

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

KORONKA DÁNIEL

**Poli(poli(etilén-glikol)-metil-éter-
metakrilát-*ko*-N-vinilimidazol)
kopolimerek előállítása és
hőmérsékletérzékeny intelligens
viselkedésük vizsgálata**

Témavezetők:

Szabó Ákos, tudományos munkatárs
MTA TTK AKI, Polimer Kémiai Kutatócsoport
és

Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár
ELTE TTK Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék
és MTA TTK AKI, Polimer Kémiai Kutatócsoport



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———
——— Természettudományi Kar ———
—— Budapest, 2014 ——

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás.....	4
1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1 Polimerek.....	6
2.2 Szabad gyökös polimerizáció.....	7
2.2.1 Iniciálás	7
2.2.2 Láncnövekedés	8
2.2.3 Lánczáródás	8
2.2.4 Láncátadás.....	9
2.2.5 Kinetika	9
2.3 Hőmérsékletérzékeny intelligens viselkedés.....	11
2.4 Poli(etilén-glikol)-metil-éter-metakrilát	14
2.5 N-vinilimidazol.....	15
2.6 N-vinilimidazol és PEGMA analóg kopolimerek	16
3. Célkitűzések.....	17
4. Kísérleti rész	18
4.1 Felhasznált vegyszerek	18
4.2 Polimerizációk	19
4.3 Vizsgálati módszerek	23
4.3.1 NMR spektroszkópia.....	23
4.3.2 GPC	25
4.3.3 Spektrofotometria	26
5. Eredmények és értékelésük	27
5.1 Polimerizációs reakciók és a polimerek analízise	27
5.1.1 A monomer arányok hatásának vizsgálata.....	27
5.1.2 Oldószerek hatásának a vizsgálata	28
5.1.3 PEGMA homológok alkalmazásának hatása.....	29
5.1.4 Homopolimerek készítése	30
5.1.5 Terpolimerek előállítása és vizsgálata	32

5.1.6 Monomer arányok vizsgálata PEGMA homológ és N-VIm esetében	33
5.2 LCST mérések.....	37
5.2.1 A monomer arányok hatásának vizsgálata.....	37
5.2.2 Eltérő oldószerek vizsgálata	38
5.2.3 PEGMA homológok alkalmazásának hatása.....	39
5.2.4 Homopolimerek készítése	41
5.2.5 Terpolimerek előállítása és vizsgálata	41
5.2.6 Monomer arányok vizsgálata PEGMA homológ és N-VIm esetében	43
6. Összefoglalás	47
7. Irodalomjegyzék	48
8. Függelék.....	50

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőimnek, Szabó Ákos tudományos munkatársnak és Iván Bélának, az MTA levelező tagjának, egyetemi magántanárnak, hogy lehetőséget biztosítottak ahhoz, hogy polimer kémiai kutatási területen végezhessem tudományos diákköri kutatásaimat. Ezen felül köszönöm, hogy mindvégig segítették, támogatták és felügyelték a munkámat. Külön szeretném megköszönni Dr. Szarka Györgyi tudományos munkatársnak és Ignáth Tamás technikusnak a GPC mérések terén nyújtott, Szauer Juditnak pedig a DSC és TG méréseknél nyújtott segítségüket. Köszönettel tartozom a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet Polimer Kémiai Kutatócsoportjának és az összes ott dolgozónak a munkámhoz nyújtott segítségéért.

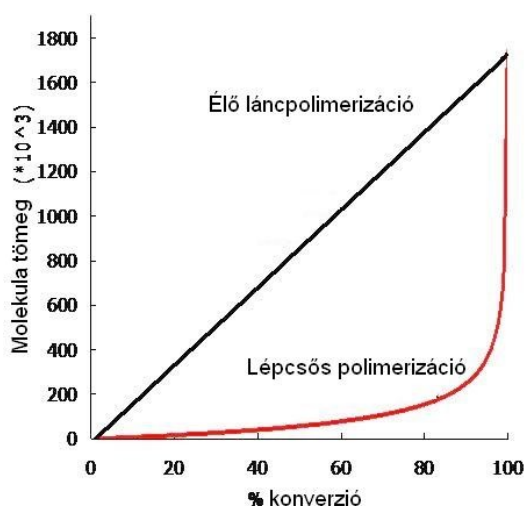
1. Bevezetés

A 21. századra az anyagtudomány, azon is belül a polimerek fontossága megkérdőjelezhetetlenné vált. A tény, hogy évről évre az előállított polimerek, illetve műanyagok mennyisége folyamatosan nő, egyértelműen jelzi a növekvő igényt mind az olcsó mind pedig a speciális fizikai tulajdonságokkal rendelkező anyagokra. Köszönhetően az egyszerű személyre szabásnak, ezek a polimerek igen sokféle feladattal meg tudnak birkózni, így a felhasználási területek száma igen nagy. Jól mutatja a polimerek sokoldalúságát az, hogy milyen árkülönbség van az egyes polimer alapú termékek közt. Jól mutatja az árkülönbség a különbséget, hiszen vannak termékek melyeket könnyen és olcsón nagymennyiségben hozzáférhető alkotóelemekből állítanak elő és a felhasználás során sem kell extrém követelményeknek megfelelni. Abban az esetben viszont, ha a felhasználási terület igen extrém követelményeket támaszt a polimer alapú termékkel szemben (például: orvos-biológia eszközök, gyógyszerhordozók, ürtechnológia stb.) a speciális alapanyagok, előállítási módok és a kutatásfejlesztésre fordított erőforrások magas bekerülési költséget diktálnak. Elmondható viszont, hogy rengeteg igen speciális feladat, ami az iparban jelentkezik megoldható – sok esetben kizárólag – polimerekkel, csupán elegendő mennyiségű kutatás fejlesztés kell. Manapság több igen komoly technológiai problémát hidalnak át polimer alapú rendszerek kutatásával, mint az „űr lift”-nél alkalmazandó extra erős és extra könnyű kötélek vagy az új típusú Li-polimer akkumulátorok. Az egyik igencsak fontos kutatási terület a gyógyászat, ezen is belül az általam is kutatott téma az intelligens gyógyszerhordozók. Az intelligens jellege a polimernek a hőmérséklet érzékenysége végett abban nyilvánul meg, hogy csak a test azon részén adja le a hatóanyagot, ahol a gyulladás tehát lokálisan magasabb hőmérséklet van. Így komoly mértékben növelhető lenne az egyes hatóanyagok hatásfoka és a mellékhatások körét is szűkíteni lehetne.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Polimerek

Azon makromolekulákat, melyeket ismétlődő kismolekulás egységek (monomerek) építenek fel kovalens kötással összekapcsolódva, polimereknek nevezzük. Minden biológiai rendszerben találhatók polimerek, melyek számtalan feladatot látnak el a vázanyagoktól egészen a biokatalizátorokig. Az, hogy a természet már régóta ismeri és használja is a polimereket, nem jelenti azt, hogy mesterségesen nem lehet őket előállítani. A polimerek szintézisének mechanizmus szerint két válfaja van, a lépcsős és a láncpolimerizáció. A mesterségesen előállított polimerek szintéziséhez mindkét módszert előszeretettel használják. A lépcsős polimerizáció során a bi- vagy multifunkciós monomerek kapcsolódnak össze di-, majd trimereket alkotva, végül pedig az így előállt oligomerek állnak össze polimer láncokká. A láncpolimerizáció esetében azonban – általában – a telítetlen szén-szén kötést tartalmazó monomer egység fog az aktív növekvő láncvéghez kapcsolódni. Az aktív láncvég lehet gyök, karbocation vagy akár karbanion. A két polimerizációs mechanizmus közti különbséget érzékeltetni lehet, ha ábrázoljuk a molekulatömeget a konverzió függvényében (1. ábra)

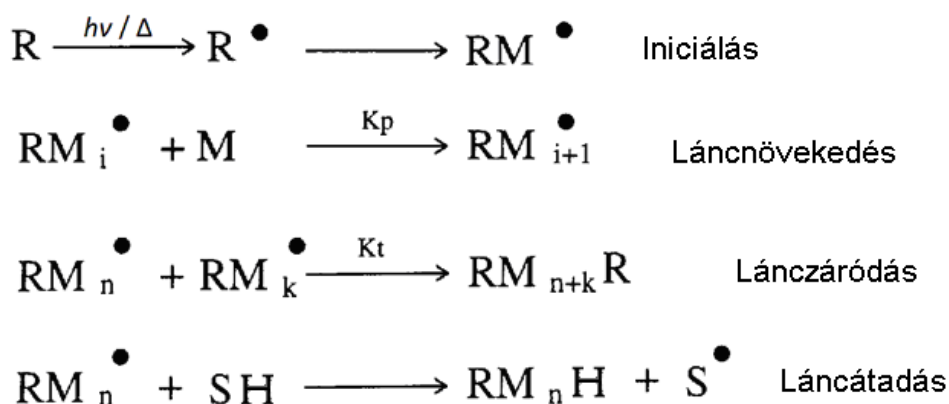


1. ábra: Láncpolimerizáció és lépcsős polimerizáció különbségének szemléltetése

Az aktív láncvég természetétől függően beszélhetünk többek között gyökös, anionos, kationos polimerizációról a láncpolimerizációk esetében.

2.2 Szabad gyökös polimerizáció

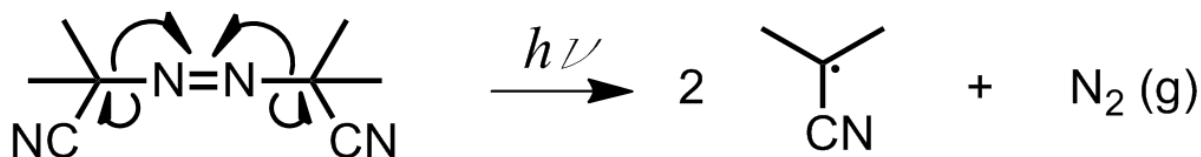
A szabadgyökös polimerizáció során, ahogy a nevében is benne van, a reakció kezdeti lépésében, az iniciátormolekula bomlását követően szabad gyökök keletkeznek, melyek aztán a növekvő lánc kiindulópontjaként, „magjaként” szolgálnak. Erre az aktív gyökre fog bekötni az első monomer, megalkotva az iniciációs komplexet, majd további monomerek bekötésével létrejön a polimer. A gyökös polimerizáció négy fő lépése (2. ábra) az iniciálás, a láncnövekedés, a lánczáródás és a láncátadás.



2. ábra: A láncpolimerizáció négy fő lépése általánosan felírva

2.2.1 Iniciálás

A gyökös mechanizmusú láncpolimerizáció első lépése, melynek során kialakul a már említett növekedésre képes iniciációs komplex miután az elbomlott iniciátor molekulára beköt az első monomer. (3. ábra). Több fajta molekulát alkalmazhatunk iniciátormolekulaként, főleg azonban azo vagy szerves peroxid vegyületeket (például azobisz(izobutironitril), dikumil-peroxid, benzoil-peroxid stb.) alkalmaznak erre a célra. A gyök keletkezéséhez azonban aktiválni kell ezeket a molekulákat, ami történhet hőbontással, de fotolízissel, ritkább esetekben elektrokémiai úton is.



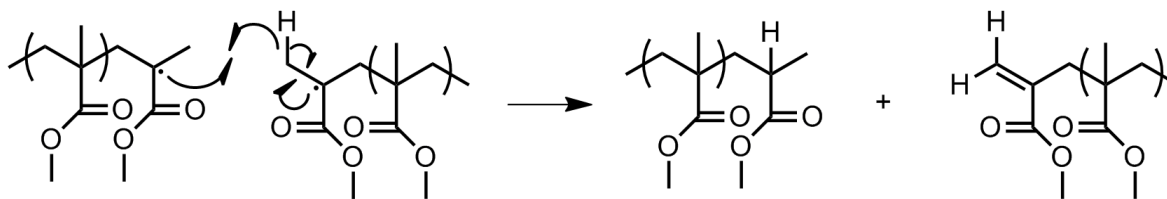
3. ábra: Az AIBN bomlásának mechanizmusa

2.2.2 Láncnövekedés

Azt a folyamatot, melynek során a kialakult gyökre sorra bekötnek a még elreagálatlan monomerek, létrehozva a polimert, láncnövekedésnek nevezzük. Ez a folyamat természetesen reakciófüggő, de másodperces nagyságrendű időskálán végbemehet, tehát előrordul, hogy akár egy több tízezres molekulatömegű polimerlánc keletkezése sem több pár másodpercnél. A láncnövekedés addig tart, míg a növekvő aktív lánc el nem szenved egy láncletörő lépést, ami lehet láncátadás vagy lánczáródás vagy pedig el nem fogy a monomer.

2.2.3 Lánczáródás

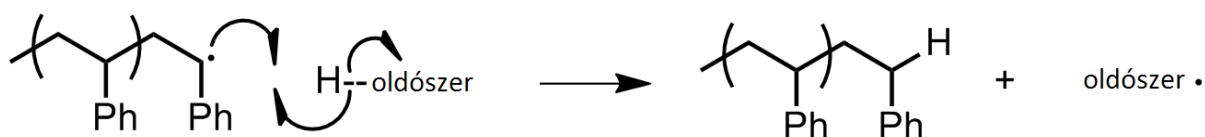
A lánczáródás során az aktív molekula – jelen esetben gyök – elreagál valamilyen mechanizmus szerint (polimergyök-polimergyök rekombináció, iniciátorgyök-polimergyök rekombináció, diszproporció (4. ábra) stb.) egy olyan molekulát eredményezve, mely további láncnövekedésre már nem képes. Lánczáródásnak nevezzük azt is, amikor, bár a gyök maga megmarad, de reaktivitása olyan kismértékű lesz, hogy további növekedés már gyakorlatilag nem következik be.



4. ábra: Lánczáródás diszproporción keresztül a poli(metil-metakrilát) példáján

2.2.4 Láncátadás

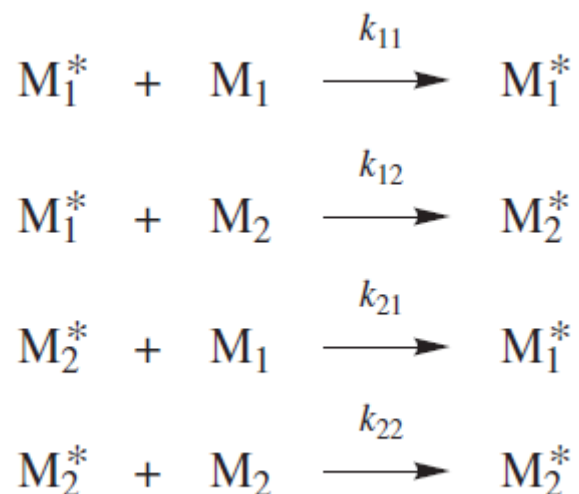
Mivel a reaktáns, amely addig egy aktív, növekedésre képes molekula volt, a láncátadás után már nem lesz képes további növekedésre, a láncátadás is láncletörő lépés. A láncátadás annyiban eltér a lánczáródástól, hogy itt a növekedésre továbbiakban nem képes polimer mellett egy növekedésre képes speciesz is megjelenik. Láncátadás történhet láncátadószerezrel, oldószermolekulával (5. ábra), bomlatlan iniciátorral vagy akár másik polimerláncal.



5. ábra: A polisztirol gyök láncátadása oldószerezrel

2.2.5 Kinetika

A ténylegesen polimerbe beépülő monomerek aránya kopolimerizációs esetben (kopolimerizáció: amikor legalább kétfajta, kémiaiilag eltérő monomert polimerizálunk egyszerre) nem adható meg csak a polimerizációs oldatban jelenlévő komonomerek koncentrációjának ismeretében. Egyes monomerek adott polimerizációs reakcióban nagyobb reaktivitást mutatnak a növekvő polimerláncal szemben, mint mások. A kopolimerizációs együttható (r_n) a polimerizációs reakcióban az adott láncvégnek a jelenlévő kétfajta monomerrel szembeni reaktivitásának viszonyáról szolgáltat információt. Az 6. ábra egy gyökös polimerizáció általános láncnövekedési lépéseinek lehetőségét mutatja, feltüntetve az egyes folyamatokhoz tartozó sebességi együtthatókat.



6. ábra: A gyökös kopolimerizáció általános láncnövekedési lépései

Ebben a folyamatban az M_1 és M_2 az 1-es és 2-es típusú monomereket, a csillag pedig az aktív láncot jelöli. Feltételezve, hogy az adott a lánc hossza nem befolyásolja az aktív láncvég és a reagálatlan monomer közti reakciót az r_1 és r_2 az alábbi módon kerül bevezetésre:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad ; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Amennyiben a kopolimerizációs együthatók szorzata nagyjából 1, azt mondhatjuk jó közelítéssel, hogy az adott kopolimer random, azaz az egyes monomerek bekötése a növekvő láncra véletlenszerű. Metil-metakrilátra és N-vinil imidazolra ezen konstansok értéke 4,31 és 0,67, ami a metakrilátokra nézve nagyobb beépülési arányt jósol, de nem zárja ki a keletkező kopolimer random jellegét.

2.3 Hőmérsékletérzékeny intelligens viselkedés

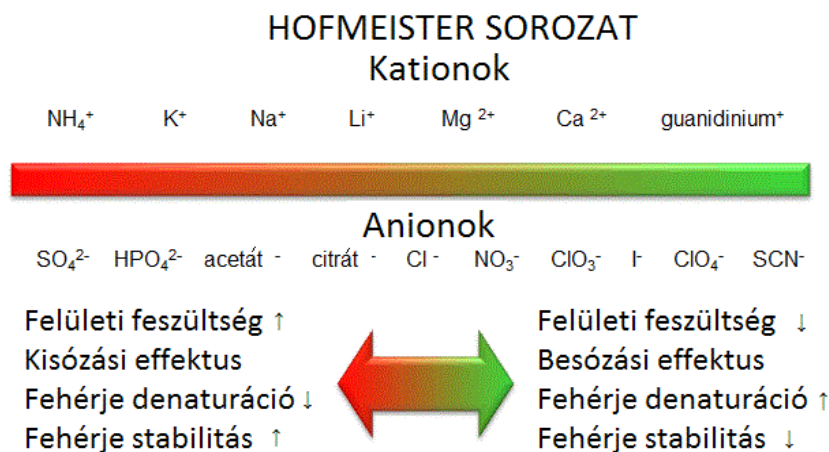
Intelligens anyagoknak nevezzük azokat a rendszereket, melyek molekulái valamely környezeti paraméter – legyen ez kémiai (ionerősség, pH) vagy fizikai (mágneses tér, hőmérséklet) paraméter – megváltozására reverzibilis, nagymértékű, nem lineáris választ adnak. Az adott válasz igen sokféle lehet, így akár színváltozás, vezetési képesség változása, átlátszóság vagy az alak megváltozása. Munkám során a hőmérsékletérzékeny intelligens anyagokkal foglalkoztam, amelyek esetében a rendszer által adott válasz hőmérsékletváltozás hatására következik be. Az általam előállított és vizsgált anyagok LCST-vel (lower critical solution temperature), azaz alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel rendelkeznek, ami azt jelenti, hogy egy adott anyagra jellemző hőmérsékleti érték (vagy sok esetben tartomány) alatt az adott polimer vizes oldata átlátszó, homogén oldat, míg az említett LCST fölötti hőmérsékleten erősen opálössá válik, reverzibilis fázisszétválás következik be. A szolvatált statisztikus gombolyagként jellemezhető polimer molekulák a hőmérséklet növelésekor az LCST-n elveszítik az egyes szegmensek körül kialakult hidrátburkot, majd a polimer-polimer kölcsönhatások kedvezőbb jellege miatt egy jóval kisebb hidrodinamikai térfogattal jellemezhető struktúrát vesznek fel. Ezek összekapcsolódásával nanométer nagyságrendű részecskéket hoznak létre, kialakítva egy kolloid diszperz rendszert, mely az oldat opálössodását eredményezi.

