

4-akriol-morfolin és N-izopropil-akrilamid blokk kopolimerenek előállítása és karakterizálása

Synthesis and characterization of 4-acryloylmorpholine and N-isopropylacrylamide block copolymers

NAGY Tibor¹, KUKI Ákos¹, RÓTH Gergő^{1,2}, KALDYBEK KYZY Zuura¹, ZATALINI BALQIS Alifya¹, NYUL Dávid³, ZSUGA Miklós¹, KÉKI Sándor¹

¹Alkalmazott Kémiai Tanszék, Természettudományi és Technológiai kar, Debreceni Egyetem, Egyetem tér 1, H-4032 Debrecen, Magyarország, +36 52 512 900/22454

²Kémiai Doktori Iskola, Debreceni Egyetem, Egyetem tér 1, H-4032 Debrecen, Magyarország, +36 52 512 900/22454

³Fizikai Kémiai Tanszék, Természettudományi és Technológiai kar, Debreceni Egyetem, Egyetem tér 1, H-4032 Debrecen, Magyarország, +36 52 512 900/22454

ABSTRACT

The copolymerization of acrylamide derivatives plays an important role in the developing smart functional materials. To understand the structure-property relation detailed characterization is crucial even in the case of controlled polymerization processes. However, most of the techniques provide only the average polymer quantities. While in the case of mass spectrometry the spectra contain thousands of peaks making the evaluation problematic. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization (RAFT) was applied to synthesize poly(N-acryloylmorpholine)-block-poly(N-isopropylacrylamide) diblock copolymers with different molecular weight (up to 3800 g/mol) and different monomer compositions. These copolymers were measured by MALDI-TOF MS. The recently developed Mass-remainder Analysis (MARA) was applied to explore the complex spectra of these block copolymers, identify all the possible overlaps and visualize the spectra. A homemade software was used for the identification of copolymer quantities. Additional ¹H-NMR experiments were carried out to validate our MS-MARA-based method, and excellent agreement was found between the two methods.

Keywords: Mass-remainder Analysis (MARA), polyacrylamides, MALDI-TOF, copolymers

KIVONAT

Az akrilamid származékokból előállított kopolimernek kiemelkedő szerepet játszanak az intelligens funkcionális anyagok fejlesztésében. Ahhoz, hogy megértsük ezek viselkedését elengedhetetlen a szerkezet-tulajdonság közötti összefüggések feltérképezése, még a kontrollált polimerizációs eljárások alkalmazása során is. A legtöbb módszer azonban csak átlagos információkat szolgáltat. A tömegspektrometriás módszerek lehetővé teszik a kopolimer komponensek külön-külön történő detektálását, de a megjelenő több ezer csúcs komoly kihívást jelent az analízis során. Reverzibilis addíciós/fragmentációs láncátadásos polimerizációs eljárással előállítottunk különböző molekulatömegű és összetételű poli(N-akriolmorfolin)-blokk-poli((N-izopropilakrilamid) kopolimereket. MALDI-TOF MS módszerrel felvettük ezeknek a kopolimereknek a tömegspektrumait, melyek értékelésére a Tömegmaradék Analízist (MARA) alkalmaztuk. Meghatároztuk a spektrumon található lehetséges átfedéseket a csúcsok között és sikeresen alkalmaztuk a MARA módszert a spektrumok vizualizálására. A kopolimer jellemzőket saját program segítségével számítottuk ki. A kapott eredmények validálásához további ¹H-NMR méréseket végeztünk, a két módszerrel kapott eredmények között kiváló egyezést kaptunk.

Kulcsszavak: Tömegmaradék Analízis (MARA), poliakrilamidok, MALDI-TOF, kopolimer

Köszönetnyilvánítás: Köszönjük a következő pályázatoknak a munka során nyújtott anyagi segítséget: NKFI FK-132385, valamint a GINOP-2.3.2-15-2016-00021 pályázatnak, amelyek az Európai Unió támogatásával és az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósultak meg. Továbbá munkánkat az MTA Bolyai János Kutatói Ösztöndíj BO/00212/20/7 is támogatta (Nagy Tibor), a munka az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-22-05-DE-426 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült (Nagy Tibor). Emellett a projekt TKP2020-NKA-04 számú projekt a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a 2020-4.1.1-TKP2020 pályázati program finanszírozásában valósult meg.