

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Дончак Володимир Андрійович

УДК 554.47.051.7+54-126+66.095.261.2

ДИСЕРТАЦІЯ
СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ АМФІФІЛЬНИХ
ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ

спеціальність 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук
Галузь знань 10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Дончак В.А

Науковий консультант

Воронов Станіслав Андрійович,
доктор хімічних наук, професор

Ідентичність всіх примірників дисертації
засвідчую:

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради Д 35.052.01

_____ /О.Г. Будішевська/

Львів - 2017 р.

АНОТАЦІЯ

Дончак В.А. Синтез, властивості та застосування амфіфільних олігомерів на основі піромелітової кислоти. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – “Хімія високомолекулярних сполук” (102 – Хімія). - Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2017.

Дисертацію присвячено розробці стратегії синтезу та одержанню нових амфіфільних олігомерів з функційними групами різної природи – похідних піромелітової кислоти. Вони дають змогу локалізувати реакційно здатні групи на межі розділу фаз у різноманітних гетерофазних системах: емульсіяx, дисперсіяx, наповнених полімерах тощо. Це відкриває нові можливості для реалізації хімічних реакцій на межі розділу фаз у гетерогенних системах та формування міжфазних полімерних шарів з певною структурою та властивостями, що особливо важливо при створенні високотехнологічних нанокомпозитів, «розумних» полімерних систем, засобів доставки лікарських засобів, діагностики захворювань тощо.

У першому розділі представлено короткий огляд літератури з методів одержання піромелітової кислоти, та її використання в полімерній хімії.

У другому розділі наводиться характеристика вихідних речовин, методики синтезу та методи дослідження одержаних олігомерів.

Третій розділ присвячений розробці наукових і практичних основ синтезу нових амфіфільних олігомерів на основі піромелітової кислоти з гідрофільними фрагментами поліетиленгліколів та ліпофільними – вищих аліфатичних спиртів або холестеролу. Синтез здійснюється через ацилювання піромелітовим діангідридом гідроксилівмісних нуклеофілів гідрофільної та ліпофільної природи. При цьому один із нуклеофілів є монометилітовим етером поліетиленгліколю і має гідрофільну

природу, а другий – аліфатичним спиртом нормальної будови або холестеролом і має ліпофільні властивості. Гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ) одержаних олігомерів можна регулювати довжиною оксиетиленового ланцюга поліетиленгліколя та природою ліпофільного фрагменту. Їх структуру підтверджено функційним аналізом, ІЧ, ПМР-спектроскопією та мас-спектрометрією.

Одержані нові “gemini” сурфактанти на основі піромелітової кислоти та холестеролу. Синтез складається з двох стадій. На першій в результаті взаємодії піромелітового діангідриду з поліетиленгліколем у мольному співвідношенні 2:1 утворюється діестер з двома ангідридними групами. На другій стадії проводять його взаємодію з надлишком холестеролу через ацилювання ангідридними групами гідроксильної групи молекули холестеролу.

У четвертому розділі описані методи синтезу нових поверхнево-активних олігомерів на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти та поліетиленгліколів, з пероксидними функційними групами різної природи. В залежності від природи пероксидних груп, олігомери здатні утворювати вільні радикали в температурному інтервалі від 80 до 150 °С, а довжина гідрофільного оксиетиленового ланцюга визначає розчинність у воді, органічних розчинниках, ГЛБ, поверхнево-активні та солюбілізуючі властивості олігомерів. Крім пероксидних, такі олігомери містять карбоксильні або хлорангідридні функційні групи. Розроблені методи синтезу амінопероксидів, що містять гідроксильні групи, завдяки чому можуть застосовуватися для введення амінопероксидних фрагментів в різні речовини. Їх одержували методом конденсації моноетаноламіну з *трет*-бутилпероксиметанолом. На їх основі створені нові олігопероксиди з амінопероксидними фрагментами.

П'ятий розділ присвячено розробці методів одержання нових поверхнево-активних олігопероксидів типу “gemini” з пероксидними групами різної природи та карбоксильними групами на основі піромелітового діангідриду та поліетиленгліколів. Вони розчиняються у воді, причому їх розчинність у значній

мірі залежить від рН. Це робить їх привабливими для використання у різноманітних гетерогенних системах на водній основі.

Розроблено метод одержання пероксиестеру з реакційноздатною ангідридною групою. Для цього досліджено кінетичні закономірності реакції піромелітового діангідриду з *трет*-бутилгідропероксидом. Встановлено, що ця реакція має загальний третій порядок (другий за піромелітовим діангідридом і перший за *трет*-бутилгідропероксидом), що кінетично відрізняє її від реакцій ацилювання спиртів циклічними ангітридами. На основі кінетичних досліджень створена математична модель процесу та визначені умови, що сприяють максимальному виходу пероксиестеру з ангідридною групою, який може бути використаний для введення пероксидних фрагментів в різні сполуки.

У шостому розділі досліджено колоїдно-хімічні властивості синтезованих олігомерів. Визначено, що значення ККМ поверхнево-активних діестерів піромелітової кислоти, одержані з ізотерм поверхневого натягу, корелюють з величиною ГЛБ причому найбільш суттєвий вплив на ККМ у водному середовищі спричиняє довжина лише ліпофільного замісника. Знайдені величини ККМ виявились суттєво вищими за ті, що визначені за методом флуоресцентної мітки. Очевидно, що початок солубілізації флуоресцентного зонду відповідає концентрації олігомеру, при якій починається утворення «унімерних міцел», що формують у водному середовищі ліпофільну псевдофазу, здатну солубілізувати «флуоресцентну мітку», а ізотерма поверхневого натягу, дозволяє визначити концентрацію олігомеру, при якій закінчується формування насиченого адсорбційного шару на межі поділу фаз і починається утворення міцелярних агрегатів у розчині. Присутність двох карбоксильних груп у фрагменті піромелітової кислоти дозволяє додатково регулювати їх поверхневу активність величиною рН водного середовища. При концентраціях у воді, нижчих за ККМ (визначених за допомогою флуоресцентного зонду) олігомери утворюють дисперсну фазу з розміром частинок у межах 2-10 нм. При досягненні ККМ починається утворення міцел з досить вузьким розподілом за розмірами і з середнім діаметром 40-100 нм., в залежності від

природи олігомеру. При зростанні концентрації геометричні розміри міцел поступово збільшуються до 60-250 нм.

Встановлено, що як міцели, так і міцелярні агрегати мають негативний ζ -потенціал в межах $-10 \div -60$ мВ, що зумовлено присутністю іонізованих карбоксильних груп на їх поверхні. Наявність негативних ζ -потенціалів є важливим фактором при використанні олігомерів як нанорозмірних засобів доставки лікарських препаратів, забезпечуючи як адгезію до шлунково-кишкового слизу, так і взаємодію з поверхнею клітин. Це сприяє біоадгезії між наноносієм і епітеліальними клітинами кишківника.

Утворювані міцелярні структури здатні солюбілізувати такі ліпофільні речовини, як водонерозчинні барвники, ефірні олії, риб'ячий жир, холестерол. Солюбілізуючи водонерозчинний протираковий препарат куркумін, вони не тільки забезпечують його стабільність протягом тривалого часу, але і вивільнення куркуміну в 1-октанол, який імітує шар фосфоліпідів клітинної мембрани. Це дає підставу розглядати одержані олігомери як перспективні матеріали для конструювання нанорозмірних засобів доставки лікарських препаратів у організм.

Показано, що синтезовані олігопероксиди також є типовими амфифільними речовинами. Вони можуть слугувати ефективними емульгаторами полістиренових емульсій і дають можливість одержувати монодисперсні латекси, частинки яких містять на поверхні залишкові реакційноздатні пероксидні групи. Це дозволяє використовувати їх для одержання більш складних дисперсних систем, зокрема латексів типу ядро-оболонка.

Встановлено, що термічна стійкість олігопероксидів така сама, як і низькомолекулярних пероксидів відповідної природи.

Сьомий розділ присвячений розробці методу одержання нового поліфункційного олігомеру з пероксидними, карбоксильними та епоксидними функційними групами, який може виступати активним компонентом епокси-олігоестеракрилатних сумішей. Розроблено новий метод одержання

самоорганізованих реакційноздатних субмікронних частинок на основі хітозану та пероксидного олігомеру через інтерполімерну шонну взаємодію між протилежно зарядженими макроланцюгами хітозану та олігомеру. Розмір частинок залежить від рН середовища та співвідношення хітозан : олігомер. Одержані частинки проявляють рН-чутливі властивості і здатні змінювати розміри або розчинність у відповідь на зміну рН середовища. Наявність пероксидних груп у складі частинок дає можливість формувати в них ковалентно зшиті тривимірні сітки. Такі зшиті частинки втрачають здатність розчинятись. Як вихідні так і ковалентно зшиті частинки можуть бути використані для створення полімерних транспортних систем доставки лікарських препаратів.

У восьмому розділі показана можливість модифікації крохмалю олігопероксидами з хлорангідридними групами. В процесі модифікації пероксидні групи зберігаються і надалі можуть використовуватись як центри радикалоутворення. Це дозволяє прищеплювати до крохмалю полімери методом полімеризації «від поверхні». Такі крохмалі з прищепленим до поверхні шаром полімеру є перспективними наповнювачами для створення композитів на основі промислових синтетичних полімерів.

Розроблено метод модифікації волокон регенованої целюлози пероксидними олігомерами з карбоксильними групами. Такі пероксидовані волокна представляють інтерес для одержання композитів на основі поліолефінів, зокрема, поліпропілену завдяки тому, що наявність пероксидних груп на їх поверхні сприяє утворенню міцних міжфазних зв'язків через прищеплення полімерної матриці до поверхні волокна.

Композити з середнім ступенем наповнення (20%), модифікованими целюлозними волокнами, краще переробляються, показують кращі механічні та поверхневі властивості в порівнянні з немодифікованими целюлозними волокнами.

Олігопероксиди типу “gemini” можуть бути використані для модифікації поверхні NH_2 -функціоналізованих карбонових нанотрубок. Модифіковані нанотрубки легко диспергуються в полімерній матриці і дозволяють покращити

механічні властивості нанокомпозитів на основі полібутилентерефталат-політетраметиленоксида в порівнянні з немодифікованими нанотрубками. Крім того, така модифікація практично не знижує термічну стійкість одержаних нанокомпозитів.

Показано, що синтезовані олігопероксида здатні взаємодіяти з поверхнею поліетилентерефталату, формуючи на ній прищеплений наношар. В результаті на поверхні створюється певна концентрація пероксидних груп, здатних при нагріванні генерувати вільні радикали. Це дозволяє прищеплювати наступні полімерні шари, зокрема полісахаридні за рахунок розпаду пероксидних груп і проходження реакції передачі ланцюга на полісахарид. Поверхні з ковалентно-прищепленими полісахаридними наношарами є важливим інструментом для біохімічних досліджень. Так декстранові наношари зумовлюють специфічну та неспецифічну адсорбцію певних типів білків і можуть бути використані в клінічній діагностиці, для сепарації білків тощо. Досліджено зміну значень вільної поверхневої енергії та її складових в процесах модифікації поліетилентерефталату олігопероксидами та декстраном.

Ключові слова: піромелітова кислота, піромелітовий діангідрид, пероксид, поліетиленгліколь, амфіфільний олігомер, gemini сурфактанти, солюбілізація, хітозан, холестерол, куркумін, модифікація поверхні.

SUMMARY

Donchak V.A. Synthesis, properties and application of amphiphilic oligomers based on the pyromellitic acid. - Qualifying scientific work under the authority of manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Chemical Sciences in specialty 02.00.06 - Chemistry of High-Molecular Compounds (102 - Chemistry). - Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2017.

The dissertation is devoted to the development of a strategy for the synthesis and production of new amphiphilic oligomers – the derivatives of pyromellitic acid with functional groups of different nature. They are able to localize the reactive groups at phase boundary in various heterophase systems: emulsions, dispersions, filled polymers, etc. This opens up new opportunities for the implementation of chemical reactions at the phase boundary in heterogeneous systems and the formation of interphase polymer layers of a specific structure and properties, which are especially important for creation of high-tech nanocomposites, "smart" polymers, drug delivery systems, diagnostics of diseases, etc.

The first chapter provides a brief overview of the literature on the methods of obtaining pyromellitic acid, and its use in polymer chemistry.

The second section describes the characteristics of the starting materials, the methods of synthesis and investigation of the oligomers obtained.

The third section is devoted to the development of scientific and practical bases for the synthesis of new amphiphilic oligomers on the basis of pyromellitic acid and polyethylene glycols, with lipophilic fragments of higher aliphatic alcohols as well as cholesterol. Synthesis is carried out through acylation by pyromellitic dianhydride of hydroxyl-containing nucleophiles of hydrophilic and lipophilic nature. In this case, one of the nucleophiles is a monomethyl ether of polyethylene glycol and has a hydrophilic nature, and the other one – an aliphatic alcohol of normal structure or cholesterol and has lipophilic properties. The hydrophilic-lipophilic balance of the resulting oligomers can be controlled by the length of the polyethylene glycol oxyethylene chain and the nature of the lipophilic moiety. The resulting oligomers are pyromelic acid diesters. Their structure is confirmed by functional analysis, IR, PMR spectroscopy and mass spectrometry.

New gemini surfactants based on pyromellitic acid and cholesterol have been synthesized. Synthesis consists of two stages. On the first stage, as a result of the interaction of pyromellitic dianhydride with the polyethylene glycol in the molar ratio of 1: 2, a diester with two anhydride groups is formed. At the second stage, its interaction

with excess of cholesterol is carried out through acylation by anhydride groups the hydroxyl group of the cholesterol molecule.

In the fourth section the methods for the synthesis of new surface-active oligomers with peroxide functional groups of different types based on pyromellitic tetra acyl chloride and polyethylene glycols have been described. Depending on the nature of the peroxide groups, oligomers are capable of forming free radicals at a temperature range of 80 to 150 °C, while the length of the hydrophilic oxyethylene chain determines solubility in water, organic solvents, as well as hydrophilic-hydrophobic balance, surface-active and solubilizing properties of oligomers. In addition to peroxide, such oligomers contain carboxylic or acyl chloride functional groups. Methods of synthesis of amino peroxides containing hydroxyl groups have been developed. Such aminoperoxides can be used for the introduction of amino peroxide fragments into various substances. They were prepared by the condensation of monoethanolamine with *tert*-butylperoxymethanol. On their basis new oligoperoxids with amino-peroxide fragments have been created.

The fifth section is devoted to the development of methods for obtaining new surface-active oligoperoxids of "gemini" type with peroxide groups of different nature and carboxyl groups based on pyromellitic dianhydride and polyethylene glycols. They are soluble in water, and their solubility depends on pH value. This makes them attractive for use in a variety of heterogeneous water-based systems.

A method of obtaining a peroxyester with a reactive anhydride group is developed. For this purpose, the kinetic regularities of the reaction of pyromellitic dianhydride with *tert*-butylhydroperoxide have been investigated. It has been established that this reaction has a general third order (the second one for pyromellitic dianhydride and the first for *tert*-butylhydroperoxide), which kinetically distinguishes it from acylation reactions of alcohols by cyclic anhydrides. A mathematical model of the process was created on the basis of kinetic studies and the conditions to promote the maximum yield of the peroxyester with anhydride group are determined. Such peroxyester can be used for introduction of peroxide fragments into various compounds.

In the sixth chapter, the colloidal and chemical properties of synthesized oligomers were investigated. It was determined that the amphiphilic diesters show CCM values obtained from the surface tension isotherm, which correlate with the values of HLB. The most significant influence on the value of CCM in the aqueous medium results in the length of the lipophilic substituent only. These values of CCM were significantly higher than those determined by the fluorescence probe method. It is obvious that the beginning of the solubilization of the fluorescent probe corresponds to the concentration of the oligomer, at which the formation of "unimeric micelles" starts. These micelles form lipophilic pseudophase that is capable of solubilizing a "fluorescent probe". Isotherm of the surface tension, allows determining the concentration of the oligomer, at which the formation of saturated adsorption layer at the interface is finished and the formation of micellar aggregates in solution starts. The surface activity of diesters depends on the pH values due to presence of two carboxyl groups in the pyromellitic acid fragment. At concentrations in water lower than CCM (determined by a fluorescent probe), the oligomers form a dispersed phase with a particle size of 2-10 nm. Upon reaching the CCM, the formation of micelles with a rather narrow distribution in sizes and with an average diameter of 40-100 nm, begins. With increasing concentrations, the geometric dimensions of the micelle are gradually increased to 60-250 nm.

It has been established that both micelles and micellar aggregates have a negative ζ -potential in the range $-10 \div -60$ mV due to the presence of ionized carboxyl groups on their surface. The presence of negative ζ -potentials is a very important factor when using oligomers as nano-sized drugs carriers, providing both adhesion to the gastrointestinal mucus and interaction with cell surface, thereby promoting bioadhesion between the nanocarrier and the epithelial cells of the intestine.

The formed micellar structures are capable of solubilizing such lipophilic substances as water-insoluble dyes, essential oils, fish oil, cholesterol. Solubilizing the water-insoluble anticancer drug curcumin, they not only provide its stability for a long time, but also release curcumin into 1-octanol, which can be used as a model of the layer

of phospholipids in the cell membrane. These facts consider oligomers to be an appropriate materials for constructing nanosized target drug delivery systems.

Synthetic oligoperoxids are also shown to be typical amphiphilic substances. They can serve as effective emulsifiers of polystyrene emulsions and make it possible to obtain mono-dispersed latexes, whose particles contain residual reactive peroxide groups on the surface. This allows them to be used to obtain more complex disperse systems, in particular latexes of core-shell structure.

It was established that the thermal stability of oligoperoxides is the same as that of low molecular weight peroxides of the corresponding type.

The seventh section is devoted to the development of a method for the synthesis of a new polyfunctional oligomer with peroxide, carboxylic and epoxy functional groups, which can used as an active component of epoxy-oligoesteracrylic mixtures. A new method for the preparation of self-organized reactive submicron particles consisting of chitosan and peroxide oligomer has been developed. It is based on interpolymer electrostatic interaction between oppositely charged chitosan and oligomer molecules. The size of the particles depends on the pH of the medium and the ratio of chitosan and oligomer. The resulting particles exhibit pH-sensitive properties and are able to change the size or solubility in response to changes of pH. The presence of peroxide groups in the particles makes it possible to form covalently crosslinked network and [lose](#) the ability to dissolve. Both uncured and covalently crosslinked particles can be used to create polymeric drug transport systems.

The eighth section shows the possibility of modifying starch by peroxide oligomers with acyl chloride groups. In the process of modification, peroxide groups are saved and can be used as radical-formating

centers for grafting [polymer chains](#). Such starches with attached to the surface polymer layer can be used as an effective fillers for creation of polymere composites.

The method of modification of regenerated cellulose fibers by peroxide oligomers with carboxyl groups is developed. Such peroxidated fibers are of interest for the production of composites based on polyolefins, in particular polypropylene. Due to

presence of peroxide groups on their surfaces modified fibers are able to form a strong interphase bonds in these composites by grafting the polymer matrix to the fiber surface.

Composites with 20%, modified cellulose fibers, are better processed, show better mechanical and surface properties in comparison with unmodified cellulose fibers.

Gemini oligoperoxides can be used to modify the surface of NH_2 -functionalized carbon nanotubes. Modified nanotubes are easily dispersed in the polymer matrix and allow to improve the mechanical properties of nanocomposites based on polybutylene terephthalate - polytetra methylene oxide compared to unmodified nanotubes. In addition, such a modification practically does not reduce the thermal stability of the nanocomposites obtained.

It is shown that synthesized oligoperoxids can be attached onto polyethylene terephthalate surface to form bonded nanolayers. As a result, a certain concentration of peroxide groups, capable of generating free radicals during heating, is located on the surface. The following polymeric layers, in particular polysaccharide, could be attached due to decomposition of peroxide groups and reaction of radical chain transfer to polysaccharide. Surfaces with covalently attached polysaccharide nanolayer are an important implement for biochemical studies. So dextran nanolayers cause specific or non-specific adsorption of certain types of proteins and can be used in clinical diagnostics, for protein separation, etc. The variation of free surface energy values as well as its components in the process of modification of polyethylene terephthalate with oligoperoxides and dextran has been studied.

Key words: pyromellitic acid, pyromellitic dianhydride, peroxide, polyethylene glycol, amphiphilic oligomer, gemini surfactants, solubilization, chitosan, cholesterol, curcumin, surface modification.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

Публікації, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Tarnavchuk I., Voronov A., **Donchak V.** et al. Synthesis and self-assembly of amphiphilic oligoesters on the base of pyromellitic acid. *Chemistry & Chemical Technology*. 2016. Vol. 10, No 2, P. 159-172.
2. Demchuk Z., Savka M., Voronov A., Budishevskaya O., **Donchak V.**, Voronov S. Amphiphilic polymers containing cholesterol for drug delivery systems. *Chemistry & Chemical Technology*. 2016. Vol. 10, No 4. P. 561-570.
3. Popadyuk N., Zholobko O., **Donchak V.** et al. Ionically and covalently crosslinked hydrogel particles based on chitosan and poly(ethylene glycol). *Chemistry & Chemical Technology*. 2014. Vol. 8, No 2. P. 171–176.
4. Stetsyshyn Y., **Donchak V.**, Harhay K., Voronov S., Raczkowska J., Budkowski A. Modification of poly(ethylene terephthalate) surface with attached dextran macromolecules. *Polym. Int.* 2009. V. 58. P. 1034-1040.
5. Bratychak M., **Donchak V.**, Brzozowski Z. Epoxide oligomer, modified by N-Di-(*tert*-butylperoxymethyl)-monoethanolamine. *Macromolecular Reports*. 1995. Vol. 32, Suppl. 30. P. 291-300.
6. Каданцева А., Януль Ю., Грицкова И., Федорова В., **Дончак В.** и др. Стерическая стабилизация частиц полимерных суспензий поверхностно-активными олигомерными пероксиэфирами. *Коллоидный журнал*. 1999. Т. 61. № 1. С. 67-71.
7. Bratychak M., Brostow W., **Donchak V.** Functional peroxides and peroxy oligoesters on the basis of pyromellitic dianhydride. *J. Mater. Res. Innovat.* 2002. Vol. 5, Iss. 6. P. 250-256.
8. **Дончак В.А.**, Воронов С.А., Юрьев Р.С. Новый метод синтеза *tert*-бутилпероксиэфиров карбоновых кислот. *Ж. орг. химии*. 2006. Т. 42, вып. 4. С. 505-508.

9. Stetsyshyn Y., **Donchak V.**, Harhay K., Voronov S. Main regularities of polyethyleneterephthalate surface modification by oligoperoxides. *Chemistry & Chemical Technology*. 2008. Vol. 2, No 3. P. 185-189.
10. Bashta B., **Donchak V.**, Plonska-Brzezinska M. et al. Investigation of functional carboxy-containing oligomers by IR and NMR spectroscopy. *Chemistry & Chemical Technology*. 2016. Vol. 10, No 2. P. 125-134.
11. Bratychak Mic., **Donchak V.**, Astakhova O. et al. Synthesis of nitrogen-containing peroxy oligomers based on epoxy resins. *Oxidation Communications*. 2014. Vol. 37, No 1. P. 321-333.
12. Братичак М. М., Башта Б. Б., **Дончак В. А.**, Астахова О. Т. Карбоксиловмісний пероксидний олігомер з епоксидними групами. *Український хімічний журнал*. 2012. Т. 78. № 7/8. С. 67-72.
13. Соломко Н. Ю., Жолобко О. Ю., **Дончак В. А.**, Гаргай Х. І., Будішевська О. Г., Воронов С. А. рН-Чутливі самоорганізовані реакційноздатні субмікронні частинки на основі хітозану та олігопероксиду. *Вопросы химии и химической технологии*. 2013. № 3. С. 38-42.
14. Братичак М. М., Башта Б. Б., **Дончак В. А.**, Астахова О. Т. Олігомери на основі піромелітового діангідриду та їх застосування в епокси-олігоестерних сумішах. *Український хімічний журнал*. 2014. Т. 80. № 6. С. 117–122.
15. Федорова В. А., **Дончак В. А.**, Тимофеевич Н. Т. и др. Количественное определение перэфирных группировок в монодисперсных полистирольных латексах. *Журн. высокомолекуляр. соед.* 1988. Т. 30 А. № 8. С. 1780-1783.
16. Федорова В. А., **Дончак В. А.**, Пучин В. А., Дячок В. В. Синтез азотсодержащих пероксидных соединений. *Изв. ВУЗов, химия и хим. технол.* 1988. Т. 31. № 11. С. 28-31.
17. Федорова В., **Дончак В.**, Гаргай Х., Нагорная Н. Синтез и поверхностно-активные свойства пероксидных стабилизаторов на основе полиэтиленгликолей. *Вестник Львов. политехн. ин-та*. 1989. № 231. С. 54-55.

18. Федорова В. А., **Дончак В. А.**, Тимофеевич Н. Т., Пучин В. А. Синтез и свойства олигоэфиров с пероксидными группами. *Пласт. массы*. 1990. № 4. С. 15-18.
19. Федорова В., **Дончак В.**, Тимофійович М., Гаргай Х., Нагорна Н. Модифікація латексів пероксидними олігомерами. Вісник Львів. політехн. ін-ту. «Хімія, технологія речовин та їх застосування». 1990. № 241. С. 59-60.
20. **Дончак В.**, Гаргай Х. Олігоефіри з кінцевими карбоксильними та пероксидними групами. Нове в технології лісової та деревообробної промисл. *Збірник наукових праць інституту технологічної кібернетики лісопромислового комплексу*. Львів-Харків. 1993. Т."В". С. 407-409.
21. Федорова В., Дончак В., Тимофійович М., Хряков С. Модифіковані латекси для пластифікації фотографічної желатини. *Український хімічний журнал*. 1995. Т. 61. № 3. С. 70-73.
22. Федорова В., Грицкова И., **Дончак В.** Порівняльна характеристика ініціюючої здатності полімерних пероксидів. Вісник ДУ «Львівська політехніка». «Хімія, технологія речовин та їх застосування». 1998. № 339. С. 71-73.
23. Стецишин Ю. Б., **Дончак В. А.**, Гаргай Х. І., Воронов С. А. Модифікація поверхні поліетилентерефталату декстраном. Вісник Львівського університету. *Серія біологічна*. 2008. Вип. 46. С. 47-53.
24. **Дончак В. А.**, Ріпак Л. М., Кулай А. Р., Долинська Л. В. Синтез олігоестерів з аміно-пероксигрупами. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». «Хімія, технологія речовин та їх застосування». 2000. № 395. С. 133-136.
25. Юр'єв Р. С., **Дончак В. А.**, Воронов С. А., Гаргай Х. І. Модифікація крохмалю олігоестером з хлорангідридними групами. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». «Хімія, технологія речовин та їх застосування». 2002. № 461. С. 168-175.
26. Гаргай Х. І., **Дончак В. А.** Синтез олігоестерів з дитретинними пероксидними групами. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». «Хімія, технологія речовин та їх застосування». 2003. № 488. С. 121-124.

27. Гаргай Х. І., **Дончак В. А.** Особливості кінетичних закономірностей взаємодії *трет*-бутилгідропероксиду з піромелітовим діангідридом. Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. 2005. № 529. С. 76-79.
28. **Дончак В. А.**, Гаргай Х. І. Синтез олігоестерів з термінальними первинно-третинними пероксигрупами. Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. 2006. № 553. С. 86-89.
29. Гаргай Х. І., **Дончак В. А.** Кінетика реакції *трет*-бутилгідропероксиду з піромелітовим діангідридом. Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. 2006. № 553. С. 74-77.
30. Oduola M. K., Tokarev V. S., **Donchak V. A.**, Ripak L. M., Voronov S. A. Synthesis and initiating properties of nitrogen-containing peroxide oligomers. *Вопросы химии и химической технологии*. 2002. № 3. С. 103-108.
31. **Дончак В. А.**, Гаргай Х. І., Стецишин Ю. Б., Воронов С. А. Олігоестери з функціональними діалкілпероксидними групами. *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2013. № 761. С. 349-355.
32. Тарнавчик І. Т., Воронов А. С., **Дончак В. А.**, Будішевська О. Г., Кудіна О. О., Хоменко О. І., Воронов С. А. Нові сурфактанти-близнюки на основі піромелітової кислоти [Електронний ресурс]. *Полімерний журнал*. 2015. Т. 37. № 4. С. 408-415. Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2015_37_4_15.
33. Гаргай Х., **Дончак В.**, Ріпак Л., Воронов С. Сурфактанти на основі піромелітової кислоти. Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. 2016. № 841. С. 9-13.

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Воробьева Н. И., Грицкова И. А., Каданцева А. И., Праведников А. Н., **Дончак В. А.**, Федорова В. А. Синтез и поверхностно-активные свойства олигомерных перэфиров. Тезисы докладов Всесоюзной конф. по ПАВ. Волгодонск. 1984. С. 55-56.
2. Федорова В. А., **Дончак В. А.**, Пучин В. А., Каданцева А. И., Грицкова И. А. Полимеризация стирола в присутствии олигомерных перэфиров. Тезисы докл. Республ. конф. по высокомолекулярным соединениям. Донецк. 1984. С. 159-160.
3. Каданцева А. И., Воробьева Н. И., Януль Ю. Б, Грицкова И. А., Праведников А. Н., Федорова В. А., **Дончак В. А.** Применение олигомерных перэфиров для полимеризации стирола. Тезисы докладов VIII Всесоюзной конф. по химии органич. пероксидов. Ленинград. 1985. С. 127.
4. Федорова В. А., **Дончак В. А.**, Тимофеевич Н. Т., Хряков С. В. Синтез хлорангидридов пиромеллитовой и бензофенон-3,3,4,4-тетракарбоновой кислот. Тез. докл II Всесоюзн. конф. "Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов". Тула. 1987. С. 41-42.
5. **Дончак В. А.**, Федорова В. А., Тимофеевич Н. Т. Метод количественного определения пероксидных фрагментов в латексах. Тез. II Всесоюз. конф.. "Каучуки, эмульсионной полимеризации". Москва, ЦНИИТЭХим. 1988.
6. Януль Ю. Б., Каданцева А. И., Грицкова И. А., Федорова В. А, **Дончак В. А.**, Тимофеевич Н. Т. Новые инициаторы - стабилизаторы эмульсионной и суспензионной полимеризации стирола. Тезисы докл. Всесоюзной конф. "Радикальная полимеризация". Горький. 1989. С. 86-87.
7. Януль Ю. Б., Каданцева А. И., Грицкова И. А., Федорова В. А, **Дончак В. А.**, Тимофеевич Н. Т. Реакционно-способные полимерные микросферы с узким распределением по размерам. Рефераты докладов и сообщений XIV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Ташкент. 1989. т. 2. С. 179.

8. Федорова В. А., **Дончак В. А.**, Тимофеевич Н. Т., Гаргай Х. И. Синтез и свойства гетероцепных олигомеров с перэфирными группировками. Тез. докл. IX Всесоюзной конф. по химии органич. и элементоорганич. пероксидов. Горький. 1990. С. 26.
9. **Дончак В. А.**, Федорова В. А., Дячок В. В. Синтез и свойства азотсодержащих пероксидных соединений. Тезисы докл. IX Всесоюзной конф. по химии органич. и элементоорганич. пероксидов. Горький. 1990. С. 27.
10. Bratychak M., **Donchak V.**, Ripak L., Hargai K. Synthesis of Nitrogen Containing Peroxide Oligomers-Derivatives of Epoxides. Proceeding of 34-th IUPAC Congress., Chemistry of 21-th Century The Central Science. Beijing, China. 1993. P. 628.
11. **Дончак В. А.**, Ріпак Л. М. Синтез та властивості нових амінопероксидів. «Стан і перспективи розвитку хімічної науки та промисловості в західному регіоні України». Тези наук конф. до 150-річчя "Львівської політехніки". 1994. С. 128.
12. Kadanceva A., Gritckova I., Phedorova V., **Donchak V.**, Yanul J., Timofeevich M. Synthesis of polymer suspension and modification of surface of particles in the presence of oligomer peroxyesters. Abstracts of the international Symposbum "Polymers at the phase boundary. 1994. Lviv. Ukr. P. 63.
13. Voronov S., **Donchak V.**, Hriakov S., Phedorova V., Ripak l., Gargai H. Surface - active initiators for polymerisation on pyromellitic dianhydride basis Abstracts of the international Symposbum "Polymers at the phase boundary". 1994. Lviv. Ukr. P. 112.
14. Bratychak M., Berezovska N., Hryakov S., **Donchak V.** Syntheses of Peroxide Oligomers containing terminal epoxy groups. Preprints of IUPAC International Symposium "Functional and High Performance Polymers". Taipei, Taiwan. 1995. P. 593-594.
15. **Дончак В.**, Хряков С., Воронов С., Ріпак Л., Гаргай Х. Олігомерні поверхнево-активні ініціатори на основі поліетиленгліколів. Тези доп. XVII Укр. конф. з органічної хімії. Харків. 1995. С. 704.

16. **Дончак В.** Макроініціатори типу складних олігоєфірів на основі піромелітового діангідриду. Тези II науково-технічної конф. “Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості”. Львів. 1999. С. 148.
17. Ріпак Л., Воронов С., **Дончак В.** Азотовмісні пероксидні олігоєфіри. Тези II науково-технічної конф. “Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості”. Львів. 1999. С. 168.
18. **Дончак В. А.,** Гаргай Х. І., Ріпак Л. М., Воронов С. А. Функціональні пероксиди для модифікації полімерів. Тези доповідей XIX Української конференції з органічної хімії, ДУ “Львівська політехніка”. Львів. 2001. С. 65.
19. Одуола К., Ріпак Л. М., **Дончак В. А.,** Воронов С. А., Токарев В. С. Синтез азотовмісних пероксидних олігомерів. Тези доповідей XIX Української конференції з органічної хімії, ДУ “Львівська політехніка”. Львів. 2001. С. 340.
20. **Дончак В. А.,** Ріпак Л. М., Кулай А. Р., Долинська Л. В. Синтез олігоєстерів з α -амінопероксидними групами Тези доповідей XIX Української конференції з органічної хімії. ДУ “Львівська політехніка”. Львів. 2001. С. 341.
21. Oduola M. K., Ripak L. M., **Donchak V. A.** Voronov S. A., Tokarev V. S. Synthesis and initiating properties of nitrogen-containing peroxide oligomers.// 2-nd Ukrainian Polish Scientific Conference “The Polymers of Special Application”. Dnepropetrovsk. 2002. P. 21-22.
22. Юр'єв Р. С., **Дончак В. А.** Синтез пероксиєстерів алифатичних карбонових кислот. Тези доповідей IV регіональної конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Дніпропетровськ. 2002. С. 45
23. Юрьев Р. С., **Дончак В. А.,** Воронов С. А. Ацилирование гидропероксидов алифатическими кислотами в присутствии трифторуксусного ангидрида. Тезисы XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов “Пероксиды '2003”. Москва. 2003. С. 72-73.
24. **Дончак В. А.,** Гаргай Х. И., Воронов С. А. Синтез олигоэстеров с дитретичными пероксидными группами. Тезисы XI Международной конференции

по химии органических и элементоорганических пероксидов “Пероксиды ’2003”. Москва. 2003. С. 244-245.

25. **Дончак В. А.**, Рипак Л. Н., Воронов С. А., Рипак Н. С. Олигоэстеры с α -аминопероксигруппами. Тезисы XI Международной конф. по химии органических и элементоорганич. пероксидов “Пероксиды 2003”. Москва. 2003. С. 245-246.

26. Юрьев Р. С., **Дончак В. А.**, Гаргай Х. И., Рипак Л. Н., Воронов С. А. Модификация крахмала пероксидсодержащими олигоэстерами. XI Международная конференция по крахмалу Москва-Краков-Москва, Россия. 2003. С. 151.

27. **Donchak V. A.**, Voronov S. A., Tokarev V. S., Fernandes C. Modification of Cellulose Fibers with Peroxide-Containing Oligoesters. Abstract Book, 2nd International Symposium on “Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interfaces”. 2003. Dresden, Germany. P. 1-4.

28. Tokarev V., Voronov S, **Donchak V.**, Lastukhin Y., Oduola K. Synthesis, Properties and Application of Tilor-made Peroxide Macroinitiators. Abstract Book, 2nd International Symposium on “Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interfaces”. 2003. Dresden, Germany. P. 30.

29. **Дончак В. А.**, Гаргай Х. И., Воронов С. А. Полісахариди з пероксидованою поверхнею - новий тип наповнювачів для полімерів. Збірник тез доповідей III науково-технічної конф. “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. 2004. Львів. С. 132-133.

30. **Donchak V.**, Bratychak M., Gargai H., Ripak L. Peroxide oligoesters for CNT surface treatment. Carbon Nanotube (CNT). Polymer Composites. 2005. Hamburg/Germany. Book of Abstracts. P. 177-178.

31. Гаргай Х. И., **Дончак В. А.**, Воронов С. А. Особливості кінетики реакції ацилювання трет-бутилгідропероксиду піромелітовим діангідридом. Тези доповідей III Всеукраїнської конференції «Домбровські хімічні читання 2007». Тернопіль. 2007. С. 139.

32. Гаргай Х., **Дончак В.**, Степіна Н. Модифікація поверхні нанотрубок пероксидним олігоестером. Збірник наукових праць 13 Наукової конференції «Львівські хімічні читання-2011». Львів. 2011. С. 6.
33. Stetsyshyn Yu., Zolobko O., Zemla J., Fornal K., Kostruba A., **Donchak V.**, Harhay H., Skorobohaty Ya., Budkowski A., Voronov S. Creation, structure and properties of new thermo- and pH-responsible grafted nanolayers. Матеріали XIII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем. Івано-Франківськ. 2011. С. 211.
34. Стецишин Ю. Б., Жолобко О. Ю., Бегей И. М, **Дончак В. А.**, Гаргай Х. И., Воронов С. А. Гетерофункциональные пероксидсодержащие олигоэфиры на основании пиромеллитовой кислоты - эффективные прекурсоры формирования привитых полимерных нанослоев. Сборник трудов IV Международ. конференции-школы по химии и физико-химии олигомеров, Казань. Россия. 2011 г. С. 153.
35. **Дончак В. А.**, Гаргай Х. И., Рипак Л. Н., Стецишин Ю. Б., Воронов С. А. Олигопероксиды на основе пиромеллитовой кислоты. Сборник трудов IV Международной конференции-школы по химии и физико-химии олигомеров, Казань. Россия. 2011 г. С. 199.
36. **Дончак В.**, Ріпак Л., Гаргай Х., Москаль О. Синтез амінопероксидів на основі етаноламінів. Матеріали II Мінародної конф. молодих вчених ССТ-2011. «Хімія і хімічна технологія». Львів. 2011, С. 72.
37. **Donchak V.**, Stetsyshyn Yu., Harhay K., Ripak L., Voronov S. Formation on the solid surfaces of bonded biospecific polymer nanolayers. Book of Abstracts World Forum on Advanced Materials, Polychar 20. Dubrovnik, Croatia. 2012. P. 297.
38. **Дончак В.**, Гаргай Х., Ріпак Л., Воронов С. Нанокompозити на основі карбонових нанотрубок з пероксидованою поверхнею. Збірник тез доповідей IV науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. Львів. 2012. С. 77.
39. Москаль О., **Дончак В.**, Ріпак Л., Гаргай Х. Функціональні амінопероксиди на основі етаноламінів. Збірник тез доповідей IV науково-технічної конференції

- “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. Львів. 2012. С. 235.
40. Astakhova O. T., Bratychak M. M., **Donchak V. A.**, Bratychak M. M. Synthesis of peroxy nitrogen-containing oligomers based on epoxy resin and mono ethanolamine peroxy derivatives. Abstracts VII Polish-Ukrainian conference “Polymers of special application”. Radom-Swieta, Poland. 2012. P. 13.
41. **Donchak V.**, Garhay K., Ripak L., Stetsyshyn Y., Voronov S. Oligoperoxides on the base of pyromellitic acid for biomedical applications. 533. WE-Heraeus-Seminar. Advanced Functional Polymers for Medicine. Physikzentrum Bad Honnef/Germany. P. 56.
42. Башта Б. Б., Астахова О. Т., **Дончак В. А.**, Братичак М. М. Олігомер з різними за термічною стійкістю функційними групами на основі піромелітового діангідриду. “Розвиток наукових досліджень’ 2012”: Матеріали VIII міжнар. наук.-практ. конф. Полтава. 2012. Т. 8. С. 42-45.
43. Жолобка О. Ю., Будішевська О. Г., Соломко Н. Ю., **Дончак В. А.**, Гаргай Х. І., Воронов С. А. Самоорганізовані реакційноздатні субмікронні частинки на основі хітозану та олігопероксиду. Тези допов. XIII української конференції з хімії високомолекулярних сполук «ВМС-2013». Київ. 2013. С. 435-437.
44. **Дончак В.**, Гаргай Х., Ріпак Л., Воронов С. Ненасичені та поверхнево-активні похідні холестеролу для створення штучних ліпосом. Матеріали V міжнародної науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. Львів. 2014. С. 252-257.
45. Башта Б., **Дончак В.**, Астахова О. Поліфункційні олігомери на основі піромелітового діангідриду. Збірник тез доповідей V міжнародної науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. Львів. 2014. С. 79.
46. Bogdana Bashta, Michael Bratychak, **Volodymyr Donchak**, Olena Astakhova. Synthesis and Application of Oligomer Based on Pyromellitic Dianhydride with Various

Functional Groups Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry: V International Scientific-Technical Conference. Lviv. 2014. P. 123–130.

47. Khomenko O., Budishevskya O., **Donchak V.**, Harhay K., Voronov S. Amphiphilic oligoesters on the base of pyromellitic acid for drug delivery systems. Міжнародний науковий конгрес «Сучасні напрямки в хімії, біології, фармації та біотехнології». Львів. 2015. С. 52.

48. **Дончак В.**, Гаргай Х., Воронов С. Олігоестери з функційними пероксидним групами на основі піромелітової кислоти. II Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (АРСТОС 2). Львів. 2015. С. 56.

49. **Дончак В.**, Тарнавчик І., Воронов А., Будішевська О., Гаргай Х., Воронов С. “Gemini” сурфактанти на основі піромелітової кислоти. Збірник тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів». Львів. 2016. С. 23.

50. **Дончак В.**, Ріпак Л., Шимборська Я., Воронов С. Аміноперокси на основі етаноламінів. Матеріали XXIV Української конференції з органічної хімії. Полтава. 2016. С.216.

51. Демчук З., Савка М., Воронов А., Будішевська О., **Дончак В.**, Воронов С. Холестерилвмісні коолігомери для солюбілізації ліпофільних речовин у водному середовищі. Матеріали II Всеукраїнської науково–практичної конференції “Актуальні проблеми хімії і хімічної технології”. Київ. 2016. С. 68-69.

52. **Дончак В.**, Будішевська О., Хоменко О., Гаргай Х., Ріпак Л., Воронов С., Воронов А. Нові сурфактанти на основі піромелітової кислоти. Матеріали II Всеукраїнської науково–практичної конференції “Актуальні проблеми хімії і хімічної технології”. Київ. 2016. С. 162-163.

53. **Дончак В. А.**, Гаргай Х. І., Ріпак Л. М., Шимборська Я. А. “Gemini” сурфактанти з пероксидними функційними групами. Збірник тез доповідей Всеукраїнської конференції «Стан і перспективи розвитку хімічної, харчової та парфумерно-косметичної галузей промисловості». Херсон. 2017. С. 22-23.

Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації

1. Спосіб отримання пероксиестерів аліфатичних карбонових кислот. Воронов С.А., **Дончак В.А.**, Юр'єв Р.С. Пат. 53389А України, МПК С 07 С 409/38. № 2002053938; Заявл. 14.05.2002; Опубл. 15.01.2003, Бюл. № 1.
2. Способ получения монодисперсных полистирольных латексов. Воробьева Н. И., Каданцева А. И., Грицкова И. А., Праведников А. Н., Федорова В. А., **Дончак В. А.** и др. Авт. свид. 1143751 СССР: МПК С 08 F 112/09, 2/26. № 3603204/23-05; заявл. 09.06.83; опубл. 07.03.85, Бюл. № 9. С. 94.
3. Способ получения модифицированного синтетического латекса. Федорова В.А., **Дончак В.А.**, Тимофеевич Н.Т. и др. Авт.свид. 1752739 СССР: МПК С 08 F 265/04. № 47811898/05; заявл. 09.06.83; опубл. 07.08.92, Бюл. № 29.

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ	30
ВСТУП	33
РОЗДІЛ 1. ПІРОМЕЛІТОВА КИСЛОТА ТА ПОЛІМЕРИ НА ЇЇ ОСНОВІ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	44
1.1. Промислові методи одержання ПМДА	44
1.2. Поліпіромелітіміди	47
1.3. Поверхнево-активні речовини на основі ПМДА	51
1.4. Токсичність піромелітової кислоти та її похідних	55
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	57
2.1. Характеристика, синтез та очистка вихідних речовин	57
2.2. Синтез олігомерних сурфактантів з фрагментами вищих аліфатичних спиртів або холестеролу	60
2.3. Синтез амфіфільних олігомерів з пероксидними функційними групами	62
2.4. Одержання пероксиестерів аліфатичних карбонових кислот ацилюванням гідропероксидів карбоновими кислотами в присутності трифлуороцтового ангідриду і піридину	65
2.5. Синтез олігомерів з пероксидними функційними групами на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти	66
2.6. Синтез олігопероксиду з карбоксильними та епоксидними групами	75
2.7. Синтез дисперсій самоорганізованих частинок на основі хітозану та “gemini” олігопероксиду	75
2.8. Методики аналізів	77
2.9. Спектральні дослідження	77
2.10. Визначення молекулярних мас	78

Стор.

2.11. Колоїдно-хімічні властивості олігомерних сурфактантів з фрагментами вищих аліфатичних спиртів або холестеролу	79
2.12. Дослідження колоїдно-хімічних властивостей олігопероксидів	83
2.13. Дослідження термічного розпаду олігопероксидів	84
2.14. Кінетичні дослідження	84
2.15. Структурування епоксидно-олігоестеракрилатних композицій	88
2.16. Дослідження самоорганізації дисперсій Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)	89
2.17. Модифікація крохмалю олігопероксидами	90
2.18. Модифікація олігопероксидами волокон регенованої целюли	90
2.19. Модифікація поверхні карбонових нанотрубок «Baytubes» та «Nanocyl» олігопероксидом	91
2.20. Модифікація поверхні поліетилентерефталату олігопероксидами	92
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ АМФІФІЛЬНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ СОЛЮБІЛІЗАЦІЇ ЛПОФІЛЬНИХ РЕЧОВИН	94
3.1. Олігомери з фрагментами поліетиленгліколів та первинних аліфатичних спиртів	95
3.2. Олігомери з фрагментами поліетиленгліколів та холестеролу	103
3.3. “Gemini” сурфактанти з фрагментами холестеролу	115
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЙНИХ ГЕТЕРОФУНКЦІЙНИХ ОЛІГОМЕРІВ З ПЕРОКСИДНИМИ ГРУПАМИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ НА ОСНОВІ ПРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ	123
4.1. Олігомери з пероксиестерними функційними групами	124
4.2. Олігопероксиди з пероксиестерними та хлорангідридними групами	135

	Стор.
4.3. Олігопероксиди з первинно-третинними діалкілпероксигрупами	138
4.4. Олігопероксиди з первинно-третинними діалкілпероксидними та хлорангідридними групами	140
4.5. Олігопероксиди з дитретинними діалкілпероксигрупами	142
4.6. Олігомери з α -амінопероксидними фрагментами	144
РОЗДІЛ 5. СИНТЕЗ ОЛІГОМЕРНИХ ГЕТЕРОФУНКЦІЙНИХ ПЕРОКСИДІВ СТРУКТУРИ “GEMINI”	151
5.1. Синтез “gemini” олігомерів з пероксиестерними групами	151
5.2. Синтез “gemini” олігомерів з первинно-третинними діалкілпероксигрупами	161
5.3. Пероксиестер з ангідридною функційною групою – ангідрид моно <i>трет</i> -бутилпероксипіромелітату	166
5.3.1. Кінетичні закономірності ацилювання <i>трет</i> -бутилгідропероксиду піромелітовим діангідридом	167
5.3.2. Побудова математичної моделі процесу взаємодії <i>трет</i> -бутилгідропероксиду з піромелітовим діангідридом	175
5.4. Синтез “gemini” олігомерів з дитретинними діалкілпероксидними групами (ТБПМБ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМБ)	193
РОЗДІЛ 6. ВЛАСТИВОСТІ АМФІФІЛЬНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПІРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ	196
6.1. Колоїдно-хімічні властивості синтезованих олігомерних діестерів піромелітової кислоти	196
6.2. Колоїдно-хімічні властивості “gemini” олігомерів	204
6.3. Визначення розмірів колоїдних структур	206
6.4. Визначення ζ -потенціалів колоїдних структур, утворених синтезованими олігомерами у воді	207

Стор.

6.5. Дослідження солюбілізації ліпофільних речовин у водних колоїдних розчинах синтезованих олігомерів	209
6.6. Дослідження солюбілізації гідрофільних речовин у олеофільних середовищах	218
6.7. Дослідження можливості використання синтезованих олігомерів як наноконтейнерів для доставки куркуміну	222
6.8. Солюбілізація холестеролу	226
6.9. Дослідження поверхнево-активних властивостей олігопероксидів	231
6.10. Дослідження емульгуючих, ініціюючих та стабілізуючих властивостей олігопероксидів	235
6.11. Дослідження термічної стійкості олігопероксидів	243
РОЗДІЛ 7. РЕАКЦІЙНОЗДАТНИЙ ЕПОКСИДНИЙ ОЛІГОМЕР ТА рН-ЧУТЛИВІ СУБМІКРОННІ ЧАСТИНКИ НА ОСНОВІ ОЛІГОПЕРОКСИДУ ТА ХІТОЗАНУ	250
7.1. Синтез та властивості епоксидного олігомеру з пероксидними та карбоксильними функційними групами	250
7.1.1. Одержання епоксидного олігомеру з пероксидними та карбоксильними функційними групами	255
7.2. Структуруючі властивості епоксидного олігомеру	265
7.3. рН-Чутливі самоорганізовані субмікронні частинки на основі пероксидного “gemini” олігомеру та хітозану	268
РОЗДІЛ 8. МОДИФІКАЦІЯ ОЛІГОПЕРОКСИДАМИ ПОВЕРХНІ ПОЛІМЕРІВ	277
8.1. Модифікація наповнювачів для створення полімерних композиційних матеріалів на основі природних полісахаридів	278
8.1.1. Модифікація крохмалю олігопероксидами з функційними хлорангідридними групами	283

	Стор.
8.1.2. Модифікація поверхні волокон регенованої целюлози	289
8.2. Модифікація поверхні карбонових нанотрубок	297
8.2.1. Нанокompозити на основі полібутилентерефталат-політетраметиленоксиду та модифікованих карбонових нанотрубок	305
8.3. Пероксидація поверхні поліетилентерефталату олігомерами з пероксиестерними функційними групами	308
ВИСНОВКИ	321
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	323
ДОДАТКИ	364

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ

$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$	Кут змочування поверхні водою
$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$	Кут змочування поверхні метилен йодидом
d_4^{20}	Густина
n	Ступінь поліконденсації
n_d^{20}	Показник заломлення
P_y	Піридин
АСМ	Атомно-силова мікроскопія
БКНТ	Багатошарові карбонові нанотрубки
БТЕАХ	Бензилтриетиламоній хлорид
ДАБКО	1,4-Діазобіцикло[2,2,2]октан
ДГЕДФП	Дигліцидиловий етер діоксидифенілолпропану
ДЕЕ	Діетиловий етер
ДКНТ	Двошарові карбонові нанотрубки
ДМФА	N,N-диметилформахід
ДСК	Диференційна скануючи калориметрія
ДСР	Динамічне світлорозсіювання
ДФГ	1,6-Дифенілгексатрієн
ДХЕ	1,2-Дихлоретан
ЕГ	Етиленгліколь
ЕД-20	Епоксидна діанова смола з епоксидним числом 20
ЕКПО	Епоксидний олігомер з пероксидними та карбоксильними функційними групами
Е.ч.	Епоксидне число
I_i	Інтегральна інтенсивність сигналів протонів відповідних сполук
К.Ч.	Кислотне число
ККА	Критична концентрація агрегатоутворення

ККМ	Критична концентрація міцелоутворення
КНТ	Карбонові нанотрубки
МКНТ	Моношарові карбонові нанотрубки
М.м.	Молекулярна маса
ММА	Метилметакрилат
M_n	Середньочисельна молекулярна маса
M_w	Середньомасова молекулярна маса
МПЕГ	Монометилловий етер поліетиленгліколю
МПЕГ350	Монометилловий етер поліетиленгліколю з мол. масою 350
МПЕГ550	Монометилловий етер поліетиленгліколю з мол. масою 550
МПЕГ750	Монометилловий етер поліетиленгліколю з мол. масою 750
МПЕГ1100	Монометилловий етер поліетиленгліколю з мол. масою 1100
$O_{акт.}$	Активний кисень
ПАР	Поверхнево-активна речовина
ПЕГ	Поліетиленгліколі
ПЕГ100	Діетиленгліколь, (n=2)
ПЕГ1500	Поліетиленгліколь з молекулярною масою 1500, (n=35)
ПЕГ200	Поліетиленгліколь з молекулярною масою 200, (n=4)
ПЕГ300	Поліетиленгліколь з молекулярною масою 300, (n=6)
ПЕГ400	Поліетиленгліколь з молекулярною масою 400, (n=9)
ПЕГ5000	Поліетиленгліколь з молекулярною масою 5000, (n=115)
ПЕГ550	Поліетиленгліколь з молекулярною масою 550, (n=12)
ПЕГ600	Поліетиленгліколь з молекулярною масою 600, (n=13)
ПЕПА	Поліетиленполіамін
ПЕТ	Поліетилентерефталат
ПМ	Пероксидний мономер
ПМДА	Піромелітовий діангідрид
ПМР	Протонний магнітний резонанс

ПМЧ	Полімерно-мономерна частинка
ПП	Поліпропілен
С.З.	Ступінь заміщення
Cl _{акт.}	Активний хлор
СЕМ	Скануюча електронна мікроскопія
ТБГП	<i>трет</i> -Бутилгідропероксид
ТБПМ	<i>трет</i> -Бутилпероксиметанол
ТБПМБ	3- <i>трет</i> -Бутилперокси-3-метил-1-бутанол
ТГМ-3	Триетиленгліколь <i>біс</i> метакрилат
ТФА	Трифлуороцтовий ангідрид
ТХАП	Тетрахлорангідрид піромелітової кислоти
T _{кип.}	Температура кипіння
T _{топл.}	Температура топлення
ТФА	Трифлуороцтовий ангідрид
ТХАПК	Тетрахлорангідрид піромелітової кислоти
ТШХ	Тонкошарова хроматографія
УФ-	Ультрафіолетова спектроскопія
ФПЧ	ІЧ-спектроскопія з Фур'є перетворенням
Хіт	Хітозан
ЯМР-	Спектроскопія ядерного магнітного резонансу

ВСТУП

Актуальність теми. В останні роки зростає науковий та практичний інтерес до амфіфільних реакційноздатних олігомерів, які відкривають широкі можливості модифікації міжфазних поверхонь у різноманітних гетерогенних системах – полімерних дисперсіях, наповнених композитах, сумішах полімерів, а також планарних поверхонь для надання їм таких специфічних властивостей, як регульована гідрофільність, здатність до адгезійних взаємодій, біосумісність, бактерицидність тощо. До важливих колоїдно-хімічних властивостей амфіфільних олігомерів відносяться їх здатність ефективно понижувати поверхневий і міжфазний натяг унаслідок адсорбції та орієнтації їх молекул на поверхнях розділу фаз; утворювати міцели та ієрархії міцелярних структур різноманітних розмірів та форм, які здатні до солюбілізації водонерозчинних речовин. Ці властивості амфіфільних реакційноздатних олігомерів зумовлюють їх широке застосування у багатьох галузях сучасної науки та техніки, зокрема, для створення високотехнологічних нанокомпозитів, «розумних» полімерних систем, ефективних засобів доставки ліків у клітини живих організмів, діагностики захворювань тощо.

В останні десятиліття все більшу увагу дослідників привертає особливий клас поверхнево-активних олігомерів – так званих «gemini» сурфактантів, або сурфактантів-близнюків (R. Zana, J. Xia: Gemini Surfactants, 2004). Ефективність їх застосування в порівнянні з традиційними ПАВ виявилася надзвичайно високою, а деякі властивості настільки дивовижними, що сьогодні їх розглядають як найбільш перспективні поверхнево-активні речовини. Так, вони мають несподівано низькі значення ККМ, високу регульовану солюбілізаційну ємність, що пов'язано з оригінальною будовою їх молекул та різноманітною морфологією утворених ними міцел.

Слід відмітити, що концепції створення амфіфільних реакційноздатних олігомерів типу «gemini» з пероксидними групами різної природи (дитретинними, первинно-третинними, пероксиестерними тощо), не існує.

Переважну більшість амфіфільних оліго- та поліпероксидів одержують методами радикальної кополімеризації пероксидних мономерів з функціональними мономерами іншої природи, або полімераналогічними перетвореннями, які забезпечують введення пероксидних фрагментів у макромолекули полімерів. Разом з тим, засоби доставки ліків, які дозволені «Управлінням з санітарного нагляду за якістю харчових продуктів та медикаментів» США для лікування захворювань живих організмів, переважно, одержують методом поліконденсації. На нашу думку, можливості реакцій поліконденсації для створення нових поліфункційних олігопероксидів, в тому числі структури «gemini», використані недостатньо. Очевидно, що важливим фактором успішного синтезу таких поліконденсаційних олігомерів є використання багатфункційних мономерів для поліконденсації.

Одним з таких мономерів є піромелітова кислота. Вона малотоксична, дешева та доступна. Наявність у її молекулі чотирьох реакційноздатних карбоксильних груп дозволяє конструювати на її основі різноманітні структури, в тому числі поліфункційні олігопероксиди, через введення фрагментів потрібної природи. Використання таких олігопероксидів дає можливість формувати наповнені композити та наноккомпозити з покращеними фізико-механічними властивостями (наприклад, на основі целюлозних волокон та карбонових нанотрубок), створювати біоспецифічні полімерні поверхні, реакційноздатні латекси, розумні полімерні системи тощо. Крім того, взаємодія похідних піромелітової кислоти з ліпофільними спиртами та гідрофільними поліетеролами або поліетердіолами оксиетиленового ряду, дозволяє одержувати біодеградабельні поверхнево-активні речовини з регульованим гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ). Це відкриває можливості для створення нових ефективних сурфактантів цільового призначення – змочувачів поверхонь, емульгаторів, солюбілізантив тощо. Наявність в їх структурі залишкових –COOH груп надає додаткові можливості регулювання колоїдно-хімічних властивостей для створення нових біосумісних, біодеградабельних засобів доставки ліків з регульованим часом перебування в організмі.

Таким чином, проблема створення нового класу амфифільних реакційноздатних олігопероксидів, в тому числі, типу «gemini», а також біодеградабельних сурфактантів з регульованим ГЛБ на основі піромелітової кислоти через взаємодію її похідних з ліпофільними спиртами та гідрофільними поліетеролами або поліетердіолами оксиетиленового ряду є **важливою і актуальною**.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі органічної хімії Інституту хімії і хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка" і є складовою частиною проектів, які виконувалися в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт: “Розробка методів синтезу функціональних мономерів та ініціаторів для створення компатибілізуючих систем композиційних матеріалів” (1998-1999 р.р., № держ. реєстрації 0198U002339); “Розробка методів синтезу поверхнево-активних пероксидів та мономерів для створення компатибілізуючих систем композиційних матеріалів” (2000-2001 р.р., № держ. реєстрації 0100U000521); “Синтез нових поверхнево-активних мономерів і макромерів – ініціаторів з регульованою реакційною здатністю для модифікації полімерів, вивчення їх властивостей та розробка методів добування на основі доступної сировини” (2002-2003 р.р., № держ. реєстрації 0102U001190); “Синтез нових пероксидовмісних гетерофункціональних реагентів для модифікації міжфазних поверхонь полімерних колоїдних систем” (2004-2006 р.р., № держ. реєстрації 0104U0025318); ДБ/“Сахарид” “Синтез мономерів та ініціаторів – похідних сахаридів для одержання біосумісних та біодеградабельних полімерів” (2007-2009 р.р., № держ. реєстрації 0107U001107); ДБ/“Протеїн” „Мономери – похідні природних сполук і полімери на їх основі для експрес-діагностики і лікування протеїнопатії” (2010-2012 р.р., № держ.реєстрації 0110U001099); ДБ/МТН “Теоретичні засади синтезу нових поліфункціональних реагентів для конструювання магніто-, термочутливих носіїв лікарських субстанцій та біополімерів” (2013-2015 р.р., № держ.реєстрації 0113U001352); ДБ/МПК “Нові біологічно активні мінерал-полімерні композиції для кісткової пластики та

пункційної вертебропластики” (2016-2017 р.р., № держреєстрації 0116U004137). Автор дисертаційної роботи був співавтором запитів і одним із виконавців цих тем.

Мета та завдання досліджень. Метою роботи є розроблення наукових і практичних основ синтезу нового класу амфіфільних, реакційноздатних, поліфункційних, біодеградабельних олігомерів на основі піромелітової кислоти взаємодією її похідних з гідрофільними поліетеролами або поліетердіолами оксиетиленового ряду, аліфатичними спиртами, холестеролом, функційними пероксидами для створення нових поколінь нанорозмірних засобів доставки лікарських препаратів, активних латексів, поліфункційних епоксидних смол, субмікронних рН-чутливих частинок на основі хітозану, модифікаторів твердих поверхонь з метою надання їм специфічних властивостей тощо.

Для реалізації поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- розробити наукові та практичні основи синтезу нових амфіфільних олігомерів, у тому числі зі структурою «gemini», на основі піромелітового діангідриду, поліетеролів, поліетердіолів, ліпофільних спиртів та холестеролу;
- розробити методи синтезу поверхнево-активних гетерофункційних олігопероксидів з різною природою пероксидних груп (пероксиестерними, первинно-третинними, дитретинними групами, амінопероксидними фрагментами) та полярними функційними групами (карбоксільними, хлорангідридними);
- розробити теоретичні та практичні засади одержання гетерофункційних амфіфільних «gemini» олігопероксидів через взаємодію піромелітового діангідриду з *трет*-бутилгідропероксидом або гідроксипероксидами та поліетиленгліколями;
- дослідити кінетичні закономірності процесу взаємодії піромелітового діангідриду з *трет*-бутилгідропероксидом; створити математичну модель процесу; розрахувати оптимальні умови, що забезпечують максимальний вихід пероксиестеру з ангідридною функційною групою;
- розробити методи синтезу амінопероксидів з гідроксільними групами;
- розробити метод синтезу реакційноздатного епоксидного олігомеру з пероксидними та карбоксільними групами, для цього: 1) дослідити кінетичні

закономірності взаємодії пероксидного «gemini» олігомеру з дигліцидиловим етером бісфенолу А; 2) вивчити вплив температури, природи каталізатора, співвідношення реагентів на вихід та функційність епоксидного олігомеру;

- розробити метод одержання рН-чутливих самоорганізованих субмікронних частинок на основі «gemini» олігопероксиду та хітозану;

- дослідити колоїдно-хімічні властивості синтезованих амфифільних олігомерів та їх самоорганізацію у водному середовищі; солюбілізацію ними ліпофільних розчинників, барвників, олій, риб'ячого жиру, куркуміну, холестеролу;

- дослідити поверхневу активність, ініціюючі, емульгуючі, стабілізуючі властивості та термічну стійкість синтезованих олігопероксидів;

- дослідити термічну стабільність та структуруючі властивості пероксидних похідних епоксидних смол, фізико-механічні та термічні властивості плівкоутворюючих матеріалів на їх основі;

- розвинути теоретичні основи та розробити методи модифікації синтезованими олігопероксидами поверхні природних полісахаридів (крохмалю, регенованої целюлози) та карбонових нанотрубок з метою надання їм кращої сумісності з полімерними матрицями; дослідити властивості композитів, наповнених поверхнево-модифікованими полісахаридами та нанокомпозитів на основі модифікованих карбонових нанотрубок;

- розробити методики пероксидації поверхні синтетичних полімерів, зокрема, поліетилентерефталату для подальшого надання їй біоспецифічних властивостей через іммобілізацію прищеплених декстранових наночарів.

Об'єкт досліджень. Основними об'єктами дослідження є амфифільні олігомери з функційними групами та фрагментами різної природи, в тому числі структури «gemini», нанорозмірні засоби доставки лікарських препаратів, композитні полімерні матеріали, нанокомпозити.

Предмет досліджень. Процеси синтезу амфифільних олігомерів та олігопероксидів на основі піромелітової кислоти та поліетиленгліколів, їх будова та колоїдно-хімічні властивості; методи одержання олігомерів типу «gemini»; методи

одержання самоорганізованих колоїдних систем, композитних матеріалів, нанокомпозитів, біоспецифічних поверхонь.

Методи дослідження. Хімічні методи аналізу, елементний аналіз, рефрактометрія, UV-Vis, флуоресцентна спектроскопія, трансмісійна ІЧ спектроскопія, в тому числі, з Фур'є перетворенням, ^1H та ^{13}C ПМР спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, тонкошарова та гель-проникаюча хроматографія, термогравіметрія, диференційно-скануюча калориметрія, визначення термо-механічних характеристик, мас-спектрометрія, метод динамічного світлорозсіювання (DLS), вимірювання ζ -потенціалу методами електрофорезу та лазерної Доплер велосиметрії, рН-метричне титрування, визначення концентрації холестеролу за методикою Amplex $^{\circledR}$ Red Kit, визначення поверхневого натягу методом Дю Нуї, фотоколориметрія, нефелометрія, атомно-силова мікроскопія, визначення енергетичних характеристик поверхонь методом двох рідин.

Наукова новизна одержаних результатів. Робота є комплексним дослідженням, яке включає створення наукових і практичних засад синтезу нових амфіфільних гетерофункційних олігомерів – похідних піромелітової кислоти, дослідження їх властивостей та створення на їх основі полімерних систем доставки ліків, композитів, нанокомпозитів, біоспецифічних поверхонь.

1. Розроблені наукові та практичні основи синтезу нових амфіфільних олігомерів на основі піромелітового діангідриду та поліетиленгліколів або монометильованих поліетиленгліколів із ліпофільними фрагментами вищих аліфатичних спиртів або холестеролу для солюбілізації ліпофільних речовин. Досліджено колоїдно-хімічні властивості синтезованих олігомерів та їх самоорганізацію у водному середовищі. Досліджені процеси солюбілізації ними ліпофільних розчинників, барвників, олій та нерозчинних у воді лікарських препаратів.

2. Розроблені методи синтезу та вперше одержані на основі піромелітової кислоти гетерофункційні амфіфільні олігопероксиди з різною природою пероксидних груп (пероксиестерними, первинно-третинними та дитретинними

діалкілпероксигрупами, амінопероксидними фрагментами) та карбоксильними або хлорангідридними групами.

3. Розроблені методи синтезу та вперше одержані амінопероксида з гідроксильними групами.

4. Розроблені наукові та практичні основи процесів синтезу гетерофункційних олігопероксидів типу «gemini» з різною природою пероксидних груп. Досліджені кінетичні закономірності процесу взаємодії піромелітового діангідриду з *трет*-бутилгідропероксидом; створена математична модель процесу; визначені умови, які забезпечують максимальний вихід пероксиестеру з ангідридною функційною групою.

5. Досліджено поверхневу активність, ініціюючі, емульгуючі властивості та термічну стійкість синтезованих олігопероксидів.

6. Створено новий метод одержання пероксиестерів аліфатичних карбонових кислот ацилюванням гідропероксидів карбоновими кислотами в присутності трифтороцтового ангідриду для одержання олігопероксидів на основі піромелітового діангідриду.

7. Розвинуті теоретичні основи та розроблені методики модифікації синтезованими олігопероксидами поверхні природних полісахаридів (крохмалю та регенованої целюлози), а також карбонових нанотрубок, з метою надання їм сумісності з синтетичними полімерними матеріалами.

8. Розроблені основи пероксидації поверхонь синтетичних полімерів, зокрема, поліетилентерефталату для подальшого надання їм біоспецифічних властивостей через прищеплення декстранових наночастинок.

9. Розроблено методику синтезу реакційноздатного епоксидного олігомеру з пероксидними та карбоксильними групами; встановлено кінетичні закономірності взаємодії пероксидного «gemini» олігомеру з дигліцидиловим етером бісфенолу А, визначено вплив температури, природи каталізатора, співвідношення реагентів на вихід та функційність реакційноздатного епоксидного олігомеру.

10. Обґрунтована можливість створення та розроблено метод одержання рН-чутливих самоорганізованих субмікронних частинок на основі хітозану та «gemini» олігопероксиду з пероксиестерними функційними групами.

Практичне значення отриманих результатів. Встановлена здатність міцел і міцелярних агрегатів, сформованих новими олігомерами з фрагментами вищих аліфатичних спиртів або холестеролу, солюбілізувати у водному середовищі такі ліпофільні речовини, як розчинники, різноманітні барвники, олії, а також протираковий препарат – куркумін. Солюбілізація куркуміну забезпечує його стабільність протягом тривалого часу з наступним поступовим вивільненням у неполярне середовище через міжфазну поверхню, яка імітує цитоплазматичні мембрани клітин. Це дає підставу розглядати одержані амфіфільні олігомери як перспективні матеріали для створення засобів транспортування водонерозчинних терапевтичних препаратів у клітини. Холестерилвмісні олігомери структури типу «gemini» здатні ефективно солюбілізувати холестерол, тому можуть бути придатними для вилучення холестеролу з водних середовищ. Це робить їх привабливими для розробки нових методик визначення концентрації холестеролу в біологічних рідинах, для використання в біотехнології, фармації, медицині та ветеринарії.

Нові поверхнево-активні олігопероксиди можуть бути використані як ініціатори-емульгатори для синтезу монодисперсних полістиренових латексів з пероксидованою поверхнею латексних частинок. Такі латекси представляють інтерес для одержання самоструктуруючих полімерів та полімерних частинок типу «ядро-оболонка».

Модифікацією поверхні зерен крохмалю олігопероксидами одержані нові пероксидовані наповнювачі для виробництва біодеградабельних композитних матеріалів на основі промислових полімерів.

Модифікація поверхні волокон регенованої целюлози синтезованими олігопероксидами надає їм сумісності з поліолефінами, зокрема, з поліпропіленом, і

покращує фізико-механічні властивості поліпропіленових композитів, які наповнені такими целюлозними волокнами.

Розроблений метод іммобілізації синтезованих олігопероксидів на поверхні карбонових нанотрубок дозволяє покращити механічні властивості полімерних нанокомпозитів на їх основі.

Самоорганізовані субмікронні частинки на основі «gemini» олігопероксиду з пероксиестерними групами та хітозану можуть застосовуватись як транспортні системи доставки лікарських препаратів у клітини-мішені.

Поліетилентерефталат з прищепленим до поверхні декстрановим наношаром набуває здатності до специфічної та неспецифічної адсорбції певних типів білків, що є важливим для використання в біологічних системах, виготовлення ендопротезів, сепарації білків тощо.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок здобувача полягає у науковому обґрунтуванні мети та завдання досліджень; теоретично обґрунтованому поясненні одержаних експериментальних результатів; створенні нових амфіфільних гетерофункційних олігопероксидів із різною природою пероксидних груп та іншими полярними функційними групами; розробці методів синтезу гетерофункційних олігопероксидів структури «gemini» з різною природою пероксидних груп; створенні нових амфіфільних олігомерів на основі піромелітової кислоти та поліетиленгліколів із ліпофільними фрагментами вищих аліфатичних спиртів та холестеролу; дослідженні колоїдно-хімічних властивостей синтезованих олігомерів; розробці методу одержання рН-чутливих самоорганізованих субмікронних частинок на основі хітозану; розробці методів модифікації поверхонь природних полісахаридів (крохмалю та регенованої целюлози) синтезованими олігопероксидами, пероксидації поверхні карбонових нанотрубок та поверхні поліетилентерефталату; виборі напрямів практичної реалізації одержаних результатів наукового дослідження. Обговорення експериментального матеріалу та формування висновків автор проводив з проф. Вороновим С.А. Частина експериментального матеріалу була отримана здобувачем разом з с.н.с. Гаргай Х.І.,

проф. Братичаком М.М., проф. Токарєвим В.С., проф. Будішевською О.Г., доц. Гевусем О. І., Хоменко О.І., в Державному університеті Північної Дакоти (США) в групі проф. Воронова А.С. та Технічному Університеті Гамбурга-Харбурга (Німеччина) в групі д-ра Георга Брози.

Апробація результатів дисертації. Основні матеріали дисертаційної роботи представлялися та опубліковані у матеріалах конференцій та симпозіумів: VIII Всесоюзної конференції з хімії органічних пероксидів (Ленінград, 1985); Всесоюзної конференції “Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов” (Тула, 1987); Всесоюзної конференції “Радикальная полимеризация” (Горький, 1989); XIV Менделєєвського з’їзду з загальної та прикладної хімії (Ташкент, 1989); IX Всесоюзної конференції з хімії органічних і елементоорганічних пероксидів (Горький, 1990); Конференції до 150-річчя “Львівської політехніки” «Стан і перспективи розвитку хімічної науки та промисловості в західному регіоні України», International Symposum “Polymers at the phase boundary» (Львів, 1994); XVII Української конференції з органічної хімії (Харків, 1995); II Науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості” (Львів, 1999); XIX Української конференції з органічної хімії, ДУ “Львівська політехніка” (Львів, 2001); II Українсько-Польської наукової конференції «Полімери особливого призначення» (Дніпропетровськ, 2002); Міжнародної конференції з хімії органічних та елементоорганічних пероксидів “Пероксиды’2003” (Москва, 2003); XI Міжнародної конференції з крохмалю Москва–Краків–Москва (Москва, 2003); 2-го Міжнародного Симпозіуму “Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interfaces” (Dresden, Germany, 2003); III Науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості” (Львів, 2004); Полімер-симпозіумі «Вуглецеві нанотрубки» (CNT) (Hamburg, Germany, 2005); III Всеукраїнської конференції «Домбровські хімічні читання» (Тернопіль, 2007); Forum on Advanced Materials (Buzios, Brazil, 2007); 13 Наукової конференції «Львівські хімічні читання-2011» (Львів, 2011); Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та

наноструктур (Івано-Франківськ, 2011); IV Міжнародної конференції-школи з хімії і фізико-хімії олігомерів (Казань, Росія, 2011); Міжнародної конференції молодих вчених ССТ-2011 «Хімія і хімічна технологія» (Львів, 2011); World Forum on Advanced Materials Polychar 20, (Dubrovnik, Croatia, 2012); IV Науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості” (Львів, 2012); VII Українсько-Польської наукової конференції «Полімери особливого призначення» (Radom-Swieta, Poland, 2012); WE-Heraeus-Seminar «Advanced Functional Polymers for Medicine» (Germany, 2013); VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Розвиток наукових досліджень» (Полтава, 2012); XIII Української конференції з хімії високомолекулярних сполук «ВМС-2013» (Київ, 2013); V Науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості” (Львів, 2014); Міжнародного наукового конгресу «Сучасні напрямки в хімії, біології, фармації та біотехнології» (Львів, 2015); II Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (APCTOS2) (Львів, 2015); Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів» (Львів, 2016); II Всеукраїнської науково-практичної конференції “Актуальні проблеми хімії і хімічної технології” (Київ, 2016).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи висвітлений у 85 публікаціях, зокрема, у 33 статтях: 14 – у наукових фахових виданнях України, 4 – у наукових фахових виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз, 6 – у наукових фахових періодичних виданнях інших держав, 9 – в інших наукових виданнях; 53 тезах доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях та симпозиумах. За матеріалами дисертаційної роботи отримано 1 патент та 2 авторських свідоцтва на винаходи.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, восьми розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Основний зміст роботи викладений на 364 сторінках друкованого тексту, містить 61 таблицю, 33 схеми та 140 рисунків. Бібліографічний список складається з 434 найменувань.

РОЗДІЛ 1.

ПІРОМЕЛІТОВА КИСЛОТА ТА ПОЛІМЕРИ НА ЇЇ ОСНОВІ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Однією з найважливіших і фундаментальних проблем хімії високомолекулярних сполук є створення матеріалів, здатних тривалий час зберігати свої експлуатаційні властивості при дії високих і дуже низьких температур, різних хімічних агентів, підвищених рівнів радіації та інших факторів.

Бурхливий розвиток авіа- та ракетобудування, космонавтики, атомної енергетики, а також електротехніки, електроніки та інших галузей техніки в 50-60-х роках минулого століття сприяв створенню полімерних матеріалів, які б поєднували високу міцність, термостійкість та стійкість до ядерного випромінювання, еластичність та довговічність. Результатом інтенсивних досліджень у цьому напрямку стало створення нового класу циклоланцюгових полімерів – поліімідів [1]. Серед них найбільшу увагу привернули полііміди на основі піромелітової кислоти (ПМК) – поліпіромелітіміди, які одержують поліконденсацією піромелітового діангідриду (ПМДА) з ароматичними діамінами. Це, в свою чергу, стимулювало розробку ефективних промислових методів виробництва ПМК та ПМДА.

1.1. Промислові методи одержання ПМДА

Найбільш прийнятною сировиною для одержання ПМДА є дурен (1,2,4,5-тетраметилбензен), який в результаті окиснення перетворюється на ПМК. Джерелом дурену можуть слугувати фракції C_9-C_{10} і $C_{10}-C_{11}$ каталітичного риформінгу кам'яновугільної смоли, вміст дурену в яких досягає 8% мас. Однак, з огляду на широке застосування піромелітімідів, цієї кількості дурену виявилось явно недостатньо. У зв'язку з цим для окиснення в ПМДА було запропоновано окислювати продукти хлорометилування *m*-, *p*-ксилену або псевдокумену сумішшю формаліну з хлоридною кислотою. При цьому вихід заміщених речовин «дуренової

структури» при використанні *n*-ксилену складає 80%, а *m*-ксилену – 70% [2]. При хлорометилуванні псевдокумену розчином параформу в 35-36%-ній хлоридній кислоті вихід монохлорометилпсевдокумену близький до 78%.

Розроблені й інші методи синтезу ПМДА із ксиленів і псевдокумену каталітичним етилюванням або ізопропілюванням і наступним окисненням [3, 4].

Описується також одержання ПМДА з інших видів сировини таких, як антрацен, після попереднього його гідрування до октагідроантрацену [5], коксу, кам'яного та бітумінозного вугілля, лігніну [6].

Окиснення дурену та інших симетричних тетраалкілбензенів до ПМДА може бути здійснено газофазним (парофазним) або рідкофазним методами.

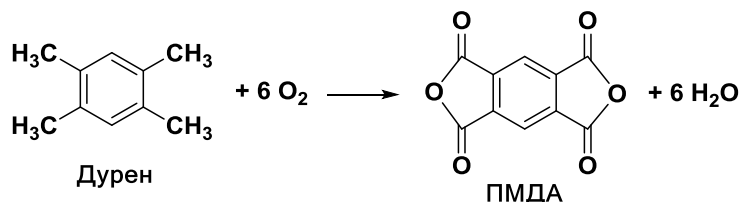


Рис. 1.1. Схема одержання ПМДА окисненням дурену киснем повітря.

У якості каталізатора для парофазного методу (рис.1.1) був запропонований оксид ванадію (V), промотований сульфатом калію або інші різновидності оксидованадієвого каталізатора [7], при яких вихід технічного ПМДА, визначений за сумою кислих продуктів реакції, складав 50-55 % мол. Процес переважно здійснювався за температури 410-450°C.

Основними позитивними особливостями процесу парофазного окиснення дурену повітрям є:

- простота апаратурного оформлення, легкість автоматизації, придатність для створення великотонажних виробництв, можливість проведення процесу на обладнанні безперервної дії;
- одержання безпосередньо ПМДА без виділення ПМК;
- відсутність проблем щодо корозії апаратури;
- доступність окиснювача;

- відсутність у готовому продукті таких домішок, як важкі метали, нітрати, хлоровмісні речовини тощо.

Ці особливості дозволяють вважати процес парофазного окиснення найбільш перспективним, вочевидь, тому він знайшов розповсюдження в промислових масштабах в країнах – виробниках ПМДА: США, Японії, ФРН, Чехії, Італії.

До недоліків процесу парофазного окиснення дурену відносять відносно низький вихід ПМДА, який у багатьох випадках, не перевищує 50-55% у випадку окиснення дурену та 30-40 % мол. – при окисненні інших симетричних тетраалкілбензенів.

Вперше напівпромисловий синтез ПМДА методом рідкофазного окиснення дурену нітратною кислотою був здійснений у США фірмою «Дюпон» у 1960 р. Трохи пізніше за подібною технологією виробництво цього продукту було освоєно фірмою «Гексагон» (США). Вже у 1964 р. обидві фірми одержали 180 т ПМДА.

Описано промисловий метод одержання ПМК окисненням дурену, згідно з яким на першій стадії окиснення ведуть киснем повітря у середовищі ацетатної кислоти за температури 204-232°C у присутності каталізаторів: ацетатів кобальту та церію. Після поглинання 76-95% від теоретичної кількості кисню, необхідного для повного окиснення всіх метильних груп, на другій стадії в реакційну суміш додають розчин тетраброметану в розведеній або концентрованій нітратній кислоті і продовжують окиснення за 204-276 °С з одночасною подачею повітря, збагаченого киснем (до 30%) до повного завершення реакції.

Є відомості про одержання ПМК окисненням нітратною кислотою 1,2,4-триметил-5-етилбензену, одержаного алкілюванням псевдокумену, або гідрокрекінгом 2,4,5,2',4',5'-гексаметилдифенілетану, синтезованого шляхом конденсації псевдокумену з ацетальдегідом у присутності сульфатної кислоти.

Розроблено метод одержання ПМК окисненням антрациту басейну Шаньсі (північний Китай) газоподібним киснем за 250 °С у водному розчині гідроксиду калію з одержанням суміші солей бензенполікарбонових кислот, яку нейтралізували і частково декарбоксілювали в середовищі, що складається з суміші H₂SO₄ та

KHSO_4 . **ПМК** вилучали за допомогою 2-пентанону [8]. Слід відзначити, що в ході процесу утворюється значна кількість такого цінного поліконденсаційного мономеру, як терефталатна кислота.

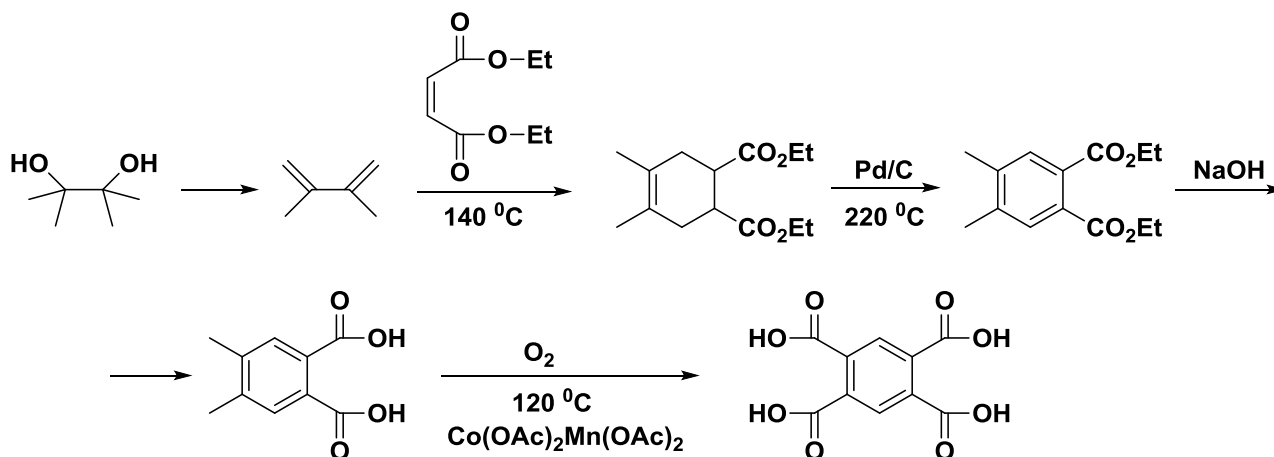
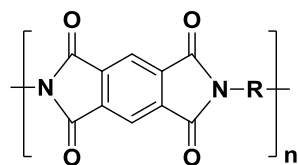


Рис. 1.2. Схема синтезу **ПМК** конденсацією пінакону з діетилмалеїнатом.

Перспективним промисловим методом одержання **ПМК** може слугувати конденсація пінакону з діетилмалеїнатом [9]. За умов синтезу пінакон дегідратується до 2,3-диметилбутадієну-1,3, який і вступає в реакцію Дільса-Альдера з діетилмалеїнатом. Продукт конденсації дегідрують на паладієвому каталізаторі з утворенням діетилового естеру 4,5-диметилфталатної кислоти, який після гідролізу доокиснюють киснем повітря на кобальт-марганцевому каталізаторі до піромелітової кислоти за схемою (рис. 1.2).

1.2. Поліпіромелітіміди

Поліпіромелітіміди – термостійкі полімери бензогетероциклічної структури - класу полігетероарилєнів. Ці матеріали характеризуються унікальним комплексом властивостей. Вони мають високу міцність, хорошу еластичність, довговічність у широких інтервалах температур (від -230 до $+400-500$ °C). Їх структуру можна подати загальною формулою:



Історично перша згадка про полііміди належить М. Богерту і Б. Реншоу (1908 р.) [10]. Проте лише на початку 1960-х років компанією DuPont полііміди були представлені як комерційні полімерні матеріали (Картон) [11]. З того часу, було синтезовано і досліджено велику кількість різноманітних поліімідів [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

Сьогодні на їх основі виготовляють багато видів технічних матеріалів (плівки, покриття, волокна, зв'язуючі тощо). Поліпіромелітіміди, зазвичай, отримують поліконденсацією ПМДА з діамінами, у випадку синтезу термостійких поліімідів використовуються ароматичні діаміни (4,4'-діамінодифенілоксид, *n*- і *m*-фенілендіаміни тощо).

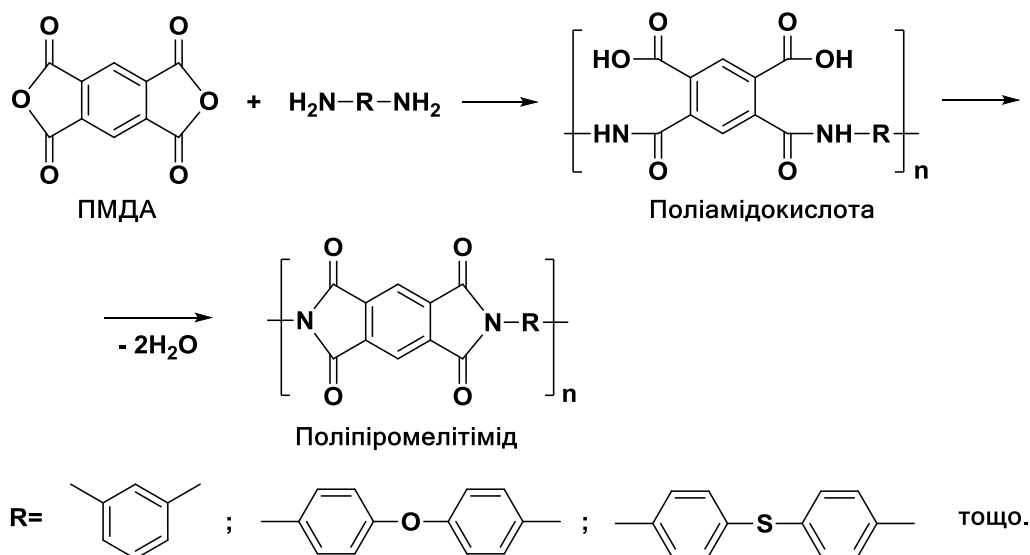


Рис. 1.3. Схема синтезу поліпіромелітімідів.

