

———Országos Tudományos Diákköri Dolgozat———

FEKETE RICHÁRD

**PEGMA és DEAAM kopolimerjeinek előállítása és
szerkezetük hatása intelligens termoreszponzív
viselkedésükre**

Témavezetők:

Dr. Iván Béla egyetemi magántanár

ELTE TTK, Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék

MTA TTK AKI, Polimer Kémiai Kutatócsoport

Szabó Ákos tudományos munkatárs

MTA TTK AKI, Polimer Kémiai Kutatócsoport



———Eötvös Loránd Tudományegyetem———

———Természettudományi Kar———

—— Budapest, 2014 ——

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőimnek, Dr. Iván Bélának, az MTA levelező tagjának, egyetemi magántanárnak és Szabó Ákos tudományos munkatársnak munkám folyamatos figyelemmel kísérését, a folyamatos biztatást, valamint hogy segítették a kémia tudományában megszerzett ismereteim fejlesztését. Köszönöm az MTA Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetének, hogy kutatásaimat a Polimer Kémiai Kutatócsoport laborjaiban végezhettem.

Továbbá szeretném megköszönni a csoportban dolgozó összes tudományos munkatársnak, tudományos segédmunkatársnak, technikusnak, valamint a többi hallgatónak a segítségét, és különösképpen Dr. Szarka Györgyinek és Ignáth Tamásnak a GPC vizsgálatok elvégzését.

Hálával tartozom az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Karának a tudományos ismereteim fejlesztéséért.

Végül, de nem utolsó sorban, szeretném köszönetemet nyilvánítani barátaimnak és családomnak a támogatásért és azért, hogy lehetővé tették, hogy nyugodt körülmények között végezhettem a kutatásaimat.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	2
2.1 Kváziélő polimerizáció.....	2
2.2 Atomátadásos gyökös polimerizáció (ATRP).....	3
2.3 Poli(poli(etilén-glikol)-metil-éter-metakrilát) (PPEGMEMMA) hőmérsékletérzékeny viselkedése vizes oldatban	3
2.4 Poli(N,N-dietilakrilamid) (PDEAAm) előállítása és tulajdonságai.....	4
3. Célkitűzések.....	5
4. Kísérleti rész.....	6
4.1 Felhasznált anyagok.....	6
4.2 Polimerek szintézise.....	7
4.2.1 PEGMEMA ₃₀₀ -DEAAm kopolimerek szintézise.....	7
4.2.2 PEGEEA ₁₈₈ -DEAAm kopolimerek szintézise.....	8
4.2.3 PEGMEMA ₁₈₈ -DEAAm kopolimerek szintézise.....	8
4.3 Analízis módszerek.....	9
4.3.1 Gélpermeációs kromatográfia.....	9
4.3.2 UV-VIS.....	9
5. Eredmények és diszkusszió.....	10
5.1 Kopolimerek szintézise.....	10
5.2 Hőmérsékletérzékeny viselkedés vizsgálata.....	14
6. Összefoglalás.....	20
7. Irodalomjegyzék.....	21

1. Bevezetés

A XX. század második felétől kezdve a természetes anyagok (fa, fém, kő) mellett egyre nagyobb hangsúlyt kaptak a polimerekből előállított műanyagok. Kezdetben csak kis mennyiségben, a természetes anyagok helyett használták őket, ám idővel már tudatosan kezdtek el speciális, az adott felhasználási területre kifejlesztett polimereket gyártani. Ezt a nagyléptékű és gyors ütemű fejlődést az tette lehetővé, hogy a polimerek tulajdonságai sokkal szélesebb tartományban változhatnak, mint a korábban alkalmazott anyagokéi.

A technológiai fejlődés előrehaladásával egyre fontosabbá válnak a jól szabályozott szerkezetű és könnyen funkcionálizálható polimerek. Előállításukra a leggyakrabban alkalmazott módszert a kváziélő polimerizációs eljárások jelentik.

Munkám során az egyik gyökös mechanizmusú kváziélő polimerizációs módszert használtam, az atomátadásos gyökös polimerizációt (ATRP) [1][2]. Ennek alkalmazásával poli(etilén-glikol)-metil-éter-metakrilát (PEGMEMMA) és dietil-akrilamid (DEAAm) random kopolimerjeit állítottam elő, és vizsgáltam az így kapott kopolimerek vizes oldatának hőmérsékletfüggő intelligens viselkedését. Az így elkészített polimerek kedvező tulajdonságai lehetővé tehetik alkalmazásukat a gyógyászatban (például fehérje adszorpció megelőzésére szolgáló bevonatok, valamint különféle polimermembránok[3]).

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Kváziélő polimerizáció

A kváziélő polimerizációs folyamatok az addíciós polimerizációk közé tartoznak, ami azt jelenti, hogy a növekedésre képes láncokhoz egymás után kapcsolódnak a monomerek. Az ilyen folyamatoknak négy fő lépése van, iniciálás, láncnövekedés, láncátadás és lánczáródás. Az iniciálás során egy iniciátormolekulából kialakul egy olyan reakcióképes molekula, amelyhez ezután a monomer kovalensen tud kapcsolódni a láncnövekedési lépésben. A növekedésre képes lánc láncátadással vagy lánczáródással veszítheti el a továbbnövekedési képességét. Láncátadásnál az eddig reaktív lánc inaktívvá válik, de ezzel egyidejűleg megjelenik egy másik, növekedésre képes lánc. Lánczáródás során is inaktívvá válik a lánc, ám itt helyette nem jelenik meg másik növekedésre képes lánc.