Az irodalomban több helyen is hivatkoznak arra, hogy egy ilyen átmenet során kulcsfontosságú az adott polimer molekula hidrofilitása. Minél hidrofílebb egy molekula, annál erősebb kölcsönhatás van a polimerszegmens és az oldószer közt, melynek megszüntetéséhez nagyobb energia kell, amit magasabb hőmérséklettel lehet csak biztosítani, így végső soron magasabb lesz az LCST [1-3].

Az alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet befolyásolására az adott polimer összetételének változtatása a legkézenfekvőbb megoldás a hidofil/hidrofób monomerek arányának változtatásával, ám nem az egyetlen. Amennyiben a polimeroldathoz ionokat vagy pH-állítás céljából pufferoldatot adunk, az opálössodás hőmérséklete befolyásolható. Tekintsük át először az ionos oldatokat. Abban az esetben, ha a hőmérséklet-érzékeny polimer oldatához a megfelelő (7. ábra) indifferens szervesetlen sót adjuk, az egyértelműen az opálössodási hőmérséklet változásában fog jelentkezni [4].

Függetlenül attól, hogy az adott só növeli vagy csökkenti az LCST-t, a só koncentrációjának növelésével a kiváltott hatás erősödni fog, tehát ha csökkentette még jobban csökkenteni fogja, amennyiben növelte még jobban növeli. Az LCST-változás a só koncentrációjával lineáris kapcsolatot mutat [4,5]. NaCl alkalmazása esetében például azt tapasztalták, hogy az LCST csökken, tehát alacsonyabb hőmérsékleten bekövetkezik a fázisszeparáció. Ennek magyarázatául a kisózás szolgál, miszerint a NaCl ionos disszociációja során kialakított hidrátburkok dehidratációs hatást fejtenek ki a polimerrel szemben. Az oldathoz adagolt só anionja és kationja körül kialakult hidrátburkok nagymértékben csökkentik a rendszer entrópiáját. Az ezzel párhuzamosan bekövetkező dehidratáció „entrópiakompenzációként” szolgál és a polimer hidrátburkának vékonyodását eredményezi [6, 7].

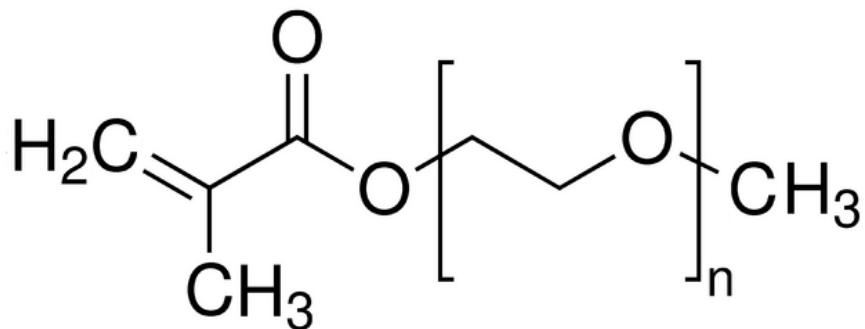
A NaCl-dal ellentétben más ionok alkalmazása esetén a kiváltott hatás ellentétes is lehet, tehát LCST-emelkedést is elérhetünk ezzel az egyszerű módszerrel. Az alábbi ábrán feltüntetett skála azt hivatott ábrázolni, hogy mely ionok viselkednek „water structure maker”-ként (kisózás), azaz melyek csökkentik az LCST-t, és melyek „water structure breaker”-ként (besózás), amelyek növelik az LCST-t [8]. Az előbbieket a skála bal oldalán vannak feltüntetve, míg az utóbbiak a jobb oldalon (*Hofmeister sorozat*) (7. ábra)



7. ábra: A Hofmeister sorozat

A besózási tulajdonság arra vezethető vissza, hogy az adott ion nagy méretű, tehát kis töltéssűrűségű, melynek következtében hajlamos a polimer szegmensekhez kapcsolódni, így növelve azok az oldhatóságát [9]. Általában, amennyiben szervetlen sókat alkalmazunk LCST-befolyásolás céljából, az anionok hozzájárulása nagyobb. Azonban ha szerves sókat alkalmazunk, igen komoly LCST-változást tudunk elérni, és ebben az esetben sokszor a kation felelős a drasztikus változásért. Ha a kation egy kvaterner amin, ahol a ligandumok valamilyen, lehetőleg nagy szénatomszámú telített szénhidrogén csoportok (pl.: butil), a kifejtett besózási hatás igen jelentős [10]. A polimer szegmensek és a kvaterner amin hidrofób csoportjai közt kialakuló vonzó kölcsönhatás következménye, hogy az amúgy hidrofób polimerszegmensek ionos csoportokkal lesznek „felruházva”, ami ilyen módon növeli a polimer össz hidrofilitását. A másik módja az LCST befolyásolásának a pH változtatása. Ez a módszer is jelentős mértékben képes növelni vagy csökkenteni a polimer LCST-jét, de az elméleti háttér ebben az esetben is ugyanaz, tehát a pH változtatással a polimer össz hidrofilitását kell befolyásolni, ami protonálható vagy deprotonálható csoportok szükségességét veti fel [11-13]. Az LCST befolyásolása adott polimer rendszer esetében történhet továbbá a polimer oldat koncentrációjának változtatásával, de egyes esetekben a polimerizációs fok is hatással volt az LCST-re [14], vagy eltérő polimerizációs eljárások alkalmazása is eredményezhet LCST-változást azonos monomerekből álló polimerek esetében [15-18].

2.4 Poli(etilén-glikol)-metil-éter-metakrilát



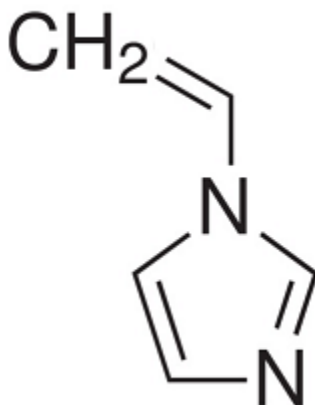
8. ábra: Poli(etilén-glikol)-metil-éter-metakrilát (PEGMA)

A különböző átlag molekulatömeggel jellemezhető (különböző hosszúságú PEG oldalláncot tartalmazó) PEGMA (8. ábra) származékok alkották az általam előállított és vizsgált kopolimerek egyik komponensét. PEGMA homopolimereket már többször állítottak elő, és sok szempontból vizsgáltak [19,20], mivel elmondható, hogy a részben PEGMA tartalmú polimerekből készült eszközökön nem vagy csak kis mértékben tapadnak meg a fehérjék [21-23]. Ez a biokompatibilitás emeli a PEGMA-t a leginkább kutatott anyagok közé, ami az orvosi biológiai kutatásokat illeti.

PEGMA-t általában gyökösen polimerizálnak (vagy szabadgyökösen, vagy amennyiben szabályozott szerkezetű polimer a cél, az úgynevezett élő gyökös polimerizációk valamelyikével [24]), de a monomer anionosan is polimerizálható [25-27].

A PPEGMA homopolimerek vizes oldatban hőmérsékletérzékeny intelligens viselkedést mutatnak. A kritikus szételegyedési hőmérséklet nagymértékben függ az oldalláncosszától [28], hosszabb oldallánc esetén nagyobbak adódik. Különböző oldalláncosszágú monomerhomológok kopolimerizálásával hangolni tudták a polimer alsó kritikus szételegyedési hőmérsékletét [29].

2.5 N-Vinylimidazol



9. ábra: Az N-vinylimidazol (N-VIm)

Az N-VIm (9. ábra) az általam előállított kopolimerek másik alkotó eleme. Az ebből előállítható homopolimert nagyrészt szabadgyökösen szintetizálták [30-34]. Vannak olyan kutatócsoportok, melyek munkájuk során a polimerizációnál alkalmazott közegként vizes fázist alkalmaztak [35]. A P(N-VIm) felhasználása igen széleskörű, így nem-csak a gyógyászati alkalmazásai igen jelentősek (génterápia), de emellett kozmetikai és festékipari felhasználások is ismertek [36].

2.6 N-Vinilimidazol és PEGMA analóg kopolimerek

Tekintettel az N-VIm és PEGMA₁₈₈ (di(etilén-glikol)metil-éter-metakrilát) monomerekből előállított kopolimerek szisztematikus vizsgálatának hiányára az irodalomban, kutatásom ezen kopolimerekre irányult. Állítottak elő gyökös polimerizációval vizes oldatban N-VIm-metakrilsav random kopolimert [35 - 37], továbbá ugyancsak gyökös mechanizmusú polimerizációval N-VIm – etil-metakrilát kopolimert is [38]. A cikk írói kitértek a kopolimerizációs állandókra, melyre $0,35 \pm 0,02$ és $3,47 \pm 0,2$ adódott N-VIm, illetve etil-metakrilát monomerekre. Ebből az látszik, hogy a polimerben közel statisztikus eloszlásban van jelen a kétfajta monomer egység. Szintetizáltak polimert szabadgyökös láncpolimerizációval N-VIm és etilén-glikol-metakrilát-foszfát monomerekből [39]. Vizsgáltak továbbá metakrilsav és N-vinilimidazol random kopolimerek katalitikus aktivitását is, mely jól mutatja ezen polimerek széleskörű felhasználhatóságát [40].

3. Célkitűzések

Kutatómunkám célja intelligens polimerek előállítása és vizsgálata volt. Ezen ko- és terpolimerek előállításához szabadgyökös polimerizációt alkalmaztam eltérő oldallánc hosszúságú poli(etilén-glikol)-metil-éter-metakrilát és N-vinilimidazol monomerekkel. Munkám célja a szintézisen túl az előállított polimerek vizsgálata és összehasonlítása volt. Ennek első fázisaként különböző, ám egymással analóg polimerek előállítását kíséreltem meg. Az analógia az alkalmazott monomerekben és a polimerizációs eljárásban rejlett, míg az egyes minták eltértek összetételben, vagy az alkalmazott PEGMA homológiában. Ezután következett a szintetizált polimerek összehasonlítása mind oldhatósági tulajdonságaik alapján, mind pedig – és erre helyeztem ki a kutatómunkámat – az alsó kritikus szételegyedési hőmérsékletük alapján. Munkám alapvető célja az volt, hogy minél teljesebb képet kapjak az intelligens polimerek által mutatott alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet és az azt befolyásolni képes tényezők közt, különös tekintettel az adott polimer összetételére, illetve a mérés közegeként alkalmazott vizes oldat pH-jára.

4. Kísérleti rész

4.1 Felhasznált vegyszerek

A munkám során felhasznált vegyszerek nevét, rövidítését és fontosabb fizikai tulajdonságait az 1. táblázatban tüntettem fel, az adott vegyszerek használatát megelőző tisztítási eljárásával egyetemben.

1. táblázat: Felhasznált anyagok és adataik

Név	Rövidítés	M / (g/mol)	ρ / (g/cm ³)	CAS szám	Tisztaság / %	Megjegyzés
2,2'-azobisz(2-metilpropionitril)	AIBN	164,21	-	78-67-1	-	Átkristályosítottuk metanolból
N-vinylimidazol	N-VIm	94,11	1,039	1027-63-5	-	Ledesztilláltuk vákuumban
Di(etilénglikol)-metil-éter-metakrilát	PEGMA ₁₈₈	188,22	1,02	45103-58-0	-	Al ₂ O ₃ -on szűrtük
Oligo(etilénglikol)-metil-éter-metakrilát	PEGMA ₃₀₀	300	1,05	26915-72-0	-	Al ₂ O ₃ -on szűrtük
	PEGMA ₄₇₅	475	1,08	26915-72-0	-	Al ₂ O ₃ -on szűrtük
	PEGMA ₁₁₀₀	1100	1,1	26915-72-0	-	THF-es oldatát Al ₂ O ₃ -on szűrtük, majd bepároltuk
Toluol	-	92,14	0,865	108-88-3	-	Na-ról desztillált
Hexán	-	86,18	0,661		-	Izomer elegy
Etanol	EtOH	46,07	0,789	64-17-5	99,99	-
Metanol	MeOH	32,04	0,791	67,56,1	99,95	-
N,N-dimetil-formamid	DMF	73,09	0,944	68-12-2	>99,9	-

Név	Rövidítés	M / (g/mol)	ρ / (g/cm ³)	CAS szám	Tisztaság / %	Megjegyzés
Deutero-kloroform	CDCl ₃	120,38	1,5	856-49-6	99,8	-
pH=3,00 puffer	-	-	-	-	-	Reagecon 103025
pH=6,00 puffer	-	-	-	-	-	Reagecon 106025
Aceton	-	58,08	0,791	67-64-1	-	-
Tetrahidrofurán	THF	72,11	0,889	109-99-9	-	-

4.2 Polimerizációk

A polimerizációs kísérleteket, minden esetben az iniciátor és a monomerek pontos kimérésével kezdtem, majd ezt követte ezen anyagok feloldása az oldószerben. Az oldószer mennyisége minden esetben 4 ml volt. A reakciókat 10 ml-es gumi-szeptummal lezárt mintatartókban végeztem. A reaktánsok bemérését és feloldását az oldószerben, az oxigén mentesítés követte. Ezt úgy végeztem, hogy legalább 10 percig minden esetben 5.0-ás nitrogén-gázt buborékolttam át a szeptumon keresztül, így biztosítva, hogy ne legyen oxigén jelen a reakció közben. Ezután a mintatartókat 60–80 °C-os olajfürdőbe helyeztem, így megindítva a reakciót. Az egy napos reakcióidő leteltével n-hexánban kicsaptam a terméket. A kicsapódott fehér termékről egy napos állás után eltávolítottam a hexánt, majd legalább 1 napra vákuum-száritószekrényben tömegállandóságig szárítottam.

Az első kopolimerizációs kísérletsorozat során az N-vinilimidazolt (N-VIm) di(etilén-glikol)-metil-éter-metakriláttal (PEGMA₁₈₈) kopolimerizáltam (2. táblázat). Iniciátorként 2,2'-azobisz(2-metilpropionitril)-t (AIBN) alkalmaztam. A monomerek össztömege minden esetben 1 g és az összmonomer:AIBN molarány 50:1 volt. A három reakció esetében pontosan bemért tömegeket, illetve térfogatokat az alábbi 2. táblázat mutatja. 4 ml toluolban oldva 10–10 perces nitrogén-átbuborékolttatás után 1 napot hagytam 80 °C-on menni a reakciót.

2. táblázat: Az első kísérletsorozat adatai

Mintaszám	PEGMA ₁₈₈		N-VIm		AIBN	
1.	0,39 cm ³	2,1 mmol	0,57 cm ³	6,3 mmol	27,9 mg	0,17 mmol
2.	0,66 cm ³	3,5 mmol	0,32 cm ³	3,5 mmol	23 mg	0,14 mmol
3.	0,84 cm ³	4,5 mmol	0,14 cm ³	1,5 mmol	19,9 mg	0,12 mmol

Az ezt követő kísérletsorozatban a 2-es polimerizációnak megfelelő monomer arányokkal dolgoztam, csak itt nem toluol, hanem etanol (4), metanol (5) és DMF (6) voltak az oldószerek a polimerizációhoz. A reakcióidő ebben az esetben is egy nap volt, és az oldószerek alacsonyabb forráspontjára való tekintettel nem 80 °C-on, hanem 60 °C-on ment a reakció. A 3. táblázat tartalmazza a bemért anyagok pontos mennyiségét.

3. táblázat: A második kísérletsorozat adatai

Mintaszám	PEGMA ₁₈₈		N-VIm		AIBN		Oldószer
4.	0,66 cm ³	3,5 mmol	0,32 cm ³	3,5 mmol	23 mg	0,14 mmol	Etanol
5.	0,66 cm ³	3,5 mmol	0,32 cm ³	3,5 mmol	23 mg	0,14 mmol	Metanol
6.	0,66 cm ³	3,5 mmol	0,32 cm ³	3,5 mmol	23 mg	0,14 mmol	DMF

A 7, 8, és 9-es kísérletek esetében a monomerek molaránya 1:1, a reakció idő egy nap, az oldószer pedig etanol volt. Különbség a korábbi kísérletekhez képest, hogy itt az N-VIm mellett komonomerként: a 7 polimerizációban PEGMA₃₀₀-at, az 8 polimerizációban PEGMA₄₇₅-öt, az 9 polimerizációban pedig PEGMA₁₁₀₀-at (4. táblázat) alkalmaztam.

4. táblázat: A harmadik kísérletsorozat adatai

Mintaszám	Megfelelő PEGMA származék			N-VIm		AIBN	
7.	PEGMA ₃₀₀	0,725 cm ³	2,5 mmol	0,23 cm ³	2,5 mmol	1,6 mg	0,101 mmol
8.	PEGMA ₄₇₅	0,78 cm ³	2,0 mmol	0,16 cm ³	2,0 mmol	1,1 mg	0,0826 mmol
9.	PEGMA ₁₁₀₀	0,84 cm ³	0,8 mmol	0,076 cm ³	0,8 mmol	0,55 mg	0,0335 mmol

A negyedik kísérletsorozatban homopolimereket állítottam elő N-VIm-ből, PEGMA₁₈₈-ból és PEGMA₄₇₅-ből (5. táblázat). A monomerek össztömegét ebben az esetben is 1 g-ban határoztam meg, sem az iniciátor, sem annak molaránya nem változott. A reakciók etanolban történtek 1 napos reakcióidővel, 60 °C-on.