У разі одержання плавких поліімідів поліконденсація може бути проведена в розплаві в одну стадію, однак у випадку термостійких і нерозчинних поліімідів використовується двостадійний процес. Перша стадія поліконденсації проводиться в

розчині, при цьому взаємодією ПМДА з діаміном синтезують поліамідокислоту. Як розчинники використовують алифатичні амідні (ДМФА, N,N-диметилацетамід, N-метилпіролідон) або диметилсульфоксид [22]. Отримана на першій стадії поліамідокислота далі циклізується в поліімід (рис.1.3).

Циклізація (імідізація) може бути здійснена як термічно, так і хімічно. При термічній імідізації утворені з поліамідокислоти плівки, волокна або порошок нагрівають у вакуумі або інертній атмосфері до 300-350 °С, при цьому відбувається відщеплення води та замикання імідного цикла; ступінь полімеризації в цьому процесі дещо зменшується. При хімічній імідізації розчин поліамідокислоти обробляється сумішшю ангідриду карбонової кислоти (найчастіше ацетатної) і третинного аміну (триетиламіну, піридину тощо). Процес іде при відносно низьких температурах (20-100 °С) зі збереженням ступеня полімеризації вихідної поліамідокислоти.

Розчинні та термопластичні поліімідні, які можна переробляти після циклізації, одержують одностадійною поліциклоконденсацією у висококиплячих розчинниках (*m*-крезолі, нітробензені) за 160-210 °С. Для одержання високомолекулярних поліімідів необхідно ретельно видаляти воду, що утворюється при реакції. Крім того, процес циклізації прискорюється у присутності карбонових кислот або їх амідів, третинних і гетероциклічних амінів, кислот Льюїса [23, 24, 25].

Встановлено, що властивості поліімідів в значній мірі залежать від природи вихідного діаміну. Найкращі результати були одержані при застосуванні бензидину, *n,n'*-діамінодифенілоксиду та *n,n'*-діамінодифенілсульфіду.

Поліамідні смоли на основі піромелітового діангідриду утворюють блискучі прозорі плівки, що мають високу теплостійкість, вологостійкість і хорошу еластичність.

Винятковою особливістю поліімідних смол є їх «самозмащуваність», тому вони можуть бути застосовані для виготовлення підшипників ковзання. Підшипники із поліімідів за своїми властивостями переважають підшипники із політетрафторетилену, наповненого графітом або склом.

Значний питомий опір і висока діелектрична міцність поліімідів, які залишаються навіть після тривалого нагрівання на повітрі, дають можливість використання їх у якості ємнісних діелектриків і високотемпературних ізоляторів при виготовленні конденсаторів, електродвигунів, кабелів, трансформаторів та інших деталей електрообладнання [26].

Взаємодією ПМДА з алкоксисілілалкіламінами були отримані органо-неорганічні гібридні золь-гелеві електроізоляційні матеріали, які після отвердження при температурах від 380 до 425 °С показали дуже багатообіцяючі механічні, термічні та електричні властивості. Електроізоляційні покриття на їх основі практично позбавлені дефектів, володіють високою гнучкістю без розтріскування і характеризуються значеннями напруги пробою вище 200 В/мкм [27].

Із поліімідів можуть бути одержані пресовані вироби, такі як, лопаті турбін, поршневі кільця, шестерні, арматура трубопроводів, сальники, прокладки, деталі електрообладнання, мембрани для паливних насосів тощо. Із поліімідів, що містять четвертинний амонійний азот виготовляють аніонообмінні мембрани для електродіалізу.

Полііміди на основі ПМДА та *m*-заміщених ароматичних діамінів (2,4,6-триметил-1,3-фенілендіаміну та 5,7-діаміно- 1,1,4,6-тетраметиліндану), завдяки особливостям своєї будови, а саме ортогональному розташуванню імідних циклів і фрагментів вихідних амінів виявились чудовим матеріалом для виготовлення газорозділяючих мембран з відмінним балансом між проникністю та селективністю для різних газових сумішей [28].

Гібридні оптичні тонкі плівки з високим значенням показника заломлення від 1,567 до 1,780 були одержані взаємодією ПМДА з амінопропілтриметоксисиланом та тетраізопропоксититаном за допомогою золь-гелевого процесу. Такі плівки представляють інтерес для виготовлення контактних лінз, окулярів різноманітних оптичних приладів тощо [29].

Поліімід на основі ПМДА та *n*-фенілендіаміну може бути використаний як шаблон для синтезу наночастинок срібла анізотропної будови з розміром 70-100 нм

[30]. Механізм утворення та зростання анізотропних наночастинок у полімерній матриці був досліджений за допомогою електронної мікроскопії, спектрів ближнього інфрачервоного поглинання, ультрафіолетових зон (UV-VIS-NIR) та рентгенівської дифракції.

Необхідно зазначити, що піромелітова кислота та її діангідрид, а також їх похідні, у тому числі і поліпіромелітіміди, ще далеко не вичерпали своїх можливостей. Роботи з синтезу, модифікації, вивченню структур і можливості застосування поліпіромелітімідів продовжуються в США, Японії, Франції, Великій Британії та інших країнах і дають можливість очікувати появи нових матеріалів на їх основі з іще більш цінними та дивовижними властивостями.

1.3. Поверхнево-активні речовини на основі ПМДА

Високу реакційну здатність **ПМДА** використовують у реакціях ацилювання для створення полімерних і олігомерних поверхнево-активних речовин (**ПАР**). За допомогою цих реакцій у **ПМК** можна вводити фрагменти різної природи – як гідрофільні, так і ліпофільні, створюючи **ПАР** відповідної природи та з певним гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ).

Відомий спосіб одержання амфіфільних оліго- та поліестерів піромелітової кислоти взаємодією **ПМДА** з фторованим спиртом при їх мольному співвідношенні 1:2, відповідно, з утворенням естеру з двома карбоксильними групами. Взаємодією карбоксильних груп цього естеру з надлишком епіхлорогідрину утворюються тетраестери, що містять два фрагменти з вторинними гідроксильними групами. На завершення процесу знову додають певну кількість **ПМДА** і перетворюють тетраестери на тримерні, пентамерні або олігомерні продукти (рис. 1.4) [31]. Довжина олігоестерного ланцюга визначається кількістю **ПМДА**, що вводиться на завершальній стадії.

Хлор в представленій вище схемі може бути замінено на бром або гідроген у випадку використання епібромогідрину або пропіленоксиду. Одержані олігоестери

піромелітової кислоти були призначені для модифікації поверхні синтетичних волокон з метою надання стійкості до забруднення.

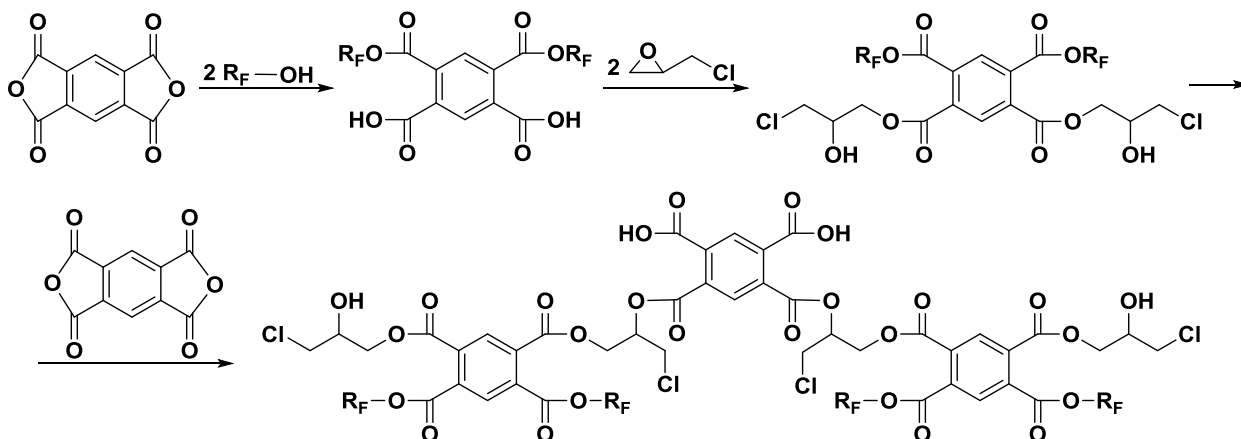


Рис. 1.4. Схема утворення олігоестерів піромелітової кислоти, фторованих спиртів та епіхлоргідрину (де R_F - залишок перфторалкілетанолу $CF_3CF_2(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$, $n=2\div 5$).

У роботі [32] описано спосіб одержання амфіфільних естерів піромелітової кислоти, що включає взаємодію ПМДА з аліфатичними спиртами з довжиною ланцюга $C_{12}-C_{18}$ з утворенням діестерів та їх наступну доестерифікацію етиленгліколем (ЕГ). Взаємодію ПМДА зі спиртом проводили при $190-200^\circ C$ за атмосферного тиску, а доестерифікацію - у вакуумі з відгонкою води. Мольне співвідношення **Спирт:ПМДА:ЕГ** складало $(3,0\div 1,5):1,0:(0,5\div 2,0)$. Одержані сполуки використовувались як депресатори нафтопродуктів. Так, депресія температури замерзання дизельного палива при введенні $0,5-2,0$ мас.% депресатора становить $14-28^\circ C$.

Тетраалкілпіромелітати, синтезовані на основі ПМДА, індивідуальних спиртів, технічних фракцій спиртів, синтанолів або моноалкілованих поліетиленгліколів використовували як гідрофобні ПАР або в складі технічних олив для експлуатації при підвищених температурах [33]. Їх синтез проводили в присутності цеоліту за $180-220^\circ C$ протягом $1,5-3$ годин з одночасною відгонкою води (рис. 1.5).

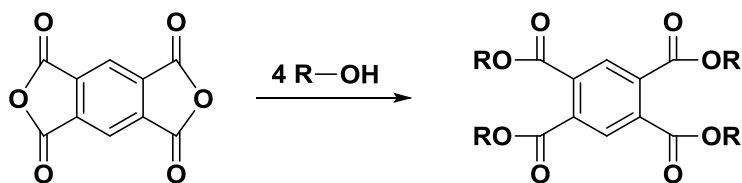


Рис. 1.5. Синтез тетраалкілпіромелітатів, де $R = C_9H_{19}$; $C_{16}H_{33}$; $C_7H_{15} - C_9H_{19}$; $C_{10}H_{21} - C_{18}H_{33}$; $(C_7H_{15} - C_9H_{19})(OC_2H_4)_3$; $(C_{10}H_{21} - C_{18}H_{37})(OC_2H_4)_{10}$.

Амфифільні кислі амід-іміди піромелітової кислоти для приготування гелі-електролітів одержували взаємодією **ПМДА** з блок-кополімером плуроніком – полі(оксипропілен-оксиетилен-оксипропіленом) або поліпропіленгліколем з кінцевими аміногрупами. На рис. 1.6. наведено схему синтезу такого полімеру [34]. Гідрофільною складовою є полі(оксипропілен-оксиетилен-оксипропілен)-біс-амін (**POE2000**), а гідрофобною - полі(оксипропілен)-біс-амін (**POP2000**).

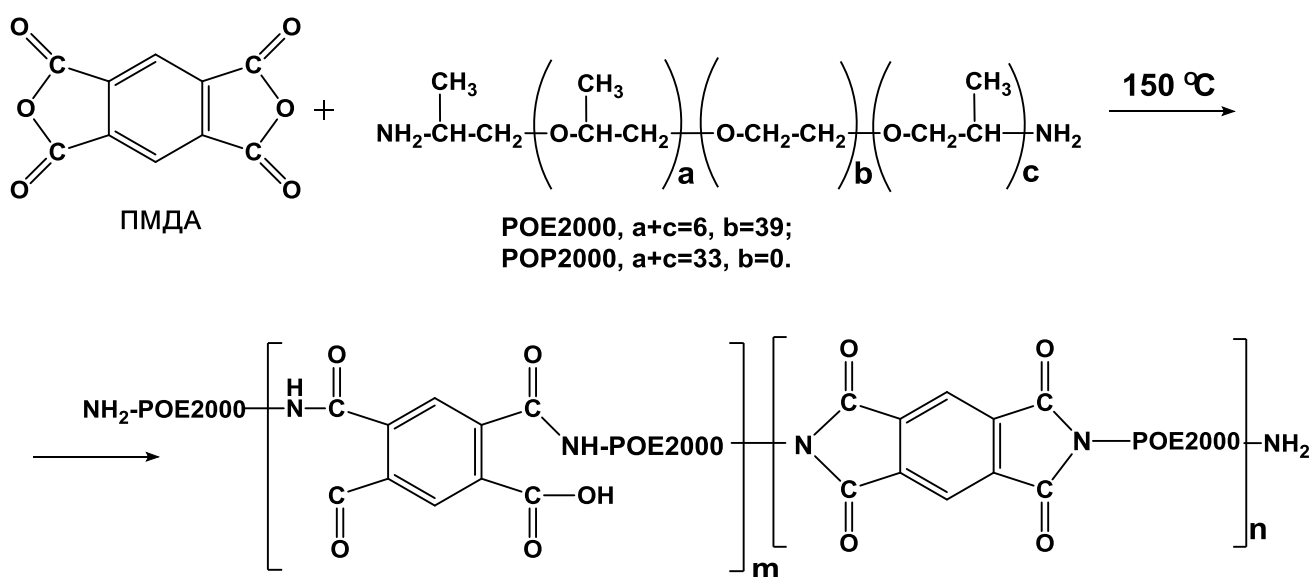


Рис. 1.6. Схема синтезу амфифільних кислих амід-імідів піромелітової кислоти.

Бовеном і групою дослідників розроблена стоматологічна адгезійна композиція на основі кислого діестеру піромелітової кислоти і гідроксиетилметакрилату [35]. Ця композиція здатна суттєво покращити адгезійну

міцність між композитом і зубною тканиною. Як композит використовують продукт реакції диметакрилату гліцеролу з піромелітовим діангідридом (рис. 1.7).

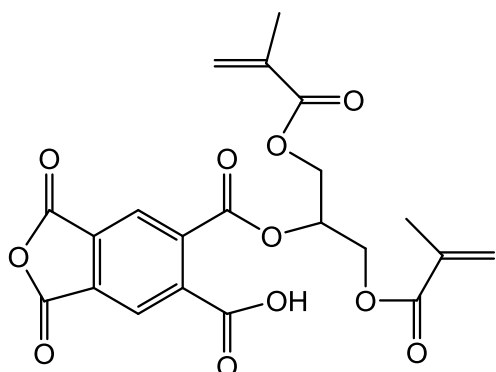


Рис. 1.7. Стоматологічний композит - моноестер диметакрилату гліцерину та піромелітового діангідриду.

Кхатрі зі співробітниками [36] одержали поліфункційний поверхнево-активний мономер 1,4-ди[2-(2-метилпропенат)етил]фталат-2,5-дикарбонову кислоту (*para*-ізомер) як продукт взаємодії ПМДА з 2-гідроксиетилметакрилатом (рис. 1.8). Вони відділяли фільтрацією кристалічний *para*-ізомер від ізомерного продукту з карбоксильними групами у *meta*-положенні та використовували його у стоматологічних композиціях. Було показано утворення сильної адгезійної взаємодії між дентином і цим композиційним матеріалом.

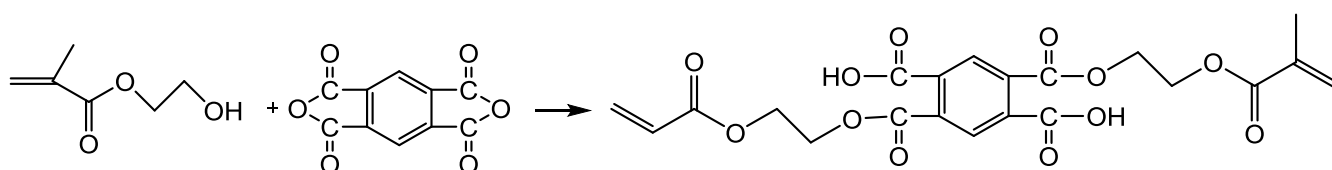


Рис. 1.8. Схема одержання *para*-ізомеру діестеру піромелітової кислоти і гідроксиетилметакрилату

В роботі [37] описаний спосіб хімічної модифікації лізинових груп ліпази *Pseudomonas cepacia* піромелітовим діангідридом (модифіковано 72% від загальної кількості аміногруп) з наступним оптимізованим виділенням модифікованого біокатализатора (рис 1.9).

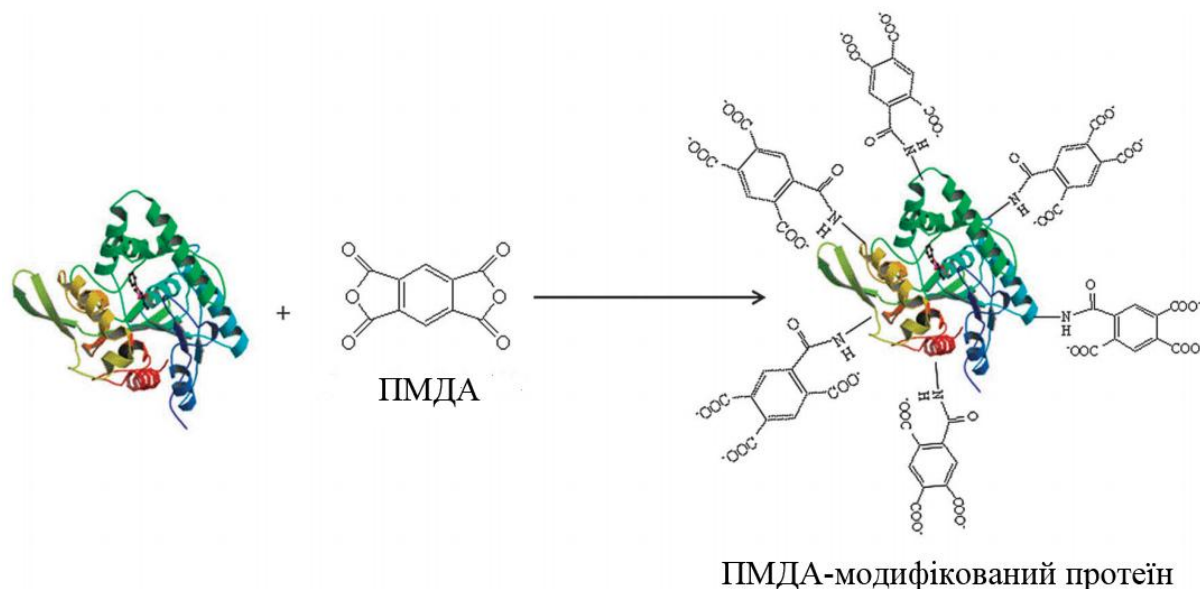


Рис. 1.9. Хімічна модифікація білку ліпази *Pseudomonas ceracia* піромелітовим діангідридом

Модифікований біокаталізатор брав участь в реакціях трансестерифікації 1-гексанолу, з використанням н-октану і ДМФА як реакційного середовища.

1.4.Токсичність піромелітової кислоти та її похідних

За даними американської національної медичної лабораторії LD50 піромелітової кислоти для мишей при внутрішньочеревному введенні становить 300 мг/кг [38]. Токсична дія ПМДА при оральному введенні також визначена і становить: для свиней - LD50 1,595 г/кг, для мишей LD50 2,400 г/кг, для щурів LD50 2,250 г/кг [39]. Ці значення відповідають помірно токсичним речовинам (LD50 0,501-5 г/кг) і наближаються до малотоксичних речовин з LD50 5-15 г/кг. Разом з тим, виявлено порогову чутливість шкіри свиней до піромелітового діангідриду та піромелітової кислоти при аплікаціях 0,2 мг/кг. За нормальних умов ПМК та ПМДА не створюють у повітрі концентрацій, що викликають отруєння. Кумулятивний ефект піромелітатів на смертельному рівні також відсутній. При порівнянні

токсичної дії піромелітатів і *o*-фталатів перевагу слід надати менш токсичним піромелітатам.

Таким чином, доступність **ПМК**, її низькі ціна та токсичність, легкість перетворення на реакційноздатний діангідрид - зумовлюють можливість використання **ПМК** для створення олігомерних, полімерних структур, лінійної, розгалуженої, сітчастої будови та різної розчинності; поверхнево-активних речовин з різним гідрофільно-ліпофільним балансом; структуруючих агентів, терmostійких полімерів тощо. Разом з тим, можливості використання **ПМК** – як сировини для створення сучасних високотехнологічних матеріалів вивчені та використані недостатньо. Наступні розділи дисертаційної роботи присвячені розробці методів синтезу нових амфіфільних похідних піромелітової кислоти, дослідженню їх властивостей та використанню для створення сучасних нанорозмірних засобів доставки лікарських препаратів, «активних» полімерних дисперсій, модифікаторів поверхонь тощо.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Характеристика, синтез та очистка вихідних речовин

Промелітовий діангідрид (ПМДА), технічний, марки “А”, виробництва Уфимського нафтохімічного заводу, додатково очищали сублімацією у вакуумі при залишковому тиску 1,33 кПа. $T_{\text{топл.}}=288\div 289^{\circ}\text{C}$ (літ. $283\div 286^{\circ}\text{C}$ [40]), кислотне число 1036 мг КОН/г (розрах. 1029 мг КОН/г).

Піридин очищали за методикою [41].

Поліетиленгліколі (ПЕГ) сушили у вакуумі (0,1÷0,3 кПа) за температури 120°C протягом 4 годин. Ідентифікували згідно результатів аналізу на вміст ОН груп за методикою [42].

Монометиллові етери поліетилегліколів (Aldrich), вміст основної речовини більше 98%, М.м. 350 (**МПЕГ350**), 550 (**МПЕГ 550**), 750 (**МПЕГ750**); висушували відгонкою азеотропної суміші води з бенzenом, потім сушили за 120°C .

1-Бутанол (Aldrich), очищали кип'ятінням з СаО протягом 4 годин і наступною перегонкою над магнієвою стружкою [41] (d^{20} 805,7 кг/м³, $T_{\text{кип}}$ 118°C).

1-октанол висушували над СаО протягом 2 діб і очищали вакуумною перегонкою з магнієвою стружкою ($\rho=824,0$ кг/м³, $T_{\text{кип}}=195^{\circ}\text{C}$).

Стирен очищали від інгібітора промиванням 5%-ним розчином NaOH, сушили кальцій хлоридом і двічі переганяли за пониженого тиску.

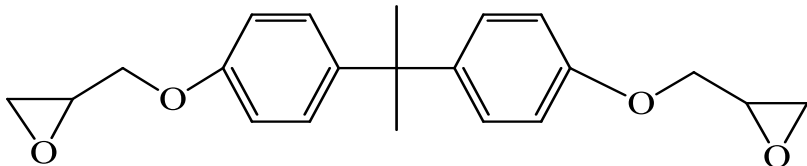
Тіонілхлорид (Sigma) переганяли при атмосферному тиску в потоці аргону.

Монометиллові етери поліетилегліколів (МПЕГ) (Aldrich) вміст основної речовини більше 98%, М.м. 350 г/моль (**МПЕГ350**), М.м. 550 г/моль (**МПЕГ550**), М.м. 750 г/моль (**МПЕГ750**), М.м. 1100 г/моль (**МПЕГ1100**) - сушили відгонкою води у вигляді азеотропної суміші з бенzenом.

N,N'-дициклогексилкарбодіімід (ДЦГКДІ) (Aldrich), вміст основної речовини не менше 99,0%, використовували без додаткового очищення.

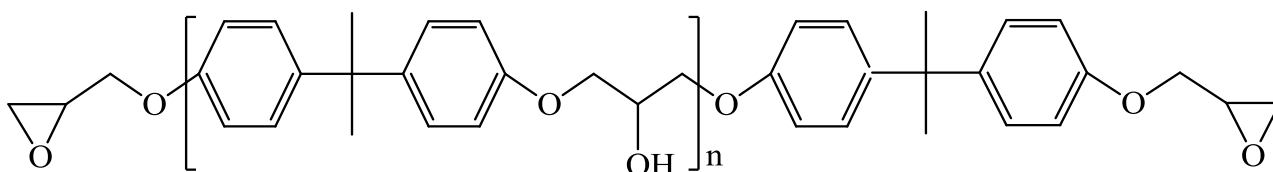
Етиленгліколь (ЕГ) переганяли у вакуумі (4,6÷4,7 кПа) і відбирали фракцію з $T_{\text{кип.}}=117^{\circ}\text{C}$.

Дигліциділовий етер діоксидифенілолпропану (ДГЕДФП) (Aldrich), формули:



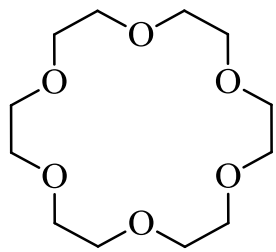
з епоксидним числом (е. ч.) 24,60 % (розр. 25,2 %) використовували без очищення.

Епоксидна діанова смола ЕД-20, формули:



виробництва компанії "Du Pont" з наступними характеристиками: молярна маса (M_n) 430 г/ моль, е.ч. 20,0 %.

[18]-Краун-6 (техн. назва О-18) (х. ч.), формули:



використовували без очищення.

Триетиламін (ТЕА), (ч.д.а.), хлорид цинку (ч.д.а.), гідроксид калію (ч.д.а.), холестерол (Sigma, Cat. № С75209), цетиловий спирт (Aldrich), куркумін (Overseal Natural Ingredients Ltd), 4-метил-2-пентанон (Sigma Aldrich, ACS reagent, вміст основної речовини більше 98,5%), аліфатичні карбонові кислоти (ацетатна, бутиратна, ундецилатна, фенілацетатна), трифтороцетовий ангідрид (ТФА) (всі Sigma Aldrich) використовували без додаткового очищення.

Розчинники: N,N-диметилформаїд (ДМФА), ацетон, ацетонітрил, 1,2-дихлоретан (ДХЕ), бензен, діетиловий етер (ДЕЕ), 1,4-діоксан, хлороформ, 2-пропанол, гексан, петролейний ефір та інші очищали за методиками [41].

Хітозан (полі-β-1,4-(2-дезоксид-2-аміно-D-глюкопіраноза)) (М.м. 32300 г/моль, ступінь деацетилювання 75%) (Aldrich) використовували без додаткового очищення.

Декстран – комерційний продукт (D15, Sigma) з $M_w=15000\div 20000$. Сушили у вакуумі (0,1÷0,3 кПа) протягом 5 годин за температури 100°C.

Крохмаль картопляний (питома площа поверхні 1,9 м²/г, середній діаметр зерен 55 мкм) сушили у вакуумі (0,1÷0,3 кПа) за 100°C до постійної маси.

Карбонові нанотрубки (КНТ): «Baytubes» MWCNT C150P (зовнішній діаметр ~10÷15 нм) (Bayer Materials Science, Німеччина); *Nanocyl™ NC3152 MWCNT-NH₂* (зовнішній діаметр ~15 нм), (Nanocyl, Бельгія).

Поліетилентерефталат (ПЕТ) використовували марки ПЕТФ 8200 («Белпак», Шостка).

Вода: дистилат $\rho=998$ кг/м³; $n_d^{20}=1,333$.

Барвник: судан III: вміст основної речовини 99 % (Aldrich).

Куркумін: Overseal Natural Ingredients Ltd.

Олії: соняшникова, апельсинова, лавандова, виробництва «Ароматика» (www.aromatika.ua), риба́чий жир, вміст основної речовини 99,99% (Santa Ana, Robinson Pharma, USA).

Трет-бутилгідропероксид (ТБГП) одержували алкілюванням гідроген пероксиду трет-бутиловим спиртом у присутності концентрованої сульфатної кислоти за методикою [43], фракціонували на дефлегматорі висотою 70 см у вакуумі ($T_{\text{кип.}}=32^\circ\text{C}/1,6$ кПа). Показник заломлення (n_d^{20})=1,4008 (літ. $n_d^{20}=1,4010$), вміст активного кисню 17,9% (розрах. 17,7%).

Трет-бутилпероксиметанол (ТБПМ) одержували при взаємодії ТБГП з формальдегідом за методикою [44]. Переганяли у вакуумі (1÷1,2 кПа) з ялинковим дефлегматором висотою 70 см у тоці аргону. Фракція з температурою кипіння 48-50°C мала такі характеристики: $n_d^{20}=1,4126$ (літ. $n_d^{20}=1,4128$), вміст активного кисню - 13,6% (розрах. 13,3%).

3-Трет-бутилперокси-3-метил-1-бутанол (ТБПМБ) синтезований на кафедрі органічної хімії і наданий д.х.н., доц. Гевусем О.І. та к.х.н, н.с. Флейчуком Р.І., за що автор висловлює подяку. Його одержували алкілюванням *трет-бутилгідропероксиду 3-метил-1,3-бутандіолом* і очищали перегонкою у вакуумі ($T_{\text{кип.}} = 64 \div 66^\circ\text{C}/1,3 \text{ Па}$). $n_d^{20} = 1,4493$, $d_4^{20} = 1,0059$, вміст активного кисню - 9,0% (розрах. 9,1%).

2.2. Синтез олігомерних сурфактантів з фрагментами вищих аліфатичних спиртів або холестеролу

2.2.1. Олігомери Алк-ПМК-МПЕГ одержували за схемою 3.1. *Маршрут I:* в 70 г сухого ДМФА розчиняли 10,9 г (0,05 моль) ПМДА, додавали 0,2 г (≈ 2 ммоль) ТЕА і поступово при інтенсивному перемішуванні при 80°C протягом 5-6 год вводили розчин 0,05 моль бутилового, октилового або цетилового спирту в 20 мл ДМФА. Суміш перемішували протягом 24 год за 80°C , додавали 0,05 моль МПЕГ і перемішували ще протягом 24 годин. Ступінь конверсії на кожній з двох стадій контролювали за кислотним числом реакційної маси, яке визначали рН-метричним титруванням проби реакційної суміші об'ємом 0,6 мл (розведеної в ДМФА) 0,1 N водним розчином натрій гідроксиду. Після закінчення процесу з реакційної суміші відганяли ДМФА за допомогою роторного вакуум-випарника. Алк-ПМК-МПЕГ очищали триразовим осадженням гексаном з ацетонового розчину і промивали 4-метил-2-пентаноном для видалення залишків побічних продуктів, а також вихідних МПЕГ і ПМДА. Вихід кінцевих продуктів 75-85%. Очищені Алк-ПМК-МПЕГ сушили за 55°C . Ідентифікували методом тонкошарової хроматографії на пластинках «Silufol». Елюент – бензен. *Маршрут II:* в 70 г сухого ДМФА розчиняли 10,8 г (0,05 моль) ПМДА, додавали 0,2 г (≈ 2 ммоль) ТЕА і поступово при інтенсивному перемішуванні при 80°C протягом 5-6 год вводили розчин 0,05 моль МПЕГ в 20 мл ДМФА. Суміш перемішували протягом 24 год при 80°C , додавали 0,05 моль

октилового або цетилового спирту і перемішували ще протягом 10 годин. Контроль за конверсією, виділення, очищення та ідентифікацію олігомерів проводили, як описано вище. Вихід 79-86 %.

2.2.2. Олігомер Хол-ПМК-МПЕГ одержували за схемою 3.1. В 70 г ДМФА розчиняли 10,9 г (0,05 моль) ПМДА, додавали 0,2 г (≈ 2 ммоль) ТЕА і поступово при інтенсивному перемішуванні при 80 °С протягом 5-6 год вводили розчин (0,05 моль) відповідного МПЕГ в 50 мл ДМФА. Суміш перемішували протягом 24 год за 80 °С і додавали 19,3 г (0,05 моль) сухого холестеролу. Перемішували за вказаної температури аж поки ступінь перетворення, що визначався рН-метричним методом, досягав 97-99% (близько 25 год). Після відгону розчинника у вакуумі Хол-ПМК-МПЕГ розчиняли в ацетоні і відфільтровували непрореагований холестерол та нерозчинні в ацетоні холестерилпіромелітати. Продукт висаджували гексаном. Осад сушили, розчиняли у 5%-ному водному розчині натрій карбонату і висаджували цільовий продукт додаванням 5%-ного розчину HCl і надлишку насиченого розчину NaCl. Сушили у вакуумі за 80 °С. Вихід 50-60 %.

2.2.3. Олігомер (Хол)₂ПМК(МПЕГ)₂ одержували за схемою 3.3. У реактор завантажували 1,8 г (0,0082 моль) ПМДА, 0,1 мл піридину, 9,1 г (0,0165 моль) МПЕГ550 та перемішували 11 год за 100 °С. Продукт розчиняли в 20 мл дихлорометану та висаджували 40 мл гексану. Переосадження проводили тричі. Сушили у вакуумі 2-5 мм рт. ст. за 80 °С протягом 3 год. Одержували 10 г (92 %) дієстеру МПЕГ-ПМК-МПЕГ у вигляді жовтуватої прозорої смоли. Кислотне число 87,9 мг КОН/г (розрах. 85,1 мг КОН/г). Для одержання дихлорангідриду МПЕГ-ПМК-МПЕГ у реактор, споряджений герметичною мішалкою, термометром та зворотнім холодильником, з'єднаним зі скруббером для поглинання кислих парів, завантажували 7,5 г (0,0057 моль) МПЕГ-ПМК-МПЕГ та 20 мл SOCl₂. Реакційну масу кип'ятили 10 год на масляній бані, після чого відганяли надлишок SOCl₂. Одержували 7,8 г (вихід кількісний) продукту у вигляді темно-оранжевої прозорої в'язкуватої рідини. Кислотне число 170 мг КОН/г (розрах. 165,6 мг КОН/г). Одержаний дихлорангідрид перетворювали на цільовий продукт

(Хол)₂ПМК(МПЕГ)₂. У реактор завантажували 30 мл дихлоретану, 2,3 г (0,006 моль) холестеролу, та 0,47 г (0,006 моль) піридину. Охолоджували до 5 °С та прикапували розчин 4 г (0,003 моль) одержаного дихлорангідриду в 20 мл ДХЕ, підтримуючи температуру 5-8 °С. Після чого перемішували ще 1 год за 5 °С та 3 год за 20 °С. Реакційну масу промивали невеликою кількістю 2 %-го розчину НСІ, 5 %-го розчину натрій карбонату, потім водою. Нижній органічний шар відділяли та відганяли розчинник у вакуумі за 50 °С. Залишок розчиняли в метанолі і відфільтровували непрореагований холестерол. Цільовий продукт висаджували гексаном та двічі переосаджували гексаном з ацетонового розчину. Одержали 4,2 г (68 %) продукту у вигляді воскоподібної речовини.

2.2.4. Олігомер Хол-ПМК-ПЕГ-ПМК-Хол одержували за схемою 3.4. 13,1 г (0,06 моль) ПМДА розчиняли в 85 г ДМФА, додавали 0,2 г (\approx 2 ммоль) ТЕА і поступово при інтенсивному перемішуванні при 80 °С протягом 5-6 год вводили розчин 17,1 г (0,028 моль) ПЕГ600 у 40 мл ДМФА. Суміш перемішували протягом 24 год за 80 °С, після чого додавали 27,0 г (0,070 моль) сухого холестеролу і перемішували за вказаної температури до досягнення ступеня перетворення 97-99% (близько 25 год). Виділення, очищення та ідентифікацію цільового продукту проводили, як при одержанні Хол-ПМК-МПЕГ. Вихід 27,3 г (54%).

2.3. Синтез амфіфільних олігомерів з пероксидними функційними групами

2.3.1. Одержання продуктів поліконденсації поліетиленгліколя (ПЕГ) з піромелітовим діангідридом (ПМДА) - ОлігоПМК-ПЕГ (схема 4.2). У реактор з мішалкою термометром та капіляром для продування інертного газу завантажували 3,6 г (0,0165 моль) ПМДА у вигляді дрібного порошку, додавали (0,0160 моль) відповідного поліетиленгліколю (ПЕГ200, ПЕГ400, ПЕГ600) та 0,13 г піридину. Нагрівали реакційну масу до температури 100-110 °С та перемішували 15 год Охолоджували. Одержану смолоподібну масу при слабкому нагріванні розчиняли в

20 мл хлороформу, розчин промивали 5 %-ною хлоридною кислотою, потім водою. Олігомер висаджували додаванням 60 мл гексану. Охолоджували до $0 \div (-5) \text{ }^\circ\text{C}$, олігомерний шар промивали гексаном, сушили у вакуумі за температури $50 \text{ }^\circ\text{C}$ упродовж 3 год. Вихід (77-82 %) у вигляді жовтуватої прозорої смоли.

2.3.2. Одержання олігопероксидів (ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ) взаємодією олігомерів ОлігоПМК-ПЕГ з ТБГП за умов реакції Стегліха (схема 4.3, маршрут 1). В реактор, обладнаний мішалкою, термометром та крапельною лійкою вносили 5 г відповідного олігомеру **ОлігоПМК-ПЕГ** і розчиняли в 25 мл сухого метиленхлориду. Додавали сухий **ТБГП** з розрахунку 1,2 моль на 1 моль карбоксильних груп **ОлігоПМК-ПЕГ**, що складало 2,9 г у випадку **ПЕГ200**, 1,9 г у випадку **ПЕГ400** та 1,5 г у випадку **ПЕГ600**. Реакційну масу в реакторі охолоджували до $5 \text{ }^\circ\text{C}$ і при інтенсивному перемішуванні протягом 30 хв з крапельної лійки додавали розчин дициклогексилкарбодііміду (**ДЦГКДІ**) в 10-15 мл сухого метиленхлориду. **ДЦГКДІ** брали з розрахунку 1,05 моль на 1 моль карбоксильних груп **ОлігоПМК-ПЕГ**, що складало 5,6 г у випадку **ПЕГ200**, 3,6 г у випадку **ПЕГ400** та 2,9 г у випадку **ПЕГ600**. Після додавання **ДЦГКДІ** крапельну лійку ополіскували невеликою кількістю метиленхлориду. Реакційну масу перемішували 1 год за $5 \text{ }^\circ\text{C}$ і 5-6 год за $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Охолоджували до $0 \text{ }^\circ\text{C}$, відфільтровували осад **N,N**-дициклогексилкарбаміду, промивали невеликою кількістю метиленхлориду. Фільтрат та промивний розчин об'єднували, переносили в колбу для вакуумної перегонки і відганяли розчинник та надлишок **ТБГП** при пониженому тиску і температурі бані не вище $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Залишок розчиняли в 20-25 мл ацетону при слабкому нагріванні та додавали воду до початку утворення каламуті. Охолоджували до $0 \text{ }^\circ\text{C}$, при цьому утворювався олігомерний шар, який відділяли. Цю операцію повторювали двічі. Після другого переосадження олігомери, промивали невеликою кількістю крижаної води, сушили у вакуумі за $40 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом кількох годин. Виходи та характеристики олігопероксидів **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ**, одержаних за цим методом наведені в табл.4.2 (маршрут 1).

2.3.3. Одержання олігопероксидів ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ взаємодією олігомерів ОлігоПМК-ПЕГ з ТБГП за умови азеотропної відгонки води (схема 4.3, маршрут 2). В реактор, обладнаний термометром, капіляром для продування інертного газу та насадкою Діна-Старка, під'єднаною до зворотнього холодильника, верхня частина якого сполучається з вакуумною помпою, вносили 5 г відповідного олігомеру **ОлігоПМК-ПЕГ** і розчиняли в 60 мл **ДХЕ**, додавали 20 мл н-гексану, **ТБГП** з розрахунку 2 моль на 1 моль карбоксильних груп **ОлігоПМК-ПЕГ**, що складало 4,9 г у випадку **ПЕГ200**, 3,2 г у випадку **ПЕГ400** та 2,5 г у випадку **ПЕГ600** і 0,1-0,15 г концентрованої сульфатної кислоти. Реакційну масу нагрівали на водяній бані до температури 40 °С і регулювали вакуум так, щоб при цій температурі відбувався відгон азеотропу. Відгон вели до тих пір, поки в насадці Діна-Старка відділялась вода (4-5 год). Заміняли зворотній холодильник на прямий та відганяли гексан, **ДХЕ** та частково надлишок **ТБГП**. Залишок в реакторі охолоджували та очищали переосадженням водою з ацетонового розчину. Для цього його розчиняли в 20 мл ацетону при слабкому нагріванні та додавали воду до початку утворення каламуті. Охолоджували до 0 °С, при цьому утворювався органічний шар, який відділяли. Цю операцію повторювали двічі. Після другого переосадження олігомери, промивали невеликою кількістю крижаної води, сушили у вакуумі за 40 °С протягом кількох годин. Виходи та характеристики олігопероксидів **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ** одержаних за цим методом наведені в табл.4.2 (маршрут 2).

2.3.4. Одержання олігопероксидів ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ з олігомерів ОлігоПМК-ПЕГ через стадію перетворення карбоксильних груп ОлігоПМК-ПЕГ на хлорангідридні (схема 4.3, маршрут 3). У реактор, споряджений зворотнім холодильником, сполученим зі скрубєром для поглинання кислих парів завантажили 5 г відповідного олігомеру **ОлігоПМК-ПЕГ**, і поступово невеликими порціями протягом 2-ох годин додавали 35 г (18 мл) тіонілхлориду. При додаванні кожної порції виділялись бульбашки газу. Кип'ятили реакційну масу на масляній бані з температурою 100 °С впродовж 10 год. Зворотній холодильник замінювали на

прямий та відігнали надлишок тіонілхлориду. Залишки SOCl_2 відганяли у вакуумі водоструминного насосу при температурі бані до $110\text{ }^\circ\text{C}$. Хлорангідрид у вигляді темно-жовтої в'язкої смоли використовували без подальшого очищення.

У реактор, обладнаний мішалкою, термометром та крапельною лійкою вносили **ТБП**, у кількості, зазначеній в п. 2.3.2, розчиняли в 15-20 мл сухого метиленхлориду і вносили еквімолярну кількість сухого піридину. Охолоджували до $5\text{-}8\text{ }^\circ\text{C}$ і при цій температурі поступово додавали з крапельної лійки розчин 5,6 г одержаного хлорангідриду в 25 мл сухого метиленхлориду. Після закінчення додавання хлорангідриду реакційну масу перемішували за вказаної температури 1 год, поступово піднімали температуру до $20\text{ }^\circ\text{C}$ і перемішували ще 5 год. Охолоджували до $0\text{ }^\circ\text{C}$, відфільтровували осад хлориду піридинію, відганяли розчинник у вакуумі. Олігопероксид очищали переосадженням водою з ацетонового розчину, як вказано в п.2.3.3.

2.4. Одержання пероксиестерів аліфатичних карбонових кислот ацилюванням гідропероксидів карбоновими кислотами, в присутності трифтороцтового ангідриду і піридину

До розчину 50-150 ммоль аліфатичної кислоти в 20-60 мл сухого органічного розчинника (метиленхлориду, дихлоретану, бензену, циклогексану) при перемішуванні додавали 50-150 ммоль **ТФА**. Через 20 хв реакційну масу охолоджували до температури $-2 \div +2\text{ }^\circ\text{C}$, додавали 25-150 ммоль гідропероксиду і поступово 50-150 ммоль піридину. Гідропероксид і піридин додавали з такою швидкістю, щоб температура не піднімалась вище $+5\text{ }^\circ\text{C}$. Реакційну масу при охолодженні перемішували протягом 0,5-1 год і поступово піднімали температуру до кімнатної. Трифтороцтову кислоту і залишки карбонової кислоти нейтралізували шляхом промивання реакційної маси 60-180 мл насиченого розчину гідрокарбонату натрію. Органічну фазу аналізували методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинках Silufol UF-254. Елюент - суміш 1,2-дихлоретану і толуену у

співвідношенні 1:1. Як специфічний проявник на пероксидовмісні сполуки використовували суміш льодяної ацетатної кислоти і насиченого розчину йодиду калію у співвідношенні 10:1. Ідентифікацію пероксиестерів проводили за допомогою речовини-свідка, у ролі якої виступали пероксиестери тієї ж структури, які синтезувалися за відомим методом із використанням відповідних хлорангідридів карбонових кислот [45]. Вміст пероксиестеру в органічній фазі визначали йодометричним методом, а залишкового гідропероксиду цериметричним титруванням за методом [46]. Для препаративного виділення пероксиестерів залишок переганяли в вакуумі. Ідентифікували пероксиестери за вмістом активного кисню, а також рефрактометриєю. Їх характеристики представлені в табл. 4.3. Нижче наведені завантаження реагентів та виходи одержаних пероксиестерів.

трет-Бутилпероксиацетат: ацетатна кислота 6,0 г; **ТБГП** 9,0 г; **ТФА** 21,0 г; піридин 15,8 г; розчинник (толуен) 50 мл; вихід пероксиестеру 96 %.

трет-Амілпероксиацетат: ацетатна кислота 6,0 г; *трет*-амілгідропероксид 5,2 г; **ТФА** 21,0; піридин 15,8; розчинник (метиленхлорид або 1,2-дихлоретан) 50 мл; вихід пероксиестеру 95%.

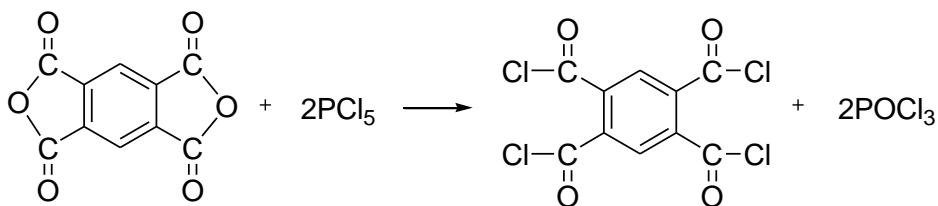
трет-Бутилпероксибутаноат: н-бутанова кислота 8,8 г; **ТБГП** 4,5 г; **ТФА** 21,0 г; піридин 15,8 г; розчинник (1,2-дихлоретан) 50 мл; вихід пероксиестеру 92%.

трет-Бутилпероксиундеканоат: н-ундеканова кислота 8,8 г; **ТБГП** 4,5 г; **ТФА** 21,0 г; піридин 15,8 г; розчинник (1,2-дихлоретан) 50 мл; вихід пероксиестеру 93%.

трет-Бутилпероксифенілацетат: фенілацетатна кислота 13,6 г; **ТБГП** 9,0 г; **ТФА** 21,0 г; піридин 5,8 г; розчинник (толуен) 50 мл; вихід пероксиестеру 93%.

2.5. Синтез олігомерів з пероксидними функційними групами на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти.

2.5.1. Тетрахлорангідрид піромелітової кислоти (ТХАП) одержували з ПМДА за розробленою нами методикою:



109 г (0,5 моль) **ПМДА** і 229 г (1,1 моль) подрібненого **PCl₅** завантажували в двогорлу круглодонну колбу ємністю 1 л, споряджену термометром і зворотнім холодильником, з'єднаним з пасткою для поглинання кислих парів. Суміш нагрівали на масляній бані з температурою 110-130 °С. Через 1,5-2 години реакційна маса стає рідкою. Її кип'ятили ще 15-16 год. Температура в реакторі 132-135 °С. Потім зворотній холодильник замінювали на прямий і відганяли **POCl₃**, слідкуючи за тим, щоб температура бані не перевищувала 160 °С. Залишки **POCl₃** відганяли у вакуумі 40-60 мм рт. ст. **ТХАП** очищали фракційною вакуум-перегонкою в тоці аргону. $T_{\text{кип.}}=183-184\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ мм рт.ст.}$ Вихід 126 г (77 %). $T_{\text{топл.}}=64\text{ }^{\circ}\text{C}$ (літ. 64 °С [47]).

2.5.2. Олігомер з пероксиестерними групами (ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ100).

В тригорлому реакторі з мішалкою, термометром і крапельною лійкою розчиняли 5,25 г (0,016 моль) **ТХАП** в 50 мл безводного дихлоретану і додавали 2,88 г (0,032 моль) **ТБГП**. Реакційну суміш охолоджували до 10 °С і добавляли по краплинах розчин 2,53 г (0,032 моль) піридину в 20 мл **ДХЕ**. При вказаній температурі перемішували 2 год. Додавали 1,7 г (0,016 моль) **ПЕГ100** і знову добавляли по краплинах розчин 2,53 г (0,032 моль) піридину в 20 мл **ДХЕ**. При вказаній температурі перемішували ще 2 год. Відфільтровували осад хлориду піридинію (**C₅H₅N·HCl**). Фільтрат промивали 2 %-им розчином **HCl**, а потім водою до рН=4-5. Олігомер висаджували газоліном і сушили в вакуумі водоструминного насосу при 40 °С. Вихід 6,6 г (88%).

2.5.3. Олігомер з пероксиестерними групами (ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ200).

За аналогічною методикою з 4,92 г (0,015 моль) **ТХАП**, 2,7 г (0,03 моль) **ТБГП**, 2,91 г (0,015 моль) **ПЕГ200** і 2,37 г (0,03 моль) + 2,37 г (0,03 моль) піридину одержали 7,1 г (86 %) продукту.

2.5.4. Олігомер з пероксиестерними групами (ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300).

За аналогічною методикою з 3,93 г (0,012 моль) ТХАП, 2,16 г (0,024 моль) ТБГП, 3,38 г (0,012 моль) ПЕГ300 і 1,9 г (0,024 моль) + 1,9 г (0,024 моль) піридину одержали 6,4 г (83 %) олігопероксиду.

2.5.5. Олігомер з пероксиестерними групами (ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ400).

За аналогічною методикою з 3,6 г (0,011 моль) ТХАП, 2 г (0,022 моль) ТБГП, 4,55 г (0,011 моль) ПЕГ400 і 1,74 г (0,022 моль) + 1,74 г (0,022 моль) піридину одержали 6,3 г (75 %) олігомеру.

2.5.6. Олігомер з пероксиестерними групами (ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600).

За аналогічною методикою з 3,28 г (0,01 моль) ТХАП, 1,8 г (0,02 моль) ТБГП, 5,9 г (0,01 моль) ПЕГ600 і 1,6 г (0,02 моль) + 1,6 г (0,02 моль) піридину одержали 6,8 г (72 %) відповідного олігопероксиду.

2.5.7. Олігомер з пероксиестерними групами (ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ1500). За аналогічною методикою з 3,28 г (0,01 моль) ТХАП, 1,8 г (0,02 моль) ТБГП, 15,6 г (0,01 моль) ПЕГ1500 і 1,6 г (0,02 моль) + 1,6 г (0,02 моль) піридину одержали 15,1 г (78 %) продукту.

2.5.8. Олігомер з пероксиестерними групами (ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ5000). За аналогічною методикою з 1,64 г (0,005 моль) ТХАП, 0,9 г (0,01 моль) ТБГП, 25,4 г (0,005 моль) ПЕГ5000 і 0,8 г (0,01 моль) + 0,8 г (0,01 моль) піридину одержали 27,3 г (82 %) олігопероксиду.

2.5.9. Олігомери з пероксиестерними та хлороангідридними групами (ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ). 3,28г (10 ммоль) ТХАП розчиняли у 20 мл безводного ДХЕ, розчин охолоджували до $5 \div 10$ °С, після чого прикапували розчин 1,35 г (15 ммоль) ТБГП і 1,2 г (15 ммоль) піридину в 15 мл ДХЕ. Реакційну масу перемішували за вказаної температури 1 год, після чого додавали суміш 10 ммоль відповідного ПЕГ і 1,6 г (0,02 моль) піридину, в 10 мл ДХЕ. Перемішували ще 3 год, поступово піднімаючи температуру до 20 °С. До реакційної маси додавали 20 мл гексану для зниження розчинності піридиній хлориду та охолоджували до 5 °С. Відфільтровували осад піридиній хлориду. До фільтрату додавали ще 30 мл н-

гексану та охолоджували до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Відділяли нижній в'язкий шар олігопероксиду, промивали невеликою кількістю сухого гексану, сушили у вакуумі ($0,1\div 0,3\text{ кПа}$) за температури $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постійної маси. Характеристики та вихід продуктів наведені в табл. 4.6.

2.5.10. Олігомери з первинно-третинними діалкілпероксигрупами (ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ). 3,28 г (0,01 моль) ТХАП розчиняли у 30 мл безводного ДХЕ, охолоджували до $5\div 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ і при інтенсивному перемішуванні прикапували розчин 1,6 г (0,02 моль) піридину та 2,4 г (0,02 моль) *трет*-булпероксиметанолу (ТБПМ) у 10 мл безводного ДХЕ, слідкуючи за тим, щоб температура не піднімалась вище за $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. За вказаної температури реакційну масу перемішували 1 год. Додавали (0,01 моль) відповідного ПЕГ і по краплинах вводили розчин 1,6 г (0,02 моль) піридину у 10 мл ДХЕ. Перемішували ще 1 год, поступово піднімаючи температуру до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вели процес ще 2 год. До реакційної маси додавали 20 мл гексану для зниження розчинності піридиній хлориду та охолоджували до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Відфільтровували осад піридиній хлориду. Фільтрат промивали 2%-ним розчином **НСІ**, а потім водою до $\text{pH}=4\div 5$. Олігомер висаджували гексаном, відділяли, промивали невеликою кількістю гексану і сушили у вакуумі ($0,1\div 0,3\text{ кПа}$) за $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постійної маси. Характеристики та вихід продуктів наведені в табл. 4.8.

2.5.11. Олігомери з первинно-третинними діалкілпероксидними та хлороангідридними групами (ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ). 3,28 г (0,01 моль) ТХАП розчиняли у 30 мл безводного ДХЕ, охолоджували до $5\div 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ і при інтенсивному перемішуванні додавали по краплинах розчин 1,2 г (0,015 моль) піридину та 1,8 г (0,015 моль) ТБПМ у 10 мл безводного ДХЕ, слідкуючи за тим, щоб температура не піднімалась вище за $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Перемішували за вказаної температури 1 год. Після чого додавали розчин (0,01 моль) відповідного ПЕГ та 1,6 г (0,02 моль) піридину у 10 мл безводного ДХЕ. Перемішували ще 3 год, поступово піднімаючи температуру до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. До реакційної маси додавали 20 мл сухого гексану для зниження розчинності піридиній хлориду та охолоджували до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Відфільтровували осад піридиній хлориду. До фільтрату додавали ще 30 мл н-

гексану та охолоджували до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Відділяли нижній в'язкий шар олігопероксиду, промивали невеликою кількістю сухого гексану, сушили у вакуумі ($0,1\div 0,3\text{ кПа}$) за температури $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постійної маси. Характеристики та виходи продуктів наведені в табл. 4.10.

2.5.12. Олігомери з дитретинними діалкілпероксидними групами (ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ). ТХАП ($0,01\text{ моль}$) розчиняли у 40 мл безводного ДХЕ, розчин охолоджували до $5\div 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, після чого по краплинах вводили суміш **ТБПМБ** ($0,02\text{ моль}$) і піридину ($0,02\text{ моль}$), розчинених в 15 мл ДХЕ. Реакційну масу перемішували за вказаної температури 1 год , після чого додавали суміш **ПЕГ** ($0,01\text{ моль}$) і піридину ($0,02\text{ моль}$), розчинених в 10 мл ДХЕ. Перемішували ще 3 год , поступово піднімаючи температуру до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Відфільтровували осад піридиній хлориду. Дихлоретановий розчин тричі промивали водою. Продукт висаджували повільним вливанням дихлоретанового розчину в 50 мл гексану. Сушили у вакуумі ($0,1\div 0,3\text{ кПа}$) за температури $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постійної маси. Характеристики та виходи продуктів наведені в табл. 4.11.

2.5.13. N,N-дитрет-бутилпероксиметилен-1-аміно-2-гідроксиетан (6). $2,0\text{ г}$ ($32,8\text{ ммоль}$) моноетаноламіну розчиняли в 10 г діетилового етеру і охолоджували до $-10\div -5\text{ }^{\circ}\text{C}$. При інтенсивному перемішуванні вводили по каплях $7,88\text{ г}$ ($65,6\text{ ммоль}$) *трет*-бутилпероксиметанолу протягом 30 хвилин . Суміш перемішували за вказаної температури протягом $2,5\text{-}3\text{ год}$. Холодну суміш розділяли в ділильній лійці. Верхній органічний шар промивали водою до рН 8 , і сушили у вакуумі. Очищали хроматографуванням на колонці ($500\times 10\text{ мм}$), заповненій силікагелем L $100/160$. Елюент – ацетон.

Індивідуальність підтверджували методом тонкошарової хроматографії на пластинках «Silufol», $R_f=0,6$ (ацетон). Продукт являє собою безбарвну рідину з характерним запахом, добре розчинну в більшості органічних розчинників, малорозчинну в воді. Характеристики та вихід продукту наведені в табл. 4.13.

2.5.14. N-трет-бутилпероксиметилен-1-аміно-2-гідроксиетан (7). 2,0 г (32,8 ммоль) моноетаноламіну розчиняли в 10 г діетилового етеру і охолоджували до $-10 \div -5$ °С. Потім при інтенсивному перемішуванні вводили по краплях 3,94 г (32,8 ммоль) трет-бутилпероксиметанолу протягом 30 хвилин. Суміш перемішували протягом 2,5-3 год. Холодну суміш розділяли в ділильній лійці. Верхній органічний шар промивали водою до рН 8, і сушили у вакуумі. Очищали хроматографуванням на колонці (500×10мм), заповненій силікагелем L 100/160. Елюент – ацетон.

Індивідуальність підтверджували методом тонкошарової хроматографії на пластинках «Silufol», $R_f=0,7$ (ацетон). Продукт являє собою безбарвну драглисту рідину, добре розчинну в більшості органічних розчинників, малорозчинну в воді. Характеристики та вихід продукту наведені в табл. 4.13.

2.5.15. N,N-ди(2-гідроксиетил)-трет-бутилпероксиметиламін (8). 5 г (47,6 ммоль) діетаноламіну диспергували в 15 мл діетилового етеру, охолоджували до $-15 \div -10$ °С і вводили по краплинах 5,71 г (47,6 ммоль) трет-бутилпероксиметанолу протягом години. Реакційну масу перемішували протягом 3 год, потім відфільтрували непрореагований діетаноламін, а з фільтрату відігнали розчинник при температурі не вище 40 °С. Амінопероксид (8) являє собою злегка забарвлену рідину, добре розчинну в воді і більшості органічних розчинників. Характеристики та вихід продукту наведені в табл. 4.13.

2.5.16. Олігомери з амінопероксидними групами (ОлігоАП-ПМК-ПЕГ). В реактор, споряджений мішалкою, термометром та крапельною лійкою завантажували 2,5 г (7,5 ммоль) ТХАП і розчиняли його в 10 мл сухого ДХЕ. Розчин охолоджували до 0-5°С і при інтенсивному перемішуванні додавали до нього з крапельної лійки розчин 3,8 г (15 ммоль) N,N-дитрет-бутилпероксиметилен-1-аміно-2-гідроксиетану (6) та 1,2 г (15 ммоль) піридину, в 10 мл ДХЕ. Реакційну масу перемішували 2 години і додавали з крапельної лійки розчин 7,5 ммоль відповідного ПЕГ та 1,2 г (15 ммоль) піридину в 15 мл ДХЕ. Перемішування продовжували 2

години, потім температуру поступово підвищували до 18-20° С і перемішували ще 2 години.

Реакційну масу в реакторі промивали водою (4 рази по 10 мл). Верхній водний шар декантували, а нижній – дихлоретановий переносили в перегонну колбу і відганяли ДХЕ при залишковому тиску 6-7 кПа і температурі водяної бані 30-35 °С. Залишок сушили при залишковому тиску 100-200 Па. Одержані олігомери представляють собою жовті смолоподібні речовини. Їх виходи та характеристики наведені в табл. 4.14.

2.5.17. Олігомер з амінопероксидними та хлороангідридними групами (ОлігоАП-ПМК(СІ)-ПЕГ). В реактор, споряджений мішалкою, термометром та крапельною лійкою завантажували 2,5 г (7,5 ммоль) ТХАП і розчиняли його в 10 мл сухого ДХЕ. Розчин охолоджували до 0-5 °С і при інтенсивному перемішуванні додавали по краплинах з крапельної лійки розчин 2,85 г (11,25 ммоль) *N,N*-дипрет-бутилпероксиметилен-1-аміно-2-гідроксиетану (**6**) та 0,9 г (11,25 ммоль) піридину, в 10 мл сухого ДХЕ. Реакційну масу перемішували 2 години і додавали з крапельної лійки розчин 3 г (7,5 ммоль) ПЕГ400 та 1,2 г (15 ммоль) піридину в 15 мл ДХЕ. Перемішування продовжували 2 години, потім температуру поступово підвищували до 18-20 °С і перемішували ще 2 години. До реакційної маси додавали 20 мл гексану для зниження розчинності піридиній хлориду та охолоджували до 5 °С. Відфільтровували осад піридиній хлориду. До фільтрату додавали ще 30 мл сухого н-гексану та охолоджували до -20 °С. Відділяли нижній в'язкий шар олігопероксиду, промивали невеликою кількістю сухого гексану, сушили у вакуумі (0,1-0,3 кПа) за температури 40 °С до постійної маси.

2.5.18. “Gemini” олігопероксида з пероксиестерними групами (ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП). 4,36 г (0,02 моль) ПМДА та (0,01 моль) відповідного ПЕГ змішували в реакторі та нагрівали до 110-120 °С. За вказаної температури перемішували протягом 10-15 год до повної гомогенізації реакційної маси. Охолоджували реакційну масу до 50 °С, додавали 30 мл безводного ДХЕ, 1,8 г (0,02 моль) ТБГП та 0,08 г (0,001 моль) піридину. За вказаної температури перемішували

ще 8 год. Реакційну масу переносили в ділільну лійку, де промивали 3-5 %-ним розчином **HCl**, потім водою. Відганяли розчинник у вакуумі за температури бані не вище 40 °С, а залишок очищали переосадженням водою з ацетонового розчину, сушили у вакуумі (0,1-0,3 кПа) за температури 40 °С протягом 3 год. Виходи олігопероксидів та їх характеристики наведені в табл. 5.1.

2.5.19. “Gemini” олігопероксиди з пероксиестерними групами (ТБГП-(ПМК-ПЕГ)₂-ПМК-ТБГП). 3,27 г (0,015 моль) ПМДА та (0,01 моль) відповідного ПЕГ змішували в реакторі та нагрівали до 110-120 °С. За вказаної температури перемішували протягом 10-15 год до повної гомогенізації реакційної маси. Охолоджували реакційну масу до 50 °С, додавали 0,9 г (0,01 моль) **ТБГП** та 0,08 г (0,001 моль) піридину. За вказаної температури перемішували ще 8 год. Реакційну масу переносили в ділільну лійку, де промивали 3-5 %-ним розчином **HCl**, потім водою. Відганяли розчинник у вакуумі за температури бані не вище 40 °С, а залишок очищали переосадженням водою з ацетонового розчину, сушили у вакуумі (0,1-0,3 кПа) за температури 40 °С протягом 3 год. Виходи олігопероксидів та їх характеристики наведені в табл. 5.6.

2.5.20. “Gemini” олігопероксиди з первинно-третинними діалкілпероксигрупами (ТБПМ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМ). 4,36 г (0,02 моль) ПМДА та (0,01 моль) відповідного ПЕГ змішували в реакторі та нагрівали до 110-120 °С. За вказаної температури перемішували протягом 10-15 год. Охолоджували реакційну масу до 50 °С, додавали 30 мл безводного ДХЕ, 2,4 г (0,02 моль) **ТБПМ** та 0,08 г (0,001 моль) піридину. За вказаної температури перемішували ще 8 год. Реакційну масу переносили в ділільну лійку, де промивали 3-5 %-ним розчином **HCl**, потім водою. Відганяли розчинник у вакуумі за температури бані не вище 40 °С. Залишок очищали переосадженням водою з ацетонового розчину, сушили у вакуумі (0,1-0,3 кПа) за температури 40 °С протягом 3 год. Виходи олігопероксидів та їх характеристики наведені в табл. 5.7.

2.5.21. “Gemini” олігопероксиди з первинно-третинними діалкілпероксигрупами (ТБПМ-(ПМК-ПЕГ)₂-ПМК-ТБПМ). 3,27 г (0,015 моль)

ПМДА та (0,01 моль) відповідного **ПЕГ** змішували в реакторі та нагрівали до 110-120 °С. За вказаної температури перемішували протягом 10-15 год до повної гомогенізації реакційної маси. Охолоджували реакційну масу до 50 °С, додавали 1,2 г (0,01 моль) **ТБПМ** та 0,08 г (0,001 моль) піридину. За вказаної температури перемішували ще 8 год. Реакційну масу переносили в ділильну лійку, де промивали 3-5 %-ним розчином **HCl**, потім водою. Відганяли розчинник у вакуумі за температури бані не вище 40 °С, а залишок очищали переосадженням водою з ацетонового розчину, сушили у вакуумі (0,1-0,3 кПа) за температури 40 °С протягом 3 год. Виходи олігопероксидів та їх характеристики наведені в табл. 5.8.

2.5.22. Одержання “gemini” олігопероксидів (ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП) за схемою 5.5. 4,36 г (0,02 моль) **ПМДА** розчиняли в 40 мл ацетону та при інтенсивному перемішуванні за 30 °С протягом 1 години поступово вводили розчин 1,8 г (0,02 моль) **ТБГП** та 0,08 г (0,001 моль) піридину у 10 мл ацетону. Перемішували ще 2 год і вносили 0,01 моль відповідного **ПЕГ**. Перемішували ще 2 год за 30 °С і 8 год за 50 °С. Відганяли у вакуумі ацетон до об'єму 20 мл і висаджували олігопероксид додаванням 50 мл 0,1 N холодної **HCl**. Розчиняли в 20 мл ацетону і висаджували водою. Сушили у вакуумі (0,1-0,2 кПа) за температури 40 °С протягом 3 год. Виходи олігопероксидів та їх характеристики наведені в табл. 5.12.

2.5.23. “Gemini” олігопероксиди з дитретинними діалкілпероксигрупами (ТБПМБ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМБ). 4,36 г (0,02 моль) **ПМДА** розчиняли в 20 мл безводного діоксану додавали 0,08 г (0,001 моль) піридину та при 55-60 °С додавали по краплинах розчин 3,52 г (0,02 моль) **ТБПМБ** у 5 мл діоксану. Реакційну масу перемішували протягом 8 год, після чого додавали 0,01 моль відповідного **ПЕГ**. За вказаної температури перемішували ще 8 год. Відганяли діоксан у вакуумі (2,6 кПа) за температури бані не вище 50 °С. Продукт розчиняли в 50 мл хлороформу, промивали 2%-им розчином **HCl**, потім водою до рН=4÷5. Відганяли хлороформ у вакуумі за температури бані не вище 50 °С. Сушили у вакуумі (0,1-0,3 кПа) за

температури 50°C до постійної маси. Виходи олігопероксидів та їх характеристики наведені в табл. 5.15.

2.6. Синтез олігопероксиду з карбоксильними та епоксидними групами

У тригорлий реактор з механічним перемішуванням, обладнаний зворотнім холодильником, крапельною лійкою і термометром завантажували 90 г олігопероксиду **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**, розчиняли в 250 мл ізопропілового спирту, і при перемішуванні вносили розчин 27,6 г **БТЕАХ** у 18,6 мл **H₂O**. Суміш, при постійному перемішуванні, нагрівали до 50 °С і з крапельної лійки впродовж 3-ох годин додавали розчин, 72 г **ДГЕДФП** в 250 мл ізопропілового спирту. Після додавання всього розчину реакційну масу за вказаної температури перемішували ще протягом 1 години. Реакційну масу охолоджували до кімнатної температури, додавали 500 мл бензену, перемішували і переносили у ділильну лійку. Після чіткого розшарування водний розчин каталізатора (нижній шар) зливали, а верхній промивали невеликою кількістю дистильованої води. Органічний шар переносили в колбу для вакуумної перегонки і відганяли воду та ізопропіловий спирт за температури бані до 40 °С. Залишок вакуумували за 1 мм.рт.ст до постійної маси. Синтезований **ЕКПО** аналізували на вміст епоксидних, карбоксильних груп та активного кисню.

2.7. Синтез дисперсій самоорганізованих частинок на основі хітозану та “gemini” олігопероксиду

Формування дисперсій здійснювали з використанням 0,1% водних розчинів **Хіт** та **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП**. 0,1 г **Хіт** розчиняли у 10 г 2,5% мас. ацетатної кислоти та додавали дистильовану воду до 100 г, після чого рН розчину **Хіт** доводили ацетатною кислотою до значення 4,1. Окремо готували 0,1% мас. розчин **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** у дистильованій воді і доводили до рН

4,3 за допомогою 0,1 N NaOH. Розчини **Хіт** і **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** фільтрували. Для формування частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** до розчину **Хіт** при перемішуванні додавали по краплинах розраховану кількість розчину **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** та перемішували протягом 30 хв за температури 18 °С. Формування частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** проводили при різних співвідношеннях **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** та **Хіт**, які розраховували як мольне співвідношення карбоксильних груп **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** та первинних аміногруп **Хіт** у межах, наведених у таб. 2.1.

Таблиця 2.1

Умови формування самоорганізованих частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)**

Мольне співвідношення COOH та NH ₂ груп	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Маса 0,1%-го розчину Хіт , г	11,3	10,1	9,4	8,7	8,0	7,5	7,1	6,5
Маса 0,1%-го розчину ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП , г	4,7	5,9	6,6	7,3	8,0	8,5	8,9	9,5

Таким чином, загальна концентрація дисперсії **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** була постійна для всіх зразків і становила 0,1%. При необхідності рН дисперсій **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** коректували додаванням 0,1 N NaOH або 0,1 N HCl.

Формування ковалентно зшитих частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** здійснювали термостатуванням при 60 °С протягом 3 год дисперсії **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)**, одержаної при співвідношенні COOH : NH₂ = 0,9.

2.8. Методики аналізів

Вміст активного кисню ($O_{\text{акт.}}$) в олігопероксидах визначали йодометричним методом за методикою [46 46].

Кислотне число (К.Ч.) визначали титруванням розчину олігомеру в ацетоні 0,1 N розчином **КОН** за методикою [42].

Визначення вмісту гідроксильних груп в поліетиленгліколях проводили за методикою [42].

Вміст активного хлору ($Cl_{\text{акт.}}$) визначали аргентометричним методом за методикою [42].

Вміст епоксидних груп (е.ч., %) визначали за методикою, що описана в роботі [48].

*Ступінь деацетилювання **Хіт*** визначали методом зворотнього рН-метричного титрування первинних аміногруп.

2.9. Спектральні дослідження

ІЧ спектри записували на спектрофотометрі “Specord M-80” в діапазоні пропускання призми з **NaBr** у плівці.

^1H ЯМР спектри записували в дейтерованих ацетоні, диметилсульфоксиді або хлороформі на спектрометрах «Varian Inova» (500 MHz), JEOL ECA 400 MHz NMR та “Bruker AC-F” 300 MHz.

^{13}C ЯМР спектри були зняті на спектрометрі фірми Bruker Avance II 400 в розчині дейтерохлороформу за кімнатної температури.

Мас-спектри високого розрішення записували на мас-спектрометрі «Bruker Daltonics BioTOF». Зразки досліджували в режимі реєстрації позитивно заряджених іонів отриманих методом електроспрей-іонізації в присутності іонів натрію. Продукт (5-10 мг) розчиняли в 2 мл метанолу, додавали 1-2 краплі 5% розчину трифторацетату натрію в метанолі і вводили в камеру для електроспрей-іонізації зі

швидкістю 240 мкл/год. Сигнал накопичували протягом 5000 сканувань в діапазоні M/z 70-3000.

FTIR спектри записували за допомогою інфрачервоного спектрофотометру з Фур'є перетворювачем «Thermo Scientific Nicolet Fourier Transform Infrared Spectrometer» або Nicolet 8700 (Thermo Scientific) в діапазоні $400-4000\text{ см}^{-1}$ з компенсацією атмосферних CO_2 та H_2O . Зразки олігомерів відливали з бензенового або ацетонового розчинів у вигляді тонких плівок на призми з **KBr**.

2.10. Визначення молекулярних мас

Молекулярні маси олігомерів з фрагментами вищих аліфатичних спиртів або холестеролу визначали методом гель-проникної хроматографії, пероксидних олігомерів – криоскопічним методом в діоксані [49], **ЕКПО** – ізопієстичним методом [50].

Середню молекулярну масу **Хіт** визначали віскозиметричним методом. (M_η) розраховували за рівнянням Марка-Хаувінка [48]:

$$[\eta] = K \cdot M_\eta^\alpha, \quad (1)$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість розчину **Хіт**, визначена віскозиметричним методом при $25\text{ }^\circ\text{C}$ за допомогою віскозиметра Убелоде.

Константи K та α для **Хіт** розраховані за рівняннями [51]:

$$K = 1,64 \cdot 10^{-30} \cdot CD^{14,0}, \quad (2)$$

$$\alpha = -1,02 \cdot 10^{-2} \cdot CD + 1,82 \quad (3)$$

де CD – ступінь деацетилювання **Хіт**.

2.11. Колоїдно-хімічні властивості амфіфільних олігомерів з фрагментами вищих аліфатичних спиртів або холестеролу

2.11.1. Визначення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) методом вимірювання поверхневого натягу. Поверхневий натяг водних розчинів олігопероксидів на межі розчин-повітря визначали за методом Дю-Нуї з використанням платинового кільця за методикою, описаною в [52], або методом аналізу форми підвішеної краплі за допомогою «Contact Angle/Surface Tension Analyzer (FTA 125)». Виміри проводилися за 25 °С для розчинів концентрацій (10^{-7} -3% мас). Розчини готували розчиненням олігомерів в дистильованій воді, попередньо відфільтрованої на міліпористому фільтрі (опір 18 Ом) і подальшим доведенням рН до значення $6,5 \pm 0,1$ за допомогою 15%-ного водного розчину карбонату натрію.

Іншим методом визначення ККМ є метод флуоресцентної спектроскопії. Згідно з цим методом ККМ визначали за допомогою солюбілізації флуоресцентного індикатора – пірену або 1,6-дифенілгексатрієну (ДФГ) за методом, описаним у [53].

2.11.2. Визначення ККМ флуоресцентною спектроскопією за допомогою флуоресцентного зонду пірену. Спектри записували за допомогою флуоресцентного спектрометра «Fluoromax-3» (Jobin Yvon Horiba) з геометрією 90° і шириною щілини 0,5 нм. Для спектрів збудження флуоресценції була обрана хвиля довжиною 390 нм. Для розрахунків ККМ будували графік залежності співвідношення інтенсивностей поглинання при довжинах хвиль 336,5 та 333,5 нм ($I_{336,5} / I_{333,5}$) від концентрації розчину ДЕПК з солюбілізованим піреном.

Приготування зразків: в скляні ємності додавали по 20 мкл розчину пірену в ацетоні концентрацією 5×10^{-4} моль/л. Ацетон випаровували протягом 2 годин, додавали у кожен ємність по 20 мл колоїдного розчину досліджуваного ДЕПК необхідної концентрації (в межах $1,0 \cdot 10^{-6} \div 1,0$ % мас) з рН $6,50 \pm 0,05$ і перемішували при 20 °С протягом 24 год. Кінцева концентрація пірену в одержаних розчинах

становила приблизно 10^{-7} моль/л і є дещо нижчою за концентрацію в насиченому водному розчині.

2.11.3. Визначення ККМ флуоресцентною спектроскопією за допомогою флуоресцентного зонду 1,6-дифенілгексатрієну. ККМ визначали із графічної залежності інтенсивності поглинання при λ 358 нм у флуоресцентних спектрах зразків колоїдних розчинів ДЕПК з солюбілізованим ДФГ від концентрації олігомеру: $I_{358} = f(C_{\text{ДЕПК}})$.

Приготування зразків: для вимірювань готували серію колоїдних водних розчинів ДЕПК різної концентрації і 0,06 % розчин ДФГ в етанолі. У 2 мл розчину ДФГ додавали приготовлені розчини ДЕПК до загального об'єму 25 мл. Відбирали 5 мл кожного з розчинів і додавали деіонізовану воду до загального об'єму 25 мл. Повторювали необхідну кількість розведень і одержували розчини ДЕПК необхідних концентрацій (в межах $1,0 \cdot 10^{-7} \div 1,0$ % мас). Доводили рН зразків до $6,50 \pm 0,05$ додаванням 10%-ного розчину NaOH. Флуоресцентні спектри записували,

2.11.4. Вимірювання розміру колоїдних частинок ДЕПК та “gemini” олігомерів у воді. Розміри частинок вимірювали методом динамічного світлорозсіювання (ДСР) на приладі Malvern Zetasizer Nano-ZS 90, з лазерним діодом потужністю 50 мВт та детектором-фотопомножувачем при налаштуванні оптичної системи на 90 градусів. Вимірювання проводили при температурі 25 °С та рН= $6,5 \pm 0,1$. Для вимірювання використовували полістиренові кювети. Як стандарт при вимірюваннях було використано полістиреновий латекс. Для приготування розчинів зразок олігомеру розчиняли в воді (після «millipore» фільтра, опір 18,2 Ом), доводили рН до $6,5 \pm 0,1$ 15%-ним розчином NaOH і залишали для урівноважування до наступного дня.

2.11.5. Вимірювання ζ -потенціалу. ζ -Потенціал вимірювали на приладі Malvern Zetasizer Nano-ZS 90. Для вимірювання електричної мобільності зразка використовувались капілярні кювети. Вимірювання поведилося поєднанням електрофорезу та лазерної Доплер-велоциметрії. Усі вимірювання проводили при 25 °С та рН= $6,5 \pm 0,2$. Для приготування розчинів зразки олігомерів розчиняли у воді

після Millipore фільтра (опір 18,2 Ом), доводили 15%-ний розчин NaOH до рН = $6,5 \pm 0,05$ і залишали для урівноважування до наступного дня.

2.11.6. Дослідження солюбілізації барвника «нільського червоного» (НЧ).

Солюбілізацію водонерозчинного барвника та НЧ у водних колоїдних розчинах ДЕПК досліджували при 20 °С у фосфатному буфері з рН 6,5 і визначали залежність солюбілізації від концентрації ДЕПК як: $S_m = f(C_{\text{ДЕПК}})$. Величину солюбілізації барвників (S_m) розраховували за рівнянням:

$$S_m = C_{\text{Барвн}} / C_{\text{ДЕПК}}, \text{ г барвника} / \text{ г ДЕПК}$$

де $C_{\text{Барвн}}$ та $C_{\text{ДЕПК}}$ концентрації барвника і ДЕПК, відповідно, %. Концентрацію солюбілізованого барвника у водному середовищі визначали за інтенсивністю поглинання у видимій області близькій до λ_{max} та за допомогою калібрувального графіка, який одержували з використанням спектрів у видимій області водоспиртових розчинів барвників відомої концентрації.

Приготування зразків для досліджень: до 5 мл серії водних колоїдних розчинів ДЕПК певної концентрації (в межах $1,0 \cdot 10^{-5} \div 3,0$ % мас) додавали 1 мл 1 %-ного ацетонового розчину барвника. Ацетон випаровували у ротаційному випарнику, доводили об'єм до 5 мл і перемішували за 20 °С протягом 12 годин. Доводили рН розчинів до 6,5 і одержували спектри поглинання в області 300-800 нм за допомогою спектрофотометра Varian Cary 5000. Концентрацію барвника визначали за калібрувальною кривою.

2.11.7. Дослідження солюбілізації вуглеводнів, олій та рибачого жиру у міцелах олігомерних сурфактантів. Для вивчення солюбілізації бензену, гексану, гептану, нонану, апельсинової, лавандової олій та рибачого жиру в міцелах амфіфільних олігомерів до 20 мл водного розчину олігомеру певної концентрації кожні 2 дні додавали по 0,01 мл солюбілізату. Оптичну густину (D) водних розчинів олігомерних сурфактантів вимірювали за допомогою фотоелектричного колориметра К 77 ($\lambda = 535$ нм) кожні два дні, перш ніж додати нову порцію

солюбілізату. Процедуру повторювали 10-15 разів, аж поки розчин не ставав каламутним. Будували графік залежності D від кількості солюбілізату. Точка перегину на цій кривій дає максимальну кількість солюбілізованого розчинника.

2.11.8. Дослідження солюбілізації водорозчинного барвника «малахітового зеленого» (МЗ) у бензенових розчинах ДЕПК. Дослідження проводили за методикою, описаною в розд. 2.11.6. Приготування зразків для досліджень: до 6 мл бензенового колоїдного розчину ДЕПК певної концентрації додавали по 0,01 г МЗ, перемішували протягом 2 діб при 20 °С, пропускали через фільтр для видалення завислих нерозчинних частинок та записували спектри поглинання, за якими будували залежність інтенсивності поглинання при $\lambda = 430$ нм від концентрації ДЕПК.

2.11.9. Дослідження солюбілізації куркуміну. Зразок порошку куркуміну вносили в розчини олігомеру певної концентрації (в межах $1,0 \cdot 10^{-5} \div 1,0$ % мас) в фосфатному буфері (рН 6,58) і перемішували за кімнатної температури протягом 48 год. Надлишок куркуміну відфільтровували. УФ спектри солюбілізованого куркуміну записували за допомогою «Varian Cary 5000» за 120°С. Концентрацію солюбілізованого куркуміну визначали за спектрами поглинання при характеристичній довжині хвилі 470 нм, з використанням калібрувальної кривої. Калібрувальну криву будували за УФ спектрами розчинів відомих концентрацій куркуміну в 1-октанолі.

2.11.10. Дослідження переходу солюбілізованого куркуміну з водного колоїдного розчину ДЕПК в олеофазу 1-октанолу. До 20 мл водного колоїдного розчину ДЕПК з рН 6,5 додавали 0,05 г куркуміну та перемішували протягом 2 діб при 20°С, суміш відцентрифугували або відфільтровували для видалення частинок не солюбілізованого куркуміну. Концентрацію солюбілізованого в міцелярному розчині куркуміну визначали за оптичною густиною і калібрувальною кривою. До 20 г водного колоїдного розчину ДЕПК з солюбілізованим куркуміном додавали 20 г 1-октанолу. Через певний час визначали концентрацію куркуміну в 1-октанолі за оптичною густиною за допомогою спектрофотометра ЮНИКО 1201 при

$\lambda=370$ нм та калібрувальною кривою. Концентрацію куркуміну в 1-октанолі визначали протягом 3 діб.

2.11.11. Солюбілізація холестеролу. Визначення кількості солюбілізованого холестеролу виконували методом флуоресцентної спектроскопії. Готували 20% розчин холестеролу в гексані. По 100 мкл цього розчину вносили у відкриті ємності з водним розчином олігомеру певної концентрації і випаровували гексан протягом 1 год при кімнатній температурі. Після випаровування гексану розчини перемішували не менше 24 год для врівноваження. Для кількісного визначення солюбілізованого холестеролу використовували методику Amplex Red Cholesterol Assay Kit [54].

2.11.12. Вивчення гідролізу одержаних амфифільних олігомерів. Гідролітичний розклад естерних фрагментів досліджували у фосфатному буфері (рН 7,0), при 20 °С, через контролювання збільшення кількості карбоксильних груп рН-метричним титруванням.

2.12. Дослідження колоїдно-хімічних властивостей олігопероксидів

Емульгуючі властивості олігопероксидів визначали шляхом порівняння стабільності полістиренових емульсій, одержаних у присутності досліджуваних олігопероксидів та стандартного промислового стабілізатора **E30**. Розчиняли 0,2 г досліджуваного емульгатора або 0,2 г еталонного емульгатора E30 у 45 мл води та додавали 15 мл стирену, після чого за температури 45-50 °С інтенсивно перемішували протягом 2 год. Відбирали 3 мл приготовленої емульсії, додавали 1 мл розчину натрій хлориду відповідної концентрації, перемішували і переливали одержану суміш у кювету. Друга кювета була за еталон і її наповнювали 4 мл вихідної емульсії. Знімали покази нефелометру і будували графік залежності $\lg(1/T)$ від C , де $T=D/100$, D – покази нефелометра в %, C – концентрація розчину натрій хлориду в %. За точкою зламу кривої визначали поріг швидкої коагуляції. Результати досліджень представлені на рис. 6.34.

Полімеризацію полістиренових емульсій, одержаних в присутності олігопероксидів **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ** досліджували дилатометричним методом. Масове співвідношення стирен : вода = 1 : 9. Температура процесу полімеризації 80 °С.

Гранулометричний склад вихідних емульсій визначали на автоматичному аналізаторі частинок моделі «ТА» фірми «Культронікс».

2.13. Дослідження термічної стійкості олігопероксидів

Термічну стійкість олігопероксидів досліджували за допомогою дериватографа Q-1500 системи "Паулік-Паулік Ердей" у динамічному режимі, зі швидкістю нагріву 5°С/хв в атмосфері аргону.

2.14. Кінетичні дослідження

2.14.1. Дослідження кінетичних закономірностей некаталітичної взаємодії *трет*-бутилгідропероксиду з піромелітовим діангідридом. Наважку ПМДА, взяту з точністю 0,0002 г, завантажували в круглодонну колбу ємністю 50 мл з притертим корком і розчиняли у відповідній кількості ДМФА. Колбу термостатували протягом 10 хв за температури 30 °С, 40 °С чи 50 °С, додавали розраховану кількість **ТБГП**, зваженого з точністю 0,0002 г. Через певні проміжки часу відбирали проби з реакційної маси в попередньо зважені колбочки з 50 мл води (стоп-розчин). Після чого відтитровували проби 0,1 N розчином **КОН** у присутності фенолфталеїну.

Концентрацію утворених пероксиестерних груп(C_i) розраховували як зміну кислотного числа реакційної суміші за формулою:

$$C_i = N \times \left(\frac{V_0}{m_0} - \frac{V_i}{m_i} \right) \times 0,950, \text{ моль /л} \quad (2.1)$$

де N – нормальність розчину **КОН**;

V_i – об'єм 0,1 N розчину **КОН**, витрачений на титрування i -тої проби, мл;

m_i – маса i -тої проби, г;

0,950 – густина диметилформаміду, г/мл;

V_0/m_0 – визначали графічно, як величину відрізка, який відсікає пряма залежності V_i/m_i від часу, на осі ординат.

2.14.2. Дослідження кінетичних закономірностей реакції каталітичного ацилювання *трет*-бутилгідропероксиду піромелітовим діангідридом. Наважки **ТБГП** і піридину, взяті з точністю 0,0002 г, завантажували в колбу №1 (ємністю 50 мл) з притертим корком. Туди ж поміщали насадку з *mini-lab* піпетки і знову зважували. Попередньо розраховану наважку **ПМДА**, взяту з точністю 0,0002 г, завантажували в колбу №2 (ємністю 50 мл) з притертим корком і розчиняли у відповідній кількості **ДМФА**. Колбу № 2 термостатували протягом 15 хв, додавали розраховану кількість суміші **ТБГП** і піридину з колби №1 за допомогою *mini-lab* піпетки та включали секундомір. Насадку з *mini-lab* піпетки поміщали назад в колбу №1. Масу доданої суміші **ТБГП** і піридину визначали як різницю мас колби №1 до і після відбору суміші. Через певні проміжки часу відбирали проби з реакційної маси (колба №2) в попередньо зважені колби з корками і з 50 мл води (стоп-розчин). Масу відібраної проби визначали як різницю мас колби після і до внесення проби. Після чого відтитровували проби 0,1 N розчином **КОН** в присутності фенолфталеїну до появи рожевого забарвлення, яке не зникало протягом 10-15 с. Концентрацію пероксиестерних груп розраховували за формулою (2.1).