Egy polimerizációs folyamatot akkor tekintünk élőnek, ha a polimerizáció során nincsenek irreverzibilis láncletörő lépések, vagyis láncátadás vagy lánczáródás. Ez azt jelenti, hogy a polimerizáció végeztével (tehát teljes konverzióánál, amikor az összes monomer elreagált) is aktívak maradnak a láncok, és újabb adag (ugyanolyan vagy különböző) monomer hozzáadása esetén a láncok növekedése újra megindul. Az élő polimerizáció előnyös tulajdonságai közé tartozik még, hogy szűk molekulatömeg-eloszlású, és a lánc végén könnyen funkcionálizálható polimereket eredményez.

Az élő polimerizációnak két fajtája van, az ideális élő és a kváziélő. Ideális élő polimerizációnak azt tekintjük, ahol sem láncátadás, sem lánczáródás nem történik. Ez azonban ritka folyamat, az egyetlen, amiről tudunk, a sztirol anionos polimerizációja kis hőmérsékleten és poláros közegben [4]. Ezzel szemben a kváziélő polimerizáció több mechanizmussal is megvalósítható. Bár ez esetben történik láncátadás és lánczáródás, de az reverzibilis, vagyis a keletkező inaktív láncok dinamikus egyensúlyban vannak a növekedésre képes láncokkal [5].

2.2 Atomátadásos gyökös polimerizáció (ATRP)

Munkám során kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció (ATRP) [1] segítségével állítottam elő poli((poli(etilén-glikol)-metil-éter-metakrilát)-ko-(dietil-akrilamid)) (P(PEGMEMA-ko-DEAAM) random kopolimereket. Maga az eljárás az 1990-es években jelent meg. A folyamat során a reakcióban részt vevő gyököt egy iniciátormolekula és egy átmenetifém-ion (esetemben Cu^+) komplexének [2] reverzibilis, homolitikus kötésehasadással járó reakciója szolgáltatja, melynek során a fémion oxidációs száma nő. Az így keletkező gyök tud addicionálódni a monomerekre (1. ábra).



P_n : polimerlánc

Mt/L : fémkomplex

X: halogénatom

1.ábra: ATRP reakciómechanizmus sémája

2.3 Poli(poli(etilén-glikol)-metil-éter-metakrilát) (PPEGMEMA) hőmérsékletérzékeny viselkedése vizes oldatban

Poli(etilén-glikol) (PEG) [6,7] alapú polimerek széles körben használatosak. Biológiai inertségük miatt főként a gyógyászat tekint rájuk fontos alapanyagként. Ezek közül is különös figyelmet érdemelnek az akrilát és metakrilát funkcióscsoporttal rendelkező PEG-ek, mivel különösen "szervezetbarát" anyagok (ezért is lehetséges, hogy kezdik kiszorítani a hasonló tulajdonságú polimereket (pl.: poli(2-hidroxiethyl-metakrilát) (PHEMA)).

A poli(poli(etilén-glikol)-metil-éter-metakrilát (PPEGMEMA) polimerek vizes oldatai (attól függően, hogy a monomer egységek milyen hosszú PEG oldalcsoporthoz tartoznak) általában rendelkeznek alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel (LCST) [8,9]. Ez azt jelenti, hogy ezen hőmérsékleti pont, vagy szűk hőmérséklettartomány alatt a polimerek vizes oldatai homogének és így tiszták, átlátszóak, viszont ha ezen pont fölé melegítjük őket, akkor az addig oldatban levő polimerek kiválnak, az oldat beopálosodik. Az 1. táblázat tartalmazza néhány, különböző oldallánc-hosszúságú PPEGMEMA polimer vizes oldatának LCST hőmérsékleti értékét [10,11].

A PPEGMEMAs vízoldatainak alsó kritikus szételegyedési hőmérsékletét (LCST) könnyen, például az oldószer és a bemérési összetétel változtatásával [12,13,14] befolyásolhatjuk, tehát tökéletes alapanyagok az intelligens anyagok előállításához. Munkám részeként én is ezt a makromonomert (több molekulatömegben) használtam, amelyből kváziélő polimerizációs folyamattal, ATRP mechanizmussal állítottam elő dietil-akrilamidos (DEAAM) kopolimereket.

1. táblázat: Néhány PPEGMEMAs polimer LCST hőmérsékleti pontja

Név	LCST / °C
PEGMEMAs ₁₈₈	~26
PEGMEMAs ₂₃₂	~52
PEGMEMAs ₃₀₀	~64
PEGMEMAs ₄₇₅	~90

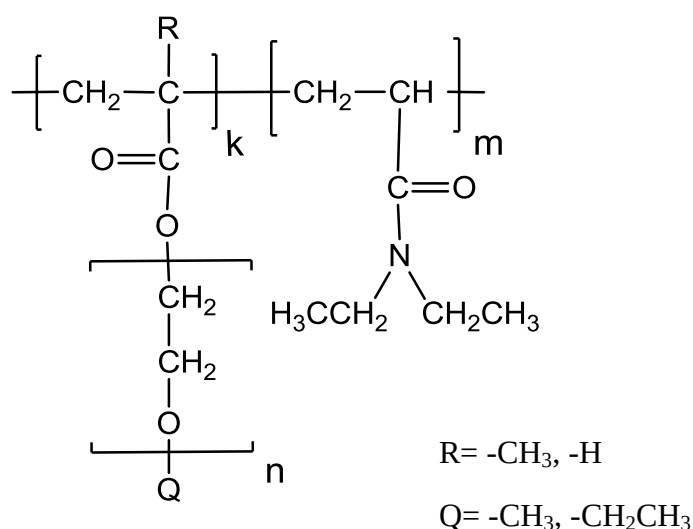
2.4 Poli(N,N-dietilakrilamid) (PDEAAM) előállítása és tulajdonságai

Nem csak a PEG alapú polimerek vízoldataira jellemző a hőmérsékletérzékeny viselkedés. Számos N-szubsztituált akrilamid alapú polimer vízoldata is rendelkezik LCST-vel [15,16]. A legtöbb kutatás a poli(N-izopropil-akrilamid)-ra irányul, de egyre nagyobb érdeklődés övezi a polimercsalád többi tagját, így a PDEAAM-ot is [17,18]. Ennek a polimernek az előállítása is lehetséges kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációval és szabad gyökös polimerizációval is. A polimer vízoldatának LCST-je az emberi testhőmérséklet közelében, 33 °C körül van [19].