5. táblázat: A negyedik kísérletsorozat adatai

10.	N-VIm		AIBN	
	0,96 cm ³	10 mmol	34,9 mg	0,20 mmol
11.	PEGMA ₁₈₈		AIBN	
	0,98 cm ³	5,3 mmol	17,4 mg	0,106 mmol
12.	PEGMA ₄₇₅		AIBN	
	0,93 cm ³	2,1 mmol	6,9 mg	0,042 mmol

Az ötödik kísérletsorozatban négy polimert állítottam elő. Két ko- és két terpolimert. A kopolimerek 70:30 molarányban PEGMA₁₈₈-at és PEGMA₄₇₅-öt tartalmaztak. Az 13-as esetben a PEGMA₁₈₈ volt a 70 mol%, míg az 14-es esetben a PEGMA₄₇₅ volt a 70 mol%. Az 15-ös és 16-os polimerek a fenti két polimerrel teljesen analóg módon, 70:30 molarányban tartalmaztak PEGMA₁₈₈-at és PEGMA₄₇₅-öt, ám a PEGMA származékok ezen két polimer esetében csak a bemért monomerek összes mólszámának felét tették ki, másik fele N-VIm volt. (6. táblázat). 10-10 perc nitrogénezés után a reakció etanolban ment 60 °C-on 1 napot.

6. táblázat: A hatodik kísérletsorozat adatai

Mintaszám	PEGMA ₁₈₈		PEGMA ₄₇₅		N-VIm		AIBN	
13.	0,47 cm ³	2,6 mmol	0,48 cm ³	1,1 mmol	-	-	11,2 mg	0,0682 mmol
14.	0,14 cm ³	0,77 mmol	0,79 cm ³	1,8 mmol	-	-	8,4 mg	0,0514 mmol
15.	0,35 cm ³	1,9 mmol	0,36 cm ³	0,81 mmol	0,246 cm ³	2,7 mmol	17,8 mg	0,108 mmol
16.	0,115 cm ³	0,62 mmol	0,64 cm ³	0,0015 mol	0,19 cm ³	2,1 ,mol	13,6 mg	0,0828 mmol

A hatodik kísérletsorozat keretein belül két polimerizációt hajtottam végre. PEGMA₄₇₅ és N-VIm 75:25 arányú kopolimerjeit állítottam elő. A 17-es esetben az N-VIm míg a 18-as esetben a PEGMA₄₇₅ volt bemérve 25 mol%-ban (7. táblázat). Ezen reakciók is etanolban mentek, 60 °C-on 1 nap reakcióidővel.

7. táblázat: Hetedik kísérletsorozat adatai

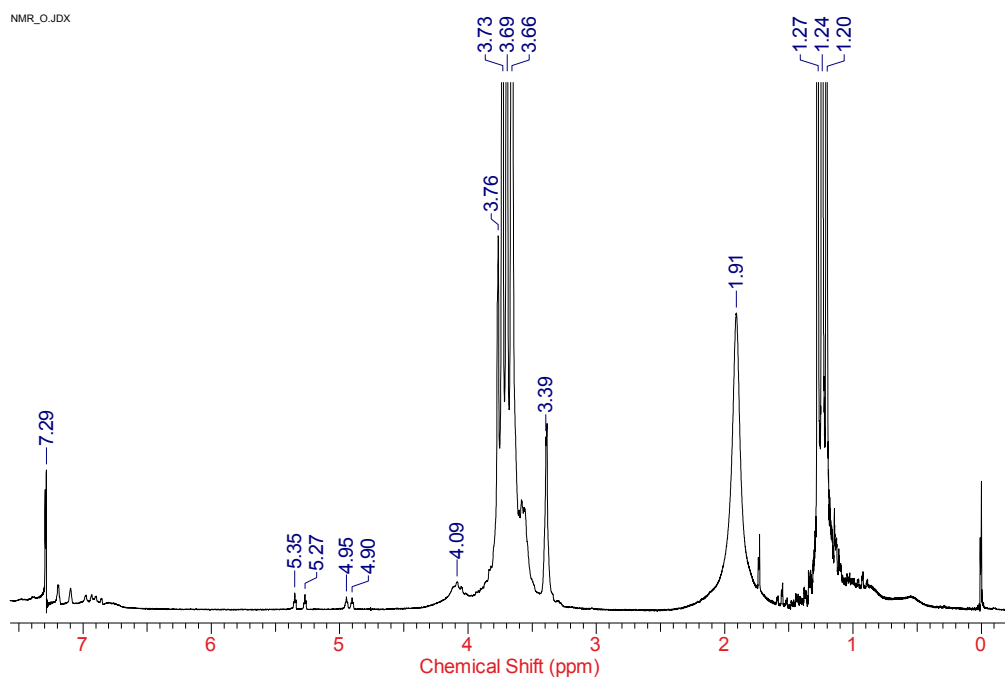
Mintaszám	N-VIm		PEGMA ₄₇₅		AIBN	
17.	0,06 cm ³	0,66 mmol	0,87 cm ³	1,9 mmol	8,64 mg	0,052 mmol
18.	0,36 cm ³	4,0 mmol	0,58 cm ³	1,3 mmol	17,34 mg	0,10 mmol

4.3 Vizsgálati módszerek

4.3.1 NMR spektroszkópia

Az egyik legfontosabb módszer, amellyel a polimerek összetételét vizsgáltam munkám során, az ^1H -NMR spektroszkópia volt. A vizsgálatokat egy 200 MHz-es készülékkel végeztük el. Az ^1H -NMR spektroszkópia a szerves kémiában igen gyakran használt, szerkezetkutatásra alkalmas eszköz. A mérés elméleti hátterét az atommagok mágneses momentumai szolgáltatják. Azt az atommagot, amely 0-tól különböző mágneses spinquantumszámmal rendelkezik, NMR-aktív magnak nevezzük. A leggyakrabban vizsgált NMR-aktív magok az ^1H és a ^{13}C . Az NMR készülékben létrehozott igen nagy mágneses tér hatására az NMR-aktív atommagok energiaszintjei felhasadnak. A magasabb a külső mágneses térrel ellentétes, míg az alacsonyabb energiaállapot a külső mágneses térrel azonos irányú z-tengely menti vetületet jelent az adott mag spinvektor esetében. Kis energiájú rádiófrekvenciás sugárzás (RF) hatására bizonyos számú alacsonyabb energiaszintenlévő mag átlép a magasabb energiaállapotba, illetve a magok Larmor-frekvenciás spin precessziója egy fázisba kerül az adott RF sugárzással. Ezáltal az eredő mágneszettség-vektor a külső mágneses térrel párhuzamos és azzal egy irányba mutató állásából, egy precesszív, azzal ellentétes irányba mutató állapotba kerül. Amint nem tesszük ki tovább a vizsgált rendszert az RF sugárzásnak bekövetkezik a relaxáció. A relaxáció során két külön folyamat játszódik le. Az egyik során a magok kiesnek az azonos fázisú precesszióból, így az eredő mágneszettség-vektor is a külső mágneses térrel párhuzamos lesz, illetve a magasabb energiaállapot is depopularizálódik, tehát visszaáll az alap-állapot. A relaxáció során emittált RF sugárzás detektálásával kapjuk az úgynevezett FID-et, melyből Fourier-transzformációval nyerhető maga a spektrum. Egy adott molekula esetében az NMR-aktív magok környezetében található elektronrendszer leárnyékolja magát a magot, így a külső mágneses tér nem pontosan egyenlő frekvenciájú precessziót vált ki az összes magból. Más frekvencia pedig más emittált RF sugárzást jelent, így gyakorlatilag ez az eltolódás szolgáltat információt a molekuláról, azon is belül a molekula elektronrendszeréről. Ezt az elektronrendszert leginkább az eltérő kötéstípusok és kötés polarizációk befolyásolhatják. Ezek a

különbségek okozzák a spektrumon az egyes jelek eltolódását, illetve a jelek integráljai az adott jelet biztosító magok mennyiségére vonatkozóan szolgáltat információt. A méréseket deuterokloroformban végeztem, szobahőmérsékleten. A 9. ábra egy, az általam készített polimerekre jellemző, tipikus ^1H -NMR spektrumot mutat. Az adott spektrumon is látható, 4,1 ppm körüli csúcs az én esetemben kulcsfontosságú, hiszen bármely PEGMA származékról is legyen szó, az észter melletti metilén csoport 2 hidrogénje akkor jelentkezik 4,1 ppm-nél, ha polimerbe beépült monomer egységként van jelen az adott PEGMA. Amennyiben még elreagálatlan monomerként van jelen, ez a jel 4,3 ppm körül jelentkezik. Fontos továbbá a 4,6 ppm és 5,6 ppm közötti tartományban jelentkező csúcsokat is figyelembe venni, hiszen itt a két dublettet az elreagálatlan monomerként jelen lévő N-VIm olefin hidrogénjei adják. Ha a PEGMA-származék marad monomerként vissza a reakcióelegyben, a már említett 4,3 ppm-es csúcs mellett 5,6–6,6 ppm között kapunk dubletteket a kettős kötések miatt (F8. ábra), 3,4 ppm-nél pedig a PEGMA származék oldallánc-végi metoxi csoportján lévő hidrogének adják a jól elkülöníthető éles jelet függetlenül attól, hogy polimerben van-e az adott oldallánc vagy elreagálatlan monomerként az oldatban.



10. ábra: Az 15-ös terpolimer ^1H -NMR spektruma

Az $^1\text{H-NMR}$ spektrumokból lehet összetételbecslést is végezni, amennyiben az már oldószermaradványokat biztosan nem tartalmaz. Az összetételbecslés alapjául az szolgál, hogy az összes spektrum alapvetően három jól elkülöníthető jelcsoportot tartalmaz. A legkisebb eltolódású jelcsoport $\sim 0,5 \text{ ppm} - \sim 3,0 \text{ ppm}$ közt a polimer főláncában található hidrogéneké. Ebben a jelcsoportban ad jelet a PEGMA származék öt hidrogénje, illetve – amennyiben van a polimerben – az N-VIm monomer egységek három hidrogénje. A következő jelcsoportot tipikusan $\sim 3,0 \text{ ppm} - 4,3 \text{ ppm}$ között a PEGMA származékok oldalláncában található hidrogének adják (PEGMA₁₈₈ esetében 11, PEGMA₃₀₀ esetében 21, PEGMA₄₇₅ esetében 37 és PEGMA₁₁₀₀ esetében 93 hidrogén). Az utolsó, legnagyobb eltolódású jelcsoport az imidazol gyűrű 3 hidrogénje. Az adott jelcsoportok integráljaira felírt két vagy három egyenletes egyenletrendszer megoldásával lehet eredményül kapni az adott polimerbe beépült monomerek arányát, melyeket a kitermelési százalékokat is tartalmazó táblázatokban (8., 10., 12., 14., 17. és 20. táblázatok) „valós” monomer mólarányként tüntettem fel.

4.3.2 Gélpermeációs kromatográfia (GPC)

A gélpermeációs kromatográfia (röviden GPC) segítségével információt kaphatunk a vizsgált mintában található makromolekulák átlagos molekulatömeg eloszlásáról. A GPC a polimer kutatási területen egy gyakran alkalmazott eszköz, hiszen ennek segítségével – többek közt – megállapítható az adott mintában található polimer polidiszperzitása is. A mérési módszer azon alapul, hogy a feloldott mintát egy pórusos géloszlopra visszük fel, ahol az alkalmazott nyomáskülönbség hatására a minta eluálódik az oszlopon keresztül. A nagyobb átlag molekulatömeggel jellemezhető molekulák nagyobb hidrodinamikai térfogattal is rendelkeznek, így az állófázis pórusaiba kisebb mértékben hatolnak be, tehát hamarabb, kisebb elúciós idővel érnek a detektorba. A kisebb molekulák pedig nagyobb elúciós idővel haladnak át az oszlopon. A mérés természetéből fakadóan kalibrációt igényel. Az általam alkalmazott konvencionális kalibráció lényege, hogy legalább 15 eltérő szűk molekulatömeg-eloszlású polisztirol mintával kalibráljuk az adott oszlopot, a kromatogramon megjelenő ismert molekulatömegű és szűk molekulatömeg-eloszlású csúcsok maximumának megfelelő elúciós térfogatokat véve alapul.

Az általam használt GPC rendszer egy Waters 515-ös HPLC pumpából, Waters 717-es Autosamplerből, Jetstream Plus kolonnatermosztátból, egy Varian Plgel Mixed C guard oszlopból és 3 Varian Plgel Mixed C oszlopból állt. A detektálást Agilent MDS törésmutató és viszkozitásdetektorral végeztük. Eluensként desztillált THF-et használtunk. A mérés körülményei 35 °C és 1 ml/perc áramlási sebesség voltak

4.3.3 Spektrofotometria

Az egyes minták alsó kritikus szételegyedési hőmérsékletének meghatározását spektrofotometriásan végeztem. A mérések során a minták töménysége 1%-os (w/w%) volt. Ez a módszer pontos és reprodukálható módon segít meghatározni az egyes minták LCST-jét. Az általam használt spektrofotométer termosztálható, így a vizsgált mintákat előre beprogramozott módon tudtam melegíteni 0,2 °C/perc-es sebességgel. A melegítés hatására bekövetkező opálosodás csökkenő transzmittanciát okozott, mely transzmittancia-hőmérséklet függvény görbéjének az inflexiós pontját vettem LCST-nek. A méréseket 488 nm-es hullámhosszúságú fénnel végeztem fűtési és hűtési görbéket is felvéve.

5. Eredmények és értékelésük

5.1 Polimerizációs reakciók és a polimerek analízise

5.1.1 A monomer arányok hatásának vizsgálata

Az első polimerizációs kísérletsorozatban PEGMA₁₈₈ és N-VIm monomerekből állítottam elő eltérő összetételű kopolimereket. A 8. táblázatban láthatóak a pontos bemérési és ténylegesen beépült molarányok az egyes mintákra vonatkozóan. Ezen adatok fényében elmondható, hogy jelentkezik némi eltérés a bemérési és a beépült arányok között, de relatív kis hibával tendenciózusan lehet változtatni az adott polimer összetételét csupán a bemérési molarányok változtatásával. Feltüntettem a kitermelési százalékokat is, ahol látszik, hogy nagyjából 60 és 75% közötti kitermelést kaptam. A keletkezett polimerek oldatai víztiszta viszkózus folyadékok voltak, kivéve az 1-es mintát, ahol toluolban oldhatatlan anyagot kaptam.

8. táblázat: Kitermelési százalékok

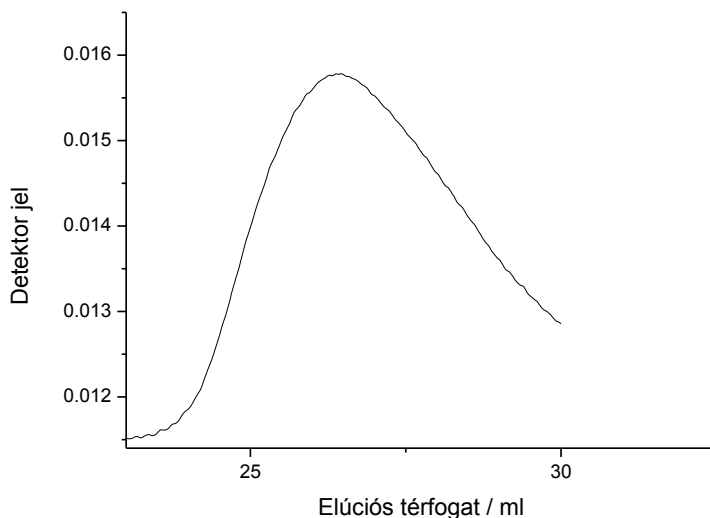
Mintaszám	Bemérési PEGMA ₁₈₈ molarány	Bemérési N-VIm molarány	Bemérési PEGMA ₁₈₈ molarány	Bemérési N-VIm molarány	Kitermelés %
1.	25	75	30	70	65
2.	50	50	43	57	74
3.	75	25	77	23	59

Feldolgozás után elvégeztem a megfelelő oldhatósági vizsgálatokat, amelyek eredményét az alábbi táblázatban (9. táblázat) tüntettem fel:

9. táblázat: Oldhatósági tesztek eredményei (+ = oldódott, - = nem oldódott)

Mintaszám	Víz	Aceton	Metanol	Etanol	THF	DMF
1.	-	+	+	+	-	+
2.	+	+	+	+	+	+
3.	+	+	+	+	+	+

Az elvégzett GPC vizsgálatok arra mutatnak, hogy az előállított polimerek mutatják a szabad gyökös polimerizációkra jellemző széles molekulatömeg-eloszlást.



11. ábra: GPC vizsgálat eredménye a 3-as kopolimerre

5.1.2 Oldószerek hatásának a vizsgálata

A következő kísérletsorozatban is három polimerizációt végeztem. Ebben az esetben azonban sem a monomerek arányát, sem pedig a monomerek össz arányához képest vett iniciátor-arányt nem változtattam, hanem csak az oldószert, amelyben a polimerizáció végbement. Erre részben azért volt szükség, hogy lássam, van-e bármilyen befolyása ennek a később vizes közegben mért LCST-re, illetve, mert a toluol nem minden esetben bizonyul jó oldószernek ezen kopolimerek esetében. Ezen okok miatt a 4-es polimerizációt etanolban, az 5-öst metanolban, a 6-ost pedig dimetil-formamidban végeztem. Mindhárom esetben meglehetősen viszkózus, de oldat fázisú terméket kaptam. A számított kitermeléseket a 10. táblázat mutatja.

10. táblázat: Kitermelési százalékok

	4.	5.	6.
Kitermelés	77%	83%	87%

Kicsapás, dekantálás és vákuumszáritás után elvégeztem az oldhatósági vizsgálatokat (11. táblázat).

11. táblázat: Oldhatósági vizsgálatok eredményei

Mintaszám	Víz	Aceton	Metanol	Etanol	THF	DMF
4.	+	-	+	+	-	+
5.	+	-	+	+	-	+
6.	+	+	+	+	+	+

5.1.3 PEGMA homológok alkalmazásának hatása

A 7-es, 8-as és 9-es polimerek esetében azt vizsgáltam, hogy milyen hatása van az LCST-re, ha nem di(etilén-glikol)-metil-éter-metakrilát az egyik monomer az N-VIm mellett, hanem ennek valamely oligo(etilén-glikol) oldalláncú homológja. Mindhárom polimer esetében 50:50 volt a monomerek bemérési molaránya. Az alkalmazott PEGMA homológok a PEGMA₃₀₀, a PEGMA₄₇₅ és a PEGMA₁₁₀₀ voltak. A számok a PEGMA után az alsó indexben az adott metakrilát-származék átlagos molekulatömegére (g/mol) utalnak. Minél nagyobb ez a szám, annál több etilén-oxid szegmens található az adott metakrilát egységhez kapcsolódó oldalláncon. A 7-es és 8-es polimerek esetében már elsőre is kielégítő kitermelési százalékot tudtam produkálni (12. táblázat), azonban az 1100-as PEGMA 60 °C-on etanolban nem polimerizálódott kellő mértékben, így ezt a kísérletet elvégeztem toluolban 80 °C-on is, és így már végbement a reakció. Ezen három polimer esetében is elvégeztem az oldhatósági és LCST vizsgálatokat feldolgozás után.