2.14.3. Дослідження кінетичних закономірностей взаємодії *трет*-бутилгідропероксиду з піромелітовим діангідридом методом ПМР спектроскопії. Наважку **ПМДА** в кількості 0,177 г (0,0008 моль) розчиняли при перемішуванні в 2 г безводного дейтерованого диметилсульфоксиду за температури 100 °С, після чого охолоджували розчин до 30 °С, термостатували за вказаної

температури протягом 10 хв і вводили 0,163 г (0,0018 моль) **ТБГП** при перемішуванні. Через певні проміжки часу, а саме 30, 67, 202 та 330 хв, відбирали проби з реакційної маси і записували їх **ПМР** спектри.

2.14.4. Дослідження кінетичних закономірностей реакції між дигліциділовим етером діоксифенілолпропану (ДГЕДФП) та олігомером ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП. Реакцію ДГЕДФП з **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** проводили в присутності каталізаторів **БТЕАХ**, **[18]-Краун-6**, **ДАБКО**, **ZnCl₂**, та каталітичної суміші **18-Краун-6+ZnCl₂** у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаним термометром та зворотнім водяним холодильником. Реактор знаходився в термостаті, температура в якому регулювалась з точністю $\pm 0,1$ °С. ДГЕДФП та **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** розчиняли в ізопропіловому спирті та завантажували у реактор. Реакційну суміш витримували при заданій температурі (40, 50, 60 °С) і неперервному перемішуванні впродовж 15 хвилин. До реакційної маси додавали каталізатор, водний розчин каталізатора, або каталітичну суміш у кількості 10, 20, 25, 30, 35, 40 % мольних у розрахунку на епоксидні групи ДГЕДФП. Мольне співвідношення **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** : ДГЕДФП становило 1:1, 1:2, 1:4, 1:6. Контроль за перебігом реакції проводили за зміною концентрації епоксидних і карбоксильних груп у реакційному середовищі відповідно до методики, описаної в роботі [42]. З реакційного середовища відбирали проби по 0,5 мл через кожні 15 хвилин: (0, 15, 30, 45, 60, 75 хв.). Концентрацію епоксидних і карбоксильних груп розраховували за формулами:

$$[C_{\text{еп.гр.}}] = \frac{(V_{\text{хол.}} - V_{\text{роб.}} - V_{\text{к.}}) \cdot N \cdot K}{V_{\text{пр.}}} ; \text{ моль/л} \quad (2.2)$$

де $[C]_{\text{еп. гр.}}$ – концентрація епоксидних груп у розчині, моль/л;

$V_{\text{хол.}}$ – кількість мл 0,1 N розчину лугу **КОН**, що був витрачений на титрування „холостої проби” робочого розчину, мл;

$V_{\text{роб.}}$ – кількість мл 0,1 N розчину лугу **КОН**, що був витрачений на титрування „робочої проби”, відібраної з реакційної маси, мл.

$V_{\text{к.}}$ – кількість мл 0,1 N розчину лугу **КОН**, що був витрачений на титрування кислотних груп відібраної з реакційної маси проби, мл.

N – нормальність розчину лугу **КОН**, 0,1 N.

K – поправочний коефіцієнт до 0,1 N розчину лугу **КОН**.

$V_{\text{пр.}}$ – об’єм проби (мл), відібраної для аналізу, що становить 0,5 мл.

$$[C]_{\text{карб.гр.}} = \frac{V_{\text{роб.}} \cdot N \cdot K}{V_{\text{пр.}}}, \frac{\text{моль}}{\text{л}} \quad (2.3)$$

де $[C]_{\text{карб.гр.}}$ – концентрація карбоксильних груп у розчині, моль/ л.

$V_{\text{роб.}}$ – кількість мл 0,1 N розчину лугу **КОН**, що витратили на титрування кислотних груп проби, відібраної з реакційної маси, мл.

$V_{\text{пр.}}$ – об’єм проби (мл), відібраної для аналізу, що становить 0,5 мл.

N – нормальність розчину лугу **КОН**, 0,1 N.

K – поправочний коефіцієнт до 0,1 N розчину лугу **КОН**.

Для визначення часу, достатнього для препаративного одержання ЕКПО у реактор завантажували розчин **ДГЕДФП** та **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** в ізопропіловому спирті. Реакційну суміш витримували при температурі 50 °С при неперервному перемішуванні 15 хв. До реакційної маси додавали 60 % водний розчин **БТЕАХ**, у кількості 30 % мольних у розрахунку на епоксидні групи **ДГЕДФП**. Мольне співвідношення **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** : **ДГЕДФП** становило 1:4. Контроль за перебігом реакції проводили за зміною концентрації епоксидних і карбоксильних груп. Через кожну годину (0, 1, 2, 3, 4 год) з реакційного середовища відбирали проби по 0,5 мл. і визначали концентрацію епоксидних та карбоксильних груп, як вказано вище. Результати експериментів представлені на рис. 7.1-7.5, 7.7 та в табл. 7.1.

2.15. Структурування епоксидно-олігоестеракрилатних композицій

Структурування епокси-олігомерних сумішей, складу (табл. 7.4) проводили ступінчасто: спочатку – за кімнатної температури протягом 24 год., а потім – при нагріванні за 90, 110, 130, 150 °С впродовж 15, 30, 45, 60, 75 хв. Формування тривимірної сітки в процесі структурування контролювали за зміною вмісту епоксидних груп, кислотного числа, а також визначенням вмісту гель-фракції у структурованих зразках. Також проводилось вимірювання твердості плівок на маятниковому приладі М-3 за кімнатної температури (табл. 7.5).

Вміст епоксидних груп (е.ч., %) визначали за методикою, що описана в роботі [42].

Кислотне число (к.ч., мг КОН/г) у структурованих зразках композицій на основі ЕД-20 та ТГМ-3 визначали наступним чином. До наважки (0,5-0,6 г) подрібненого продукту додавали 25 мл 0,1 N розчину **КОН** в суміші ізопропілового спирту і діоксану в співвідношенні 1:1. Суміш витримували при кімнатній температурі протягом двох діб, а далі відтитрували 0,05 N розчином соляної кислоти в присутності фенолфталеїну. Кислотне число (к.ч.) в структурованих зразках розраховували за формулою:

$$\text{к.ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 2,8 \cdot K}{a};$$

де V_1 – об'єм 0,05 N розчину **НСІ**, витраченого на титрування холостої проби, мл; V_2 – об'єм 0,05 N розчину **НСІ**, витраченого на титрування робочої проби, мл; K – поправочний коефіцієнт 0,05 N розчину **НСІ**; a – наважка структурованого зразку, г.

Твердість плівок (Т, відн. од.) визначали на маятниковому приладі М-3 за стандартною методикою [55].

Вміст гель-фракції (G, %) у композиціях на основі **ЕД-20** та **ТГМ-3** визначали екстракцією подрібнених зразків композицій ацетоном в апараті Сокслета впродовж 14 год., як описано в роботі [50].

2.16. Дослідження самоорганізації дисперсій **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)**

Світлопропускання дисперсій **Хіт - ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** вимірювали за рН 4,25 за допомогою колориметра ЮНИКО 1201 при довжині хвилі 450 нм у кюветах з товщиною оптичного шару 10 мм.

Світлорозсіювання дисперсій **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** визначали за рН 3,1; 4,25; 4,9 за допомогою фотометра ЛМФ-72 М при довжині хвилі 560 нм у кюветах з товщиною оптичного шару 20 мм.

Гідродинамічний діаметр частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** визначали методом динамічного світлорозсіювання за допомогою приладу NISCOMP 380 DLS Zetasizer при фіксованому куті розсіювання 90° за температури 25 °С. Гідродинамічний діаметр частинок розраховували як середнє значення результатів п'яти вимірювань.

ζ-потенціал частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** визначали методом електрофорезу за допомогою приладу Malvern Zetasizer Nano-Z при 25 °С. Перед вимірюванням дисперсії **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** розводили розчином калій хлориду (до 100 мкл дисперсії додавали 1,5 мл 10⁻³ М розчину **КСІ**) та доводили рН до заданого значення 0,1 N розчином хлоридної кислоти.

Морфологічні дослідження частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** виконували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою мікроскопа Leo Zeiss 1530 Gemini при напрузі 5,7 кВ. Зразки готували ліофільним висушуванням частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** з подальшим закріпленням одержаного порошку на підкладинці.

2.17. Модифікація крохмалю олігопероксидами

До суспензії 5 г крохмалю в 20 мл сухого ДХЕ при перемішуванні додавали 1 мл піридину і розчин 0,2 г відповідного олігопероксиду **ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400**, **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** або **ОлігоАП-ПМК(СІ)-ПЕГ400** в 5 мл розчинника. Суміш перемішували за температури 15 °С протягом 5 год. Модифікований крохмаль відфільтровували і промивали на фільтрі 50 мл ДХЕ, після чого сушили *in vacuo* (100-200 Па) до постійної маси.

ІЧ-спектри олігопероксидів записували на спектрофотометрі “Specord M-80” в капілярному шарі в кюветах із **KBr**, а модифікованого крохмалю – в суспензії з вазеліновою олією.

Прищеплення полістирену до поверхні модифікованого крохмалю. В реактор, споряджений термометром та мішалкою завантажували 20 мл толуену і розчиняли в ньому 1,50 г стирену. В цьому розчині диспергували 3,00 г модифікованого крохмалю. Продували реактор аргонном, нагрівали до певної температури (80, 100 або 110 °С, в залежності від природи пероксидних груп у модифікаторі) і перемішували за цієї температури 6 год. Відфільтровували крохмаль разом з прищепленим полістиреном, промивали на фільтрі бенzenом (3 рази по 10-15 мл), сушили у вакуумі за 70-80 °С до постійної маси і зважували. До об'єднаного фільтрату додавали 150 мл н-гексану. Полістирен, що випадав в осад, тричі промивали гексаном та висушували за тих же умов. Кількість прищепленого та не прищепленого полістирену визначали зважуванням. Кожен дослід проводили тричі і розраховували середнє значення.

2.18. Модифікація олігопероксидами волокон регенованої целюли

Целюлозні волокна модифікували олігопероксидами **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300** та **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ300**. Целюлозні волокна (20 г) суспендували в 400 мл н-гексану і додавали розчин 0,8 г олігопероксиду в ацетоні. Суспензію

перемішували при 20 °С протягом 24 год. Целюлозні волокна відфільтровували, промивали тричі ацетоном від надлишку олігопероксиду, сушили у вакуумі (0,1÷0,3 кПа) до постійної маси і аналізували. Кількість зв'язаного олігопероксиду становила приблизно 4 г на 100 г волокон (за даними аналізу на активний кисень).

2.19. Модифікація поверхні карбонових нанотрубок «Baytubes» та «Nanocyl» олігопероксидом.

0,05 г Олігопероксиду **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** розчиняли у 100 мл бутанону, додавали 5 г карбонових нанотрубок («Baytubes» чи «Nanocyl») і обробляли ультразвуком протягом 10 хв. Суспензію перемішували за температури 20 °С протягом 24 год. Після цього нанотрубки відфільтровували на мембранному міліпоровому фільтрі та промивали ацетоном. Модифіковані **КНТ** сушили за температури 50 °С до постійної маси.

Раман спектри записували на приладі «Horiba Jobin Yvon LabRam HR800» з лазером 633 нм та сіткою 600 л/мм. Час дослідження 30 с.

Морфологічні дослідження виконували за допомогою скануючого електронного мікроскопа «Leo FE-SEM 1530» за різних значень напруги.

Диференційна скануючи калориметрія. Дослідження зразків нанокompозитів проводили на дериватографі «TGA T Q500», а *термічний аналіз* - на диференційному скануючому калориметрі «NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix ®» за таких умов: маса зразків 10-15 мг; швидкість нагрівання/охолодження 10 °С/хв; два цикли нагрівання та охолодження.

2.19.1. Приготування нанокompозитів. Для приготування нанокompозитів використовували кополімер полібутилентерефталат–політетраметиленоксид (**ПБТ/ПТМО**), який містить 45 % **ПБТ** та 55 % **ПТМО** марки "Terathane"; $M=2500-3000$ Д. **КНТ** вводили в кількості 0,3 % у розплав кополімеру та диспергували за допомогою соніфікації ультразвуком, як описано в роботі [56].

Випробування на розтяг проводили на універсальній машині «Zwick ВТС-FR2.5ТН.Р05». Виміри проводили зі швидкістю розтягування 25 мм/хв, початкова відстань між клемами близько 30 мм. Для кожного зразка зроблено по 5 замірів. Значення модулів Юнга розраховані в діапазоні видовження від 0,05 до 0,25% за постійної швидкості траверси.

2.20. Модифікація поверхні поліетилентерефталату олігопероксидами

Модифікацію поверхні поліетилентерефталату (ПЕТ) олігопероксидами **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** та **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** здійснювали шляхом нанесення на пластини з ПЕТ 5%-го (мас.) розчину олігопероксиду в ацетонітрилі за методом "spin-coating" (2000 об/хв) [57] з наступним прогріванням за 80 °С протягом 4 годин. Після термообробки неприщеплений олігопероксид екстрагували ацетонітрилом та водою. Зразки сушили за температури 20 °С.

Модифікацію поверхні олігопероксидами контролювали за зміною кутів змочування двома рідинами (водою та метиленйодидом) модифікованої та вихідної поверхонь ПЕТ [58].

Визначення складових вільної поверхневої енергії полімерних матеріалів проводили на основі цих вимірювань згідно методики [59].

2.20.1. Прищеплення декстрану до модифікованих олігопероксидами поверхонь поліетилентерефталату. Метод занурення. Для прищеплення декстрану зразки ПЕТ з модифікованою олігопероксидами **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** або **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** поверхнею, занурювали у 1%-ний (мас.) водний розчин декстрану за температури 80 °С і витримували протягом 2 год, після чого неприщеплений декстран екстрагували водою. Зразки сушили за температури 20 °С.

Метод "spin-coating". Готували розчини **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** з концентрацією 2 та 4 % мас. у суміші ацетонітрилу та диметилсульфоксиду (1/1 мас.). В цих же розчинах розчиняли декстран для досягнення різних концентрацій (0,3; 0,5; 1; 2% мас.). Одержаний розчин наносили на поверхню ПЕТ за методом

"spin-coating" і прогрівали 300 хв, при температурі 80 °С. Після термообробки неприщеплені макромолекули олігопероксиду та декстрану екстрагували послідовно ацетонітрилом та водою.

Топографію поверхонь модифікованого і немодифікованого поліетилен-терефталату досліджували за допомогою атомно-силової мікроскопії з використанням приладу "CP Park Scientific Instruments" (контактний метод), щуп Si_3N_4 за звичайних умов в пульсаційно-силовому режимі, на площі заміру $1 \times 1 \text{ }\mu\text{m}^2$.

РОЗДІЛ 3.

СИНТЕЗ АМФІФІЛЬНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПІРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ СОЛЮБІЛІЗАЦІЇ ЛІПОФІЛЬНИХ РЕЧОВИН

Актуальною проблемою сучасної фармакології є створення нанорозмірних засобів доставки гідрофобних препаратів у патологічні клітини. Сьогодні для вирішення цієї проблеми використовують амфіфільні полімери та олігомери, які здатні утворювати самоорганізовані асоціати, такі як міцелярні структури [60, 61, 62], мікро- і нанокапсули [63], ліпосоми [64]. Вони можуть не тільки солюбілізувати певну кількість молекул лікарської субстанції, але і захистити її від швидкої фільтрації в нирках і руйнування протеазами, естеразами та іншими ферментами, тим самим підвищуючи час перебування в організмі людини [65].

Нові перспективи у створенні амфіфільних поверхнево-активних олігомерів відкриває використання як реагента для їх синтезу піромелітової кислоти. Наявність в її молекулі реакційноздатних карбоксильних груп дозволяє конструювати поверхнево-активні речовини з заданим гідрофільно-ліпофільним балансом через взаємодію із відповідними ліпофільними та гідрофільними спиртами. Очікувалося, що послідовною взаємодією піромелітового діангідриду з поліетиленгліколем або монометильованим поліетиленгліколем (МПЕГ) та первинним аліфатичним спиртом (Алк-ОН) або холестеролом (Хол-ОН) за схемою 3.1 можна буде одержати амфіфільні естери піромелітової кислоти. Передбачається, що наявність ліпофільних алкільних або холестерильних залишків та гідрофільних поліетиленоксидних фрагментів забезпечить можливість утворення у водному середовищі самоасоціатів [66], здатних до солюбілізації регульованих кількостей ліпофільних речовин, які погано розчинні у воді. Ланцюги ПЕГу, які утворюють гідрофільну оболонку самоасоціатів, забезпечать стеричний і гідродинамічний бар'єр, що запобігатиме їх агрегації. Крім того, наявність фрагментів ПЕГу робитиме ці частинки «невидимими» для імунної системи організму і сприятиме стабільній і пролонгованій циркуляції в кров'яному руслі після ін'єкції [67, 68]. Присутність у їх

молекулах карбоксильних груп передбачає залежність поверхневої активності, ККМ та інших колоїдно-хімічних властивостей від рН середовища. Завдяки таким особливостям будови **ДЕПК** можуть бути використані як наноконтейнери для солюбілізації та транспортування ліпофільних біологічно-активних речовин та лікарських препаратів у патологічні клітини *in vivo*.

Запропонований підхід до синтезу амфіфільних поверхнево-активних олігомерів через ацилювання піромелітовим діангідридом гідроксильовмісних нуклеофілів гідрофільної та ліпофільної природи дозволяє:

- співвідношенням молекулярних мас гідрофільних і ліпофільних фрагментів під час синтезу регулювати розчинність амфіфільних олігомерів у розчинниках різної полярності та їх колоїдно-хімічні властивості: гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ), критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) і, як наслідок, структуру міцел і міцелярних агрегатів, їх солюбілізаційну ємність;
- синтезувати амфіфільні олігомери, які мають біодеградабельні властивості через наявність в їх молекулах естерних фрагментів, що здатні піддаватись ферментативному гідролізу; це забезпечить розклад олігомерних молекул в організмі на малотоксичні фрагменти (ПЕГ, холестерол, спирти, піромелітову кислоту) та виведення їх з організму природним шляхом;
- змінювати кількість гідрофільних та ліпофільних блоків, за рахунок чого регулювати їх молекулярні маси та створювати олігомери структури «gemini».

3.1. Олігомери з фрагментами поліетиленгліколів та первинних аліфатичних спиртів

Для синтезу таких олігомерів використано піромелітовий діангідрид як ацилюючий реагент у реакції з первинними спиртами. При цьому один із спиртів є

монометилловим етером поліетиленгліколю (**МПЕГ**) і має гідрофільну природу, а другий – аліфатичним спиртом нормальної будови (**Алк-ОН**) і має ліпофільні властивості. Одержані олігомери за своєю структурою є діестерами піромелітової кислоти (**ДЕПК**). Присутність у їх молекулах ліпофільних алкільних замісників має забезпечити їх розчинність у неполярних, а наявність гідрофільних поліоксиетиленових ланцюгів та карбоксильних груп – у воді та полярних розчинниках.

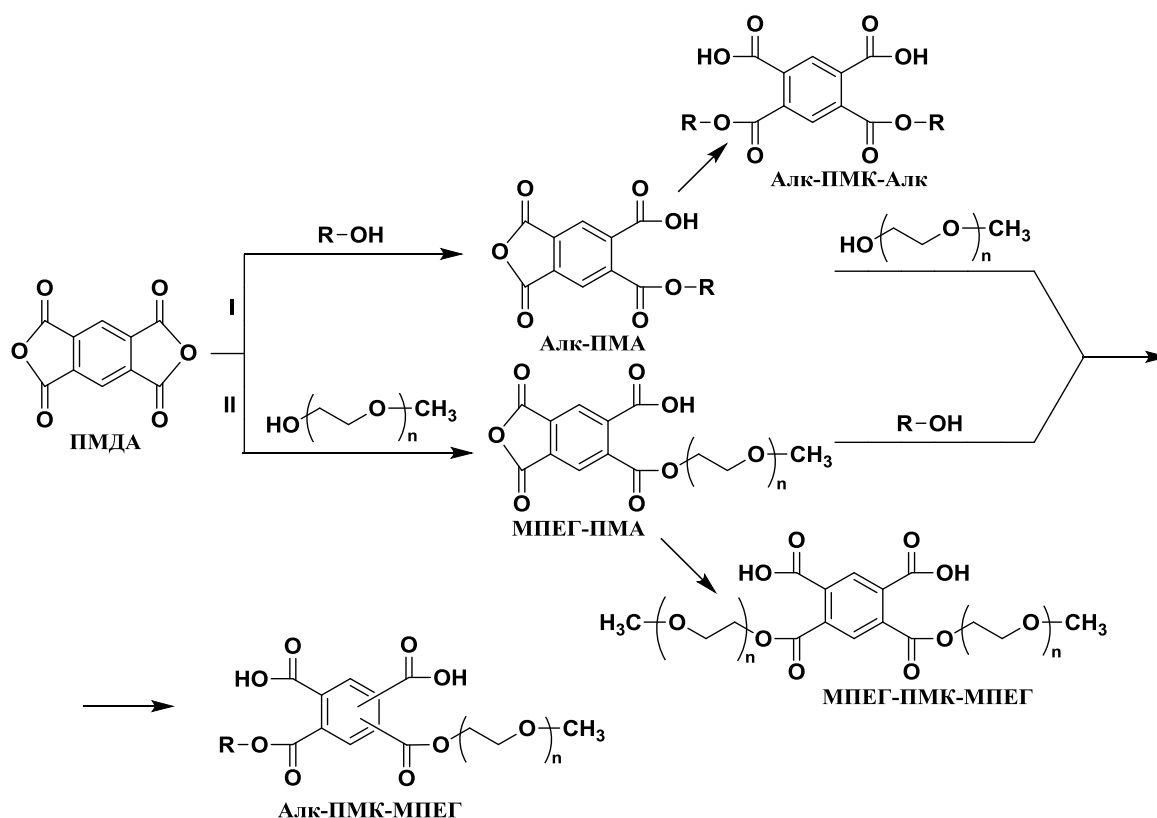


Схема 3.1. Синтез **ДЕПК** взаємодією **ПМДА** зі спиртами та **МПЕГ**ами.

Зі схеми 3.1 видно, що одержання **ДЕПК** структури **Алк-ПМК-МПЕГ** можливе двома маршрутами: перший (I) полягає у взаємодії **ПМДА** зі спиртом з утворенням ангідридного моноестеру **Алк-ПМА** і наступним перетворенням його на **Алк-ПМК-МПЕГ**; другий (II) передбачає ацилювання **МПЕГ** піромелітовим діангідридом і подальшу взаємодію утвореного моноестеру **МПЕГ-ПМА** з відповідним спиртом. З огляду на досягнення максимального виходу цільового продукту привабливішим виглядає II маршрут.

При реалізації другого маршруту на першій стадії **ПМДА** взаємодіє з менш активним **МПЕГ**, нуклеофільність гідроксильної групи в якому нижча, ніж у спирті. Тому швидкість реакції утвореного **МПЕГ-ПМА** з **МПЕГ**, що веде до утворення побічного дієстеру **МПЕГ-ПМК-МПЕГ** менша, ніж швидкість взаємодії **Алк-ПМА** зі спиртом з утворенням **Алк-ПМК-Алк**. Це сприяє зниженню кількості **МПЕГ-ПМК-МПЕГ** у порівнянні з **Алк-ПМК-Алк** і збільшенню виходу проміжного естеру з ангідридною групою. На другій стадії маршруту II моноестер **МПЕГ-ПМА**, що має менш реакційноздатну ангідридну групу, ніж вихідний **ПМДА**, взаємодіє з активнішим нуклеофілом – первинним спиртом. Це також сприяє збільшенню виходу **Алк-ПМК-МПЕГ** в порівнянні з маршрутом I.

Синтез проводили у **ДМФА**, який добре розчиняє реагенти та продукти реакції. Як каталізатор використовували **ТЕА**. Синтез тривав 18-25 годин, в залежності від молекулярних мас первинного спирту і **МПЕГ**. Конверсія реагентів складала 97-99%. Протягом синтезу контролювали конверсію **ПМДА** рН-метричним титруванням **СООН**-груп. Методику одержання **ДЕПК** наведено в розділі 2.2.1.

Одержані **ДЕПК** є амфифільними речовинами і розчиняються як у водних середовищах, так і у неполярних розчинниках (бензені, тетрафторетані, хлороформі, тетрагідрофурані тощо). Така амфифільність зумовлена одночасною присутністю в їх молекулах як ліпофільних, так і гідрофільних фрагментів.

У таблиці 3.1. наведені значення конверсії ангідридних груп **ПМДА** після першої та другої стадій процесу та кінцевий вихід **ДЕПК**. Вміст карбоксильних і естерних груп у продуктах визначали прямим рН-метричним титруванням карбоксильних та ангідридних груп (розд. 2.2.1.), будову підтверджували ІЧ- та ¹Н ЯМР спектроскопією. Молекулярну масу **ДЕПК** визначали методом криоскопії в діоксані та вибірково, – гель-проникною хроматографією і порівнювали з розрахованим значенням.

Таблиця 3.1

Конверсія реагентів при синтезі та властивості ДЕПК Алк-ПМК-МПЕГ

№ з\п	Амфіфільний діестер піромелітової кислоти	Конверсія ангідридних груп після		Вихід ДЕПК, %	Молек. маса, <u>знайдено</u> обчислено	ГЛБ*	К.Ч., мг КОН/г, <u>знайдено</u> обчислено
		1 стадії	2 стадії				
1	Окт-ПМК-МПЕГ350	49,0	99,0	79	655/698	11,4	<u>163,1</u> 160,7
2	Окт-ПМК-МПЕГ550	49,6	97,0	77	844/898	13,0	<u>122,6</u> 124,9
3	Окт-ПМК-МПЕГ750	50,0	94,0	74	1015/1098	14,4	<u>100,4</u> 102,2
4	Бут-ПМК-МПЕГ550	49,0	99,2	78	806/842	14,9	<u>136,7</u> 133,3
5	Цет-ПМК-МПЕГ350	47,4	84,0	74	774/810	7,4	<u>132,0</u> 138,5
6	Цет-ПМК-МПЕГ550	47,0	86,0	72	918/1010	9,2	<u>107,6</u> 111,1
7	Цет-ПМК-МПЕГ750	46,0	82,0	64	-/1210	10,6	<u>90,4</u> 92,7

* ГЛБ розраховували за Девісом [69] для неіонізованих карбоксильних груп .

Про повноту перебігу реакції естерифікації та відповідність будови одержаних ДЕПК наведеним на схемі 3.1 формулам свідчить задовільне співпадіння значень молекулярних мас ДЕПК, визначених гель-проникною хроматографією з розрахованими значеннями (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Молекулярні маси ДЕПК, визначені методом гель-проникної хроматографії

ДЕПК	Мол.маса, г/моль, розрахована	Гель-проникна хроматографія		
		M _w	M _n	Полідисперсність
Бут-ПМК-МПЕГ550	842	701	870	1.24
Окт-ПМК-МПЕГ550	898	928	1015	1.09
Цет-ПМК-МПЕГ550	1010	1135	1341	1.18

Структуру одержаних **ДЕПК** було підтверджено методами ІЧ, FTIR і ^1H ЯМР спектроскопії. Слід відмітити, що ІЧ спектри зразків **ДЕПК**, які відрізняються молекулярною масою, що зумовлена різною довжиною алкільних замісників, дуже подібні та різняться лише інтенсивністю і незначним зміщенням положення смуг поглинання ідентичних функційних груп і фрагментів, яке коливається у межах ± 3 cm^{-1} .

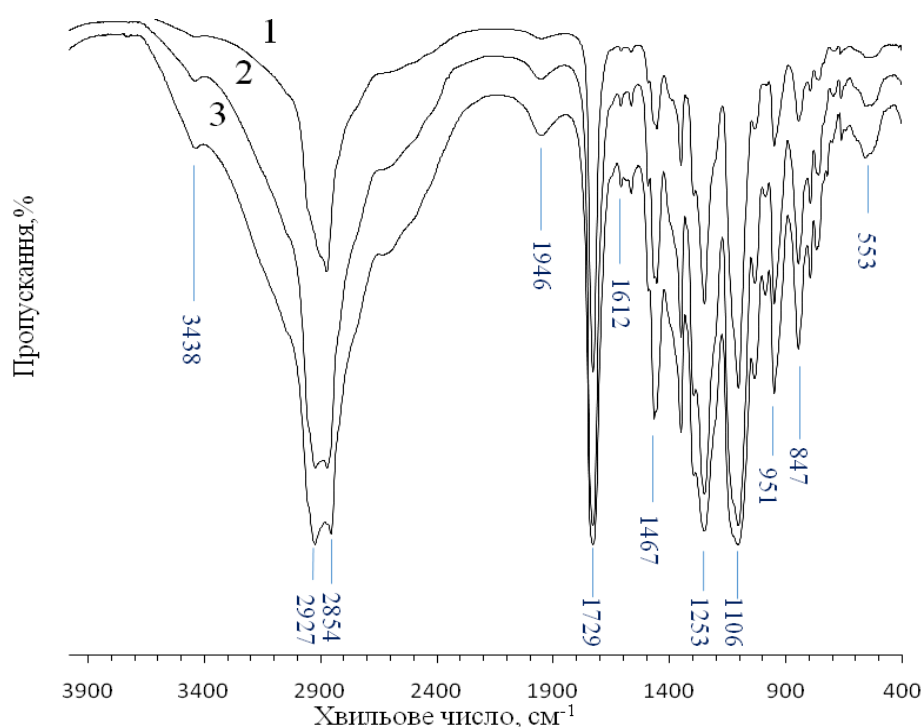


Рис. 3.1. ІЧ спектри **ДЕПК** з різною довжиною ліпофільних ланцюгів: 1 – **Бут-ПМК-МПЕГ550**; 2 – **Окт-ПМК-МПЕГ550**; 3 – **Цет-ПМК-МПЕГ550**.

На ІЧ спектрах усіх досліджуваних зразків **ДЕПК** (рис. 3.1) спостерігаються смуги при 2927-2921 cm^{-1} , характерні для валентних коливань **C-H**-зв'язків. Смуги при 2854-2869 cm^{-1} , а також при 1467-1456 cm^{-1} характерні для деформаційних коливань **CH₂**-груп алкільного ланцюга. При 750-760 cm^{-1} проявляються смуги скелетних, а при 1352 cm^{-1} – деформаційних коливань **CH₃**-груп, що свідчить про присутність у молекулах **ДЕПК** алкільних фрагментів. Наявність смуг поглинання при 3426-3438 cm^{-1} вказує на присутність карбоксильних груп, зв'язаних з ароматичним циклом. Присутність естерних фрагментів підтверджується

характеристичними смугами валентних коливань карбонільних груп при 1729-1727 cm^{-1} , валентними коливаннями С–О-зв'язків при 1253-1249 cm^{-1} та 1106-1105 cm^{-1} , причому останні накладаються на смуги валентних коливань С–О–С-зв'язків у ланцюгах поліоксиетилену [70].

Смуги при 1957-1950 cm^{-1} можна ідентифікувати як обертони для 1,2,4,5 – заміщеного бензенового ядра. Смуги при 1566-1570 cm^{-1} та 1616-1610 cm^{-1} , які віднесені до валентних коливань карбон-карбонових зв'язків у бенzenovому ядрі також підтверджують його присутність. До позаплощинних коливань С–Н-зв'язків бенzenovого ядра характерні смуги поглинання при 950-953 cm^{-1} та 534-555 cm^{-1} . Таким чином, ІЧ спектри підтверджують будову синтезованих діестерів Алк-ПМК-МПЕГ.

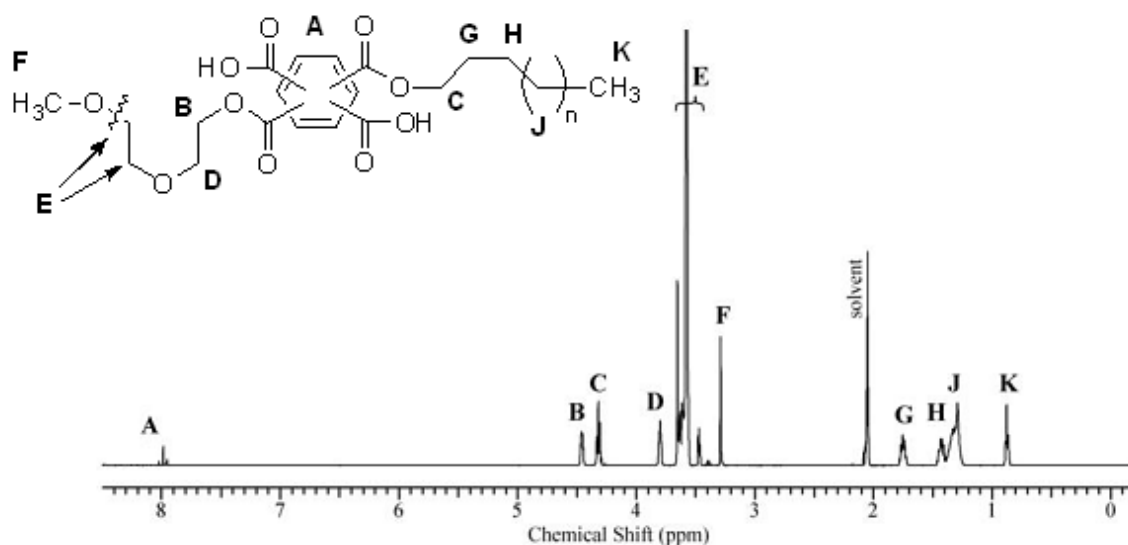


Рис. 3.2. ^1H ЯМР спектр **МПЕГ550-ПМК-Окт** ($n=4$).

На рис. 3.2 наведено ^1H ЯМР спектр **МПЕГ550-ПМК-Окт**, а інтерпретація спектрів ДЕК з різними алкільними фрагментами [71, 72] наведена в табл. 3.3.

Три синглетних сигнали ароматичних протонів (7,95-8,01 м.ч.) свідчать про утворення двох ізомерних діестерів, що відрізняються положенням естерних фрагментів та карбоксильних груп в ядрі. Причому сигнали A_2 і A_3 в продукті 1,4-

заміщення взаємно накладаються внаслідок практично однакової природи замісників в *орто*-, *мета*- та *пара*-положеннях. Співвідношення інтенсивностей цих сигналів свідчить про те, що при взаємодії ПМДА з МПЕГ і спиртом утворюється переважно діестер (2). Розраховане співвідношення (2) до (1) становить приблизно 7 до 3.

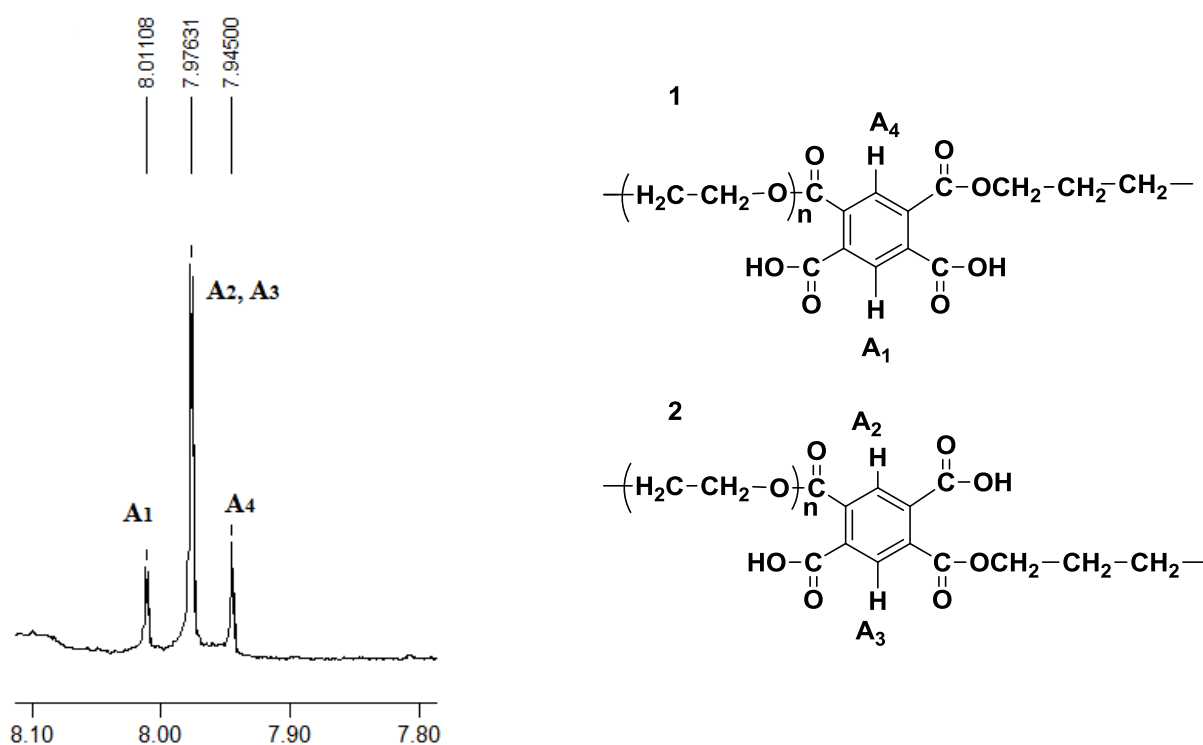


Рис. 3.3. Фрагмент ^1H ЯМР спектру діестеру **Окт-ПМК-МПЕГ550** в області 7,8-8,1 м.ч.

Відношення сумарної інтенсивності цих сигналів до інтенсивності сигналу протонів (**К**) метильної групи, які проявляються зі зміщенням 0,87-0,91 м.ч. складає:
 для ДЕК Цет-ПМК-МПЕГ550: $I_{\text{A}/2} : I_{\text{K}/3} = 0,7/2 : 1,24/3 \approx 0,35 : 0,41 \approx 0,88$;
 для ДЕК Окт-ПМК-МПЕГ550: $I_{\text{A}/2} : I_{\text{K}/3} = 0,66/2 : 1,18/3 \approx 0,33 : 0,39 \approx 0,85$;
 для ДЕК Бут-ПМК-МПЕГ550: $I_{\text{A}/2} : I_{\text{K}/3} = 0,64/2 : 1,24/3 \approx 0,32 : 0,41 \approx 0,80$.

З даних табл. 3.3 можна обчислити співвідношення питомих інтегральних інтенсивностей сигналу протонів (**G**) у метиленових групах алкільних замісників,

яку було прийнято за 1,0 та протонів (E) у оксиетиленових фрагментах. Ці співвідношення дорівнюють:

у **Бут-ПМК-МПЕГ550**: $[I_G/2]:[I_E/44]=[1,00/2]:[22,17/44]=1,00$;

у **Окт-ПМК-МПЕГ550**: $[I_G/2]:[I_E/44]=[1,00/2]:[23,25/44]=0,94$;

у **Цет-ПМК-МПЕГ550**: $[I_G/2]:[I_E/44]=[1,03/2]:[26,05/44]=0,88$;

де: 44 – кількість протонів (E).

Таблиця 3.3

¹H ЯМР спектроскопічна характеристика ДЕПК

Позначення протонів, характер сигналу	K t	H+J m	G m	C t	A s	B t	D t	E t	F t
Зразок	Бут-ПМК-МПЕГ550								
Зсув, мч	0,92- 0,95	1,38- 1,47	1,70- 1,75	4,29- 4,33	7,90- 8,45	4,40- 4,45	3,80	3,45- 3,64	3,28
Кількість протонів	3	2	2	2	2	2	2	20	3
Інтеграл	1,24	1,00	1,00	0,97	0,64	0,85	23,36		0,82
Зразок	Окт-ПМК-МПЕГ550								
Зсув, мч	0,85- 0,88	1,28- 1,45	1,71- 1,76	4,30	7,9- 8,5	4,45	3,79	3,40- 3,67	3,30
Кількість протонів	3	10	2	2	2	2	2	20	3
Інтеграл	1,15	5,23	1,00	1,17	0,81	0,96	23,56		0,81
Зразок	Цет-ПМК-МПЕГ550								
Зсув, мч	0,85- 0,88	1,27- 1,45	1,72- 1,78	4,3	7,98- 8,50	4,45	3,79	3,57	3,28
Кількість протонів	3	26	2	2	2	2	2	20	3
Інтеграл	1,24	17,94	1,03	1,42	0,7	1,02	1,9	26,63	0,82

Такі співвідношення свідчать про задовільний вихід продуктів реакцій ацилювання як **МПЕГ**, так і первинних спиртів: 1-бутанолу, 1-октанолу і цетилового спирту. У випадку дієстеру **Бут-ПМК-МПЕГ550** відбувається повна конверсія як 1-бутанолу, так і **МПЕГ550**, а їх співвідношення у дієстері є еквівалентним.

Вищенаведений аналіз ПМР спектрів дозволяє зробити висновок, що синтез **ДЕПК** послідовним ацилюванням піромелітовим діангідридом

метоксиполіетиленгліколів, а потім спиртів за наведеною методикою відбувається з утворенням кислих дієстерів піромелітової кислоти, які містять в одному естерному фрагменті ліпофільний алкільний фрагмент, а в іншому – гідрофільний залишок метоксиполіетиленгліколю, які розташовані відносно один одного переважно у *para*-положенні ароматичного ядра фрагменту піромелітової кислоти.

Таким чином, функційний аналіз, ІЧ- та ПМР-спектроскопія підтвердили структуру амфифільних **ДЕПК** на основі **ПМДА**, спиртів та монометильованих **ПЕГ**ів.

3.2. Олігомери з фрагментами поліетиленгліколів та холестеролу

Вибір холестеролу, як одного з ліпофільних нуклеофілів, зумовлений тим, що холестерол є ключовим компонентом клітинних мембран і характеризується високою термодинамічною спорідненістю з їх поверхнею. Молекули холестеролу впливають на стабільність і проникність подвійного ліпідного шару мембран [73, 74], регулюють діяльність мембранних білків, у тому числі рецепторів та іонних каналів тощо [75, 76, 77]. Водорозчинні похідні холестеролу здатні до самоорганізації з утворенням агрегатів, міцел і рідкокристалічних фаз [78, 79, 80, 81, 82]. Для синтезу водорозчинних похідних холестеролу доцільно сполучити холестерол з гідрофільними поліетиленоксидними фрагментами. Поліетиленоксиди характеризуються біосумісністю та біоінертністю, за рахунок чого повільно взаємодіють з компонентами крові, що зумовлює їх привабливість для створення засобів доставки ліків [83]. Разом з тим, фрагменти холестеролу будуть забезпечувати взаємодію утворених самоасоціатів із клітинними мембранами. Ці носії також дозволять впливати на фармакінетику лікарських субстанцій через регульований захист від гідролітичної дії середовища та імунної атаки організму. Важливим є і те, що олігомери здатні поступово гідролізуватись до низькомолекулярних нетоксичних сполук і виводитися з організму.

Олігомери структури **Хол-ПМК-МПЕГ** одержували за схемою 3.2, за умов, що аналогічні тим, в яких були одержані **Алк-ПМК-МПЕГ**, лише тривалість другої стадії була дещо більшою ніж при одержанні **ДЕПК** з алкільними фрагментами, з огляду на меншу реакційну здатність вторинної гідроксильної групи в холестеролі, порівняно з первинною у спирті. При одержанні **Хол-ПМК-МПЕГ** співвідношення **МПЕГ:ПМДА:Холестерол** – було еквімолярним. Хід реакції на першій та другій стадіях контролювали визначаючи вміст карбоксильних груп методом потенціометричного титрування, що давало значення конверсії ангідридних груп. Методика одержання наведена в розділі 2.2.2.

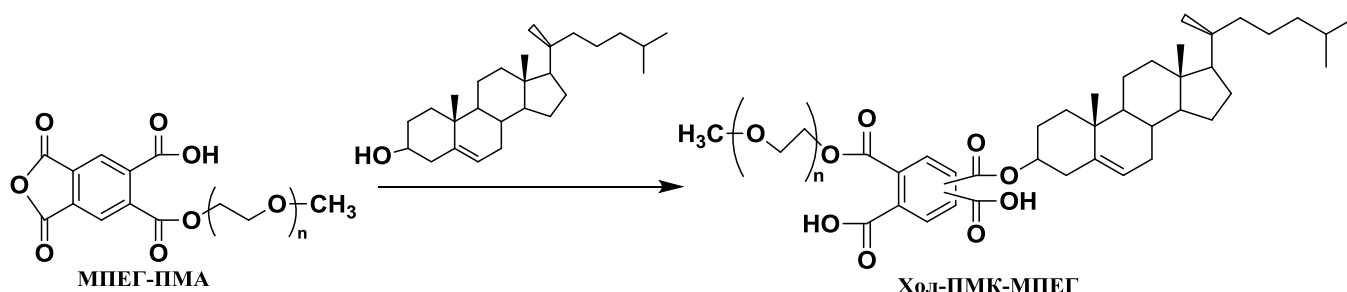
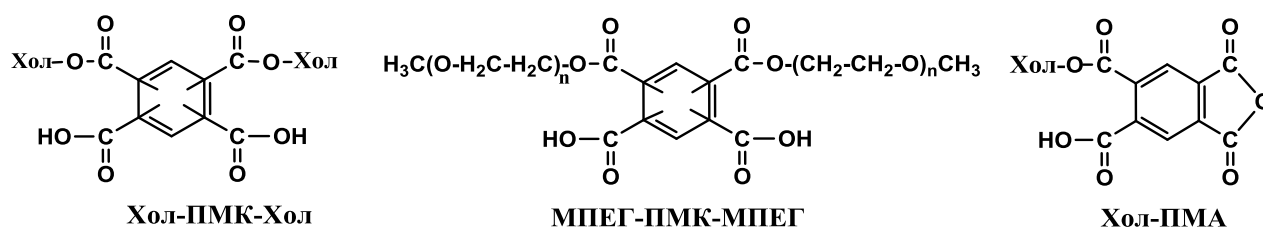


Схема 3.2. Одержання діестерів структури **Хол-ПМК-МПЕГ**.

Показано, що утворення моноестеру моноангідриду (**МПЕГ-ПМА**) при взаємодії **ПМДА** з **МПЕГ** на першій стадії процесу (схема 3.1, маршрут II) супроводжується утворенням деякої кількості ди(метилполіоксиетил)-піромелітату (**МПЕГ-ПМК-МПЕГ**) та збереженням невеликої кількості **ПМДА**, внаслідок чого на другій стадії, крім основного продукту **Хол-ПМК-МПЕГ** (схема 3.2), можливе утворення деякої кількості побічних продуктів, а саме, дихолестерилпіромелітату (**Хол-ПМК-Хол**), (**МПЕГ-ПМК-МПЕГ**) та монохолестерилпіромелітату з ангідридною групою (**Хол-ПМА**):



Це вимагало очищення кінцевих продуктів реакції. Для розробки стратегії очищення необхідно знати склад реакційної маси після першої та другої стадій процесу. Важливу інформацію про якісний склад продуктів реакції і можливі побічні продукти можуть дати мас-спектрометричні дослідження напівпродуктів та кінцевих продуктів реакції.

Одержані мас-спектри порівнювали зі спектрами речовин, які можуть утворюватися під час перебігу реакцій синтезу (схема 3.2), для чого використовували програму ACDLabs, ChemSketch.

Зразки, які досліджували мас-спектрометриєю виділяли з реакційної суміші методом, наведеним в розд. 2.2.2, який передбачає взаємодію з водою, тому ангідридні групи **ПМДА** та **Хол-ПМА** перетворюються на карбоксильні.

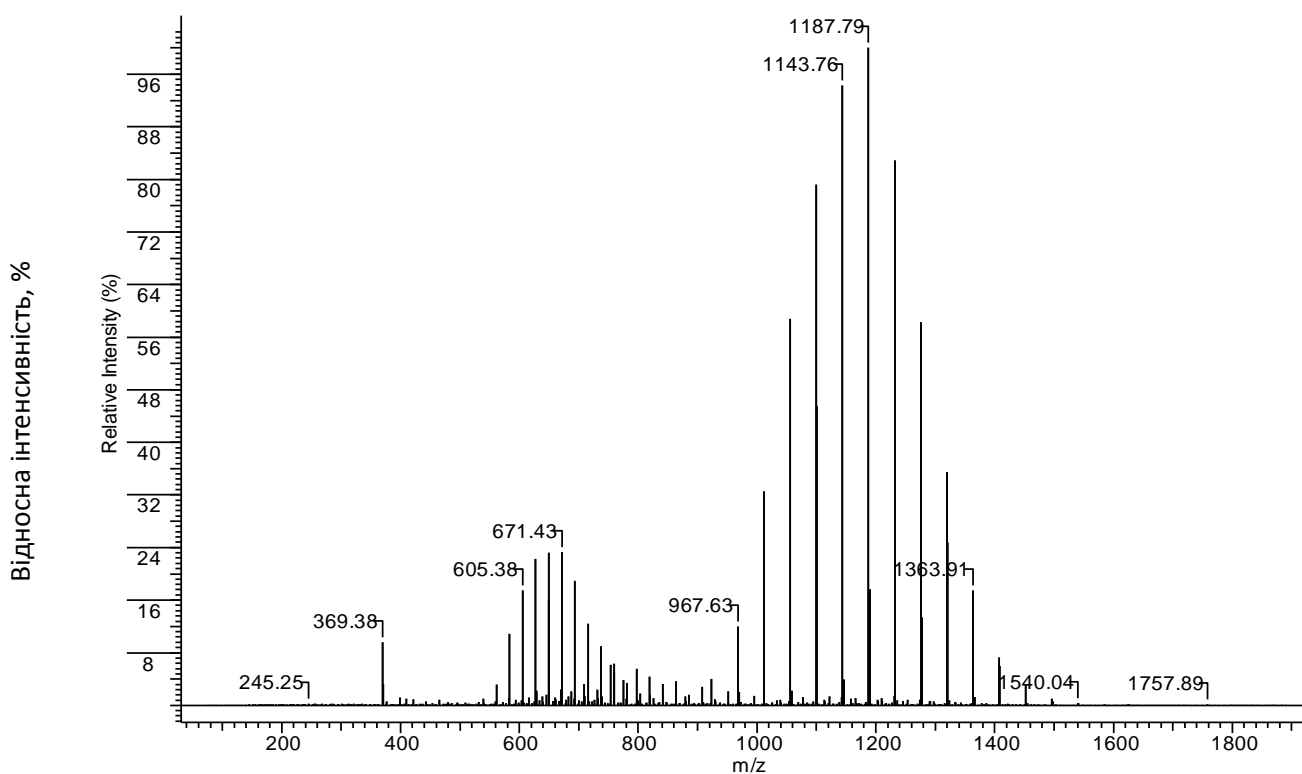


Рис. 3.4. Мас-спектр олігомеру **Хол-ПМК-МПЕГ550**, очищеного після другої стадії синтезу.

Під час аналізу результатів мас-спектрометричного дослідження синтезу **ДЕПК Хол-ПМК-МПЕГ550** приймали до уваги, що **МПЕГ550**, крім основної

фракції з кількістю оксиетиленових ланок $n=12$, може містити домішки МПЕГ з $n=9, 10, 11, 13$. З огляду на це було припущено, що моноізотопні маси МПЕГ-ПМА та діестеру МПЕГ-ПМК-МПЕГ, що утворюються на першій стадії буде відрізнятися на величину, кратну 44,053 (де 44,053 – молекулярна маса ланки - OC_2H_4).

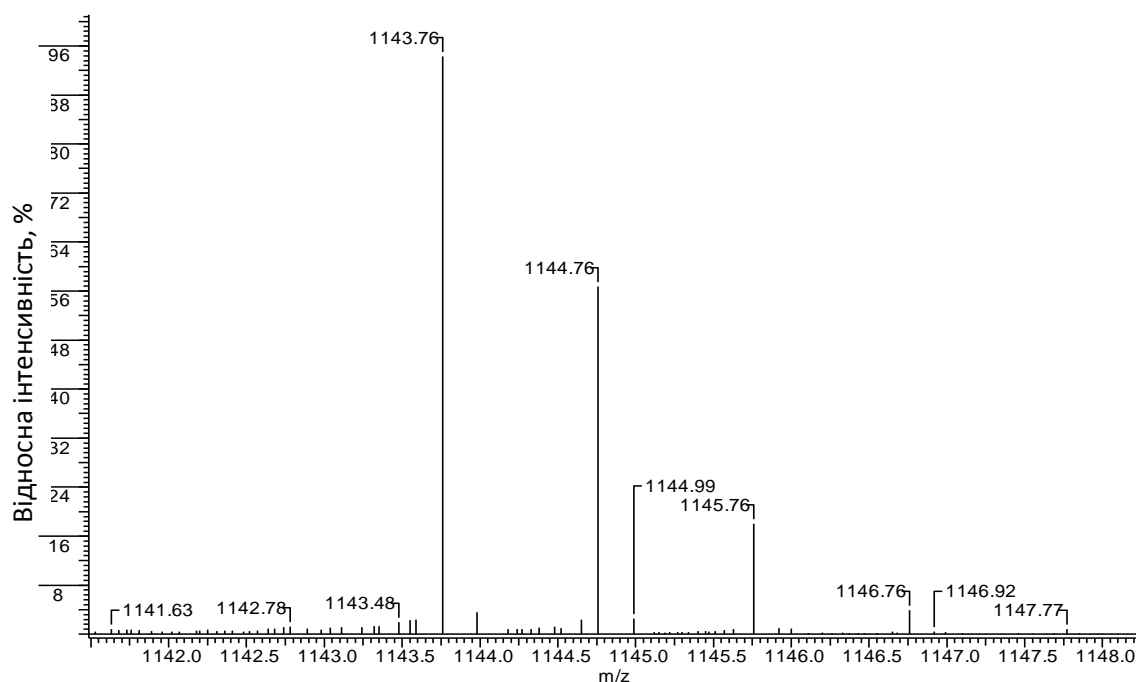


Рис. 3.5. Фрагмент мас-спектра продукту **Хол-ПМК-МПЕГ550** в діапазоні $M/z = 1141 \div 1148$.

Сигнали, присутні у мас-спектрі **Хол-ПМК-МПЕГ550**, одержаного і очищеного після другої стадії синтезу, наведеному на рис. 3.4 порівнювали з моноізотопними масами одно- і двозаряджених іонів, одержаних за допомогою програми ChemSketch. Аналіз сигналу моноізотопної маси іону із значенням $M/z=1143,76$ на рис. 3.4 свідчить, що він відповідає однозарядному іону, який утворився з ДЕК **Хол-ПМК-(OC_2H_4)₁₁ОСН₃**: $M/z=(1121,395 + 22,99)/1 = 1144,38$. Невелике відхилення в значенні величини M/z , наведеної в спектрі і розрахованій за «ChemSketch» зумовлено неточним калібруванням шкали і коефіцієнтів шкали k і b :
 $\text{маса сполуки} = k \cdot (I \text{ сигналу}) + b$.

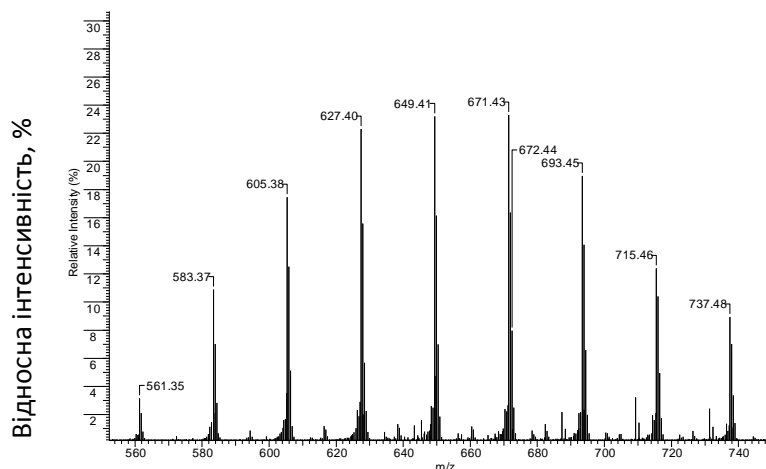


Рис. 3.6. Фрагмент мас-спектра **Хол-ПМК-МПЕГ550** в діапазоні $M/z = 550 \div 750$.

При аналізі фрагменту мас-спектру **Хол-ПМК-МПЕГ550**, наведеного на рис. 3.4 з сигналом $M/z = 1143,76$ видно, що суміжні сигнали справа зміщені на одну одиницю маси і відповідають такій же сполуці зі збільшеним числом нейтронів - тобто іншим ізотопам (рис. 3.5). Це говорить про те, що дана моноізотопна маса є масою однозарядженої сполуки. Таким чином, сигнал з 1143,76 дійсно відповідає однозарядному іону з Na^+ , який утворився з **Хол-ПМК-(OC_2H_4)₁₁ОСН₃**.

Наведений аналіз дозволяє відрізнити однозаряджені сполуки від двозаряджених. Зокрема, аналіз групи сигналів в діапазоні шкали M/z від 550 до 750 (рис. 3.6), приводить до висновку, що вони теж належать продукту **Хол-ПМК-МПЕГ550**, але вже з двома іонами натрію. Наприклад, моноізотопна маса двозарядженого іону з двома іонами Na^+ , який утворився з **Хол-ПМК-(OC_2H_4)₁₁ОСН₃** дорівнює: $1143,76 + \text{Na}^+ = 1143,76 + 22,99 = 1166,75$, але на шкалі M/z він відображається як: $1166,75/2 = 583,37$. Двозаряджений іон, який утворюється з **Хол-ПМК-(OC_2H_4)₁₂ОСН₃** (з $n=12$) має масу: $(1166,75+44,053)=1210,803$, а значення на шкалі $M/z=1210,803/2=605,4$ (рис. 3.6).

З аналізу фрагменту мас спектру **Хол-ПМК-МПЕГ550** в діапазоні $M/z = 583,37 \div 584,37$ видно, що суміжні сигнали справа зміщені на 0,5 одиниці маси, що

однозначно свідчить про двозарядженість іонів, які відповідають цим сигналам і містять два іони Na^+ (рис. 3.7).

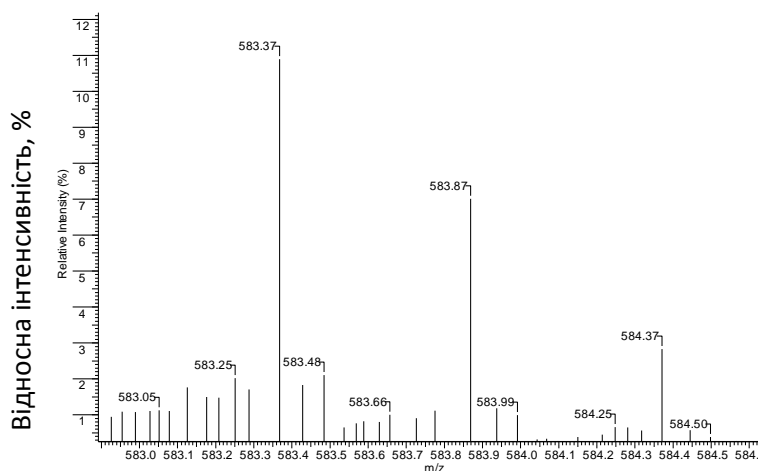


Рис. 3.7. Фрагмент мас-спектра продукту **Хол-ПМК-МПЕГ550** в діапазоні $M/z = 583,37 - 584,37$.

Таким чином, проведений вищеописаним способом аналіз мас-спектру олігомеру **Хол-ПМК-МПЕГ550** підтверджує його будову.

Що стосується одержання **Хол-ПМК-МПЕГ350**, то за результатами аналізу реакційної маси конверсія ангідридних груп по закінченні реакції між **ПМДА** та **МПЕГ350** складала 47,8%. В мас-спектрі продуктів реакції **ПМДА** з **МПЕГ350** спостерігаються сигнали моноестеру моноангідриду **ПМА-МПЕГ350** з гідролізованими до карбоксильних груп ангідридними фрагментами (рис. 3.8). Також спостерігаються сигнали, які відповідають іонам, що утворюються з діестеру **МПЕГ350-ПМК-МПЕГ350**. Таким чином визначено, що при взаємодії **ПМДА** та **МПЕГ350** на першій стадії як мажорний продукт утворюється **ПМА-МПЕГ350** та побічний продукт **МПЕГ350-ПМК-МПЕГ350**, що дозволило спланувати і провести очищення **МПЕГ350-ПМК-Хол** після закінчення синтезу.

Конверсія ангідридних груп по закінченні другої стадії складала 97%, що також було визначено титриметрично.

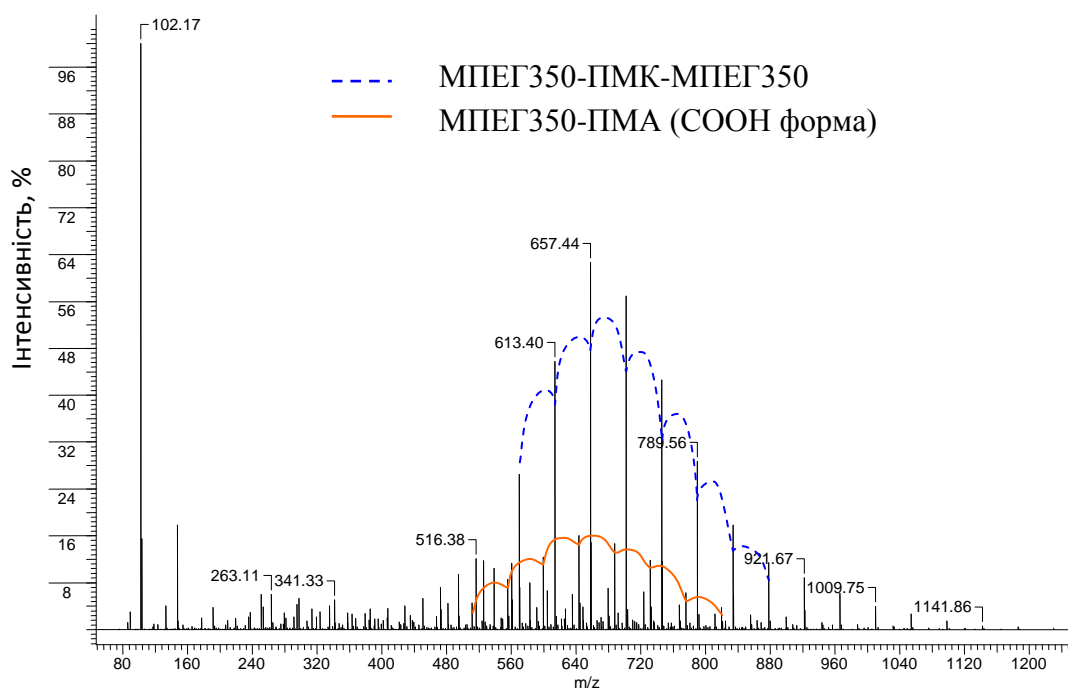


Рис. 3.8. Мас-спектр олігомерів **МПЕГ350-ПМА** і **МПЕГ350-ПМК-МПЕГ350** після 1 стадії синтезу (взаємодії **МПЕГ350** та **ПМДА**).

Мас-спектр продуктів, що були виділені після другої стадії, наведено на рис. 3.9. В отриманому мас-спектрі спостерігаються сигнали олігомерів трьох типів: сигнали, що відповідають **Хол-ПМК-МПЕГ350** (відмічено крапковим пунктиром), сигнали, що відповідають дієстеру **МПЕГ350-ПМК-МПЕГ350** (пунктир), а також сигнали, що належать **ПМА-МПЕГ350**.

Слід також відмітити, що в мас-спектрі відсутні сигнали вихідного холестеролу та теоретично можливого дієстеру **Хол-ПМК-Хол**. Це пояснюється тим, що по закінченні реакції дієстер **Хол-ПМК-Хол** виділяли у вигляді осаду, нерозчинного в ацетоні, а непрореагований холестерол екстрагували гексаном. Проведені мас-спектрометричні дослідження дозволили розробити методику виділення і очищення цільового олігомеру **Хол-ПМК-МПЕГ350**, яка описана в розд. 2.2.2. Мас спектр очищеного олігомеру **Хол-ПМК-МПЕГ350** представлено на рис. 3.10.

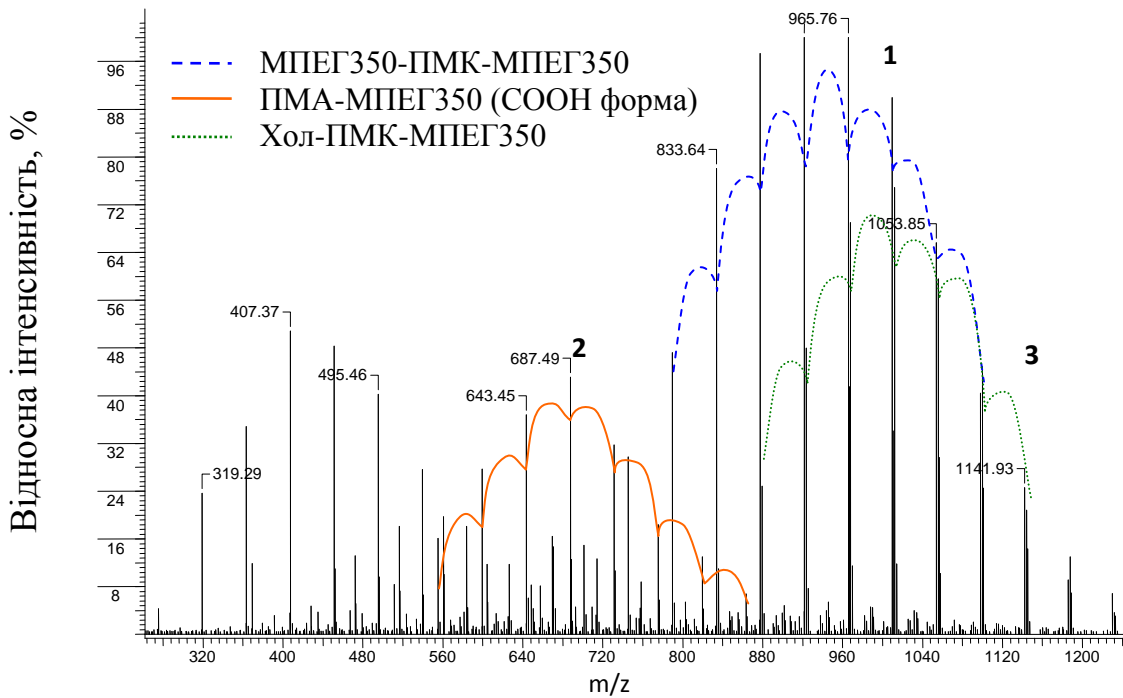


Рис. 3.9. Мас-спектр після стадії взаємодії **МПЕГ350-ПМДА** з **Хол** : 1 – **МПЕГ350-ПМК-МПЕГ350** (відмічено пунктиром); 2 – **МПЕГ350-ПМА** (COOH форма) (відмічено суцільною лінією); 3 – **Хол-ПМК-МПЕГ350** (відмічено крапковим пунктиром).

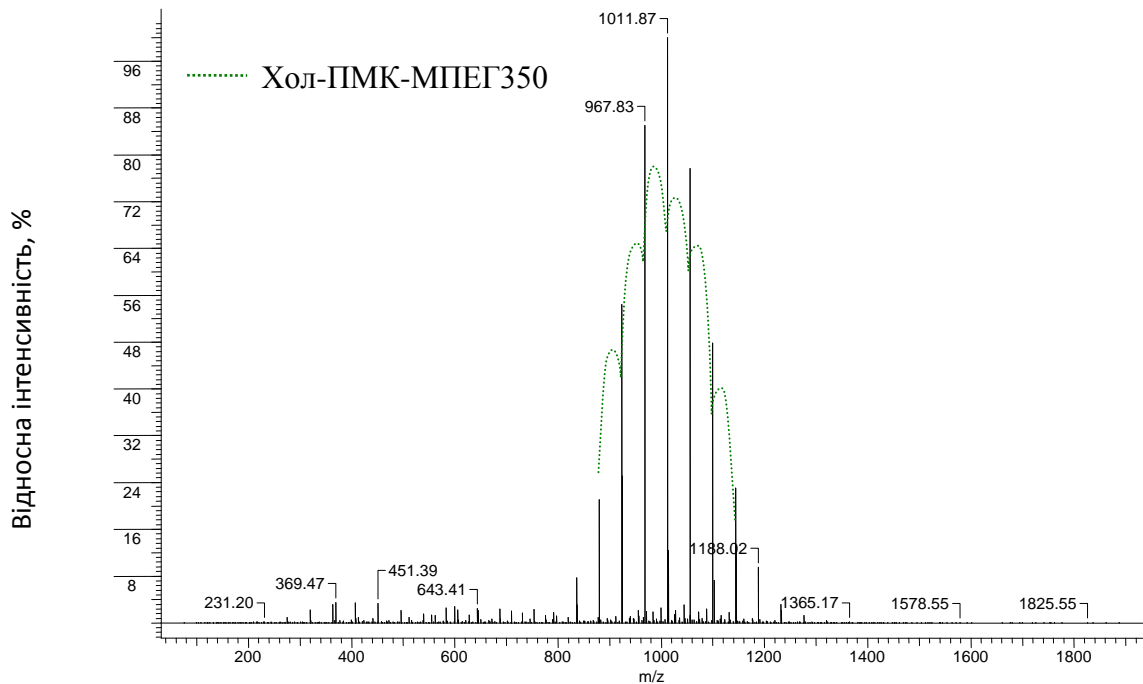


Рис. 3.10. Мас-спектр очищеного олігомеру **Хол-ПМК-МПЕГ350**.

Аналіз мас-спектру свідчить, що олігомер **Хол-ПМК-МПЕГ350** не містить домішок побічних речовин, зокрема, **МПЕГ350-ПМК-МПЕГ350** або **ПМА-МПЕГ350** (COOH форма).

Структуру одержаних **Хол-ПМК-МПЕГ** підтверджували **ІЧ** та **ПМР**-спектроскопією. Наявність смуг поглинання на **ІЧ** спектрах **Хол-ПМК-МПЕГ** (рис. 3.11), які відповідають алкільним групам холестеролу, ароматичним фрагментам **ПМК**, естерним та етерним фрагментам підтверджують їх структуру (табл. 3.4).

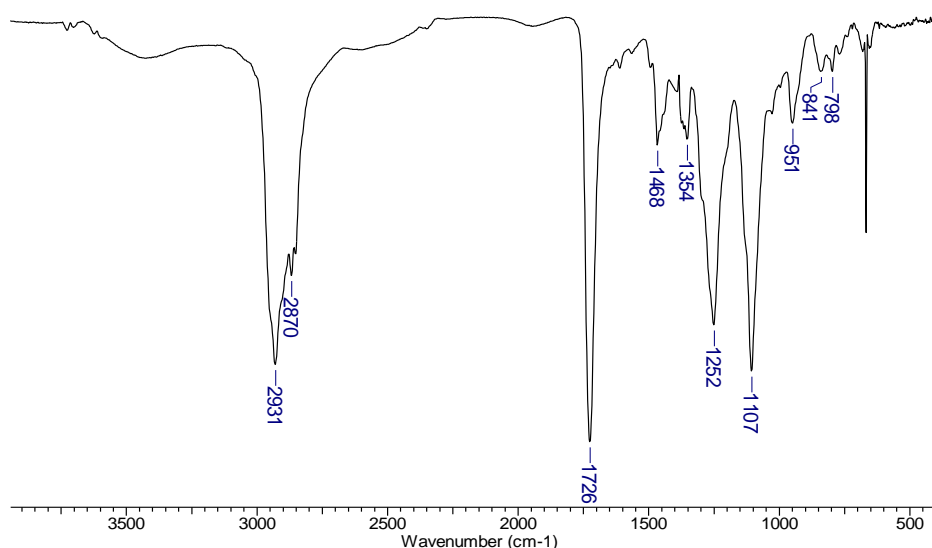


Рис. 3.11. ІЧ-спектр **Хол-ПМК-МПЕГ550**.

Таблиця 3.4

ІЧ спектроскопічна характеристика **Хол-ПМК-МПЕГ550**

Хвильове число, cm^{-1}	Група	Фрагмент, у який включена група
3400 ÷ 3500	COOH	Групи біля ароматичного циклу
2931	CH ₃ (алкіл)	Хол
2870	CH ₂ (алкіл)	Хол
1726	C=O (естер)	Естерні фрагменти
1468	CH ₂ (алкіл)	Хол
1354	Алкіл	Метил
1252	-C(O)-O- (естер)	Естерні фрагменти
1107	C-O-C (етер, естер)	ПЕГ
841	C-H (позаплощинні)	Ароматичні C-H

ІЧ спектри різних зразків **ДЕПК Хол-ПМК-МПЕГ**, що містять фрагменти **МПЕГ350** або **МПЕГ550** ідентичні і відрізняються лише інтенсивністю смуг поглинання, які віднесені до фрагментів **МПЕГ**.

Дані табл. 3.4 свідчать про наявність смуг поглинання на ІЧ спектрах, які відповідають зв'язкам у алкільних, холестерильних фрагментах, ароматичних циклах фрагментів **ПМК**, естерних та етерних фрагментах поліоксиетиленових ланцюгів **МПЕГ** і таким чином підтверджують структуру синтезованих **ДЕПК**.

На рис. 3.12 представлено ^1H ЯМР спектр **МПЕГ550-ПМК-Хол**.

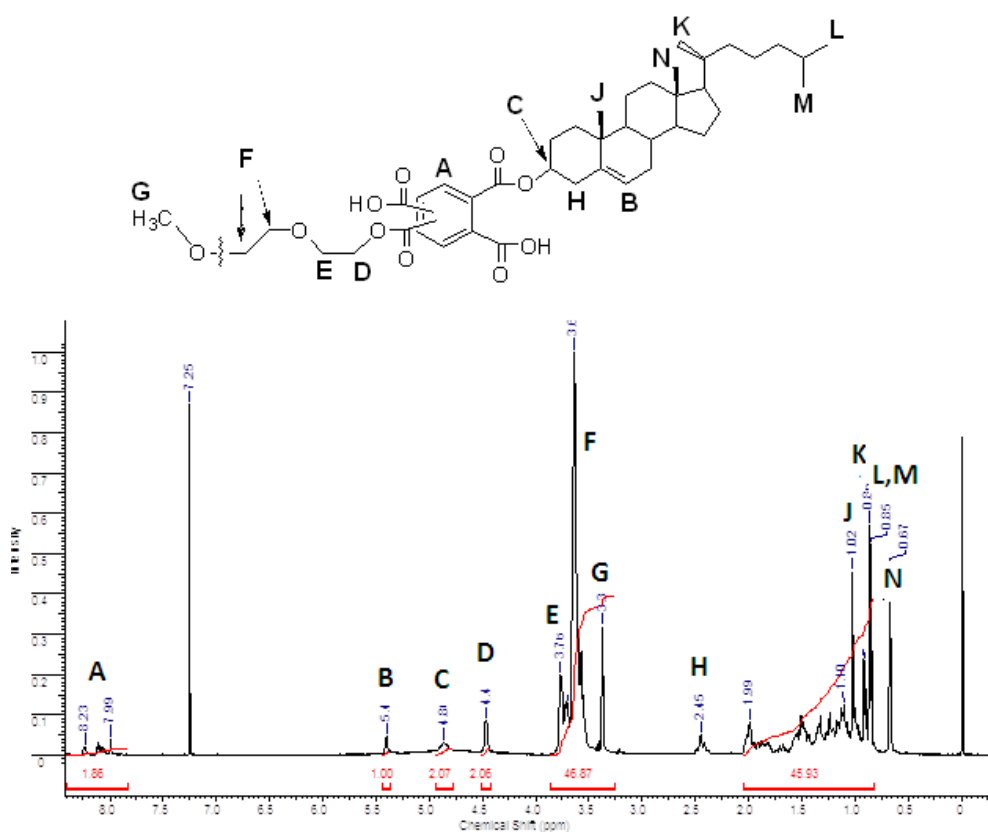


Рис. 3.12. ^1H ЯМР спектр **МПЕГ550-ПМК-Хол**.

В ^1H ЯМР спектрі **МПЕГ550-ПМК-Хол** (рис. 3.12) група сигналів у межах 0,65÷2,5 м.ч. віднесена до протонів холестерильного фрагменту. Протон (C) при α -вуглецевому атомі проявляється мультиплетним сигналом при 4,86 м.ч. Сигнал при 5,4 м.ч. відповідає протону (B) при подвійному зв'язку; сигнали зі зсувами 0,65, 0,83-0,84, 0,87-0,88 та 1,04 м.ч. відповідають метиленовим протонам (N), (M), (L),

(К), (J), відповідно [84]. Підтвердженням структури **МПЕГ550-ПМК-Хол** слугує співвідношення сумарних інтенсивностей сигналів протонів фрагментів **МПЕГ-550** (50,92), холестеролу (51,31) та бензенового ядра (1,96). Враховуючи, що **МПЕГ-550** містить 50, холестерил – 45, а ядро – 2 протони, знаходимо: $(50,92:50) / (51,31:45) / 1,96:2 = 1,01 / 1,14 / 0,98$. Більше того, інтегральний сигнал протону (С) дорівнює 1,07, двох протонів (D) – 1,94, двох протонів (А) – 1,96, що також підтверджує структуру продукту.

В табл. 3.5 наведені значення конверсії ангідридних груп **ПМДА** після першої та другої стадій процесу синтезу та деякі характеристики олігомерів структури **Хол-ПМК-МПЕГ**.

Таблиця 3.5

Конверсія реагентів при синтезі та властивості ДЕК Хол-ПМК-МПЕГ

№ з\п	Амфіфільний діестер піромелітової кислоти	Конверсія ангідридних груп після		Вихід ДЕК, %	Мол. маса, <u>знайдено</u> обчислено	К.Ч., <u>знайдено</u> обчислено
		1 стадії	2 стадії			
1	Хол-ПМК-МПЕГ350	47,8	97,0	79	$\frac{1020}{954}$	$\frac{119,1}{117,5}$
2	Хол-ПМК-МПЕГ550	47,1	95,5	78	$\frac{1188}{1154}$	$\frac{100,1}{97,2}$

Інші сурфактанти з фрагментами поліетиленгліколів та холестеролу, структури $(\text{МПЕГ})_2\text{ПМК}(\text{Хол})_2$ одержували за схемою 3.3, яка складається з трьох синтетичних стадій. На першій утворюється кислий діестер піромелітової кислоти **(МПЕГ-ПМК-МПЕГ)**, який далі переводиться в дихлорангідрид. Останній слугує ацилюючим агентом, що взаємодіє з холестеролом з утворенням $(\text{МПЕГ})_2\text{ПМК}(\text{Хол})_2$. На відміну від попередніх синтетичних схем, на першій стадії в реакцію вступають обидві ангідридні групи **ПМДА**. Це дає можливість проводити процес за більш жорстких умов, без розчинника, що сприяє повноті перетворення вихідних речовин при їх стехіометричному співвідношенні.

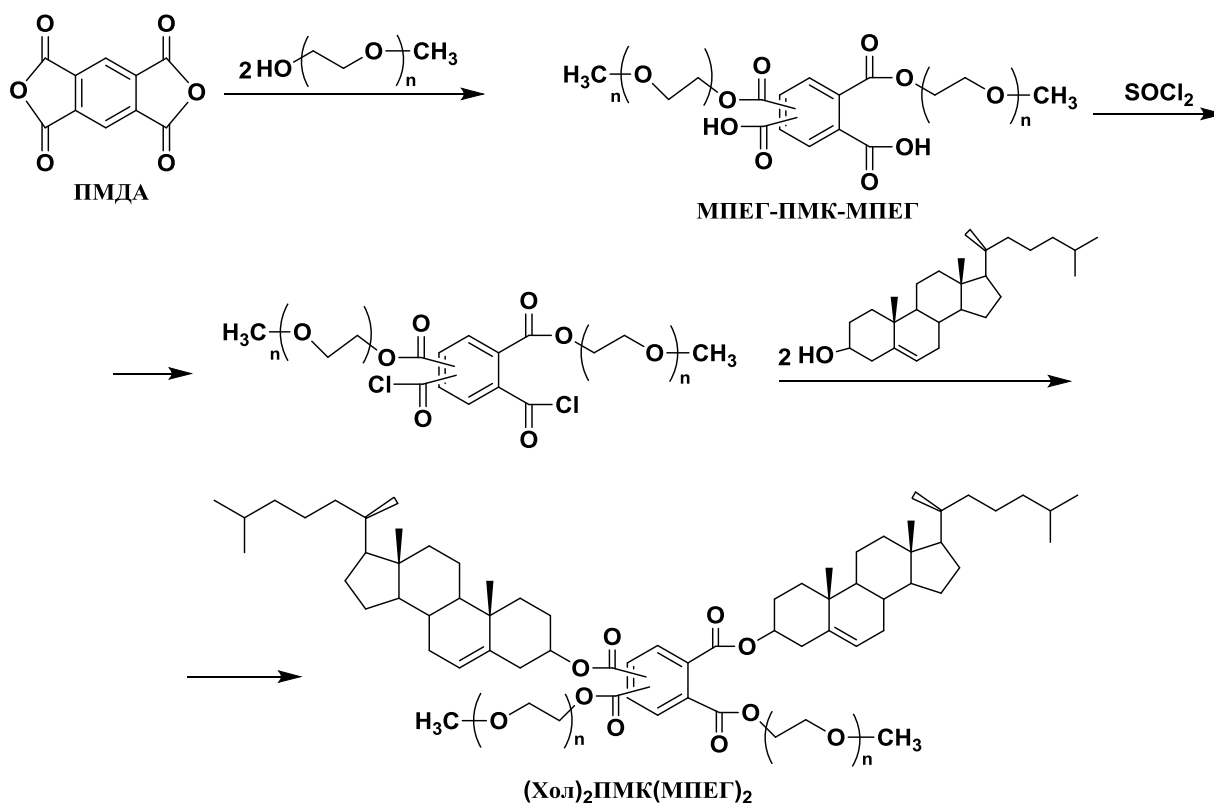


Схема 3.3. Одержання діестерів структури (МПЕГ)₂ПМК(Хол)₂

Друга стадія також проходить з кількісним виходом і оскільки побічними продуктами реакції є газоподібні **HCl** і **SO₂** то одержаний хлорангідрид не потребує додаткової очистки. Третю стадію доцільно вести за низької температури через високу реакційну здатність хлорангідриду і можливість його гідролізу вологою повітря. Вихід цільового продукту 68 %. Залишкове К.Ч. = 4,5 мг КОН/г. Методику одержання (МПЕГ550)₂ПМК(Хол)₂ наведено в розд.2.2.3.

На рис. 3.13 наведено ¹H ЯМР спектр (МПЕГ)₂ПМК(Хол)₂. В області від 0 до 7,5 м.ч. цей спектр ідентичний до спектру МПЕГ550-ПМК-Хол (рис. 3.12), тільки сигнали ароматичних протонів в області слабкого поля будуть менш інтенсивними через зменшення відносної кількості ароматичних протонів.

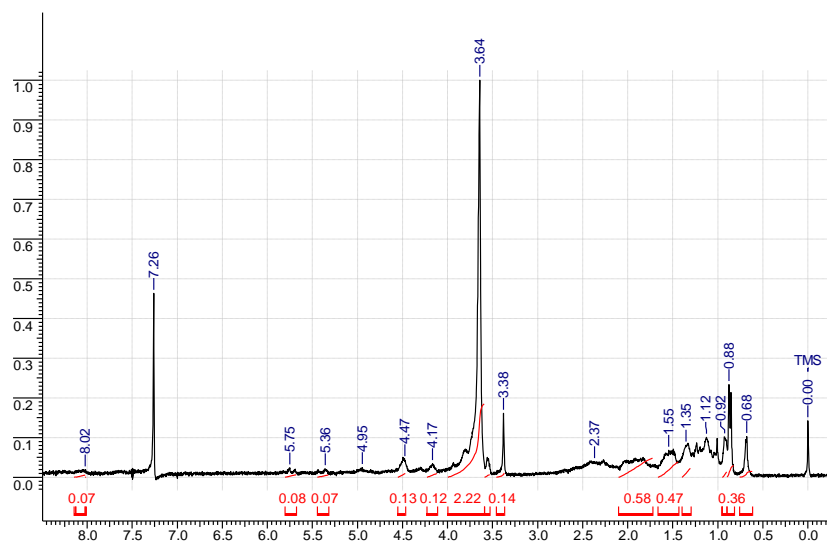


Рис. 3.13. ^1H ЯМР спектр $(\text{МПЕГ}550)_2\text{ПМК}(\text{Хол})_2$.

3.3. “Gemini” сурфактанти з фрагментами холестеролу

В останні роки увагу дослідників та хімічних компаній все більше привертає новий клас поверхнево-активних речовин – димерних або, так званих, “gemini” сурфактантів, сурфактантів-близнюків [85, 86, 87]. Поверхнево-активні речовини такого типу мають симетричну будову і складаються з двох амфифільних фрагментів, які сполучені за допомогою спейсера (рис. 3.14) [87, 88].

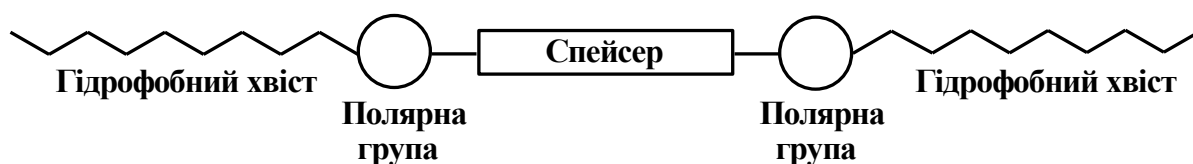


Рис. 3.14. Схематична структура сурфактантів-близнюків.

Відомі також “gemini” сурфактанти без спейсерної групи [89]. У порівнянні з відповідними їм одноланцюговими поверхнево-активними речовинами “gemini” сурфактанти мають краще змочування, вспінювання, проявляють кращі солюбілізуючі та емульгуючі властивості, вищу біологічну активність. Вони більш ефективно ніж традиційні поверхнево-активні речовини знижують поверхневий

натяг води на межі вода-повітря та вода-олія [90, 91]. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) “gemini” сурфактантів, як правило, принаймні, на порядок нижча, ніж відповідних традиційних (мономерних) поверхнево-активних речовин. При цьому, міцели мають більшу сольобілізаційну ємність. Дослідження мікроструктури водних розчинів деяких “gemini” сурфактантів показало, що при концентраціях вищих за ККМ вони здатні утворювати міцели різноманітної морфології [92]. Причому, морфологія залежить від концентрації [92, 93], температури [94], присутності інших сурфактантів [95, 96]. Вона може бути «хробокоподібною» [97, 98, 99], «ниткоподібною» [100] або «полімероподібною» [101]. «Тривалість життя» міцел, побудованих з “gemini” сурфактантів також виявилася на порядок більшою, ніж міцел із звичайних поверхнево-активних речовин [102].

В останній час “gemini” сурфактанти знаходять все більш широке застосування, як ефективні миючі засоби [103, 104, 105, 106, 107, 108], для зволоження ґрунту і різноманітних матеріалів [104], при фарбуванні текстилю [109, 110, 111], як стабілізатори в процесах мікроемульсійної полімеризації [112], інгібітори корозії [113, 114], при формуванні різноманітних наноструктур [115], для видалення нафтових забруднень з природних водойм [116], у процесах генної трансфекції [117, 118], як інгредієнти косметичних товарів [89] тощо.