3. Célkitűzések

Munkám célja a poli(etilénlikol-metil-éter metakrilát) (PEGMEMA) (különböző molekulatömegű változatai) és dietil-akrilamid (DEAAM) kopolimerjeinek (2. ábra) előállítása volt. A reakció kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációval ment végbe. Kutatásaim első fázisában több, különböző PEGMEMA-származékot tartalmazó kopolimer-sorozatot állítottam elő, amelyekben szisztematikusan változtattam a kétfajta monomer arányát.

Munkám második felében az így elkészített kopolimerek vizes oldatai LCST hőmérsékleti pontjának értékét vizsgáltam, és néztem, hogy ez mennyiben tér el az őket alkotó monomerekből előállított homopolimerek LCST hőmérsékleti értékétől.



2. ábra: Poli(etilénlikol-metil-éter-metakrilát) - dietil-akrilamid kopolimer

4. Kísérleti rész

4.1 Felhasznált anyagok

A reakciók során felhasznált vegyszereket az 2. táblázatban tüntettem fel, amely táblázat a vegyületek nevein kívül tartalmazza a moláris tömegüket, sűrűségüket, CAS-számukat és a tisztaságukat is. A Megjegyzés oszlopban azok a műveletek találhatóak, amelyekkel a vegyületeket felhasználásuk előtt tisztítottam.

2. táblázat: A felhasznált vegyszerek adatai

Név	M / (g/mol)	ρ / (g/cm ³)	CAS-szám	Tisztaság	Megjegyzés
L-aszkorbinsav	176,12	-	50-81-7	99+%	-
CuCl	98,99	-	7758-89-6	99+%	-
toluol	92,14	0,864	108-88-3	99%	1. módszerrel tisztítottam
1,1,4,7,10,10-hexametil-trietilén-tetramin (HMTETA)	230,4	0,847	3083-10-01	-	-
dietil-akrilamid (DEAAm)	127,18	0,924	2675-94-7	-	2. módszerrel tisztítottam
etil-2-brómizobutirát	195,05	1,329	600-00-0	98%	-
poli(etilén-glikol)-metil-éter metakrilát ₁₈₈	188,12	1,02	45103-58-0	95%	3.módszerrel tisztítottam
poli(etilén-glikol)-metil-éter metakrilát ₃₀₀	300	1,05	26915-72-0	95%	3.módszerrel tisztítottam
poli(etilén-glikol)-etil-éter-akrilát ₁₈₈	188,12	1,016	7328-17-8	90%+	3.módszerrel tisztítottam

1. módszer: A toluolt Na-ról desztilláltuk néhány óra refluxolás után.

2. módszer: A kereskedelmi DEAAm-ot CaH₂-ről vákuumdesztilláltam.

3. módszer: A PEG-oldalláncú (met)akrilát monomereket Al₂O₃ töltetű oszlopon való átengedéssel tisztítottam.

4.2 Polimerek szintézise

4.2.1 PEGMEMA₃₀₀-DEAAm kopolimer előállítása

10 ml-es mintatartókban végeztem a kísérletet (vagy használatlan, vagy alaposan kitisztított (KOH-izopropilalkoholos, majd 4%-os sósavas fürdőben mosás) mintatartót használtam). A bemérési adatokat a 3. táblázat tartalmazza. Száraz mintatartóba bemértem először a DEAAm-ot, majd hozzámértem a PEGMEMA₃₀₀-at, valamint az oldószer toluolt. Cu(I)Cl-ot ($2 \cdot 10^{-4}$ mol, 0,0198 g mennyiségben) adtam hozzá, amely katalizátorként funkcionál, valamint L-aszkorbinsavat ($2 \cdot 10^{-4}$ mol, 0,0352 g mennyiségben) a katalizátor irreverzibilis oxidációjának megakadályozása végett. Ezután a reakcióelegyet 10-15 percig argonnal buborékolttam át, hogy az elegyből eltávolítsam az oxigént. A 10-15 perc letelte után az iniciátort és a komplexképzőt (2-brómizobutiroil-bromid és HMTETA (0,03 és 0,055 cm³, mindkettő $2 \cdot 10^{-4}$ mol mennyiségben)) is hozzámértem. A reakcióelegyet 1 napig 50 °C-os olajfürdőben kevertettem. Az így elkészített polimer toluolos oldatát Al₂O₃ oszlopon engedtem át, majd az elegyet vákuumbepárlóval bepároltam, és 1 napig szárítószekrényben szárítottam. A száraz polimereket GPC segítségével analizáltuk, valamint UV-VIS készülékkel vizsgáltam vizes oldataik LCST hőmérsékleti pontját.

3. táblázat: PEGMEMA₃₀₀-DEAAm kopolimerek bemérési adatai

Minta neve	PEGMEMA ₃₀₀ / g	DEAAm / g	PEGMEMA ₃₀₀ / mol	DEAAm / mol
PEGMEMA ₃₀₀ 20	0,2046	0,8038	0,00068	0,00632
PEGMEMA ₃₀₀ 40	0,4035	0,6022	0,00135	0,00474
PEGMEMA ₃₀₀ 60	0,6040	0,4091	0,00201	0,00322
PEGMEMA ₃₀₀ 80	0,8057	0,2003	0,00269	0,00157

4.2.2 PEGEEA₁₈₈-DEAAm kopolimer előállítása

Az előállítás menete ugyanaz volt, mint az előző esetben, csak a DEAAm-ot poli(etilén-glikol)-etil-éter-akriláttal (PEGEEA₁₈₈) kopolimerizáltam. A bemért mennyiségeket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat: PEGEEA₁₈₈-DEAAm kopolimerek bemérési adatai