12. táblázat: Kitermelési százalékok

Mintaszám	PEGMA homológ		N-VIm molarány	Valós PEGMA molarány	Valós N-VIm molarány	Kitermelés %
	Típusa	Mólaránya				
7.	PEGMA ₃₀₀	50	50	67	33	75
8.	PEGMA ₄₇₅	50	50	73	27	77
9.	PEGMA ₁₁₀₀	50	50	-	-	51

Kicsapás és szárítás után elvégeztem a szokásos oldhatósági vizsgálatokat.

13. táblázat: Oldhatósági tesztek eredményei

Mintaszám	Víz	Aceton	Metanol	Etanol	THF	DMF
7.	+	+	+	+	+	+
8.	+	+	+	+	+	+
9.	+	+	+	+	+	+

5.1.4 Homopolimerek készítése

A következő három előállított polimer homopolimer volt. Az így kapott P(N-VIm) (10-es polimer), P(PEGMA₁₈₈) (11-es polimer) és P(PEGMA₄₇₅) (12-es polimer) referenciaként és az észlelt tendenciák végpontjaként szolgáltak legyen szó DSC, TGA vagy LCST mérésekről. A polimerizációkat az eddigieknek megfelelően végeztem, ám a kicsapás az eltérő oldhatóságok miatt eltérő kicspószereket kívánt, ennek megfelelően a 10-est acetonban, a 11-est és 12-est hexánban csaptam ki. A kitermelési százalékokat a 14. táblázatban tüntettem fel

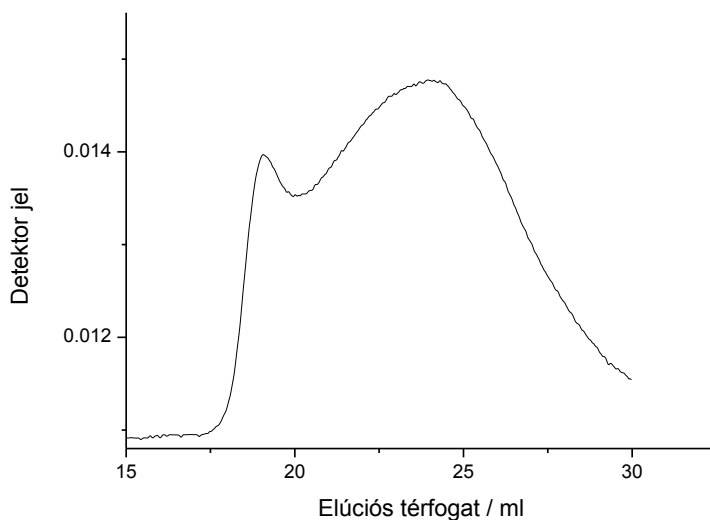
14. táblázat: Kitermelési százalékok

Mintaszám	10.	11.	12.
Kitermelés	66%	72%	51%

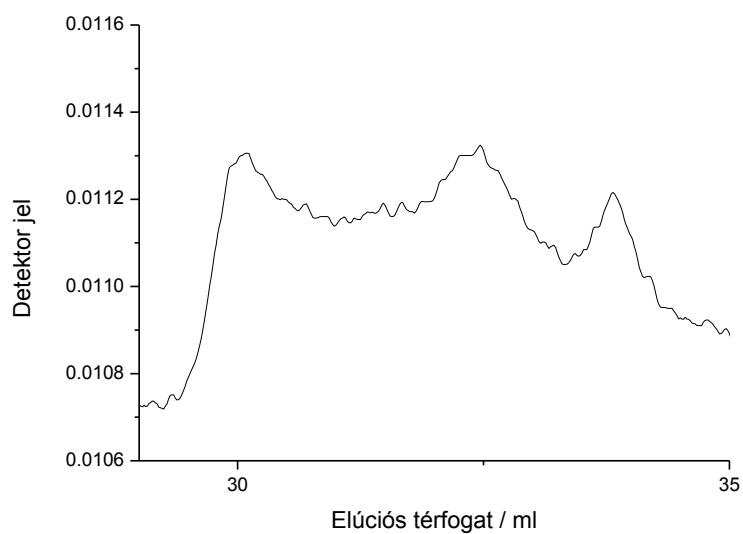
15. táblázat: Oldhatósági vizsgálatok eredményei

Mintaszám	Víz	Aceton	Metanol	Etanol	THF	DMF
10.	+	-	+	+	-	+
11.	+	+	+	-	+	+
12.	+	+	+	+	+	+

A GPC vizsgálatok eredményeit az alábbi ábrákon (12. és 13. ábra) mutatom be. Ebben az esetben is széles molekulatömeg-eloszlású polimereket kaptam.



12. ábra: GPC vizsgálat a 11-es polimerre



13. ábra: GPC vizsgálat az 12-es polimerre

5.1.5 Terpolimerek előállítása és vizsgálata

Előállítottam ezután ko- és terpolimereket acélból, hogy vizsgáljam, a PEGMA₄₇₅ milyen hozzájárulást mutat az LCST-re – akár alacsony, akár magas pH-n – ha mellette a polimerben N-VIm is található. Az alkalmazott bemérési molarányokat a 16. táblázatban írtam le.

16. táblázat: A hatodik polimerizációsorozat molarányai

Mintaszám	PEGMA ₁₈₈ molarány	PEGMA ₄₇₅ molarány	N-VIm
13.	70	30	-
14.	30	70	-
15.	35	15	50
16.	15	35	50

A polimerek előállítása, majd feldolgozása és vizsgálata $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával az eddigi kísérleteknek megfelelően történt. A kitermelések a 17. táblázat szerint alakultak.

17. táblázat: Bemérési adatok és tényleges összetételek valamint kitermelési százalékok

Mintaszám	Bemért PEGMA ₁₈₈ molarány	Bemért PEGMA ₄₇₅ molarány	Bemért N-VIm molarány	Valós PEGMA ₁₈₈ molarány	Valós PEGMA ₄₇₅ molarány	Valós N-VIm molarány	Kitermelés %
13.	70	30	-	60	40	-	68
14.	30	70	-	27	73	-	61
15.	35	15	50	-	-	-	78
16.	15	35	50		-	-	91

Az elvégzett oldhatósági tesztek eredményei a 18. táblázatban láthatók.

18. táblázat: Oldhatósági vizsgálatok eredményei

Mintaszám	Víz	Aceton	Metanol	Etanol	THF	DMF
13.	+	+	+	+	+	+
14.	+	+	+	+	+	+
15.	+	+	+	+	+	+
16.	+	+	+	+	+	+

5.1.6 Monomer arányok vizsgálata PEGMA homológ és N-VIm esetében

A hatodik polymerizációs kísérletsorozat során két kopolimert állítottam elő, amelyekben N-VIm és PEGMA₄₇₅ monomereket használtam. A bemérési monomerarányokat az alábbi táblázatban foglaltam össze.

19. táblázat: Monomerarányok a hetedik kísérletsorozat kopolimerjeiben

Mintaszám	N-VIm mólarány	PEGMA ₄₇₅ mólarány
17.	30	70
18.	70	30

A kitermelési százalékokat a 20. táblázat tartalmazza.

20. táblázat: Kitermelési százalékok

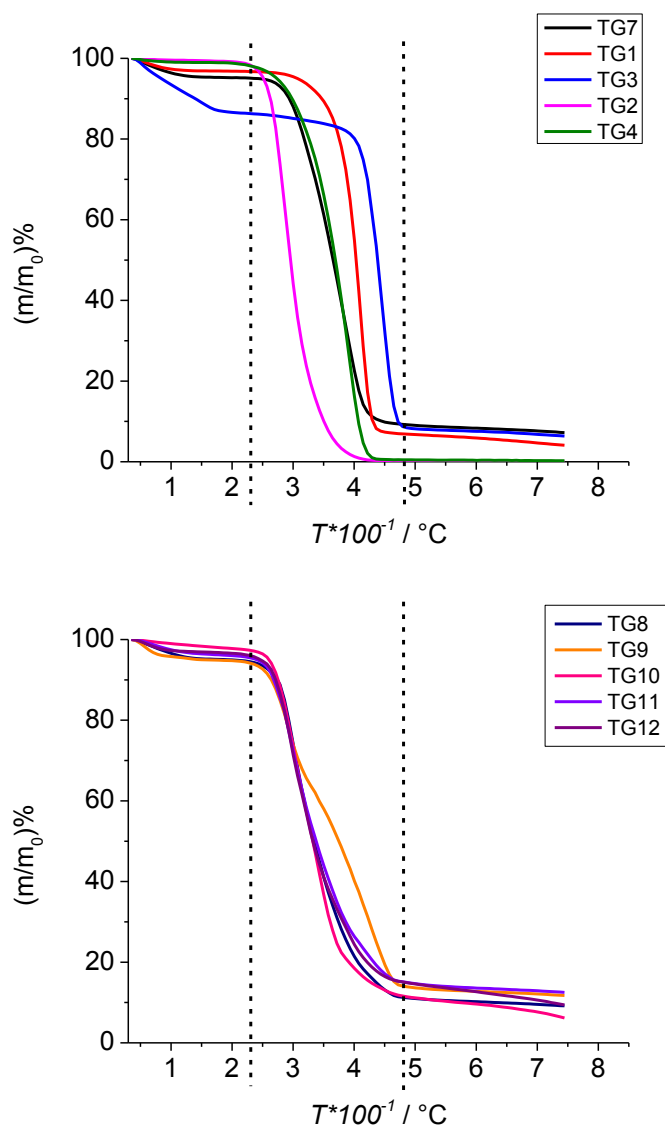
Mintaszám	Bemért PEGMA ₄₇₅ mólarány	Bemért N-VIm mólarány	Valós PEGMA ₄₇₅ mólarány	Valós N-VIm mólarány	Kitermelés %
17.	75	25	89	11	63
18.	25	75	30	71	81

Majd szárítást követően elvégeztem a szokásos (21. táblázat) oldhatósági kísérleteket.

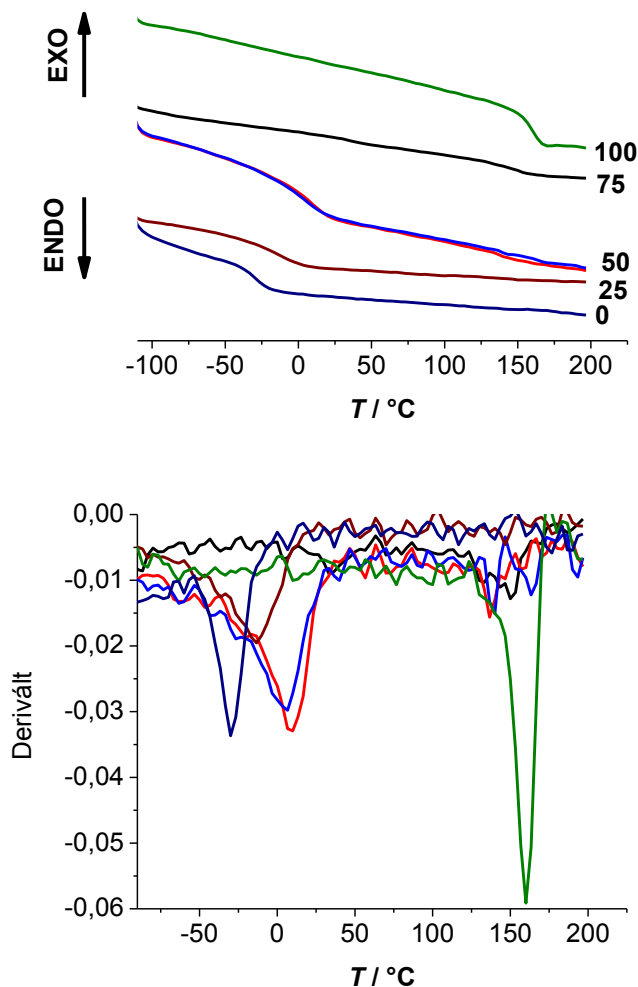
21. táblázat: Oldhatósági vizsgálatok eredményei

Mintaszám	Víz	Aceton	Metanol	Etanol	THF	DMF
17.	+	+	+	+	+	+
18.	+	-	+	+	-	+

Végeztem termogravimetriás (TGA) (14. ábra), illetve differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálatokat is (15. ábra) az 1., 2. és 3., illetve 4. és 7-12. mintákra is. A termogravimetriás vizsgálat eredményeiből az látszik, hogy a polimerek nagyjából 240 °C-ig hőstabilak és a 3. és 9. mintát leszámítva egy lépcsőben bomlanak.



14. ábra: 1-4. polimerek és 7-12. polimerek termogravimetriás vizsgálatainak eredményei



15. ábra: DSC mérések eredményei a polimerben lévő N-VIm monomerek mólarányának feltüntetésével

A DSC vizsgálat eredményeként azt kaptuk, hogy a kopolimerek a random kopolimerekre jellemző módon egy üvegesedési átmenettel rendelkeznek, és minél nagyobb az adott polimerbe beépült N-VIm monomeregységek aránya, annál magasabb üvegesedési hőmérsékletet (T_g) kapunk. Így a feketével jelölt 1-es polimer, amiben 75%-os az N-VIm mólaránya, megközelíti az N-VIm homopolimerre jellemző 171 °C-os T_g -t. A 2-es és a 4-es minta közel teljesen azonos, 5 és 10 °C közötti T_g -vel jellemezhető, míg a 3-as polimer a legalacsonyabb, nagyjából -15 °C-os üvegesedési hőmérséklettel rendelkezik, ami csak kismértékben magasabb a PPEGMA₁₈₈ homopolimer -41 °C-os üvegesedési hőmérsékleténél.

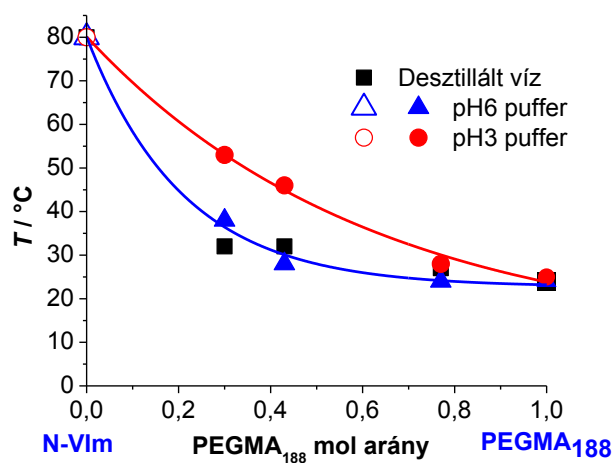
5.2 LCST mérések

5.2.1 A monomer arányok hatásának vizsgálata

Az első esetben azt vizsgáltam, a két monomertípus (PEGMA és N-VIm) aránya a kopolimerben miként befolyásolja a polimer által mutatott LCST-t különböző pH-jú oldatokban.

22. táblázat: LCST vizsgálatok eredményei (A „*”-gal megjelölt molarány adatok a polimerizációs reakcióhoz bemért molarányokat mutatják, mert ezekhez a polimerizációkhoz nem végeztem polimerösszetétel-bebecslést.)

Mintaszám	Bemérési PEGMA ₁₈₈ molarány	Bemérési N-VIm molarány	Valós PEGMA ₁₈₈ molarány	Valós N-VIm molarány	LCST / °C (deszt. víz)	LCST / °C (pH 3)	LCST / °C (pH 6)	LCST / °C (pH 10)
1.	25	75	25*	75*	32	49	38	35
2.	50	50	43	57	32	47	28	16
3.	75	25	77	23	27	28	24	21



16. ábra: Különböző molarányú P(PEGMA₁₈₈-ko-VIm) kopolimerek mért LCST-je különböző pH-jú közegekben és a mutatott tendencia (az üres szimbólumok azt jelzik, hogy az adott hőmérsékletig nem következett be fázisátváltás).

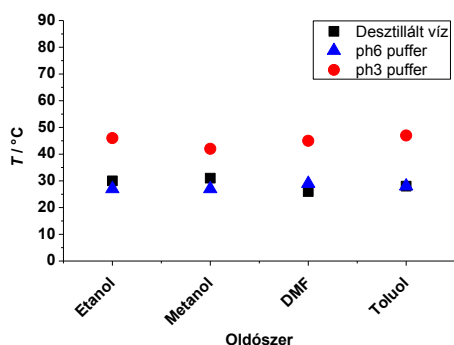
Azt tapasztaltam, hogy desztillált vizes közegben az LCST a PEGMA:VIm aránytól függetlenül 30 °C körül mutatkozott. Mivel – mint majd látni fogjuk a homopolimereknél – a VIm-nek nincsen desztillált vízben LCST-je, a PEGMA₁₈₈-nak pedig pont ebben a tartományban van, látszik, hogy itt a PEGMA hozzájárulása határozza meg az LCST értékét. Amennyiben csökkentjük a pH-t, azt látjuk, hogy minél több a polimerben a VIm, annál jelentősebb az LCST növekedése. Ez annak köszönhető, hogy a VIm tartalmaz egy protonálható nitrogént, amely ezáltal pH-érzékennyé teszi – legalábbis savas körülmények közt – a polimert. Természetesen ez pH 10-es közegben nem jelentkezik, és mivel a monomerek egyikén sincs savas funkciós csoport, összetételtől független a bázikus körülmények közt mért LCST.

5.2.2 Eltérő oldószerek vizsgálata

Ebben a kísérletben azt vizsgáltuk, vajon befolyásolja-e a polimer LCST-jét, ha szintézise során eltérő oldószereket alkalmazunk.

23. táblázat: LCST tesztek eredményei (A „*“-gal megjelölt molarány adatok a polimerizációs reakcióhoz bemért molarányokat mutatják, mert ezekhez a polimerizációkhoz nem végeztem polimerösszetétel-bebecslést.)