Відомо, що терапевтичний потенціал великої кількості препаратів, рекомендованих для лікування онкологічних, серцево-судинних та запальних захворювань, обмежується їх малою розчинністю у водних середовищах. Отже, актуальною проблемою є синтез нових сурфактантів для сольобілізації ліпофільних водонерозчинних препаратів з метою збільшення їх колоїдної розчинності у водному середовищі, що може бути використано для розробки ефективних систем доставки лікарських препаратів у патологічні органи [119, 120]. В цьому аспекті, саме “gemini” сурфактанти, які характеризуються низькими значеннями ККМ і високою сольобілізаційною ємністю по відношенню до багатьох олеофільних речовин, слід розглядати як перспективну основу для створення таких систем.

Синтез таких “gemini” сурфактантів на основі піромелітової кислоти та холестеролу можна представити схемою 3.4.

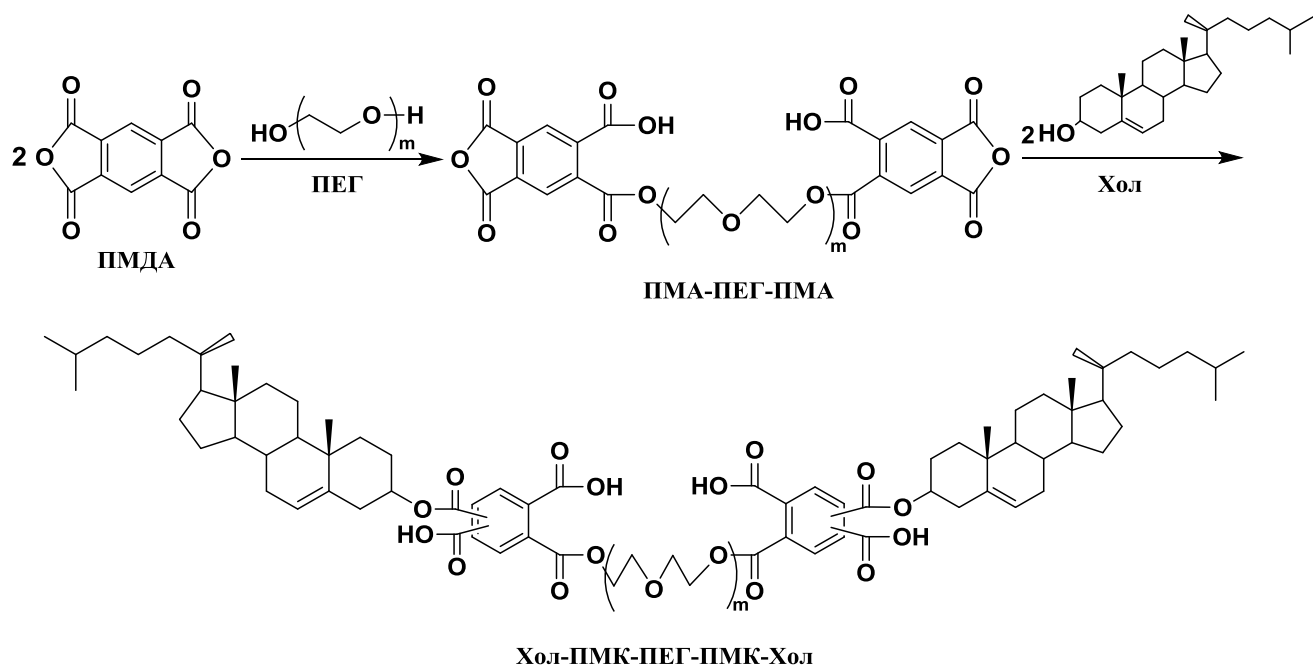


Схема 3.4. Схема синтезу “gemini” олігомерів **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол**

Процес синтезу складається з двох стадій. На першій в результаті взаємодії ПМДА з ПЕГ у мольному співвідношенні 1:2 утворюється діестер ПМА-ПЕГ-ПМА з двома ангідридними групами (схема 3.4). На другій стадії проводять його взаємодію з надлишком холестеролу через ацилювання термінальними ангідридними групами ПМА-ПЕГ-ПМА гідроксильної групи молекули холестеролу.

На рис. 3.15 наведено мас-спектр реакційної маси після проведення першої стадії. За результатами мас-спектрометрії реакційної маси встановлено, що основні групи сигналів відповідають продукту ПМА-ПЕГ600-ПМА. Разом з тим в спектрі спостерігаються сигнали, які відповідають домішкам: циклічному естеру ПЕГ-ПМК, та продукту двоступінчатої конденсації типу ПМА-ПЕГ-ПМК-ПЕГ-ПМА, не зважаючи на 20% надлишок ПМДА, який було взято для пригнічення можливої поліконденсації. Інші групи сигналів середньої інтенсивності відносяться до

метилових естерів **ПМК-ПЕГ-ПМК-ПЕГ-ПМК**, які утворились в процесі підготовки зразків до досліджень. Сигналів інших можливих побічних продуктів в спектрі не виявлено.

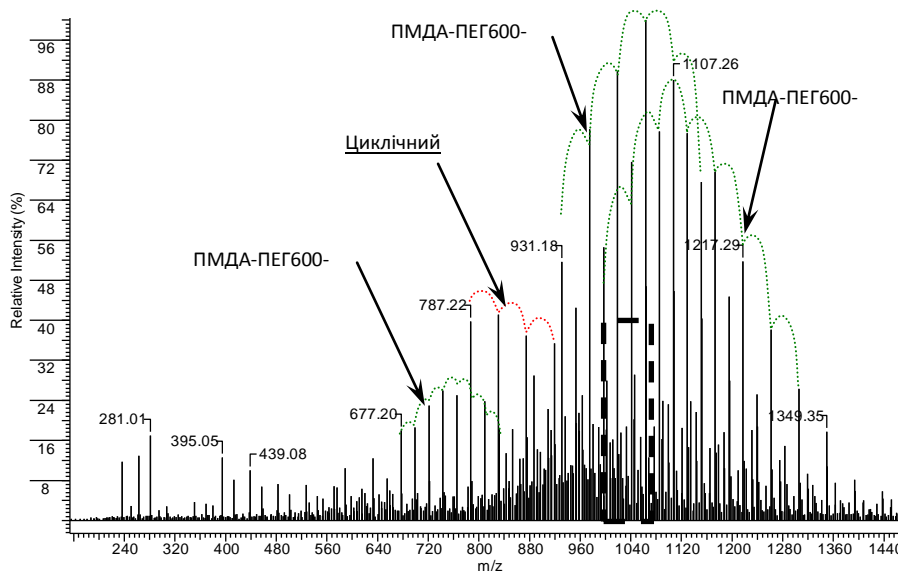


Рис. 3.15. Мас-спектр реакційної маси після проведення першої стадії.

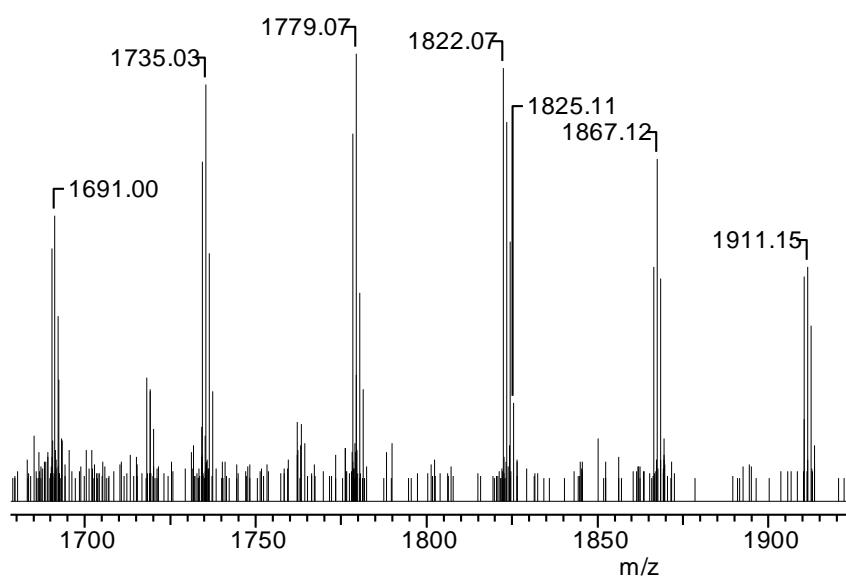


Рис. 3.16. Фрагмент мас-спектру очищеного **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** в діапазоні $M/z=1675\div 1930$.

Проведений аналіз дозволив запланувати методику виділення “gemini” олігомеру **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** і очищення його від побічних продуктів підбором відповідних розчинників і осаджувачів.

По завершенні першої стадії синтезу проводили взаємодію холестеролу з діангідридом **ПМА-ПЕГ600-ПМА**, після чого виділяли і очищували **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** за методиками, наведеними в розд. 2.2.4.

В мас-спектрі очищеного **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** (рис. 3.16) присутні тільки сигнали, які відповідають значенням M/z відповідних іонів, що утворюються з цільового продукту. Для порівняння та ідентифікації M/z використовували програму ChemSketch.

Виходи та деякі властивості одержаних амфифільних “gemini” олігомерів наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Вихід та властивості “gemini” олігомерів

№ з\п	Амфифільний “gemini” олігомер	Вихід, %	Мол. маса, <u>знайдено</u> / <u>обчислено</u>	К. Ч., мг КОН/г, <u>знайдено</u> / <u>обчислено</u>
1	Хол-ПМК-ПЕГ400-ПМК-Хол	69	<u>1690</u> / 1608	<u>135,8</u> / 139,5
2	Хол-ПМК-ПЕГ500-ПМК-Хол	63	<u>1800</u> / 1708	<u>136,1</u> / 131,4
3	Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол	67	<u>1870</u> / 1808	<u>126,7</u> / 124,1

На рис. 3.17 наведено ІЧ спектр олігомеру **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол**. Присутність в ІЧ-спектрі смуг поглинання при 1726 см^{-1} , які відповідають валентним коливанням $\text{C}=\text{O}$ груп в естерах, а також інтенсивних смуг з частотами 1252 см^{-1} та 1107 см^{-1} , що відповідають валентним коливанням $\text{C}-\text{O}$ зв'язків, аналогічно до спектрів інших олігомерів (рис 3.1 та 3.11).

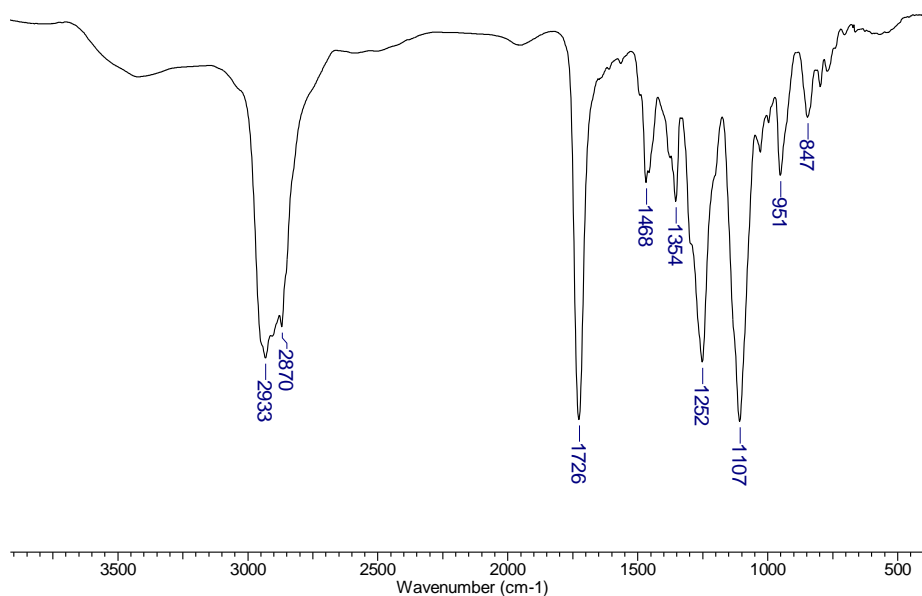


Рис. 3.17. ІЧ-спектр зразка **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол**.

Разом з тим, структуру продукту підтверджує ^1H -ЯМР спектр (рис. 3.18, табл. 3.6). Хороше узгодження інтегральних інтенсивностей сигналів, а також відсутність у спектрі інших сигналів підтверджують структуру і чистоту одержаного продукту.

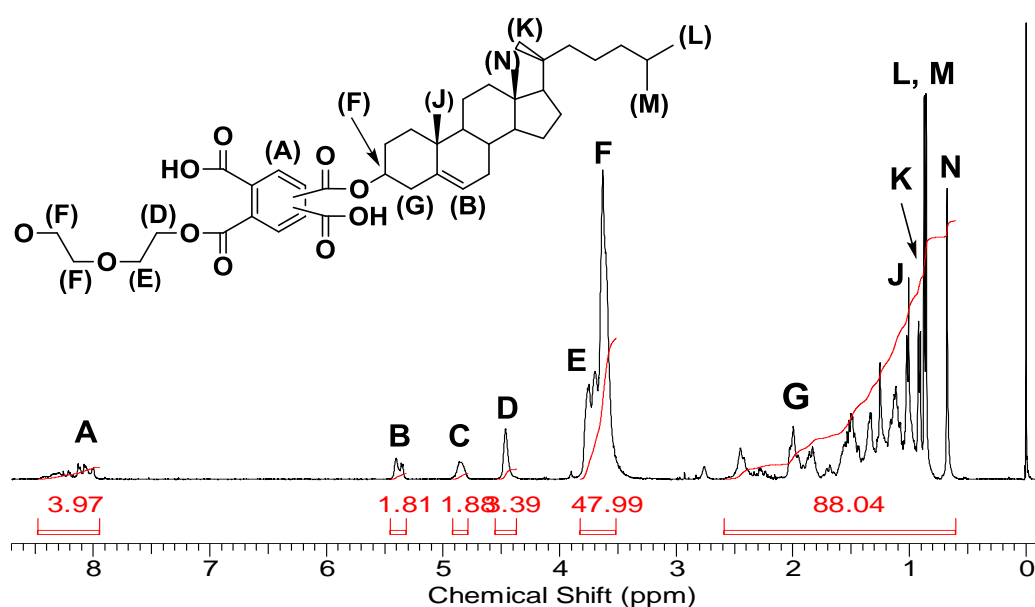


Рис. 3.18. ^1H -ЯМР спектр продукту **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол**.

Таблиця 3.6

**Віднесення сигналів протонів в ^1H -ЯМР спектрі “gemini” олігомеру Хол-
ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол, розчинник (CDCl_3)**

Протон	Хім. зсув, м.ч.	Тип сигналу	Віднесення	Фрагмент	К-сть прот.	Інтегр. інтенс. сигналу
A	8-8,4	м	C_6H_2	Піром.	4	3,97
B	5,36	м	>C=CH-CH_2	Хол.	2	1,81
C	4,85	м	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{—C—O—C—CH}_2\text{—} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_2\text{—} \end{array}$	Хол.	2	1,89
D	4,47	м	$\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C(=O)—}$	ПЕГ	4	3,39
E, F	3,75	шс	$\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C(=O)—}$	ПЕГ	48	48,0
	3,63	шс	$\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$			
G	2,45	м	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—O—C—CH}_2\text{—} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{—} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{—C} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{C} \end{array}$	Хол.	4	88,0
J	1,01	с	$\text{CH}_3\text{—C—C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Хол.	6	
K	0,91	д	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{>CH—CH—CH}_2\text{—} \end{array}$	Хол.	6	
L, M	0,86	д	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—} \end{array}$	Хол.	12	
N	0,68	с	$\text{CH}_3\text{—C—CH} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Хол.	6	
Хол*				Хол.	52	

* - інші сигнали протонів холестерильного залишку, які не увійшли до переліку.

Отже, дані мас-спектрометрії, ІЧ- та ЯМР-спектроскопії дозволяють стверджувати, що синтезований продукт відповідає структурі наведеній на схемі 3.4, а розроблений спосіб очистки дозволяє позбутися домішок побічних продуктів.

Таким чином, розроблені наукові і практичні основи синтезу нових амфифільних олігомерів, в тому числі “gemini” типу, на основі піромелітового

діангідриду, поліетеролів, поліетердіолів, ліпофільних спиртів та холестеролу. Їх структуру підтверджено хімічним аналізом, мас-спектрометрією, а також ІЧ- і ПМР-спектроскопією.

РОЗДІЛ 4.

СИНТЕЗ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЙНИХ ГЕТЕРОФУНКЦІЙНИХ ОЛІГОМЕРІВ З ПЕРОКСИДНИМИ ГРУПАМИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ НА ОСНОВІ ПРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ

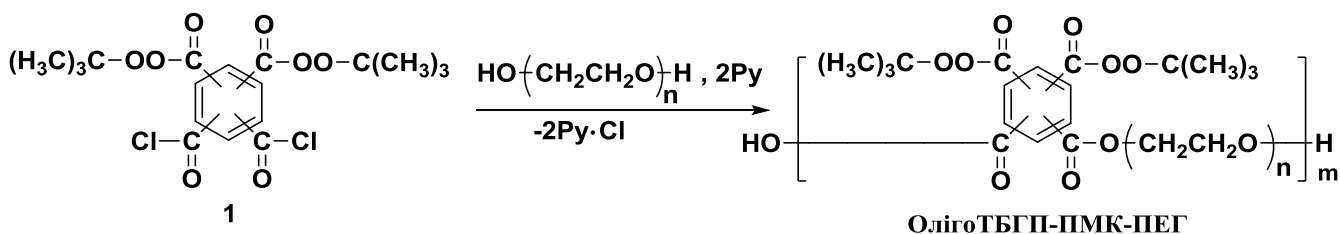
Успішний розвиток полімерної хімії нерозривно зв'язаний з хімією органічних пероксидів, яка в міру розвитку технології полімерних матеріалів створювала пероксиди різних поколінь: пероксидні ініціатори, водорозчинні та red-ox ініціюючі системи, поліфункційні пероксиди, пероксидні мономери та поліпероксиди на їх основі

Гетерофункційні олігомерні пероксиди знаходять практичне застосування для ініціювання радикальної полімеризації [121, 122, 123, 124, 125, 126], структурування полімерів та їх сумішей [127, 128, 129], синтезу прищеплених та блок-кополімерів [130, 131, 132, 133, 134, 135], стабілізації латексів [136], модифікації поверхонь органічних [137, 138] і мінеральних [139, 140] матеріалів, латексів [141], одержання полімерних дисперсій типу ядро-оболонка [142, 143, 144, 145], засобів цілеспрямованої доставки ліків [146, 147], нанореакторів [148, 149], спеціальних гідрогелів [150, 151, 152, 153, 154] тощо. Вони безпечніші в роботі та зберіганні і, що дуже важливо, менш токсичні в порівнянні з низькомолекулярними пероксидами [152, 153].

Особливий інтерес представляють поверхнево-активні пероксидні полімери та олігомери. Методи їх одержання та застосування детально розглянуті в монографії [155]. Пероксидні сурфактанти відкривають принципово нові можливості для створення гетерофазних полімерних композицій, інкапсульованих наповнювачів для полімерів, наповнювачів типу «ядро-оболонка». Вони дозволяють прищеплювати полімерні матриці до поверхонь наповнювачів, регулювати властивості міжфазних шарів в гетерогенних полімерних системах [156].

4.1. Олігомери з пероксиестерними функційними групами

Раніше нами були створені мономери для низькотемпературної поліконденсації, що містять функційні пероксиестерні та хлорангідридні групи (**1**) [157, 158]. Методом низькотемпературної поліконденсації цих мономерів з етиленгліколем, діетиленгліколем або поліетиленгліколем (**ПЕГ400**) були одержані поверхнево-активні олігомери з функційними пероксиестерними групами за реакцією:



де: $n = 1, 2, 9$.

Результати цих досліджень увійшли в матеріали кандидатської дисертації [38] і на захист не виносяться.

Синтезовані олігопероксиди виявились ефективними емульгаторами для емульсійної полімеризації стирену і дозволили одержувати полістиренові емульсії з вузьким розподілом частинок за розміром.

Однак розроблений метод синтезу виявився незручним, багатостадійним, а вихід цільових продуктів не перевищував 30-35%.

Ми запропонували інший спосіб одержання таких олігопероксидів, що базується на використанні полімераналогічних перетворень. Суть методу полягає в тому, що при поліконденсації ПМДА з ПЕГом утворюється олігомер **ОлігоПМК-ПЕГ**, що містить функційні карбоксильні групи (схема 4.1), які в подальшому перетворюють на пероксиестерні одним з відомих методів.

Першу стадію (поліконденсацію) доцільно проводити без розчинника в конденсованій фазі або в розчині **ДМФА** за 100-120 °С у присутності каталітичної

кількості піридину (розд. 2.3.1). Підвищення температури вище 120 °С призводить до потемніння реакційної маси. Особливу увагу слід звертати на ретельне висушування реагентів для синтезу, оскільки за умов реакції відбувається частковий гідроліз ангідридних груп слідами вологи. Тому невеликий надлишок ПМДА (3-5%) сприяє повній витраті ПЕГу в процесі поліконденсації.

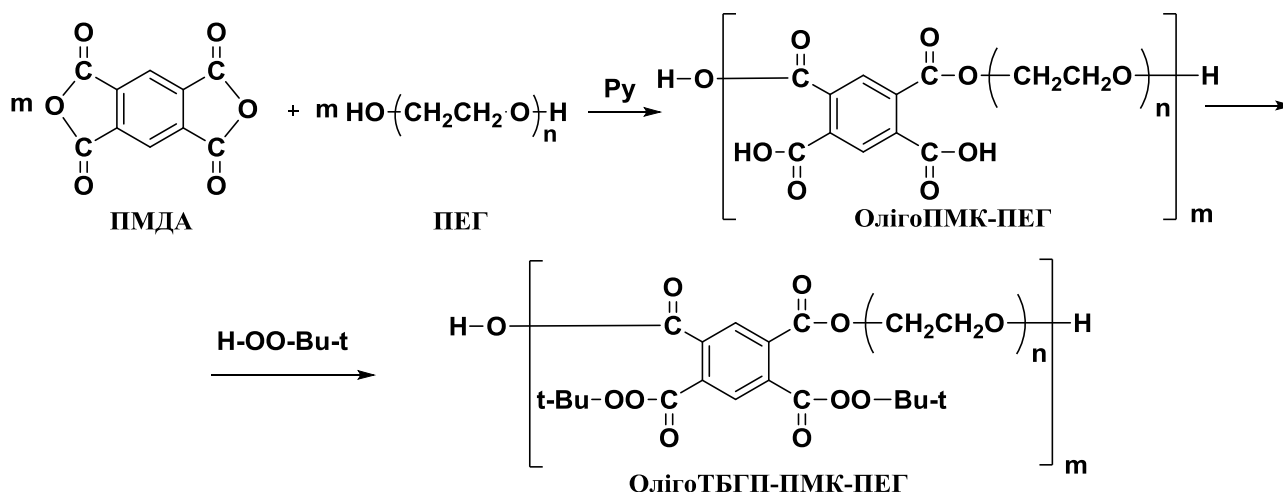


Схема 4.1. Схема одержання ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ, виходячи з ПМДА.

На рис. 4.1 представлено ІЧ-спектр олігомеру ОлігоПМК-ПЕГ600.

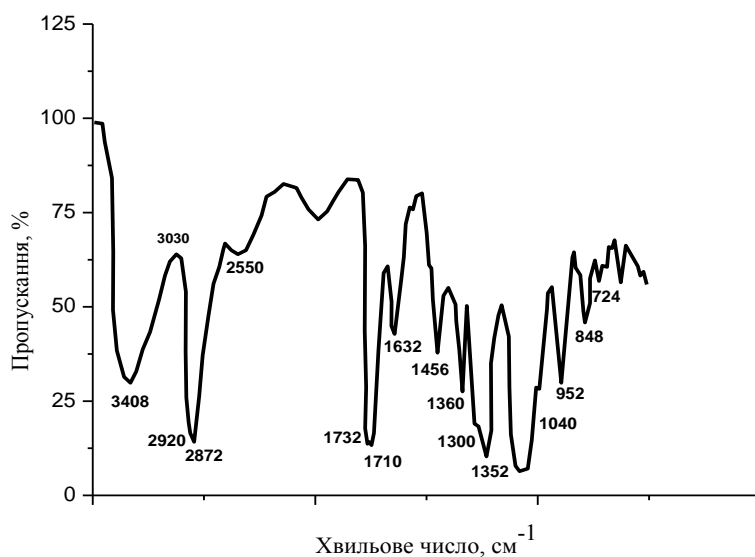


Рис. 4.1. ІЧ спектр олігомеру ОлігоПМК-ПЕГ600.

В ІЧ спектрі проявляється інтенсивна смуга валентних коливань (О-Н) груп у карбоксильних групах при 3400 та інтенсивна смуга валентних коливань (С-Н) зв'язків при 2920 і 2872 см^{-1} .

Характеристичні смуги, що відповідають валентним коливанням (С=О) в естерних фрагментах проявляються при 1732 см^{-1} , а в карбоксильних групах – при 1710 см^{-1} . Валентні коливання ланцюга (С(О)-О-С) в естерному фрагменті утворюють смуги поглинання при 1300, 1252 та 1040 см^{-1} . Деформаційні коливання (С-Н) проявляються у вигляді інтенсивної смуги поглинання при 1456 і 1360 см^{-1} , ароматичні фрагменти - у вигляді смуг середньої інтенсивності при 1632, 1456, 848 см^{-1} .

^1H ЯМР спектр **ОлігоПМК-ПЕГ600** наведено на рис. 4.2, а віднесення сигналів протонів – в табл. 4.1.

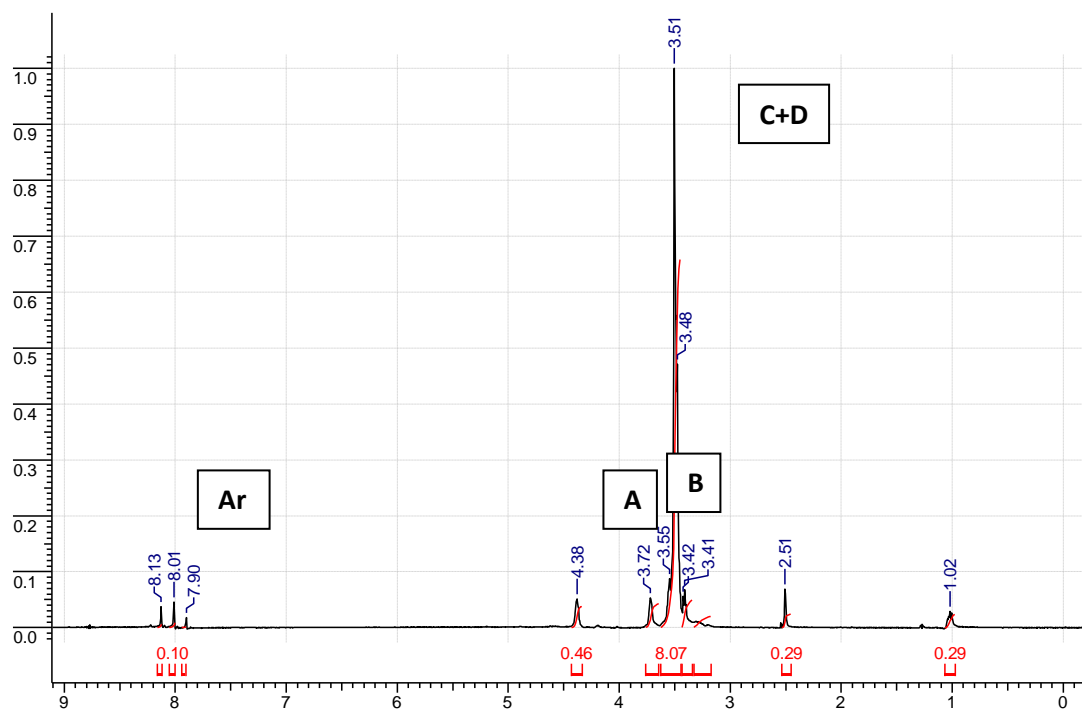
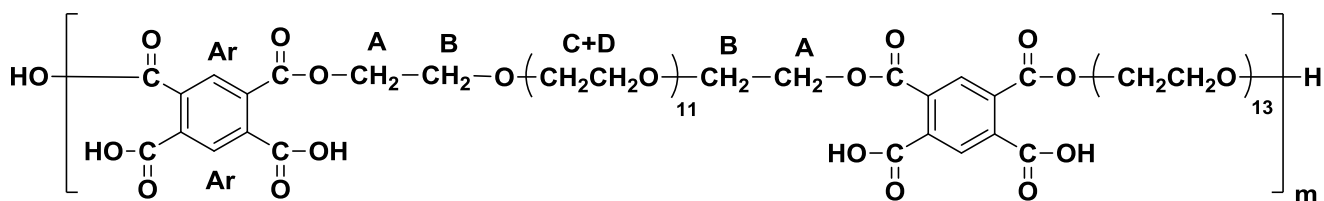


Рис. 4.2. ^1H ЯМР спектр **ОлігоПМК-ПЕГ600**.

Таблиця 4.1

**Віднесення сигналів протонів в ^1H ЯМР спектрі олігомеру
ОлігоПМК-ПЕГ600**

Протон	Кількість	Хімічний зсув, м.ч.	Характер сигналу	Інтегральна інтенсивність
A	4	4,38	T	0,46
B	4	3,72	T	0,52
C+D	80	3,48-3,51	T	8,07
Ar	2	8,13-7,90	S	0,2

З рис. 4.2 видно, що співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів у цілому відповідає співвідношенню атомів водню в молекулі олігомеру, що підтверджує його структуру.

Для перетворення карбоксильних груп **ОлігоПМК-ПЕГ** на пероксиестерні можна скористатися такими традиційними методами, як реакція Стегліха (маршрут 1), реакція Фішера (маршрут 2), або реакція Шоттена-Баумана (маршрут 3) (схема 4.3).

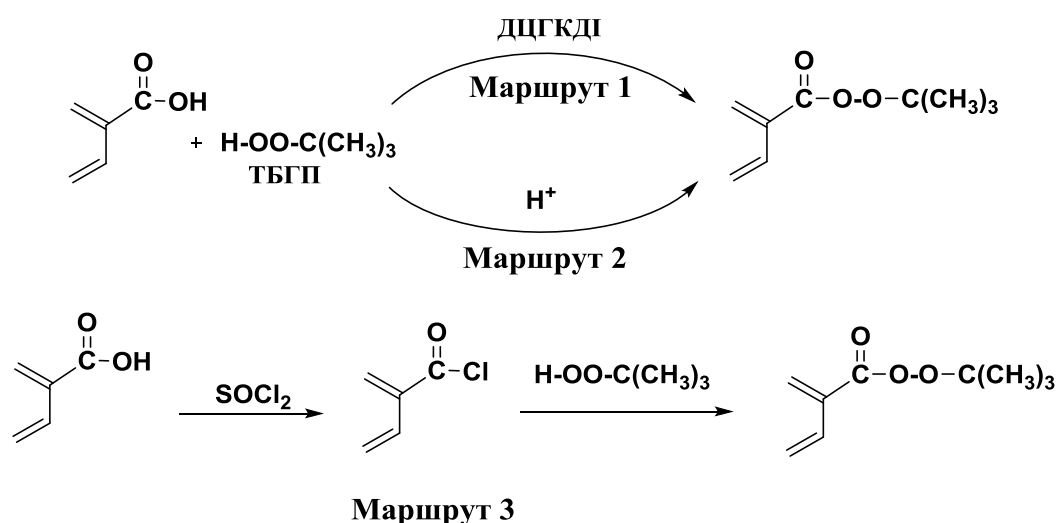


Схема 4.2. Маршрути реакцій перетворення карбоксильних груп **ОлігоПМК-ПЕГ** на пероксиестерні.

При реалізації першого маршруту (розд. 2.3.2) утворюються олігоперокси, які містять 22-26% залишкових карбоксильних груп, що відповідає ступеню перетворення 74-78% (табл. 4.2).

Реалізація другого маршруту вимагає зв'язування води, яка утворюється як побічний продукт реакції. Відгон води у вигляді азеотропу з бенzenом за пониженого тиску (розд. 2.3.3) дозволяє досягти ступеня перетворення не більше 12-17% від теоретичного.

Таблиця 4.2

Характеристики вихідних ОлігоПМК-ПЕГ* та олігопероксидів на їх основі ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ, одержаних різними маршрутами за схемою 4.2

Характеристики олігомерів ОлігоПМК-ПЕГ		Характеристики олігопероксидів ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ											
ПЕГ, n	К.Ч., Знайдено Обчислено	Маршрут 1				Маршрут 2				Маршрут 3			
		К.Ч.	С.З.**	О _{акт.} , %	С.З.	К.Ч.	С.З.	О _{акт.} , %	С.З.	К.Ч.	С.З.	О _{акт.} , %	С.З.
200 n=4	$\frac{304,8}{302}$	51	0,78	5,0	0,75	254	0,12	1,0	0,12	15,5	0,93	5,9	0,94
400 n=9	$\frac{201,3}{196}$	43	0,74	3,6	0,76	163	0,14	0,9	0,17	11,1	0,93	4,1	0,90
600 n=13	$\frac{153,2}{149}$	30	0,77	2,8	0,74	121	0,16	0,58	0,14	10,1	0,92	3,4	0,94

*Мольне співвідношення ПЕГ:ПМДА 1:1,03;

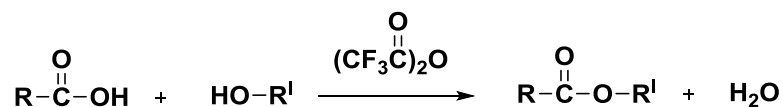
**Ступінь перетворення карбоксильних груп на пероксиестерні.

Як видно з табл. 4.2, найбільший ступінь перетворення досягається при реалізації маршруту 3 (розд. 2.3.4). Карбоксильні групи вихідного олігомеру можна перетворити на хлорангідридні практично з кількісним виходом. Якщо проводити другу стадію у безводному розчиннику в присутності піридину, ступінь заміщення карбоксильних груп досягає 93-95%.

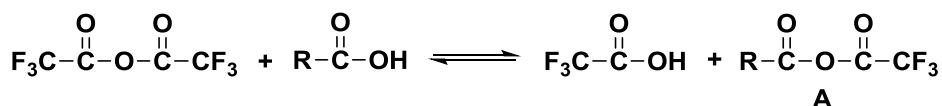
Кожен із запропонованих маршрутів має свої недоліки. Перший – вимагає використання дорогого та токсичного ДЦГКДІ і не забезпечує повного перетворення карбоксильних груп на пероксиестерні. Другий – характеризується дуже низькою конверсією карбоксильних груп. Крім того, за умов кислотного каталізу можливе протікання реакції переестерифікації, наслідком якої буде руйнування основного олігомерного ланцюга. Третій маршрут, хоч і забезпечує

майже повну конверсію карбоксильних груп, є двостадійним і вимагає використання безводних розчинників та середовищ.

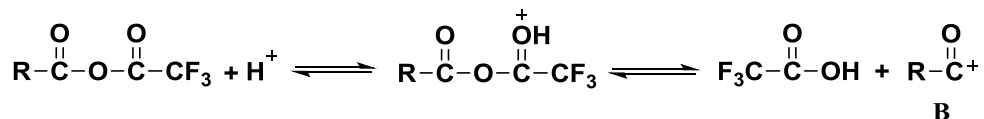
Відомо, що ацилювання спиртів карбоновими кислотами можна проводити в присутності трифтороцтового ангідриду (**ТФА**) [159].



Процес протікає у м'яких умовах в одну стадію з виходами, близькими до кількісного. Навіть при ацилюванні просторово ускладнених спиртів і фенолів виходи естерів дуже високі. Обговорюючи механізм процесу, автори [159] прийшли до висновку, що при взаємодії карбонової кислоти з **ТФА** утворюється змішаний ангідрид (**A**), який характеризується високою ацилюючою здатністю:

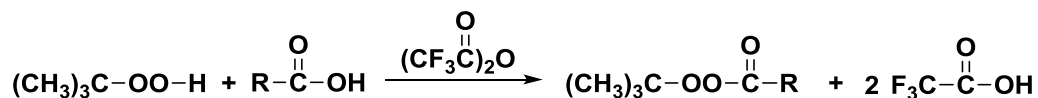


Причому, найбільш привабливим для атаки нуклеофілом у молекулі цього ангідриду є карбонільний вуглець, який пов'язаний з алкільною, а не з трифторометильною групою, в результаті чого утворюється естер карбонової, а не трифтороцтової кислоти. Не виключена можливість утворення в процесі реакції іону ацилію (**B**), в результаті протонування змішаного ангідриду з подальшим відщепленням трифтороцтової кислоти за схемою:



На нашу думку, цей метод міг би бути дуже привабливим для ацилювання карбоксильними групами олігомерів **ОлігоПМК-ПЕГ трет-бутилгідропероксиду** з метою одержання **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ**. Однак в літературі нам не вдалося знайти інформацію про його застосування для синтезу пероксиестерів. У зв'язку з цим ми спробували відпрацювати умови проведення реакції на простішій системі:

карбонова кислота – *трет*-бутилгідропероксид [160, 161]. Реакція може бути представлена схемою:



Виявилось, що запропонований спосіб дозволяє отримувати пероксиестери аліфатичних карбонових кислот з високими виходами (>90%). При цьому не спостерігається утворення інших пероксидовмісних сполук, що могло би ускладнювати виділення цільового пероксиестеру. Побічні продукти реакції, а також залишки реагентів, легко відділяються від цільового пероксиестеру шляхом промивання органічної фази водним розчином гідрокарбонату натрію. Методики синтезу наведено в розд. 2.4, а характеристики пероксиестерів – в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Характеристика синтезованих пероксиестерів

Пероксиестер	Розчинник	Вихід, %	n_D^{20} (літ. [162])	O _{акт.} (%), Знайдено (Обчислено)	R _f пероксиестерів	
					Синтезований	Свідок
<i>трет</i> -Бутилперокси-ацетат	Толуен	95	1.4060 (1.4050)	12.0 (12.1)	0.21	0.20
<i>трет</i> -Бутилперокси-бутират	Хлороформ	92	1.4155 (1.4153)	10.3 (10.0)	0.27	0.27
<i>трет</i> -Бутилперокси-ундеканоат	1,2-Дихлоретан	93	1.4350	6.1 (6.2)	0.41	0.40
<i>трет</i> -Бутилперокси-фенілацетат	Толуен	93	1.4170	7.5 (7.7)	0.32	0.32

Однак, виходи *трет*-бутилпероксиестерів ароматичних карбонових кислот: бензоатної, *n*-хлоробензоатної, саліцилатної, фталатної, за цим методом не перевищували 20-25 %. Дослідження взаємодії **ОлігоПМК-ПЕГ** з **ТБГП** в присутності трифтороцтового ангідриду показало, що тільки 18-24 % карбоксильних груп **ОлігоПМК-ПЕГ** перетворюються на пероксиестерні. Крім того, реакційна маса в процесі синтезу частково осмолювалась, що утруднювало виділення цільового продукту і знижувало вихід. За своєю ефективністю, щодо одержання

олігопероксидів, цей метод відповідає реакції естерифікації (маршрут 2, табл. 4.2), тому в подальшому ми відмовилися від його використання для введення пероксидних груп в **ОлігоПМК-ПЕГ**.

Натомість нами був розроблений новий ефективний метод синтезу таких олігопероксидів, в основу якого була покладена взаємодія тетрахлорангідриду піромелітової кислоти (**ТХАП**) послідовно з *трет*-бутилгідропероксидом та поліетиленгліколем. **ТХАП** є тетрафункційним мономером для поліконденсації (розд. 2.5.1). Його можна використовувати для одержання розгалужених та просторово-зшитих полімерів. Разом з тим, на основі **ТХАП** також можна синтезувати функційні лінійні поліконденсаційні полімери. При цьому дві хлорангідридні групи приймають участь у формуванні полімерного ланцюга, а ще дві використовуються для введення в цей ланцюг функційних груп.

Для того, щоб запобігти розгалуженню ланцюга або утворенню просторовозшитих структур доцільно спочатку ввести в тетрахлорангідрид дві функційні групи, а потім провести реакцію поліконденсації.

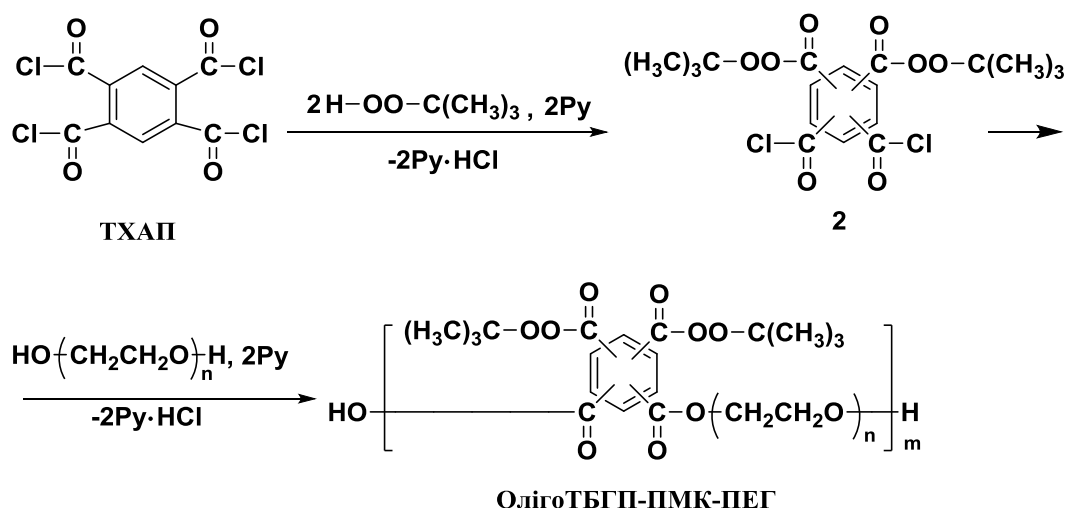
Таким чином, синтез проходить у дві стадії. На першій утворюється напівпродукт (**1**), що містить дві хлорангідридні та дві пероксидні групи, розташування яких у бензеновому ядрі носить статистичний характер. На другій стадії цей напівпродукт взаємодіє з **ПЕГ**-ом, утворюючи цільовий олігопероксид. Висока реакційна здатність хлорангідридних груп тетрахлорангідриду дозволяє вести обидві стадії процесу за доволі низької температури 0-30⁰С, що сприяє збереженню пероксидних функційних груп [158, 163].

Для зв'язування хлороводню недоцільно використовувати водні розчини лугів, щоб запобігти гідролізу залишкових хлорангідридних груп. Тому процес ведуть у безводному розчиннику в присутності органічної основи, а саме піридину або триетиламіну, однак найвищі виходи досягаються в присутності піридину.

Другу стадію процесу поліконденсації також доцільно проводити в присутності піридину. Як розчинник можна використовувати абсолютний

дихлоретан. Він інертний по відношенню до реагентів, добре розчиняє як вихідні мономери, так і продукти поліконденсації, легко відганяється з реакційної маси.

Так, методом низькотемпературної поліконденсації тетрахлорангідриду піромелітової кислоти з **ТБГП** і поліетиленгліколями були синтезовані олігопероксиди за схемою 4.3 (розд. 2.5.2-2.5.8):



де: $m=2\div 3$; $n=2; 4; 6; 9; 13; 35; 115$.

Схема 4.3. Схема синтезу **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ** на основі **ТХАП**

Характеристики синтезованих продуктів наведені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Характеристики олігопероксидів **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ**

ПЕГ	n	Вихід, %	Мол. маса	К.Ч., мг КОН/г	Оакт., %	Розчинність, мас. %		
			знайдено	знайдено/обчислено	у воді	у стирені	у ММА	
ПЕГ100	2	89	1000	70/56,1	5,5/6,8	-	-	-
ПЕГ200	4	87	1050	65/53,8	4,8/5,7	0,018	22,4	53,2
ПЕГ300	6	84	1500	60/37,4	4,2/4,8	0,023	19,1	52,1
ПЕГ400	9	72	2400	55/23,4	3,2/4,2	0,039	15,6	45,7
ПЕГ600	13	75	2700	43,5/20,8	3,3/3,3	0,075	12,3	42,0
ПЕГ1500	35	78	4500	29/12,5	1,3/1,7	-	-	-
ПЕГ5000	115	82	11300	25/5,0	0,5/0,6	-	-	-

Як видно з табл. 4.4, всі олігомери характеризуються наявністю карбоксильних груп, що утворюються внаслідок гідролізу хлорангідридних груп слідами води в реакційному середовищі. Ці групи можуть бути як бічними, так і термінальними. Якщо гідроліз відбувається на першій стадії процесу, то утворюється бічна карбоксильна група, а якщо на другій – то термінальна, оскільки карбоксильна група не здатна продовжити полімерний ланцюг. Тому теоретичне кислотне число розраховували, виходячи з того, що молекула олігомеру містить одну кінцеву (термінальну) карбоксильну групу.

Всі олігомери малорозчинні у воді і добре розчиняються в полярних органічних розчинниках: ацетоні, хлорованих вуглеводнях, спиртах, а також у мономерах – стирені та метилметакрилаті. Причому, зі збільшенням довжини оксиетиленового ланцюга розчинність у воді зростає, а в мономерах, навпаки, падає (табл. 4.4).

Таблиця 4.5

ІЧ спектроскопічні характеристики олігопероксидів ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ

ПЕГ	Хвильове число, cm^{-1}						
	$\nu(\text{C-H})$ в CH_2, CH_3	$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ дублет	$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	Аром. кільце	$\nu(\text{C=O})$ пер.	$\nu(\text{C=O})$ кисл.	$\nu(\text{C-O-C})$ естер.
ПЕГ200	2950с.	1368с. 1395ср.	848с.	1452 1470 1564	1770с.	1715с.	1100с. 1250с.
ПЕГ400	2910с.	1370с. 1390ср.	850с.	1460 1500 1565	1780с.	1720с.	1150с. 1260с.
ПЕГ600	2900с.	1360с. 1385ср.	848с.	1460 1520 1590	1750с.	1720с.	1120с. 1280с.

Спектр, зображений на рис. 4.3, характерний для всіх олігопероксидів **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ**. У спектрі **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ200** можна спостерігати інтенсивні смуги поглинання, які відповідають валентним коливанням карбоксильного карбонілу при 1715 cm^{-1} , та карбонілу в естерних і пероксиестерних фрагментах при 1770 cm^{-1} . Зв'язки С–О–С в естерних фрагментах проявляються

інтенсивними смугами поглинання при 1100-1150 та 1250-1280 см^{-1} . Про наявність пероксидного зв'язку свідчить інтенсивна смуга поглинання *трет*-бутоксигрупи $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ та характеристичний дублет смуг поглинання групи $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ при 1368 та 1395 см^{-1} .

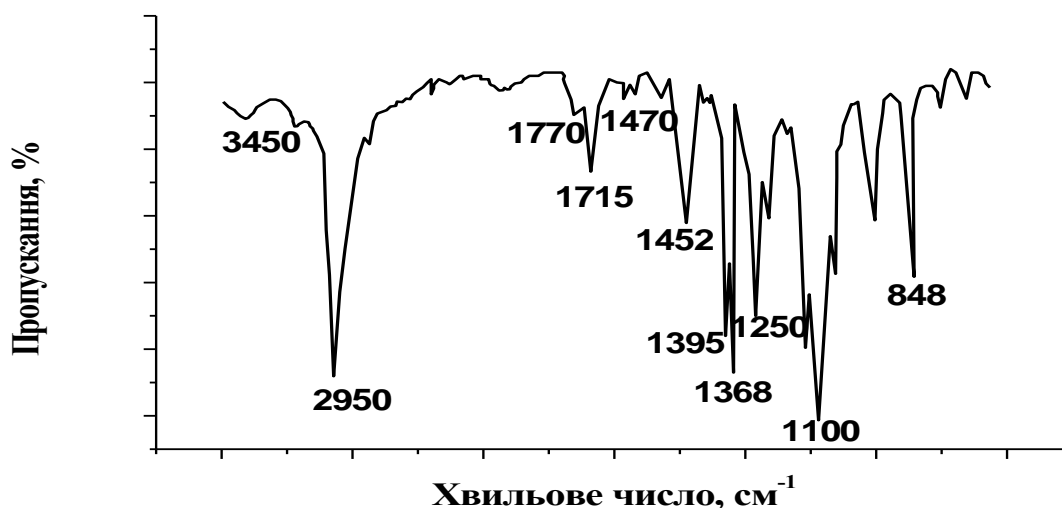


Рис. 4.3. ІЧ спектр олігопероксиду **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ200**.

Структура олігопероксидів була підтверджена також ПМР спектроскопією.

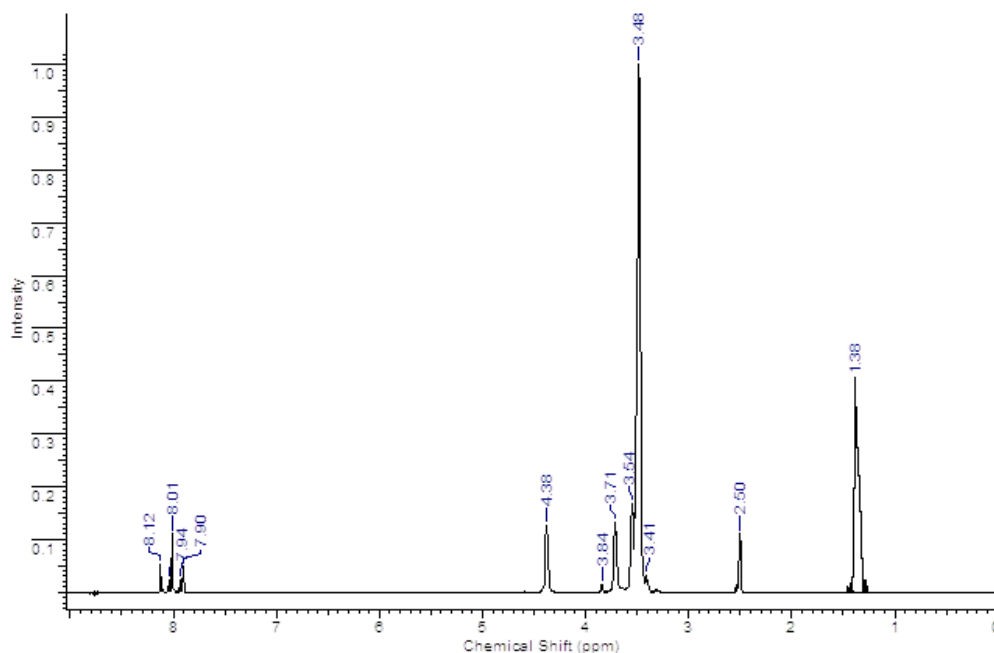


Рис. 4.4. ПМР спектр олігопероксиду **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600**.

З рис. 4.4 видно, що в області сильного поля проявляються сигнали дев'яти метильних протонів у *трет*-бутильній групі при 1,38 м.ч. Фрагмент поліетиленгліколю дає групу сигналів метиленових протонів в інтервалі 3,41- 4,38 м.ч., аналогічно до спектру, представленою на рис. 4.2. Ароматичні протони дають серію сигналів в області слабкого поля при 7,90-8,12 м.ч.

Розрахунок середньочисельної (M_n) та середньомасової (M_w) молекулярних мас за даними гель-проникаючої хроматографії для олігопероксиду **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ200** дає наступні значення: $M_n=1014$, $M_w=1700$. Ці дані узгоджуються з результатом визначення молекулярної маси методом криоскопії.

Слід зауважити, що даний метод не дозволяє одержувати олігопероксиди з фіксованим положенням функційних груп в ароматичному ядрі. Це пов'язано з тим, що всі чотири хлорангідридні групи в молекулі **ТХАП** рівноцінні, що виключає регіоселективність їх взаємодії з **ТБГП** або **ПЕГ**. На такий характер взаємодії вказує серія сигналів ароматичних протонів в області слабкого поля (7,90-8,12 м.ч.). Тим не менше, метод виявився доволі простим, тому він був взятий за основу для одержання олігопероксидів з іншою природою функційних груп у молекулі.

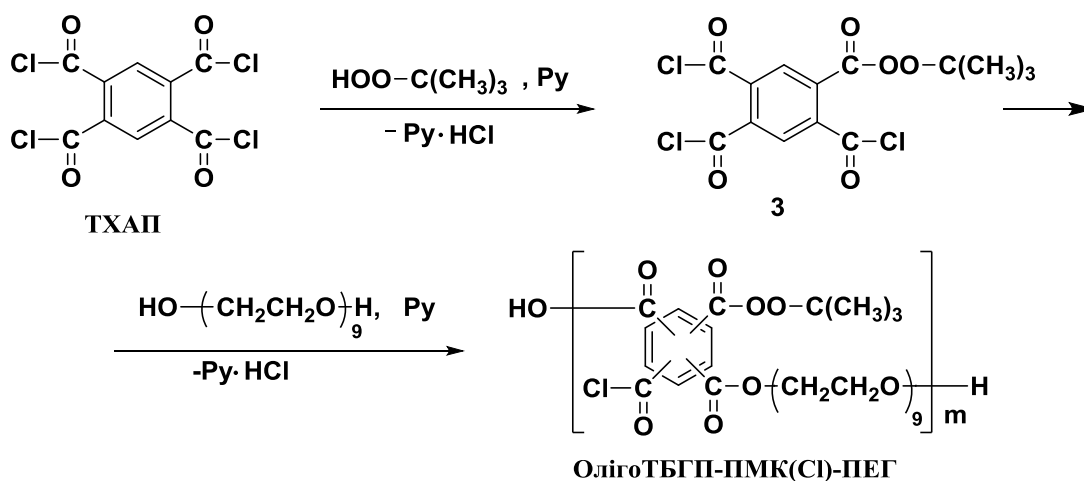
4.2. Олігомери з пероксиестерними та хлорангідридними групами

Розроблений метод синтезу може бути використаний і для синтезу олігопероксидів, що містять одночасно пероксидні та хлорангідридні функційні групи (розд. 2.5.9).

Якщо при синтезі олігопероксиду зменшити кількість **ТБГП**, то можна одержати олігомери, що містять, крім пероксиестерних, реакційноздатні хлорангідридні групи. При мольному співвідношенні **ТБГП** до **ТХАП** меншим, ніж 2 до 1, частина хлорангідридних груп залишається і може бути використана для подальших перетворень одержаних олігомерів. Такі олігомери представляють інтерес як модифікатори твердих поверхонь з метою створення на них центрів

радикалоутворення для формування міжфазних шарів у полімерних композиційних матеріалах тощо.

Синтез олігопероксидів проводили в дві стадії: на першій відбувається взаємодія ТХАП з ТБГП, в результаті чого утворюється напівпродукт (3), який далі вступає у поліконденсацію з ПЕГом, утворюючи олігомери ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ. Весь процес може бути представлений схемою 4.4:



де: $m=2\div 3$.

Схема 4.4. Схема синтезу олігомерів із пероксиестерними та хлорангідридними функційними групами.

ТХАП та ПЕГ400 брали у мольному співвідношенні 1:1, а кількість ТБГП - 1,5 (ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400) або 1,0 (ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400*) моль, що дозволяє залишити в середньому 0,5 або 1 хлорангідридну групу на один фрагмент піромелітової кислоти, відповідно.

Структура олігопероксидів підтверджена функційним аналізом (табл. 4.6) та ІЧ спектроскопією (табл. 4.7). На основі даних функційного аналізу було розраховано співвідношення між функційними групами в синтезованих олігопероксидах. Так, в ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400 на одну елементарну ланку в середньому припадає 1,28 пероксидних груп, 0,66 хлорангідридних і 0,11 карбоксильних. В ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400* вміст цих функційних груп становить 0,87, 1,07 та 0,17, відповідно.

Таблиця 4.6

**Характеристики олігопероксидів ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400 та
ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400***

Олігопероксид	ТХАПК:ТБГП, моль:моль	Вихід, %	О _{акт.} %	К.Ч., мг КОН /г	СІ _{акт.} ,%
			знайдено/ обчислено		
ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400	1:1,5	71	2,8/3,3	94,0/76,3	3,1/2,4
ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400*	1:1	73	1,9/2,2	171/158	5,4/5,0

З табл. 4.6 видно, що олігомери характеризуються заниженим вмістом пероксидних груп, а також завищеним кислотним числом і вмістом активного хлору. Крім того, інтенсивна смуга поглинання при 1700 см^{-1} підтверджує наявність карбоксильних груп, які очевидно є результатом часткового гідролізу хлорангідридних груп слідами води, що відбувається в процесі синтезу, виділення і очищення продукту. Одержані результати дозволяють стверджувати, що не весь ТБГП вступає в реакцію з хлорангідридними групами, а сумарна функційність більша за 2,0 свідчить про наявність по кінцях ланцюга не гліколевих, а кислотних фрагментів.

Таблиця 4.7

**ІЧ спектроскопічні характеристики олігопероксида ОлігоТБГП-
ПМК(СІ)-ПЕГ400**

Тип коливань	ν (ОН) кисл.	ν (C=O) кисл.	ν (C=O) Ar-C(O)Cl	ν (C=O) естер.	δ (C(CH ₃) ₃) дублет	OC(CH ₃) ₃
Хвильове число, см^{-1}	3448	1700с.	1760с.	1752с.	1365с. 1390ср.	848с.

Розроблений метод цікавий тим, що дозволяє регулювати співвідношення пероксидних та хлорангідридних груп у одержаних олігопероксидах. При зміні послідовності стадій процесу одержати аналогічні олігопероксида не вдалося.

При взаємодії ТХАП з ПЕГ утворюються розгалужені малорозчинні структури, які випадають з реакційної маси в осад і в такий спосіб унеможливають проведення другої стадії.

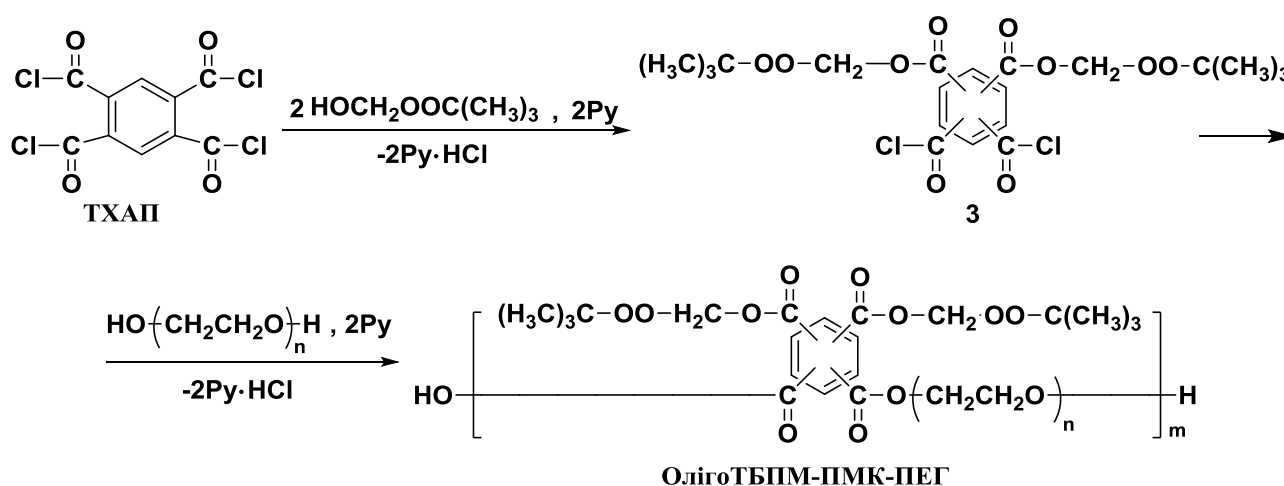
Отримані олігопероксиди є прозорими, жовтуватими смолоподібними речовинами, які добре розчинні в полярних розчинниках (ацетоні, діоксані, хлороформі, ДМФА). Характерною особливістю синтезованих олігопероксидів є те, що всі вони схильні до лужного гідролізу за пероксиестерною групою [164], тому їх використання у лужних середовищах обмежене.

Суттєво стабільнішими в лужних середовищах є олігопероксиди, що містять замість пероксиестерних первинно-третинні діалкілпероксидні групи.

Наступний підрозділ присвячений одержанню олігопероксидів з первинно-третинними діалкілпероксидними групами.

4.3. Олігомери з первинно-третинними діалкілпероксигрупами

Використання *трет*-бутилпероксиметанолу (ТБПМ) замість ТБГП дозволяє одержати олігомери з первинно-третинними діалкілпероксидними групами (схема 4.5).



де: $m=2\div 3$; $n=4; 6; 9; 13; 35; 115$.

Схема 4.5. Схема синтезу олігомерів з первинно-третинними діалкілпероксидними групами.

Методика синтезу таких олігопероксидів принципово не відрізняється від методу одержання олігомерів з пероксиестерними групами. Обидві стадії процесу проводили за температури $0 \div 20$ °С в безводному ДХЕ у присутності піридину (розд. 2.5.10).

Структура олігопероксидів підтверджена функційним аналізом (табл. 4.8) та ІЧ спектроскопією (табл. 4.9).

Таблиця 4.8

Характеристики олігопероксидів ОлігоТБІМ-ІМК-ПЕГ

ПЕГ	n	Вихід, %	M_n	К.Ч., мг КОН/г	$O_{акт.}, \%$
			знайдено	знайдено/обчислено	
ПЕГ200	4	64	1100	62/51,0	4,9/5,1
ПЕГ300	6	71	1600	59/35,1	3,8/4,4
ПЕГ400	9	78	2600	55/21,6	2,9/3,9
ПЕГ600	13	84	2900	44/19,3	2,7/3,1
ПЕГ1500	35	74	5100	31/11,0	1,2/1,7
ПЕГ5000	115	65	11600	20/4,8	0,5/0,6

Такі олігопероксиди термічно стійкіші й менше схильні до лужного гідролізу, ніж олігопероксиди з пероксиестерними групами. Завдяки цьому вони можуть використовуватись як ініціатори в середовищах з $pH \geq 7$.

Таблиця 4.9

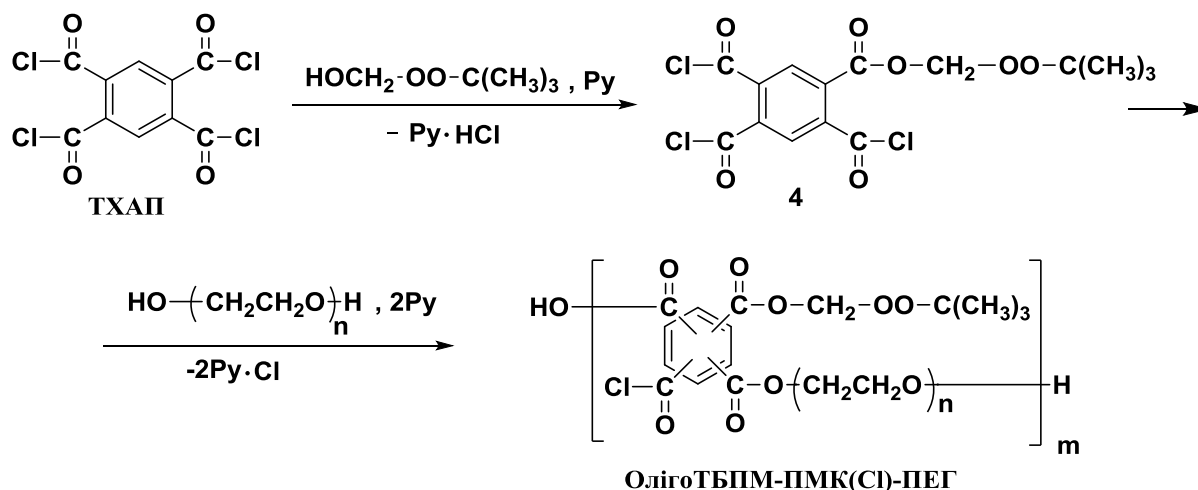
ІЧ спектроскопічні характеристики олігопероксидів ОлігоТБІМ-ІМК-ПЕГ

ПЕГ	Хвильове число, cm^{-1}							
	ν (О-Н) кисл.	ν (С-Н) в CH ₂ , CH ₃	δ (C(CH ₃) ₃) дублет	OC(CH ₃) ₃	Аром. кільце	ν (C=O)пер.	ν (C=O)	ν (C-O-C) естер.
ПЕГ400	3470	2880с.	1368с. 1385ср.	932с.	1458 1496 1600	1752с.	1680с.	1100с. 1248с.
ПЕГ1500	3460	2900с.	1365с. 1390ср.	936с.	1450 1490 1610	1736с.	1700с.	1100с. 1272с.

Термічний розпад первинно-третинної пероксидної групи починається за 100 °С, тоді, як пероксиестерні групи інтенсивно розпадаються вже за температур 80-90 °С. Для таких олігопероксидів зберігаються загальні закономірності розчинності, характерні для олігопероксидів з пероксиестерними групами.

4.4. Олігомери з первинно-третинними діалкілпероксидними та хлорангідридними групами

Олігомери з первинно-третинними діалкілпероксидними та хлорангідридними групами також можна одержати при взаємодії ТХАП з ТБПМ та ПЕГ (розд. 2.5.11), але кількість ТБПМ має бути меншою, ніж 2 моль на 1 моль ТХАП, як і при одержанні олігомерів ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ. Кількість залишкових хлорангідридних груп залежить від вихідного співвідношення ТХАП : ТБПМ (схема 4.6).



де: $m=2\div 3$; $n=9; 13; 35$.

Схема 4.6. Схема синтезу олігомерів із первинно-третинними діалкілпероксидними та хлорангідридними функційними групами.

Структура олігопероксидів підтверджена функційним аналізом (табл. 4.10) та ІЧ спектроскопією.

Таблиця 4.10

Характеристики олігопероксидів ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ

ПЕГ	n	ТХАПК:ТБПМ, моль: моль	Вихід, %	М.м.	О _{акт} , %	К.Ч., мг КОН /г	СІ _{акт} , %
					знайдено/обчислено		
ПЕГ400	9	1:1,5	86	4200	2,7/3,1	84,1/71,9	2,6/2,3
ПЕГ600	13	1:1,5	82	4840	2,1/2,4	67,3/57,2	2,0/1,8
ПЕГ1500	35	1:1	85	6800	0,75/0,87	70,3/61,0	2,2/1,9

В ІЧ спектрі олігопероксиду **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** спостерігаються дві інтенсивні смуги поглинання карбонільних груп: при 1732 см⁻¹, яка характерна для карбонілів в естерних фрагментах та при 1752 см⁻¹, що відповідає карбонілу в хлорангідридній групі. Ароматичне кільце проявляється у вигляді смуг поглинання середньої інтенсивності при 1584, 1528 і 1456 см⁻¹ і неплоских деформаційних коливаннях С–Н зв'язків – при 860 см⁻¹. Група С(СН₃)₃ проявляється у вигляді дублету смуг поглинання при 1380 і 1368 см⁻¹. Разом із тим, олігопероксид дає у спектрі інтенсивні широкі смуги поглинання С–О–С зв'язків у естерних фрагментах при 1248 і 1100 см⁻¹. Пероксидний О–О зв'язок проявляється у вигляді сигналу малої інтенсивності при 820 см⁻¹. Наявність цього зв'язку також підтверджується смугою поглинання *трет*-бутоксигрупи ОС(СН₃)₃ при 932 см⁻¹.

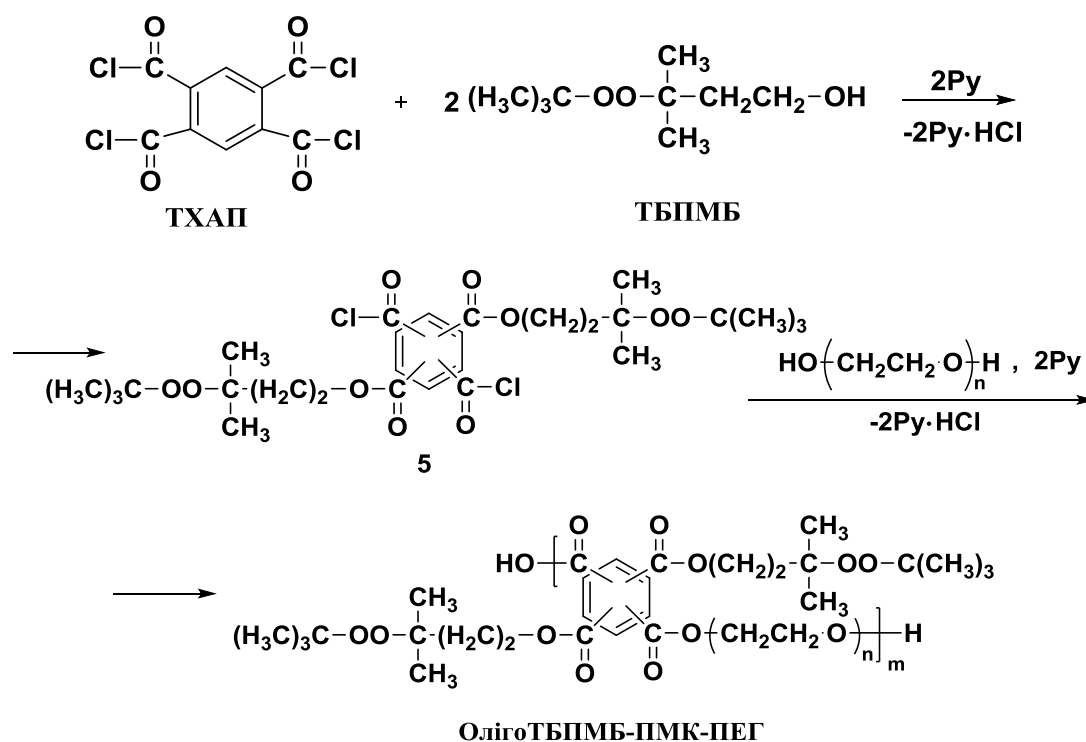
З табл. 4.9 видно, що олігопероксида характеризуються заниженим вмістом активного кисню, а також завищеним кислотним числом і вмістом активного хлору. Це пов'язано з частковим гідролізом хлорангідридних груп у процесі синтезу, а також з тим, що **ТБПМ** не повністю вступає в реакцію на першій стадії синтезу.

Одержані олігомери є прозорими жовтуватими смолоподібними речовинами з характерним “хлорангідридним” запахом, які добре розчинні в полярних розчинниках (ацетоні, хлороформі), а у воді поступово гідролізуються.

4.5. Олігомери з дитретинними діалкілпероксигрупами

Відомо, що дитретинні діалкілперокси характеризуються вищою термічною стійкістю, навіть, у порівнянні з первинно-третинними діалкілпероксидами [165].

Для їх одержання гідроксипероксид 3-трет-бутилперокси-3-метил-1-бутанол (ТБПМБ) ацилювали хлорангідридом піромелітової кислоти у співвідношенні ТХА:ТБПМБ=1:2 моль, потім одержаний напівпродукт конденсували з поліетиленгліколем з утворенням олігопероксиду за схемою 4.7 (розд. 2.5.12):



де: $m=2\div 3$; $n=6; 9; 13; 35$.

Схема 4.7. Одержання олігомерів з дитретинними діалкілпероксигрупами.

Структура олігопероксидів підтверджена функційним аналізом (табл. 4.11) та ІЧ спектроскопією (табл. 4.12). Як видно з табл. 4.11, всі олігомери

характеризуються дещо завищеними значеннями кислотного числа та заниженим вмістом активного кисню, що свідчить про протікання побічної реакції гідролізу хлорангідридних груп.

Таблиця 4.11

Характеристики олігопероксидів ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ

ПЕГ	n	Вихід, %	М _n	К.Ч., мг КОН/г	О _{акт.} , %
			знайдено	знайдено/обчислено	
ПЕГ300	6	80	2000	56/28,1	3,3/3,8
ПЕГ400	9	79	2300	47/24,4	3,1/3,4
ПЕГ600	13	70	2700	45/20,8	2,4/2,8
ПЕГ1500	35	68	4900	31/11,4	1,2/1,6

Як видно з рис. 4.6, у спектрі олігопероксиду **ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ1500** спостерігаються інтенсивні смуги поглинання карбонільних груп в естерних та пероксиестерних фрагментах, в карбоксильних групах при 1732 см^{-1} . Зв'язки С–О–С в естерних фрагментах проявляються інтенсивними смугами поглинання при 1252 і 1120 см^{-1} . Підтвердженням присутності пероксидної групи є наявність інтенсивної смуги поглинання *трет*-бутоксигрупи при 952 см^{-1} . Група смуг при 1480 , 1575 , 1650 см^{-1} відповідає коливанням ароматичного кільця. Валентні коливання в $-\text{CH}_3$ групах та в $-\text{CH}_2-$ фрагментах етиленгліколю проявляються у вигляді смуги поглинання при 2928 см^{-1} .

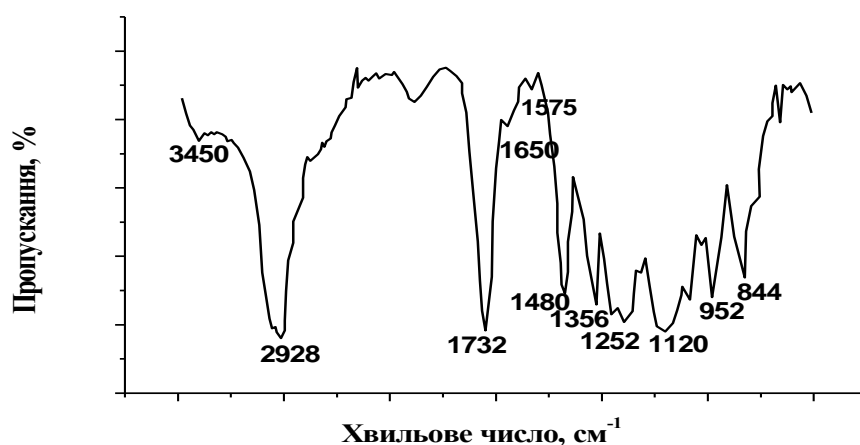


Рис. 4.6. ІЧ спектр олігопероксиду **ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ1500**.

Одержані олігопероксиди майже нерозчинні у воді, але добре розчиняються в полярних органічних розчинниках: ацетоні, ДЕЕ, діоксані, дихлоретані тощо. Вони стабільні за температур до 150 °С.

Таблиця 4.12

**ІЧ спектроскопічні характеристики олігопероксидів
ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ300 та ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ1500**

ПЕГ	Хвильове число, см ⁻¹						
	ν (O-H) кисл.	ν (C-H) в CH ₂ , CH ₃	δ (C(CH ₃) ₃) дублет	OC(CH ₃) ₃	Аром. кільце	ν (C=O)	ν (C-O-C) естер.
ПЕГ300	3450	2900 с.	1360 с. 1387 ср.	925 с.	1425 1500 1570	1725 с.	1100 с. 1250 с.
ПЕГ1500	3450	2928 с.	1365 с. 1385 ср.	952 с.	1480 1575 1650	1732 с.	1120 с. 1252 с.

4.6. Олігомери з α -амінопероксидними фрагментами

Довгий час вважалося неможливим одержання сполук, які б містили в молекулі одночасно пероксидну та амінну групи. Сьогодні, завдяки працям Ріхе [166, 167, 168] та Хавкінса [169, 170, 171, 172, 173], амінопероксиди стали більш доступними і розглядаються як один із важливих класів органічних гетерофункційних пероксидів. Розроблені методи їх синтезу [174, 175, 176], досліджені термостабільність та ініціюючі властивості [177]. Вони знайшли застосування як ініціатори полімеризації для гетерогенних систем [178], для модифікації полімерами мінеральних поверхонь [179], як ефективні протималарійні препарати [180, 181].

Нами розроблені методи синтезу амінопероксидів, що містять функційні гідроксильні групи, завдяки чому можуть застосовуватися для введення амінопероксидних фрагментів в різні речовини. Їх одержували методом конденсації моноетаноламіну з *трет*-бутилпероксиметанолом [182] (розд. 2.5.13-2.5.15). Моноетаноламін містить різні функційні групи: первинну аміногрупу та первинну

гідроксильну, які здатні взаємодіяти з **ТБПМ** (схема 4.8). Однак, реакційна здатність аміногрупи вища ніж гідроксильної, тому реакція протікає за участю аміногрупи, що підтверджується наявністю в продуктах конденсації гідроксильних груп.

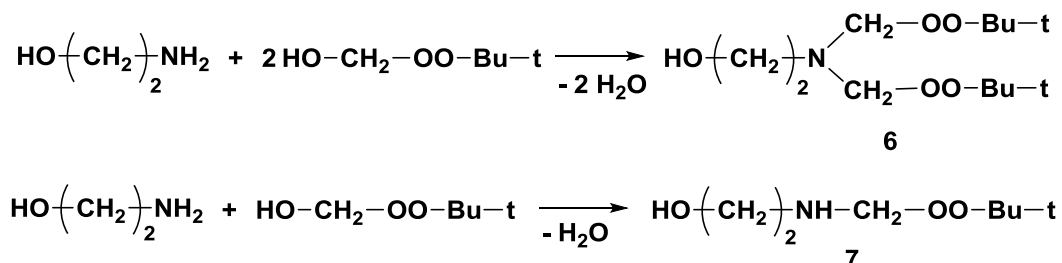


Схема 4.8. Взаємодія моноетаноламіну з *трет*-бутилпероксиметанолом.

При надлишку **ТБПМ** як основний продукт реакції утворюється 2-(*N,N*-ди-*трет*-бутилпероксиметиламіно)етанол (**6**). Процес доцільно вести за температури (–10)÷(+5) °С та рН середовища 7÷9. При еквімолярному співвідношенні моноетаноламіну та **ТБПМ** утворюється 2-(*N-трет*-бутилпероксиметиламіно)етанол (**7**) з виходом 65%. Однак, цей пероксид виявився нестабільним в процесі зберігання. Вже через місяць зберігання в холодильнику показник заломлення продукту змінився з 1,440 до 1,426, а на ТШХ спостерігалися три плями. Пляма з $R_f=0,7$ (ацетон) відповідала пероксиду (**7**), з $R_f=0,6$, ймовірно, належить пероксиду (**6**), а з $R_f=0,75$ - моноетаноламіну. Це наводить на думку, що в процесі зберігання відбувається поступове диспропорціювання (**7**) за схемою 4.9.

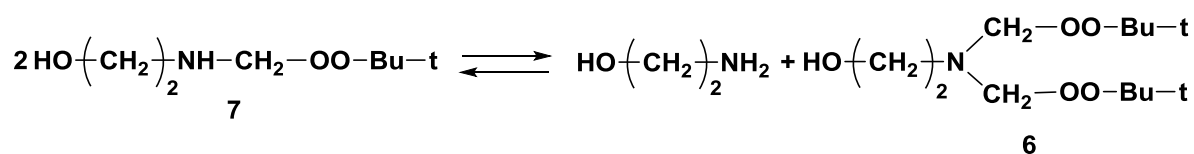


Схема 4.9. Схема диспропорціювання 2-(*N-трет*-бутилпероксиметиламіно)етанолу.

Конденсацію діетаноламіну з *трет*-бутилпероксиметанолом проводили за (–15) ÷ (–10) °С на межі розділу фаз діетаноламін-діетиловий етер (схема 4.10). *N*-Ди-

(2-гідроксиетил)-*трет*-бутилпероксиметиламін (**8**), який утворився, переходить в органічну фазу, що сприяє зсуву рівноваги в бік його утворення.

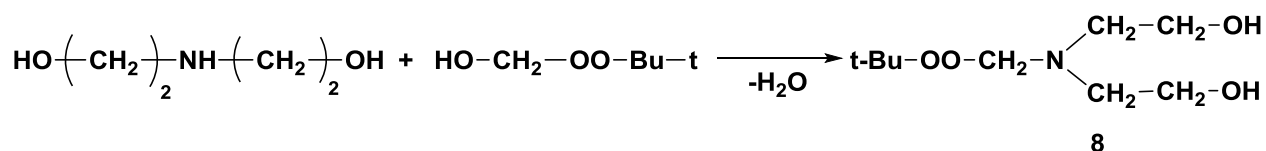


Схема 4.10. Схема утворення N-Ди-(2-гідроксиетил)-*трет*-бутилпероксиметиламіну.

Амінопероксиди (**6-8**) – рідини, частково розчинні у воді і добре розчинні в органічних розчинниках. Стабільні за кімнатної температури. Їх препаративні виходи та основні характеристики наведені в табл. 4.13. На рис. 4.7 наведено ПМР спектр амінопероксиду (**8**), який повністю підтверджує його структуру.

Таблиця 4.13

Характеристики амінопероксидів (6-8)

Аміно-пероксид	Вихід, %	М.м.	n_d^{20}	d_4^{20}	Брутто-формула	Знайдено обчислено			
						C, %	H, %	N, %	O _{акт.} , %
6	78	265,2	1,454	1,04	C ₁₂ H ₂₇ NO ₅	<u>55,27</u>	<u>9,98</u>	<u>5,04</u>	<u>11,8</u>
						54,32	10,26	5,28	12,07
7	65	163,2	1,440	1,01	C ₇ H ₁₇ NO ₃	<u>52,13</u>	<u>9,87</u>	<u>8,11</u>	<u>9,9</u>
						51,51	10,50	8,58	9,80
8	71	207,3	1,473	1,08	C ₉ H ₂₁ NO ₄	<u>51,88</u>	<u>9,79</u>	<u>6,01</u>	<u>7,5</u>
						52,15	10,21	6,76	7,72

Наявність атому азоту в β -положенні до пероксидних груп веде до зниження їх термостійкості, тому такі пероксиди здатні генерувати вільні радикали за нижчих температур ніж діалкілпероксиди, пероксиестери і навіть діацилпероксиди. Гідроксильні групи цих пероксидів здатні вступати в реакції з карбоксильними, ангідридними, хлорангідридними [182] або епоксидними [183] групами, що дозволяє використовувати їх для введення амінопероксидних фрагментів у різні полімери та олігомери. Зважаючи на здатність (**7**) зазнавати структурних змін під

час зберігання, складність його виділення та очищення, ми відмовилися від використання цього амінопероксиду для синтезу пероксидних олігомерів. Амінопероксид **(8)** містить у молекулі 2 гідроксильні групи і є типовим пероксидним мономером для поліконденсації, що дозволяє також використовувати його для одержання олігомерів з пероксидними групами.

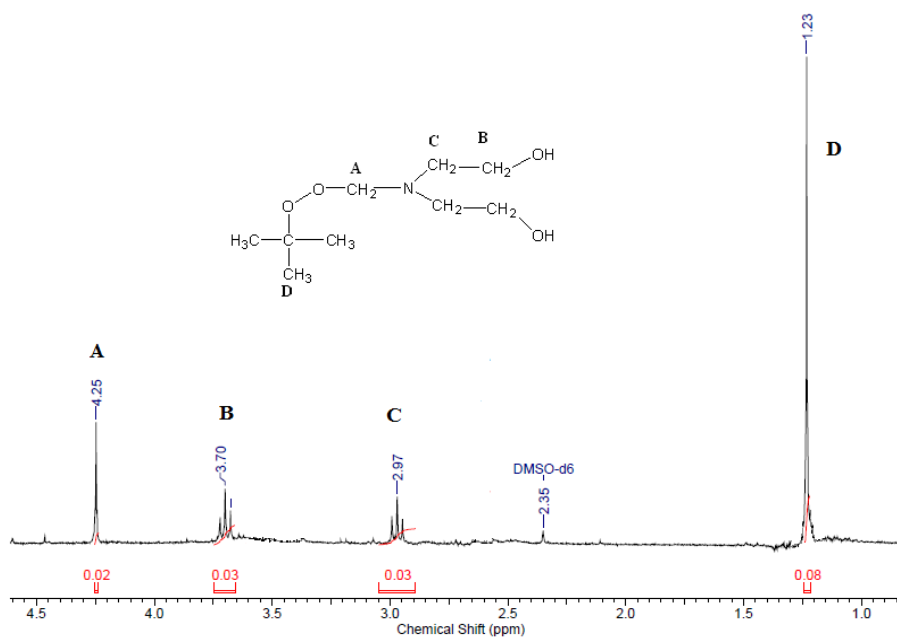
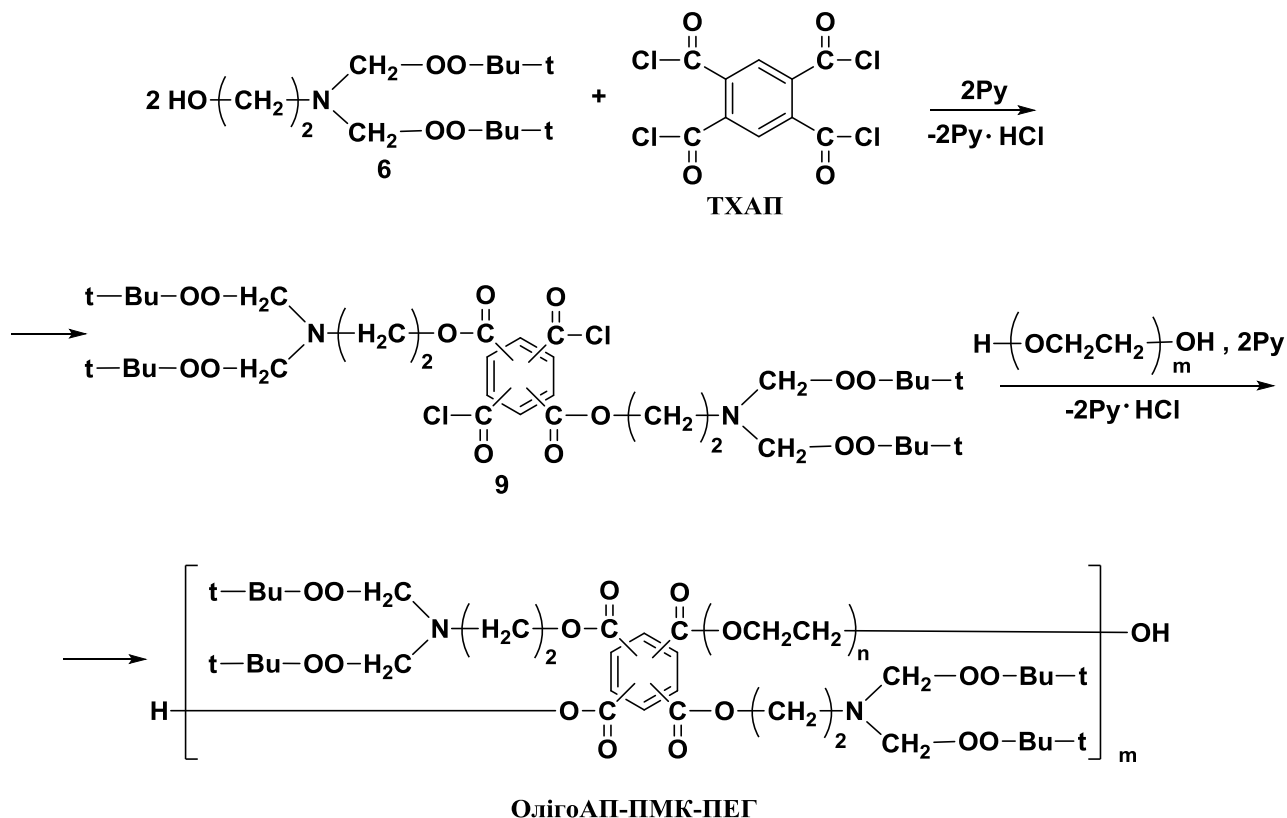


Рис. 4.7. ПМР спектр амінопероксиду **(8)**.

Синтез олігомерів з амінопероксидними функційними фрагментами **ОлігоАП-ПМК-ПЕГ**, як і синтез інших олігопероксидів, проходить у дві стадії за схемою 4.11. На першій утворюється напівпродукт **(9)**, що містить дві залишкові хлорангідридні групи, розташування яких у бензеновому ядрі носить статистичний характер. На другій стадії цей напівпродукт взаємодіє з **ПЕГ**ом. Обидві стадії процесу проводяться за доволі низької температури 0-10 °С, що сприяє збереженню амінопероксидних фрагментів. Для зв'язування хлороводню використовували піридин [184]. Як розчинник можна використовувати абсолютний дихлоретан. Методику одержання олігопероксидів з амінопероксидними фрагментами наведено в розд. 2.5.16.