Minta neve	PEGEEA ₁₈₈ / g	DEAAm / g	PEGEEA ₁₈₈ / mol	DEAAm / mol
PEGEEA ₁₈₈ 20	0,2032	0,8010	0,00108	0,00630
PEGEEA ₁₈₈ 40	0,4025	0,6068	0,00214	0,00477
PEGEEA ₁₈₈ 60	0,6049	0,4028	0,00322	0,00317
PEGEEA ₁₈₈ 80	0,8024	0,2016	0,00427	0,00159

4.2.3 PEGMEMA₁₈₈-DEAAm kopolimer előállítása

Az előállítás menete itt is ugyanaz volt, mint az előző két esetben, viszont ebben az esetben a komonomerem PEGMEMA₁₈₈ volt. A bemérési adatokat a 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat: PEGMEMA₁₈₈-DEAAm kopolimerek bemérési adatai

Minta neve	PEGMEMA ₁₈₈ / g	DEAAm / g	PEGMEMA ₁₈₈ / mol	DEAAm / mol
PEGMEMA ₁₈₈ 20	0,2065	0,7997	0,00110	0,00629
PEGMEMA ₁₈₈ 40	0,4003	0,6054	0,00213	0,00476
PEGMEMA ₁₈₈ 60	0,6040	0,4012	0,00321	0,00315
PEGMEMA ₁₈₈ 80	0,8029	0,2029	0,00427	0,00160

4.3 Analízis módszerek

4.3.1 Gélpermeációs kromatográfia

A gélpermeációs kromatográfia (GPC) polimerek analízisére alkalmas elválasztás technikai módszer. A polimerek vizsgálata során az egyik legfontosabb eljárás, a polimerek molekulatömeg-eloszlásának és átlag molekulatömeg értékeinek meghatározására szolgál. Az eljárás során a polimer oldatát különböző méretű pórusokat tartalmazó anyaggal teli oszlopon engedik át, amelynek következményeként a nagyobb tömegű polimer molekulák hamarabb eluálódnak, mivel ezek sokkal kevesebb pórusba tudnak bejutni (lévén a méretük nagyobb). Ez a módszer csak akkor alkalmazható, ha ismert molekulatömegű, szűk eloszlású polimerstandard segítségével kalibrációs görbét készítünk. Esetünkben ez a kalibrációs görbe polisztirolra készült el. GPC mérés során három PLgel MixedC oszloppal, Waters 717plus automata injektorral és Waters 515 HPLC pumpával ellátott készüléket használtunk. Detektorként Viscotek törésmutató- és oldatviszkózitás-mérőt alkalmaztunk. A mérést tetrahidrofurán oldószerben, 35 °C-on végeztük.

4.3.2 UV-VIS mérés

A mérés során 0,5 m/m%-os desztillált vizes polimeroldatot használtam. A mérést 488 nm-es hullámhosszon végeztem. A felfűtés során minden esetben 20 °C-ról indultam és percenként 0,5 °C-t melegítve a fűtés 65 (PEGMEMMA₁₈₈ és PEGEEA₁₈₈) illetve 75 °C-nál (PEGMEMMA₃₀₀) ért véget. A készülék percenként mérte a transzmittancia értékének a változását. Az LCST hőmérsékleteket úgy határoztam meg, hogy egyenest illesztettem a lépcsős fűtési, ill. hűtési görbék kezdeti és végszakaszaira, és ezeknek az átmeneti szakaszra illesztett egyenessel alkotott metszéspontjainak „középhőmérsékletét” vettem az LCST-nek.

5. Eredmények és diszkusszió

5.1 Kopolimerek szintézise

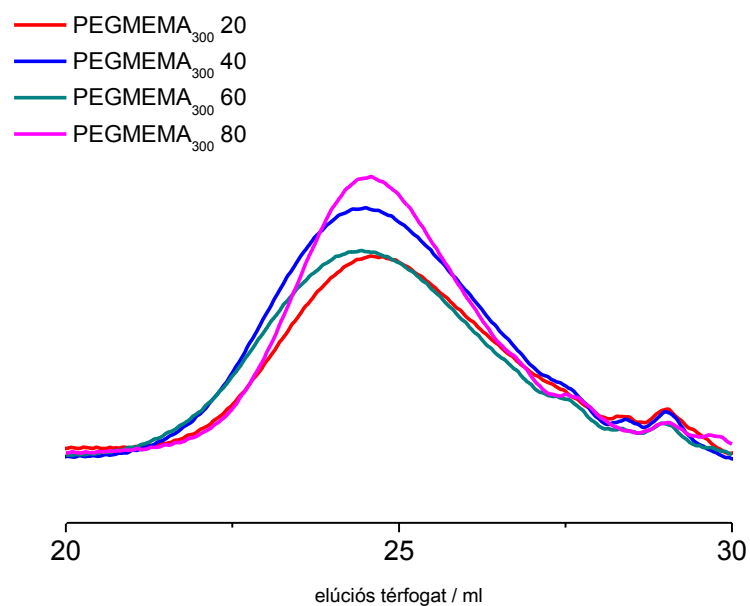
ATRP reakciómechanizmussal előállítottam három kopolimert: P(PEGMEMA₁₈₈-*ko*-DEAAm), P(PEGEEA₁₈₈-*ko*-DEAAm) és a P(PEGMEMA₃₀₀-*ko*-DEAAm). A 6. táblázatban a kapott kopolimerek kitermelési %-it láthatjuk.