Mintaszám	PEGMA ₁₈₈ molarány	N-VIm molarány	oldószer	LCST / °C (deszt. víz)	LCST / °C (pH 3)	LCST / °C (pH 6)	LCST / °C (pH 10)
4.	50*	50*	Etanol	30	46	27	21
5.	50*	50*	Metanol	31	42	27	21
6.	50*	50*	DMF	26	45	29	22



17.ábra: Eltérő polimerizációs oldószer hatása a későbbi vizes közegű LCST mérésekre

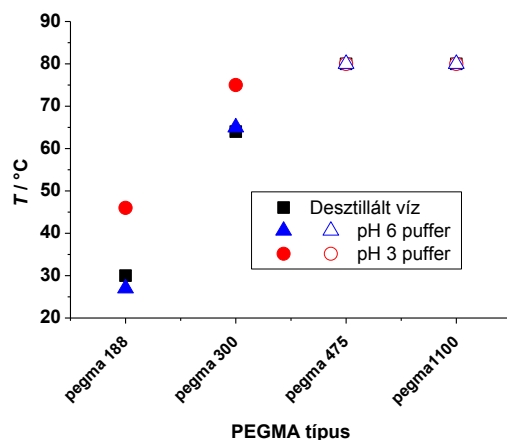
Az adatok (23. táblázat) azt mutatják, hogy normál desztillált vizes közegben az opálosodás hőmérséklete nagyjából megegyezik a 2-es polimer toluolos oldatban készült polimerével, és 3,00-as pH-jú pufferben is azonos LCST-értékeket határoztunk meg, vagyis (a várakozásoknak megfelelően) nem tapasztaltunk jelentős eltérést a különböző oldószerekben szintetizált, de azonos bemérési arányú polimerek hőmérsékletérzékeny viselkedése között.

5.2.3 PEGMA homológok alkalmazásának hatása

Ebben a kísérletsorozatban arra próbáltam fényt deríteni, hogy az N-VIm mellett az egyre nagyobb átlag molekula tömegű PEGMA származékokat tartalmazó polimerek mutatnak-e bárminemű tendenciát.

24. táblázat: LCST tesztek eredményei. (A 80+ azt jelenti, hogy 80 °C-ig nem tapasztaltam opálosodást. A „“-gal megjelölt molarány adatok a polimerizációs reakcióhoz bemért molarányokat mutatják, mert ezekhez a polimerizációkhoz nem végeztem polimerösszetétel-bebecslést.)*

Mintaszám	PEGMA homológ		N-VIm molarány	Valós PEGMA molarány	Valós N-VIm molarány	LCST / °C (deszt. víz)	LCST / °C (pH 3)	LCST /°C (pH 6)	LCST /°C (pH 10)
	Típusa	molaránya							
7.	PEGMA ₃₀₀	50	50	67	33	64	76	65	63
8.	PEGMA ₄₇₅	50	50	73	27	80+	80+	80+	80+
9.	PEGMA ₁₁₀₀	50	50	-	-	80+	80+	80+	80+



18. ábra: Eltérő átlagos molekula tömegű PEGMA analóg alkalmazása a $P(\text{PEGMA}_x\text{-co-N-VIM})$ kopolimerekben 50:50 molarány mellett és a tapasztalt LCST változás tendenciája (az üres szimbólumok azt jelzik, hogy az adott hőmérsékletig nem következett be fázisszétválás).

A 24. táblázatból az látszik, hogy a PPEGMA homopolimerekre az irodalomban közölt tendencia [33] itt is érvényesül, miszerint a növekvő moláris tömegű PEGMA származékból készült kopolimer emelkedő LCST-t mutat. Ez a tendencia is a polimerek hidrofilitására vezethető vissza. Itt az egyre nagyobb átlag molekulatömegű PEGMA-származékkal egyre hosszabb poli(etilén-oxid) oldalláncot viszünk a polimerre, melyek a kopolimer hidrofilitását, és ezáltal az LCST-t növelik. Itt is látható az a tapasztalat, miszerint desztillált vizes közegben az LCST-t a PEGMA komonomer határozza meg.

5.2.4 Homopolimerek készítése

A tendenciák jobb megértése végett állítottam elő ezeket a homopolimereket, melyek LCST-jét az alábbi táblázat mutatja.

25. táblázat: LCST tesztek eredményei. (A 80+ azt jelenti, hogy 80 °C-ig nem tapasztaltam opálosodást)

Mintaszám	Monomer	LCST / °C (deszt. víz)	LCST / °C (pH 3)	LCST /°C (pH 6)	LCST /°C (pH 10)
10.	N-VIm	80+	80+	80+	80+
11.	PEGMA ₁₈₈	24	25	24	19
12.	PEGMA ₄₇₅	80+	76	79	80+

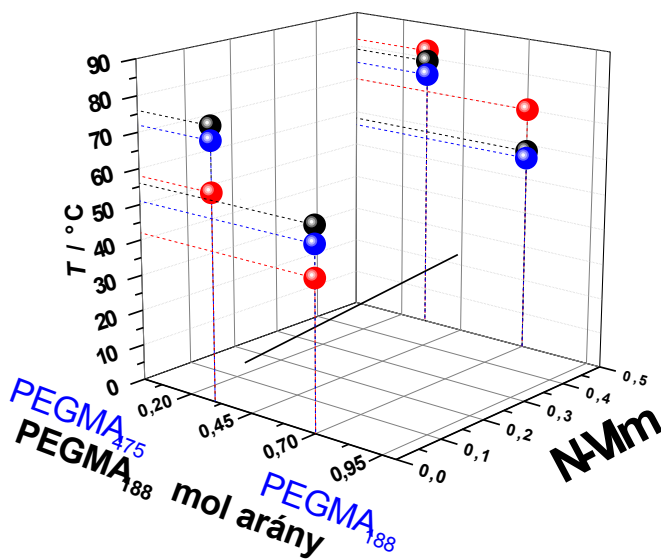
A 25. táblázatot megvizsgálva, azt láthatjuk, hogy a 10-es polimer esetében az alacsony pH-n mért LCST a várakozásoknak megfelelő, azaz, hogy az egyre savasabb közegre a PN-VIm LCST növekedéssel válaszol. Ami meglepő, hogy a PPEGMA₄₇₅ homopolimernek 3,00-as pH-jú pufferben az LCST értéke csökken a desztillált vízben mérthez képest. Ennek oka lehet a pufferoldatok által az oldatba vitt sók sóhatása. Ez az eredmény mindazonáltal összevág a 8-as polimer eredményével (24. táblázat), ahol bár N-VIm – PEGMA₄₇₅ kopolimerről van szó, de az LCST értéke úgyszintén csökken.

5.2.5 Terpolimerek előállítása és vizsgálata

Ezen polimerek előállítása mögött az alapvető koncepció az volt, hogy az LCST-t megpróbáljuk finomhangolni eltérő oldallánc-hosszúságú (átlag molekulatömegű) PEGMA típusok és N-VIm különböző arányú ko-, illetve terpolimerizálásával.

26. táblázat: LCST tesztek eredményei. (A „*”-gal megjelölt molarány adatok a polimerizációs reakcióhoz bemért molarányokat mutatják, mert ezekhez a polimerizációkhoz nem végeztem polimerösszetételbecslést.)

Mintaszám	PEGMA 475	PEGMA 188	N-VIm	LCST /°C deszt. víz	LCST /°C (pH 3)	LCST /°C (pH 6)	LCST /°C (pH 10)
13.	60	40		56	42	51	52
14.	27	73		76	58	72	70
15.	35*	15*	50*	58	70	56	57
16.	15*	35*	50*	79	82	75	73



19. ábra: Ko- és terpolimerek által mutatott LCST értékek desztillált vizes és pH 3 illetve pH 6-os puffer közegekben.

Érdeemes megfigyelni az LCST eredményeket (26. táblázat), hiszen ezek szerint az N-VIm hiányában a savas körülmények közt az opálosodási hőmérséklet csökken

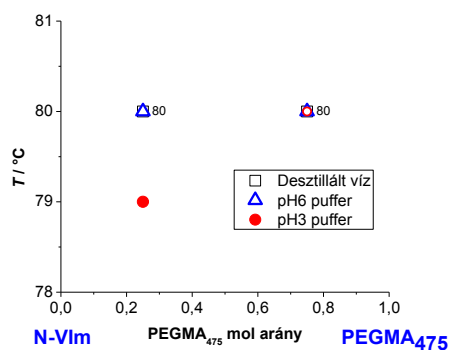
mindkét esetben, csaknem ugyanolyan mértékben. Ezekből az eredményekből az is látszik, hogy az irodalmi adatoknak megfelelően a különböző oldallánc hosszúságú PEGMA homológok megfelelő arányú kopolimerizációjával hangolható az LCST [39]. Az eredmények alátámasztják továbbá, hogy a desztillált vizes közegben mért LCST-t az N-VIm jelenléte nem befolyásolja jelentősen. Ha azonban csökkentjük a pH-t, az N-VIm tartalmú terpolimerek mutatják a várt LCST-emelkedést, ami viszont mutatja, mennyire jelentős az N-VIm ez irányú hozzájárulása az LCST-hez a protonálható nitrogén miatt az imidazol gyűrűben.

5.2.6 Monomer arányok vizsgálata PEGMA homológ és N-VIm esetében

A már ismert, savas közegben ellentétes tendenciákat mutató N-VIm és PEGMA₄₇₅ eltérő összetételű kopolimerizációjával próbáltam fényt deríteni arra, melyik monomer hozzájárulása a jelentősebb ilyen körülmények közt.

27. táblázat: LCST tesztek eredményei. (A 80+ azt jelenti, hogy 80 °C-ig nem tapasztaltam opálosodást)

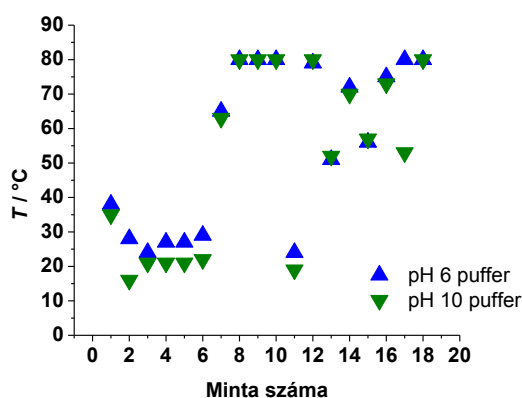
Mintaszám	Bemért PEGMA ₄₇₅ molarány	Bemért N-VIm molarány	Valós PEGMA ₄₇₅ molarány	Valós N-VIm molarány	LCST / °C (deszt. víz)	LCST / °C (pH 3)	LCST / °C (pH 10)
17.	75	25	89	11	80+	79	80+
18.	25	75	30	70	80+	80+	80+



20. ábra: P(PEGMA₄₇₅-ko-N-VIm) kopolimerek által mutaott LCST értékek eltérő pH-n

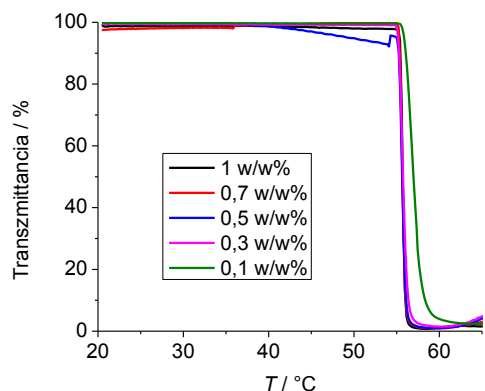
Azt vonhatjuk le tapasztalatként, hogy e két polimernél nagy N-VIm-tartalom esetén a protonálható imidazol-csoportok jelenléte a domináns és e miatt nincs detektálható LCST 80 °C alatt, főleg savas pH-n, nagy PEGMA₄₇₅ tartalom esetén pedig a PEGMA₄₇₅ homopolimerjénél észlelt sóhatás – homopolimerben 76 °C-on mutat LCST-t pH=3-on – jelentkezik, és amiatt csökken le az LCST 79 °C-ra 3-as pH-n.

Elvégeztem pH 10-es közegben is az összes mintára az LCST vizsgálatokat. Mivel azonban az előállított polimerekben nem található deprotonálható csoport, ezért a 7-es és afölötti pH-jú közegek nem okoznak változást a polimer össz hidrofilításában, így pedig nem változik az LCST. Ezt jól lehet demonstrálni, ha a pH 10-es közegben kapott LCST eredményeket a pH 6-os eredményekkel vetjük össze (21. ábra). Az ábrán azt látjuk, hogy az LCST vagy azonos vagy a pH 6-os LCST értékek árnyalatnyit magasabbak.

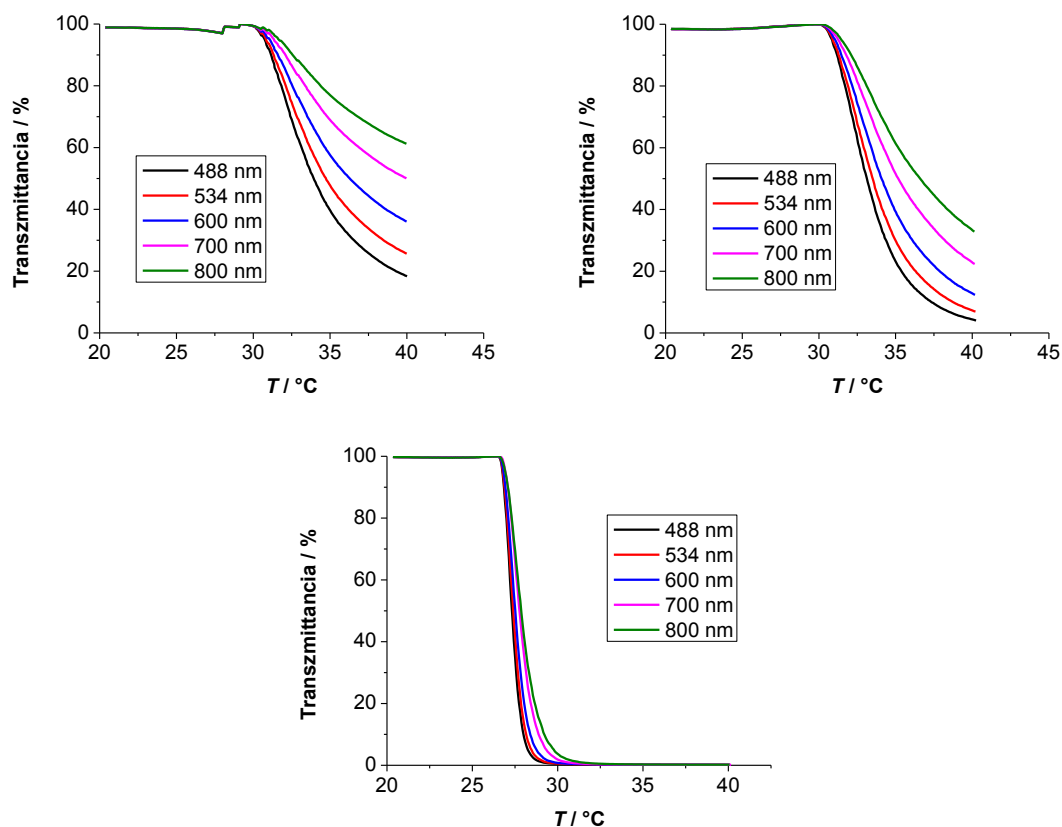


21. ábra: pH=10-es és pH=6-os LCST eredmények összevetése

Vizsgáltam a koncentráció hatását az LCST-re (22. ábra), mely során minimális eltérést tapasztaltam. Vizsgáltam az alkalmazott hullámhosszból fakadó LCST-eltérést is. Ennek eredményét a 23. ábra tárja elénk, ahol látható egy tendenciózus, ám kismértékű változás.

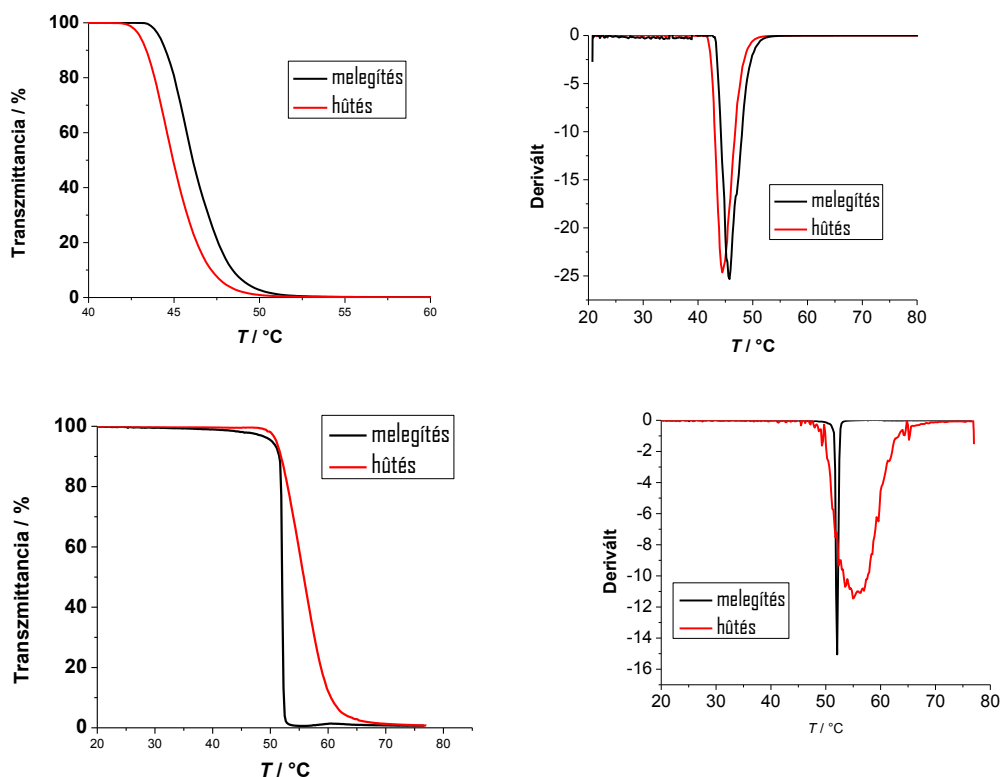


22. ábra: Itt láthatóak a 13-as polimer, desztillált közegű mérése során eltérő polimer oldat koncentrációval kapott LCST eredmények

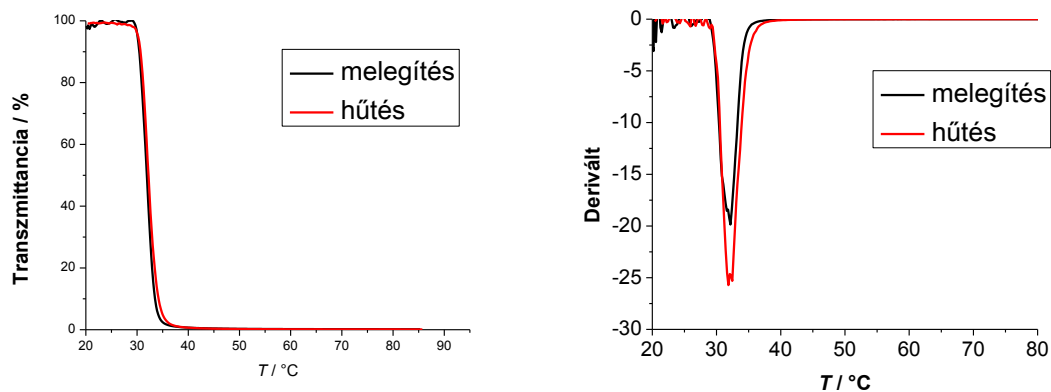


23. ábra: Főnt baloldalt az 5-ös polimer desztillált vizes közegű mérésének eredménye, főnt jobboldalt a 2-es polimer desztillált vizes közegű mérésének eredménye, lent pedig a 3-as polimer desztillált vizes közegű mérésének eredménye látható eltérő hullámhosszakot alkalmazva

Az alábbi ábrán (24. ábra) látható, hogy egyes mérések során hiszterézist tapasztaltunk, mely a felfűtési és a visszahűtési ciklusok közt akár 1-2 °C-os LCST eltérést is eredményezhet. A 25. ábrán látható egy olyan mérés, mely esetben nem tapasztalható hiszterézis.