де: $m = 3-5$; $n = 4; 6; 9$.

Схема 4.11. Одержання олігопероксидів з амінопероксидними фрагментами.

Очевидно, що внаслідок часткового гідролізу хлорангідридних груп вихідного тетрачлорангідриду та проміжного продукту (9) середній ступінь поліконденсації невисокий і становить 3 – 5.

Таблиця 4.14

**Виходи та характеристики олігомерів з амінопероксидними
фрагментами ОлігоАП-ПМК-ПЕГ**

ПЕГ	n	Вихід, %	Знайдено		Обчислено
			О _{акт.} , %	К.Ч., мг КОН/г	О _{акт.} , %
ПЕГ200	4	85	7,2	51	7,0
ПЕГ300	6	81	5,8	60	6,3
ПЕГ400	9	78	5,2	62	5,8

Одержані олігопероксиди **ОлігоАП-ПМК-ПЕГ** малорозчинні у воді, бензені, аліфатичних вуглеводнях. Добре розчиняються в ацетоні, етилацетаті, спиртах. Їх

структура підтверджена аналізом на вміст активного кисню, визначенням кислотного числа та ІЧ спектроскопією (табл. 4.14, 4.15).

Методом ДТА показано, що розпад пероксидних груп в олігомерах починається при 50 °С, тому їх можна використовувати як низькотемпературні ініціатори полімеризації при 50-70 °С.

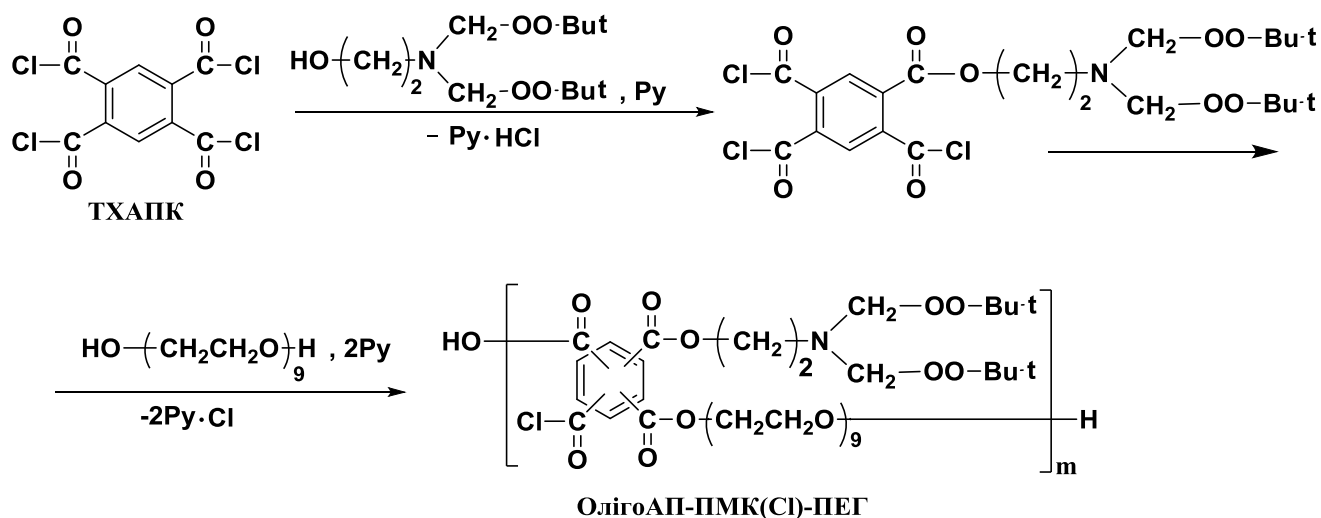
Таблиця 4.15

ІЧ спектроскопічна характеристика олігомерів з амінопероксидними групами ОлігоАП-ПМК-ПЕГ

ПЕГ	ν (C=O)	ν (C-O) в (O-R)	ν (C-O)	δ (C-N)	δ (C(CH ₃) ₃)	ν (C-H) в (CH ₃)
ПЕГ300	1732, 1770	876, 920	1050- 1150	1648	1368 1380	2976
ПЕГ400	1730, 1777	876, 920	1050- 1120	1648	1364 1380	2936

Одержані олігомери малорозчинні у воді, бензені, аліфатичних вуглеводнях; добре розчиняються в ацетоні, етилацетаті, спиртах.

Якщо на стадії синтезу зменшити кількість амінопероксида (6) з 2 до 1,5 моль на 1 моль тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, то можна одержати олігомер з залишковими хлорангідридними групами **ОлігоАП-ПМК(Cl)-ПЕГ**.



де: $m=2\div 3$.

Схема 4.12. Схема синтезу **ОлігоАП-ПМК(Cl)-ПЕГ**.

Методика синтезу описана в розд. 2.5.17. Вихід: 87%. Основні характеристики продукту: знайдено – $O_{\text{акт.}}$ 4,4%; Cl 2,1%; К.Ч. 61,1 мг КОН/г; обчислено – $O_{\text{акт.}}$ 4,8%; Cl 1,8%; К.Ч. 56,2 мг КОН/г.

Таким чином, розроблені методи синтезу та створені нові поверхнево-активні олігомери на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти з термолабільними пероксидними функційними групами різної природи та з різною довжиною оксиетиленового ланцюга. В залежності від природи пероксидних груп, олігомери здатні утворювати вільні радикали в температурному інтервалі від 50 до 150 °С, а довжина гідрофільного оксиетиленового ланцюга визначає розчинність у воді, органічних розчинниках, гідрофільно-гідрофобний баланс, поверхнево-активні і солюбілізуючі властивості олігомерів.

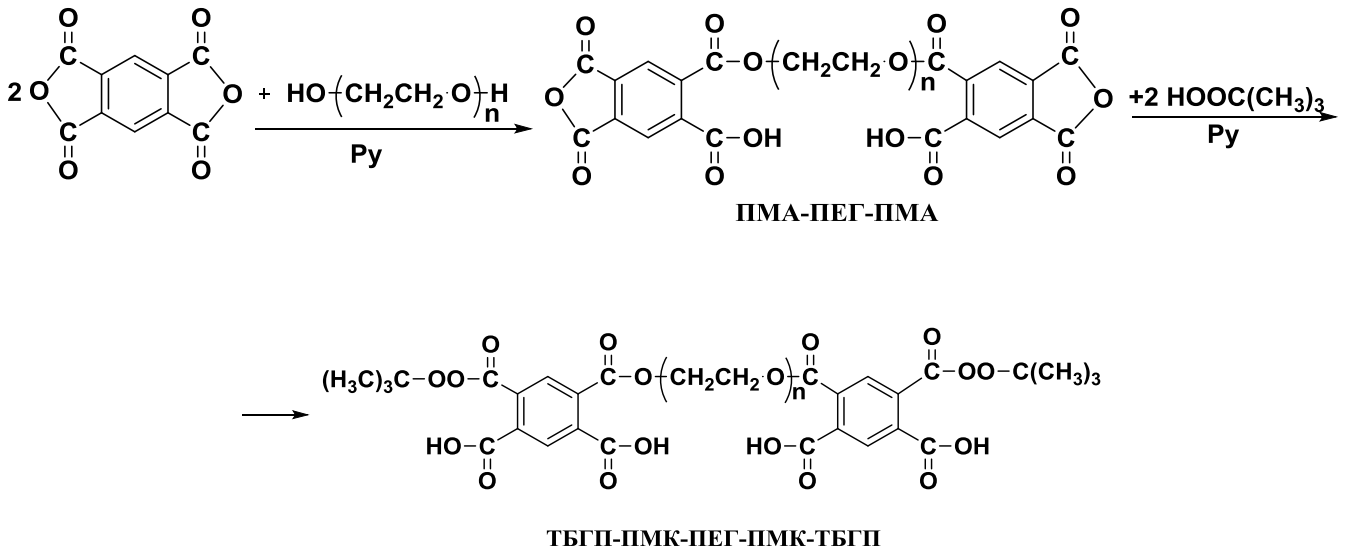
РОЗДІЛ 5

СИНТЕЗ ОЛІГОМЕРНИХ ГЕТЕРОФУНКЦІЙНИХ ПЕРОКСИДІВ СТРУКТУРИ “GEMINI”

“Gemini” сурфактанти з пероксидними функційними групами представляють інтерес для створення багатьох сучасних високотехнологічних матеріалів. Так, їх використання для пероксидації поверхні колоїдних частинок полімерів у водному середовищі дозволяє одержувати латекси з покращеними властивостями [141, 185, 186, 187, 188, 189] та латекси морфології «ядро-оболонка» [190, 191, 192]. Такі латекси знаходять застосування в медицині як сорбенти, біосепаратори [193], засоби цілеспрямованої доставки ліків в орган-мішень [194, 195], а також як компоненти клеїв, вододисперсійних фарб тощо [196, 197, 198, 199, 200, 201, 202]. Разом з тим, асортимент таких пероксидів дуже обмежений і вивчені вони недостатньо. Тому цей розділ присвячено синтезу та дослідженню олігомерних амфіфільних пероксидів структури “gemini”.

5.1. Синтез “gemini” олігомерів з пероксиестерними групами

Аналіз літературних даних показує, що зручною вихідною речовиною для створення структур типу “gemini” може слугувати піромелітовий діангідрид. Стратегія синтезу “gemini” сурфактантів з **пероксиестерними групами** на його основі передбачає наступні кроки: 1 – конденсація піромелітового діангідриду з поліетиленгліколем у мольному співвідношенні 2:1 з утворенням напівпродукту **(ПМА-ПЕГ-ПМА)** з двома ангідридними групами; 2 – взаємодія цього напівпродукту з двома молями *трет*-бутилгідропероксиду, в результаті чого утворюються олігомери типу “gemini” з пероксиестерними і карбоксильними функційними групами **ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП** (схема 5.1).



де: $n=2; 4, 9; 13, 35, 115$.

Схема 5.1. Синтез олігомерів типу “gemini” з пероксиестерними і карбоксильними функційними групами.

Оскільки обидві стадії процесу проходять у присутності піридину, недоцільно виділяти ПМА-ПЕГ-ПМА з реакційної маси після першої стадії. Таким чином, метод одержання “gemini” сурфактанів зводиться до послідовної взаємодії ПМДА з ПЕГ та ТБГП. Методика одержання олігопероксидів ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП описана в розд. 2.5.18. Структура олігопероксидів підтверджена функційним аналізом (табл. 5.1), ІЧ та ПМР спектроскопією (рис. 5.1, 5.2, табл. 5.2).

Таблиця 5.1

Характеристики олігопероксидів ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП

ПЕГ	n	Вихід, %	Зовнішній вигляд	M _n	К.Ч., мг КОН/г	O _{акт.} , %
ПЕГ100	2	78	Жовта смола	600/716	303,7/313,4	3,9/4,5
ПЕГ200	4	78	Жовта смола	600/816	269,9/275,0	3,6/3,9
ПЕГ400	9	75	Безбарвна смола	840/1016	216,3/220,8	2,5/2,8
ПЕГ600	13	74	Безбарвна смола	600/1216	193,7/184,4	2,2/2,6
ПЕГ1500	35	72	Безбарвна смола	1800/2116	109,8/106,0	1,3/1,5
ПЕГ5000	115	63	Безбарвна смола	600/5616	43,5/40,0	0,6/0,6

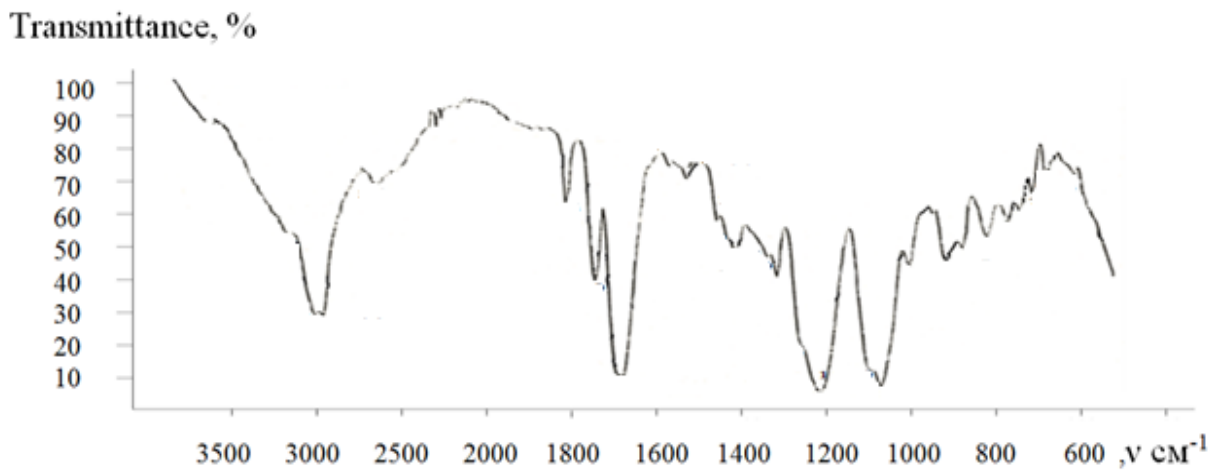



Рис. 5.1. ІЧ спектр продукту **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**.

Таблиця 5.2

ІЧ спектроскопічна характеристика ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП

ОН	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	—O—O—			
ν	$\nu(\text{C-O-C})_{\text{sym}}$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3 \text{ sym})$	$\nu(\text{O-O})$	ν
3450	1040 1220 1300	1735	1380, 1360	848	1500 1580

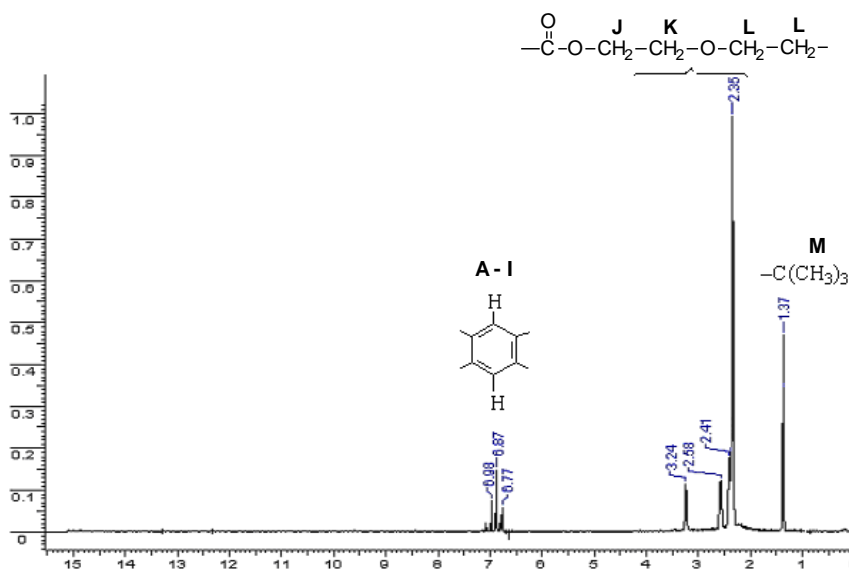


Рис. 5.2. ПМР спектр продукту **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**.

Спектр, зображений на рис. 5.2, характерний для всіх олігопероксидів **ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП**. З рис. 5.2. видно, що в області сильного поля проявляються сигнали дев'яти метильних протонів (**М**) у *трет*-бутильній групі при 1,37 м.ч. Фрагмент поліетиленгліколю дає три групи сигналів метиленових протонів при 3,24 м.ч., 2,58 м.ч. та 2,35 м.ч., причому протони метиленових груп, що безпосередньо зв'язані з ацилоксигрупою (**Ж**), проявляються при 3,24 м.ч., протони, що зв'язані з β -вуглецевим атомом (**К**) – при 2,58 м.ч., а більш віддалені протони (**Л**) утворюють низку сигналів з поганим розділенням при 2,35-2,41 м.ч. Ароматичні протони (**А-І**) утворюють декілька сигналів в області слабого поля при 6,77-6,98 м.ч., що вказує на утворення суміші ізомерів.

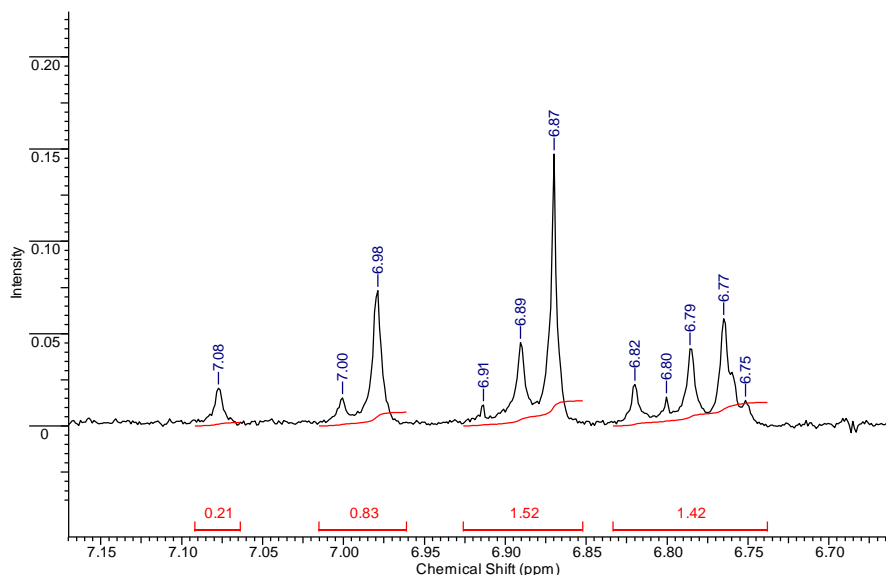


Рис. 5.3. Сигнали ароматичних протонів у продукті **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**.

На рис 5.3 наведено фрагмент ПМР спектру **ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП**, на якому проявляються сигнали ароматичних протонів. Оскільки всі похідні піромелітової кислоти мають в молекулі лише два ароматичних протони, що знаходяться в пара положенні один відносно одного, то кожен з них буде проявлятися дублетним сигналом з розщепленням приблизно 0,002 м.ч. (константа спінової взаємодії 5-го порядку для ароматичних систем має значення 0,5-0,8 Гц) [7272]. Таке розщеплення на рис. 5.3 не проявляється, тому всі сигнали мають вигляд синглетів.

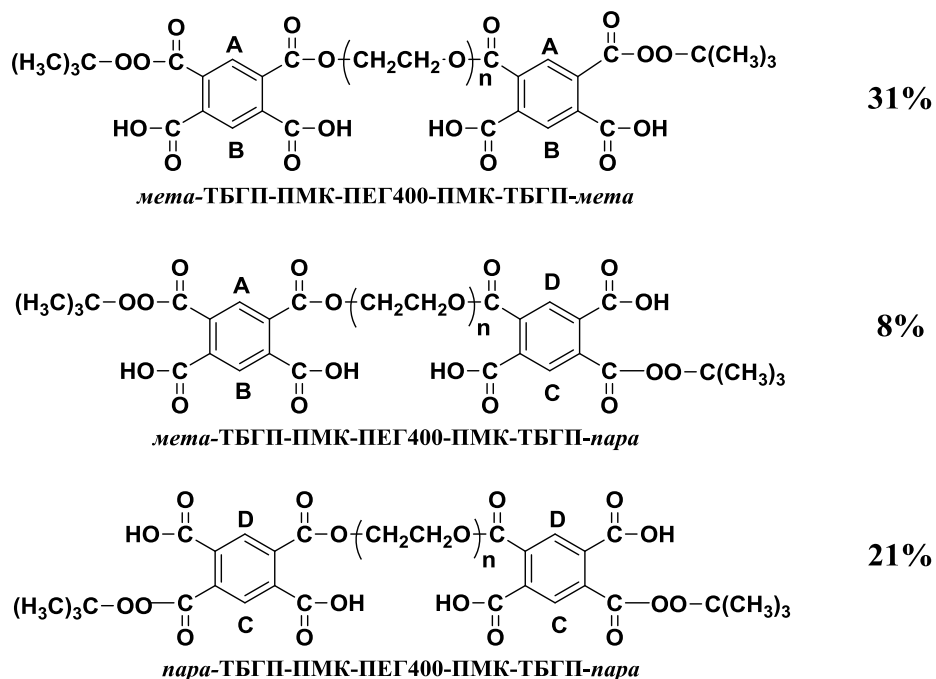


Рис. 5.4. Основні продукти взаємодії між ПМДА, ПЕГ, ТБГП.

Якщо припустити, що реакція протікає виключно за схемою 5.1, то в продуктах реакції містяться лише три олігопероксиди (рис. 5.4) ***meta*-ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-*мета***, ***meta*-ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-*пара***, ***para*-ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-*пара***, яким відповідатимуть чотири сигнали ароматичних протонів: **A**, **B**, **C**, і **D** (рис.5.4). Однак, як видно з рис. 5.3, сигналів у слабкому полі є набагато більше, що свідчить про утворення в ході синтезу й інших продуктів (рис. 5.5), які можуть бути результатом взаємодії між ПМДА, ПЕГ, ТБГП та слідами води.

Так, олігопероксиди **ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-*мета*** та **ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-*пара*** є продуктами часткового гідролізу ангідридних груп слідами води. Діестери ***para*-ПЕГ400-ПМК-ПЕГ400** та ***meta*-ПЕГ400-ПМК-ПЕГ400** могли утворитися в процесі взаємодії ПМДА з ПЕГ на першій стадії синтезу. Нарешті, в системі міг залишитися непрореагований ПМДА. З огляду на це, привабливою виглядає можливість ідентифікації всіх сигналів в ароматичній частині спектру з метою розрахунку складу реакційної маси.

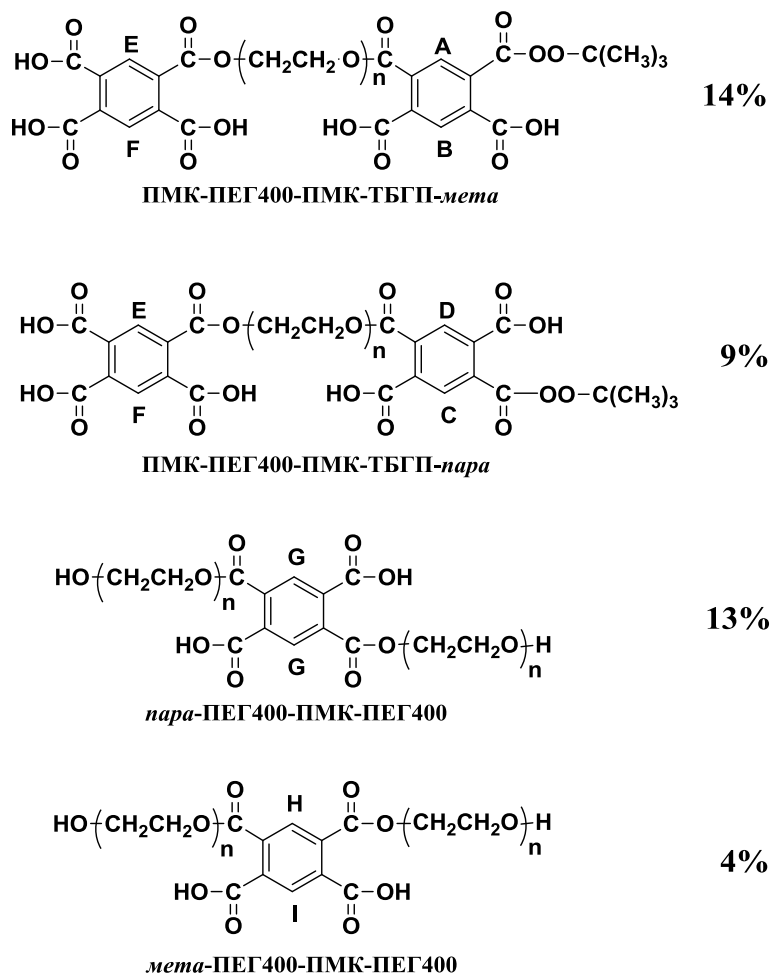


Рис. 5.5. Побічні продукти взаємодії між ПМДА, ПЕГ, ТБГП.

Відомо, що механізм впливу замісників в бензеновому ядрі на величини хімічних зсувів ароматичних протонів в ПМР спектрах є достатньо складним. Вплив замісника залежить від його природи (в основному від полярних ефектів), а також від положення замісника відносно протону і зменшується в ряді: *орто* > *пара* > *мета* [203, 204, 205]. Кількісно цей вплив може бути оцінений за допомогою інкрементів, які визначають на скільки замісник зсуває сигнал ароматичного протону відносно незаміщеного бензену. Якщо інкремент має позитивне значення, то сигнал ароматичного протона зсувається в область слабого поля, а якщо негативне – в область сильного поля.

В табл. 5.3 наведені значення інкрементів для функційних груп, що присутні в усіх основних та побічних продуктах, представлених на рис. 5.4 та 5.5. Замість

інкременту групи $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ використали значення інкременту групи $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$. Значення інкрементів для карбоксильної та карбоксиметильної груп були взяті з [206], а інкременти карбо-*трет*-бутилпероксигрупи були розраховані нами раніше [207].

Таблиця 5.3

Значення інкрементів замісників в ароматичному ядрі

Замісник	Значення інкрементів		
	<i>Орто</i> -	<i>Мета</i> -	<i>Пара</i> -
$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{H}$	0,85	0,16	0,24
$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$	0,71	0,11	0,21
$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0,57	0,21	0,32

Встановлено, що вплив замісників на величини хімічних зсувів сигналів ароматичних протонів у *мета*- та *пара*- дизаміщених бензенах підпорядковуються принципу адитивності [208]. При наявності більшої кількості замісників адитивність порушується, але основна тенденція впливу замісників зберігається [209], що дає можливість оцінити положення сигналів усіх протонів (А-І), які містяться в продуктах. Значення величин хімічних зсувів ароматичних протонів у сполуках (рис. 5.4 та 5.5) відносно бензену, розрахованих за принципом адитивності впливу замісників, наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Значення величин хімічних зсувів сигналів ароматичних протонів відносно бензену в сполуках, представлених на рис. 5.4 та 5.5

Протон	А	В	С	Д	Е	F	G	Н	І
Хім. зсув сигналу відносно бензену	1,60	2,03	1,69	1,93	1,88	1,97	1,83	1,74	1,92

Сигнал двох ароматичних протонів ПМДА, який зсунутий в область слабого поля далше, ніж сигнали протонів (А-І), на спектрі не проявляється, що свідчить про повне вичерпання ПМДА в ході синтезу. Таким чином, за величинами зсувів в

область слабого поля сигнали всіх протонів (рис. 5.4, 5.5) можна розташувати в ряд:

$$A < C < H < G < E < I < D < F < B.$$

В табл. 5.5 наведені хімічні зсуви та значення інтенсивностей сигналів протонів “gemini” сурфактанту **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**. Віднесення сигналів виконувалось із врахуванням того, що інтенсивності (Інт.) сигналів деяких протонів мають співпадати: Інт.(**A**)=Інт.(**B**); Інт.(**C**)=Інт.(**D**); Інт.(**E**)=Інт.(**F**); Інт.(**H**)=Інт.(**I**).

Таблиця 5.5

**Значення хімічних зсувів та інтенсивностей сигналів протонів в спектрі
ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**

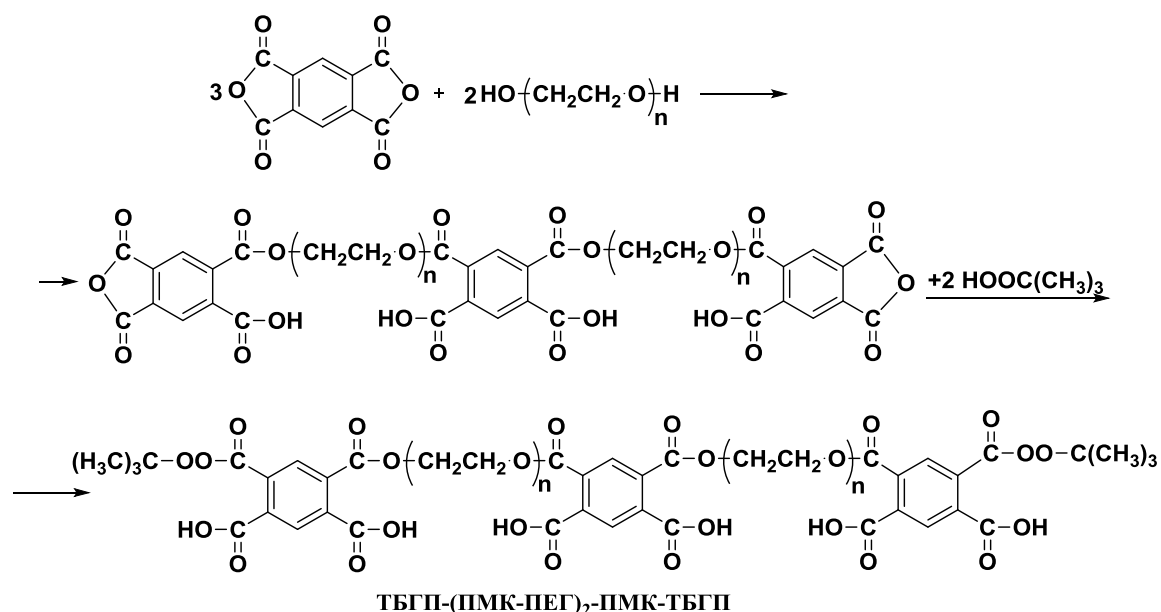
Протон	Хім. зсув, м.ч.	Інтенсивність	Протон	Хім. зсув, м.ч.	Інтенсивність
A	6,77	0,57	I	7,00	0,09
C	6,79	0,41	F	7,08	0,17
H	6,80	0,08			$\Sigma = 2,87$
E	6,82	0,18	J	3,24	3,48
G	6,87	0,32	K	2,58	3,31
D	6,89	0,43	L	2,38	14,15
B	6,98	0,62	M	1,37	8,90

Співвідношення середньої інтенсивності сигналів протонів **J, K** у фрагменті **ПЕГ (3,4)** та сумарної інтенсивності сигналів ароматичних протонів (2,87) дорівнює 1,18, що є більшим за 1. Це вказує на утворення в процесі синтезу побічних продуктів *пара*-**ПЕГ400-ПМК-ПЕГ400** та *мета*-**ПЕГ400-ПМК-ПЕГ400**. Разом з тим, інтенсивність сигналу *трет*-бутильних протонів (**M**) при 1,37 м.ч. (8,9) в 1,45 рази менша за розраховану, що також свідчить про утворення сполук **ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-мета** та **ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-пара**.

На підставі цих даних був розрахований вихід продуктів (рис. 5.4 та 5.5) у процесі взаємодії **ПМДА, ПЕГ та ТБГП** за схемою 5.1. Результати цих розрахунків наведені на рис. 5.4 та 5.5.

Одержані олігопероксиди погано розчиняються у воді (до 0,1% мас.), але добре розчинні в полярних органічних розчинниках. При збільшенні рН до 7 їх розчинність у воді зростає і вони перетворюються на типові водорозчинні олігопероксиди.

Перевага розробленого методу синтезу “gemini” олігопероксидів на основі піромелітової кислоти полягає в тому, що першу стадію процесу можна проводити за високої температури в розчиннику або, у випадку ПЕГ з високою молекулярною масою, без нього за температури 110÷120 °С. Це забезпечує повне вичерпання вихідних речовин за 12-15 год. Проведення другої стадії вимагає присутності піридину як каталізатора, оскільки температура процесу обмежена термічною стійкістю ТБГП і не може перевищувати 50 °С.



де: $n = 3; 9; 13; 35; 115$.

Схема 5.2. Схема одержання олігопероксидів типу “gemini” ТБГП-(ПМК-ПЕГ)₂-ПМК-ТБГП.

При взаємодії ПЕГ з ПМДА у співвідношенні 2:3, відповідно, утворюються продукти конденсації, що містять карбоксильні групи та термінальні ангідридні групи. В подальшому взаємодія цих ангідридних груп з *трет*-бутилгідропероксидом веде до утворення олігопероксидів типу “gemini” ТБГП-

(ПМК-ПЕГ)₂-ПМК-ТБГП, що містять три фрагменти **ПМК** та по два фрагменти **ПЕГ** та **ТБГП** за схемою 5.2 (розд. 2.5.19).

Структура олігопероксидів підтверджена функційним аналізом (табл. 5.6) та ІЧ спектроскопією (рис. 5.6).

Таблиця 5.6

**Характеристики “gemini” олігопероксидів
ТБГП-(ПМК-ПЕГ)₂-ПМК-ТБГП**

ПЕГ	n	Зовнішній вигляд	М. м.	К.Ч., мг КОН/г	О _{акт.} , %
			знайдено/обчислено		
ПЕГ150	3	Біла смола	1000/1134	317/296,8	2,5/2,8
ПЕГ400	9	Жовта смола	1500/1662	232/202,5	1,8/1,9
ПЕГ600	13	Жовта смола	1700/2014	181/167,1	1,5/1,6
ПЕГ1500	35	Жовта смола	3500/3950	98/85,2	0,7/0,8
ПЕГ5000	115	Парафіноподібна маса	9200/10990	46/30,6	0,3/0,3

Наведений на рис. 5.6 спектр олігопероксиду на основі **ПЕГ1500** характерний для всіх “gemini” сурфактантів цього типу. Так, у спектрі можна спостерігати інтенсивну смугу поглинання карбонільних груп при 1728 см^{-1} , яка утворилася внаслідок накладання смуг карбонільного поглинання в карбоксильній і естерній групах. Гідроксили карбоксильних груп проявляються у вигляді смуг поглинання, при 3480 см^{-1} , характерних для валентних коливань, а також неплоских деформаційних коливань при 955 см^{-1} . Валентні коливання в $-\text{CH}_3$ групах та в $-\text{CH}_2-$ фрагментах етиленгліколю проявляються у вигляді смуги поглинання при 2888 см^{-1} . Група $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ проявляється у вигляді дублету смуг при 1360 і 1380 см^{-1} , смугами при 1240 та 1150 см^{-1} , а також смугою при 848 см^{-1} . Група смуг при $1465, 1512, 1600\text{ см}^{-1}$ відповідає коливанням ароматичного кільця. У спектрі спостерігаються також інтенсивні смуги поглинання, які характерні для коливань $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ зв'язків в естерних фрагментах при 1280 і 1120 см^{-1} .

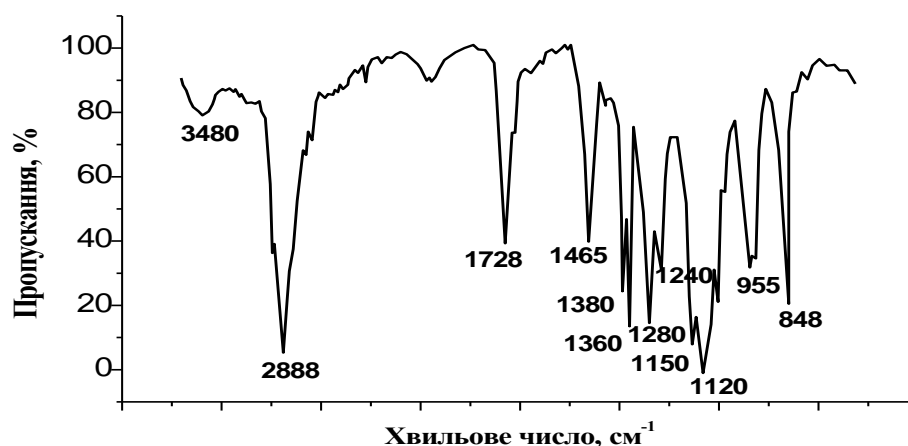


Рис. 5.6. ІЧ спектр олігопероксиду **ТБГП-(ПМК-ПЕГ)₂-ПМК-ТБГП**.

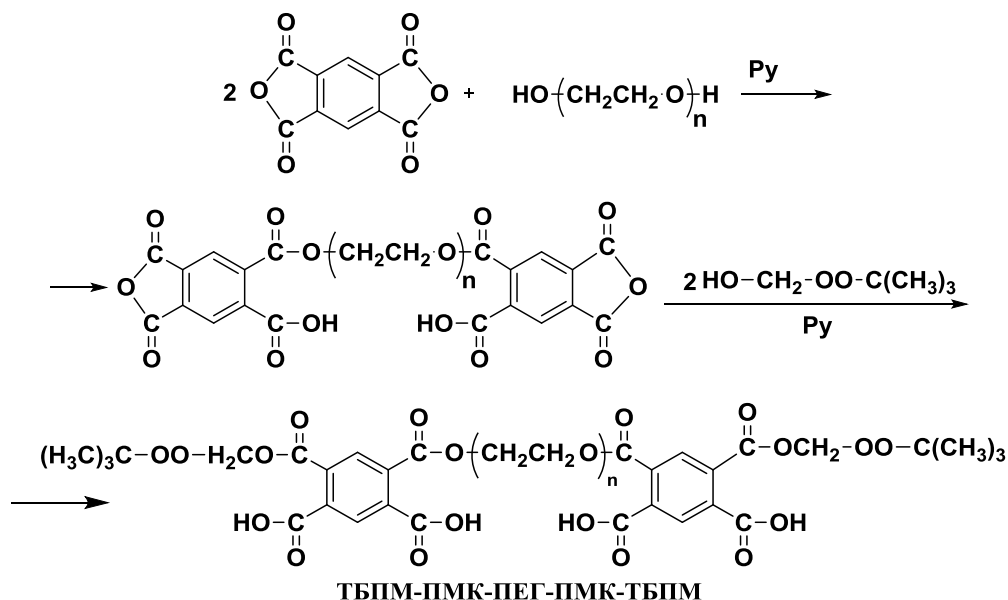
Слід зауважити, що оскільки пероксиестерні групи проявляють схильність до лужного гідролізу, синтезовані на основі **ТБГП** олігопероксиди не бажано використовувати в лужних середовищах. Цього недоліку позбавлені “gemini” сурфактанти з діалкілпероксидними групами. Синтез таких продуктів наведений у наступному розділі.

5.2. Синтез “gemini” олігомерів з первинно-третинними діалкілпероксигрупами

Олігопероксиди з кінцевими первинно-третинними діалкілпероксидними групами були синтезовані на основі *трет*-бутилпероксиметанолу (**ТБПМ**). Умови їх синтезу принципово не відрізняються від попередньо описаних. Слід зауважити, що більша термічна стабільність первинно-третинних діалкілпероксигруп дозволяє проводити другу стадію процесу за дещо вищої температури (50÷55 °С), що позитивно впливає на ступінь перетворення і вміст активного кисню у продуктах (див. табл. 5.7).

Олігопероксиди **ТБПМ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМ** одержували шляхом конденсації піромелітового діангідриду з відповідним поліетиленгліколем у

співвідношенні 2:1 за температури 120÷130 °С і подальшою взаємодією одержаного напівпродукту з **ТБПМ** за температури 50÷55 °С у присутності каталітичної кількості піридину за схемою 5.3 (розд. 2.5.20).



де: $n=6; 9; 13$.

Схема 5.3. Реакція одержання олігопероксидів **ТБПМ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМ**.

Структура синтезованих олігопероксидів підтверджена функційним аналізом (табл. 5.7) та ІЧ спектроскопією.

Таблиця 5.7

Характеристики олігопероксидів **ТБПМ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМ**

ПЕГ	n	Зовнішній вигляд	Вихід, %	М.м.	К.Ч., мг КОН/г	О _{акт.} , %
						знайдено/обчислено
ПЕГ300	6	Жовта смола	80	810/958	240/229	2,8/3,2
ПЕГ400	9	Жовта смола	81	916/1090	213/205	2,5/2,9
ПЕГ600	13	Жовта смола	78	1080/1266	183/177	2,2/2,5

Спектр, наведений на рис. 5.7, характерний для всіх олігопероксидів з первинно-третинними діалкілпероксидними групами. З рис. 5.7 видно, що у спектрі

спостерігаються інтенсивні смуги поглинання карбонілів у естерній і карбоксильній групах при 1752 та 1680 см^{-1} , відповідно. Гідроксили в карбоксильних групах проявляються у вигляді смуги валентних коливань при 3080 см^{-1} .

На присутність ароматичного кільця вказує група смуг поглинання, які відповідають скелетним коливанням вуглець-вуглецевих зв'язків при 1600, 1568, 1496 см^{-1} та неплоских деформаційних коливань СН при 860 см^{-1} .

Валентні коливання в $-\text{CH}_3$ групах та в $-\text{CH}_2-$ фрагментах етиленгліколю проявляються у вигляді широкої смуги поглинання при 2872 см^{-1} .

Дублет смуг при 1380 та 1368 см^{-1} відповідає коливанням $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ групи, для якої ще характерні скелетні коливання при 1272 та 1200 см^{-1} . Крім того, проявляються інтенсивні смуги поглинання $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ зв'язків в естерних фрагментах та етерних фрагментах ПЕГ при 1300 і 1100 см^{-1} . Пероксидна $\text{O}-\text{O}$ група проявляється у вигляді смуги поглинання малої інтенсивності при 848 см^{-1} . Наявність цієї групи також підтверджується смугою поглинання *трет*-бутоксигрупи $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ при 932 см^{-1} .

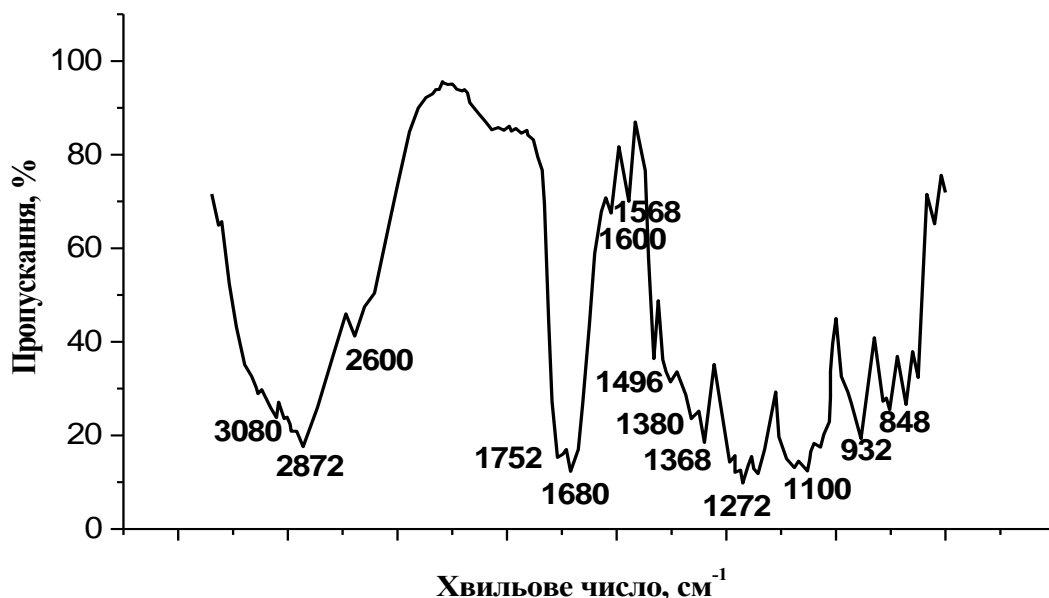
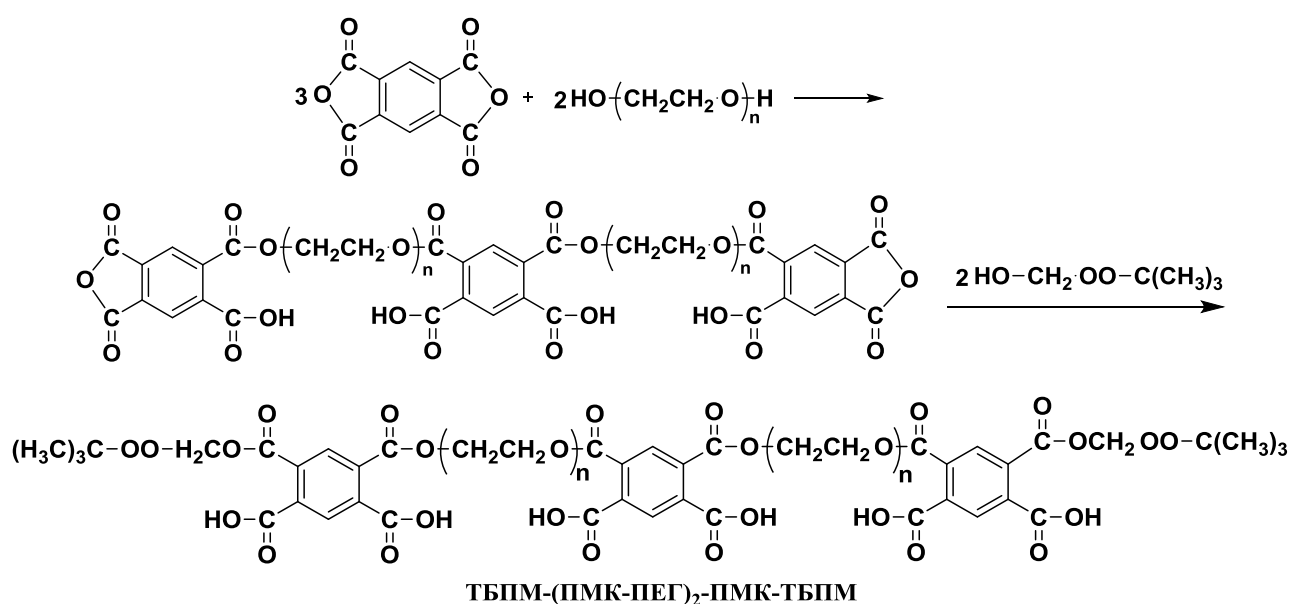


Рис. 5.7. ІЧ спектр олігопероксида **ТБПМ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМ**.

Для таких “gemini” пероксидів зберігаються загальні закономірності розчинності, що характерні для “gemini” олігомерів з пероксиестерними групами **ТБПМ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМ**.

При зміні співвідношення **ПМДА:ПЕГ** з 2:1 на 3:2 моль реакція протікає за схемою 5.4. В результаті утворюються “gemini” олігопероксиди структури **ТБПМ-(ПМК-ПЕГ)₂-ПМК-ТБПМ** (розд. 2.5.21). Дані функційного аналізу синтезованих сполук наведені в табл. 5.8.



де: n=9; 13; 35; 115.

Схема 5.4. Схема одержання олігопероксидів типу “gemini” **ТБПМ-(ПМК-ПЕГ)₂-ПМК-ТБПМ**.

Таблиця 5.8

Характеристики олігопероксидів **ТБПМ-(ПМК-ПЕГ)₂-ПМК-ТБПМ**

ПЕГ	n	Зовнішній вигляд	М.м.	К.Ч., мг КОН/г	О _{акт.} , %
			знайдено/обчислено		
ПЕГ400	9	Жовта смола	1400/1722	200/195,5	1,6/1,8
ПЕГ600	13	Жовта смола	1800/2074	170/162,3	1,4/1,5
ПЕГ1500	35	Жовта смола	3400/4010	94/83,9	0,7/0,8
ПЕГ5000	115	Парафіноподібна маса	9200/11050	39/30,5	0,2/0,3

Олігомери з первинно-третинними діалкілпероксигрупами, на відміну від пероксиестерних, стійкіші до лужного гідролізу і можуть використовуватися в середовищі при $\text{pH} \geq 7$.

Слід зауважити, що при синтезі “gemini” олігомерів **ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП** та **ТБПМ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМ** не обов’язково дотримуватись наведеної послідовності стадій. Наприклад, схема 5.1. при зміні послідовності стадій трансформується в наступну:

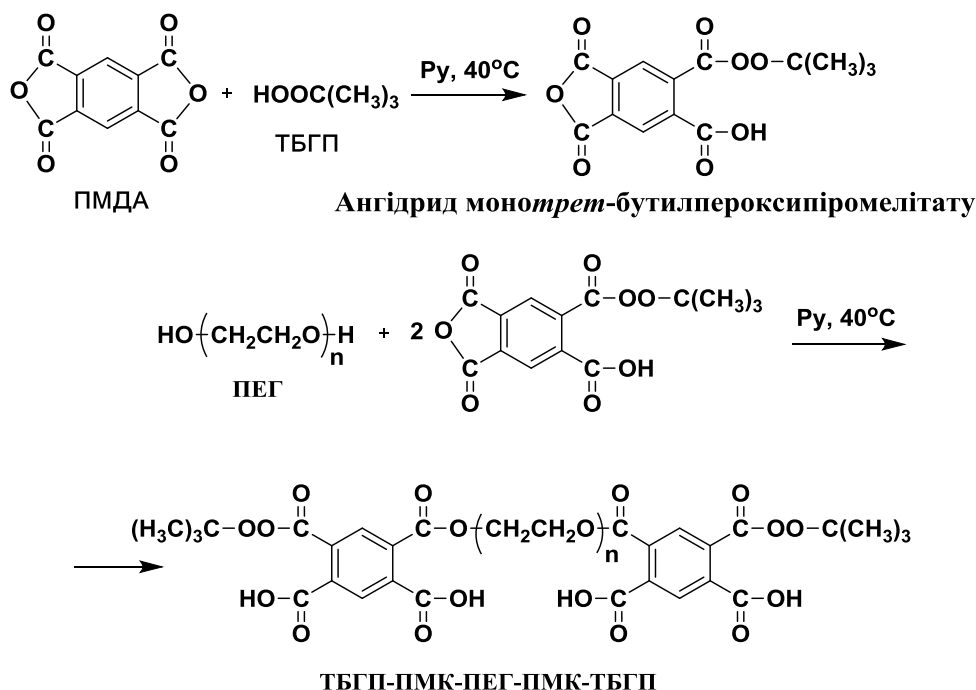


Схема 5.5. Одержання **ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП** через стадію утворення моно*трет*-бутилпероксиіромелітату.

Недоліком такої послідовності стадій є збільшення тривалості процесу. Так, за схемою 5.1. перша стадія може проводитися за доволі високої температури і тому не потребує багато часу. За схемою 5.5 пероксидна група вводиться вже на першій стадії, а значить максимально допустима температура другої стадії обмежується термостабільністю введеного пероксидного фрагменту, що збільшує її тривалість.

Разом з тим, привабливою виглядає перспектива одержання ангідриду моно*трет*-бутилпероксиіромелітату, що містить пероксиестерну та ангідридну функційні групи. Він цікавий як активний ацилюючий агент, за допомогою якого

можна вводити пероксидний фрагмент у різноманітні сполуки і, особливо, в полімери, що містять здатні до ацилювання функційні групи: аміно-, гідроксильні тощо.

Тому наступний розділ присвячений розробці методу одержання ангідриду моно*трет*-бутилпероксипіромелітату.

5.3. Пероксиестер з ангідридною функційною групою – ангідрид моно*трет*-бутилпероксипіромелітату

У молекулі **ПМДА** обидва ангідридні цикли рівноцінні і характеризуються однаковою реакційною здатністю. Однак, розкриття одного з них впливатиме на реакційну здатність другого внаслідок порушення симетрії розподілу електронної густини.

Тому мета даних досліджень – визначити умови, які б забезпечували максимальний вихід моно*трет*-бутилпероксипіромелітату при взаємодії **ПМДА** з **ТБГП**

Відомо, що **ПМДА** є активним ацилюючим агентом і за своєю реакційною здатністю перевищує оцтовий ангідрид [40]. Реакцію між ним і **ТБГП** можна представити схемою 5.6:

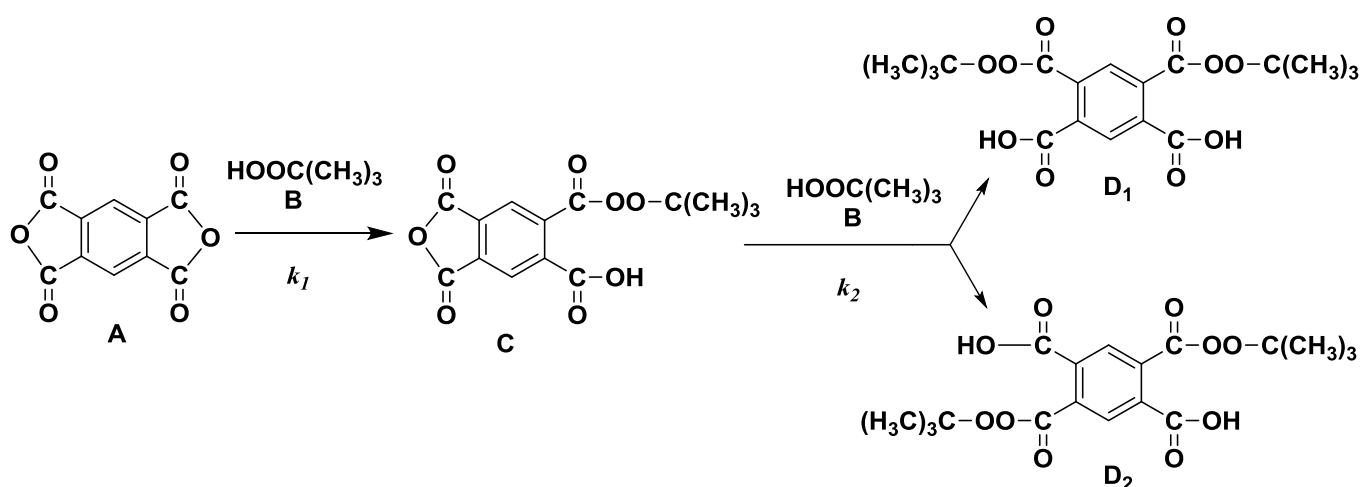


Схема 5.6. Схема ацилювання **ТБГП** піромелітовим діангідридом.

Для спрощення в цьому підрозділі вихідні речовини та продукти позначені літерами латинської абетки.

5.3.1. Кінетичні закономірності ацилювання *трет*-бутилгідропероксиду піромелітовим діангідридом

Механізм взаємодії ПМДА зі спиртами можна представити схемою 5.7. Це типова реакція приєднання спирту до циклічного ангідриду, яка проходить за механізмом нуклеофільного заміщення в молекулі ПМДА (субстрат). Нуклеофілом виступає спирт, який атакує електрофільний атом вуглецю C=O-групи в ангідридному фрагменті ПМДА.

В літературі повідомлялось, що реакція ангідридів карбонових кислот зі спиртами має загальний другий порядок (перший за ангідридом і перший за спиртом [210]).

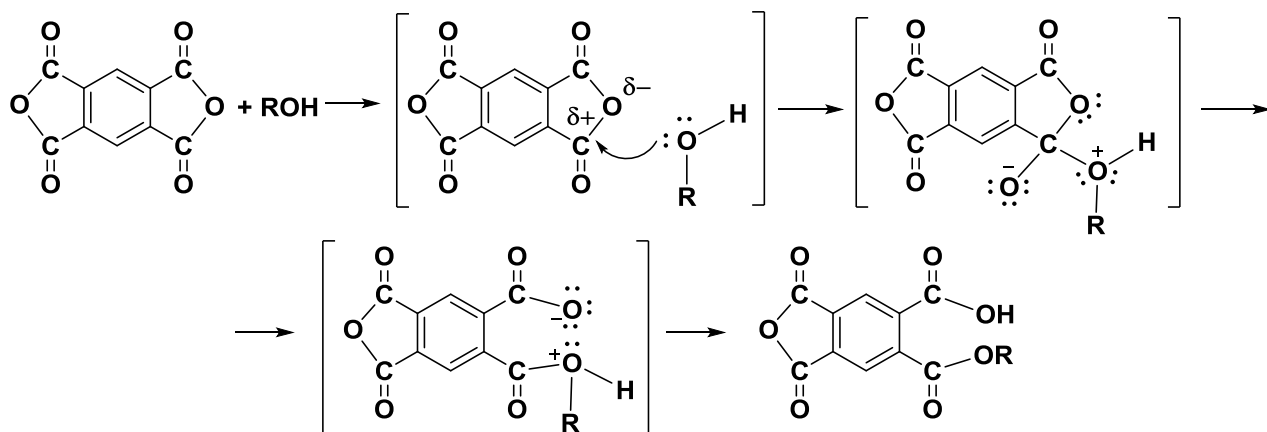


Схема 5.7. Механізм взаємодії ПМДА зі спиртами.

За аналогічним механізмом має протікати і реакція ПМДА з ТБГП. Однак, на одержаних нами кінетичних кривих, які зображені на рис. 5.8 та відображають процес взаємодії ПМДА з ТБГП, можна спостерігати значне сповільнення реакції при досягненні конверсії 27% – 34%. Такі криві не описуються кінетичними рівняннями ні першого, ні другого порядків. Це дає підставу вважати, що реакція, на відміну від ацилювання спиртів, протікає за більш складним механізмом.

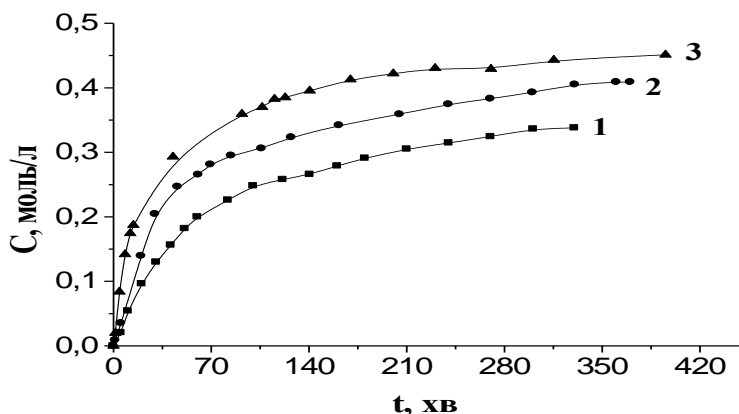


Рис. 5.8. Кінетичні криві нагромадження пероксиестерних груп при взаємодії ПМДА з ТБГП в диметилформаміді за різних температур: 1 – 30 °С; 2 – 40 °С; 3 – 50 °С. Початкові концентрації: $C_0(\text{ПМДА})=0,33$ моль/л; $C_0(\text{ТБГП})=0,73$ моль/л.

Для з'ясування особливостей механізму взаємодії ПМДА з ТБГП були визначені порядки реакції за вихідними речовинами. Визначення порядків реакції проводили методом початкових швидкостей [211]. Методика проведення експериментів описана в розд. 2.14.1.

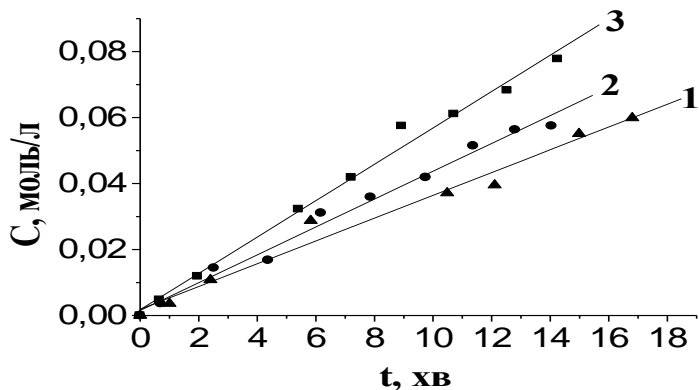


Рис. 5.9. Кінетичні криві нагромадження пероксиестерних груп при взаємодії ПМДА з ТБГП в ДМФА за температури 50 °С та $C_0(\text{ПМДА})=0,33$ моль/л за різних $C_0(\text{ТБГП})$: 1 – 0,23 моль/л; 2 – 0,29 моль/л; 3 – 0,39 моль/л.

Кінетичні криві нагромадження пероксиестерних груп у часі для серії дослідів з однаковою початковою концентрацією ПМДА і різними початковими концентраціями ТБГП в ДМФА наведені на рис. 5.9. Оскільки кінетичні криві мають лінійний характер, швидкість некаталітичної реакції ПМДА з ТБГП можна визначити як тангенс кута нахилу цих прямих.

Порядок реакції визначається як тангенс кута нахилу прямої, яка відображає залежність початкової швидкості реакції ПМДА з ТБГП від початкової концентрації ТБГП (рис. 5.10).

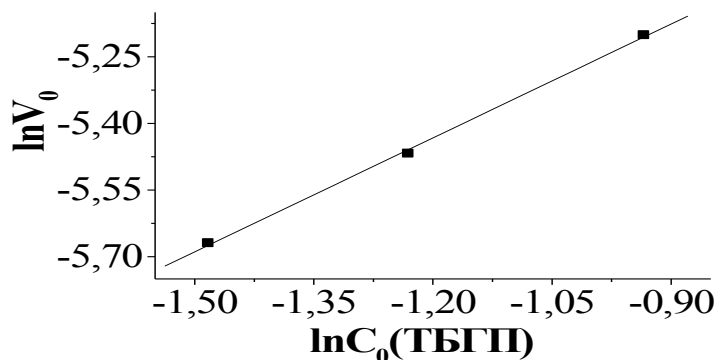


Рис. 5.10. Залежність початкової швидкості реакції ПМДА з ТБГП від $C_0(\text{ТБГП})$ в ДМФА за температури 50 °С та $C_0(\text{ПМДА})=0,33$ моль/л.

Як видно з рис. 5.10, логарифмічна залежність початкової швидкості реакції від початкової концентрації ТБГП має лінійний характер, що підтверджується коефіцієнтом лінійної регресії 0,999. Обчислений з графіку (рис. 5.10) порядок реакції за ТБГП становить 0,85, який з врахуванням неточностей при проведенні експерименту можна вважати рівним одиниці.

Кінетичні криві нагромадження пероксиестерних груп для серії дослідів з однаковою початковою концентрацією ТБГП та різною початковою концентрацією ПМДА за температури 50 °С в ДМФА наведені на рис. 5.11.

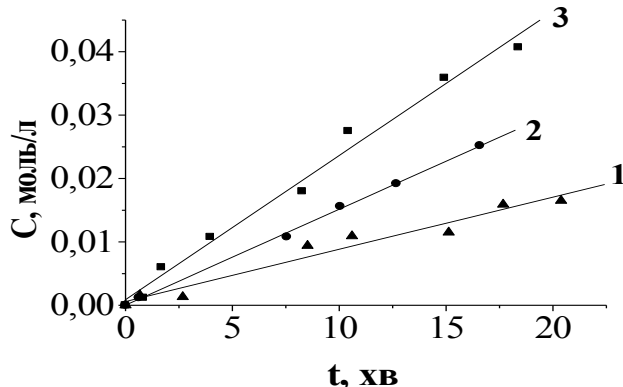


Рис. 5.11. Кінетичні криві нагромадження пероксиестерних груп при взаємодії ПМДА з ТБГП в ДМФА за температури 50 °С та $C_0(\text{ТБГП})=0,21$ моль/л за різних $C_0(\text{ПМДА})$: 1 – 0,22 моль/л; 2 – 0,29 моль/л; 3 – 0,33 моль/л.

Оскільки кінетичні криві мають лінійний характер, то швидкість некаталітичної реакції ПМДА з ТБГП можна визначити як тангенс кута нахилу цих прямих. Як бачимо з рис. 5.12, логарифмічна залежність початкової швидкості реакції від

початкової концентрації **ПМДА** має лінійний характер, що підтверджується коефіцієнтом лінійної регресії 0,989.

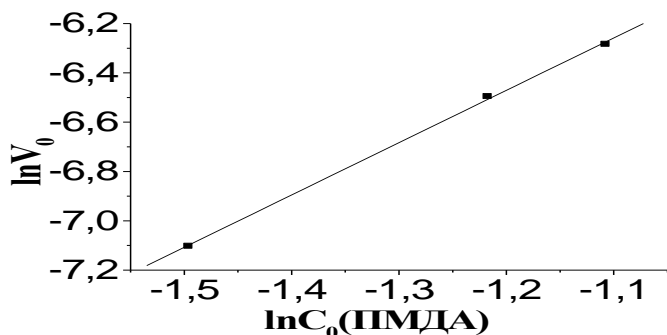


Рис. 5.12. Залежність початкової швидкості реакції **ПМДА** з **ТБГП** від $C_0(\text{ПМДА})$ в **ДМФА** за температури 50 °С та $C_0(\text{ТБГП})=0,21$ моль/л.

Знайдений з графіка (рис. 5.12) порядок реакції за **ПМДА** становить 2,12, який з урахуванням неточностей при проведенні експерименту можна вважати рівним 2.

Таким чином, процес описується наступним кінетичним рівнянням:

$$V=k[C_{\text{ТБГП}}][C_{\text{ПМДА}}]^2$$

Підтвердженням загального третього порядку реакції є лінійний характер залежності W_A/C_A^2 від C_A , де W_A – швидкість витрати ангідридних груп, C_A – загальна концентрація ангідридних груп в реакційній масі (рис. 5.13). Причому, слід відмітити, що обробка проведена не для початкової стадії взаємодії **ТБГП** з **ПМДА**, а до конверсії близько 40%, отже порядок реакції зберігається до середніх ступенів перетворення. Це ще раз підтверджує, що процес є складнішим, ніж типова реакція взаємодії **ТБГП** послідовно з однією, а потім з другою групою у молекулі **ПМДА**.

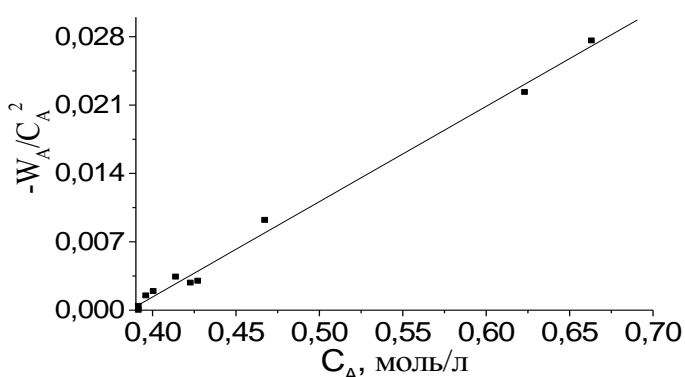


Рис. 5.13. Залежність приведеної швидкості реакції **ПМДА** з **ТБГП** від концентрації ангідридних груп в **ДМФА** за температури 30 °С та $C_0(\text{ПМДА})=0,33$ моль/л, $C_0(\text{ТБГП})=0,74$ моль/л.

Така залежність дає підставу припустити, що **ПМДА** виконує роль каталізатора процесу. Каталітичну дію **ПМДА** можна пояснити загальним основним каталізмом, який спричиняє група, що відходить (нуклеофуг), в нашому випадку - карбоксилат аніон. Прикладами таких реакцій можуть слугувати реакція гідролізу оцтового ангідриду під дією ацетат-аніонів, гідроліз N-ацетилімідазолу в присутності імідазолу і гідроліз ацетилфториду, де каталізатором виступають фторид-аніони [212]. Каталітичну дію **ПМДА** можна пояснити і загальним кислотним каталізмом за рахунок карбоксильних груп, що утворюються в процесі реакції. Аналогічне явище було описане при дослідженні ацилювання **ТБГП** оцтовим ангідридом у присутності оцтової кислоти [162].

Разом з тим, каталітичний вплив **ПМДА** може бути знівельований при введенні в систему іншого, більш ефективного каталізатора, наприклад, піридину [212]. Питання про каталітичну роль піридину та інших органічних основ у процесі ацилювання, а саме, чи виконують вони роль основного каталізатора, чи спричиняють нуклеофільний каталіз – часто постає в реакціях за участю похідних карбонових кислот, оскільки саме в таких реакціях спостерігається одночасно загальноосновний і нуклеофільний каталіз [212]. Сьогодні розроблені доволі прості методи, що дають змогу відрізнити загальноосновний каталіз від нуклеофільного [213]. Якщо реакція прискорюється групою, що відходить, то каталіз скорше є загальноосновним ніж нуклеофільним.

В роботі [214] показано, що нуклеофільний каталіз реалізується в тих реакціях ацилювання, де нуклеофуг ацилюючого агента є сильнішою основою, ніж амін-каталізатор, а нуклеофіл, який атакує ациламонієвий комплекс більш основний, ніж нуклеофуг.

Якщо каталізатором виступає друга молекула нуклеофільного агента, то має місце загальний основний каталіз. Перша молекула цього агента може виступати в ролі звичайного нуклеофіла, що можна визначити, аналізуючи продукти реакції. Що стосується другої молекули, то вона вже не може діяти як нуклеофіл або нуклеофільний каталізатор, а виступає в якості загального основного каталізатора.

Для того, щоб відрізнити загальний основний каталіз від нуклеофільного, може бути використаний метод «спільного іону». Наприклад, швидкість гідролізу оцтового ангідриду в присутності піридину як каталізатора (схема 5.8) істотно знижується при додаванні ацетат-іонів [215], отже піридин тут виступає в ролі нуклеофільного каталізатора. Таке уповільнення реакції вказує на утворення проміжного продукту, що знаходиться в рівновазі з вихідними речовинами. Гідроліз цього проміжного продукту буде лімітуючою стадією процесу.

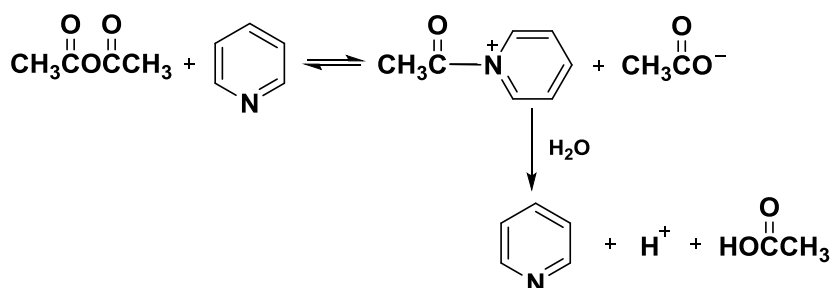


Схема 5.8. Механізм гідролізу оцтового ангідриду в присутності піридину як нуклеофільного каталізатора.

Ефективність нуклеофільного каталізу цілком визначається нуклеофільними властивостями каталізатора. На жаль, простої і однозначної кореляції між будовою речовини та її нуклеофільністю не існує. Ситуація ускладнюється ще й тим, що відносна реакційна здатність залежить не тільки від природи самого нуклеофілу, але і від природи субстрату. Аналіз численних реакцій заміщення показує, що для ряду субстратів швидкості реакцій залежать від звичайної основності нуклеофілів, а для інших субстратів – від поляризованості нуклеофілу. Якщо електрофільний центр субстрату проявляє властивості жорсткої кислоти, то реакційну здатність нуклеофілу визначає його власна основність. Якщо ж електрофільний центр є м'якою кислотою, то на перший план виходить фактор поляризованості нуклеофілу. Наприклад, такі електрофільні центри, як RCO^+ , H^+ , RSO_2^+ , $(\text{RO})_2\text{PO}^+$ та $(\text{RO})_2\text{B}^+$, швидко реагують з сильними основами і нуклеофілами типу OH^- та F^- , що погано поляризуються. Інші ж електрофіли типу RCH_2^+ , R_2P^+ , RS^+ , $\text{B}\Gamma^+$, R_2N^+ , RO^+ швидко

реагують з сильно полярними нуклеофілами типу I^- і R_3P^- . Наведені тут факти узагальнені з точки зору принципу «Жорстких і м'яких кислот і основ» [216], згідно з яким жорсткі електрофіли швидко взаємодіють з жорсткими нуклеофілами, а м'які електрофіли – з м'якими нуклеофілами.

Виходячи з вищенаведеного, Едвардс [217] запропонував визначати нуклеофільність двома параметрами, один з яких пов'язаний з поляризованістю та здатністю до окиснення, а другий трактується як класична основність.

Піридин давно й успішно застосовується в синтезі як каталізатор ацилювання багатьох типів молекул. Зокрема, ацилювання амінів, спиртів і фенолів під дією ацетилхлориду або оцтового ангідриду ведуть у піридиновому розчині або в присутності каталітичних кількостей піридину в інертному розчиннику. У цих реакціях механізм каталітичної дії піридину абсолютно аналогічний механізму гідролізу оцтового ангідриду в присутності каталізатора – піридину. Цей механізм був встановлений за результатами великої кількості досліджень і може бути представлений схемою (5.8). Проміжний іон ацетиламонію, мабуть, характеризується найбільшою ацилюючою здатністю серед всіх відомих ацилюючих агентів (можливо за виключенням іону ацилію, утворення якого остаточно не доведено). Ацетиламонієвий іон не слід плутати з протонованими амідами. Протонування аміду відбувається за атомом кисню і не порушує його резонансну стабілізацію.

Особливо ефективними каталізаторами виявились 4-диметиламінопіридин і 4-піролідинопіридин. На жаль, ці каталізатори активні тільки в апротонних розчинниках. У цих середовищах утворюється значна кількість N-ацилпіридинієвих солей, які в розчинах існують у вигляді «пухких» іонних пар. Атака нуклеофіла на активований іон ацилію додатково промотується за рахунок загального основного каталізу, де в ролі каталізаторів виступають протиіони. Такі нуклеофільні каталізатори в тисячі разів ефективніші за незаміщений піридин [217].

Таким чином, механізм каталітичного ацилювання **ТБГП** піромелітовим діангідридом в присутності піридину може бути представлений схемою 5.9.

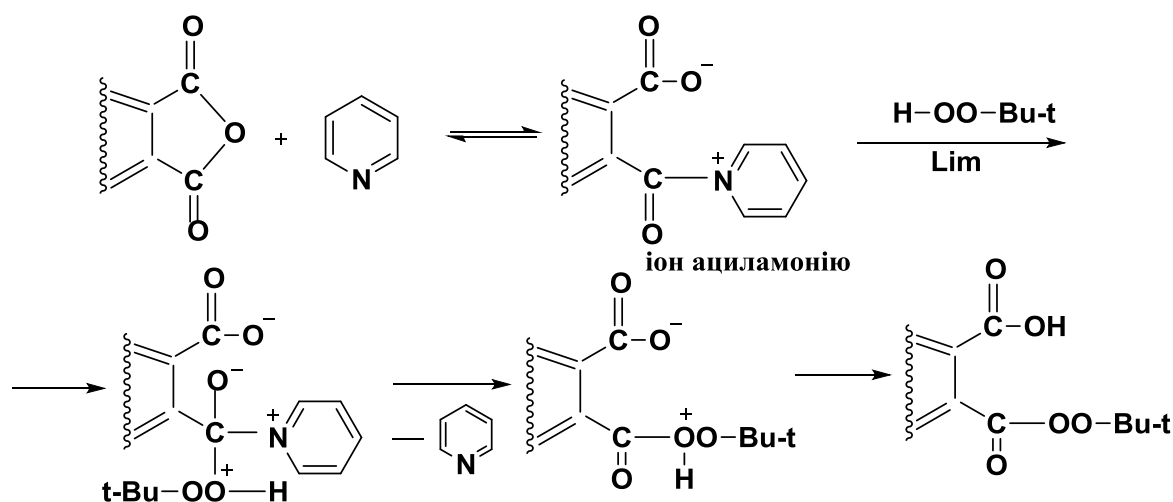
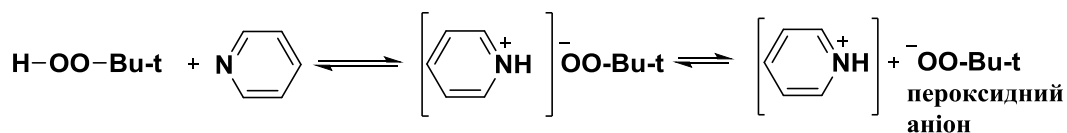


Схема 5.9. Механізм каталітичного ацилювання **ТБГП** піромелітовим діангідридом в присутності піридину.

Утворений на першій стадії іон ациламонію є активним ацилюючим агентом, завдяки наявності на карбонільному вуглеці доволі високого позитивного заряду. Його взаємодія з нуклеофілом (**ТБГП**) буде лімітуючою стадією процесу [215]. В результаті утворюється кислий пероксиестер і регенерується піридин. Згідно з цією схемою піридин відіграє роль суто нуклеофільного каталізатора, хоча не виключається і реалізація основного каталізу при взаємодії піридину з **ТБГП**, результатом якого стане утворення пероксидного аніону [218]:



Цей аніон ймовірно є найактивнішим нуклеофілом з усіх присутніх в реакційній масі. Так, відомо, що нуклеофільність пероксиалкільного аніону приблизно на три порядки вища за нуклеофільність аніону OH^- [219].

З рис 5.14 видно, що у присутності піридину швидкість взаємодії піромелітового діангідриду з ТБГП не залежить від концентрації ПМДА, що вказує на нульовий порядок за ПМДА. Методика проведення експериментів описана в розд. 2.14.2.

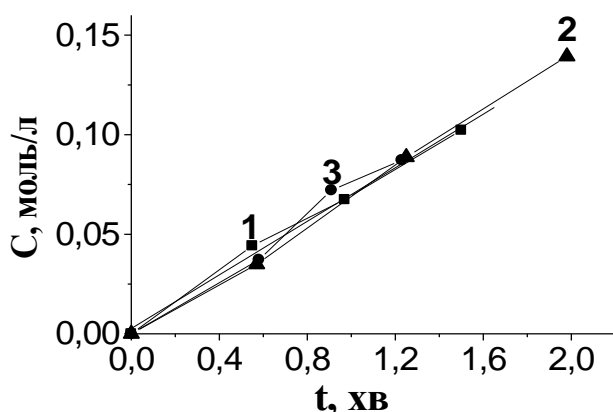


Рис. 5.14. Кінетичні криві нагромадження пероксиестерних груп при взаємодії ПМДА з ТБГП в ДМФА в присутності піридину за температури 20 °С та $C_0(\text{піридину})=0,22$ моль/л, $C_0(\text{ТБГП})=0,22$ моль/л за різних $C_0(\text{ПМДА})$: 1 – 0,34 моль/л; 2 – 0,30 моль/л; 3 – 0,12 моль/л.

Таким чином, процес взаємодії ПМДА з ТБГП протікає за більш складним механізмом, ніж типова реакція ацилювання спиртів циклічними ангідрідами і найкраще описується кінетичним рівнянням 3-го порядку.

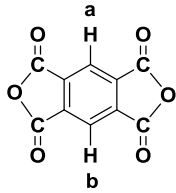
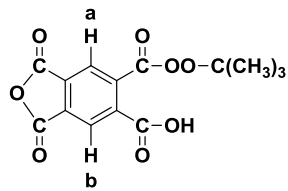
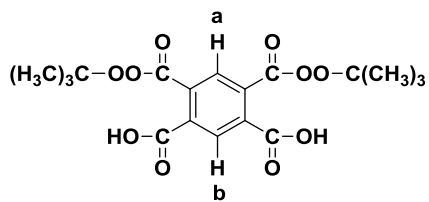
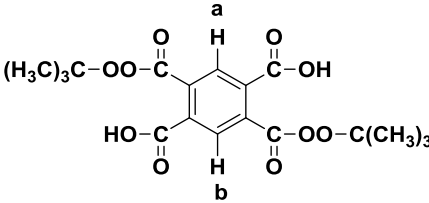
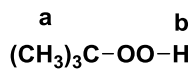
5.3.2. Побудова математичної моделі процесу взаємодії трет-бутилгідропероксиду з піромелітовим діангідрідом

Для побудови математичної моделі процесу взаємодії ПМДА з ТБГП (схема 5.6) необхідно контролювати зміну в часі концентрацій компонентів А, С та D. Робити це хімічними методами дуже важко, тому ми застосували метод ПМР спектроскопії. Всі вищенаведені компоненти реакційної маси (А, С і D) утворюють в ПМР спектрах сигнали ароматичних протонів, які лежать в області слабкого поля. Ці сигнали не накладаються один на одного і можуть служити для кількісного визначення кожного продукту в реакційній масі (табл. 5.9). Віднесення сигналів ароматичних протонів виконувалося на підставі літературних значень інкрементів

карбоксильних груп [206] та розрахованих нами раніше значень інкрементів карбо**трет**-бутилпероксидних груп [207].

Таблиця 5.9

Сигнали протонів в ПМР спектрах ПМДА і ТБГП та продуктах їх взаємодії

№	Протон	Зміщення, м.ч.	Опис
A		a=b=8,72	Синглет
C		a=8,36 b=8,38	Два синглети
D₁		a=7,87 b=8,13	Два синглети
D₂		a=b=8,04	Синглет
B		a=1,30 b=10,74	Два синглети

Трет-бутильна група в **ТБГП (B)** проявляється сигналом від дев'яти метильних протонів, які є магнітно еквівалентними і характеризуються хімічним зсувом 1,28-1,35 м.ч. Ацилювання **ТБГП** піромелітовим ангідридом суттєво не змінює положення сигналів цих протонів у **ПМР** спектрі і пероксиестерна група проявляється синглетом зі зміщенням від 1,32 до 1,38 м.ч. в залежності від природи арильного залишку. Тому ці сигнали не можна використовувати для аналізу реакційної маси. Ароматичні протони в **ПМДА** дають синглетний сигнал зі зсувом

8,72 м.ч. Протони в ангідридному пероксиестері (С) формують синглети при 8,36 та 8,38 м.ч. Дзеркально-симетричний *дипрет*-бутилпероксипіромелітат (**D**₁) ідентифікується за окремими сигналами ароматичних протонів зі зсувами 7,87 та 8,13 м.ч., а центрально-симетричний *дипрет*-бутилпероксипіромелітат (**D**₂) дає синглетний сигнал зі зсувом 8,04 м.ч.

Сигнали всіх ароматичних протонів добре розділяються на спектрі (рис. 5.15), тому співвідношення між інтегральними інтенсивностями сигналів протонів відповідних сполук може дати інформацію про склад реакційної суміші.

Розрахувати концентрацію кожної сполуки в реакційній суміші можна за формулою:

$$C_i = \frac{I_i}{\sum I_i} \cdot C_0(\text{ПМДА}), \text{ моль/л}$$

де: I_i – інтегральна інтенсивність сигналу протону відповідної сполуки;

$\sum I_i$ – сумарна інтегральна інтенсивність сигналів протонів ПМДА і його похідних;

$C_0(\text{ПМДА})$ – початкова концентрація ПМДА, моль/л.

Так через 67 хв після початку реакції склад реакційної маси такий: $C(\text{A})=0,091$ моль/л; $C(\text{C})=0,20$ моль/л; $C(\text{D}_1+\text{D}_2)=0,056$ моль/л.

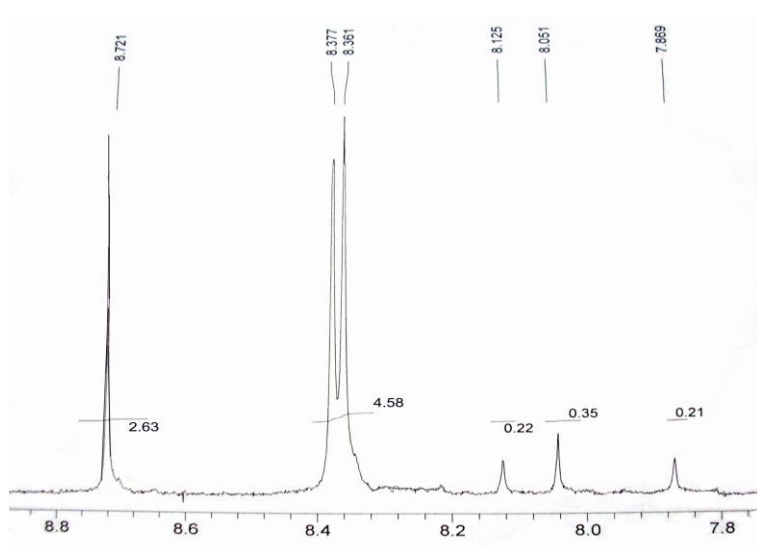


Рис. 5.15. Фрагмент ПМР спектру реакційної суміші при ацилюванні ТБГП піромелітовим діангідридом в дейтерованому диметилсульфоксиді за температури 30 °С через 30 хв після початку реакції. $C_0(\text{ПМДА})=0,35$ моль/л, $C_0(\text{ТБГП})=0,75$ моль/л.

Провести баланс між сумарною інтегральною інтенсивністю сигналів ароматичних і аліфатичних протонів в ПМР спектрах можна за наступною формулою:

$$I(C) \cdot 0.5n + I(D_1) \cdot n + I(D_2) \cdot n = I(R),$$

де: $I(C)$, $I(D_1)$, $I(D_2)$ – інтегральні інтенсивності ароматичних протонів відповідних сполук;

$I(R)$ – сумарна інтегральна інтенсивність протонів метильних груп в сполуках C , D_1 і D_2 ;

$n=9$ – кількість протонів пероксиестерної групи, яка припадає на один ароматичний протон.

Похибка співпадіння не перевищує 5% і становить для ПМР спектру (час реакції 30 хв) 1,2%, а для спектру (час реакції 202 хв) – 4,8%. Задовільне співпадіння є підтвердженням правильності інтерпретації ПМР спектрів.

Методика проведення ПМР спектроскопічних досліджень описана в розд. 2.14.3, а їх результати наведені в табл. 5.10.

Таблиця 5.10

Інтегральні інтенсивності сигналів ароматичних протонів у вихідному ПМДА і продуктах реакції та розраховані на їх основі концентрації сполук

Час реакції, хв	30		67		202		330	
	I	C , моль/л	I	C , моль/л	I	C , моль/л	I	C , моль/л
Сполука								
A	2,6 3	0,13	7,77	0,09	0,43	0,07	0,8	0,05
C	4,58	0,19	21,8 8	0,20	1,5	0,15	3,69	0,13
D₁	0,43	0,018	3,65	0,032	0,78	0,08	3,33	0,11
D₂	0,35	0,014	2,66	0,024	0,51	0,05	1,73	0,06

Вище описаний аналіз ПМР спектрів досліджуваної реакційної маси показав, що цей метод є досить ефективним для кількісного визначення продуктів взаємодії ПМДА з ТБГП (рис. 5.16).

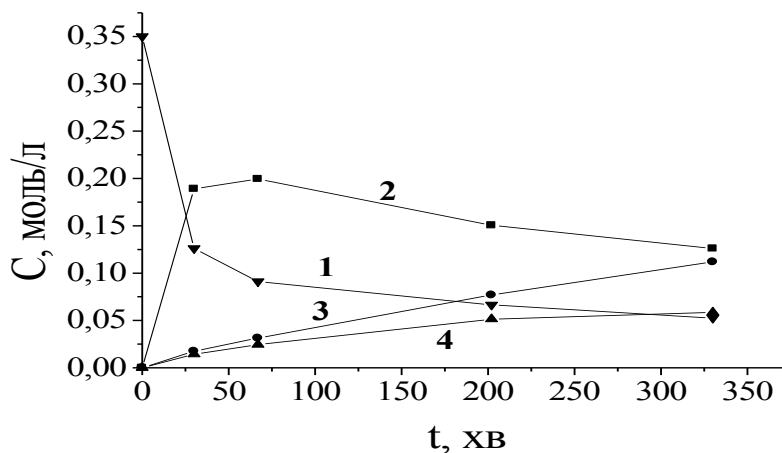


Рис. 5.16. Кінетичні криві процесу взаємодії ПМДА з ТБГП в дейтерованому диметилсульфоксиді за температури 30 °С і $C_0(\text{ПМДА})=0,35$ моль/л, $C_0(\text{ТБГП})=0,75$ моль/л: 1 – витрата ПМДА (А); 2 – нагромадження ангідриду моно*трет*-бутилпероксипіромелітату (С); 3 – нагромадження дип*трет*-бутилпероксипіромелітату (D₁); 4 – нагромадження дип*трет*-бутилпероксипіромелітату (D₂).

