesicle – to – Worm or Vesicle – to – Sphere Transitions, *Polym. Chem.*, **2017**, V. 8, 272 – 282.
302. Tandon V., Kirby B. J. Zeta Potential and Electroosmotic Mobility in Microfluidic Devices Fabricated from Hydrophobic Polymers: 2. Slip and Interfacial Water Structure, *Electrophoresis*, **2008**, V. 29, 1102 – 1114.
303. Jin H., Zhou W., Cao J., Stoyanov S. D., Blijdenstein T. B. J., de Groot P. W. N., Pelan E. G. Super Stable Foams Stabilized by Colloidal Ethyl Cellulose Particles, *Soft Matter*, **2012**, V. 8, 2194 – 2205.
304. Marinova K. G., Alargova R. G., Denkov N. D., Velev O. D., Petsev D. N., Ivanov I. B., Borwankar R. P. Charging of Oil – Water Interfaces Due to Spontaneous Adsorption of Hydroxyl Ions, *Langmuir*, **1996**, V.12, 2045 – 2051.
305. Falahati H., Wong L., Davarpanah L., Garg A., Schmitz P., Barz D. P. J. The Zeta Potential of PMMA in Contact with Electrolytes of Various Conditions: Theoretical and Experimental Investigation, *Electrophoresis*, **2013**, V. 35, 870 – 882.
306. Dintenfuss L. Lubrication in Synovial Joints, *Nature*, **1963**, V. 197, 496 – 497.
307. Dédinaïté A. Biomimetic Lubrication, *Soft Matter*, **2012**, V. 8, 273 – 284.
308. Singh P. K., Hollingsworth M. A. Cell Surface – Associated Mucins in Signal Transduction, *Trends Cell Biol.*, **2006**, V. 16, 467 – 476.
309. Drobek T., Spencer N. D. Nanotribology of Surface – Grafted PEG Layers in an Aqueous Environment, *Langmuir*, **2008**, V. 24, 1484 – 1488.

310. Van Camp W., Germonpré V., Mespouille L., Dubois P., Goethals E. J., Du Prez F. E. New Poly(acrylic acid) Containing Segmented Copolymer Structures by Combination of “Click” Chemistry and Atom Transfer Radical Polymerization, *React. Funct. Polym.*, **2007**, V. 67, 1168 – 1180.
311. 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.
312. 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.
313. Neises B., Steglich W. Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1978**, V. 17, 522 – 524.
314. 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.
315. Stenzel – Rosenbaum M., Davis T. P., Chen V., Fane A. G. Star – Polymer Synthesis via Radical Reversible Addition – Fragmentation Chain – Transfer Polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemist J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2001**, V. 39, 2777 – 2783.
316. Wang C., Tam K. C., Jenkins R. D., Bassett D. R. Potentiometric Titration and Dynamic Light Scattering of Hydrophobically Modified Alkali Soluble Emulsion (HASE) Polymer Solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, V. 2, 1967 – 1972.
317. Wiśniewska M., Urban T., Grządka E., Zarko V. I., Gunko, V. M. Comparison of Adsorption Affinity of Polyacrylic Acid for Surfaces of Mixed Silica – Alumina, *Coll. Polym. Sci.*, **2013**, V. 292, 699 – 705.

## UŽRAŠAMS



Vilniaus universiteto leidykla  
Universiteto g. 1, LT-01513 Vilnius  
El. p. [info@leidykla.vu.lt](mailto:info@leidykla.vu.lt),  
[www.leidykla.vu.lt](http://www.leidykla.vu.lt)  
Tiražas 15 egz.