24. ábra: Hiszterézis a melegítési és hűtési ciklusnál (baloldalt), illetve a görbék deriváltjai (jobboldalt). A fenti két ábra az 6-os polimer pH 3-as közegben tört méréseinek eredményét mutatja míg az alsó két ábra a 13. minta desztillált vizes közegű mérésen eredményét mutatja.



25. ábra: Fűtési és hűtési görbék illetve a görbék deriváltjai az 1-es polimer esetében

6. Összefoglalás

Kutatómunkám során különböző poli(etilén-glikol)-metil-éter-metakrilát (PEGMA) származékok N-vinilimidazollal (N-VIm) képzett ko- és terpolimerjeinek vizes oldatban mutatott termoreszponzív viselkedését vizsgáltam. A megfelelő paraméterek változtatásával igen széleskörű képet kaptunk arról, hogy az összetétel különböző pH-jú közegekben hogyan befolyásolja az LCST-t.

Alapvető tapasztalatként kijelenthető, hogy desztillált vizes közegben a mutatott LCST szinte minden általam vizsgált esetben az adott polimerben alkalmazott PEGMA származékra jellemző, tehát ilyen körülmények között az N-VIm-nek nincsen számottevő hozzájárulása az LCST-hez. Ez a helyzet még akkor is igaznak bizonyult, amikor az előállított P(N-VIm-*ko*-PEGMA₁₈₈) kopolimerben a beépült N-vinilimidazol mennyisége több, mint az összes monomer egység kétharmada volt. Az is egyértelműen megállapítható, hogy ha növeljük a PEGMA származék átlagos moláris tömegét (PEGMA₃₀₀, PEGMA₄₇₅ vagy PEGMA₁₁₀₀), azzal az LCST is nő a polimerben lévő hosszabb hidrofíl poli(etilén-oxid) (vagy poli(etilén-glikol)) szegmensnek köszönhetően. Azt tapasztaltam továbbá, hogy 3-as pH-jú közegben végzett LCST vizsgálatok esetében az esetek döntő többségében, amikor viszonylag magas volt a polimerbe beépült N-VIm monomerek aránya, nőtt az opálosodás hőmérséklete. Ennek magyarázatául a polimerben jelen lévő N-VIm egységek által biztosított imidazol gyűrű protonálható nitrogénatomjai szolgálnak, hiszen az így létrejövő ionos imidazolium gyűrű a protonálódást követően jelentősen növeli a polimer össz hidrofilitását, ezáltal a kritikus szételegyedési hőmérsékletet. Az alacsonyabb pH-n nagyobb LCST-t mutató tendencia alól kivételt képez PEGMA₄₇₅-N-VIm kopolimer, ha a polimerben jelentősen több a beépült PEGMA monomer egységek száma. Azon homo- vagy kopolimer, amely tartalmazott PEGMA₄₇₅-öt, tapasztalataink szerint az esetek jelentős részében alacsonyabb pH esetén alacsonyabb LCST-t mutatott. Az általam felvázolt összefüggés a polimer összetétele, a közeg pH-ja és a mért LCST közt biztosítja, hogy elő tudjunk állítani adott körülmények közt adott hőmérsékleten szételegyedő polimereket.

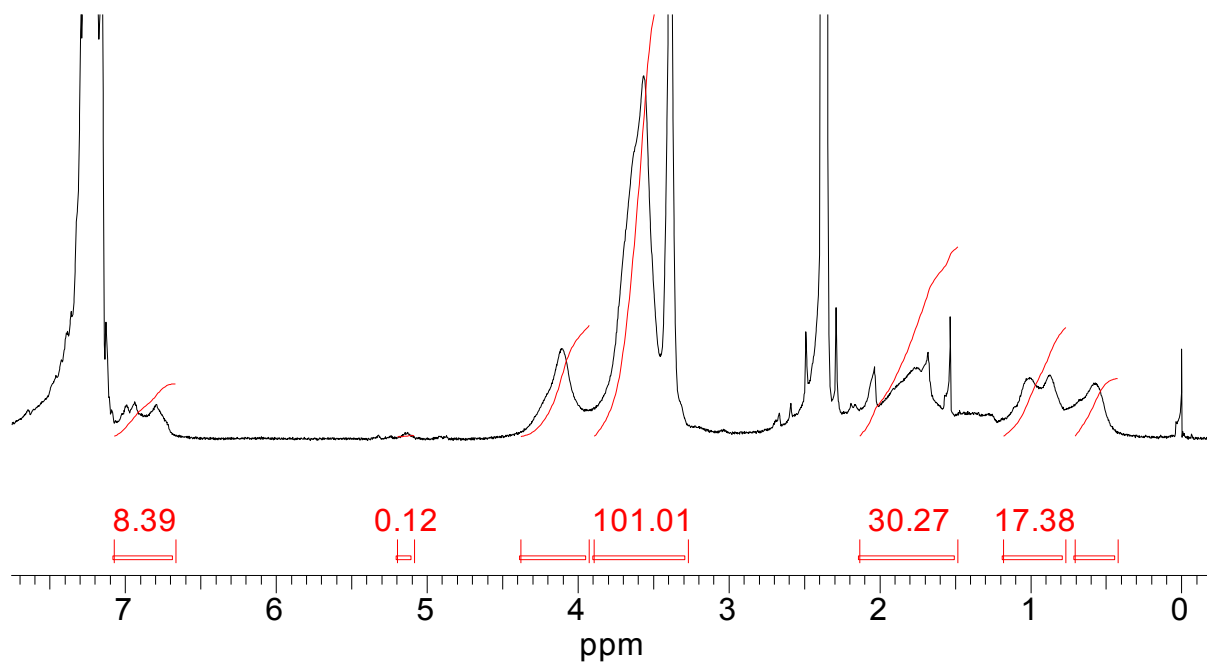
Összességében elmondható, hogy az általam előállított polimerek vizsgálatával olyan alapvető tendenciákra derítettem fényt, amelyek fontos szerepet játszhatnak a jövőben új tulajdonságú polimerek tervezésénél.

7. Irodalomjegyzék

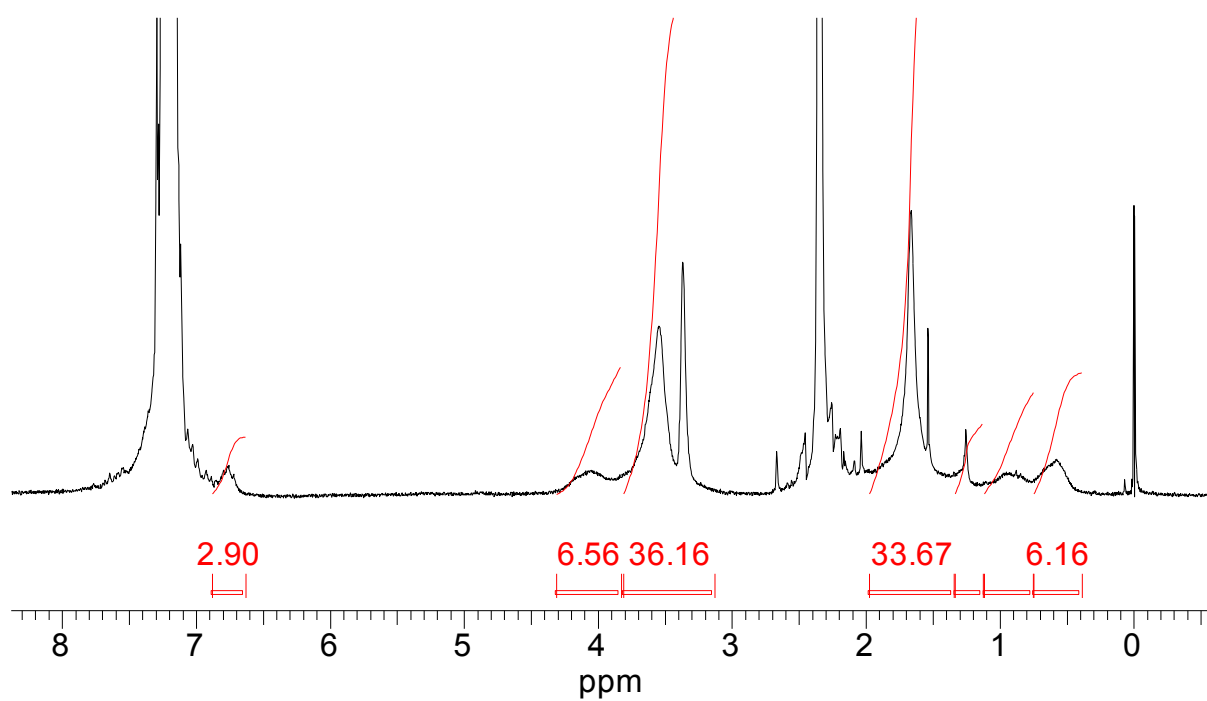
- [1] Wu, G.S., Chen, C., Zhan, Q., Wang, Y.Z., *Macromolecules*, , 44, 999–1008 (2011)
- [2] Qiu, W. X., Wu, X., *Macromolecules*, 31, 2972–2976 (1998)
- [3] Tachibana, Y., Kurisawa, M., Uyama, H., Kakuchi, T., Kobayashi, S., *Chem. Commun.*, 106–107 (2003)
- [4] Zou, Y., Brooks, D. E., Kizhakkedathu, J. N., *Macromolecules*, 41, 5393-5405 (2008)
- [5] Magnusson, J. P., Khan, A., Pasparakis, G., Saeed, A. O., Wang, W., Alexander, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 10852–10853 (2008)
- [6] Allcock, H. R., Dudley, G. K., *Macromolecules*, 29, 1313- 1319 (1996)
- [7] Zhang, N., Salzinger, S., Rieger, B., *Macromolecules*, 45, 9751–9758 (2012)
- [8] Lee, S. B., Song, S. C., Jin, J. I., Sohn, Y. S., *Macromolecules*, 32, 7820-7827 (1999)
- [9] Zhang, Y., Furyk, S., Bergbreiter, D. E., Cremer, P. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 14505-14510 (2005)
- [10] Saito, S., Otsuka, T., *T. J. Colloid Interface Sci.*, 25, 531 (1967)
- [11] Gao, M., Jia, X., Kuang, G., Li, Y., Liang, D., Wei, Y., *Macromolecules*, 42, 4273–4281 (2009)
- [12] Jean, B., Bokias, G., Lee, L. T., Iliopoulos, I., Cabane, B. *Colloid Polym. Sci.*, 280, 908–914 (2002)
- [13] Chen, X., Hoffmann, C. M., *A. S. Nature*, 373, 49–52 (1995)
- [14] Steinhauer, W., Hoogenboom, R., Keul, H., Moeller, M., *Macromolecules*, 46, 1447–1460 (2013)
- [15] Jin, N., Zhang, H., Jin, S., *J Phys Chem B*, 116, 3125–3137 (2012)
- [16] Lavigueur, C., et al, *Polym Chem*, 2, 333–340 (2011)
- [17] Hoogenboom, R., et al, *Polym Chem*, 3, 335–342 (2012)
- [18] Lutz, J.F., Akdemir, O., Hoth, A., *J Am Chem Soc*, 128, 13046–13047 (2006)
- [19] Cai, T., Marquez, M., Hu, Z., *Langmuir*, 23, 8663-8666 (2007)
- [20] Sun, S., Wu, P., *Macromolecules*, 46, 236–246 (2013)
- [21] Ma, H., Hyun, J., Stiller, P., Chilkoti, A., *Adv. Mater.*, 16, 338–341 (2004)

- [22] Tugulu, S., Klok, H. A., *Biomacromolecules*, 9, 906–912 (2008)
- [23] Xu, F. J., Li, Y. L., Kang, E. T., Neoh, K. G., *Biomacromolecules*, 6, 1759–1768 (2005)
- [24] Yamamoto, S. I., Pietrasik, J., Matyjaszewski, K., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 46, 194-202 (2008)
- [25] Illy, N., Taylan, E., Brissault, B., Wojno, J., Boileau, S., Barbier, V., Penelle, J., *European Polymer Journal*, (2013)
- [26] Lutz, J. F., Hoth, A., *Macromolecules*, 39, 893-896 (2006)
- [27] Dong, H., Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 43, 4623–46 (2010)
- [28] Belleney, J., H  lary, G., Migonney, V., *Eur. Polym. J.*, 38, 439–444 (2002)
- [29] Han, S., Hagiwara M., Ishizone, T., *Macromolecules*, 36, 8312-8319 (2003)
- [30] Antoun, S., Teyssi  , P., J  r  me, R., *Macromolecules*, 30, 1556-1561 (1997)
- [31] Van de Grampel, H. T., Tan, Y. Y., Challa, G., *Macromolecules*, 23, 5209-5216 (1990)
- [32] Henrichs, P. M., Whitlock, L. R., Sochor, A. R., Tan, J. S., *Macromolecules*, 13, 1375-1381 (1980)
- [33] Green, M. D., Allen, M. H. Jr., Dennis, J. M., de la Cruz, D. S., Gao, R., Winey, K. I., Long, T. E., *European Polymer Journal*, 47, 486–496 (2011)
- [34] Velasco, D., R  thor  , G., Newland, B., Parra, J., Elvira, C., Pandit, A., Rojo, L., San Rom  n, J., *European Journal of Pharm. and Biochemistry*, (2012)
- [35] Van de Grampel, H. T., Tan, Y. Y., Challa, G., *Macromolecules*, 23, 5209-5216 (1990)
- [36] Annenkov, V.V., Danilovtseva, E.N., Tenhu, H., Aseyev, V., Hirvonen, S. P., Mikhaleva, A.I., *European Polymer Journal*, 6, 1027–1032 (2004)
- [37] U  guzdo  an, E., Denkba  , E. B., Kabasakal, O. S., *J. Hazard Mater.*, 1-3, 119-125 (2010)
- [38] P  kel, N.,   ahiner, N., G  ven, O , Rzaev, Z. M.O., *European Polymer Journal* , 37, 2443-2451 (2001)
- [39] Trojer, M. A., M  rtensson, A., Nyd  n, M., *Vibrational Spectroscopy*, 61, 38-42 (2012)
- [40] Shimidzu, T., Furuta, A., Nakamoto, Y., *Macromolecules*, 7, 160-166 (1974)

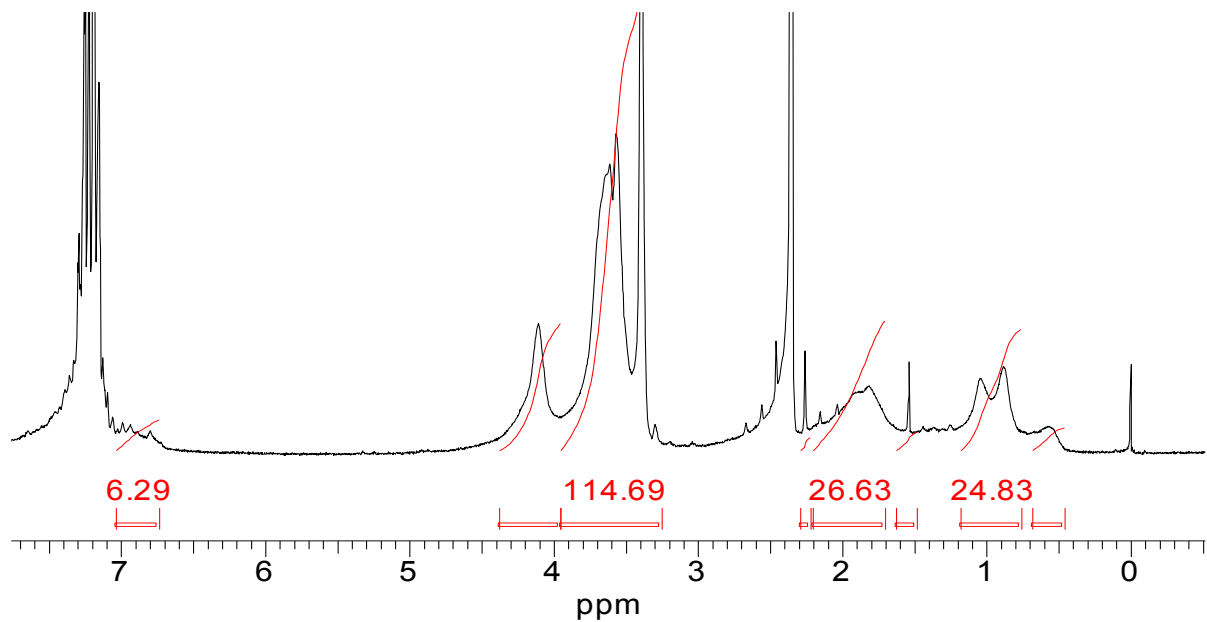
8. Függelék



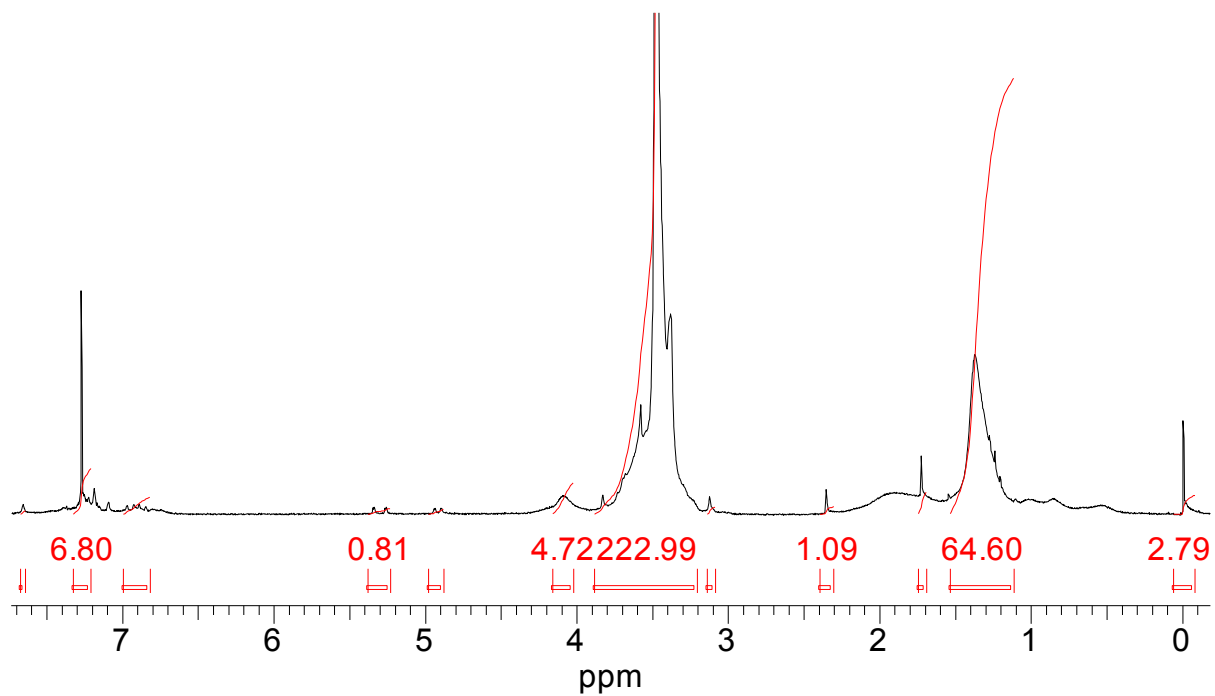
F1. ábra: Az 1-es polimer reakcióelegyből vett minta ^1H -NMR spektruma