З рис. 5.16 видно, що на початковій стадії реакції спостерігається швидке накопичення продукту (С), який потім поступово витрачається на утворення дипероксиестерів (D₁) і (D₂). Максимальна концентрація продукту (С) може досягати 60% від вихідної концентрації ПМДА. Як бачимо, продукту (D₁), який характеризується дзеркальною симетрією, утворюється в 1,3-1,8 разів більше, ніж центрально-симетричного пероксиду (D₂). Це можна пояснити нерівномірністю розподілу електронної густини на двох карбонільних вуглецах в ангідридному циклі продукту (С), викликаною різними електронними ефектами, які спричиняють пероксиестерна та карбоксильна групи.

Одержані результати дають можливість побудувати математичну модель реакції ацилювання *трет*-бутилгідропероксиду піромелітовим діангідридом. Для запису диференціальних рівнянь кінетичної моделі введемо наступні позначення:

$[A]_0$, $[A]$ – початкова і поточна концентрації ПМДА, відповідно, моль/л;

$[B]_0$, $[B]$ – початкова і поточна концентрації ТБГП, відповідно, моль/л;

$[C]$ – поточна концентрація ангідриду моно*трет*-бутилпероксипіромелітату, моль/л;

$[D]$ – сумарна поточна концентрація ди*трет*-бутилпероксипіромелітатів, моль/л;

k_1 – константа швидкості утворення ангідридного *трет*-бутилпероксипіромелітату (C);

k_2 – константа швидкості утворення ди*трет*-бутилпероксипіромелітатів (D_1) і (D_2).

Отже, можна записати наступні диференціальні рівняння за компонентами реакції з врахуванням експериментально одержаних порядків за ними:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = -k_1[A]^2[B] \quad (5.1)$$

$$\frac{d[B]}{d\tau} = -k_1[A]^2[B] - k_2[A][C][B] \quad (5.2)$$

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_1[A]^2[B] - k_2[A][C][B] \quad (4.3)$$

$$\frac{d[D]}{d\tau} = k_2[A][C][B] \quad (5.4)$$

Якщо за координати реакції прийняти y – зміну концентрації ПМДА та x – зміну концентрації ТБГП, то можна записати поточні концентрації вихідних речовин наступним чином:

$$[A] = [A]_0 - y \quad (5.5)$$

$$[B] = [B]_0 - x \quad (5.6)$$

Рівняння матеріального балансу для продуктів реакції отримають вигляд:

$$[C] = 2y - x \quad (5.7)$$

$$[D] = x - y \quad (5.8)$$

Підставляючи вирази (5.5), (5.6) у рівняння (5.1) та (5.2) одержимо диференціальні рівняння виражені через координати реакції:

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1 ([A]_0 - y)^2 ([B]_0 - x) \quad (5.9)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 ([A]_0 - y)^2 ([B]_0 - x) - k_2 ([A]_0 - y)([B]_0 - x)(2y - x) \quad (5.10)$$

У системі, що досліджується (чотири речовини при двох реакціях), кількість ключових компонентів, швидкість зміни концентрації яких необхідно описувати диференціальним рівнянням, становить 1. Це означає, що для повного опису залежності концентрацій у часі, концентрація одного з реагентів чи продукту реакції описується рівнянням, що є розв'язком диференціального рівняння швидкості. Концентрації інших компонентів реакційної маси можуть бути описані рівняннями матеріального балансу. В даному випадку налагодити аналіз компоненту (С) в режимі побудови кінетичних кривих не вдалось. Тому виникла необхідність побудувати кінетичну модель, у якій ключовим компонентом вибирається речовина (В), хімічний аналіз якої легко налагодити. У відповідності з методикою (розд. 2.14.3) формально аналізувалась координата x . Зв'язок між координатами x і y можна знайти, як відношення рівняння (5.10) до (5.9). В результаті отримуємо диференціальне рівняння, що зв'язує координати x і y :

$$\frac{\partial}{\partial y} x(y) = \frac{k_1 [A]_0 - (k_1 - 2k_2) \cdot y - k_2 x(y)}{k_1 ([A]_0 - y)} \quad (5.11)$$

Розв'язок диференціального рівняння знаходимо з граничними умовами для початкового моменту часу $x=y=0$. Провівши ряд алгебраїчних перетворень, одержимо наступне рівняння:

$$x = \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left(\frac{k_1 - 2k_2}{k_1} \cdot y + [A]_0 - \left(\frac{[A]_0 - y}{[A]_0} \right)^{\frac{k_2}{k_1}} \cdot [A]_0 \right) \quad (5.12)$$

Для спрощення побудови моделі, пошук розв'язку проводиться в два етапи. Розв'язавши отримане рівняння відносно y і підставивши в рівняння (5.9), отримуємо диференціальне рівняння для ключової компоненти, яке дійсне для початкових стадій:

$$\frac{dx}{d\tau} = Z \cdot ([B]_0 - x)(2[A]_0 - x)^2, \quad (5.13)$$

де Z – параметр, що зв'язаний з константами k_1 та k_2

$$Z = \frac{k_1(k_1 - k_2)}{k_1 - 2k_2} \quad (5.14)$$

Для спрощення шукається розв'язок для випадку, коли початкові концентрації відповідають наступній умові: $[B]_0 \approx 2[A]_0$.

$$\frac{dx}{d\tau} = Z \cdot (2[A]_0 - x)^3 \quad (5.15)$$

Рівняння (5.15) є рівнянням з роздільними змінними і його розв'язок можна знайти через інтегральну форму:

$$\int_0^x \frac{dx}{(x - 2[A]_0)^3} = Z \cdot \int_0^\tau dt \quad (5.16)$$

Розв'язок рівняння (5.16) описує в неявному вигляді кінетичну криву на початкових стадіях реакції:

$$\frac{x(x - 4[A]_0)}{(x - 2[A]_0)^2} = -8 \cdot [A]_0^2 \cdot Z \cdot \tau \quad (5.17)$$

Графіки залежності $x(4A_0 - x)/(2A_0 - x)^2$ від часу, яка описується рівнянням (5.17) за різних температур наведено на рис. 5.17. З цих графіків можна визначити комплекс констант (Z).

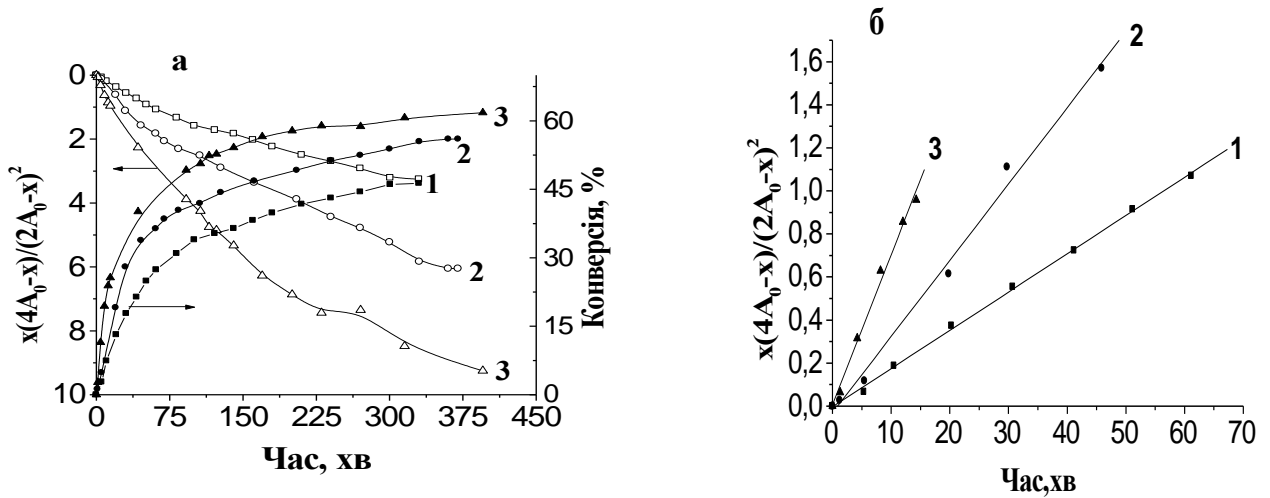


Рис. 5.17. Залежність $x(4A_0-x)/(2A_0-x)^2$ та конверсії від часу за різних температур: а) – впродовж тривалого часу; б) – на початковій стадії. 1 – 30 °С, 2 – 40 °С, 3 – 50 °С.

З рис. 5.17 (б) видно, що на початкових стадіях взаємодії ПМДА з ТБГП залежність $x(4A_0-x)/(2A_0-x)^2$ від часу має лінійний характер і цей характер зберігається до конверсії ТБГП за температури 30 °С – до 27% , за 40 °С – до 34% , за 50 °С – до 26% (див. рис. 5.17 (а)). Тангенс кута нахилу (G) цих прямих зв'язаний з комплексом констант (Z) рівнянням $Z = G/(8 \cdot [A_0]^2)$. Підставивши Z в (5.14) і розв'язавши його відносно k_2 одержимо:

$$k_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{k_1(8k_1[A]_0^2 - G)}{4k_1[A]_0^2 - G} \quad (5.18)$$

Підставивши в рівняння (5.18) початкову концентрацію $[A]_0=0,33$ моль/л та значення G для трьох температур, а саме $G = 0,0178; 0,0354; 0,0698$ (відповідно для 30 °С, 40 °С та 50 °С), визначаємо діапазон значень константи швидкості першої стадії (k_1), для якого створена модель має зміст. Для температури 30 °С це $(0 \div 0,0003; 0,0006 \div \infty)$; для 40 °С – $(0 \div 0,0006; 0,0013 \div \infty)$; для 50 °С – $(0 \div 0,0012; 0,0033 \div \infty)$.

Підставляючи в рівняння (5.18) значення k_1 з визначеного діапазону можна розрахувати відповідні їм значення k_2 (рис. 5.18).

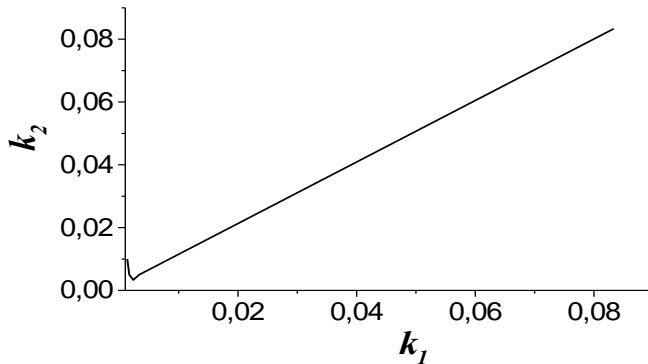


Рис. 5.18. Залежність k_2 від k_1 для процесу взаємодії ПМДА з ТБГП за температури 40 °С.

Можна побачити (рис. 5.18), що в доволі значних діапазонах значень k_1 співвідношення між k_1 та k_2 є прямопропорційним. Крім того, з наведених даних видно, що справджується приблизна рівність

$$k_2 \approx 1/2 k_1 \quad (5.19)$$

Це дозволяє ввести наступне позначення:

$$k_2 = V \cdot k_1. \quad (5.20)$$

Підставивши (5.20) у рівняння (5.12) отримуємо залежність між координатами реакції, яка поширюється на всі значення конверсії:

$$x = \frac{-[A]_0 + [A]_0^{(-V+1)}([A]_0 - y)^V}{V - 1} \quad (5.21)$$

Отриманий у такому вигляді вираз залежності дозволяє побудувати основне кінетичне рівняння математичної моделі процесу. Підставивши вираз (5.21) та (5.15) в рівняння (5.9) і врахувавши, що $2 \cdot [A]_0 \cdot V - [A]_0 \approx 0$ (рівняння 5.19) отримуємо наступне рівняння:

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{k_1([A]_0 - y)^{(V+2)}[A]_0^{(-V+1)}}{V - 1} \quad (5.22)$$

Рівняння (5.22) є рівнянням із змінними, що розділяються, а його розв'язок має такий вигляд:

$$V + 1 = \frac{[A]_0 \left(\frac{[A]_0 - y}{[A]_0} \right)^{-V} + y - [A]_0}{\tau [A]_0^2 ([A]_0 - y)} \quad (5.23)$$

Враховуючи те, що розв'язок необхідно шукати відносно координати x , яка аналізується, рішення рівняння (5.21) відносно y набуває вигляду:

$$y = -\left([A]_0 + xV - x\right)[A]_0^{(v-1)} \left(\frac{1}{V}\right) + [A]_0 \quad (5.24)$$

Підставивши рівняння (5.24) в (5.23) і розв'язавши відносно k_1 одержуємо кінцеве рівняння:

$$k_1 = -\frac{1}{\tau} \cdot \frac{V-1}{V+1} \cdot \left(\frac{1}{([A]_0 + (V-1) \cdot x)^{\left(\frac{1}{V}+1\right)} \cdot [A]_0^{\left(\frac{1}{V}\right)} - [A]_0^2 \right) \quad (5.25)$$

де: τ – час;

k_1 – константа швидкості утворення ангїдриду моно*трет*-бутилпероксипіромелїтату (С);

V – відношення констант ($V = k_2 / k_1$);

x – біжуча концентрація пероксиестерних груп, моль/л.

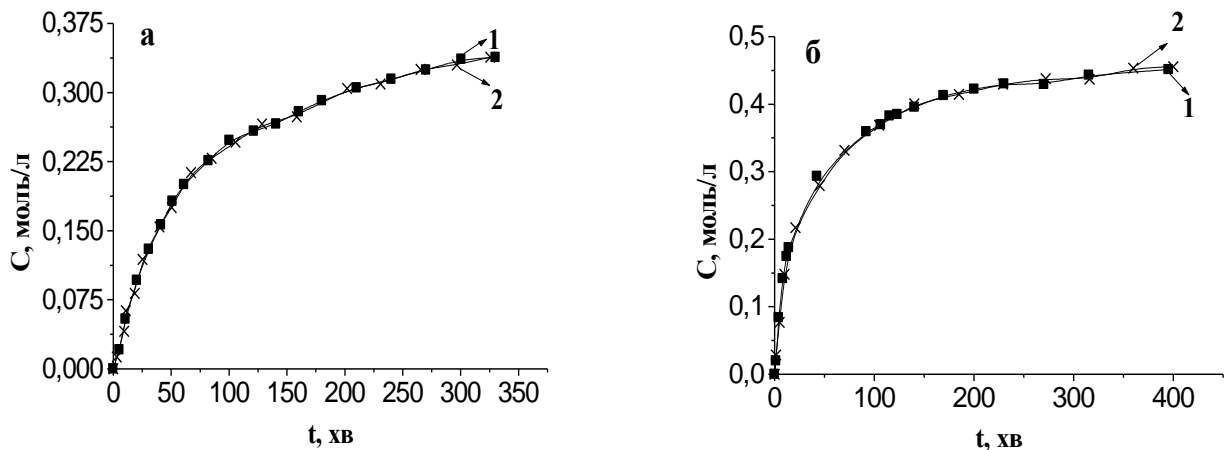


Рис. 5.19. Кінетичні криві нагромадження пероксиестерних груп (x) при взаємодії ПМДА з ТБГП за температури 30 °С (а) та 50 °С (б): 1 – експериментальна кінетична крива; 2 – крива побудована через константи.

Рівняння (5.25) дозволяє визначити на основі експериментальних даних (рис. 5.8) значення констант k_1 і k_2 шляхом оптимізації їх за нелінійним методом найменших квадратів. Оптимізовані значення констант для трьох температур

наведені в табл. 5.11. Даний алгоритм був реалізований у межах програмного пакету Origin. Візуально оцінити результат оптимізації процесу взаємодії ПМДА з ТБГП можна, порівнявши криві 1, одержані експериментально та криві 2, побудовані через константи - на рис. 5.19 (а) та 5.19 (б).

Таблиця 5.11

Кінетичні параметри процесу взаємодії ПМДА з ТБГП

t, °C	V	k_1	A_1	$E_{\text{акт.1}}$, кДж/моль	k_2	A_2	$E_{\text{акт.2}}$, кДж/моль
30	0,45	0,0025	8444,7	37,8	0,0011	18713,5	41,8
40	0,47	0,0041			0,002		
50	0,49	0,0063			0,0031		

Для визначення ефективних енергій активацій ($E_{\text{акт.}}$) першої та другої стадій процесу взаємодії ПМДА з ТБГП будували графіки $k=f(T)$ в арреніусівських координатах (рис. 5.20).

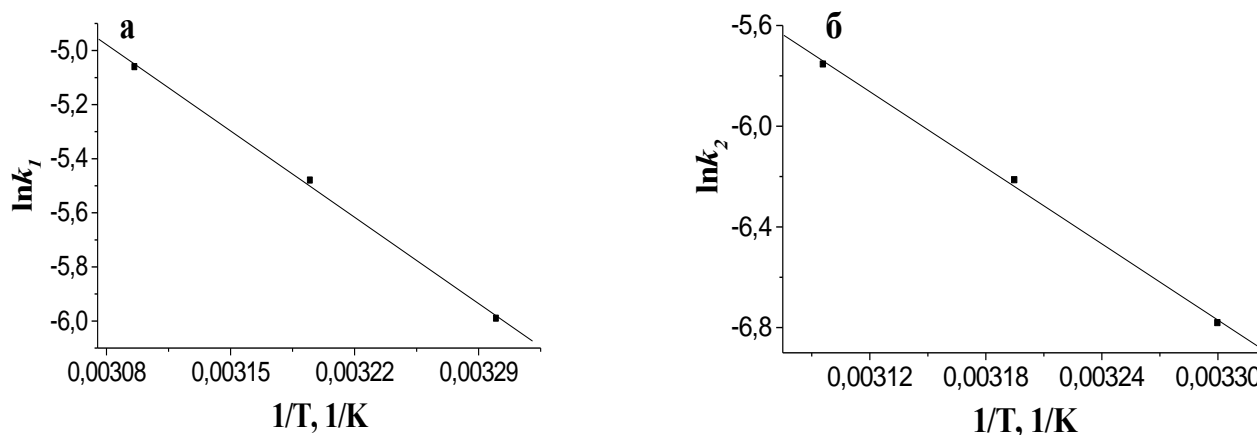


Рис. 5.20. Залежність $\ln k$ від $1/T$ для першої (а) і другої (б) стадій реакції взаємодії ПМДА з ТБГП.

Визначені з рівняння Арреніуса значення ефективної енергії активації для першої та другої стадій процесу наведені в табл. 5.11. Видно, що друга стадія процесу вимагає більшої енергії активації ніж перша, а значить для максимального виходу ангідридного пероксиестеру необхідно вести процес у зоні кінетичного контролю, тобто за якомога нижчої температури.

Для апробації моделі порівнювали криві, які побудовані на основі математичної моделі, з експериментальними кривими, що будувались за даними ПМР спектроскопії (рис. 5.21).

Задовільне співпадіння побудованих через константи кривих з експериментальними кінетичними кривими дозволяє вважати модель адекватною за температури 30 °С при $C_0(\text{ПМДА})=0,35$ моль/л та $C_0(\text{ТБГП})=0,75$ моль/л.

Одержані розрахунки дозволяють провести оцінку оптимальних умов одержання ангїдриду моно*трет*-бутилпероксипіромелітату.

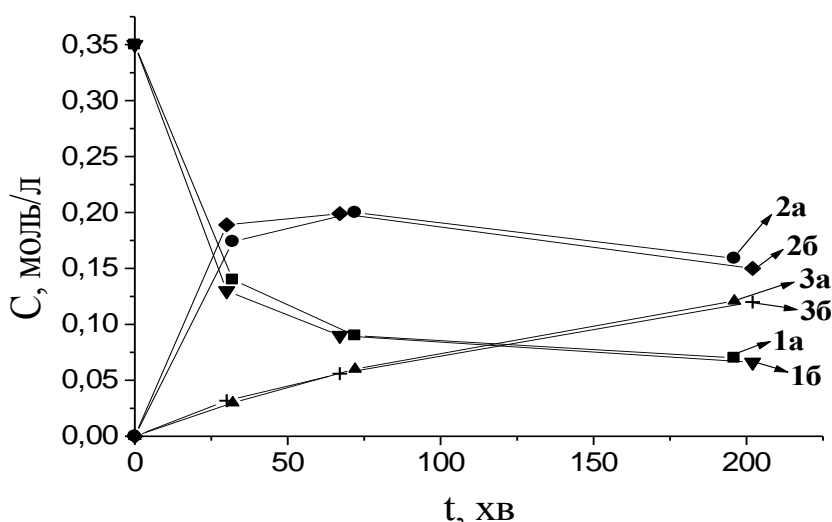


Рис. 5.21. Кінетичні криві процесу взаємодії ПМДА з ТБГП по моделі (а) та по даних ПМР спектроскопії (б) за температури 30 °С при $C_0(\text{ПМДА})=0,35$ моль/л та $C_0(\text{ТБГП})=0,75$ моль/л: 1 – витрата ПМДА; 2 – нагромадження ангїдриду моно*трет*-бутилпероксипіромелітату (С); 3 – нагромадження ди*трет*-бутилпероксипіромелітату ($D_1 + D_2$).

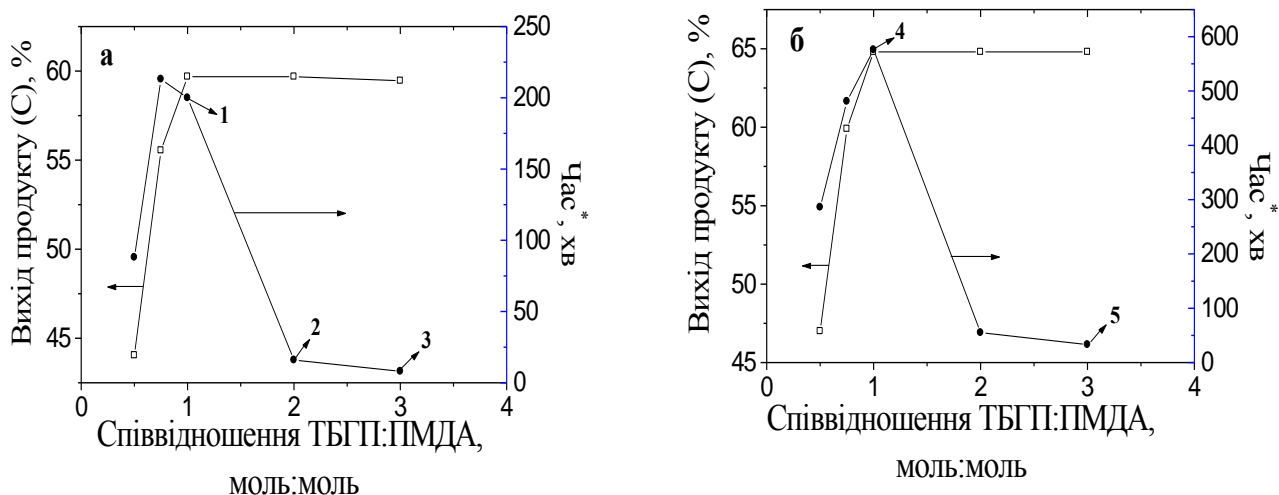
Зі схеми 5.6 видно, що в реакційній масі присутні 4 ароматичні сполуки: цільовий ангїдридний пероксиестер (С), вихідний ПМДА (А) та суміш пероксиестерів (D_1) і (D_2). З них конкурентом пероксиестеру (С) є тільки вихідний ПМДА (А). Пероксиестери (D_1) і (D_2) характеризуються низькою ацилюючою здатністю і тому можуть вступати в реакції ацилювання тільки за жорстких умов і

лише в присутності спеціальних каталізаторів. Тому доцільно вести синтез (С) до тих пір, доки його вміст в реакційній масі стане достатньо високим, а залишковий вміст (А) – незначним. Це дозволить використовувати продукт (С) в процесах модифікації не виділяючи його з реакційної суміші.

Аналіз кривих (рис. 5.21) показує, що при максимальному накопиченні продукту (С) склад реакційної маси буде наступним: вміст (С) – біля 60%, вміст (А) – біля 20%.

Розроблена модель дозволяє провести оптимізацію умов синтезу для досягнення максимального вмісту в реакційній масі продукту (С).

За допомогою програмного пакету Maple V R7 проведені систематичні розрахунки кінетичних кривих за різних умов. Результати такої оптимізації за двох температур наведені на рис. 5.22.



* - час, за який досягається максимальний вихід продукту (С) при різному співвідношенні ТБГП:ПМДА.

Рис. 5.22. Вплив співвідношення ТБГП:ПМДА на вихід продукту (С) та час, за який досягається його максимальна концентрація: а) за температури 30 °С, б) за температури 10 °С.

Як видно з рис. 5.22, на вихід цільового продукту (С) найбільш вагомий вплив спричиняють співвідношення вихідних реагентів (ТБГП:ПМДА), яке змінювали від

0,5 до 3, та температура реакції (від 30 °С до 10 °С). При співвідношенні **ТБГП:ПМДА** рівним 0,75 вихід продукту (С) не перевищує 56%.

На кривих (рис. 5.22) можна виділити декілька оптимальних точок. Склад реакційної суміші в цих точках становить:

точка 1 – А=21,1%; С =59,7%; D = 19,2%;

точка 2 – А=21,0%; С =59,7%; D = 19,3%;

точка 3 – А=22,6%; С =59,4%; D = 18,0%;

точка 4 – А=18,1%; С =64,8; D = 17,1%;

точка 5 – А=17,0%; С =64,8%; D = 18,2%.

Аналіз одержаних даних показує, що максимальний вихід продукту (С) досягається при еквімолярному співвідношенні **ТБГП** та **ПМДА**, причому подальше збільшення цього співвідношення на користь **ТБГП** не веде до зростання виходу, але зменшує час досягнення максимального виходу. Так, при співвідношенні **ТБГП:ПМДА**=3:1 за температури 30 °С час досягнення максимального виходу продукту (С) становить 8 хв, тоді як при 1:1 - 200 хв. Зниження температури з 30 °С до 10 °С при еквімолярному співвідношенні **ТБГП** та **ПМДА** веде до незначного зростання максимального виходу продукту (С) з 59,7% до 64,8%, але час досягнення такого виходу зростає від 200 хв до 576 хв.

Таблиця 5.12

**Характеристики олігопероксидів ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП,
одержаних за схемою 5.5**

ПЕГ	n	Вихід, %	Зовнішній вигляд	К.Ч., мг КОН/г	О _{акт.} , %
				знайдено/обчислено	
ПЕГ100	2	76	Безбарвна смола	315/310,8	4,0/4,4
ПЕГ400	9		Безбарвна смола	202/217,9	2,9/3,1

Таким чином, оптимальними умовами для одержання ангідридного пероксиестеру (С) є температура 30 °С, еквімолярне співвідношення **ТБГП** і **ПМДА** та час реакції 200 хв. За цих умов вихід цільового продукту буде досягати 60%.

Слід зауважити, що для реалізації багатьох синтетичних схем за участю ангідридного пероксиестеру (С) не обов'язково виділяти його з реакційної маси. Методика може бути побудована таким чином, що після досягнення рівноважної концентрації (С) в реакційну масу вводиться реагент, здатний взаємодіяти з ним, що сприятиме зсуву рівноваги в бік утворення (С). Прикладом такої схеми є синтетична схема 5.5. одержання олігопероксидів **ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП**. Методика одержання олігопероксидів за схемою 5.5. наведена в розд. 2.5.22, а характеристики одержаних олігопероксидів – в табл. 5.12.

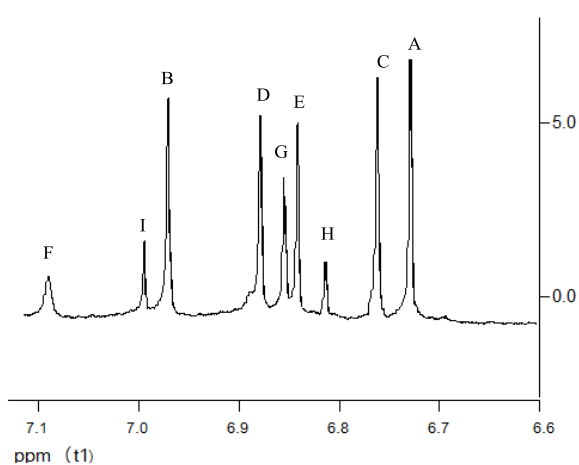


Рис. 5. 23. Сигнали ароматичних протонів олігопероксиду **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**, одержаного за схемою 5.5.

Порівняння даних, наведених в табл. 5.1. та 5.12, свідчать про те, що основні характеристики олігопероксидів **ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП**, одержаних за схемами 5.1. та 5.5, практично не відрізняються. Подібними виглядають їх ІЧ та ПМР спектри. Однак при більш детальному розгляді сигналів ароматичних протонів у ПМР спектрах можна помітити деякі відмінності.

Таблиця 5.13

Значення хімічних зсувів та інтенсивностей сигналів протонів у олігопероксиді **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП, одержаному за схемою 5.5**

Протон	Хім.зсув, м.ч.	Інтенсивність	Протон	Хім.зсув, м.ч.	Інтенсивність
A	6,72	0,80	D	6,88	0,60
C	6,77	0,57	B	6,97	0,87
H	6,81	0,11	I	6,99	0,12
E	6,84	0,18	F	7,09	0,18
G	6,86	0,14			$\Sigma = 3,54$

На рис. 5.23 наведено фрагмент ПМР спектру “gemini” олігопероксида **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**, одержаного за схемою 5.5, а в табл. 5.13 подано віднесення сигналів ароматичних протонів та їх інтегральні інтенсивності. Розрахований на підставі значень інтенсивностей сигналів ароматичних протонів вихід продуктів (рис. 5.4, 5.5), одержаних за схемою 5.5, наведено в табл. 5.14.

Порівняння значень виходу продуктів реакції, представлених на рис. 5.4 та рис. 5.5, з даними табл. 5.14 показує, що при реалізації схеми 5.5 вихід цільових продуктів (№№ 1-3 в табл. 5.14) зростає з 60 до 77%. Одночасно зменшується вміст продуктів часткового гідролізу (№№ 4,5 в табл. 5.14) з 23 до 17% та продуктів взаємодії ПМДА з надлишком ПЕГ (№№ 6,7 в табл. 5.14) з 17 до 5%. З огляду на це синтез “gemini” олігопероксидів **ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП** за схемою 5.5 виглядає більш привабливим, ніж за схемою 5.1, незважаючи на значно більшу тривалість процесу.

Таблиця 5.14

**Вихід продуктів (рис. 5.4, 5.5) у процесі взаємодії ПМДА, ПЕГ та ТБГП
за схемою 5.5**

№	Продукт	Вихід, %
1	<i>Мета-ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-мета</i> (рис 5.4)	36
2	<i>Мета-ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-пара</i> (рис 5.4)	16
3	<i>Пара-ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-пара</i> (рис 5.4)	25
4	ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-мета (рис 5.5)	10
5	ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-пара (рис 5.5)	7
6	<i>Пара-ПЕГ400-ПМК-ПЕГ400</i> (рис 5.5)	2
7	<i>Мета-ПЕГ400-ПМК-ПЕГ400</i> (рис 5.5)	3

Порівняння ізомерного складу одержаних продуктів свідчить про те, що за низьких температур (40-50 °С), утворений на першій стадії моноангідрид, реагує переважно за участю положення 5, що веде до утворення продуктів 1-3-заміщення (*Мета-ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-мета*, **ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-мета**, *Мета-ПЕГ400-ПМК-ПЕГ400*), а за високої температури (120-130 °С) другий

замісник входить, в основному, у положення 4 з утворенням продуктів 1-4 заміщення (*Пара*-ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-*пара*, ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП-*пара*, *Пара*-ПЕГ400-ПМК-ПЕГ400) (схема. 5.10)

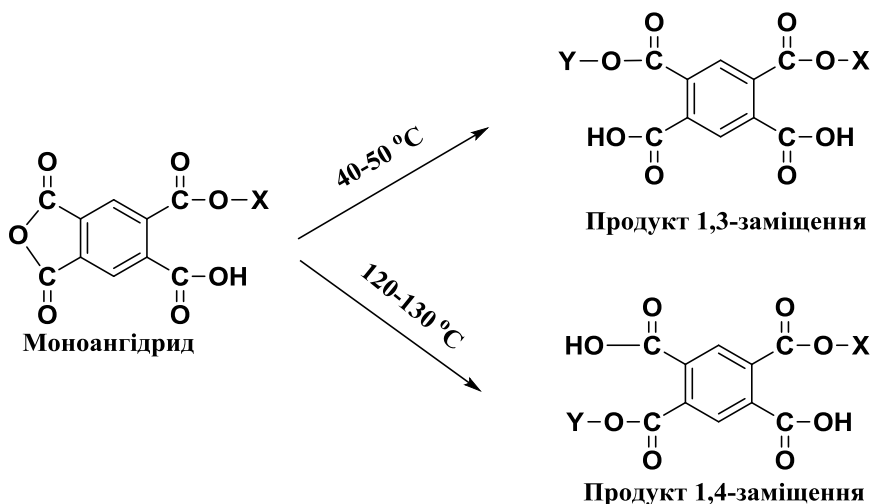
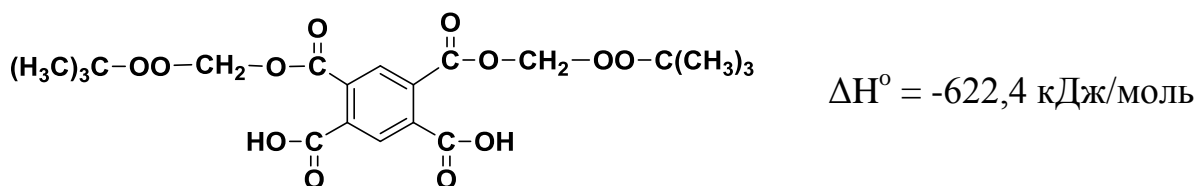
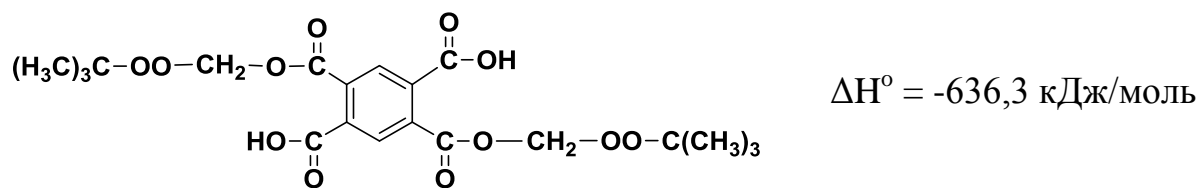


Схема 5.10. Вплив температури на будову дизаміщених піромелітатів.

Це наводить на думку, що за невисоких температур реалізується кінетичний контроль за перебігом реакції ацилювання, а за вищих температур відбувається термодинамічний контроль. Ці висновки підтверджуються розрахунком ентальпії утворення продуктів взаємодії ПМДА з *трет*-бутилгідропероксидом та *трет*-бутилпероксиметанолом. Розрахунки проводили за допомогою пакету програм “HyperChem”. Так, розрахована ентальпія 1,3-ди*трет*-бутилпероксипіромеллітату становить -530,2 кДж/моль, що на 12,7 кДж/моль більше за ентальпію 1,4-ди*трет*-бутилпероксипіромеллітату, яка дорівнює -542,9 кДж/моль. Ще більша різниця в розрахованих ентальпіях дієстерів піромелітової кислоти та *трет*-бутилпероксиметанолу.

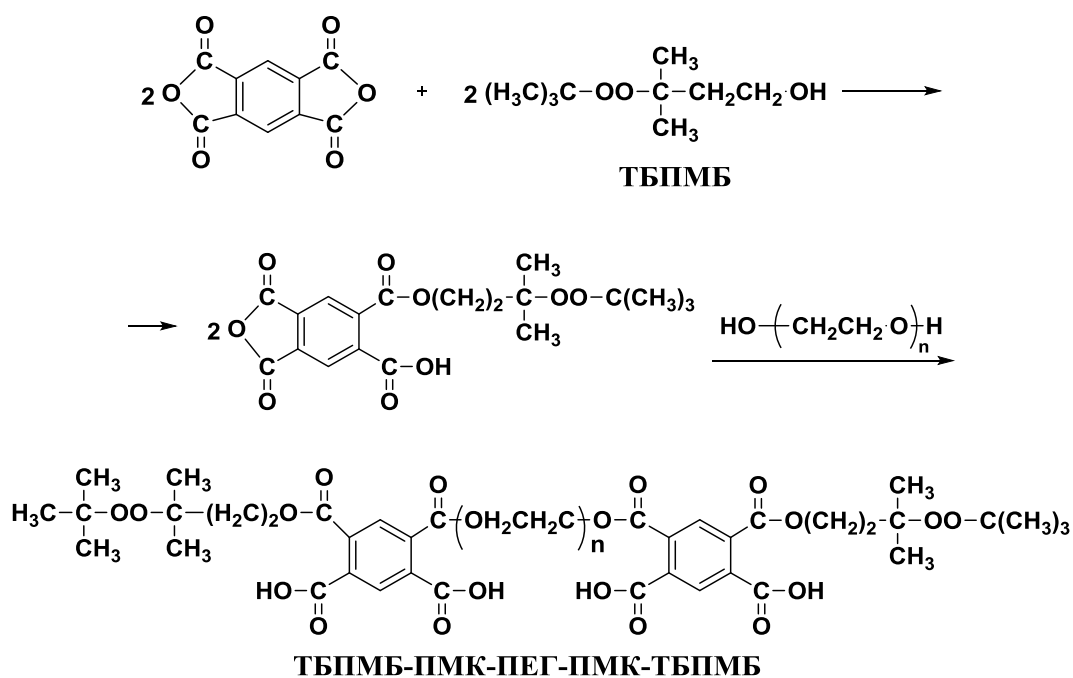




Різниця ентальпій цих продуктів дорівнює 14,2 кДж/моль.

Встановлення цих закономірностей дає можливість регулювати ізомерний склад продуктів взаємодії ПМДА з ТБГП, спиртами, гліколями тощо.

5.4. Синтез “gemini” олігомерів з дитретинними діалкілпероксидними групами (ТБПМБ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМБ)



де: n=6; 35.

Схема 5.11. Схема синтезу “gemini” олігомерів з дитретинними діалкілпероксидними групами (ТБПМБ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМБ).

“Gemini” олігомери з дитретинними діалкілпероксидними та карбоксильними групами одержували на основі гідроксипероксиду (ТБПМБ) [220], що містить в

молекулі дитретинну діалкілпероксидну та гідроксильну групи, за схемою 5.11. **ТБПМБ** має гідроксильну групу і також здатний взаємодіяти з **ПМДА**, утворюючи пероксид з ангідридною функційною групою, який далі вступає в поліконденсацію з відповідним **ПЕГ**ами. Зважаючи на відносно високу термостійкість діалкілпероксидних груп, обидві стадії процесу можна вести за температури 70 °С, що сприяє збільшенню швидкості реакції, порівняно з **ТБГП** або **ТБПМ**. Як розчинник доцільно використовувати безводний діоксан (розд.2.5.23).

Дані функційного аналізу синтезованих продуктів наведені в табл. 5.15.

Таблиця 5.15

Характеристики олігопероксидів **ТБПМБ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМБ**

ПЕГ	n	Зовнішній вигляд	Вихід, %	М.м.	К.Ч., мг КОН/г	О _{акт.} , %
				знайдено/обчислено		
ПЕГ300	6	Біла смола	78	915/1070	269/209,7	2,8/3,0
ПЕГ1500	35	Жовта смола	69	1992/2346	120/95,6	1,3/1,4

Для підтвердження структури олігопероксидів були записані їх ІЧ спектри. Спектр, зображений на рис. 4.24, характерний для всіх олігопероксидів **ТБПМБ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМБ**.

У спектрі олігопероксиду спостерігаються інтенсивні смуги карбонільного поглинання в естерній і карбоксильній групах при 1725 та 1700 см^{-1} , відповідно. Зв'язки С–О–С в естерних фрагментах та оксиетиленових групах фрагментів **ПЕГ** дають широкі інтенсивні смуги поглинання при 1100 і 1250 см^{-1} . Характеристичний дублет смуг при 1380 та 1362 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням групи $\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Пероксидний О–О зв'язок проявляється у вигляді сигналу малої інтенсивності при 875 см^{-1} . Наявність цього зв'язку також підтверджується смугою поглинання *трет*-бутоксигрупи $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ при 925 см^{-1} . Гідроксили в карбоксильних групах проявляються у вигляді слабкої широкої групи смуг при 2500÷3550 см^{-1} . Ароматичне кільце у фрагменті **ПМК** проявляється у вигляді смуг поглинання при 1620, 1500, 1425 см^{-1} .

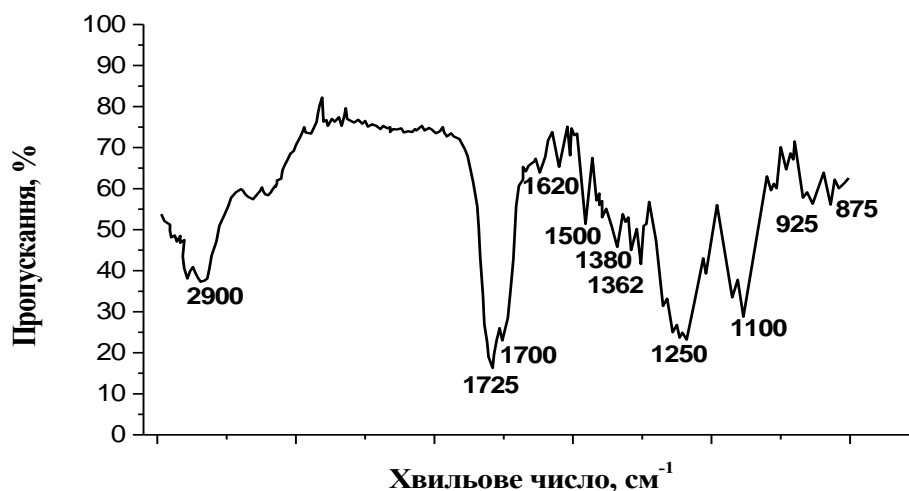


Рис. 4. 22. ІЧ спектр олігопероксиду **ТБПМБ-ПМК-ПЕГ300-ПМК-ТБПМБ**.

Одержані олігопероксида майже нерозчинні у воді, але добре розчиняються в полярних органічних розчинниках. Вони стабільні до 150÷160 °С, причому їх інтенсивний розпад починається лише за температури 175 °С [221].

Таким чином, розроблені методи одержання нових поверхнево-активних олігопероксидів типу “gemini” з пероксидними групами різної природи і карбоксильними групами на основі ПМДА, ПЕГів та здатних до ацилювання пероксидів. Гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ) одержаних олігопероксидів можна регулювати довжиною оксиетиленового ланцюга в молекулі вихідного ПЕГ, співвідношенням ПМДА та ПЕГ, а температуру, за якої відбуватиметься генерування вільних радикалів, – природою пероксидного фрагменту. Вони значно краще розчиняються у воді, ніж олігопероксида з бічними функційними пероксидними групами (розділ 4), причому їх розчинність у значній мірі залежить від рН. Це робить їх привабливими для використання у різноманітних гетерогенних системах на водній основі.

РОЗДІЛ 6.

ВЛАСТИВОСТІ АМФІФІЛЬНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПІРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ

6.1. Колоїдно-хімічні властивості синтезованих олігомерних діестерів піромелітової кислоти

Синтезовані олігомерні діестери піромелітової кислоти є амфіфільними речовинами і розчиняються як у полярних розчинниках, зокрема, у водному середовищі, так і у малополярних органічних розчинниках – бензені, діоксані, тетрагідрофурані, хлороформі, тетрахлорометані. Як зазначалось вище, їх амфіфільність зумовлена присутністю у молекулі одного або двох ліпофільних блоків – залишків аліфатичного первинного спирту C_nH_{2n+1} або холестерилу і одного або двох гідрофільних фрагментів – ланцюгів МПЕГ. Що стосується фрагменту піромелітової кислоти, то його слід розглядати як ліпофільний фрагмент, а гідрофільність карбоксильних груп в значній мірі залежить від рН середовища. При розчиненні ДЕПК у воді або в органічному розчиннику відбувається сольватація кожного з цих фрагментів спорідненими за природою розчинниками. Разом з тим, присутність ліпофільного і гідрофільного фрагментів зумовлює їх поверхневу активність: здатність адсорбуватись на міжфазній поверхні і знижувати міжфазний натяг та формувати, в залежності від середовища, прямі або зворотні міцели та міцелярні агрегати.

В табл. 3.1 наведені молярні маси та розраховані значення гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) ДЕПК.

Значення ГЛБ одержаних ДЕПК можна регулювати в межах від 6,1 до 14,2 на стадії синтезу шляхом зміни природи гідрофільних і ліпофільних фрагментів, що важливо для солюбілізації у воді ліпофільних речовин.

Присутність двох карбоксильних групи у молекулах більшості ДЕПК передбачає їх іонізацію у лужних водних середовищах, що зумовлює гідрофілізацію

ароматичного фрагмента піромелітової кислоти. Разом з тим, зниження ступеня іонізації $C(O)OH$ груп у кислому середовищі збільшує ліпофільність залишку піромелітової кислоти. Таким чином, поверхнева активність, ГЛБ та здатність **ДЕПК** утворювати міцели та міцелярні агрегати у водному середовищі априорі залежить від рН.

Здатність утворювати прямі та зворотні міцели дозволяє солюбілізувати у водних середовищах водонерозчинні ліпофільні речовини і водорозчинні - у неполярних органічних розчинниках. Вивчення солюбілізації ліпофільних речовин у водних середовищах синтезованими **ДЕПК** нерозривно пов'язане з визначенням їх критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). Очевидно також, що ККМ буде залежати від хімічної будови **ДЕПК** та природи середовища.

Поверхневий натяг на межі поділу водний розчин **ДЕПК** – повітря вимірювали методом відриву кільця на приладі Дю-Нуї (розділ 2.11.1). Будували ізотерми поверхневого натягу та за точкою перегину на них визначали ККМ. Досліджувані **ДЕПК** понижують поверхневий натяг (σ) на межі поділу фаз вода-повітря на 19-35 мН/м. Отримані ізотерми поверхневого натягу мають характерний для ПАР вигляд з чітко визначеною ділянкою зниження σ антибатно концентрації (концентрація менше ККМ) і ділянку практично постійного значення σ , незалежного від концентрації **ДЕПК**. Значення ККМ, одержані з ізотерм відповідають концентрації **ДЕПК** при якій закінчується адсорбування молекул **ДЕПК** на межі поділу водний розчин **ДЕПК** – повітря і формування насиченого адсорбційного шару (рис. 6.1).

За емпіричним рівнянням Шишковського, яке при відносно великих концентраціях ПАР описує залежність σ від її концентрації, були розраховані гранична адсорбція **ДЕПК** (Γ_{∞} , моль/м²) і площа, яку займає одна молекула у поверхневому шарі при максимальному його заповненні (S_0 , нм²) [69]. Очевидно, що ККМ, Γ_{∞} та S_0 залежать від довжини та природи ліпофільного та гідрофільного фрагментів і ступеня іонізації карбоксильних груп, який в свою чергу залежить від

значення рН середовища [155]. Зокрема, відомо, що зниження ступеня іонізації до мінімальних величин знижує ККМ полімерних ПАР майже на 2 порядки [69].

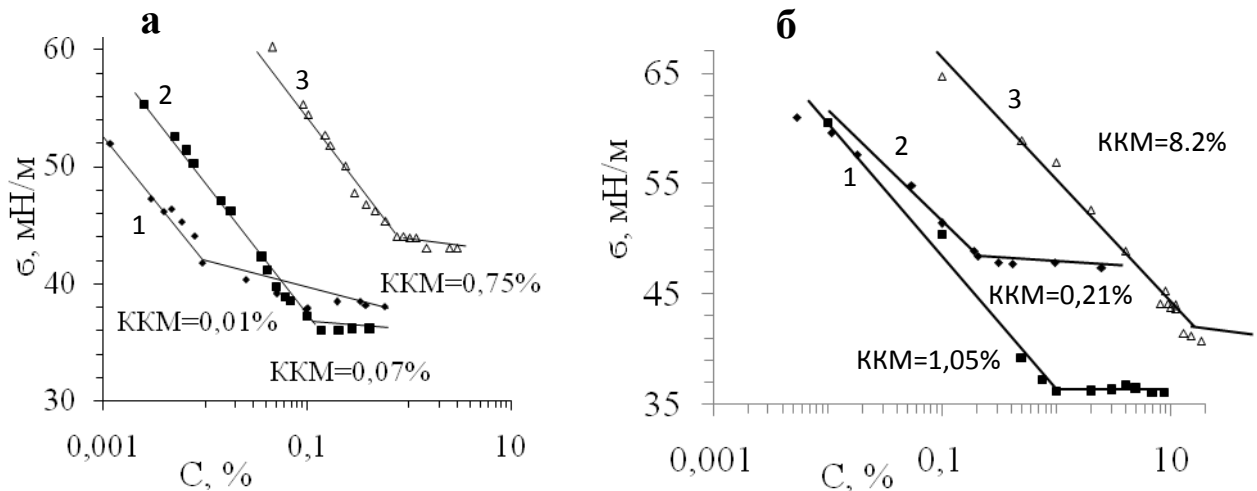


Рис. 6.1. Ізотерми поверхового натягу ДЕПК у воді: **а** – 1) Цет-ПМК-МПЕГ550 (рН 3,5); 2) Окт-ПМК-МПЕГ550 (рН 2,8); 3) Бут-ПМК-МПЕГ550 (рН 2,2), значення рН наведені для 1% розчинів; **б** – ізотерми, одержані за рН 6,5.

У цих випадках ККМ, які визначають за залежністю міжфазної енергії від концентрації і вважаються такими, що відповідають насиченню адсорбційного шару, зумовлені зміною конформаційного стану макромолекул з утворенням колоїдних структур, які й адсорбуються на межі поділу фаз [69].

Визначено, що величини ККМ, одержані з ізотерм поверхового натягу ДЕПК, корелюють з величиною ГЛБ та довжиною ліпофільного і гідрофільного фрагментів олігомерної молекули ДЕПК. Слід відмітити, що присутність двох С(О)ОН груп зумовило необхідність вивчення впливу рН середовища на колоїдно-хімічні характеристики ДЕПК [222], а також необхідність порівняння колоїдно-хімічних характеристик різних ДЕПК (σ , Γ_{∞} , S_0 , ККМ) при однаковому значенні рН. Встановлено, що при збільшенні довжини ліпофільного алкільного замісника (за однакової довжини гідрофільного ланцюга (МПЕГ550), при однаковому рН значення ККМ зменшується, S_0 незначно зростає, а Γ_{∞} , відповідно, зменшується

(рис.6.1, табл. 6.1). ГЛБ, визначене за адитивністю групових чисел (Девіс) [69] зменшується із збільшенням довжини алкілу при інших однакових чинниках. Логічним є те, що зменшення довжини алкільного замісника сприяє кращій розчинності ДЕПК.

Таблиця 6.1

Вплив довжин ліпофільного та гідрофільного фрагментів на ККМ, Γ_{∞} , S_0 та ГЛБ* синтезованих ДЕПК

№ зр.	Ліпофільний фрагмент ДЕПК	Гідрофільний фрагмент ДЕПК	рН	ККМ		$\Gamma_{\infty} \times 10^6$ моль/м ²	S_0 , нм ²	ГЛБ за Девісом
				ммоль/л	% мас.			
1	-C ₄ H ₉	МПЕГ550	2,2	8,90	0,75	2,43	0,68	14,7*
2	-C ₈ H ₁₇	МПЕГ550	2,8	0,78	0,07	2,18	0,76	13,1*
3	-C ₁₆ H ₃₃	МПЕГ550	3,5	0,10	0,01	2,08	0,80	7,4*
4	-C ₈ H ₁₇	МПЕГ350	6,5	13,60	0,95	3,11	0,53	11,4
5	-C ₄ H ₉	МПЕГ550	6,5	97,36	8,2	2,24	0,74	14,9
6	-C ₈ H ₁₇	МПЕГ550	6,5	11,69	1,05	2,56	0,65	13,0
7	-C ₁₆ H ₃₃	МПЕГ550	6,5	2,02	0,21	1,43	1,16	9,2
8	-Хол	МПЕГ550	6,5	1,7	0,2	2,01	0,83	10,6
9	-C ₈ H ₁₇	МПЕГ750	6,5	11,11	1,22	2,50	0,67	14,4
10	-C ₁₆ H ₃₃	МПЕГ750	6,5	2,03	0,25	1,32	1,26	10,6

*ГЛБ розраховано для випадку неіонізованих карбоксильних груп;

** ККМ визначено з ізотерми поверхневого натягу, побудованої методом відриву кільця.

Цікавим є порівняння колоїдно-хімічних властивостей ДЕПК, що містить ліпофільні замісники **Хол** та **Алк**. З таблиці 6.1 та рис. 6.2 видно, що **ККМ Хол-ПМК-МПЕГ550** при рН 6,5 втричі менша, ніж ККМ найбільш ліпофільного **Цет-ПМК-МПЕГ550**, а Γ_{∞} – у 1,4 рази більша. Розраховані за Девісом значення ГЛБ всіх ДЕПК (крім тих, що містять **Цет**) (табл. 6.1) знаходяться у межах, які відповідають **ПАР**, що «утворюють стійкі емульсії типу «олія/вода» [69]. Це дає підставу сподіватись, що вони добре солюбілізуватимуть ліпофільні речовини при всіх наведених значеннях рН. Лише ДЕПК з цетиловими фрагментами у кислому середовищі поведуть себе як «хороші змочувачі» (табл. 6.1, зр.3) [69].

Встановлено, що зменшення довжини гідрофільного замісника у молекулі **ДЕПК** (з **МПЕГ750** до **МПЕГ350**) при однаковій довжині ліпофільного алкільного залишку приводить до незначного зростання ККМ і Γ_{∞} (табл. 6.1, зразки 9, 6, 4 та 7,10), що свідчить про суттєвий вплив на ці параметри у водному середовищі довжини лише ліпофільного замісника. Зокрема, у **ДЕПК** з ліпофільним ланцюгом C_8H_{17} зменшення довжини гідрофільного ланцюга **МПЕГ** – від **МПЕГ750** до **МПЕГ550** і **МПЕГ350** не суттєво збільшує ККМ – від 11,11 ммоль/л (1,22 %); до 11,69 ммоль/л (1,05 %) та 13,60 ммоль/л (0,95 %) відповідно (табл. 6.1). Для **ДЕПК** з $C_{16}H_{33}$ ліпофільними ланцюгами значення ККМ практично однакові для **МПЕГ750** і **МПЕГ550** і становлять за рН 6,5, відповідно, 2,03 та 2,02 ммоль/л (0,25 та 0,21 %) (табл. 6.1).

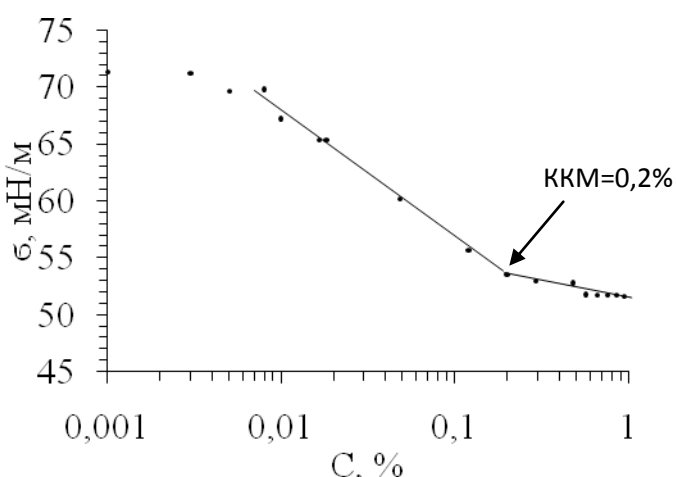


Рис. 6.2. Ізотерма поверхневого натягу водних колоїдних розчинів **Хол-ПМК-МПЕГ550** при рН 6,5.

Вплив рН на колоїдно-хімічні властивості **ДЕПК** продемонстровано на рис. 6.3 та в табл. 6.2. Так, ККМ **Окт-ПМК-МПЕГ550** суттєво збільшується при зростанні рН, що пояснюється збільшенням розчинності внаслідок іонізації карбоксильних груп. Разом з тим, збільшується адсорбція Γ_{∞} та зменшується S_0 , що, очевидно, пов'язано зі зростанням гідрофільності молекули та її гідратації, що призводить до зміни конформації в адсорбційному шарі на міжфазному поділі вода-повітря [223]. З рис. 6.3 видно, що **Окт-ПМК-МПЕГ550** зменшує поверхневий натяг води залежності від рН на 24÷39 мН/м.

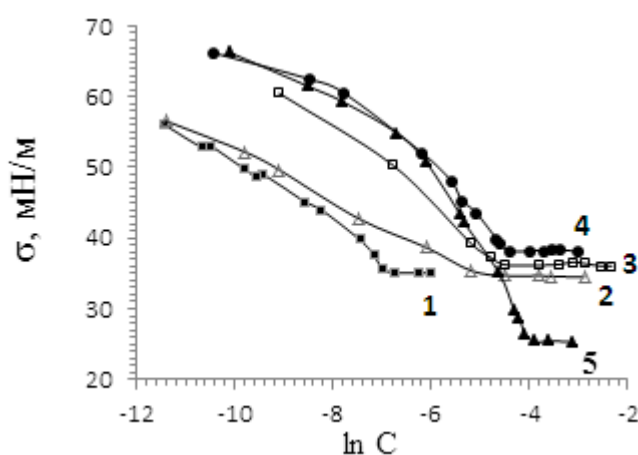


Рис. 6.3. Ізотерми поверхневого натягу колоїдних водних розчинів ДЕК Окт-ПМК-МПЕГ550 за різних рН: 1 – рН 3,5; 2 – рН 5,9; 3 – рН 6,5; 4 – рН 9,5; 5 – рН 11,5.

Таким чином, присутність двох карбоксильних груп у фрагменті піромелітової кислоти в ДЕК дозволяє додатково регулювати їх поверхневу активність величиною рН водного середовища.

Слід відмітити, що вимірювання поверхневого натягу методом відриву кільця відображає лише адсорбцію молекул олігомерних ПАР, їх міцел, або самоорганізованих агрегатів певної будови на поверхні, тобто процеси, які відбуваються на міжфазній границі. При цьому ККМ, визначене за ізотермою

поверхневого натягу, відображає концентрацію, за якої відбувається насичення адсорбційного шару (табл. 6.1) і починається агрегація міцел з утворенням колоїдних структур – агрегатів. В подальшому цю концентрацію позначимо як ККА. Разом з тим, відомо, що «унімерні» міцели у колоїдному розчині утворюються при концентраціях, які істотно нижчі за ККМ [224]. Інформацію про агрегацію ПАР у розчинах можна одержати з використанням методу флуоресцентної спектроскопії.

Таблиця 6.2

Вплив рН середовища на колоїдні властивості Окт-ПМК-МПЕГ550

№	рН	ККМ, ммоль/л	ККМ, % мас.	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	S_0 , нм ²
1	2,8	0,78	0,07	2,18	0,76
2	3,5	1	0,09	1,55	1,07
3	5,9	5,57	0,50	1,35	1,23
4	6,5	11,69	1,05	2,2	0,75
5	9,5	12,28	1,10	3,26	0,51
6	11,5	16,7	1,50	4,68	0,35

Метод ґрунтується на тому, що частота смуги поглинання в спектрі збудження флуоресценції флуоресцентного зонду залежить від природи оточуючого середовища. У водному колоїдному розчині **ПАР** за концентрацій, вищих критичної концентрації міцелоутворення, гідрофобний флуоресцентний зонд мігрує з гідрофільного водного середовища у гідрофобні області і солюбілізується в неполярному ядрі міцели, що призводить до батохромного зсуву спектральної смуги поглинання з одночасним зростанням її інтенсивності. Така особливість гідрофобних флуоресцентних зондів дозволяє використовувати їх для дослідження агрегації макромолекул амфіфільних полімерів і визначення критичної концентрації їх агрегатоутворення. Для визначення ККМ флуоресцентною спектроскопією були використані два флуоресцентних зонди – пірен та 1,6-дифенілгексатрієн (розд. 2.11.2 та 2.11.3).

Пірен – відомий флуоресцентний індикатор, що використовується для вивчення самоагрегації амфіфільних полімерів [53, 225]. Дослідження солюбілізації пірену надає інформацію про утворення гідрофобного ядра міцели у водному колоїдному розчині **ПАР** (в об'ємі), тому використання його у методі флуоресцентної мітки є прямим методом вивчення процесів міцело- або агрегатоутворення.

Спектри збудження пірену спостерігали в діапазоні довжин хвиль від 300-360 нм, рН водного середовища підтримували на рівні $6,5 \pm 0,05$. З одержаних спектрів були побудовані графіки залежності відношення інтенсивностей збудження пірену $I_{336,5}/I_{332,5}$ від концентрації **ДЕПК** (рис. 6.4). З рис. 6.4 видно, що зі збільшенням концентрації **ДЕПК** у водному розчині відношення інтенсивностей зростає, що вказує на міграцію молекул пірену з води в ліпофільні ядра міцел за рахунок його солюбілізації. Точка, в якій починається різке зростання співвідношення інтенсивностей, відповідає критичній концентрації міцелоутворення (ККМ).

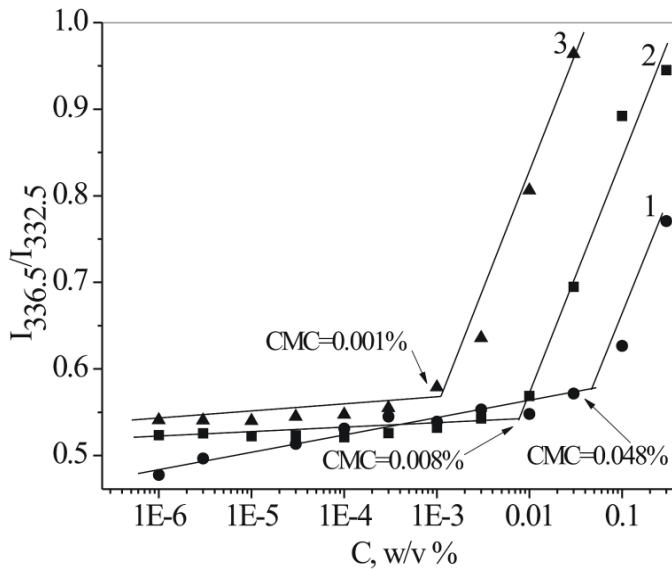


Рис. 6.4. Залежність відношення інтенсивностей $I_{336.5} / I_{332.5}$ в спектрах збудження пірену в розчинах ДЕПК від їх концентрації:

- 1 – МПЕГ550-ПМК-Окт;
 2 – МПЕГ550-ПМК-Цет;
 3 – МПЕГ550-ПМК-Хол.

Результати досліджень представлені в табл.6.3.

Таблиця 6.3

Значення критичних концентрацій міцелоутворення ДЕПК, визначені солюбілізацією флуоресцентних зондів (ККМ) та методом відриву кільця (ККА) за рН 6,5

Олігомер	М.м. (ГЛБ)	ККМ (пірен),		ККМ (ДФГ),		ККА (метод відриву кільця)	
		%	ммоль/л	%	ммоль/л	%	ммоль/л
Окт-ПМК-МПЕГ550	898 (13,0)	0,03	0,33	0,07	0,78	1,05	11,69
Цет-ПМК-МПЕГ550	1010 (9,2)	0,007	0,065	0,003	0,028	0,21	2,02
Хол-ПМК-МПЕГ550	1154 (10,6) *	0,001	0,0086	0,002	0,017	0,2	1,73

* – розраховано за Гріффіном [226].

З таблиці 6.3 видно, що результати визначення ККМ методом флуоресценції з використанням різних зондів суттєво відрізняються один від одного та ще більше від значень, які одержані з використанням методу відриву кільця. Очевидно, що при використанні методу відриву кільця (метод Дю Нуї) перегин ізотерми поверхневого

натягу спостерігатиметься при насиченні поверхні водного розчину молекулами **ПАР**, що адсорбуються на міжфазній поверхні розчин-повітря. Метод флуоресцентної проби дозволяє визначити концентрацію **ПАР**, при якій починається утворення міцел, що містять ліпофільну псевдофазу. Саме в ній солюбілізується флуоресцентний зонд (табл. 6.3) [119,120].

6.2. Колоїдно-хімічні властивості “gemini” олігомерів

Одержані “gemini” олігомери (розд. 3.3) також є амфіфільними речовинами і розчиняються як у воді, так і у малополярних органічних розчинниках: бензені, діоксані, тетрагідрофурані, хлороформі, тетрахлорометані. Така амфіфільність зумовлена наявністю в їх структурі ліпофільних фрагментів холестеролу і гідрофільних: карбоксильних груп та ланцюга **ПЕГ**.

Значення гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) синтезованих “gemini” олігомерів розраховували за формулою Гріффіна [226]. Величини ККМ визначали за допомогою трьох незалежних методів: вимірювання поверхневого натягу (розд.2.11.1), солюбілізації пірену (розд.2.11.2) та солюбілізації **ДФГ** (розд.2.11.3). Результати цих визначень наведені на рис. 6.5, 6.6 та в табл. 6.4.

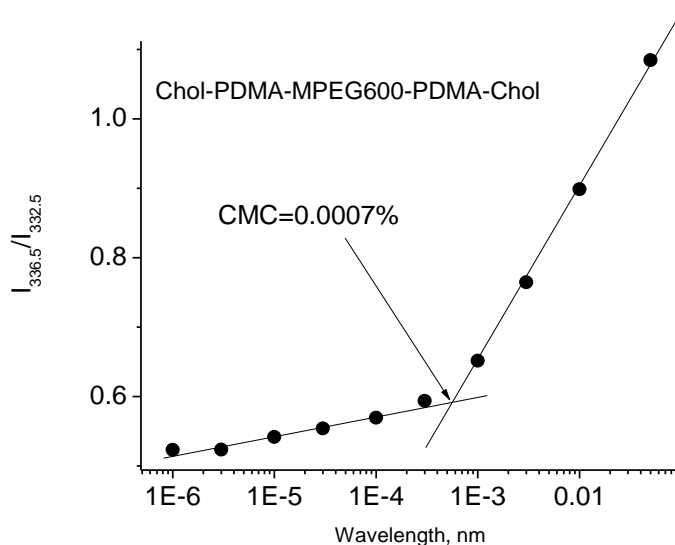


Рис 6.5. Визначення ККМ Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол солюбілізацією пірену при рН = 6,5.

Визначення поверхневого натягу на межі водний розчин – повітря вказує на поверхневу активність досліджуваних “gemini” сурфактантів. Ізотерми поверхневого натягу мають характерний для ПАР вигляд з чітко визначеною ККМ, що дорівнює близько 0,01%.

Графік залежності відношення інтенсивностей збудження пірену $I_{336.5}/I_{332.5}$ від концентрації **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** представлений на рис. 65, а ДФГ при 358 нм – на рис. 6.6.

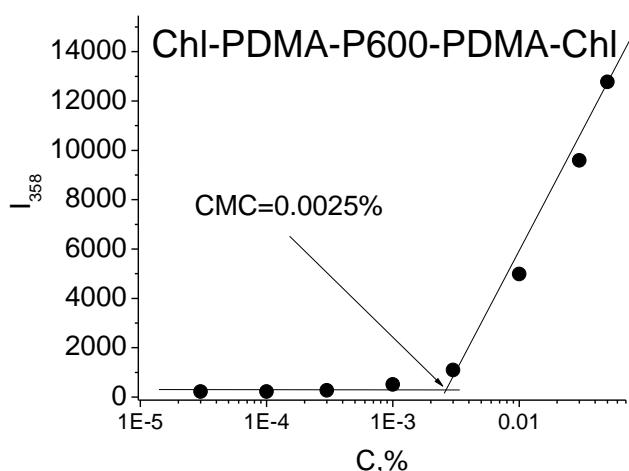


Рис. 6.6. Визначення ККМ для **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** за рН=6.5 з використанням ДФГ як флуоресцентної проби.

Таблиця 6.4

Колоїдно-хімічні властивості “gemini” олігомерів

“Gemini” олігомер	ГЛБ	ККМ, %		
		Поверхн. натяг	Солюбі. пірену	Солюбі. ДФГ
Хол-ПМК-ПЕГ600- ПМК-Хол	6,7	0,01	0,0007	0,0025
Хол-ПМК-ПЕГ500- ПМК-Хол	6,3	0,008	0,0004	-

З табл. 6.4 видно, що значення ККМ, одержані методом флуоресцентної мітки також дещо нижчі, ніж визначені за методом вимірювання поверхневого натягу. Завершення формування насиченого адсорбційного шару на міжфазній границі відбувається при концентрації “gemini” олігомерів 0,01 %, в той час, як солюбілізація пірену починається при 0,0007%, а ДФГ – при 0,0025% (табл. 6.4).

Таким чином показано, що значення ККМ, визначені методами відриву кільця і солюбілізації флуоресцентного зонду, характеризують різні процеси

агрегатоутворення у колоїдних системах вода-олігомер: початок солюбілізації флуоресцентного зонду (ККМ) відповідає концентрації олігомеру, при якій починається утворення «унімерних міцел», що формують у водному середовищі ліпофільну псевдофазу, здатну солюбілізувати «флуоресцентну мітку», а ізотерма поверхневого натягу, одержана методом відриву кільця, характеризує зміну поверхневої енергії на межі розділу фаз вода-повітря. Ця ізотерма дозволяє визначити концентрацію олігомеру, при якій закінчується формування насиченого адсорбційного шару на межі поділу фаз і починається формування міцелярних агрегатів (ККА). Слід зазначити, що на величину експериментально визначеної ККМ впливає природа і, в першу чергу, спорідненість флуоресцентного зонду з ліпофільним ядром міцели. Тому значення ККМ, одержані з використанням різних флуоресцентних зондів можуть відрізнитись між собою в кілька разів.

6.3. Визначення розмірів колоїдних структур

Геометричні розміри міцел та їх агрегатів у водних колоїдних розчинах **ДЕПК** досліджували методом динамічного світлорозсіювання (ДСР) за температури 25 °С та рН 6,5±0,3 (розд.2.11.4). При концентраціях, нижчих за ККМ (визначених за допомогою флуоресцентного зонду) у всіх випадках спостерігається присутність дисперсної фази з розміром частинок 2-10 нм. При досягненні ККМ у розчинах дієстерів починається утворення міцел з досить вузьким розподілом за розмірами і з середнім діаметром 70-100 нм для **Цет-ПМК-МПЕГ550** і 40-50 нм для **Хол-ПМК-МПЕГ550**. При наближенні концентрацій до ККА геометричні розміри міцел поступово збільшуються до 250 і 60-70 нм, відповідно (рис. 6.7). При цьому розподіл за розмірами стає широким, що свідчить про агрегатоутворення. Видно, що холестероловмісні **ДЕПК** при ККА утворюють компактніші міцелярні структури, ніж **ДЕПК** з алкільними ліпофільними фрагментами.

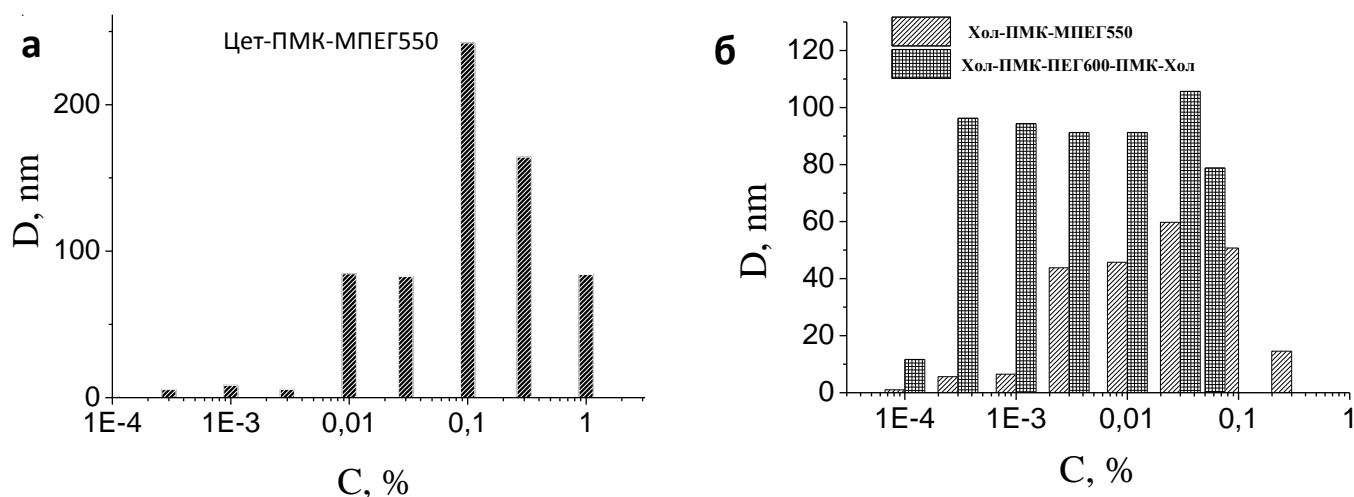


Рис. 6.7 Розміри частинок різних ДЕПК у воді за рН 6,5: а – Цет-ПМК-МПЕГ550; б – Хол-ПМК-МПЕГ550 та Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол.

Аналогічні результати одержані при дослідженні динамічного світлорозсіювання водних колоїдних розчинів “gemini” олігомерів. При концентраціях нижчих за ККМ (0,0001%) Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол утворює унімодальні частинки (індекс полідисперсності 1,18) з середнім діаметром біля 14 нм. При збільшенні концентрації до 0,0003 % унімодальність зберігається, а середній діаметр частинок зростає до 100 нм. Подальше збільшення концентрації призводить лише до зростання полідисперсності міцел.

6.4. Визначення ζ -потенціалів колоїдних структур, утворених синтезованими олігомерами у воді

Вимірювання ζ -потенціалу поводити поєднанням електрофорезу та лазерної Доплер велосиметрії, при 25 °С та рН 6,5±0,2 (розд.2.11.5). З табл. 6.5 видно, що міцели і міцелярні агрегати, утворені ДЕПК, мають негативний ζ -потенціал в межах -10 ÷ -60 мВ при всіх досліджених концентраціях ДЕПК.

Таблиця 6.5

ζ-Потенціали частинок ДЕПК у водних розчинах при різних концентраціях та рН=6,5±0,2

№ зр.	ДЕПК	ζ-Потенціал (мВ) при концентрації (%)								
		0,0001	0,0003	0,001	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0
1	Окт-ПМК-МПЕГ550	-21	-24	-23	-26	-28	-33	-59	-39	-31
2	Цет-ПМК-МПЕГ550	-27	-21	-20	-25	-38	-38	-39	-39	-43
3	Хол-ПМК-МПЕГ550	-32	-10	-24	-32	-44	-58	-58	-52	-

Негативний поверхневий заряд мають також міцели та агрегати, утворені “gemini” олігомерами (табл. 6.6). Логічно припустити, що негативний ζ потенціал зумовлений присутністю іонізованих С(О)ОН груп на поверхні міцел і міцелярних агрегатів.

Таблиця 6.6

ζ-Потенціали частинок “gemini” олігомеру Хол-ПМК-ПЕГ500-ПМК-Хол у водних розчинах при рН=6,5±0,2

Олігомер	С, %	ζ-Потенціал, мВ	Мобільність, см/(В·с)	Провідність, мС/см
Хол-ПМК-ПЕГ500-ПМК-Хол	0,0001	-46,1	-3,352	0,01
	0,0003	-45,6	-3,571	0,0101
	0,001	-48,4	-3,791	0,0133
	0,003	-37,9	-2,97	0,0251
	0,01	-47,7	-6,093	0,0704
	0,03	-58,2	-4,56	0,185
	0,05	-59,1	-4,63	0,292

З табл. 6.5 та 6.6 також видно, що значення потенціалу коливаються в межах (-10)÷(-60) мВ. Причому, частинки дисперсної фази мають найменший заряд при

концентраціях, близьких до ККМ, тому при цих концентраціях вони є найменш електростатично стабілізовані. При збільшенні концентрації міцелярних структур і утворенні міцелярних агрегатів заряд дисперсної фази збільшується, а значить, збільшується електростатична стабільність.

Наявність негативних ζ -потенціалів є дуже важливим фактором при використанні олігомерів як нанорозмірних засобів доставки лікарських препаратів. Негативні значення ζ -потенціалів можуть потенційно забезпечити як адгезію до шлунково-кишкового слизу, так і взаємодію з поверхнею клітин, сприяючи тим самим біоадгезії між наноносієм і епітеліальними клітинами кишківника [227].

6.5. Дослідження солюбілізації ліпофільних речовин у водних колоїдних розчинах синтезованих олігомерів

У виробництві косметично-парфумерної продукції та лікарських засобів часто постає завдання створення стійких колоїдних систем, зокрема, емульсій водонерозчинних речовин – барвників, олій, масел, вітамінів, вуглеводнів тощо. Для одержання таких емульсій необхідні ПАР, які здатні забезпечувати ефективну солюбілізацію ліпофільних речовин у водному середовищі, утворювати стійкі емульсії, бути нетоксичними, поступово розкладатись в організмі людини. Тому, одним з завдань роботи було дослідження здатності колоїдних розчинів нових ДЕК солюбілізувати в утворюваних ними міцелах або міцелярних агрегатах нерозчинні у воді речовини. Було досліджено солюбілізацію ряду ліпофільних речовин, таких, як барвник «нільський червоний» (НЧ), апельсинова та лавандова олії, рибачий жир бензен, гексан, гептан. Методики експериментів наведені в розд.2.11.6, 2.11.7.

На рис. 6.8 наведено залежність кількості солюбілізованого барвника «судану III» від концентрації ДЕК. При концентраціях ДЕК менших за ККМ спостерігається невелике і практично постійне поглинання, що свідчить про відсутність солюбілізації. При певній концентрації поглинання починає швидко

зростати із збільшенням концентрації **ДЕПК**, що зумовлено утворенням міцел або міцелярних агрегатів, у ліпофільній фазі яких відбувається солюбілізація «судану III». З рис. 6.8 видно, що визначені цим методом значення ККМ практично не залежать від довжини гідрофільної частини **ДЕПК** і є в 2-5 разів більшими за значення, визначені методом флуоресцентної мітки. Це ще раз підтверджує вплив природи солюбілізата, а саме, його спорідненості з ліпофільним ядром міцели **ДЕПК**, на процес солюбілізації. Солюбілізація **НЧ** починається при концентраціях **ДЕПК** більших за ККМ. Інтенсивність поглинання колоїдних розчинів з солюбілізованим **НЧ** зростає симбатно концентрації **ДЕПК** (рис. 6.9).

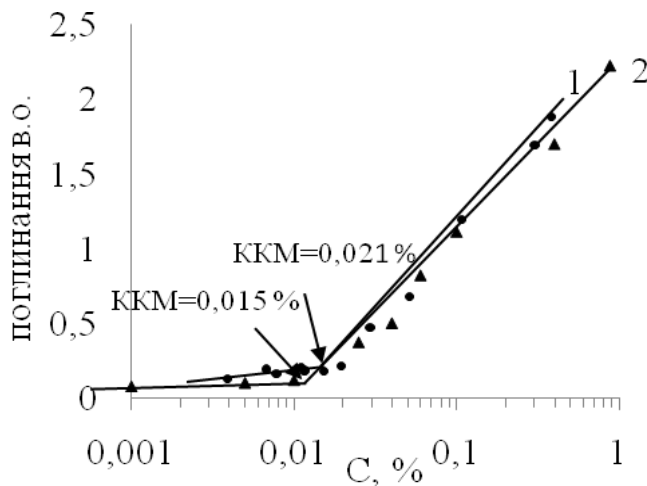


Рис. 6.8. Залежність поглинання (λ 480 нм) від концентрації **ДЕПК** з різною довжиною ланцюга **МПЕГ** у водному середовищі з солюбілізованим «суданом III»:

- 1 – **Цет-ПМК-МПЕГ550**;
- 2 – **Цет-ПМК-МПЕГ750**

Аналогічні закономірності спостерігається і для колоїдних розчинів інших олігомерів (**Окт-ПМК-МПЕГ550**, **Хол-ПМК-МПЕГ550**, **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол**).

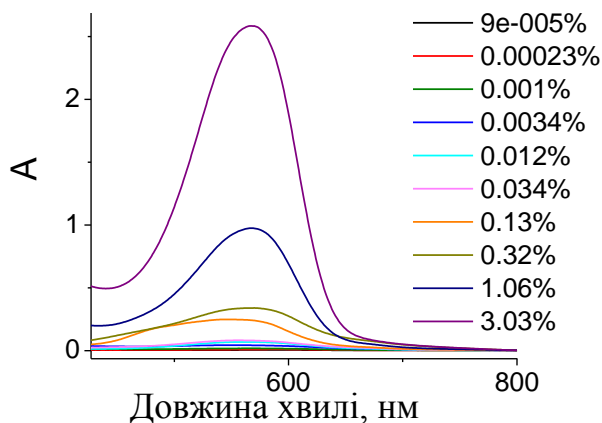


Рис. 6.9 Спектри поглинання водних колоїдних розчинів **Цет-ПМК-МПЕГ550** різної концентрації з солюбілізованим «нільським червоним».

Що стосується ефективності солюбілізації, як відношення кількості солюбілізованої речовини до кількості солюбілізатора (г речовини / г солюбілізатора), то на неї впливає розмір міцел, а також природа їх ядра, що зумовлено хімічною будовою, ГЛБ і природою ліпофільних фрагментів солюбілізатора.

З рис. 6.10 видно, що солюбілізація **НЧ** у колоїдних розчинах **Цет-ПМК-МПЕГ550** відбувається значно ефективніше, ніж у колоїдних розчинах **Окт-ПМК-МПЕГ550**. Очевидно, більша довжина ліпофільного фрагменту **Цет-ПМК-МПЕГ550** зумовлює утворення більшої частки ліпофільних областей, в яких дислокуються молекули **НЧ** у порівнянні з **Окт-ПМК-МПЕГ550**.

Присутність у молекулі **ДЕПК** ліпофільного фрагменту **Хол** у декілька разів збільшує солюбілізаційну ємність міцел у порівнянні з **Цет-ПМК-МПЕГ550** та **Окт-ПМК-МПЕГ550** (рис. 6.11). Очевидно, це пояснюється подібністю структури фрагменту **Хол** і **НЧ** [228]. Для **Хол-ПМК-МПЕГ550** ефективність солюбілізації зростає симбатно його концентрації у колоїдному водному розчині.

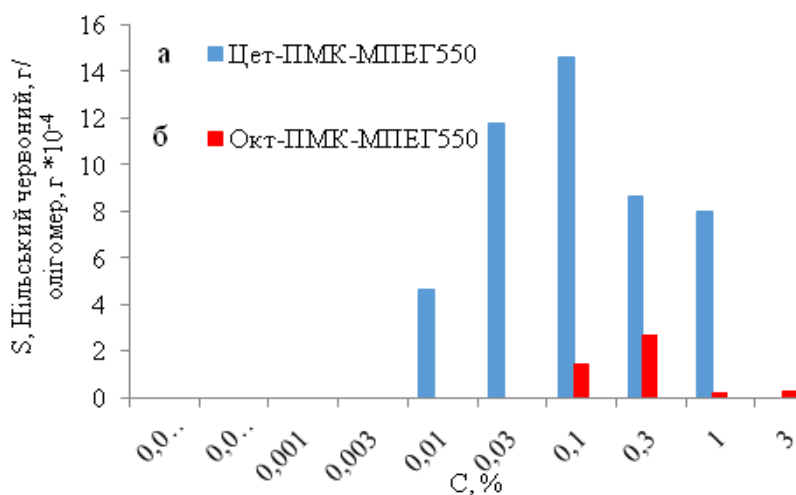


Рис. 6.10. Залежність ефективності солюбілізації **НЧ** від концентрації **ДЕПК** у їх водних колоїдних розчинах:
а–**Цет-ПМК-МПЕГ550**;
б–**Окт-ПМК-МПЕГ550**.

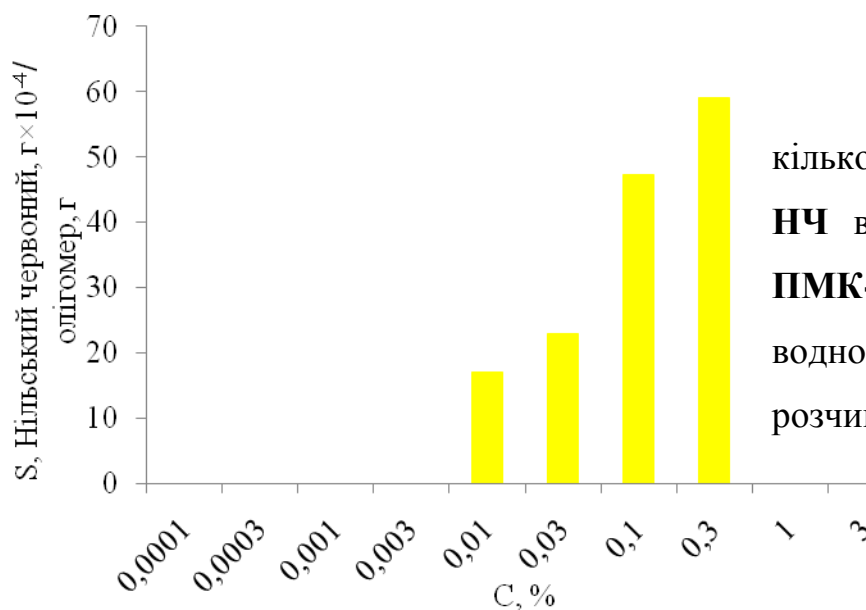


Рис. 6.11. Залежність кількості солубілізованого НЧ від концентрації Хол-ПМК-МПЕГ550 у його водному колоїдному розчині.

Причому, для **Цет-ПМК-МПЕГ550** та **Окт-ПМК-МПЕГ550** відслідковується чітка кореляція між ефективністю солубілізації та розмірами міцелярних структур (рис. 6.7 та 6.10). Чим більший розмір міцелярних структур, тим солубілізація НЧ ефективніша.

Були проведені дослідження солубілізації вуглеводнів (гексану, нонану, октану та бензену) у колоїдних розчинах **ДЕПК** з різними ліпофільними фрагментами (розд.2.11.7). Встановлено, що солубілізація гексану і бензену у розчинах **Хол-ПМК-МПЕГ550** і **Окт-ПМК-МПЕГ550** при рН 6,5 і концентраціях **ДЕПК**, менших за ККМ не відбувається (рис. 6.12). Очевидно, що при цих концентраціях міцели, що здатні солубілізувати гексан або бензен, ще не сформувались. При концентраціях **ДЕПК**, більших за ККМ солубілізація стрімко зростає до певних значень. У випадку солубілізації міцелами **Хол-ПМК-МПЕГ550** бензену – до 8,15 моль/моль (0,55г/г), гексану – до 7,11 моль/моль (0,53 г/г). У випадку солубілізації міцелами **Окт-ПМК-МПЕГ550** бензену – до 3,37 моль/моль (0,292 г/г), гексану – до 3,01 моль/моль (0,288 г/г). Таке збільшення солубілізації пояснюється формуванням міцел або міцелярних агрегатів певної солубілізаційної ємності. З ростом концентрації **ДЕПК** кількість міцел збільшується, але співвідношення кількостей солубілізата і солубілізатора залишається постійним,

або навіть зменшується, як у випадку **Окт-ПМК-МПЕГ550**, очевидно, внаслідок утворення міцелярних агрегатів з меншою солюбілізаційною ємністю (рис. 6.12 б).