6. táblázat: A kapott kopolimerek kitermelési %-a a bemérési arány tekintetében

Minta neve	Kitermelési %
PEGMEMA ₃₀₀ 20	79
PEGMEMA ₃₀₀ 40	45
PEGMEMA ₃₀₀ 60	68
PEGMEMA ₃₀₀ 80	36
PEGEEA ₁₈₈ 20	58
PEGEEA ₁₈₈ 40	32
PEGEEA ₁₈₈ 60	46
PEGEEA ₁₈₈ 80	51
PEGMEMA ₁₈₈ 20	60
PEGMEMA ₁₈₈ 40	40
PEGMEMA ₁₈₈ 60	55
PEGMEMA ₁₈₈ 80	46

A kitermelési %-ot minden esetben a kopolimerizálendő monomerek (PEGME(M)A és DEAAm) bemérési össztömegére adtam meg.

Az ábrákon láthatjuk ezen kopolimerek vizsgálatának eredményeit. A 3. ábra a PEGMEMA₃₀₀-*ko*-DEAAm polimerek GPC kromatogramját, a 4. ábra az PEGEEA₁₈₈-*ko*-DEAAm polimerek GPC kromatogramját, a 5. ábra pedig a PEGMEMA₁₈₈-*ko*-DEAAm polimerek GPC kromatogramját tartalmazza. A 7., 8., 9. táblázat a GPC mérésből kapott polidiszperzitást (D), szám szerinti átlag molekulatömeget (M_n) és tömeg szerinti átlag molekulatömeget (M_w) tartalmazza az egyes polimerekre.

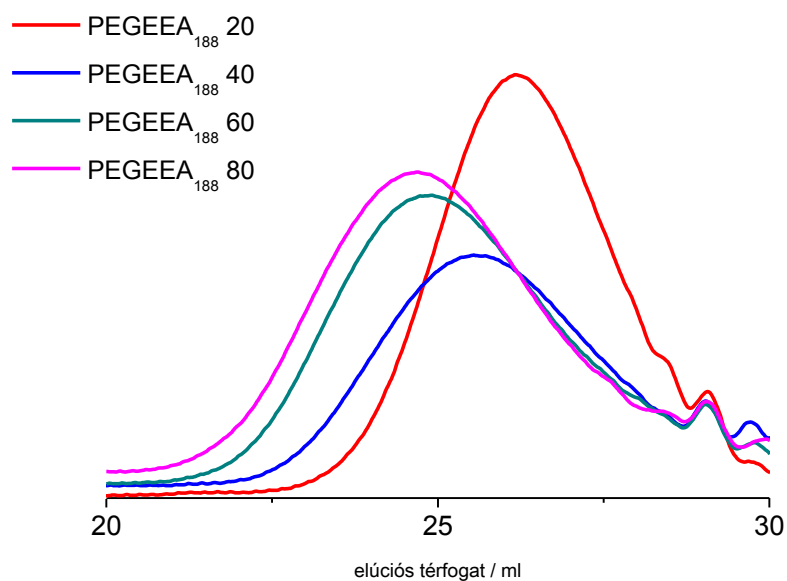


3. ábra: P(PEGMEMA₃₀₀-ko-DEAAm) polimerek GPC kromatogramja

7. táblázat: PEGMEMA₃₀₀-DEAAm kopolimerek átlag molekulatömegei és polidiszperzitása

Minta neve	M_n / (g/mol)	M_w / (g/mol)	D
PEGMEMA ₃₀₀ 20	1600	2450	1,53
PEGMEMA ₃₀₀ 40	1770	2760	1,56
PEGMEMA ₃₀₀ 60	1860	2930	1,57
PEGMEMA ₃₀₀ 80	1800	2540	1,41

A 7. táblázat alapján látszik, hogy a számátlag molekulatömegek nagyjából egyformák, 1600 és 1900 g/mol között vannak a különböző összetételeknél, valamint hogy a polidiszperzitás viszonylag nagy.

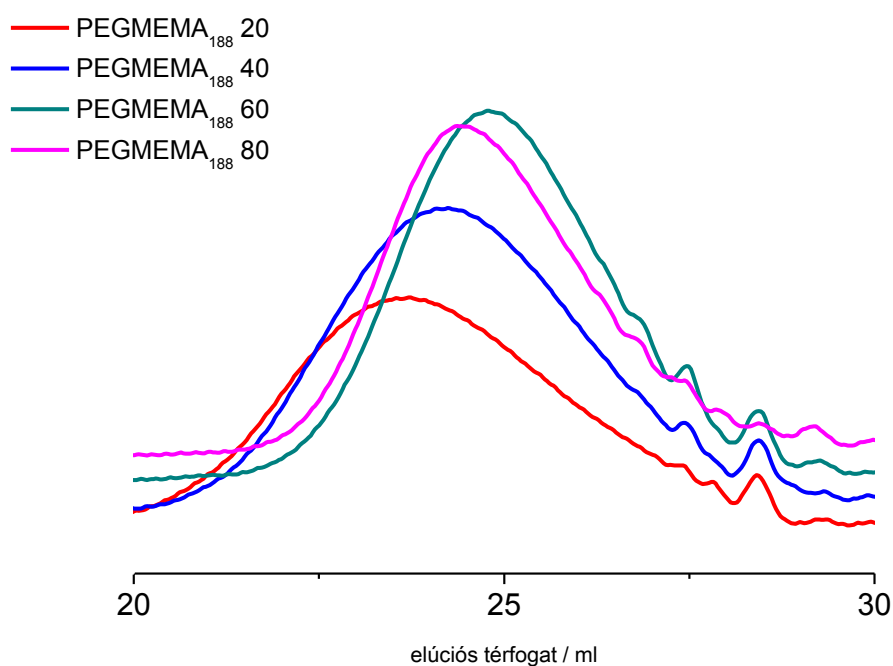


4. ábra: P(PEGEEA₁₈₈-*ko*-DEAAm) polimerek GPC kromatogramja

8. táblázat: PEGEEA₁₈₈-DEAAm kopolimerek átlag molekulatömegei és polidiszperzitása

Minta neve	M _n / (g/mol)	M _w / (g/mol)	D
PEGEEA ₁₈₈ 20	1060	1390	1,31
PEGEEA ₁₈₈ 40	910	1650	1,80
PEGEEA ₁₈₈ 60	1380	2290	1,66
PEGEEA ₁₈₈ 80	1470	2560	1,74

A 8. táblázat alapján látszik, hogy PEGEEA₁₈₈ komonomer alkalmazása esetén a számátlag molekulatömeg 900 és 1500 g/mol között van, és valamennyire eltér az egyes kopolimerek esetében. A polidiszperzitás ebben az esetben viszonylag nagy.