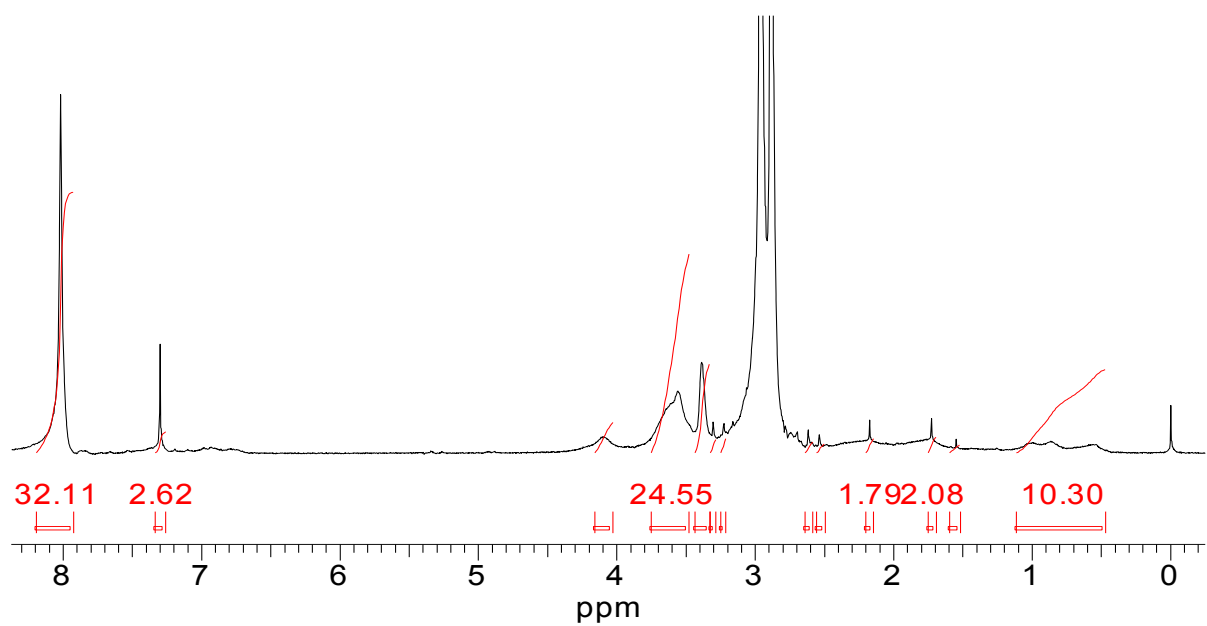
F2. ábra: A 2-es kopolimer reakcióelegyből vett minta ^1H -NMR spektruma



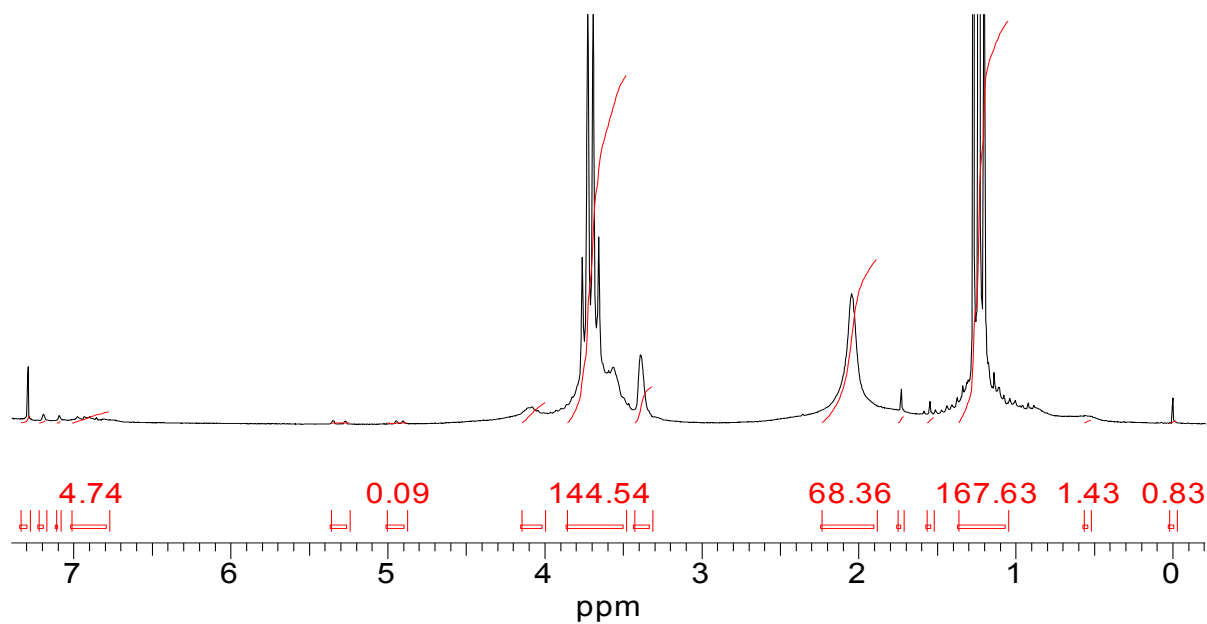
F3. ábra: A 3-as kopolimer reakcióelegyből vett minta ^1H -NMR spektruma



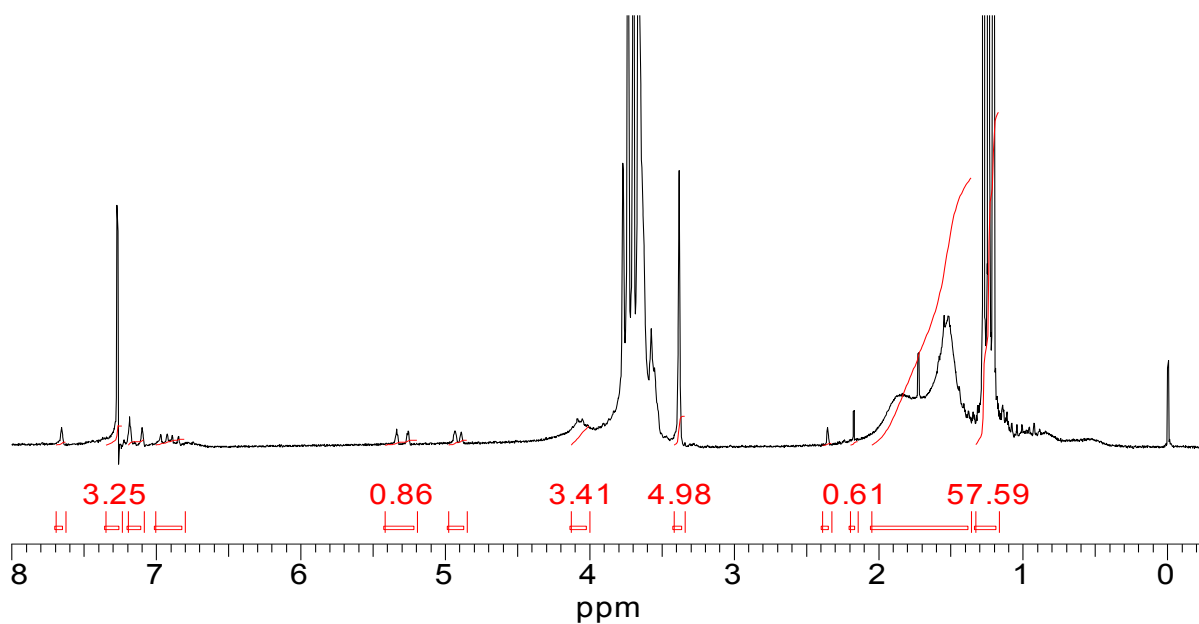
F4. ábra: A 4-es polimer reakcióelegy ^1H -NMR spektruma



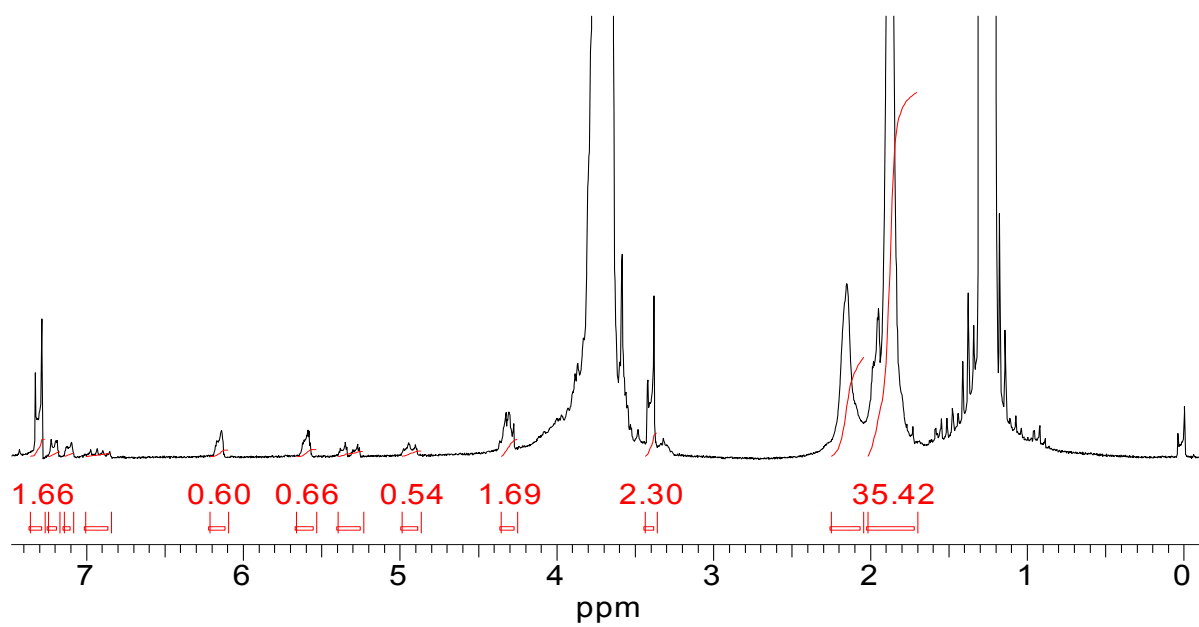
F5. ábra: Az 5-ös polimer reakcióelegy ^1H -NMR spektruma



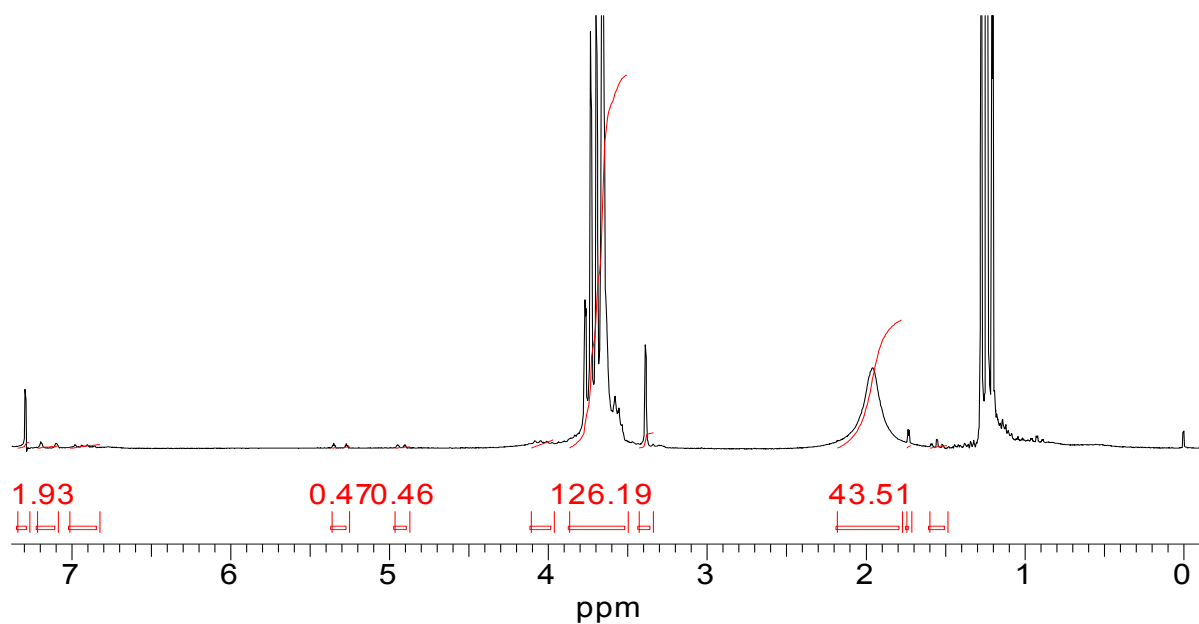
F6. ábra: A 6-os polimer reakcióelegy ^1H -NMR spektrumd.



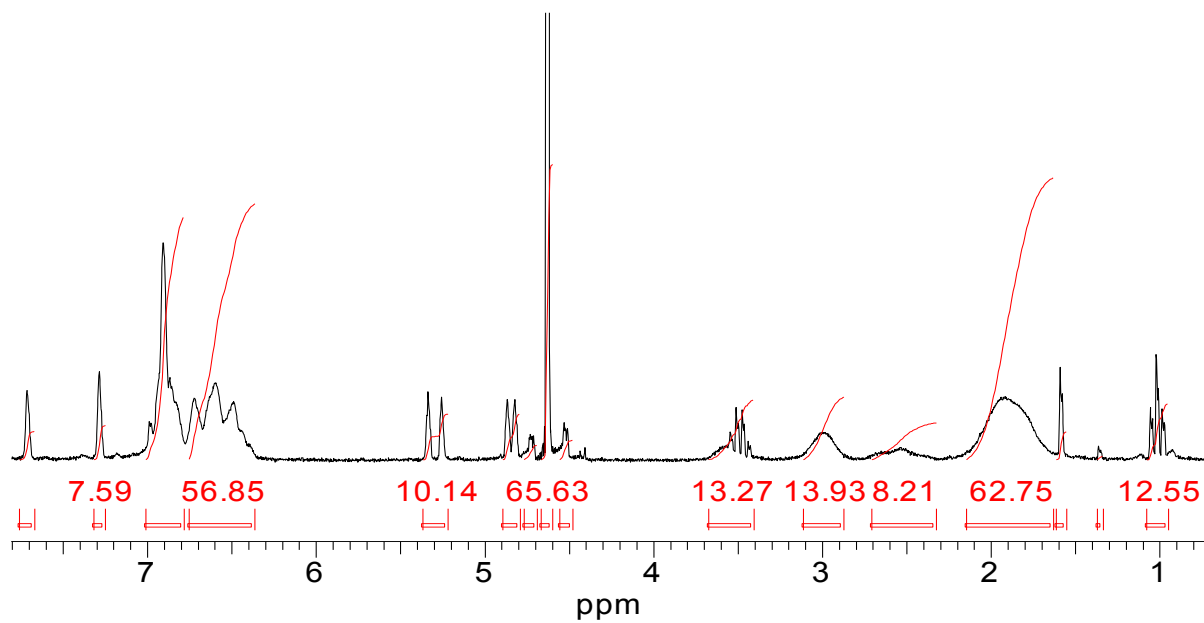
F7. ábra: A 7-es polimer reakcióelegy ^1H -NMR spektruma



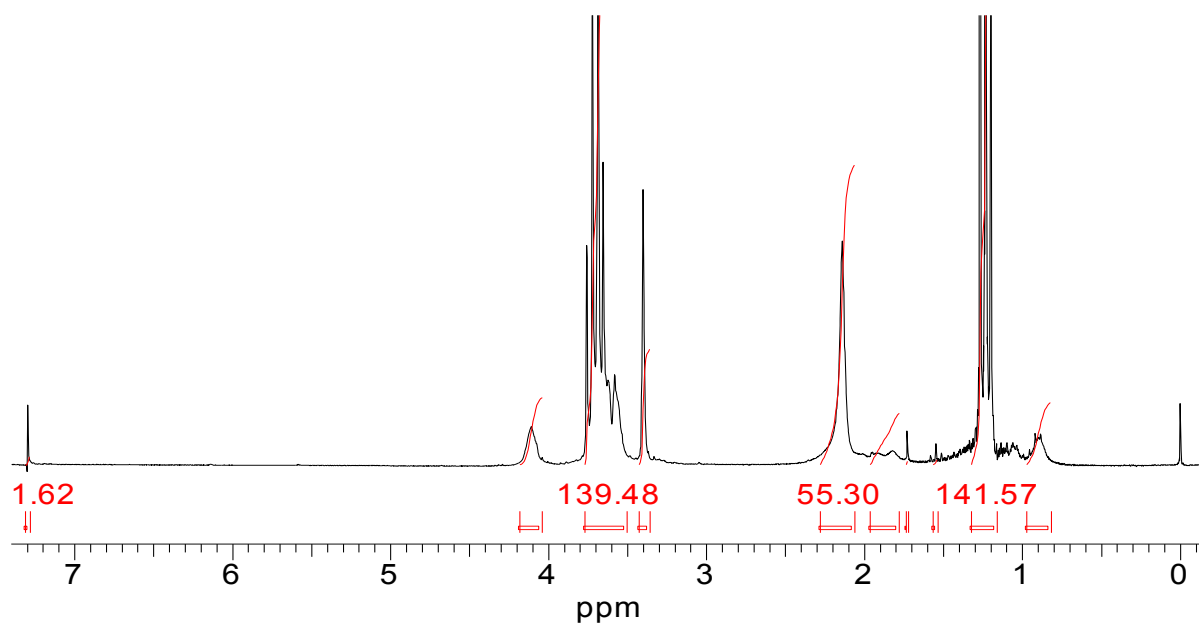
F8. ábra: A 8-as polimer reakcióelegy ^1H -NMR spektruma