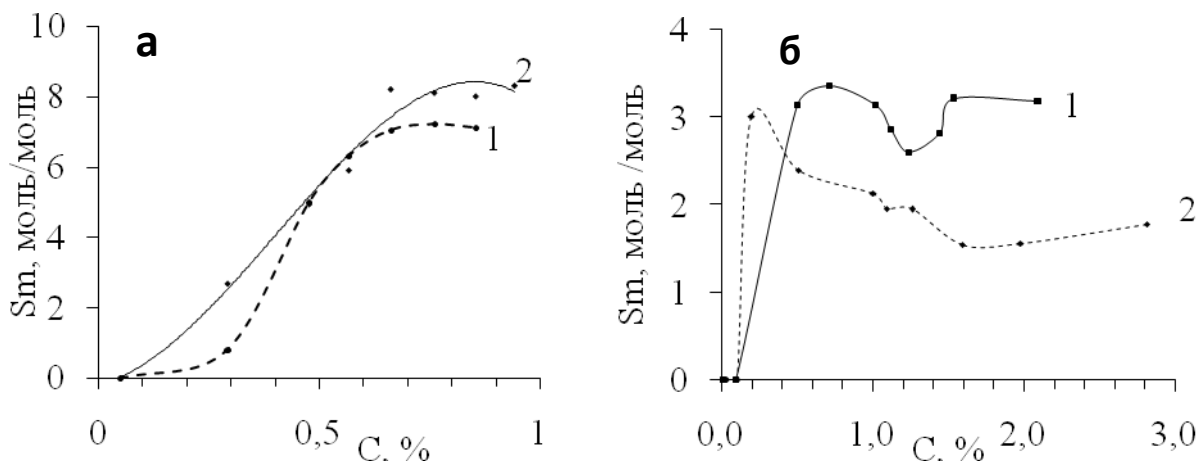


Рис. 6.12. Залежність солюбілізаційної ємності (S_m) водних колоїдних розчинів **ДЕПК** по відношенню до 1 – гексану та 2 – бензену від концентрації **ДЕПК** за рН 6,5: **а** – **Хол-ПМК-МПЕГ550**; **б** – **Окт-ПМК-МПЕГ550**.

З табл. 6.7 видно, що збільшення довжини алкільного ланцюга в ряді **Бут** < **Окт** < **Цет** супроводжується збільшенням максимальної солюбілізаційної ємності ($S_{m \max}$) по відношенню до гексану та бензену, визначеній за однакових рН 6,5. Збільшення довжини вуглеводневого ланцюга в молекулі солюбілізату в ряду гексан < гептан < нонан супроводжується зменшенням максимальної солюбілізаційної ємності за однакових рН що, очевидно, пов'язано з стеричними утрудненнями.

Видно, що рН водного середовища також суттєво впливає на ефективність солюбілізації. Так, $S_{m \max}$ міцел **Цет-ПМК-МПЕГ550** по відношенню до гексану за рН 6,5 на 20 % більша, ніж за рН 3,5. Максимальна солюбілізаційна ємність міцел **Цет-ПМК-МПЕГ550** для гептану за рН 9,6 у 2,5 рази більша, ніж за рН 7,1, а міцел **Окт-ПМК-МПЕГ550** за рН 9,7 вона у 2 рази більша, ніж за рН 7,2 (табл.6.7). Очевидно, що за більших рН зростає ступень іонізації карбоксильних груп у фрагменті піромелітової кислоти, що призводить до зміни форм, розмірів та

стабільності міцел. Ймовірно, що іонізація фрагментів піромелітової кислоти викликає їх міграцію в гідрофільну оболонку міцели, що робить ядро ще більш ліпофільним, збільшуючи його спорідненість до вуглеводів і, як наслідок солюбілізаційну ємність.

Таблиця 6.7

Залежність ефективності солюбілізації вуглеводнів ($S_{m \max.}$, г/г ДЕПК) від довжини олеофільного фрагменту ДЕПК та рН

ДЕПК	рН	$S_{m \max.}$, г/г	$S_{m \max.}$, г/г	рН	$S_{m \max.}$, г/г	$S_{m \max.}$, г/г
		гексан	бензен		гептан	нонан
Бут-ПМК-МПЕГ550	6,5	0,037	-	-	-	-
Окт-ПМК-МПЕГ550	6,5	0,288	0,292	9,7	0,053	-
				7,1	0,027	0,019
Цет-ПМК-МПЕГ550	6,5	1,016	0,450	9,6	0,044	-
	3,5	0,839	0,185	7,2	0,018	0,014
Хол-ПМК-МПЕГ550	6,5	0,53	0,55	-	-	-

Олії, що досліджувались як солюбілізанти (розд.2.11.7), мають різну природу, і є сумішами багатьох речовин різної молекулярної маси та будови [229].

У складі натуральної лавандової олії міститься до 300 різних органічних сполук. Головною складовою є ненасичені і терпенові спирти, їх естери оцтової та масляної кислот та інші терпеноїди. В олії рослин родини лавандових, в залежності від виду рослини, містяться естери: ліналілацетат (33-45%), лавандулілацетат (до 4,5%), геранілацетат (~0,2%), борнеїлацетат (~0,2%); монотерпеноли: ліналоол (29-49%), терпінен-4-ол (до 5%), борнеол (~1,5%), лавандулол (~0,8%) тощо; терпени: Z- β -оцимен (~4,5%), E- α -оцимен (~3,1%), мірцен (~0,45%) тощо; терпеноксиди: 1,8-цинеол (0-26%); терпенові кетони: камфора (до 13,0%), 3-октанон (~0,7%) тощо. В цілому ця суміш має ліпофільні властивості. Лавандова олія застосовується у виробництві косметичних засобів - мила, шампунів, парфумерних композицій; при

лікуванні опіків, гнійних ран, для інгаляцій при бронхітах, для лікування різних шкірних захворювань (акне, екземи), при безсонні, неврастенії тощо.

До складу апельсинової олії входять: лімонен (91-97%), ліналоол (~0,2%), α - і β -пінени (0,6-2,4%), мірцен (0,03-4,3%), дециловий альдегід (~0,1%) тощо. Апельсинова олія є натуральним антисептиком і застосовується в медицині для профілактики та лікування серцево-судинних захворювань, невралгії, підвищення імунітету, виведення токсинів і шлаків з організму людини. Вона, також використовується в парфумерії та косметичних засобах тощо.

Аналіз ізотерм солюбілізації дозволяє зробити висновки про особливості процесу солюбілізації ліпофільних речовин, таких як апельсинова олія, риба'чий жир, гептан.

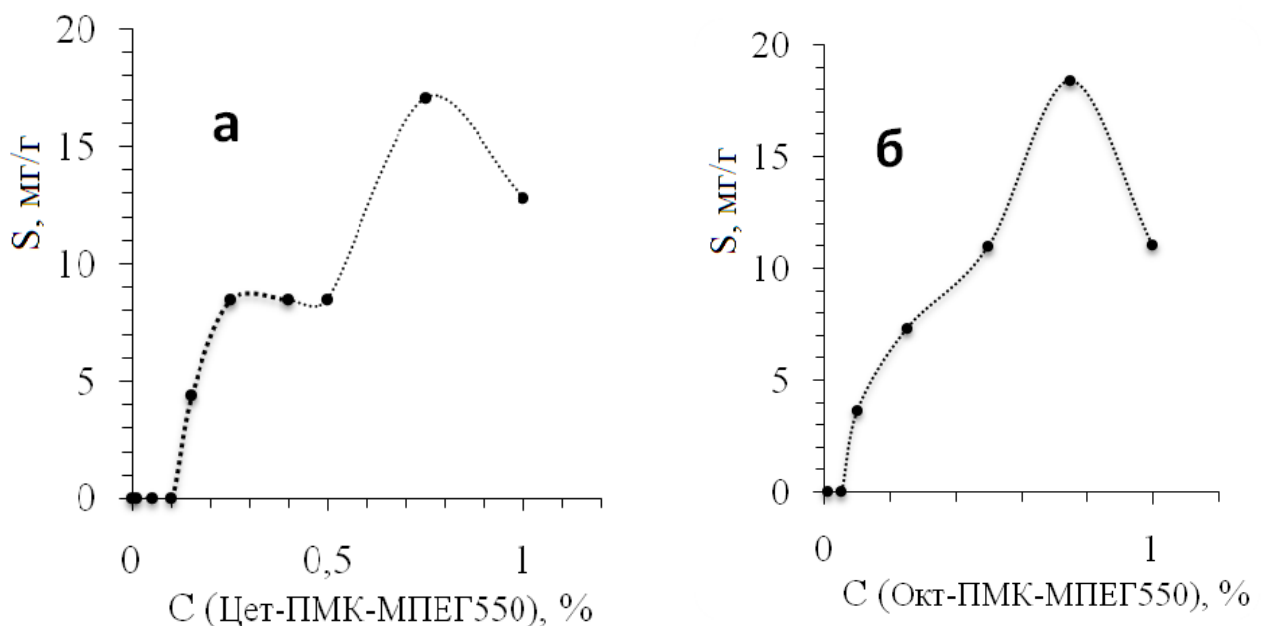


Рис. 6.13. Ізотерми солюбілізації апельсинової олії у водних колоїдних розчинах ДЕПК за рН 8,4: а – Цет-ПМК-МПЕГ550; б – Окт-ПМК-МПЕГ550.

З рис. 6.13, 6.14 видно, що при концентраціях ДЕПК, менших за ККМ солюбілізація не відбувається унаслідок відсутності міцел. При концентраціях ДЕПК більших за ККМ S_m зростає внаслідок формування міцел, але до певного значення. Протягом інтервалу концентрації Цет-ПМК-МПЕГ550 $0,25 \div 0,5$ % S_m апельсинової олії залишається сталою ($\approx 0,0085$ г/г) (рис. 6.13 а). У межах

концентрації $0,50 \pm 0,75$ % S_m знову зростає до екстремального значення ($S_{m \max}$), що характерно для колоїдних систем, в яких відбувається перебудова міцел (сферичних у сфероциліндричні тощо) або утворення міцелярних агрегатів, солубілізаційна ємність яких більша. Відомо, що концентрація **ПАР**, при яких відбувається другий стрибок S_m може свідчити про існування ще однієї ККМ [230]. Видно, що концентрація **ДЕПК**, при якій відбувається другий стрибок S_m близька до ККА (визначеної методом відриву кільця).

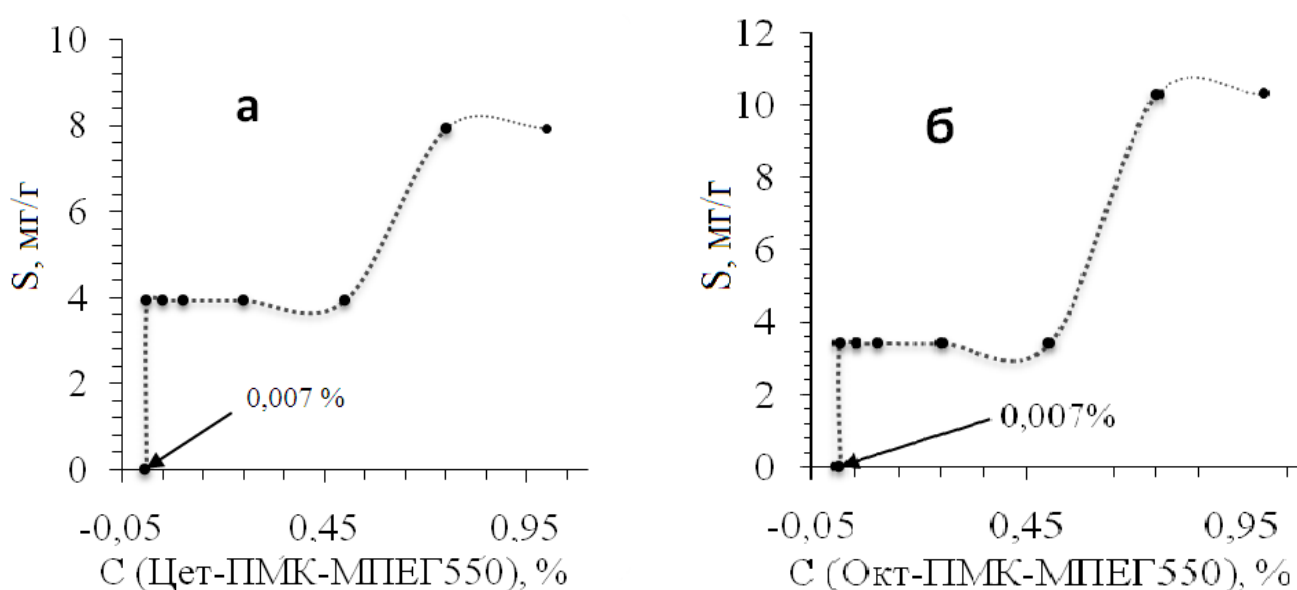


Рис. 6.14 Ізотерми солубілізації рибу'ячого жиру у водних колоїдних розчинах **ДЕПК** за рН 8,4: а – **Цет-ПМК-МПЕГ550**; б – **Окт-ПМК-МПЕГ550**.

Аналогічні міркування справедливі для ізотерми солубілізації апельсинової олії у розчині **Окт-ПМК-МПЕГ550** (рис. 6.13 б). Але залежність S_m апельсинової олії від концентрації **Окт-ПМК-МПЕГ550** має більш монотонний характер, що можна пояснити кращою розчинністю цього **ДЕПК** та його меншою поверхневою активністю (рис. 6.13 б).

Ізотерми солубілізації рибу'ячого жиру міцелами **Цет-ПМК-МПЕГ550** та **Окт-ПМК-МПЕГ550** за рН 8,4 мають подібний характер. При концентраціях до 0,05 % (ККМ) солубілізація не спостерігається. При концентраціях обох **ДЕПК** у

водному розчині в межах $0,05 \div 0,5$ % S_m ри́б'ячого жиру має постійне значення (рис. 6.14 а і б): $\approx 0,004$ г/г для **Цет-ПМК-МПЕГ550** та $\approx 0,0034$ г/г для **Окт-ПМК-МПЕГ550**.

За концентрації обох **ДЕПК**, більшій за 0,5 % солюбілізація стрімко збільшується, що свідчить про зміни у будові міцелярних структур і збільшенні їх солюбілізаційної ємності щодо ліпофільних триацилгліцеролів ри́б'ячого жиру. Максимальна солюбілізаційна ємність становить: $7,9 \times 10^{-3}$ г/г для **Цет-ПМК-МПЕГ550** та $10,4 \times 10^{-3}$ г/г для **Окт-ПМК-МПЕГ550**.

Порівняння значень максимальної солюбілізаційної ємності **ДЕПК** по відношенню до різних олій показує, що ефективність солюбілізації лавандової олії на два порядки більша, ніж апельсинової та на три порядки – ніж ри́б'ячого жиру (табл. 6.8). Очевидно, що це зумовлено природою і складом солюбілізатів.

Таблиця 6.8

Ефективність солюбілізації лавандової, апельсинової олій та ри́б'ячого жиру у водних колоїдних розчинах Цет-ПМК-МПЕГ550 і Окт-ПМК-МПЕГ550 за рН 8,2 та 8,4

ДЕПК	Лавандова олія, $S_{m \text{ max, Голіі/ГДЕПК, рН 8,2}}$	Апельсинова олія, $S_{m \text{ max, Голіі/ГДЕПК, рН 8,4}}$	Ри́б'ячий жир, $S_{m \text{ max, Гжиру/ГДЕПК, рН 8,4}}$
Цет-ПМК-МПЕГ550	2,386	0,016	0,008
Окт-ПМК-МПЕГ550	1,430	0,021	0,010

До складу лавандової олії входять переважно кисневмісні речовини - естери, спирти, терпенокси́ди, кетони, які можуть частково іммобілізуватись у периферійній області міцели, яка сформована фрагментами **МПЕГ550**. Ліпофільні ж компоненти лавандової олії - монотерпени, камфора тощо солюбілізуються ліпофільним ядром міцели. Це пояснює набагато більшу ефективність солюбілізації лавандової олії.

Основні компоненти апельсинової олії (> 90%), зокрема, лімонен, цитраль, деканаль, естери аліфатичних і терпенових спиртів, сесквітерпенові альдегіди тощо – ліпофільні речовини. Очевидно, що вони солюбілізуються тільки ліпофільними

ядрами міцел. Риб'ячий жир, що складається з ліпофільних тригліцеридів вищих жирних кислот, за своєю природою несумісний з оксиетиленовими ланцюгами, тому також солюбілізується, переважно, у ліпофільних ядрах міцел і міцелярних агрегатів.

Що стосується ефективності солюбілізації апельсинової олії (табл. 6.8), то її можна оцінити на рівні солюбілізації гептану та нонану, хоча ці молекули характеризуються різною олеофільністю. Це дає підставу стверджувати, що солюбілізаційна ємність міцел або міцелярних агрегатів **ДЕПК** щодо ліпофільних молекул, розгалуженої будови - триацилгліцеролів риб'ячого жиру, на порядок менша, ніж нерозгалужених вуглеводнів.

6.6. Дослідження солюбілізації гідрофільних речовин у олеофільних середовищах

Одержані **ДЕПК** можуть бути використані і для солюбілізації водорозчинних речовин в олеофільних середовищах. Так, у бензенових розчинах **ДЕПК** колоїдно розчиняється нерозчинний у бензені барвник «малахітовий зелений» (**МЗ**). На спектрах поглинання **МЗ** у бензенових розчинах різних **ДЕПК** спостерігали дві характерні смуги поглинання при 430 нм і 640 нм (рис. 6.15).

Для встановлення ККМ у бензенових розчинах було досліджено залежність кількості солюбілізованого **МЗ** від концентрації **ДЕПК** (розд. 2.11.8). З рис. 6.16 видно, що у бензені кількість солюбілізованого **МЗ** зростає симбатно концентрації **ДЕПК**. Можна стверджувати, що колоїдне розчинення або солюбілізація **МЗ** у бензенових розчинах відбувається тільки за наявності міцел або міцелярних агрегатів. Про це свідчить той факт, що у бензенових розчинах **МПЕГ350-ПМА**, який не має ліпофільного фрагменту, солюбілізація **МЗ** відсутня. Це ілюструє низька інтенсивність поглинання його розчинів з **МЗ** у порівнянні з амфіфільними **ДЕПК** (рис. 6.16).

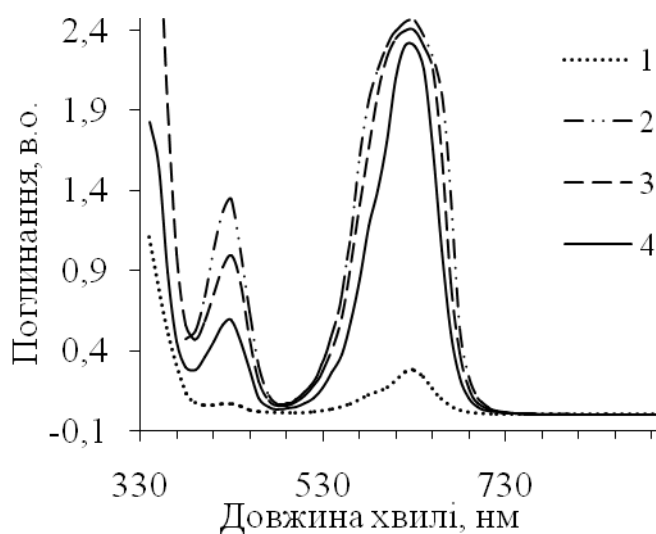


Рис. 6.15. Спектри поглинання 0,04 %-них бензеневих розчинів різних **ДЕПК** з солюбілізованим барвником **МЗ**:
 1–**МПЕГ350-ПМА**;
 2– **Окт-ПМК-МПЕГ350**;
 3– **Окт-ПМК-МПЕГ550**;
 4–**Окт-ПМК-МПЕГ750**.

За відсутності ліпофільного алкільного ланцюга у молекулі **МПЕГ350- ПМА**, колоїдні структури (міцели або їх агрегати) у бензені не утворюються і солюбілізація **МЗ** не відбувається (рис. 6.16, крива 4).

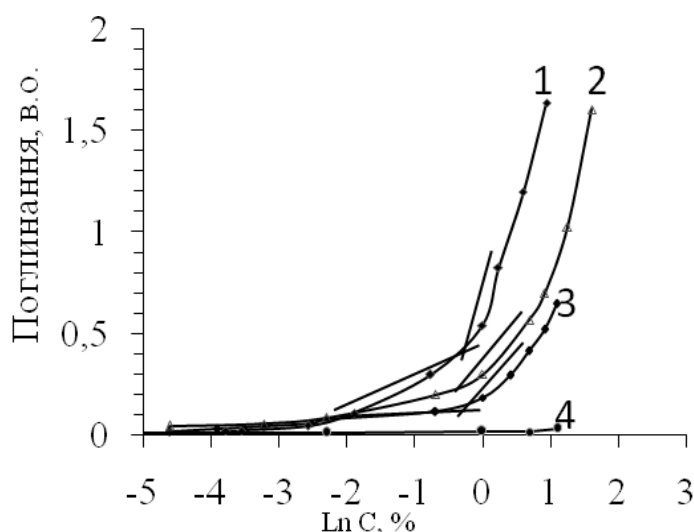


Рис. 6.16 Залежність інтенсивності поглинання бензеневих розчинів **МЗ** при $\lambda=430$ нм від концентрації амфіфільних **ДЕПК**:
 1 – **Бут-ПМК-МПЕГ550**;
 2 – **Окт-ПМК-МПЕГ550**;
 3 – **Цет-ПМК-МПЕГ550**;
 4– **МПЕГ350-ПМА**.

Концентрація **ДЕПК**, при якій на спектрах починається стрімке збільшення інтенсивності поглинання малахітовим зеленим при $\lambda= 430$ нм прийнята, як ККМ (табл. 6.9). При концентраціях **ДЕПК**, більших за ККМ солюбілізація **МЗ** стрімко збільшується внаслідок утворення зворотних міцел, про що свідчить зростання інтенсивності поглинання (рис. 6.16).

Одержані результати дають підставу стверджувати, що синтезовані **ДЕПК** відносяться до інвертабельних **ПАР** і в полярних середовищах утворюють прямі міцели з гідрофільною оболонкою та ліпофільним ядром, а в малополярних розчинниках утворюються зворотні міцели з ліпофільною оболонкою та гідрофільним ядром.

Раніше було показано, що зростання довжини ліпофільного алкільного ланцюга у молекулах **ДЕПК** з однаковим гідрофільним ланцюгом – **МПЕГ550**, приводить до зменшення ККМ у водному середовищі, а зміна довжини гідрофільного замісника **МПЕГ** при однаковій довжині ліпофільного ланцюга суттєво не впливає на величину ККМ (табл. 6.1).

Аналогічна залежність впливу довжини ланцюгів, відповідних за природою до середовища, спостерігається і у бензенових розчинах **ДЕПК**. Так, зростання довжини гідрофільного поліоксиетиленового ланцюга **МПЕГ** від **МПЕГ350** до **МПЕГ550** і **МПЕГ750** у молекулі **ДЕПК** з ліпофільним ланцюгом однакової довжини – C_8H_{17} , приводить до зменшення ККМ у бензені – з 33,5 ммоль/л (2,3 %) до 10,6 ммоль/л (0,95 %) та 4,9 ммоль/л (0,53 %), відповідно (табл. 6.9, зр. 2, 3, 4). Якщо ліпофільним ланцюгом є цетил ($C_{16}H_{33}$), ККМ зменшується з 9,2 ммоль/л (0,93 %) для **МПЕГ550** до 4,8 ммоль/л (0,58 %) для **МПЕГ750** (табл. 6.9, зр. 5, 6).

Таблиця 6.9

Значення ККМ у бензенових розчинах **ДЕПК**

№ зр.	Ліпофільний фрагмент	Гідрофільний фрагмент	ККМ,	
			ммоль/л	%
1	$-C_4H_9$	МПЕГ550	11,9	1,0
2	$-C_8H_{17}$	МПЕГ350	33,5	2,3
3	$-C_8H_{17}$	МПЕГ550	10,6	0,95
4	$-C_8H_{17}$	МПЕГ750	4,9	0,53
5	$-C_{16}H_{33}$	МПЕГ550	9,2	0,93
6	$-C_{16}H_{33}$	МПЕГ750	4,8	0,58

Разом з тим, помітне зростання довжини ліпофільного алкільного замісника (від C_4H_9 до C_8H_{17} і далі до $C_{16}H_{33}$) при однаковій довжині гідрофільного ланцюга **МПЕГ550** суттєво не впливає на величину ККМ у бензені – 11,9 ммоль/л (1,0 %), 10,6 ммоль/л (0,95 %) та 9,2 ммоль/л (0,93 %), відповідно (табл. 6.9, зр. 1, 3, 5).

Аналогічні закономірності солюбілізації **МЗ** спостерігаються і для бензенових розчинів холестероловмісних **ДЕПК**. Так, кількість солюбілізованого **МЗ** зростає симбатно концентрації **Хол-ПМК-МПЕГ550** (рис. 6.17). При концентраціях **ДЕПК** у бензені, більших за ККМ, солюбілізація стрімко збільшується, про що свідчить різке зростання інтенсивності поглинання на спектрах розчинів **МЗ** (рис. 6.17).

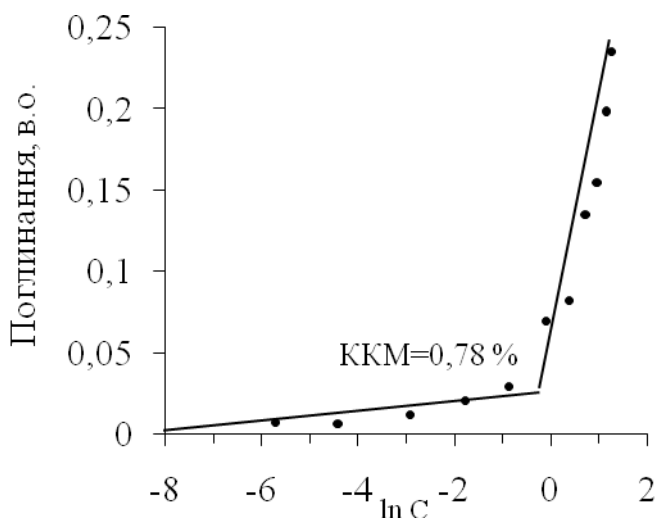


Рис. 6.17 Залежність інтенсивності поглинання **МЗ** при λ 430 нм у бензені від концентрації **Хол-ПМК-МПЕГ550**.

Критична концентрація утворення зворотніх міцел у бензені для **Хол-ПМК-МПЕГ550** складає 6,7 ммоль/л або 0,78 %, що є близьким до значення ККМ **Цет-ПМК-МПЕГ550**. Збільшення довжини ланцюга гідрофільного фрагмента **МПЕГ** супроводжується зменшенням ККМ у бензені.

Таким чином, морфологія, розміри, об'єм ядра як прямих, так і зворотніх міцел та міцелярних агрегатів визначаються природою та співвідношенням гідрофільного та ліпофільного фрагментів у молекулах **ДЕПК** та їх ГЛБ.

6.7. Дослідження можливості використання синтезованих олігомерів як наноконтейнерів для доставки куркуміну

Куркумін (харчова добавка E100) – біологічно активна речовина, поліфенольна сполука, що міститься в корінні рослини куркуми (*Curcuma Longa*), має протизапальну, антиоксидантну, антибактеріальну та протиракову дію. Він рекомендований для лікування широкого кола онкологічних, серцево-судинних та запальних захворювань. Разом з тим, куркумін практично не розчиняється у воді, що обмежує його біодоступність і лікувальний потенціал. Тому підвищення розчинності куркуміну у воді дозволить використовувати його у лікуванні багатьох захворювань, зокрема онкологічних [231]. Було вибрано чотири ДЕПК з різною поверхневою активністю для дослідження сольобілізації куркуміну, який також погано розчинний у воді. Методики досліджень наведені в розд. 2.11.9. Встановлено, що всі вибрані ДЕПК здатні сольобілізувати куркумін в їх міцелярних агрегатах (рис. 6.18). Кількість сольобілізованого куркуміну залежить від природи ДЕПК і показує загальну тенденцію до збільшення при зростанні довжини гідрофобного фрагменту в його молекулі, а найефективнішим є **Хол-ПМК-МПЕГ550**.

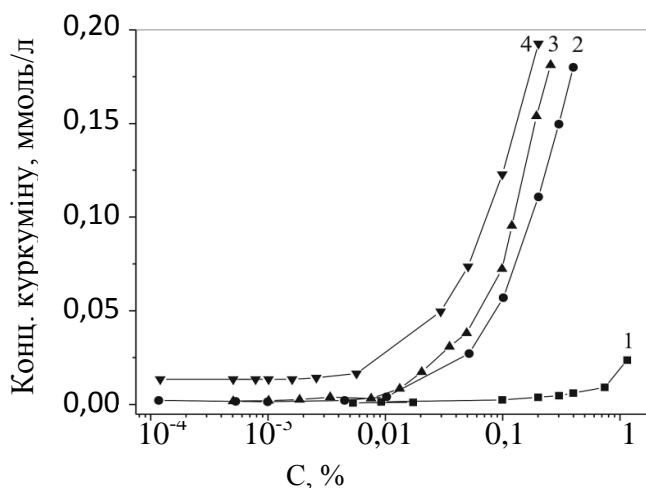


Рис. 6.18. Залежність кількості сольобілізованого куркуміну від концентрації ДЕПК у водному розчині:

- 1 – **МПЕГ750-ПМК-Окт**;
- 2 – **МПЕГ750-ПМК-Цет**;
- 3 – **МПЕГ550-ПМК-Цет**;
- 4 – **МПЕГ550-ПМК-Хол**.

З рис. 6.18 видно, що концентрація солюбілізованого куркуміну різко зростає при концентраціях **ДЕПК**, більших за **ККМ**. Разом з тим, відносна солюбілізаційна ємність **ДЕПК** (моль куркуміну/моль **ДЕПК**) в межах концентрацій, більших за **ККА**, зменшується при зростанні концентрації **ДЕПК** (рис. 6.19). Слід зауважити, що подібне явище спостерігалось при дослідження солюбілізації барвника **НЧ** та вуглеводнів. З рис. 6.19 видно, що довжина гідрофільного фрагменту у молекулі **ДЕПК** з однаковим гідрофобним фрагментом (**Цет**) практично не впливає на ефективність солюбілізації куркуміну.

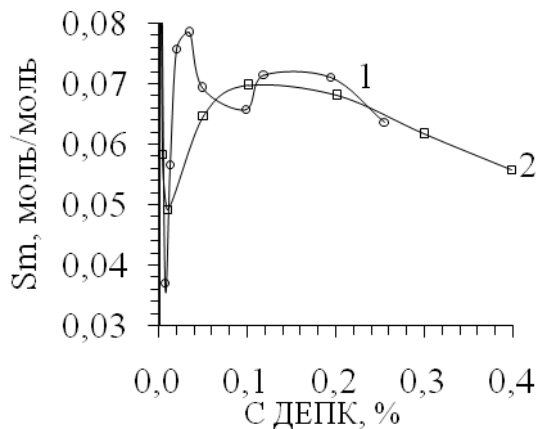


Рис. 6.19. Залежність солюбілізації куркуміну (моль куркуміну/моль **ДЕПК**) від концентрації **ДЕПК** при різній довжині фрагментів МПЕГ:

1 – **Цет-ПМК-МПЕГ550**;

2 – **Цет-ПМК-МПЕГ750**.

Важливим є те, що солюбілізація куркуміну відбувається набагато ефективніше, ніж у розчинах додецилсульфату натрію (**ДСН**), який використовується у фармакології для приготування колоїдних розчинів куркуміну (рис. 6.20 крива 2). Разом з тим, розчини **МПЕГ500** не розчиняють і не солюбілізують куркумін, що підтверджує його локалізацію в ядрах міцел та міцелярних агрегатів, утворених **ДЕПК** (рис. 6.20 крива 3).

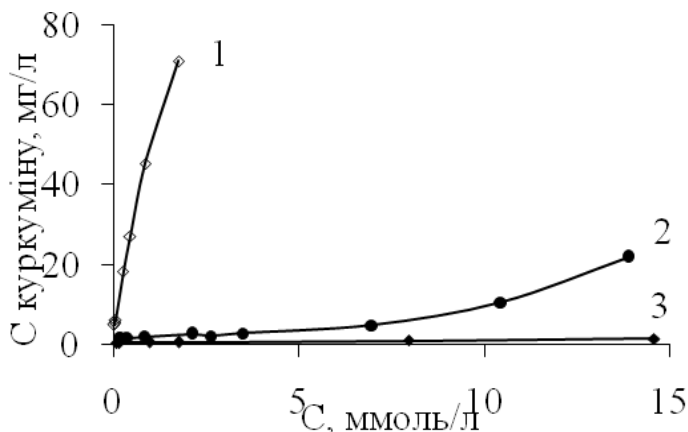


Рис. 6.20. Солюбілізація куркуміну у водних колоїдних розчинах **ДЕПК** та **ДСН** за рН 6,9:

1 – **Хол-ПМК-МПЕГ550**;

2 – **ДСН**;

3 – **МПЕГ550**.

Міцели та міцелярні агрегати представляють собою наноконтейнери з ліпофільним ядром та стабілізуючою гідрофільною сольватованою оболонкою. Важливим фактором є здатність міцел не тільки капсулювати куркумін у ядрі і тим самим ізолювати його від водного середовища, але і запобігати його розкладу. Відомо, що куркумін є стабільним у кислих середовищах і нестабільний в нейтральних і лужних, де він зазнає гідролізу з утворенням таких продуктів: (4-гідрокси-3-метоксифеніл)-2,4-діоксо-5-гексаналю, ферулової кислоти та ферулоїлметану з подальшим його розпадом до ваніліну та ацетону (рис. 6.21).

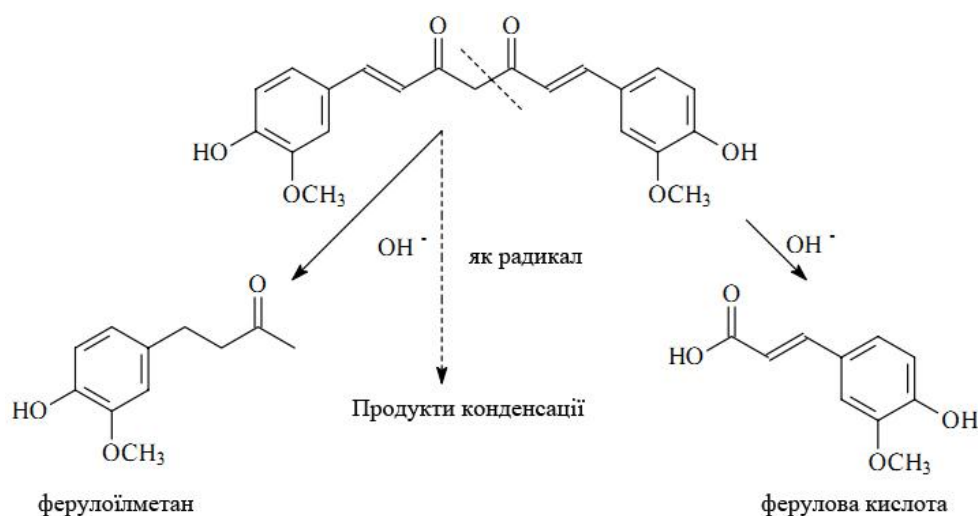


Рис. 6.21. Схема розпаду куркуміну в лужному середовищі.

Так, при введенні куркуміну в натрієво-фосфатний буфер з рН 7,2 більш ніж 90% його розкладається протягом 30 хв з утворенням ферулової кислоти, ферулоїлметану, продуктів конденсації і невеликої кількості ваніліну [232].

Ми дослідили швидкість розкладу куркуміну, солубілізованого у 0,2 %-них міцелярних розчинах **Цет-ПМК-МПЕГ550**. Методом спектроскопії в УФ та видимій області спектру встановлено, що зниження інтенсивності поглинання куркуміну (λ_{\max}) впродовж 560 годин (23 діб) незначне (рис. 6.22). Це підтверджує забезпечення стабільності куркуміну солубілізованого у міцелях **ДЕПК**.

Таким чином, **ДЕПК** не тільки солубілізують куркумін у водному середовищі, але і запобігають розкладанню цього лікарського засобу впродовж

тривалого часу, ймовірно, завдяки наявності карбоксильних груп, які знижують рН в ядрах міцел, де знаходиться основна маса куркуміну.

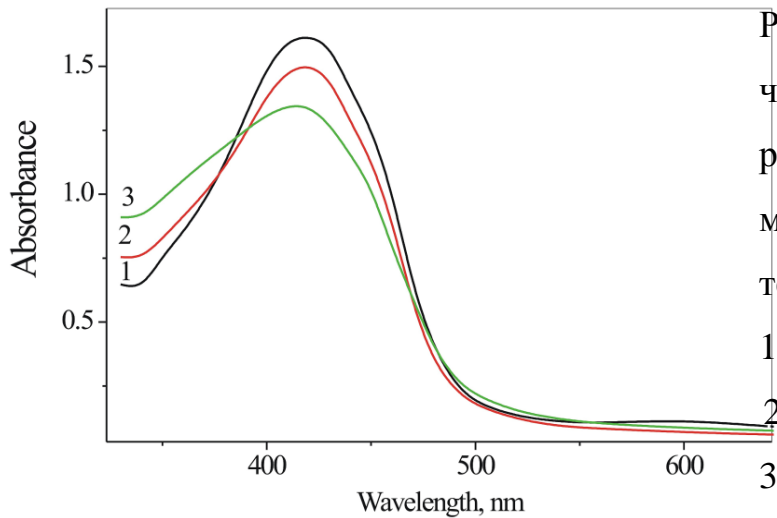


Рис. 6.22. Спектр в УФ та видимій частині спектру 0,2%-го водного розчину **МПЕГ550-ПМК-Цет**, що містить куркумін (рН 6.5, температура 20°C):
1 – через 2 доби;
2 – через 14 діб;
3 – через 23 доби.

Моделлю транспортування гідрофобного лікарського препарату в клітину за допомогою амфіфільного носія може слугувати локалізація частинок носія з на межі розділу двох рідких фаз з різною полярністю та забезпечення переходу ліків в споріднене з ними малополярне середовище[233]. Як середовище, що добре імітує цитоплазматичні мембрани клітин, найчастіше використовують 1-октанол [229]. З огляду на це, поверхню розділу фаз вода/октанол використовують як модель поверхні клітинної мембрани для дослідження процесів транспортування гідрофобних препаратів у клітини[232].

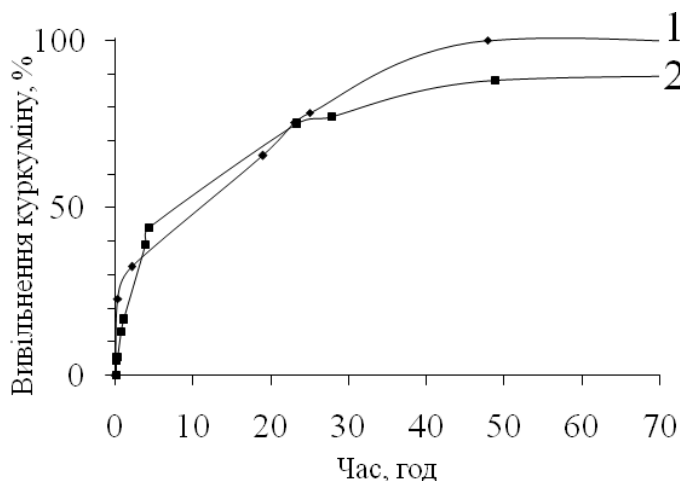


Рис. 6.23. Кінетика вивільнення куркуміну з міцелярного водного розчину (рН 6,5) в олеофазу 1-октанолу:
1 – **Цет-ПМК-МПЕГ550**;
2 – **Хол-ПМК-МПЕГ550**.

Було проведено дослідження переходу солюбілізованого у міцелах **Хол-ПМК-МПЕГ550** та **Цет-ПМК-МПЕГ550** куркуміну, з водного розчину з рН 6,5 в олеофазу 1-октанолу через межу розділу двох фаз (рис. 6.23).

Видно, що куркумін поступово мігрує в олеофазу і через 48 годин з водного міцелярного розчину **Хол-ПМК-МПЕГ550** в олеофазу переходить ~90% куркуміну, а з міцелярного розчину **Цет-ПМК-МПЕГ550** ~100% куркуміну. Методика дослідження кінетики міграції наведена в розділі (розд. 2.11.10).

Таким чином показано, що міцелярні структури **ДЕПК** можуть слугувати наноконтейнерами куркуміну у водних середовищах, забезпечувати його хімічну стабілізацію протягом тривалого часу та вивільняти куркумін на межі водна фаза – олеофаза, що робить їх перспективними для створення нових систем доставки ліпофільних ліків, зокрема куркуміну.

6.8. Солюбілізація холестеролу

На сьогодні для лікування гиперхолестеринемії використовуються препарати, що понижують концентрацію холестеролу у крові і діють за різними механізмами [234], але негативна побічна дія більшості таких препаратів обмежує їх терапевтичне використання [235]. Відомо, що холестерол здатний закупорювати артерії, що збільшує ризик інфарктів і серцевих нападів. Нормальний вміст холестеролу у крові складає приблизно 1 мг/мл, але в загальному не повинен перевищувати 2 мг/мл [236]. Тому пошук і створення нових препаратів, здатних знижувати рівень холестеролу в організмі, наприклад шляхом його часткової солюбілізації, сьогодні є надзвичайно актуальним напрямом сучасної фармакології [237].

Синтезовані холестероловмісні **ДЕПК** та “gemini” сурфактанти **Хол-ПМК-МПЕГ550**, **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** були досліджені як потенційні солюбілізатори холестеролу у водному середовищі.

Для визначення концентрації холестеролу, солюбілізованого у водній фазі була використана методика Amplex® RedCholesterolAssayKit. Це дуже чутливий аналіз, що дозволяє визначати холестерол в концентраціях від 80 мкг/л і навіть нижчих. Методика ґрунтується на окисненні холестеролу холестеролоксидазою з утворенням H_2O_2 і відповідних кетонів. Утворений пероксид водню кількісно визначається з використанням 10-ацетил-3,7-дигідроксифеноксазину (Amplex Red reagent) за допомогою флуоресцентної спектроскопії [54] (розд. 2.11.11).

Показано, що міцели **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** забезпечують хорошу солюбілізаційну ємність: максимальна кількість солюбілізованого холестеролу становить $59 \pm 2,2$ % мас відносно **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** при його концентрації в розчині $1,0 \cdot 10^{-4}$ %).

Меншу солюбілізаційну здатність проявляє більш гідрофільний **ДЕПК Хол-ПМК-МПЕГ550**: максимальна солюбілізація холестеролу – $15 \pm 0,3$ % мас. при концентрації **ДЕПК** в розчині $3,0 \cdot 10^{-2}$ %.

Очевидно, що кращу солюбілізацію холестеролу у міцелах і міцелярних агрегатах **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** зумовлює наявність двох фрагментів холестеролу в його молекулі. З рис. 6.24 видно, що ефективність солюбілізації ним холестеролу, зменшується із збільшенням його концентрації. При концентраціях **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол**, більших за ККМ (визначеної з флуоресцентними зондами піреном – 0,0007 % і ДФГ – 0,0025%), ефективність солюбілізації незначна. Але при концентраціях, менших за ККМ і, особливо при наближенні до нуля вона суттєво збільшується. Такий характер залежності солюбілізаційної ємності від концентрації **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** дозволяє зробити висновок про те, що при концентраціях, менших за ККМ, молекули **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** перебувають у вигляді «унімерних» міцел.

Це можливо завдяки присутності у молекулі двох фрагментів холестеролу і ароматичних структур піромелітової кислоти, які формують ліпофільну псевдофазу або ядро, здатне солюбілізувати холестерол. Ліпофільне ядро стабілізується у водному середовищі електростатично, завдяки присутності іонізованих $C(O)OH$

груп у двох фрагментах піромелітової кислоти та структурно-механично гідратованої петлі фрагменту ПЕГ600.

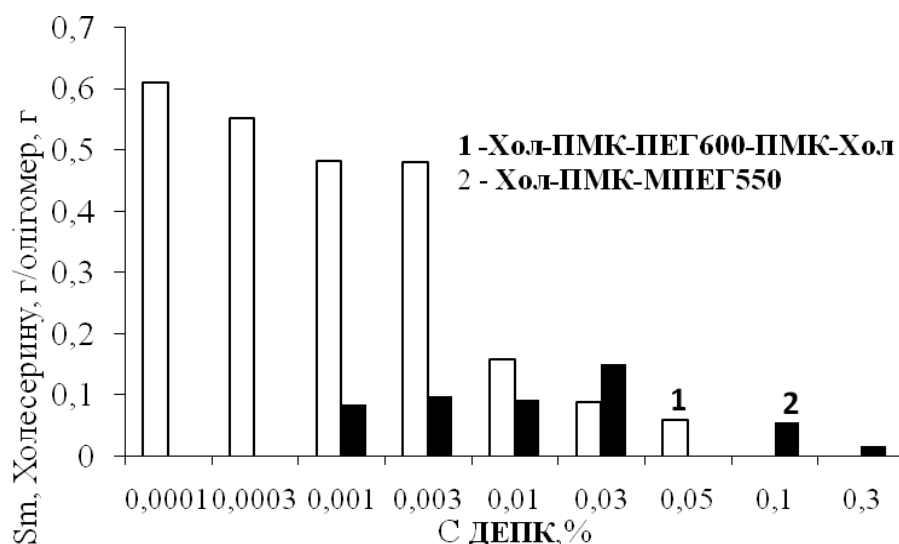


Рис. 6.24. Солюбілізація холестеролу в залежності від концентрації олігомеру: 1 - Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол; 2 - Хол-ПМК-МПЕГ550.

Коли концентрація **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** зростає до ККМ і починається формування міцел з впорядкованою щільною структурою, відмінною від «унімерних» міцел, відносна солюбілізація холестеролу дещо зменшується. На відміну від “gemini” сурфактанту **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол**, діестер **Хол-ПМК-МПЕГ550** ілюструє найбільшу солюбілізаційну ємність у межах концентрацій між ККМ і ККА (рис. 6.24).

Важливою характеристикою солюбілізатора є здатність при солюбілізації ліпофільних речовин, зокрема лікарських препаратів, створювати їхню високу концентрацію у водному середовищі. На рис. 6.25 і 6.26 наведені залежності концентрації солюбілізованого холестеролу (мкг/мл) від концентрації сурфактанту. Видно, що абсолютна концентрація солюбілізованого холестеролу у водному середовищі збільшується симбатно концентрації як **Хол-ПМК-МПЕГ550**, так і **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол**. Слід відмітити, що характер залежності

концентрації холестеролу від концентрації **Хол-ПМК-МПЕГ550** відрізняється від такої для **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол**.

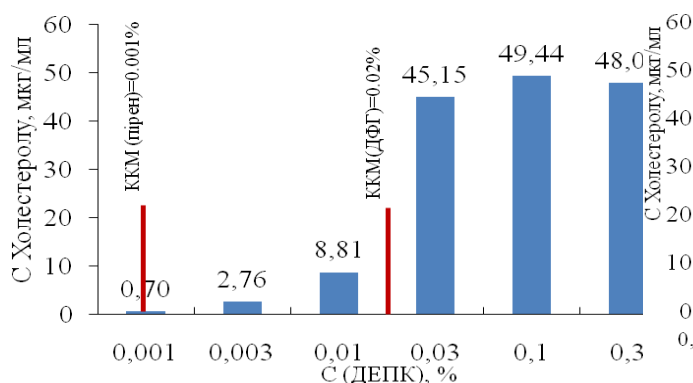


Рис. 6.25. Залежність

концентрації солюбілізованого холестеролу (мкг/мл) від концентрації **Хол-ПМК-МПЕГ550**.

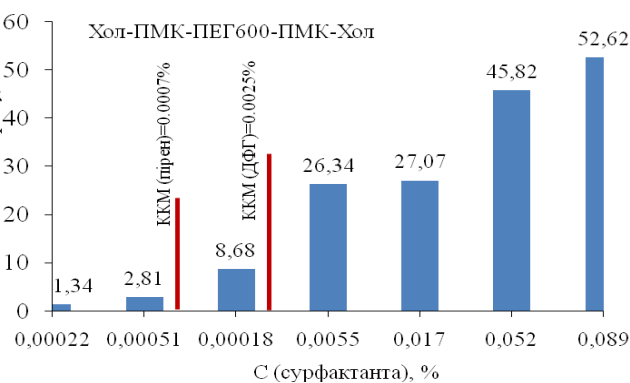


Рис. 6.26. Залежність концентрації

солюбілізованого холестеролу (мкг/мл) від концентрації **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол**.

Найбільш суттєво концентрація холестеролу збільшується при концентрації **Хол-ПМК-МПЕГ550**, більшій за ККМ. Це пояснюється утворенням міцел, які здатні солюбілізувати холестерол. При концентраціях, менших за ККМ молекули як **Хол-ПМК-МПЕГ550**, так і **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** існують у вигляді неасоційованих окремих молекул, не здатних солюбілізувати холестерол.

З рис. 6.25, 6.26 видно, що міцели більш гідрофобного **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** демонструють більшу солюбілізаційну ємність, що пов'язано з його здатністю утворювати агрегати більших розмірів у порівнянні з **Хол-ПМК-МПЕГ550** (рис. 6.27).

Здатність до гідролітичного розщеплення естерних фрагментів у складі ДЕПК та «gemini» олігомерів, що зумовлює їх біодеградабельність є важливим фактором для використання у біомедичних цілях [238, 239]. У [240] показано, що макромолекули більшості поліестерів здатні гідролітично розкладатися *in vivo*.

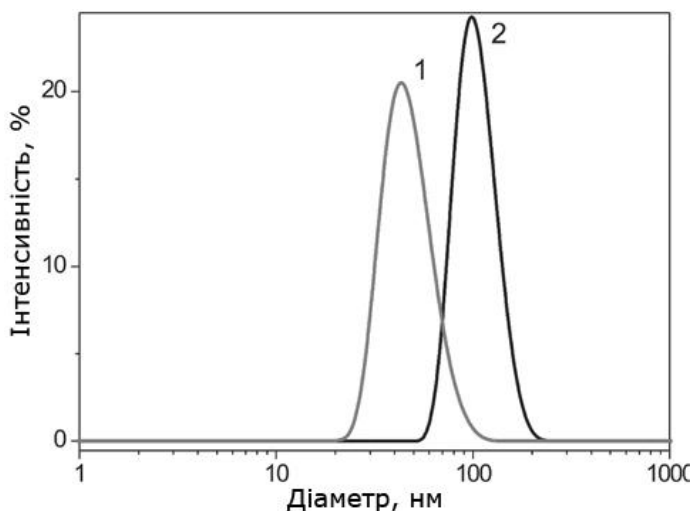


Рис. 6.27. Розподіл за розмірами міцелярних агрегатів, утворених **Хол-ПМК-МПЕГ550** (1) та **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** (2) при концентрації у водному середовищі 0,003% мас.

Гідролітичний розклад естерних фрагментів **Хол-ПМК-МПЕГ550** та **Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол** досліджували у фосфатному буфері (рН 7,0) через контролювання збільшення кількості карбоксильних груп рН-метричним титруванням.

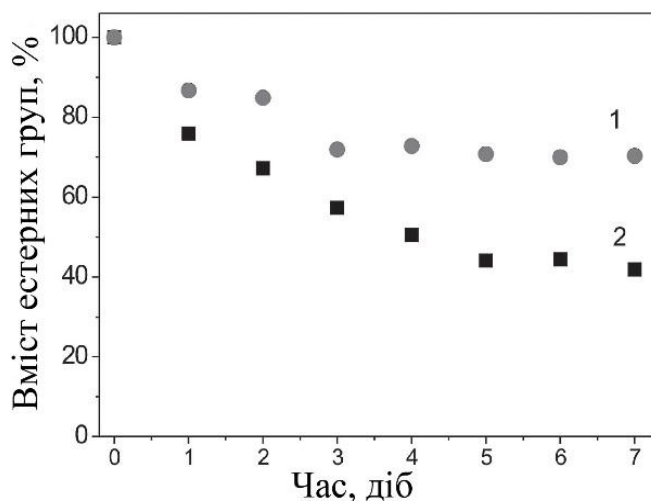


Рис. 6.28. Кінетика гідролізу **Хол-ПМК-МПЕГ550** (1) та **Хол-ПМК-ПЕГ550-ПМК-Хол** (2) у фосфатному буфері (рН 7,01).

З рис 6.28 видно, що олігомер структури “gemini” демонструє вищу швидкість гідролізу. Конверсія естерних груп протягом 7 діб у молекулах **Хол-ПМК-МПЕГ550** становить $37 \pm 4\%$, а у молекулах **Хол-ПМК-ПЕГ550-ПМК-Хол** – $62 \pm 3\%$. Одержані результати узгоджуються з опублікованими даними стосовно гідролізу поліестерів аналогічної природи [241, 242, 243].

Таким чином, створені теоретичні основи, розроблені методики та вперше синтезовано новий клас амфіфільних біодеградабельних діестерів та “gemini”

олігомерів на основі піромелітової кислоти, в яких роль гідрофільних фрагментів виконують залишки поліетиленгліколів або монометильованих поліетиленгліколів, а роль ліпофільних – залишки аліфатичних спиртів або холестеролу. ГЛБ та поверхнева активність одержаних олігомерів залежать від природи цих фрагментів і можуть регулюватись на стадії їх синтезу. При концентраціях більших за ККМ всі олігомери здатні солюбілізувати нерозчинні у воді речовини (в тому числі такий ефективний протираковий препарат, як куркумін). Важливо, що солюбілізація куркуміну в міцелах олігомерів, які містять карбоксильні групи, позитивно впливає на його стабільність.

Олігомери з фрагментами холестеролу можуть бути запропоновані як солюбілізатори холестеролу у водному середовищі.

Одержані результати дають підставу розглядати одержані олігомери як потенційні наноконтейнери для нерозчинних у воді речовин, з метою застосування в різних біомедичних аспектах. За своїми фізико-хімічними характеристиками (розмірами, хімічною структурою, "ємністю" по відношенню до інкапсульованих препаратів) вони відповідають вимогам, що пред'являються до систем доставки лікарських засобів і можуть бути використані як перспективні матеріали для конструювання таких систем.

6.9. Дослідження поверхнево-активних властивостей олігопероксидів

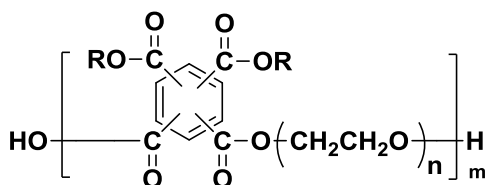
Відомо, що похідні поліетиленоксидів з ліпофільними фрагментами проявляють поверхнево-активні властивості і широко використовуються для стабілізації емульсій, у виробництві синтетичних миючих засобів тощо [244].

Можна очікувати, що синтезовані олігопероксиди (розд.4, 5) також будуть проявляти поверхнево-активні властивості, які обумовлені наявністю в їх молекулах гідрофільного поліетиленоксидного ланцюга, а також ліпофільних бензенових ядер та пероксидних фрагментів, оскільки ацильовані поліетиленгліколи є ефективними неіоногенними ПАВ [245].

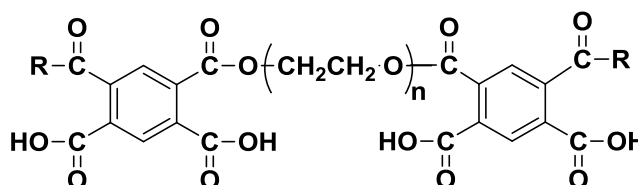
Досліджувались поверхнево-активні властивості олігопероксидів двох типів:

1) ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ400, 600, 1500, 5000, ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400, 600, 1500, 5000 та 2) “gemini” олігопероксидів ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП, ТБПМ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМ з фрагментами ПЕГ400, 600, 1500, 5000:

1)



2)



де: R= $-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ Оліго-ТБГП-ПМК-ПЕГ; ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП;
 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ Оліго-ТБПМ-ПМК-ПЕГ; ТБПМ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМ;
 $n=9, 13, 35, 115$.

Критичну концентрацію міцелоутворення визначали методом відриву кільця (розд. 2.11.1). З рис. 6.29 видно, що насиченість поверхневого шару водного розчину олігопероксиду ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ400 настає при його концентрації приблизно 0,02 %, а ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП при концентрації 0,1 %.

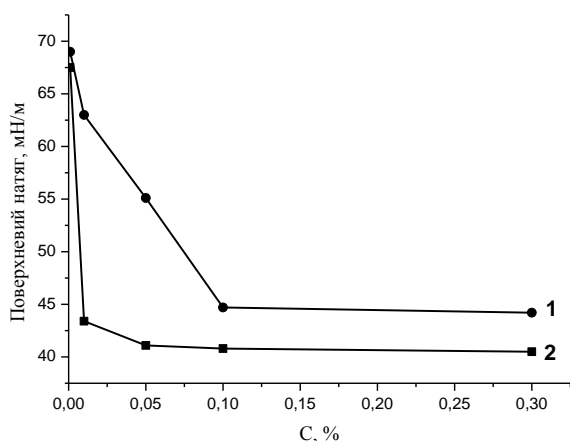


Рис. 6.29. Ізотерми поверхневого натягу в олігопероксидів ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ400 (1) та ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП (2) за температури 25 °С.

Оскільки в структурі олігопероксидів наявні карбоксильні групи, їх поверхнева активність залежить від рН розчину. Характер кривих (рис. 6.30) вказує на те, що ця залежність є суттєвою. В кислому середовищі карбоксильні групи практично неіонізовані. Такий стан відповідає оптимальному гідрофільно-

ліпофільному балансу і зниження поверхневого натягу є найбільшим. За рН більше 8 карбоксильні групи іонізуються і сприяють гідратації молекул олігопероксидів. Цей висновок добре корелює з визначеним вмістом залишкових карбоксильних груп у молекулах олігопероксидів **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ** та **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ** (табл. 4.4 та табл. 4.8). Олігопероксиди з більшим вмістом залишкових карбоксильних груп у лужному середовищі практично втрачають свою поверхневу активність і стають водорозчинними.

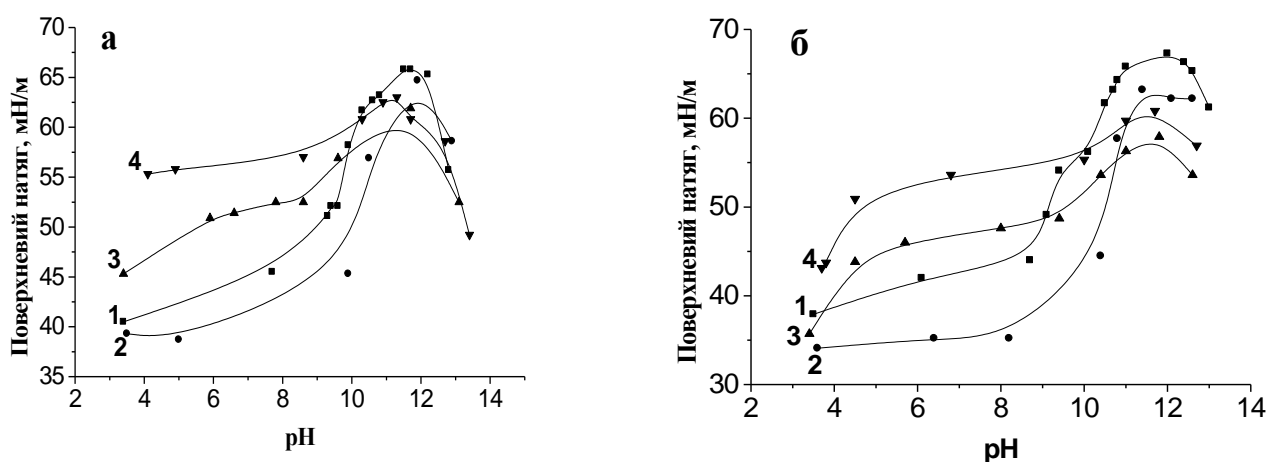


Рис. 6.30. Залежність поверхневого натягу 0,1 %-них водних розчинів олігопероксидів від рН середовища: а) 1– **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ400**, 2– **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600**, 3– **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ1500**, 4– **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ5000**; б) 1– **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400**, 2– **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ600**, 3– **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ1500**, 4– **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ5000**.

З рис. 6.30 видно, що поверхнева активність олігопероксидів **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ** та **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ** у значній мірі залежить від довжини оксиетиленового ланцюга, який, в свою чергу, визначає гідрофільно-ліпофільний баланс їх молекул. Найбільш відчутне зменшення поверхневого натягу спричиняють олігопероксиди **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ400**, **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** та **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600**, **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ600**, у яких ці властивості найкраще збалансовані. При збільшенні довжини оксиетиленового ланцюга

молекули олігопероксидів стають більш гідрофільними, про що свідчить їх краща розчинність у воді. Це приводить до погіршення поверхнево-активних властивостей.

Олігопероксиди типу “gemini” з високим вмістом карбоксильних груп знижують поверхневий натяг водних розчинів не так ефективно (рис. 6.31), як олігопероксиди, у яких вміст карбоксильних груп нижчий (рис. 6.30). Це пояснюється кращою розчинністю “gemini” олігопероксидів у воді. Разом з тим, закономірності залежності величини поверхневого натягу від рН розчину, зберігаються і для них (рис. 6.30, 6.31).

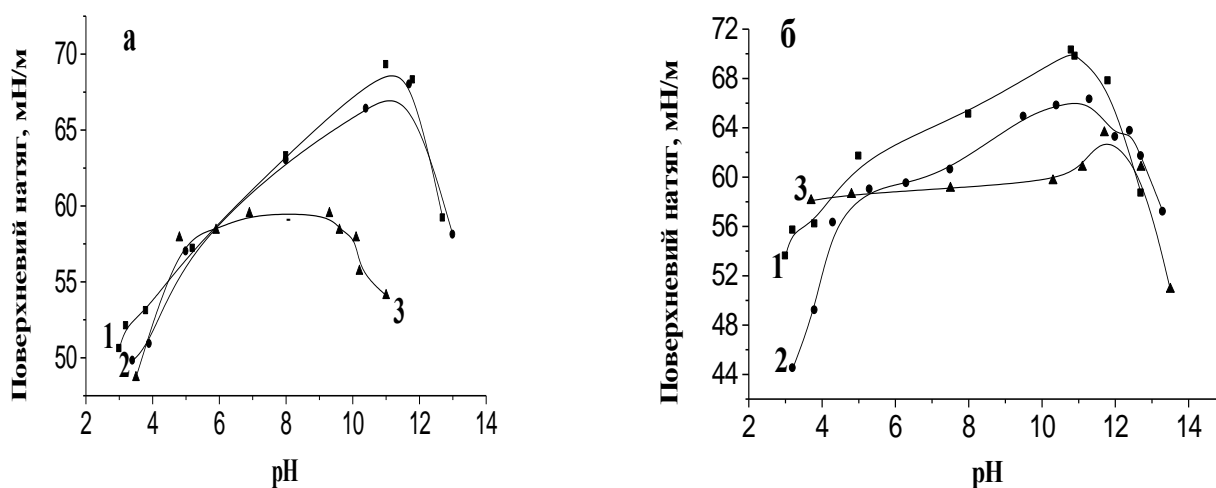


Рис. 6.31. Залежність поверхневого натягу 0,1 %-них водних розчинів “gemini” олігопероксидів від рН середовища: а) 1 – ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП; 2 – ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП; 3 – ТБГП-ПМК-ПЕГ1500-ПМК-ТБГП; б) 1 – ТБПМ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМ; 2 – ТБПМ-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБПМ; 3 – ТБПМ-ПМК-ПЕГ1500-ПМК-ТБПМ.

Для олігопероксидів усіх досліджених типів прослідковується така закономірність: чим більша довжина оксиетиленового ланцюга, тим менше їх поверхнева активність залежить від рН середовища. Це можна пояснити нівелюванням впливу інших функційних груп на поверхневу активність при наявності в молекулі довгого оксиетиленового ланцюга. В той же час природа

пероксидних груп у молекулах олігопероксидів обох типів практично не впливає на величину поверхневого натягу їх розчинів.

6.10. Дослідження емульгуючих, ініціюючих та стабілізуючих властивостей олігопероксидів

Поверхнево-активні полімери, зокрема поліпероксиди використовують в емульсійній та суспензійній полімеризації для надання певного комплексу властивостей полімерним суспензіям і полімерам [246, 247, 248, 249].

Особливий інтерес представляють малорозчинні у водній фазі поверхнево-активні олігопероксиди, оскільки їх використання дозволяє одержувати реакційно здатні полімерні дисперсії, частинки яких містять поверхневі пероксидні групи, а також зробити процес полімеризації екологічно чистим, оскільки стічні води не містять водорозчинних інгредієнтів, від яких їх необхідно очищати.

Відомо, що тип емульсії, яка утворюється при механічному емульгуванні, суттєво залежить від співвідношення об'ємів рідин. Якщо об'ємний вміст двох рідин близький, то за Ребіндером [250], зазвичай, виникають пряма та зворотня емульсії, але «виживає» та, яка має вищу стійкість. Тобто, будова молекули **ПАР** і енергія її взаємодії з полярним і неполярним середовищами є тими факторами, що визначають стійкість емульсії. Встановлено, що в присутності олігопероксидів **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ** утворюються прямі емульсії типу олія у воді [136].

Міжфазний натяг на межі стиренові розчини **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ**/вода визначали сталагмометричним методом [52]. Ізотерми міжфазного натягу приведені на рис. 6.32. Видно, що при підвищенні концентрації олігопероксиду відбувається значне пониження міжфазного натягу (σ). Найменші значення σ на границі стирен/вода спостерігаються у присутності **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600**.

Одержані результати дозволили розрахувати величини граничної адсорбції (Γ_{∞}), площу, що займає молекула олігопероксиду в насиченому адсорбційному шарі (S_0), роботу адсорбції (W), які наведені в табл. 6.10. Видно, що на межі стирен/вода

найбільше значення Γ_{∞} спостерігається для **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ200**, а на межі ММА/вода для усіх досліджуваних олігопероксидів значення Γ_{∞} близькі один до одного.

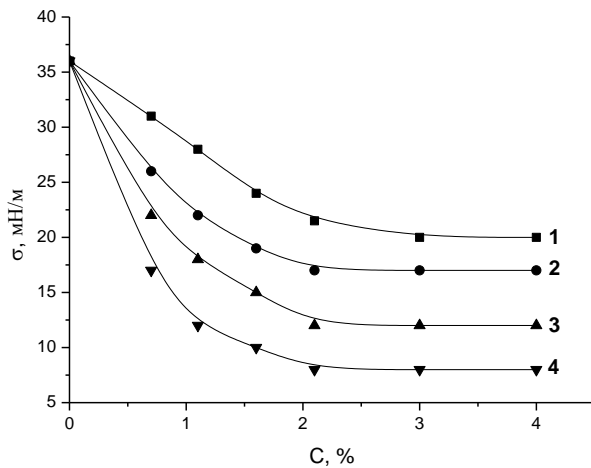


Рис. 6.32. Ізотерми міжфазного натягу на межі стиренові розчини олігопероксидів/вода:

- 1 - **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ200**,
 2 - **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300**,
 3 - **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ400**,
 4 - **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600**.

Таблиця 6.10

Характеристика адсорбційних шарів ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ на міжфазних поверхнях вода/стирен (1) і вода/ММА (2)

ПЕГ	$\Gamma_{\infty} \times 10^6$ моль/м ²		$S_0 \times 10$, нм ²		W, кДж/моль	
	1	2	1	2	1	2
ПЕГ200	5,4		3,1		27,4	
ПЕГ300	4,7	2,38	3,6	7,0	26,3	24,1
ПЕГ400	3,9	2,25	4,3	7,4	24,1	23,2
ПЕГ600	3,6	2,10	4,6	7,9	22,9	22,1

Для оцінки стійкості стиренових емульсій, стабілізованих різними олігопероксидами використовували нефелометричний метод [251], спостерігаючи за зміною світлорозсіяння (каламутності) емульсії у процесі розвитку процесу коагуляції (розд. 2.12).

Досліджували олігопероксиди різної природи **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ5000**, «gemini» олігопероксиди **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** та **ТБПМ-ПМК-ПЕГ5000-ПМК-ТБПМ**. Для порівняння використовували промисловий

емульгатор **E30**, який є сумішшю алкансульфонатів загальної формули **R-SO₃Na**, де **R** відповідає вуглецевому ланцюгу нормальної будови середньої довжини C₁₅.

За одержаними даними будували графік залежності $\lg(1/T)$ від C , де $T=D/100$, D – покази нефелометру в %, C – концентрація розчину натрій хлориду в %. За точкою зламу кривої визначали поріг швидкої коагуляції (рис. 6.33).

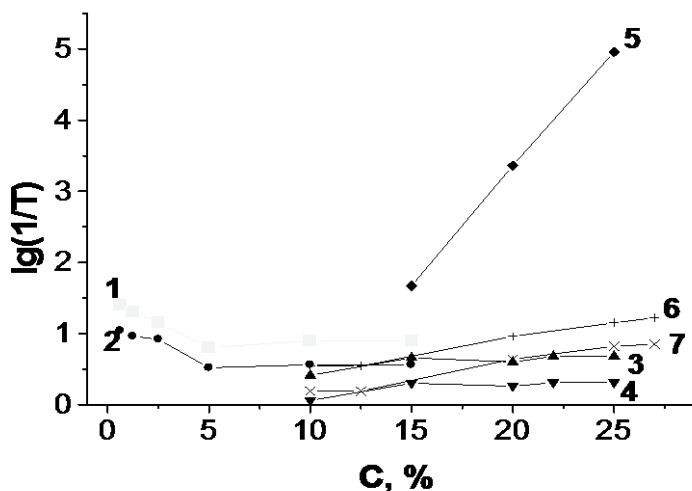


Рис. 6.33. Криві коагуляції полістиренових емульсій, стабілізованих промисловим стабілізатором та пероксидними олігомерами: 1 – емульгатор **E30** (фільтр з $\lambda=610$ nm); 2 – емульгатор **E30** (без фільтру); 3 – олігомер **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ5000** (фільтр з $\lambda=610$ nm); 4 – олігомер **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ5000** (без фільтру); 5 – олігомер **ТБПМ-ПМК-ПЕГ5000-ПМК-ТБПМ** (без фільтру); 6 – олігомер **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** (фільтр з $\lambda=610$ nm); 7 – олігомер **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** (без фільтру).

З рис. 6.33 видно, що всі олігопероксиди є ефективними емульгаторами полістиренових емульсій і за своєю емульгуючою здатністю значно перевищують традиційний промисловий емульгатор **E30**, у присутності якого поріг швидкої коагуляції досягається при концентрації електроліту (**NaCl**) 5% (криві 1–2). Поріг швидкої коагуляції емульсій в присутності «gemini» олігопероксидів не спостерігався навіть при насиченні розчину електролітом (криві 5–7).

Оскільки олігомери **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ** малорозчинні у воді, то використання їх в процесі емульсійної полімеризації забезпечить стабілізацію емульсійного мономера (наприклад стирену) за рахунок утворення на міжфазовій поверхні структурно-механічного бар'єру [230]. У цьому випадку полімерно-мономерні частинки (ПМЧ) мають бути стійкими у процесі полімеризації, починаючи з низьких конверсій мономера, а їх розподіл за розмірами – вузьким.

Наявність пероксидних груп в олігопероксидах дозволяє використовувати їх в якості стабілізаторів емульсій з одночасним ініціюванням процесу радикальної полімеризації.

Ініціюючу здатність олігопероксидів оцінювали в процесі суспензійної полімеризації стирену. Полімеризацію проводили за 80 °С, об'ємному співвідношенні стирен : вода - 1 : 6 та концентрації ініціатора 0,04 % мас. активного кисню в розрахунку на стирен [126]. Кінетику полімеризації досліджували ділатометричним методом. Результати наведені на рис. 6.34.

Для порівняння ініціюючої здатності синтезованих олігопероксидів був використаний широко розповсюджений ініціатор – пероксид лаурилу. При його концентрації 0,3 % мас. у перерахунку на стирен (що за вмістом активного кисню відповідає вищенаведеній концентрації олігопероксидів).

Видно, що полімеризація стирену протікає з постійною швидкістю до конверсії 60%, причому ця швидкість близька до швидкості полімеризації стирену в масі, а порядок реакції за ініціатором близький до значення 0,5. Молекулярна маса одержаного полістирену складає $1,5-3,5 \cdot 10^5$ при розмірі частинок 0,5-0,6 мкм з $D_w/D_n = 1,05$. На відміну від пероксиду лаурилу, олігомерні пероксиди не потребують застосування додаткових стабілізаторів, оскільки містять в молекулі фрагменти різної природи, які при орієнтації на межі розділу фаз створюють структурно-механічний бар'єр, чим сприяють стабілізації частинок суспензії.

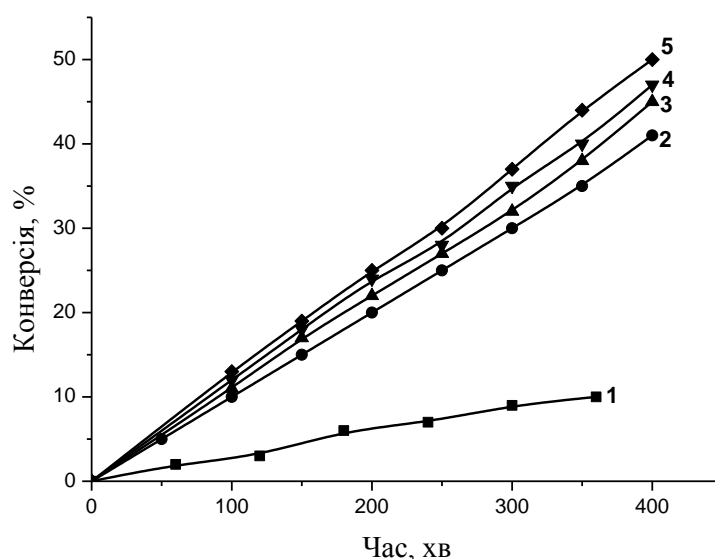


Рис. 6.34. Кінетика суспензійної полімеризації стирену в присутності **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ200, 300, 400, 600**. Температура 80 °С, співвідношення фаз стирен:вода 1:6, вміст олігопероксидів (та пероксиду лаурилу – еквівалентний 0,04% мас. активного кисню в розрахунку на мономер: 1 – пероксид лаурилу; 2 – **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ200**; 3 – **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300**; 4 – **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ400**; 5 – **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600**.

Дещо несподіваною виявилась залежність швидкості полімеризації від довжини гідрофільного оксиетиленового фрагменту. З рис.6.34 видно, що швидкість полімеризації зростає симбатно збільшенню довжини цього фрагменту. Такий результат дозволяє припустити, що олігопероксиди в данному процесі виконують подвійну роль. З одного боку, вони стабілізують полімерно-мономерну дисперсію, а з другого – слугують джерелом вільних радикалів, за рахунок чого ініціюють процес полімеризації. При збільшенні довжини гідрофільної частини олігомеру його розчинність у водній фазі зростає і він починає нагадувати водорозчинний ініціатор. Таким чином, процес полімеризації набуває ознак емульсійної, швидкість якої, як правило є суттєво вищою, ніж суспензійної, що протікає в присутності олеорозчинних ініціаторів [252]. Емульсійний характер полімеризації

підтверджується високою молекулярною масою полістирену та відповідними розмірами латексних частинок.

Дисперсний склад емульсій стирену, утворених у присутності **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ** з різною довжиною оксиетильованого ланцюга, приведений на рис. 6.35. Видно, що зі збільшенням гідрофільності олігопероксиду подрібнення крапель мономеру покращується, що корелюється зі значенням σ .

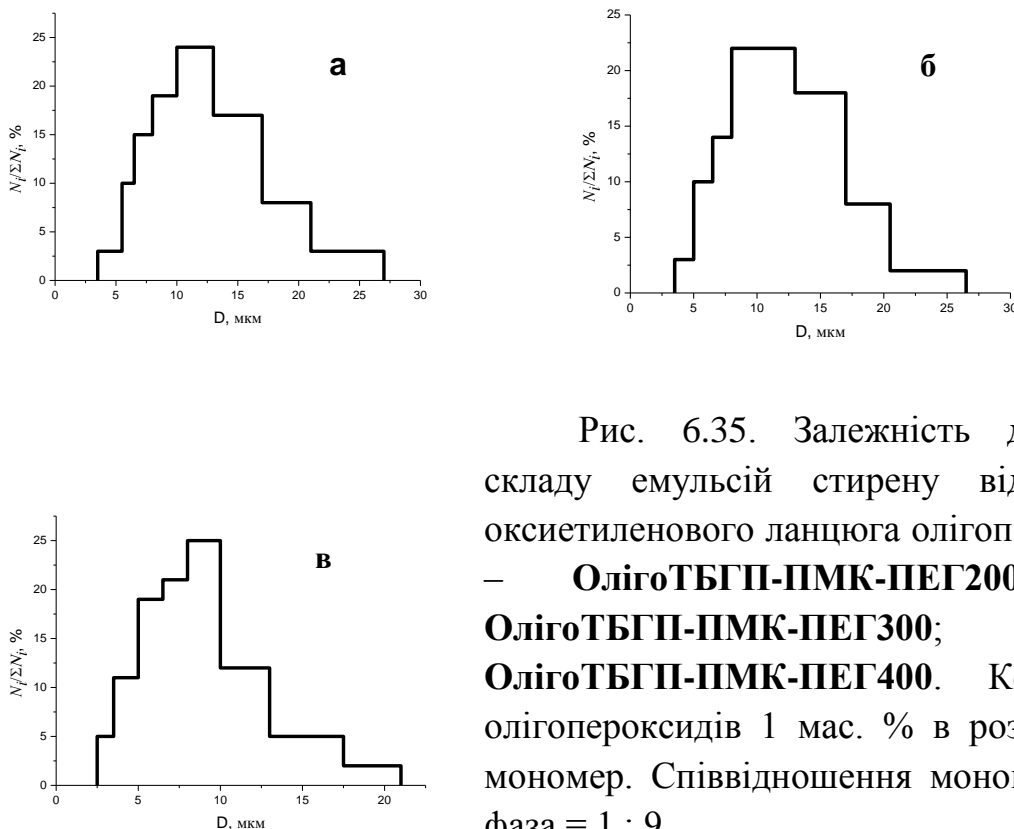


Рис. 6.35. Залежність дисперсного складу емульсій стирену від довжини оксиетиленового ланцюга олігопероксидів: а – **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ200**; б – **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300**; в – **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ400**. Концентрація олігопероксидів 1 мас. % в розрахунку на мономер. Співвідношення мономер : водна фаза = 1 : 9.

Збільшення концентрації олігопероксидів від 1 до 4 мас.% з розрахунку на мономер практично не змінює дисперсний склад емульсії стирену (рис. 6.36).

В процесі самоініційованої полімеризації стирену за 80 °С дисперсний склад емульсій помітно змінюється. Як видно з рис. 6.37, вже при 5%-ній конверсії стирену розподіл частинок за розмірами стає вузьким. Причому їх розмір зменшується до 0,5-2 мкм. В результаті повної конверсії стирену утворюється суспензія, що містить, в основному, малі частинки з діаметром 0,45-0,55 мкм (рис.

6.38). Одержані дані вказують на те, що в процесі полімеризації ПМЧ утворюються з крапель мономеру, як це відбувається при емульсійній полімеризації.

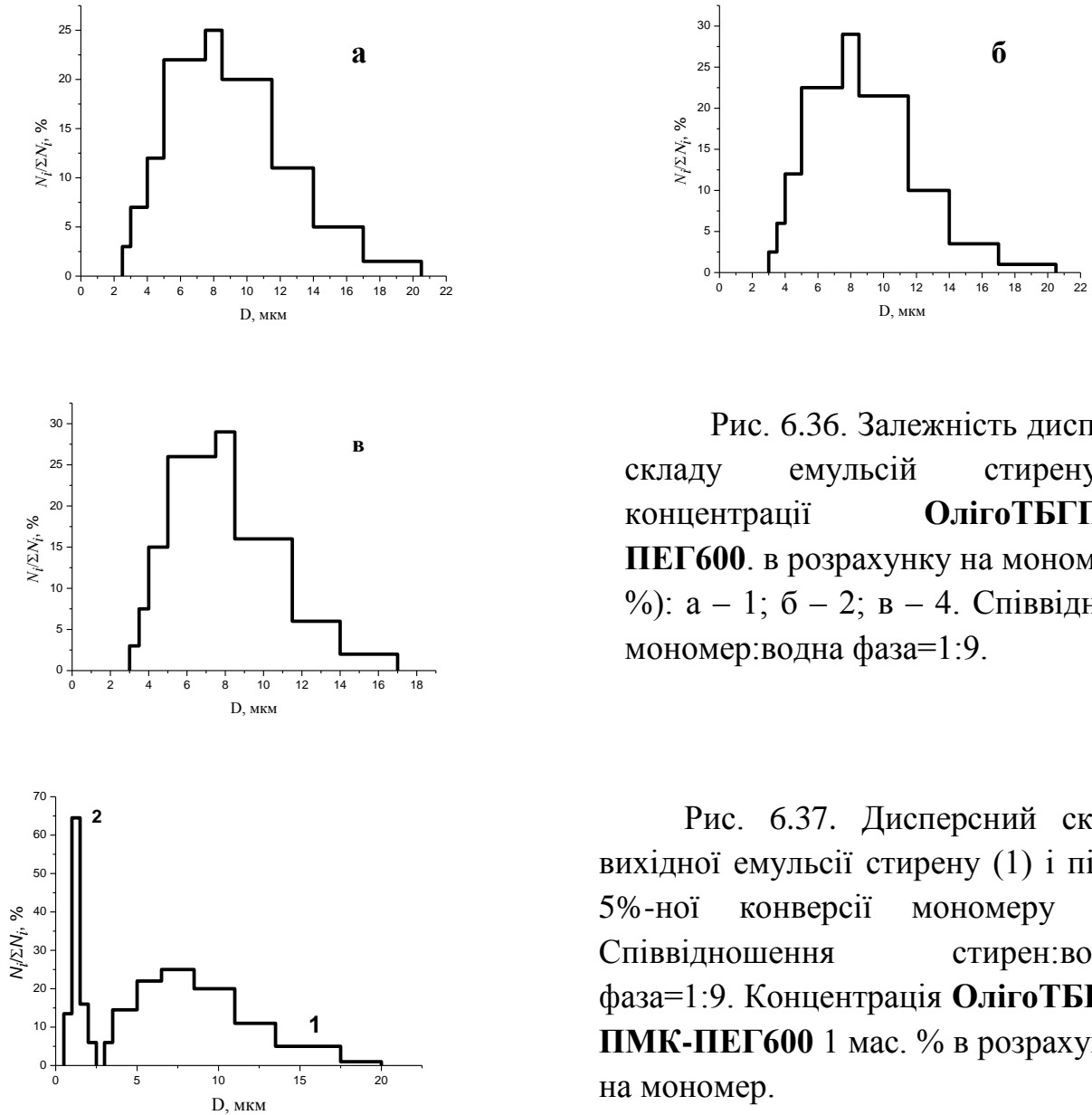


Рис. 6.36. Залежність дисперсного складу емульсій стирену від концентрації **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600** в розрахунку на мономер (мас. %): а – 1; б – 2; в – 4. Співвідношення мономер:водна фаза=1:9.

Рис. 6.37. Дисперсний склад вихідної емульсії стирену (1) і після 5%-ної конверсії мономеру (2). Співвідношення стирен:водна фаза=1:9. Концентрація **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600** 1 мас. % в розрахунку на мономер.

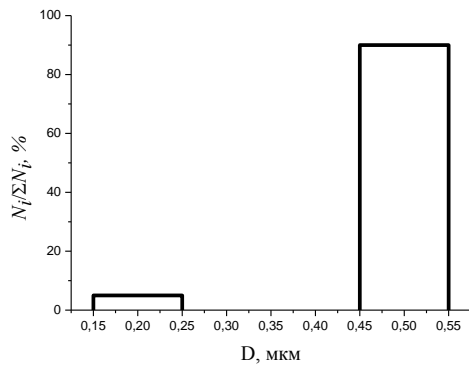


Рис. 6.38. Дисперсний склад полістиренових суспензій, які стабілізовані 1 мас. % **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600** за конверсії мономеру 100 %. Об'ємне співвідношення фаз мономер:вода=1:9; $T_{\text{полім.}} = 80^\circ\text{C}$.

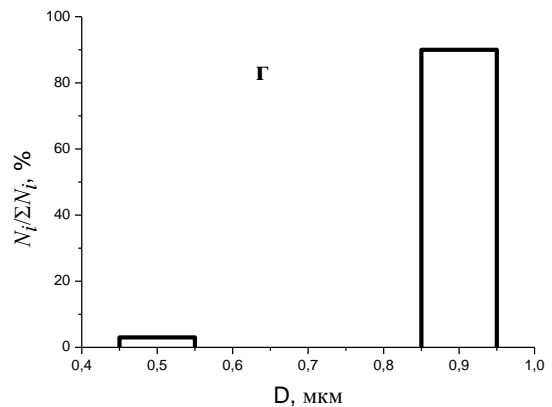
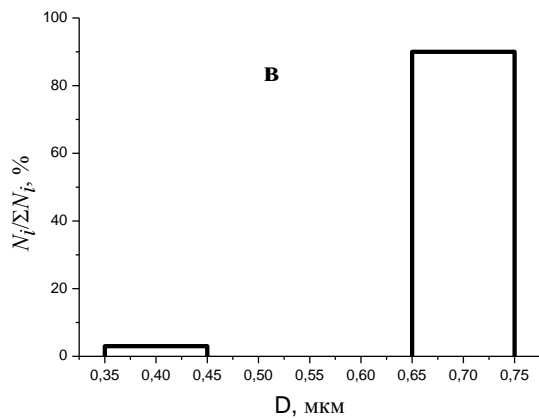
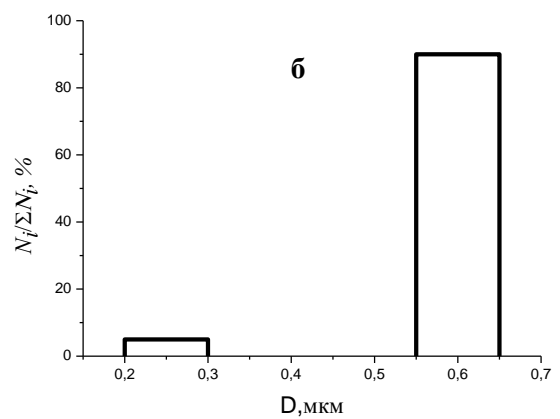
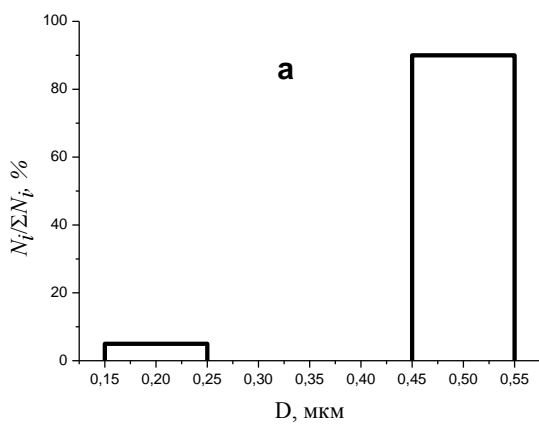


Рис. 6.39. Вплив довжини оксиетиленового ланцюга олігопероксиду на дисперсний склад полістиренових суспензій: а – **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600**, б – **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ400**, в – **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300**, г – **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ200**. Об'ємне співвідношення фаз мономер:вода=1:9; Концентрація олігопероксидів 1 мас. % в розрахунку на мономер; $T_{\text{полім.}} = 80^\circ\text{C}$.