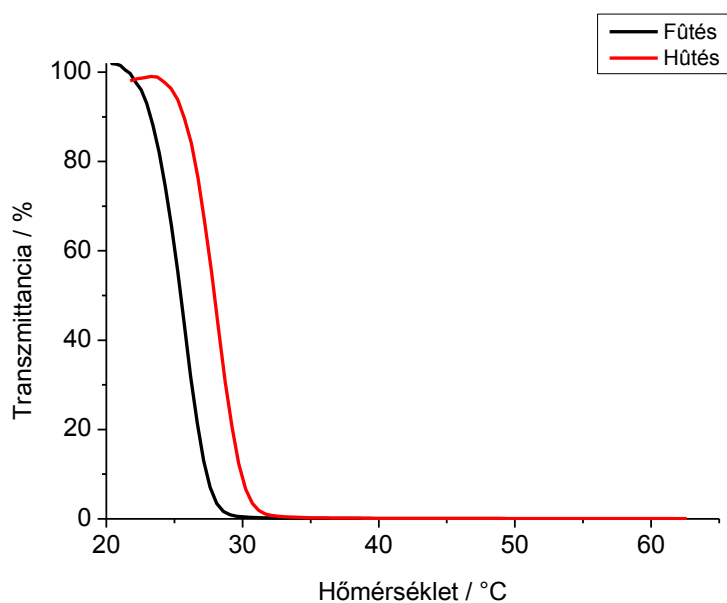
5. ábra: P(PEGMEMA₁₈₈-*ko*-DEAAm) polimerek GPC kromatogramja

9. táblázat: PEGMEMA₁₈₈-DEAAm kopolimerek átlag molekulatömegei és polidiszperzitása

Minta neve	M _n / (g/mol)	M _w / (g/mol)	D
PEGMEMA ₁₈₈ 20	2822	6704	2,376
PEGMEMA ₁₈₈ 40	2176	5229	2,403
PEGMEMA ₁₈₈ 60	1172	3253	2,777
PEGMEMA ₁₈₈ 80	1573	3138	1,995

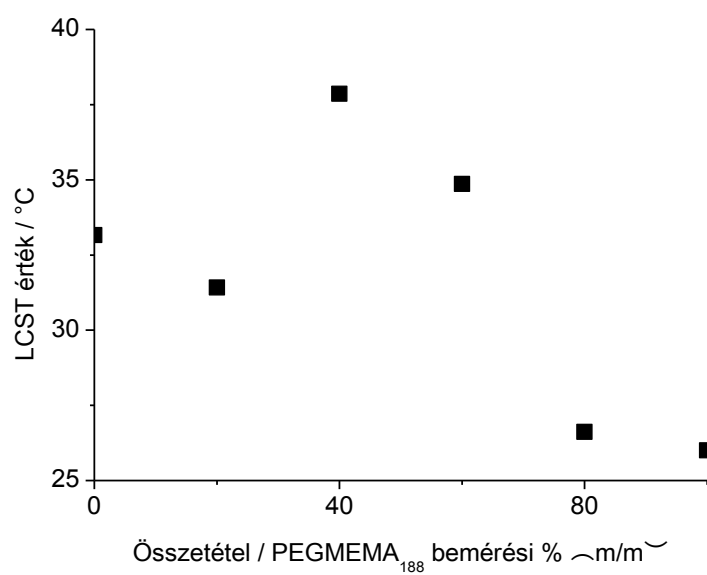
A 9. táblázat mutatja, hogy amikor PEGMEMA₁₈₈ komonomerrel végeztem el a polimerizációt, a kapott polimerek számátlag molekulatömege széles tartományban, 1100 és 2900 g/mol közt változik az egyes kopolimerek esetén. A polidiszperzitás értékek ebben az esetben nagyon nagyok.

5.2 Hőmérsékletérzékeny viselkedés vizsgálata



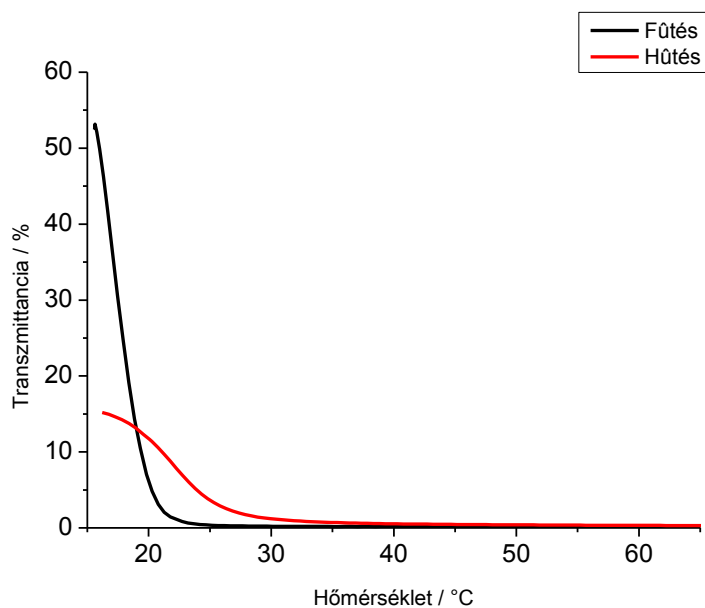
6. ábra: 80 bemérési %(m/m) PEGMEMA₁₈₈-t tartalmazó kopolimer (PEGMEMA₁₈₈ 80) vizes oldatának fűtési és hűtési görbéje

A hőmérsékletérzékeny viselkedést UV-VIS készülékkel vizsgáltam, a kopolimer 0,5% (m/m)-os vizes oldatának transzmittanciáját mértem 0,5 °C-ként, miközben a hőmérsékletet 20 és 65 °C között változtattam. A PEGMEMA₁₈₈-t tartalmazó kopolimerek mérése során (6. ábra) hiszterézist tapasztaltam, a visszahűtési görbéknél magasabb hőmérsékleten jelentkezett az átmenet.