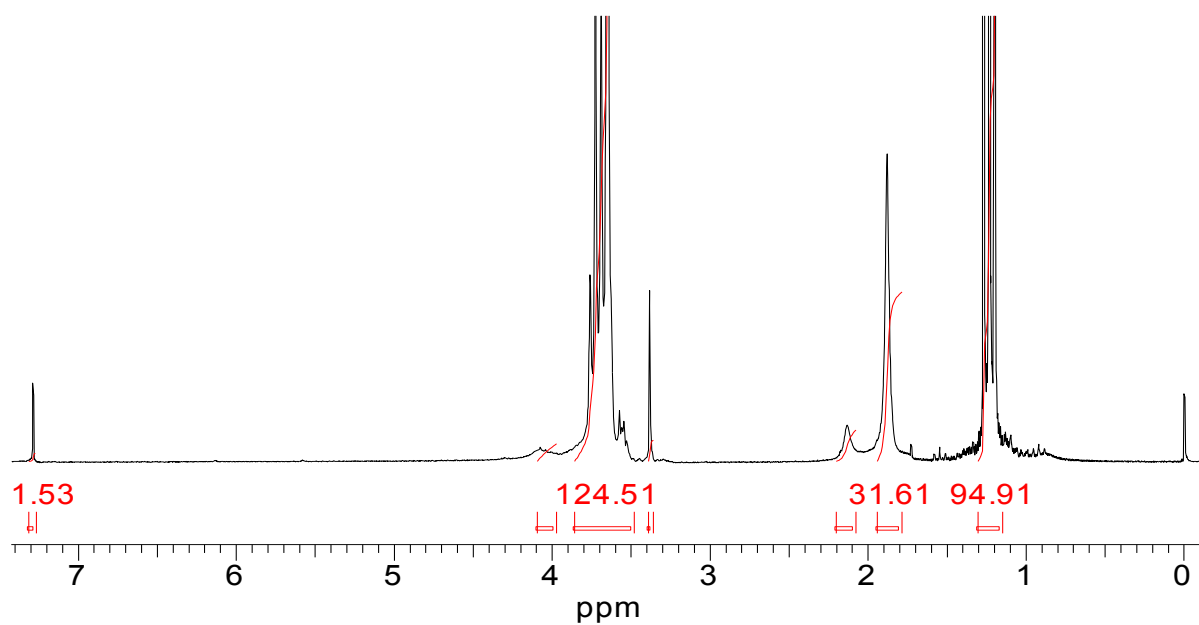
F9. ábra: A 9-es polimer reakcióelegy $^1\text{H-NMR}$ spektruma



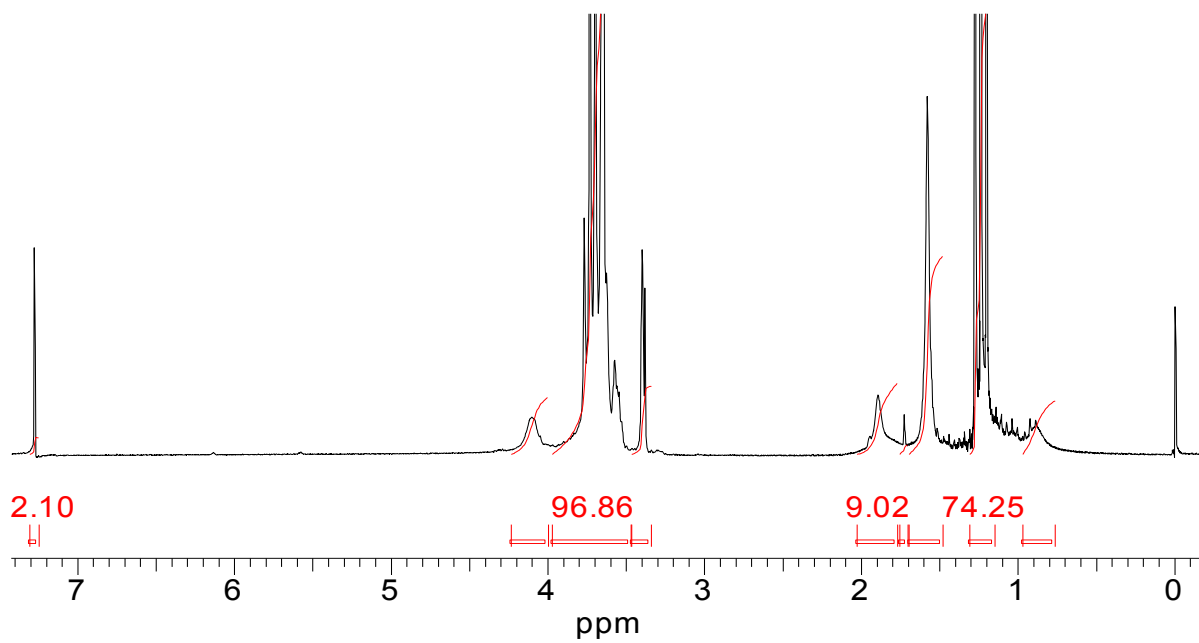
F10. ábra: A 10-es polimerreakcióelegy $^1\text{H-NMR}$ spektruma



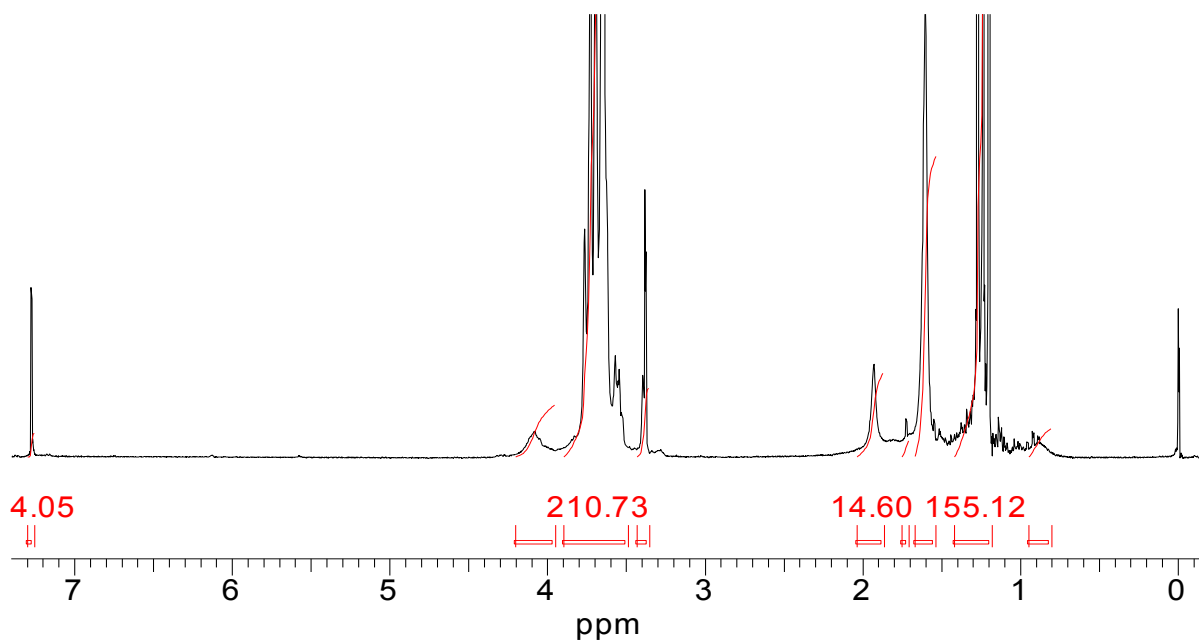
F11. ábra: A 11-es polimer reakcióelegy $^1\text{H-NMR}$ spektruma



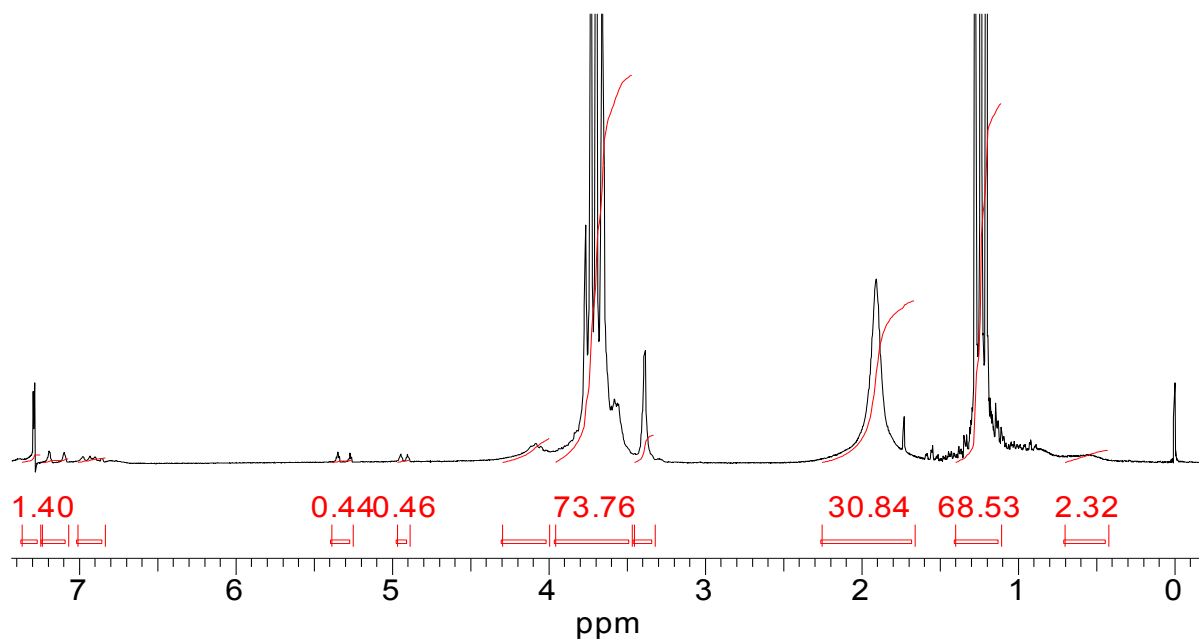
F12. ábra: A 12-es polimer reakcióelegy $^1\text{H-NMR}$ spektruma



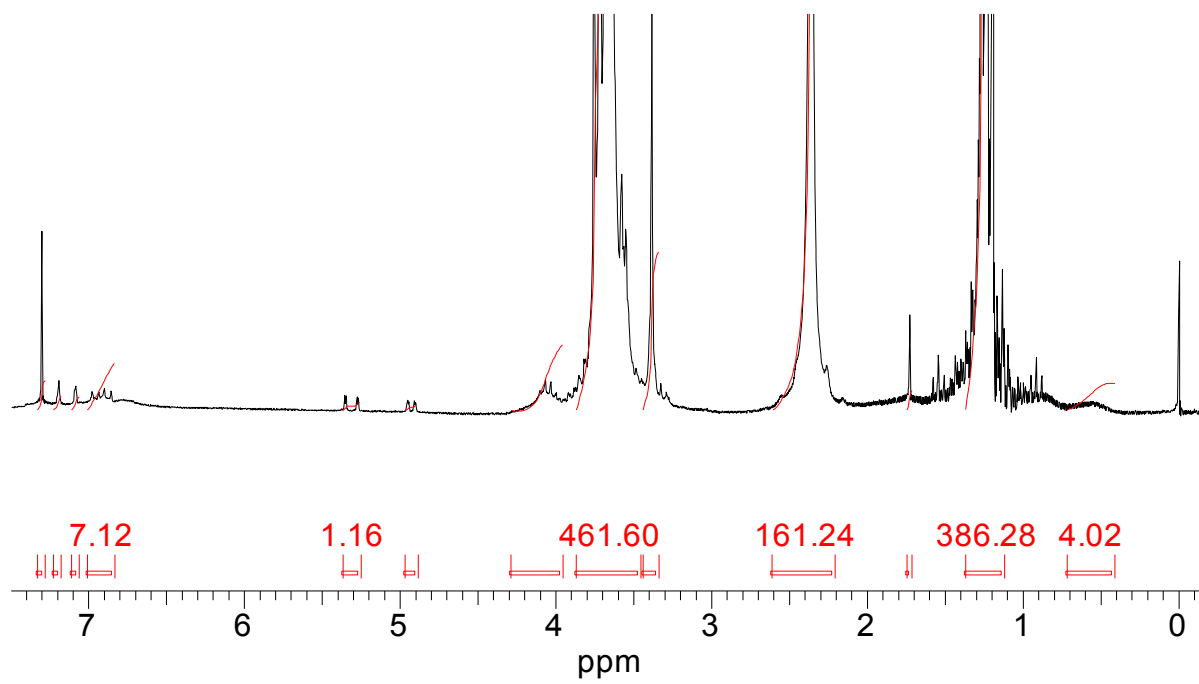
F16. ábra: A 13-as polimer reakcióelegy ^1H -NMR spektruma



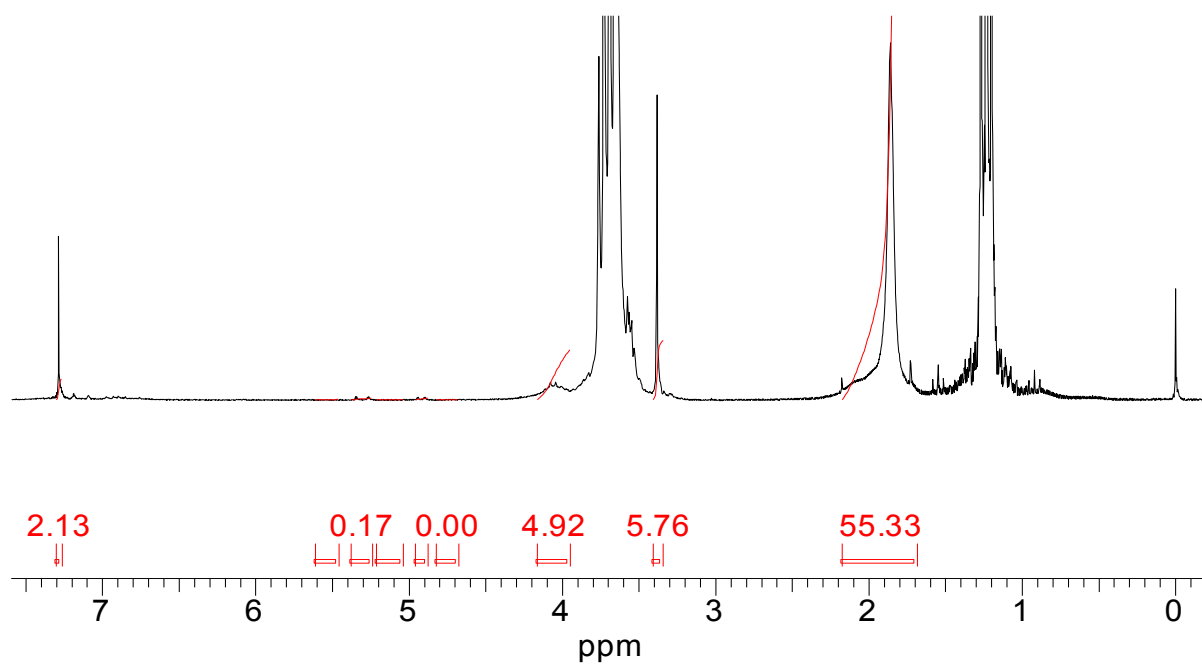
F17. ábra: A 14-es polimer reakcióelegy ^1H -NMR spektruma



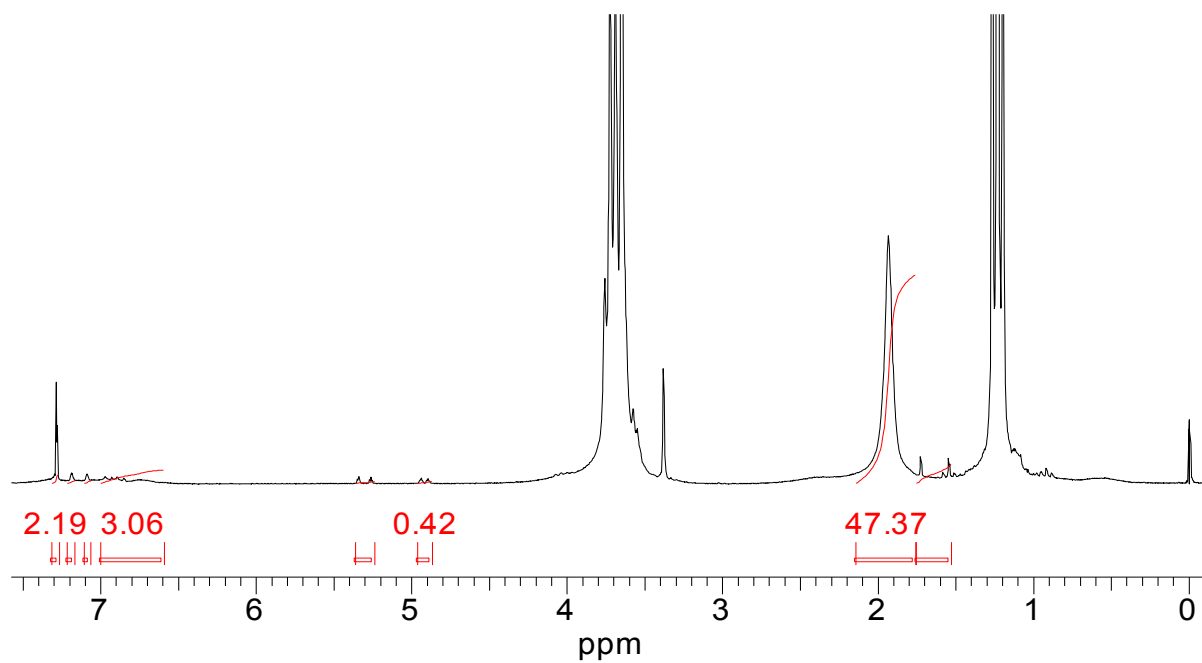
F18. ábra: A 15-ös polimer reakcióelegy ^1H -NMR spektruma



F19. ábra: A 16-os polimer reakcióelegy ^1H -NMR spektruma



F20. ábra: A 17-es polimer reakcióelegy ¹H-NMR spektruma



F21. ábra: A 18-as polimer reakcióelegy ¹H-NMR spektruma