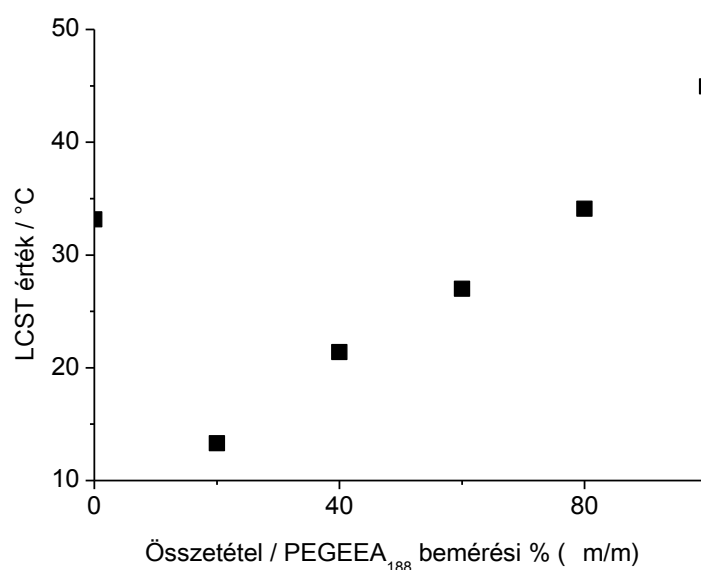
7. ábra: Az LCST értékek változása PEGMEMA₁₈₈-DEAAm kopolimerek összetétel változása esetén

A PEGMEMA₁₈₈ komonomer esetében a kopolimeroldatok LCST-je nem mutatott monoton változást az összetétel függvényében (7. ábra), a 40 % PEGMEMA₁₈₈-t tartalmazó kopolimer LCST értéke volt a legnagyobb (38 °C), ami, meglepő módon, mindkét alkotóegység homopolimerjénél nagyobb értéknek adódott.



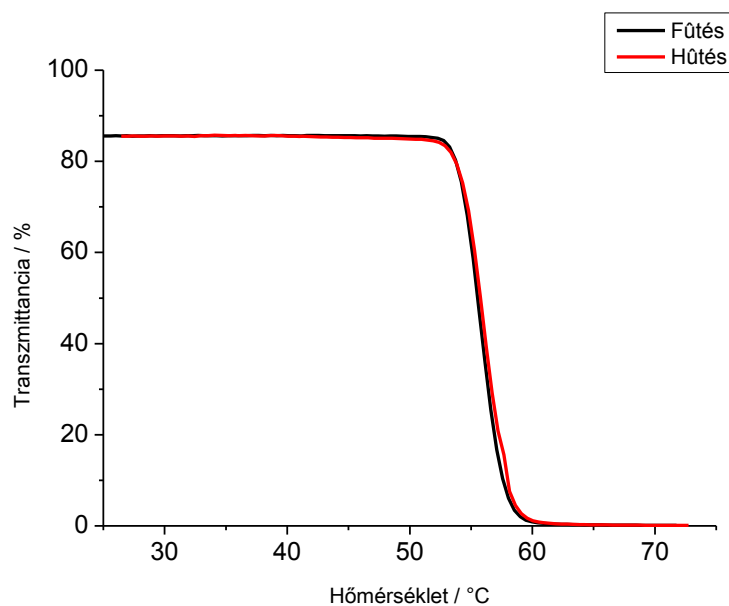
8.ábra: 40 bemérési %(m/m) PEGEEA₁₈₈-t tartalmazó kopolimer (PEGEEA₁₈₈ 40) vizes oldatának fűtési és hűtési görbéje

Az PEGEEA₁₈₈ komonomert tartalmazó kopolimerek esetén 15 °C-ról kezdtem a mérést, mivel 20 °C-on nem oldódott a polimer vízben, és 65 °C-on fejeztem be. A 15 °C a készülék alsó méréshatára, de, amint a 8. ábrán is látszik, a kicsapódás ennél is kisebb hőmérsékleten kezdődik. Ebben az esetben is észleltem hiszterézist, és azt tapasztaltam, hogy visszahűtéskor a mérés végéig nem éri el a kiindulási transzmittancia értéket az oldat.



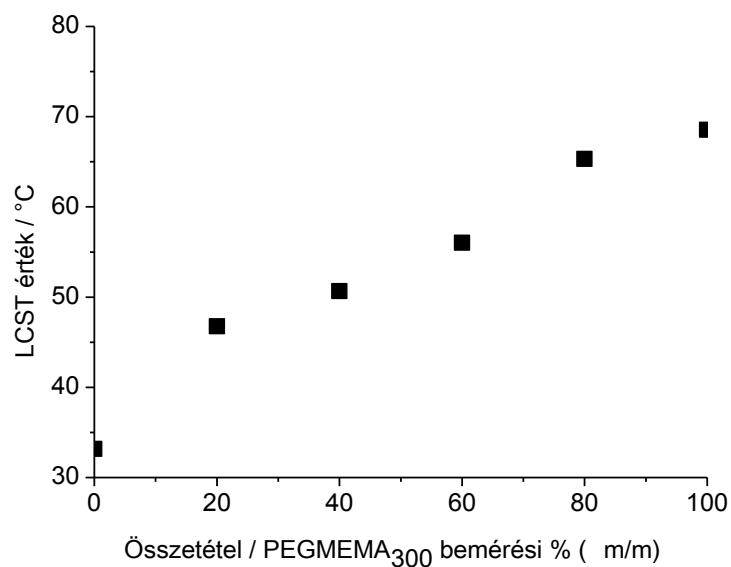
9. ábra: LCST értékek változás PEGEEA₁₈₈-DEAAm kopolimerek összetétel változása esetén

A 9. ábrán az LCST-értékek változása látható az összetétel függvényében a PEGEEA₁₈₈-DEAAm kopolimerek esetében. Ennél a sorozatnál az LCST monoton nőtt a PEGEEA₁₈₈-tartalommal, és látszólag lineáris összefüggés van a PEGEEA₁₈₈ mennyisége és a kopolimer LCST értékének növekedése között. Az is elmondható, hogy ha a PEGEEA₁₈₈-t akár csak kis mennyiségű DEAAm-dal kopolimerizáljuk, a kopolimer LCST-je jelentősen lecsökken a P(PEGEEA₁₈₈) homopolimeréhez képest.



10. ábra: 60 bemérési %(m/m) PEGMEMA₃₀₀-t tartalmazó kopolimer (PEGMEMA₃₀₀ 60) vizes oldatának fűtési és hűtési görbéje

A 10. ábra a PEGMEMA₃₀₀ komonomert tartalmazó egyik kopolimer fűtési és hűtési görbáját mutatja. Ennél a sorozatnál a P(PEGMEMA₃₀₀) homopolimer 64 °C körüli LCST-je miatt 20 °C-ról indulva 75 °C-ig mértem a transzmittanciát. Ennél a sorozatnál nem tapasztaltam hiszterézist, a fűtési és a hűtési görbék egybeesnek.



11.ábra: LCST értékek változás PEGMMEA₃₀₀-DEAAm kopolimerek összetétel változása esetén

Ábrázolva az LCST értékeket az összetétel függvényében (11. ábra), ennél a sorozatnál is monoton tendenciát figyelhetünk meg, amelybe az összetevők homopolimerjei is beleillenek, a PEGMMEA₃₀₀ %-os mennyiségének növekedésével az LCST értékek is nőnek.

6. Összefoglalás

Munkám során olyan dietil-akrilamid (DEAAm) tartalmú kopolimereket állítottam elő, amelyek különböző PEG alapú monomerek kopolimerizációjával készültek.

A szintézisek során ATRP mechanizmussal állítottam elő a kopolimerjeimet. Egy-egy PEG alapú kopolimerizálандó monomerből több különböző, szisztematikusan változó összetételű DEAAm-os kopolimereket állítottam elő. Az így készült kopolimereket tisztítottam és vizsgáltam GPC segítségével.

Fő vizsgálati témám ezen kopolimerek vizes oldatai LCST hőmérsékleti értéke eltérésének a tanulmányozása volt a DEAAm-ból, valamint a PEG alapú monomerből képzett homopolimerhez képest, valamint annak vizsgálata, hogy az LCST hogyan változik az összetétel változásával.

Kutatásaim itt még nem fejeződtek be, a jövőben szeretném tovább folytatni, és azt vizsgálni, hogy az általam előállított kopolimerek az élet melyik területén válhatnak hasznunkra [20,21].

7. Irodalomjegyzék

- [1] Kato, M; Kamigato, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721-1723
- [2] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614-5615
- [3] Zhang, F.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Wang, P.; Tan, K. L. *J. Biomed Mater. Res.* **2001** 56 324-332
- [4] Jordan R.; Ulman A.; Kang Y. F.; Rafailovich M. H.; Sokolov J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999** 121 1016-1022
- [5] Matyjaszewski K.; Patten T. E.; Xia J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997** 119 674-680
- [6] Lutz, J.-F.; Hoth, A. *Macromolecules* 2006, 39, 893-896
- [7] Obermeier B.; Wurm, F.; Mangold, C.; Frey, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7988 – 7997
- [8] Schmaljohann, D. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2006**, 58, 1655–1670
- [9] Skrabania, K.; Kristen, J.; Laschewsky, A.; Akdemir, Ö.; Hoth, A.; Lutz, J.-F. *Langmuir* **2007**, 23, 84-93
- [10] Mangold, C.; Obermeier, B.; Wurm, F.; Frey, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 1930–1934
- [11] Lutz, J.-F. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2008**, 46, 3459–3470
- [12] Wang, S.; Zhou, Y.; Guan, W.; Ding, B. *J. Nanopart Res.* **2009**, 11, 909–916
- [13] Groll J.; Ademovic Z.; Ameringer T.; Klee D.; Moeller M. *Biomacromolecules* **2005** 6 956-962
- [14] Kingshott P.; Thissen H.; Griesser H. *J. Biomaterials* **2003** 23 2043–2056
- [15] Angelopoulos, S. A.; Tsitsilianis, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 2188–2194
- [16] Idziak, I.; Avoce, D.; Lessard, D.; Gravel, D.; Zhu, X. X. *Macromolecules* **1999**, 32, 1260-1263
- [17] Pang, X.; Cui, S. *Langmuir* **2013**, 29, 12176–12182
- [18] Zheng, W.; Zheng, J. S.; Zhu, X. X. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41, 1681–1690
- [19] Idziak I.; Avoce D.; Lessard D.; Gravel D.; Zhu X. X. *Macromolecules* **1999** 32 1260-1263
- [20] Ward, M. A.; Georgiou, T. K. *Polymers* **2011**, 3, 1215-1242

[21] Eeckman, F.; Amighi, K.; Moes, A. J. *International Journal of Pharmaceutics* **2001**, 222, 259–270