Аналогічні результати були одержані і при полімеризації стирену у присутності інших олігопероксидів. Разом з тим, діаметр частинок полістиренових суспензій суттєво залежить від довжини оксиетильованого ланцюга в молекулі олігопероксиду. Так, абсолютна більшість частинок полістиренової суспензії, синтезованої в присутності **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600** мають діаметр 0,50 мкм, а в присутності **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ200** – 0,9 мкм; разом з тим, розподіл частинок за розмірами і в тому, і в іншому випадку є достаньо вузьким (рис. 6.39).

Таким чином, олігомерні пероксиди можуть бути використані як стеричні стабілізатори при синтезі полістиренових суспензій з вузьким розподілом частинок за розмірами. Розмір частинок можна регулювати довжиною оксиетиленового ланцюга в молекулі олігопероксиду в межах 0,45-0,90 мкм. Утворені латекси містять на поверхні латексних частинок залишкові пероксидні групи, вміст яких залежить від кількості стабілізатора та умов проведення полімеризації [253, 254]. Крім того, процес полімеризації стає екологічно чистим, оскільки всі олігомерні ініціатори малорозчинні у воді і стічні води не містять їх слідів.

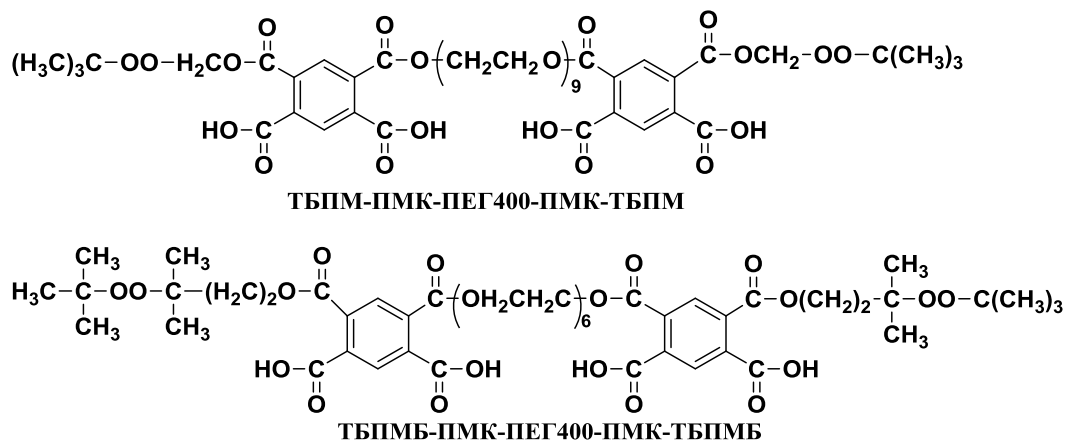
6.11. Дослідження термічної стійкості олігопероксидів

Комплексний термічний аналіз є зручним та інформативним методом для дослідження фізичних і хімічних перетворень, що протікають під впливом температури. Він може бути успішно використаний для оцінки процесів, що проходять із втратою маси досліджуваних речовин, поглинанням або виділенням тепла [255].

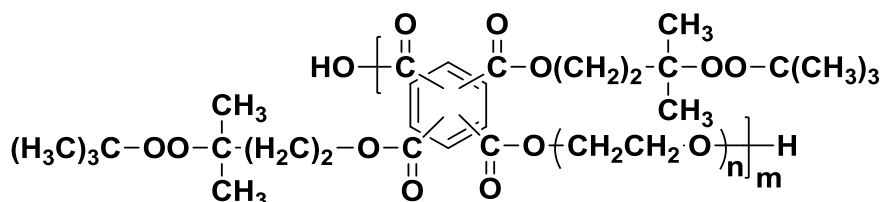
Закономірності термічного розпаду пероксиестерів вивчені достатньо глибоко і підсумовані в огляді [256]. В той же час, термічна стійкість естерів гідроксилізованих пероксидів з різною віддаленістю пероксидної групи та естерного фрагменту вивчені недостатньо.

Тому, для дослідження термічної стійкості були взяті сполуки з різною природою пероксидних груп, а саме з первинно-третинною на основі α -гідрокси-

пероксиду – **ТБПМ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМ** та дитретинною на основі γ -гідроксипероксиду – **ТБПМБ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМБ**:



Також для виявлення впливу довжини оксиетиленового фрагменту на стійкість дитретинної пероксидної групи було проведено термічний аналіз олігопероксидів **ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ600** та **ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ1500** загальної формули:



де: $n=13$ **ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ600**; $n=35$ **ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ1500**.

Типові криві комплексного термічного аналізу олігопероксидів з первинно-третинною пероксигрупою зображені на рис. 6.40, де Т – лінія, яка характеризує зміну температури зразка в часі; ДТА – крива диференціального термічного аналізу, з якої можна визначити зміну ентальпії в досліджуваному зразку під впливом температури, а також зміни агрегатного стану; ТГ – термогравіметрична крива, яка відноситься до зміни маси зразка; DTG – диференціальна термогравіметрична крива, яка характеризує швидкість зміни маси зразка в часі в залежності від температури.

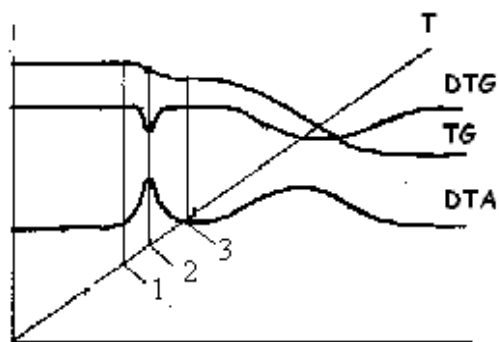


Рис. 6.40. Криві комплексного термічного аналізу олігопероксиду **ТБПМ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМ**.

Швидкість нагріву 5 град./хв. 1 – 100 °С, 2 – 145 °С, 3 – 190 °С.

Як видно з рис. 6.40, втрата маси “gemini” олігопероксиду, що супроводжується виділенням тепла, спостерігається в інтервалі температур 100÷190 °С. Саме цей процес відноситься до термічного розкладу пероксидних груп сполуки.

На рис. 6.41 зображені типові криві комплексного термічного аналізу для олігопероксидів типу “gemini” з термінальними дитретинними діалкілпероксигрупами. Як видно з рис. 6.41, втрата маси, яка супроводжується виділенням тепла, має місце при значно вищій температурі 150÷190 °С, порівняно з первинно-третинними пероксигрупами (рис. 6.40). Крім цього, для досліджуваних сполук в інтервалі температур 93÷137 °С спостерігається процес поглинання тепла, що не супроводжується зміною маси. Він може бути охарактеризований як процес плавлення речовини.

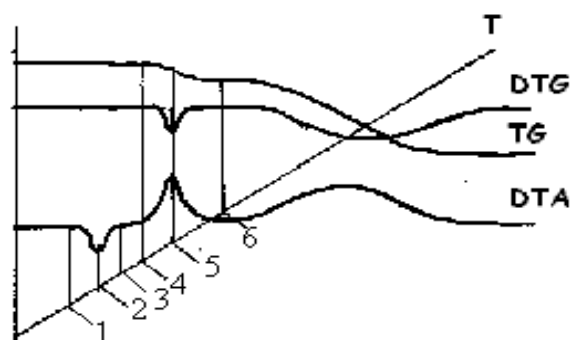


Рис. 6.41. Криві комплексного термічного аналізу олігопероксиду **ТБПМБ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМБ**.

Швидкість нагріву 5 град./хв. 1 – 93 °С, 2 – 121 °С, 3 – 137 °С, 4 – 150 °С, 5 – 175 °С, 6 – 190 °С.

Виходячи з рівняння Кіссінжера (6.1), на основі температур, за яких досягається максимальна швидкість втрати маси в залежності від швидкості нагріву, можна розрахувати ефективну енергію активації процесу розпаду пероксидних груп як кут нахилу прямої, яка характеризує залежність $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ від $1/T_{\max}$ [255].

$$\frac{\beta}{T_{\max}^2} = \frac{k * R}{E} n C^{n-1} \exp\{-E / RT_{\max}\} \quad (6.1)$$

де: β – швидкість нагріву, градус / хв;

T_{\max} – температура, за якої досягається максимальна швидкість втрати маси, К;

E – ефективна енергія активації процесу розкладу пероксидних груп, кДж/моль.

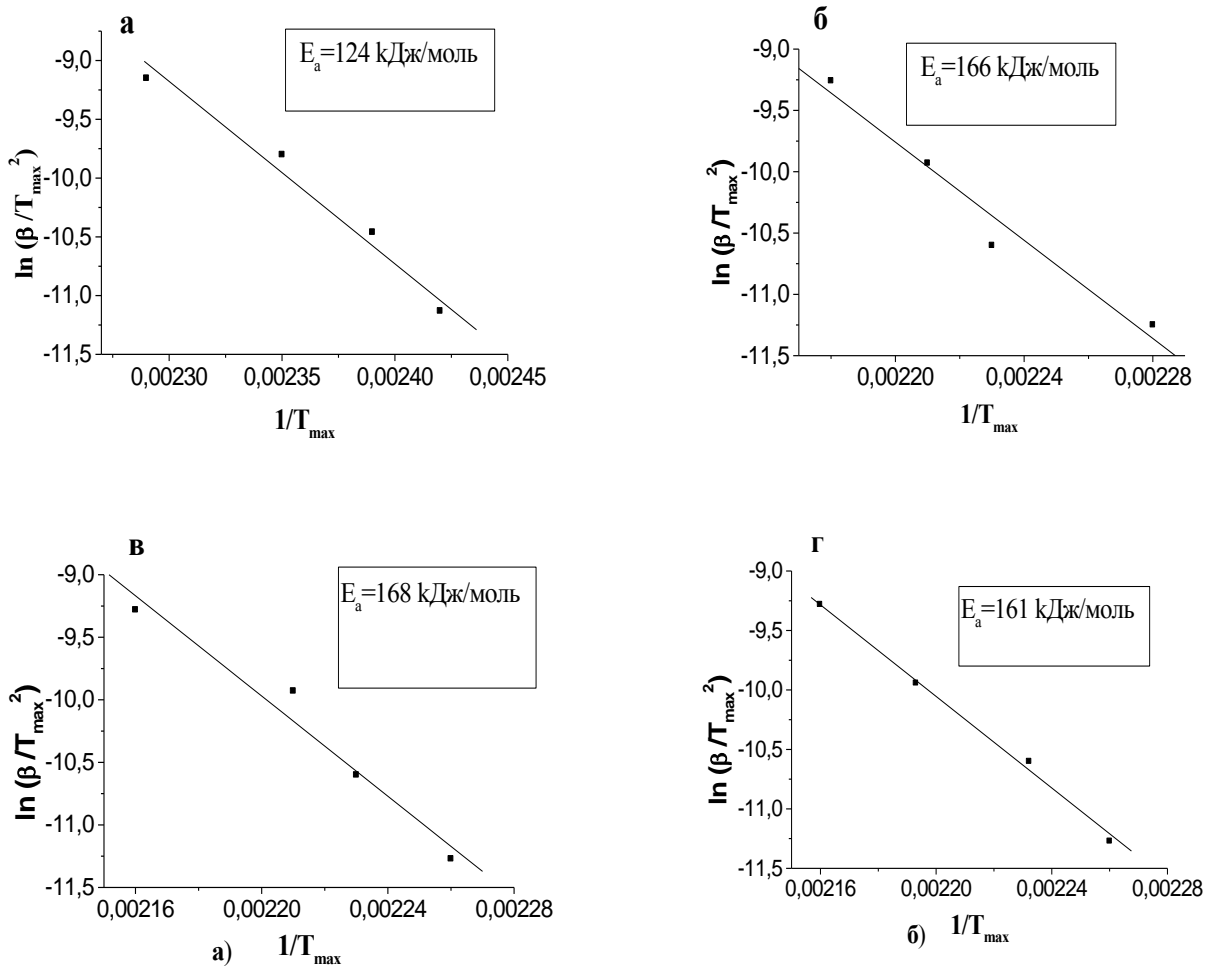


Рис. 6.42. Залежність $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ від $1/T_{\max}$ для олігопероксидів: а) ТБПМ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМ; б) ТБПМБ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМБ; в) ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ600; г) ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ1500.

Як видно з рис. 6.42, експериментальні точки достатньо добре лягають на пряму, що підтверджується коефіцієнтами лінійної регресії (0,987; 0,981; 0,981; 0,998 відповідно). Розраховані на їх основі значення ефективної енергії активації складають: 124 кДж/моль для **ТБПМ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМ**; 166 кДж/моль для **ТБПМБ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМБ**; 168 кДж/моль для **ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ600**; 161 кДж/моль для **ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ1500**.

Одержані результати узгоджуються з даними, одержаними для низькомолекулярних пероксидів відповідних класів [174].

Таким чином, розраховані значення ефективної енергії активації процесу розкладу пероксидних груп первинно-третинних та дитретинних діалкілпероксигруп в синтезованих олігопероксидах. Встановлено, що термічний розпад первинно-третинних пероксидних груп в олігопероксидах починається за температури 100 °С, а дитретинних – за 150 °С. Крім того, довжина оксиетиленового ланцюга в олігопероксиді не впливає на стійкість пероксидної групи (рис. 6.42в та 6.42г).

Для визначення інших кінетичних параметрів процесу термодеструкції олігопероксидів з первинно-третинними пероксигрупами був досліджений термічний розпад олігопероксиду **ТБПМ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМ** в розчині етиленгліколю (рис. 6.43). Встановлено, що термічний розпад описується кінетичним рівнянням I-го порядку.

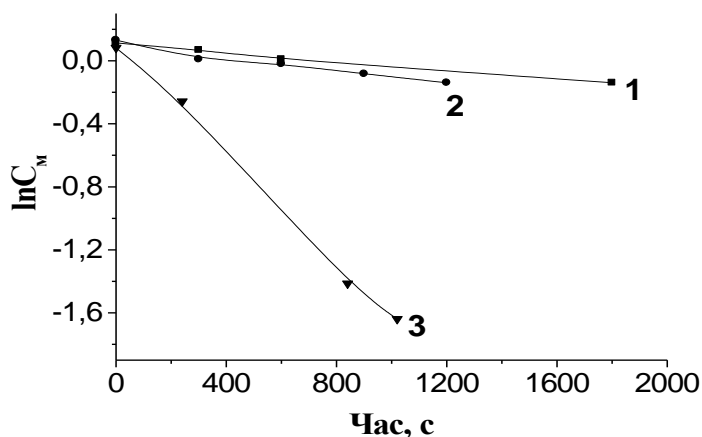


Рис. 6.43. Кінетичні криві розпаду олігопероксиду **ТБПМ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМ** у вигляді 3%-го розчину в етиленгліколі за різних температур: 1 – 100°C; 2 – 110°C; 3 – 125°C.

На основі експериментальних даних (рис. 6.43) були розраховані константи швидкості розпаду продукту за різних температур: $k_1=1,38 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$ (100 °C); $k_2=2,11 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$ (110 °C); $k_3=17,5 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$ (125 °C).

Енергію активації визначали графічно як тангенс кута нахилу прямої, побудованої в арреніусівських координатах (рис. 6.44):

$$E_{\text{акт.}} = -R \cdot \text{tg}\alpha = -8,314 \cdot (-15466,47) = 128588 \text{ Дж/моль} = 128,6 \text{ кДж/моль.}$$

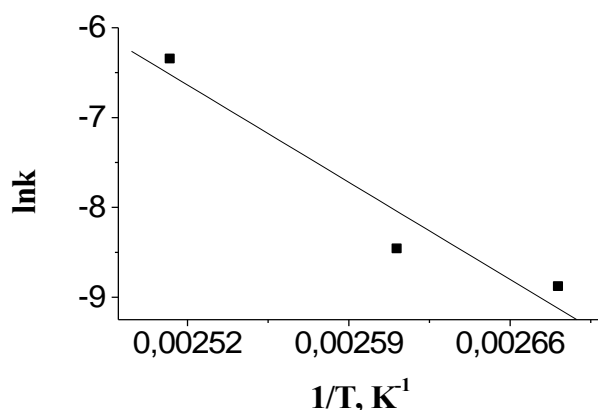


Рис. 6.44. Залежність $\ln k$ від $1/T$ в реакції розпаду олігопероксиду **ТБПМ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМ**.

Визначення $E_{\text{акт.}}$ методом диференціального термічного аналізу дало значення 124 кДж/моль. Як видно, визначені різними способами значення $E_{\text{акт.}}$ для олігопероксиду **ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ1500** узгоджуються між собою.

Таким чином показано, що олігомерні поверхнево-активні дієстри піромелітової кислоти утворюють у водному середовищі ієрархію міцелярних структур, а їх колоїдно-хімічні властивості (поверхнева активність, ККМ, здатність солюбілізувати ліпофільні речовини) визначаються будовою ліпофільних та гідрофільних фрагментів, а також залежать від рН середовища. Утворювані ними міцелярні структури здатні солюбілізувати такі ліпофільні речовини, як водонерозчинні барвники, ефірні олії, рибачий жир, холестерол та водонерозчинний протираковий препарат куркумін. Причому вони не тільки забезпечують стабільність куркуміну протягом тривалого часу, але і його вивільнення в 1-октанол, який імітує шар фосфоліпідів, що складають клітинну мембрану. Це дає підставу

розглядати одержані олігомери як матеріали для конструювання засобів доставки лікарських препаратів у клітини.

Показано, що синтезовані олігопероксиди є типовими поверхнево-активними речовинами. Причому, найбільшу поверхневу активність проявляють олігопероксиди на основі **ПЕГ-9** та **ПЕГ-13**, у яких гідрофільно-ліпофільні властивості збалансовані найкраще. Синтезовані олігопероксиди є ефективними емульгаторами полістиренових емульсій і дозволяють одержувати монодисперсні латексні системи, частинки яких містять на поверхні залишкові реакційноздатні пероксидні групи, що дозволяє використовувати їх для одержання більш складних дисперсних систем, зокрема, латексів типу ядро-оболонка.

Встановлено, що термічна стійкість олігопероксидів не залежить від довжини оксиетиленового ланцюга в їх молекулах, а залежить від природи пероксидної групи і відповідає термічній стійкості низькомолекулярних пероксидів відповідної природи.

РОЗДІЛ 7.

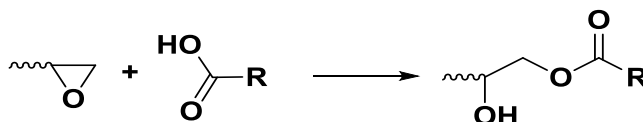
РЕАКЦІЙНОЗДАТНИЙ ЕПОКСИДНИЙ ОЛІГОМЕР ТА рН-ЧУТЛИВІ СУБМІКРОННІ ЧАСТИНКИ НА ОСНОВІ ОЛІГОПЕРОКСИДУ ТА ХІТОЗАНУ

7.1. Синтез та властивості епоксидного олігомеру з пероксидними та карбоксильними функційними групами

Хімічна промисловість сьогодні виробляє широкий асортимент олігомерів (смола) як поліконденсаційного, так і полімеризаційного типів. Серед них на особливу увагу заслуговують епоксидні смоли, які широко використовуються при виробництві компаундів, клеїв, захисних покриттів тощо [257, 258, 259, 260, 261, 262, 263]. Особливістю епоксидних смол є те, що матеріали на їх основі характеризуються хорошими фізико-механічними показниками, адгезійною міцністю, термостійкістю та стійкістю до агресивних середовищ. З іншого боку, епоксидні смоли у своїй структурі містять реакційноздатні епоксидні групи, що дає можливість модифікувати їх іншими як низькомолекулярними, так і високомолекулярними сполуками, змінюючи властивості полімерів на їх основі у бажаному керунку [261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268 257].

Серед низькомолекулярних сполук для модифікування епоксидних смол найчастіше використовують: спирти [269, 270, 271, 272, 273], феноли [257, 258, 260, 263, 274, 275, 276, 277, 278, 279] ангідриди кислот [280, 281, 282], кислоти [258, 260, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292], елементоорганічні сполуки [293, 294, 295] та речовини інших класів [280, 281, 282, 283, 296, 297, 298, 299]. Введення в структуру епоксидних смол фрагментів вищеназваних речовин приводить, як правило, до покращення властивостей матеріалів на їх основі та позитивно впливає на сумісність модифікованих епоксидних смол з іншими полімерами.

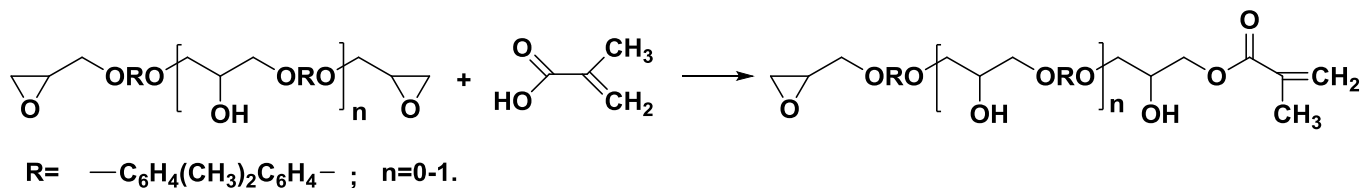
Процес модифікування епоксидних смол органічними кислотами можна подати загальною схемою:



Для модифікування використовують насичені, ненасичені та ароматичні кислоти. При використанні ненасичених кислот, зокрема акрилової, метакрилової та ін., отримують продукти, які містять на кінцях молекули полімеризаційноздатні подвійні зв'язки [258].

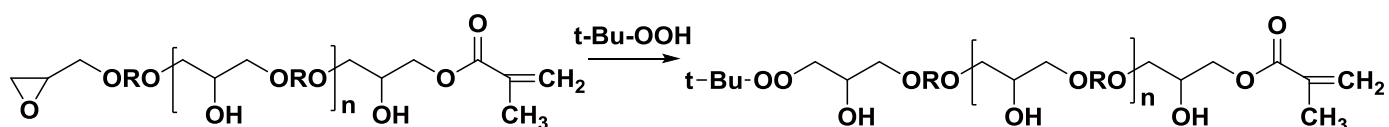
У роботі [300] запропоновано використовувати кротонову, етилакрилову 3-метил-2-бутенову, 2-гексенову, 2-етил-2-гексенову кислоти. Вибір таких кислот зумовлений тим, що на відміну від акрилової та метакрилової, вони не здатні до гомополімеризації. Це дає можливість модифікувати епоксидні смоли такими кислотами у присутності кисню повітря без застосування інгібіторів процесу радикальної полімеризації. Як каталізатори процесу модифікації розглядалися триетиламін, піридин, порошкоподібний твердий NaOH та четвертинні солі амонію. Встановлено, що найбільш ефективним каталізатором процесу хімічного модифікування епоксидних смол такими кислотами є бензилтриетиламоній хлорид (**БТЕАХ**). Олігомери, синтезовані на основі епоксидної смоли **ЕД-20** та не здатних до гомополімеризації ненасичених кислот, використовуються як активні добавки до епокси-олігоестеракрилатних сумішей, структурування яких відбувається за участю поліетиленполіаміну (**ПЕПА**) та гідропероксидів. У такій системі **ПЕПА** є зшиваючим агентом епоксидної смоли і реакція проходить за кімнатної температури. Після цього, за підвищеної температури гідропероксид розкладається з утворенням вільних радикалів, які викликають кополімеризацію ненасиченого олігомеру з олігоестеракрилатом.

Інший метод модифікування епоксидних смол ненасиченими кислотами запропонований в НУ „Львівська політехніка” [285, 301, 302]. Згідно з цим методом реакцію проводять тільки з однією епоксидною групою смоли за реакцією:



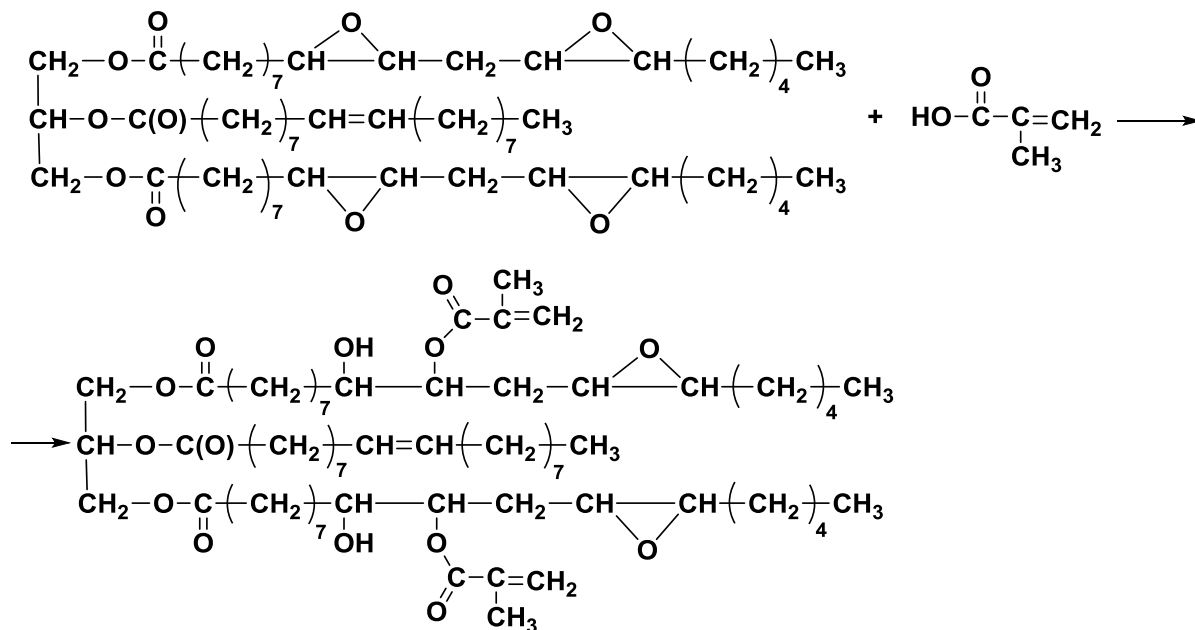
Вихідними сполуками слугують епоксидні смоли **ЕД-22** та **ЕД-24**. Реакцію ведуть в середовищі толуену за температури 100 °С у присутності каталізатора – тетрабутиламоній йодиду. Синтезовані олігомери рекомендовано використовувати як добавки до бітум-полімерних сумішей [285]. Авторами показано, що введення 3 масових частин синтезованого олігомеру на 100 г нафтового бітуму дає можливість підвищити адгезію вихідних сумішей до скла. Крім цього, такі олігомери знаходять застосування як добавки до епокси-олігомерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли **ЕД-20** та олігоестеракрилату **ТГМ-3**.

В роботі [301] показано, що олігомер, який містить у своїй структурі метакрилатний фрагмент та епоксидну групу, може бути використаний для отримання пероксидних макромерів за схемою:



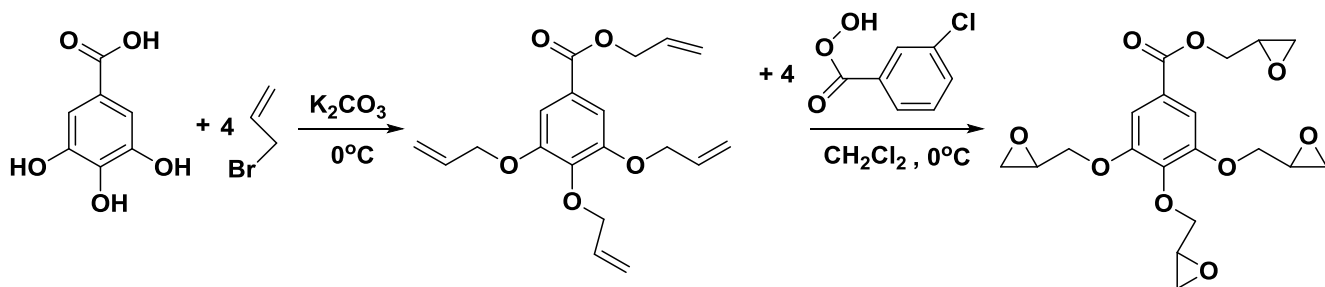
Найкращі результати були одержані при використанні каталітичної суміші, що складалася із 18-краун-6 та ZnCl_2 у співвідношенні 1:2 моль. Синтезований олігомер знаходить застосування як активний додаток до епокси-олігомерних сумішей.

Крім діанових епоксидних смол запропоновано використовувати епоксидовану соняшникову олію [302]. Реакцію її модифікації метакриловою кислотою можна подати схемою:



Як каталізатор був використаний **БТЕАХ** у вигляді 60%-го водного розчину у кількості 0,2 моль у розрахунку на 1 моль вихідної кислоти. Виходячи з того, що реакційна здатність епоксидних груп у епоксидованій соняшниковій олії є дещо нижчою у порівнянні з епоксидними групами у діанових епоксидних смолах, реакцію проводили за температури 100 °С, причому процес тривав впродовж 17 год. Одержану модифіковану олію рекомендовано використовувати як додаток до епокси-олігомерних сумішей з метою покращення властивостей захисних покриттів на їх основі.

Описані методи модифікування епоксидних смол карбоновими кислотами на стадії синтезу самої смоли. Так у роботі [287] показана можливість одержання нових термореактивних біоепоксидів, синтезованих на основі галової та фенольної кислот, які зустрічаються в різних рослинах. Похідні галової кислоти одержували за двостадійним методом, що включає алкілювання –ОН груп, з наступним епоксидуванням подвійних зв'язків *мета*-хлоропероксибензоатною кислотою:



Утворена тетрагліцидилпохідна галової кислоти структурується ізофорондіаміном з утворенням сітки, яка показує кращі механічні властивості, ніж сітки на основі **ЕД-20**.

Крім монокарбонових кислот, для модифікування епоксидних сполук запропоновано використовувати дикарбонові кислоти: бурштинову, адипінову та себацінову [288].

На прикладі реакції діанової епоксидної смоли **ЕД-20** з бензойною кислотою вивчено вплив температури, природи та концентрації каталізатора на процес взаємодії карбоксильних та епоксидних груп. Модифіковані кислотами епоксидні смоли знаходять застосування як заливні компаунди, адгезиви, плівкоутворюючі матеріали тощо [289, 290, 291, 292].

З наведеного вище матеріалу видно, що для модифікування епоксидних смол кислотами використовуються, головним чином, одноосновні карбонові кислоти, тому отримані продукти містять тільки залишкові епоксидні та вторинні гідроксильні групи, але не містять карбоксильних, що звужує можливе коло іонних реакцій за їх участю.

При модифікуванні епоксидів пероксидними сполуками [303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313], можна отримати олігомерні продукти, які у своїй структурі містять реакційноздатні пероксидні, епоксидні та гідроксильні групи. Такі сполуки слугують активними додатками до різноманітних полімерних сумішей. Формування просторово-зшитих сіток за їх участю, відбувається як за радикальним, так і за іонним механізмом. Натомість, у літературі не описані епоксидні смоли, які крім пероксидних груп містили би функційні карбоксильні групи. Присутність у молекулі епоксидної смоли комбінації цих груп, на наш погляд, дасть можливість не тільки розширити асортимент функційних олігомерів, але й покращити експлуатаційні властивості полімерних матеріалів на їх основі.

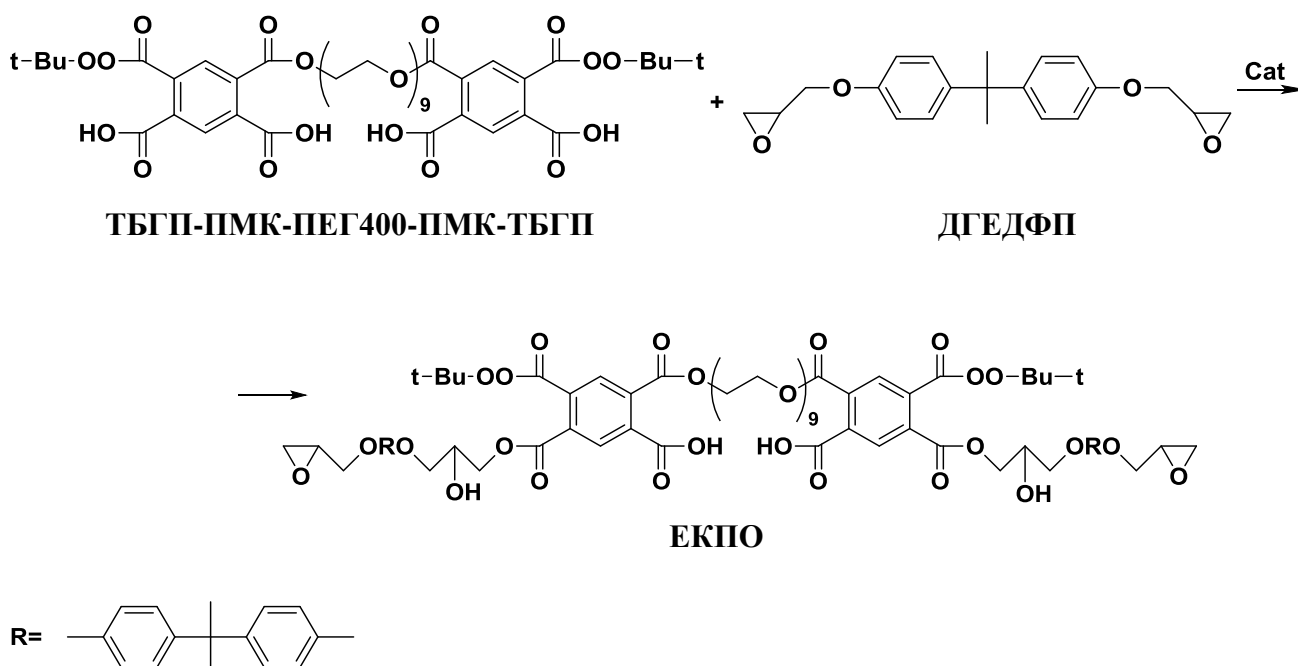
У зв'язку з цим, у даному розділі показана можливість одержання епоксидних смол з карбоксильними та пероксидними групами. Для реалізації цієї задачі ми використали карбоксиловмісний олігопероксид типу “gemini” – **ТБГП-ПМК-**

ПЕГ400-ПМК-ТБГП, який містить у своїй структурі пероксиестерні групи. Цим олігомером модифікували дигліцидиловий етер діоксифенілолпропану (**ДГЕДФП**). Результати досліджень із встановлення основних закономірностей процесу модифікації представлені нижче.

7.1.1. Одержання епоксидного олігомеру з пероксидними та карбоксильними функційними групами

Реакцію одержання олігопероксиду з епоксидними та карбоксильними функційними групами (**ЕКПО**) можна подати схемою 7.1:

Схема 7.1



З метою розробки методики синтезу **ЕКПО** вивчено вплив природи та кількості каталізатора, співвідношення вихідних речовин, температури на швидкість реакції між **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** та **ДГЕДФП**. Методики експериментів наведені в розд.2.14.4. Отримані результати представлені на рисунках 7.1–7.7 і в таблиці 7.1. Як каталізатор використовували: [18]-краун-6, ZnCl₂, 1,4–

діазобіцикло[2,2,2]октан (ДАБКО), бензилтриетиламоній хлорид (БТЕАХ) та каталітичну суміш, що складалася із [18]-краун-6 та $ZnCl_2$ у співвідношенні 1:3 моль, відповідно. Реакційним середовищем слугував ізопропіловий спирт, який при нагріванні добре розчиняє як вихідні сполуки, так і продукти реакції. Необхідно відмітити, що **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** містить у своїй структурі лабільні пероксиестерні групи, що обмежує максимальну температуру реакції значенням 60 °С. За більш високих температур можливий розклад пероксидних фрагментів.

Встановлено, що за температури 50-60 °С взаємодія між **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** і ДГЕДФП з утворенням ЕКПО у присутності каталізатора ДАБКО, або [18]-краун-6, або $ZnCl_2$ не спостерігається (табл. 7.1). Використання як каталізатора БТЕАХ або каталітичної системи, що складається з [18]-краун-6 та $ZnCl_2$ у співвідношенні 1:3 моль, відповідно, дає можливість за вказаних температурних умов спостерігати поступове зменшення в реакційному середовищі концентрації як епоксидних (рис. 7.1), так і карбоксильних (рис. 7.2) груп за умови, що кількість каталізатора становитиме не менше як 0,20 моль в розрахунку на епоксидні групи ДГЕДФП (табл. 7.1).

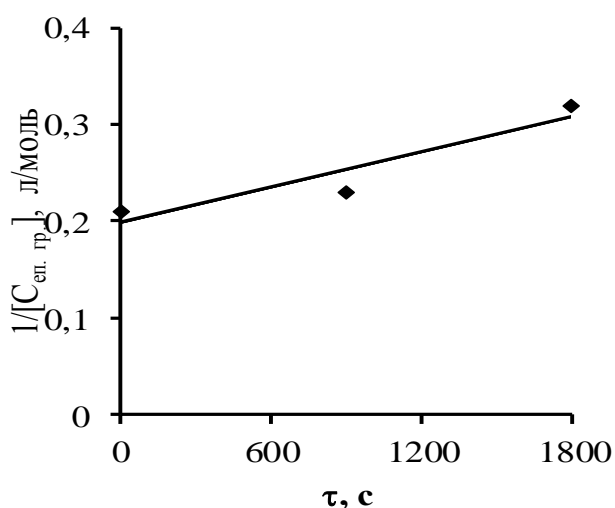


Рис. 7.1. Кінетичні анаморфози зміни вмісту епоксигруп для реакції ДГЕДФП з **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** за 50 °С в середовищі ізопропілового спирту у присутності каталітичної системи ([18]-Краун-6+ $ZnCl_2$) у кількості 20% мол. у розрахунку на епоксидні групи ДГЕДФП. Вміст **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** 1 моль на 2 моль епоксидних груп ДГЕДФП.

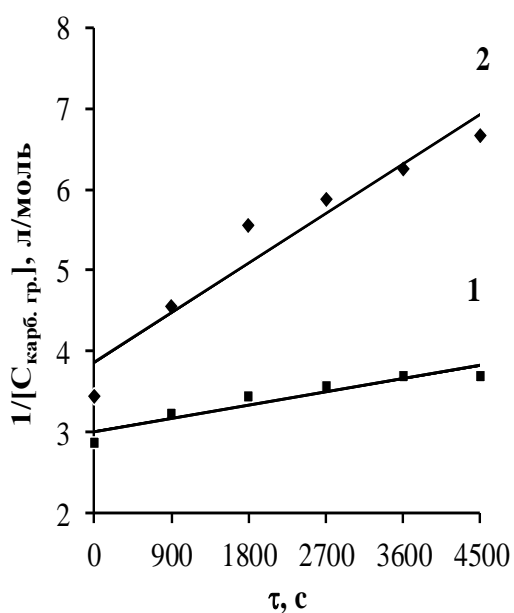


Рис. 7.2. Кінетичні анаморфози зміни вмісту карбоксильних груп для реакції ДГЕДФП з ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП за 50 °С в ізопропіловому спирті в присутності 20% мол. каталізаторів БТЕАХ (1) і [18]-Краун-6+ZnCl₂ (2) (у розрахунку на епоксидні групи ДГЕДФП). Вміст ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП 1 моль на 2 моль епоксидних груп ДГЕДФП.

Спрямлення кінетичних кривих в координатах $1/[C]$ - τ свідчить про загальний другий порядок реакції. Значення ефективної константи швидкості реакції ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП з ДГЕДФП, розрахованої виходячи зі зміни концентрації епоксидних груп (рис. 7.1), становить $7,00 \pm 0,29 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с і практично співпадає із значенням константи, яка розрахована за зміною концентрації карбоксильних груп (рис. 7.2, табл. 7.1). Тому надалі, виходячи із простоти визначення концентрації карбоксильних груп, у порівнянні з епоксидними, вплив природи каталізатора, його кількості, температури і тривалості процесу на вихід ЕКПО досліджували за зміною концентрації карбоксильних груп.

З рис. 7.2 та табл. 7.1 видно, що швидкість реакції між ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП і ДГЕДФП у присутності каталітичної системи, що складалася із [18]-краун-6+ZnCl₂ приблизно в 4 рази більша, ніж у присутності БТЕАХ. Але з урахуванням доступності каталізатора та його вартості доцільніше використовувати БТЕАХ.

Вплив кількості БТЕАХ на швидкість такої реакції ілюструє рис. 7.3. Видно, що в присутності 0,1 моль БТЕАХ, в розрахунку на 1 моль епоксидних груп ДГЕДФП, за температури 50 °С реакція між ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП та ДГЕДФП практично не протікає. У присутності 0,2 моль каталізатора реакція

протікає дуже повільно і тільки при введенні 0,3 моль **БТЕАХ** швидкість реакції стає прийнятною.

Таблиця 7.1

**Ефективні константи швидкості реакції взаємодії
ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП з ДГЕДФП**

Мольне співвідн. ТБГП-ПМК- ПЕГ400-ПМК- ТБГП : ДГЕДФП	Каталізатор та його кількість, % мол. на 1 моль епоксидних груп	Температура реакції, °C	$K_{\text{эф.}} \cdot 10^4$, л/моль·с	Коефіц. кореляц., R^2
1:2	ДАБКО , 5	50	реакція не протікає	–
1:2	ДАБКО , 20	50	висадження продукту	–
1:2	[18]-Краун-6, 20	50	реакція не протікає	–
1:2	ZnCl ₂ , 20	50	реакція не протікає	–
1:2	[18]-Краун-6+ZnCl ₂ , 10	50	реакція не протікає	–
1:2	[18]-Краун-6+ZnCl ₂ , 20	50	7,0±0,39	0,9297
1:2	БТЕАХ , 10	50	реакція не протікає	–
1:2	БТЕАХ , 20	50	2,10±0,30	0,8892
1:2	БТЕАХ , 25	50	2,90±0,30	0,9596
1:2	БТЕАХ , 30	50	3,30±0,30	0,9780
1:2	БТЕАХ , 35	50	3,80±0,30	0,9606
1:2	БТЕАХ , 40	50	4,40±0,30	0,9296
1:1	БТЕАХ , 30	50	1,30±0,29	0,9426
1:4	БТЕАХ , 30	50	5,30±0,29	0,9685
1:6	БТЕАХ , 30	50	6,70±0,29	0,9690
1:2	БТЕАХ , 30	40	2,80±0,29	0,9756
1:2	БТЕАХ , 30	60	5,30±0,29	0,9846

Примітки: [18]-краун-6 використовували у вигляді 25%-го водного розчину, ZnCl₂ – у вигляді 20%-го водного розчину, **БТЕАХ** у вигляді 60%-го водного розчину.

Залежність швидкості реакції за схемою (7.1) від співвідношення вихідних компонентів представлено на рис 7.4 та в табл. 7.1. Можна констатувати, що із збільшенням вмісту **ДГЕДФП** зростає швидкість реакції. Причому, якщо при співвідношенні 1:1 вона становить $1,30 \pm 0,29 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с, то вже при збільшенні кількості у 2 рази, швидкість зростає майже у 3 рази.

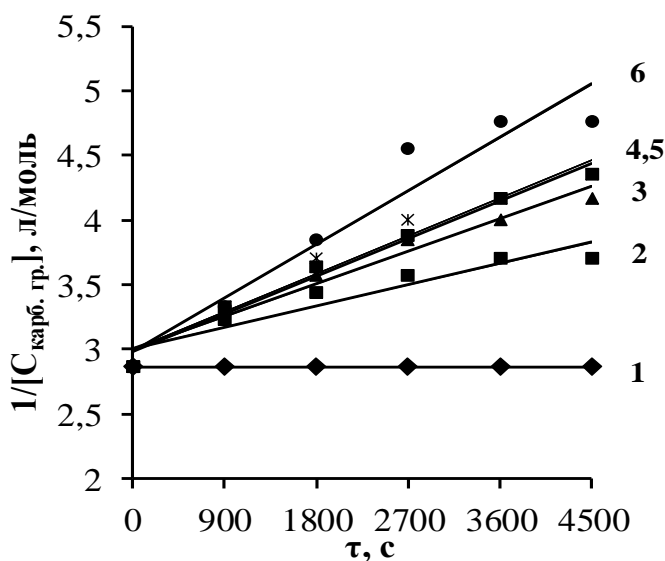


Рис. 7.3. Кінетичні анаморфози для реакції ДГЕДФП з ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП за 50 °С в середовищі ізопропілового спирту у присутності 10 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 35 (5) і 40 (6) % мольних БТЕАХ (у розрахунку на епоксидні групи ДГЕДФП). Вміст ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП 1 моль на 2 моль епоксидних груп ДГЕДФП.

Подальше збільшення кількості епоксидної сполуки призводить до незначного підвищення швидкості реакції. Тому надалі використовували співвідношення ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП : ДГЕДФП як 1:2 моль, відповідно.

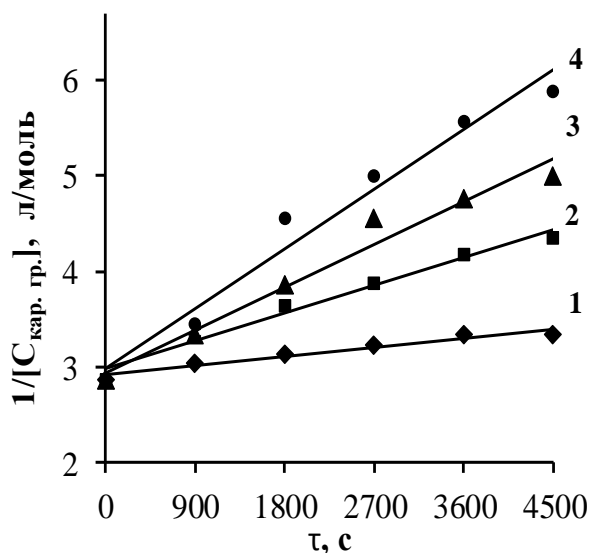


Рис. 7.4. Кінетичні анаморфози для реакції ДГЕДФП з ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП за 50 °С в ізопропіловому спирті у присутності 30% мол. БТЕАХ (у розрахунку на епоксидні групи ДГЕДФП). Співвідношення ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП : ДГЕДФП – 1:1 (1), 1:2 (2), 1:4 (3) і 1:6 (4) моль, відповідно.

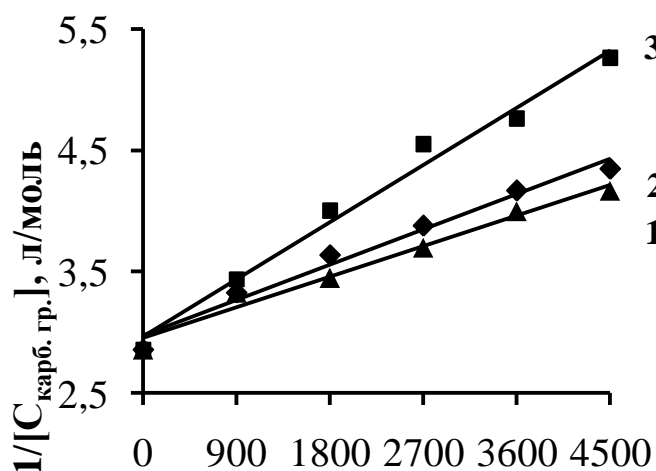


Рис. 7.5. Кінетичні анаморфози для реакції ДГЕДФ з ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП за: 40 (1), 50 (2) і 60 °С (3) в ізопропіловому спирті у присутності 30% мол. БТЕАХ (у розрахунку на епоксидні групи ДГЕДФ). Вміст ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП 1 моль на 2 моль епоксидних груп ДГЕДФ.

Інтерпретація залежності констант швидкості від температури в координатах Арреніуса (рис. 7.6) дає значення енергії активації реакції між ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП та ДГЕДФ – $26,4 \pm 0,7$ кДж/моль.

Вплив тривалості процесу на концентрацію карбоксильних і епоксидних груп у реакційному середовищі наведено на рис. 7.7. Видно, що зменшення концентрації як карбоксильних, так і епоксидних груп наполовину при співвідношенні ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП : ДГЕДФ 1:4 моль, відповідно, відбувається за 3-4 год.

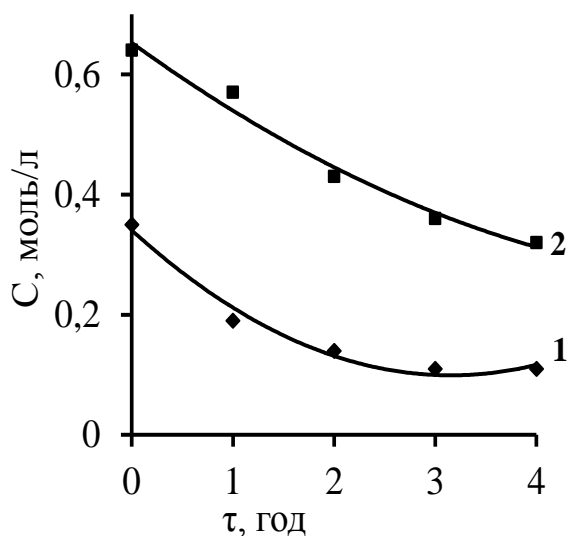


Рис. 7.7. Вплив тривалості процесу за 50 °С на зміну концентрації карбоксильних (1) та епоксидних (2) груп при взаємодії ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП з ДГЕДФ у середовищі ізопропілового спирту в присутності 30 % мол. БТЕАХ (у розрахунку на епоксидні групи ДГЕДФ). Співвідношення ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП : ДГЕДФ 1:4 моль.

Отримані результати дали змогу запропонувати наступні умови одержання **ЕКПО**:

- Температура реакції – 50 °С;
- Тривалість реакції – 4 год;
- Каталізатор – **БТЕАХ** у вигляді 60 %-го водного розчину;
- Кількість **БТЕАХ** – 30% мол. у розрахунку на 1 моль епоксидних груп

ДГЕДФП:

- Співвідношення **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** : **ДГЕДФП** 1:2 моль, відповідно;
- Реакційне середовище – ізопропіловий спирт.

Методика синтезу **ЕКПО** описана у розд. 2.6, а його характеристику подано у табл. 7.2.

Олігомер **ЕКПО** являє собою в'язкий продукт, світло-жовтого кольору, розчинний у воді та хлороформі. Структура синтезованого **ЕКПО** була підтверджена ІЧ та ЯМР спектроскопічними дослідженнями (розділ 7.1.2).

Таблиця 7.2

Характеристика олігомеру **ЕКПО**

	Молярна маса, г/моль	Вміст карбоксильних груп, %	Вміст епоксидних груп, %	Вміст O _{акт.} , %	Вихід продукту
Знайдено	1800	5,6	5,2	1,4	83,0
Обчисл.	1698	5,3	5,1	1,88	

З таблиці 7.2 видно, що в синтезованому продукті містяться як карбоксильні, так і епоксидні групи. При довготривалому зберіганні такого олігомеру спостерігається часткове зшивання молекул **ЕКПО** внаслідок взаємодії епоксидних груп з карбоксильними. Каталізатором такої реакції можуть виступати або сліди каталізатора, що використовувався при синтезі олігомеру, або карбоксильні групи синтезованого продукту.

В наступному розділі наведено результати ІЧ та ЯМР спектроскопічних досліджень, які проводили для підтвердження структури синтезованих олігомерів.

7.1.2. ІЧ, ^1H ЯМР та ^{13}C ЯМР спектроскопічна характеристика ЕКПО.

Для підтвердження структури синтезованого олігомеру **ЕКПО** записаний його ІЧ спектр (рис. 7.8). Інтерпретація спектру наведена в табл. 7.3.

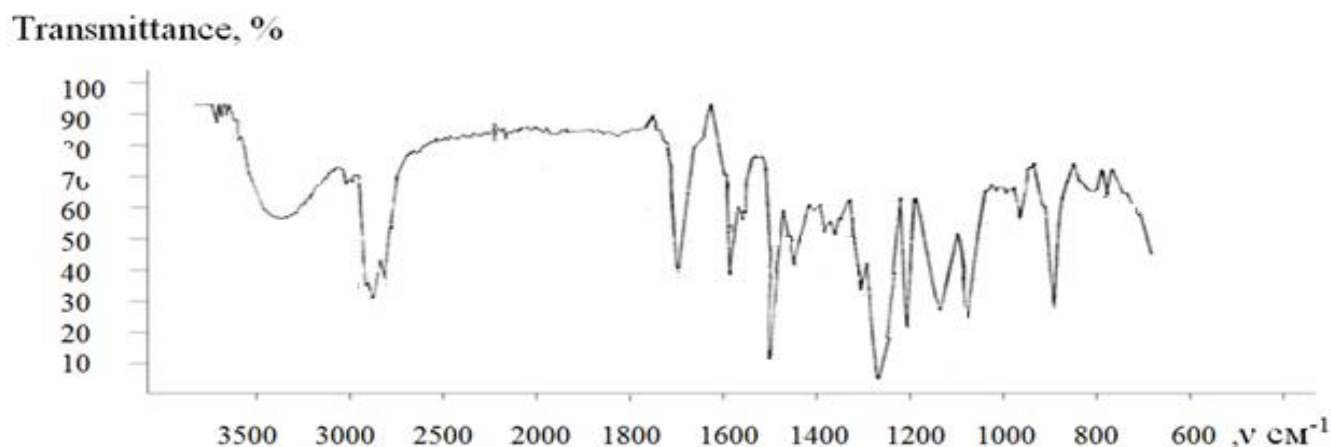


Рис. 7.8. ІЧ спектр олігомеру **ЕКПО**.

Аналізуючи спектр олігомеру **ЕКПО**, видно, що в ньому присутня смуга поглинання при 912 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням епоксидного кільця. Така смуга відсутня у спектрі вихідного **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** (рис. 5.1). Взаємодія карбоксильних груп **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** з епоксидними групами **ДГЕДФП** приводить до утворення естеру та появи вторинних гідроксильних груп, які проявляються слабкою смугою при 3376 cm^{-1} . Водночас підсилюються смуги поглинання, що відповідають естерному фрагменту при 1732 , 1248 та 1040 cm^{-1} . Якщо перша смуга поглинання відповідає валентним коливанням карбонільної групи, то смуга поглинання при 1040 cm^{-1} – симетричним, а при 1248 cm^{-1} – асиметричним валентним коливанням $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ланцюжка. Присутність пероксидних груп в синтезованому продукті підтверджена наявністю смуг слабкої інтенсивності, які відповідають деформаційним коливанням $\text{C}-\text{H}$ зв'язків у

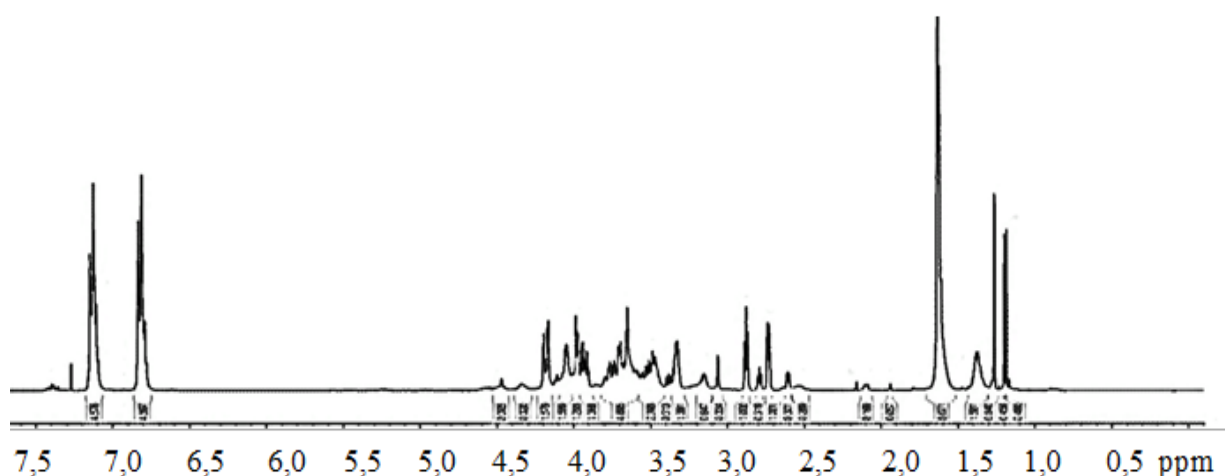
фрагменті $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ при 1380, 1360 cm^{-1} . Про наявність в молекулі бензенових кілець свідчать смуги поглинання при 1608, 1504 cm^{-1} .

Таблиця 7.3

ІЧ спектроскопічна характеристика олігомеру ЕКПО

ОН					$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-$		
ν	ν_{sym}	$\nu(\text{C-O-C})_{\text{as}}$	$\nu(\text{C-O-C})_{\text{sym}}$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3 \text{ sym})$	$\nu(\text{O-O})$	ν
3376	912	1248	1040	1732	1380, 1360	880	1608, 1504

^1H ЯМР спектр олігомеру ЕКПО наведений на рис. 7.9. Як видно з рис. 7.9, присутність в молекулі ЕКПО епоксидних груп підтверджена сигналами протонів епоксидного кільця при 2,63 і 3,30 м. ч. Присутність пероксидних груп підтверджена сигналами протонів в групі $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ при 1,20-1,30 м. ч. Фрагменти ДГЕДФП проявляються сигналами протонів гем. диметильних груп при 1,60 м. ч. Ароматичні протони в синтезованих олігомерах проявляються сигналами при 6,80-7,20 м. ч., а групи $-\text{CH}_2\text{O}-$ і $-\text{CHO}-$ – при 3,60-4,20 м. ч.

Рис. 7.9. ^1H ЯМР спектр олігоестру ЕКПО.

^{13}C ЯМР спектри ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП та ЕКПО наведені на рис. 7.10. З ^{13}C ЯМР спектрів видно, що в структурі ЕКПО присутні епоксидні

групи, які проявляються сигналами при 46 і 50 м. ч., що відповідають метиленовій групі в епоксидному кільці. Як **ЕКПО**, так і вихідний **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** дають сигнали ^{13}C при 31-42 м. ч., що вказує на присутність в них пероксидного фрагменту $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-$. Ароматичні кільця проявляються сигналами при 114-119, 128-132 м. ч. Присутність вторинних гідроксильних груп та естерних фрагментів підтверджена сигналами при 76-79 м. ч., а група $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ в **ЕКПО** – сигналами при 24-31 м. ч. Фрагменти $-\text{CH}_2\text{O}-$ і $-\text{CHO}-$, які відповідають за ланцюг олігомеру, підтверджені сигналами при 62-70 м. ч. Групам $-\text{CH}_2-$ в **ЕКПО** відповідають сигнали при 25-26 м.ч.

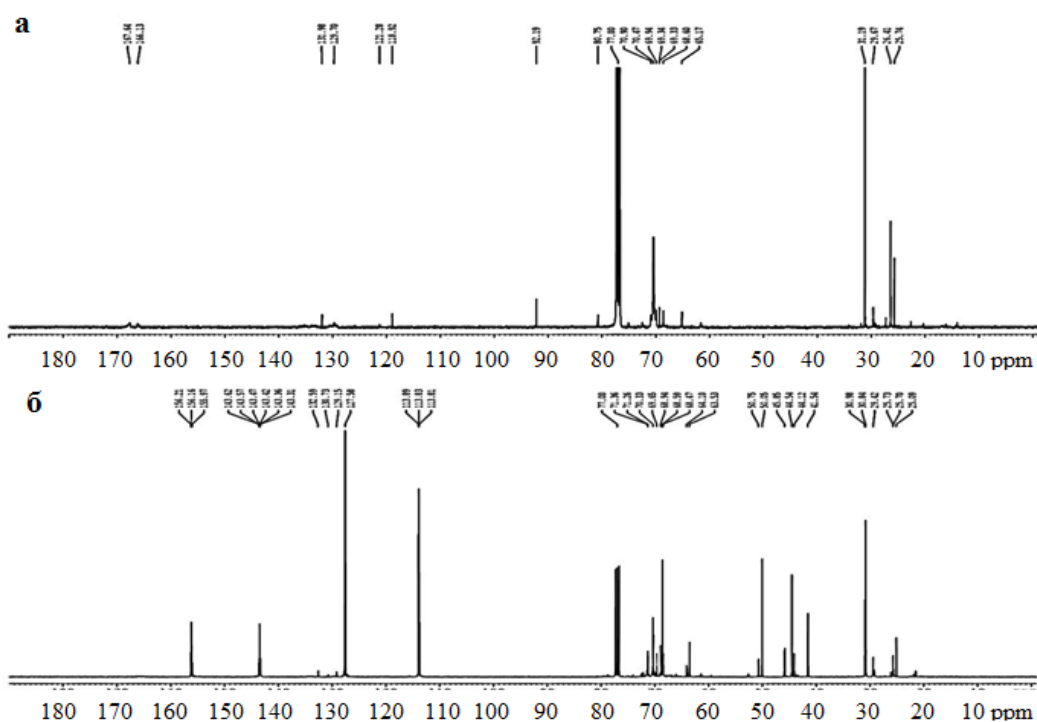


Рис. 7.10. ^{13}C ЯМР спектри **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** (а), та **ЕКПО** (б).

Таким чином, в результаті дослідження кінетики взаємодії **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** з **ДГЕДФП** розроблено метод синтезу **ЕКПО**, структуру якого підтверджено функційним, ІЧ та ЯМР спектроскопічними методами аналізу.

7.2. Структуруючі властивості епоксидного олігомеру

Синтезований олігомер **ЕКПО** містить у своїй структурі епоксидні групи і може бути використаний як активний додаток до полімерних систем на основі промислових епоксидних смол. Наявність пероксидних фрагментів дає можливість використовувати його як джерело вільних радикалів і в такий спосіб структурувати полімерні суміші, які містять у своєму складі полімеризаційноздатні ненасичені компоненти. Це стосується, насамперед, сумішей на основі промислових діанових смол, в яких як пластифікатор використовують олігоестеракрилат **ТГМ-3**. Як відомо [314], в сумішах, які сьогодні використовує промисловість, **ТГМ-3** не бере участі у формуванні зшитих структур, а виконує лише роль наповнювача-пластифікатора. В процесі експлуатації матеріалів на основі таких полімерних сумішей спостерігається „випотівання” **ТГМ-3**, що викликає зміну властивостей матеріалу.

Виходячи з цих міркувань, ми дослідили можливість застосування **ЕКПО** у процесах формування структурованих матеріалів на основі епокси-олігоестеракрилатних сумішей.

За основу було взято стандартну суміш, що складається з епоксидної смоли **ЕД-20**, пластифікатора – олігоестеракрилата **ТГМ-3**, та затвердника – поліетиленполіаміна (**ПЕПА**). Як активний компонент суміші був використаний олігомер **ЕКПО**. Склад епокси-олігомерних сумішей наведено в табл. 7.4. Для порівняння отверджували суміш, в яку замість **ЕКПО** був введений вихідний олігопероксид **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**. Методику досліджень структуруючих властивостей **ЕКПО** описано у розд. 2.15. Структурування епокси-олігомерних сумішей, складу, що наведений в табл. 7.4 проводили ступінчасто: спочатку – за кімнатної температури протягом 24 год, а потім – при нагріванні за 90, 110, 130, 150 °С впродовж 15, 30, 45, 60, 75 хв. Формування тривимірної сітки в процесі структурування контролювали визначенням вмісту гель-фракції структурованих зразків та вимірюванням твердості плівок на маятниковому приладі М-3 за температури 20 °С (табл. 7.5).

Таблиця 7.4

Склад епокси-олігомерних сумішей

Компонент	Вміст компоненту, мас. част.	
	I	II
Смола ЕД-20	68	68
ЕКПО	23	–
ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП	–	23
ТГМ-3	9	9
ПЕПА	12	12

Примітка: вміст ПЕПА розраховано на кількість епоксидних груп смоли ЕД-20 та ЕКПО, виходячи із співвідношення на 20 мас. частин епоксидних груп 14 мас. частин ПЕПА.

Встановлено, що суміш II, яка містить вихідний олігомер ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП, при додаванні затвердника ПЕПА дуже швидко твердне. Причому швидкість структуривання настільки висока, що сформувати з неї виріб не представляється можливим.

Таблиця 7.5

Залежність твердості плівок та вмісту гель-фракції у зразках від температури та тривалості процесу структуривання для суміші I

Температура, °C	Показник	Значення показника за час структуривання, хвилин				
		15	30	45	60	75
90	Т	0,46	0,55	0,60	0,63	0,63
	Г	80,2	82,1	83,8	84,8	85,5
110	Т	0,48	0,60	0,66	0,68	0,70
	Г	82,8	84,9	86,4	87,1	87,5
130	Т	0,63	0,74	0,78	0,81	0,82
	Г	84,0	86,0	87,4	88,1	88,9
150	Т	0,67	0,78	0,82	0,84	0,86
	Г	85,0	87,8	89,7	91,5	91,8

Примітки: Т- твердість плівок, за приладом М-3, відносні одиниці; Г-вміст гель-фракції, %.

Структурування суміші I відбувається повільніше. Так за 24 год за кімнатної температури відносна твердість плівок досягає показника 0,2, а вміст гель-фракції – 75%. Це дає можливість сформувати вироби з цієї суміші, а потім доотверджувати їх за підвищеної температури.

Для підтвердження можливості взаємодії карбоксильних груп з іншими функційними групами, що знаходяться в епоксидно-олігомерній суміші, було проведено визначення вмісту карбоксильних груп у структурованих зразках за методикою описаною в розд. 2.15. Деякі з отриманих результатів подані на рис. 7.11.

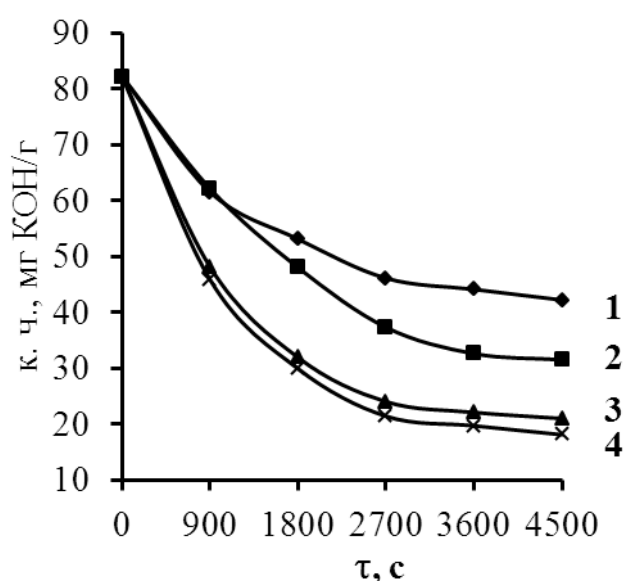


Рис. 7.11. Зміна вмісту карбоксильних груп в процесі структурування епоксидно-олігомерної суміші I за температури: 90 (1), 110 (2), 130 (3), 150 (4) °C.

Наведені на рис. 7.11 результати підтверджують участь карбоксильних груп **ЕКПО** у формуванні зшитої структури на основі епоксидно-олігомерної суміші. Причому, карбоксильні групи вступають у реакцію взаємодії вже за температури 90°C. Підвищення температури до 130°C приводить до майже повного вичерпування карбоксильних груп в процесі структурування.

Таким чином, можна констатувати, що отриманий новий поліфункційний олігомер **ЕКПО** може виступати активним компонентом епоксидно-олігоестеракрилатних сумішей на основі промислової епоксидної смоли **ЕД-20** та **ТГМ-3**.

7.3. рН-Чутливі самоорганізовані субмікронні частинки на основі пероксидного “gemini” олігомеру та хітозану

За останнє десятиріччя науковцями розроблені різноманітні субмікронні транспортні системи цільової доставки лікарських препаратів з метою вдосконалення існуючих способів введення препаратів у орган-мішень: нанокапсули, наногідрогелі, наночастинки типу «ядро-оболонка» тощо [119].

Разом з тим, для одержання самоорганізованих систем, типу мікрочастинок, мікрокапсул, плівок, гідрогелів все частіше використовують методи, що базуються на міжмолекулярній електростатичній взаємодії поліелектролітів [315, 316, 317, 318, 319]. Особливо цікавими є роботи, присвячені електростатично самоорганізованим системам на основі хітозану. Так, наночастинки на основі хітозану та полі- γ -глутамінової кислоти можуть застосовуватись як транспортні системи доставки лікарських препаратів у клітини-мішені [320, 321]. Відомі дослідження поліелектролітної взаємодії хітозану з ДНК для реалізації процесів генної трансфекції [322]. Через електростатичну взаємодію хітозану та похідного глюкоманану одержані частинки, які виступають потенційними транспортними системами доставки протеїнів [323].

Даний розділ присвячений одержанню рН-чутливих пероксидованих самоорганізованих субмікронних сферичних частинок через міжмолекулярну електростатичну взаємодію хітозану (**Xit**) та “gemini” олігопероксиду **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП**. Формування міжмолекулярних агрегатів та їх самоорганізація у субмікронні частинки відбувається в результаті взаємодії протонованих аміногруп **Xit** та іонізованих карбоксильних груп **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** з утворенням обмежено розчинних інтерполімерних структур.

Полімер **Xit** являється поліелектролітом (рис. 7.12а). В кислому середовищі макромолекули **Xit** протонуються, причому величина сумарного заряду, а також їх конформація в значній мірі залежать від рН середовища.

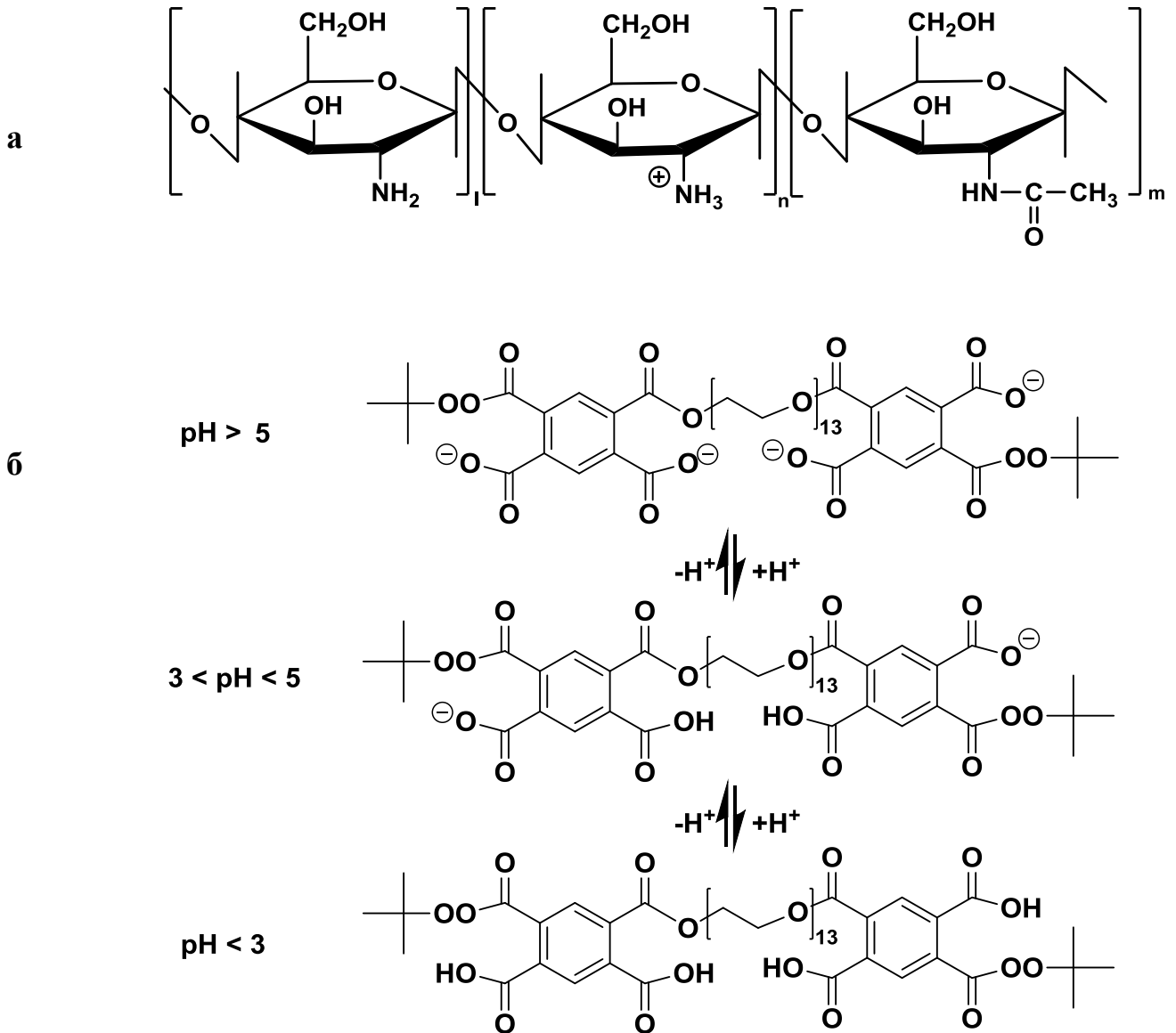


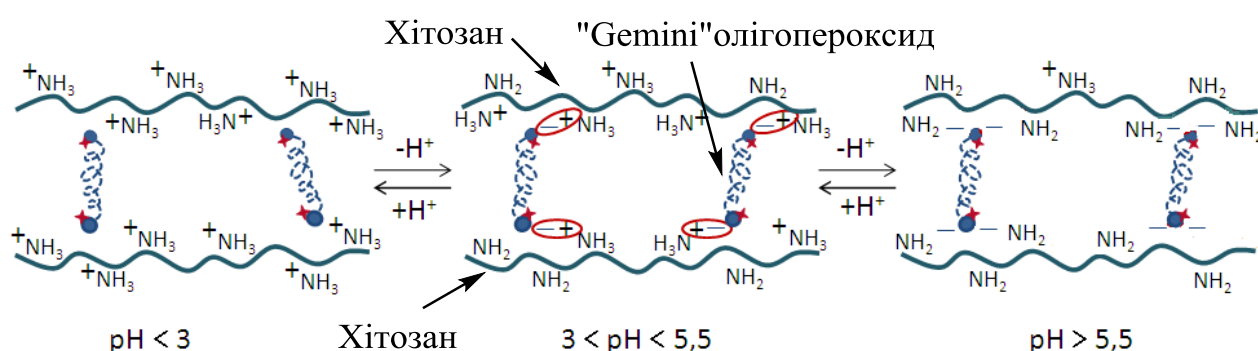
Рис. 7.12. Структура **Хіт** (а) та **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** (б) в залежності від рН.

Ступінь іонізації карбоксильних груп **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП**, навпаки, в кислому середовищі дуже малий і зростає при збільшенні рН (рис.7.12 б). Внаслідок цього, електростатична взаємодія **Хіт** та **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** з утворенням інtermолекулярних структур можлива лише при рН 3-5,5, коли відбувається часткова дисоціація карбоксильних груп **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** і часткова протонізація аміногруп **Хіт**. В результаті взаємодії утворюється

колоїдна система, дисперсною фазою якої є частинки **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** (схема 7.2).

Схема 7.2

Принципова схема інtermолекулярної взаємодії між Хіт і ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП за різних значень рН середовища



Методика одержання частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** наведена в розд. 2.7, а їх дослідження - в розд. 2.16. З СЕМ зображення частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)**, одержаних при співвідношенні функційних груп $\text{COOH} : \text{NH}_2 = 0,9$, видно, що вони мають сферичну форму і при $\text{pH} 5,0$ їх середній діаметр становить близько 300 нм (рис. 7.13).

Для визначення природи зв'язку між молекулами **Хіт** та **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** були записані FTIR спектри зразків хітозану та частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)**. З рис. 7.14 видно, що після утворення частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** інтенсивність смуги поглинання $-\text{NH}_2$ групи в (**Хіт**) при 1630 cm^{-1} зменшується і в подальшому зникає при зростанні вмісту карбоксильних груп у частинках. Одночасно з'являються дві смуги поглинання карбоксилат-аніону COO^- : перша – при 1570 cm^{-1} , на яку накладається смуга поглинання катіону $-\text{NH}_3^+$ при $1600\text{-}1575 \text{ cm}^{-1}$ та друга – при 1412 cm^{-1} . Ці результати дають підставу стверджувати, що утворення частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-**

ПЕГ600-ПМК-ТБГП) відбувається за рахунок солеутворення між аміногрупами **Хіт** та карбоксильними групами **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** [70].

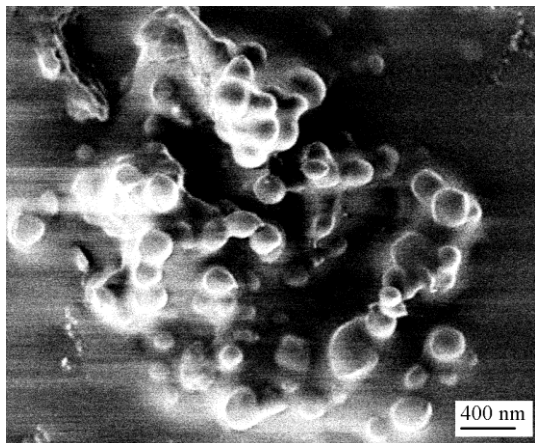


Рис. 7.13. СЕМ зображення частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** дисперсії, одержаної при співвідношенні $\text{COOH} : \text{NH}_2 = 0,9$ і доведеної до рН 5,0.

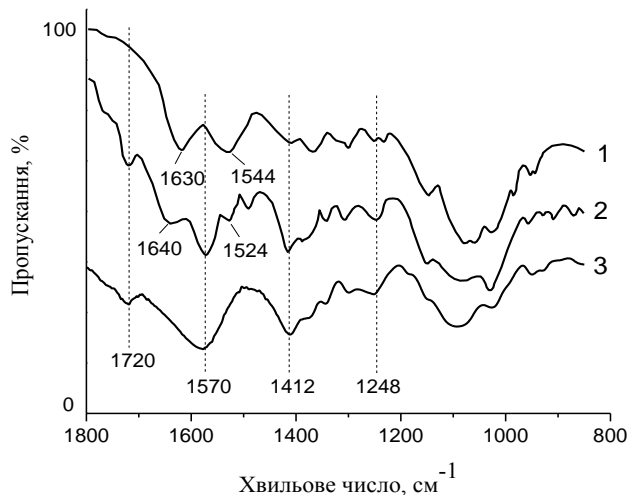


Рис. 7.14. FTIR спектри зразків 1 – **Хіт** та 2, 3 – частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)**, одержаних за рН 4,3 та різних співвідношеннях $\text{COOH}:\text{NH}_2$: 2 – $\text{COOH} : \text{NH}_2 = 0,4$; 3 – $\text{COOH} : \text{NH}_2 = 0,9$).

Встановлено, що на розміри частинок значний вплив спричиняє мольне співвідношення карбоксильних груп **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** та аміногруп **Хіт**. Так, зростання в системі вмісту COOH груп веде до збільшення кількості частинок і зменшення їх розміру, про що свідчать результати вимірювання світлопропускання та світлорозсіювання утворюваних дисперсій (рис. 7.15).

Це підтверджується також зменшенням гідродинамічного діаметру частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** від 550 нм до 334 нм при збільшенні співвідношення карбоксильних і аміногруп від 0,7 : 1 до 1 : 1 при рН 4,25 (рис. 7.16). Одночасно із зростанням співвідношення карбоксильних та аміногруп від 0,3 до 1,0 зменшується ξ -потенціал частинок від 35,0 мВ до 17,4 мВ (рис. 7.17).

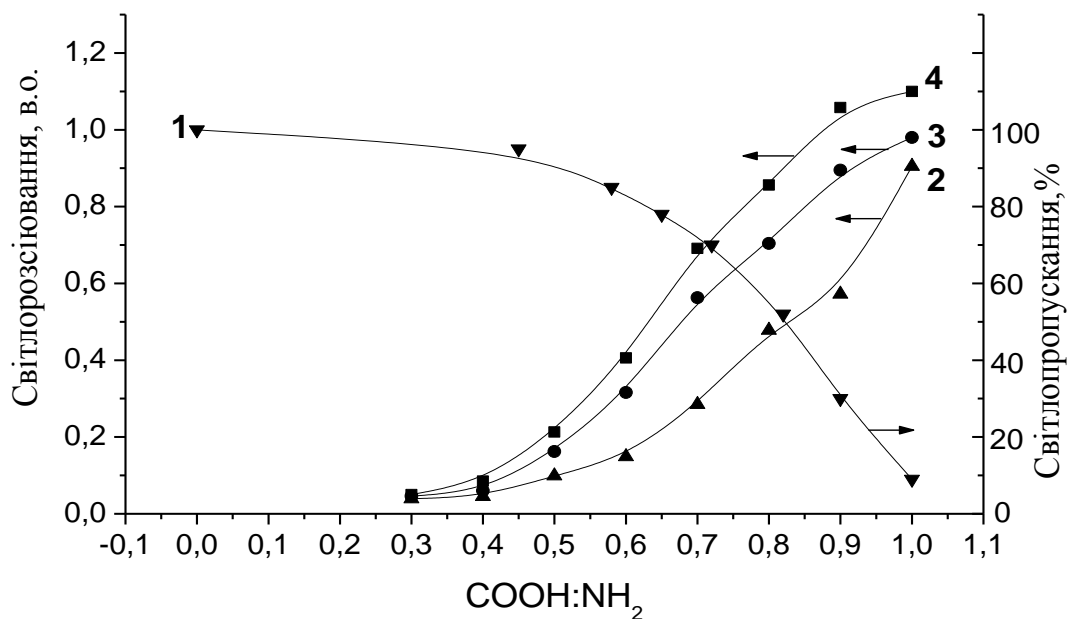


Рис. 7.15. Залежність світлопропускання (1) та світлорозсіювання (2-4) дисперсій **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** від співвідношення COOH та NH₂ груп при різних рН: 1, 3 – рН = 4,25; 2 – рН = 3,1; 4 – рН = 4,9.

Очевидно, що збільшення вмісту карбоксильних груп сприяє утворенню більшої кількості іонних зв'язків між **Хіт** та **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** і, відповідно, зменшенню концентрації не зв'язаних протонуваних аміногруп в об'ємі частинки. Електростатичні сили відштовхування між позитивно зарядженими ланцюгами **Хіт** послаблюються, що призводить до ущільнення структури частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** і зменшення їх розмірів (рис. 7.16).

Стабільність дисперсії самоорганізованих частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** забезпечується наявністю на поверхні частинок протонуваних аміногруп **Хіт**, які створюють поверхневий позитивний заряд, що перешкоджає їх агрегації. Зразки, що містили надлишок аміногруп за $3,0 < \text{pH} < 5,0$ були стабільними, а розмір частинок не змінювався протягом 10-14 днів. При еквімолярному співвідношенні карбоксильних та аміногруп при рН 4,25÷5,0

дисперсія втрачає стабільність і відбувається агрегація частинок. При такому співвідношенні **Хіт** та **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** всі протоновані аміногрупи зв'язані з іонізованими карбоксильними групами, що спричиняє зниження заряду поверхні **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** (рис. 7.17) та зменшення електростатичної стабільності дисперсії. Тому, для забезпечення стабільності дисперсій необхідно підтримувати надлишок вільних аміногруп.

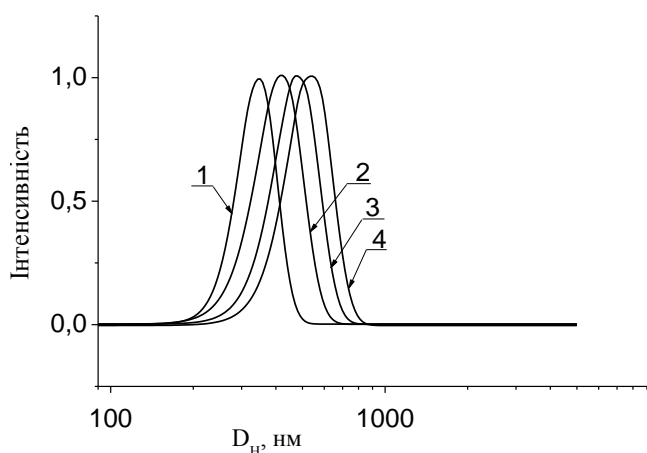


Рис. 7.16. Залежність гідродинамічного діаметру частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** від співвідношення COOH та NH_2 груп за рН 4,25: 1 – 1 : 1; 2 – 0,9 : 1; 3 – 0,8 : 1; 4 – 0,7 : 1.

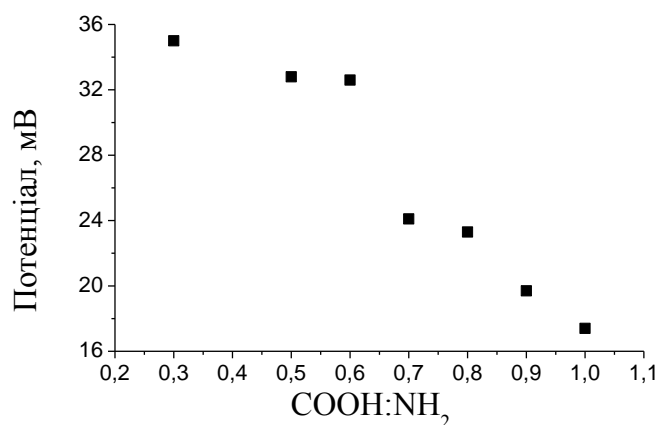


Рис. 7.17. Залежність ξ -потенціалу частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** за рН 5,0 від співвідношення COOH та NH_2 груп.

На іонний механізм зв'язування макромолекул **Хіт** з **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** в процесі самоорганізації частинок вказує те, що їх утворення можливе лише в певному діапазоні рН середовища (3,0÷5,5). За рН < 3,0 більшість аміногруп **Хіт** перебувають у протонованому стані, в той час, як карбоксильні групи **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** практично не дисоційовані, отже не здатні утворювати іонні зв'язки. За рН > 5,5 амонійні групи **Хіт** депротонують і переходять в незаряджену форму, втрачаючи здатність до солеутворення з іонізованими

карбоксильними групами **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП**. Тільки в інтервалі рН 3,0÷5,5 система містить протилежно заряджені ланцюги **Хіт** та **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП**, які здатні до електростатичної взаємодії і самовпорядкування.

На розміри частинок дисперсної фази впливає також рН середовища. Як видно з рис. 7.18, гідродинамічний діаметр вже сформованих частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** зменшується в 2-2,5 рази при зростанні рН від 3,0 до 5,0. Така зміна зумовлена зростанням ступеня дисоціації карбоксильних груп **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП**, що призводить до зростання електростатичної взаємодії та ущільнення упаковки між молекулами **Хіт** та **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** (схема 7.2). У свою чергу, при зниженні рН від 5,0 до 3,0 аміногрупи **Хіт** протонуються, що веде до зростання інтенсивності електростатичного відштовхування між однойменно зарядженими ланками макромолекул **Хіт** та покращення їх гідратації. Все це призводить до збільшення розміру частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** (рис. 7.18, криві 1-3) та зростання їх ξ -потенціалу (рис. 7.18, крива 4). При рН < 2,8 карбоксильні групи **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** практично не дисоціюють і втрачають здатність утворювати іонні зв'язки, що унеможлиблює електростатичну взаємодію між **Хіт** та **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** і частинки розчиняються. При зростанні рН розчину знову спостерігається утворення дисперсної системи.

Таким чином, самоорганізація частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** носить зворотній характер, а частинки проявляють властивості іоннозшитого гідрогелю і рН-чутливі властивості.

Особливістю одержаних частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** є наявність в їх структурі реакційноздатних пероксидних груп, які під час термолізу забезпечують генерацію вільних радикалів. Відомо, що в присутності радикальних ініціаторів **Хіт** здатний вступати в реакції передачі ланцюга та рекомбінації макрорадикалів [324, 325, 326, 327, 328]. Перебіг таких радикальних процесів призводить до формування перехресних міжмолекулярних зв'язків, що

супроводжується утворенням ковалентно зшитих частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)**.

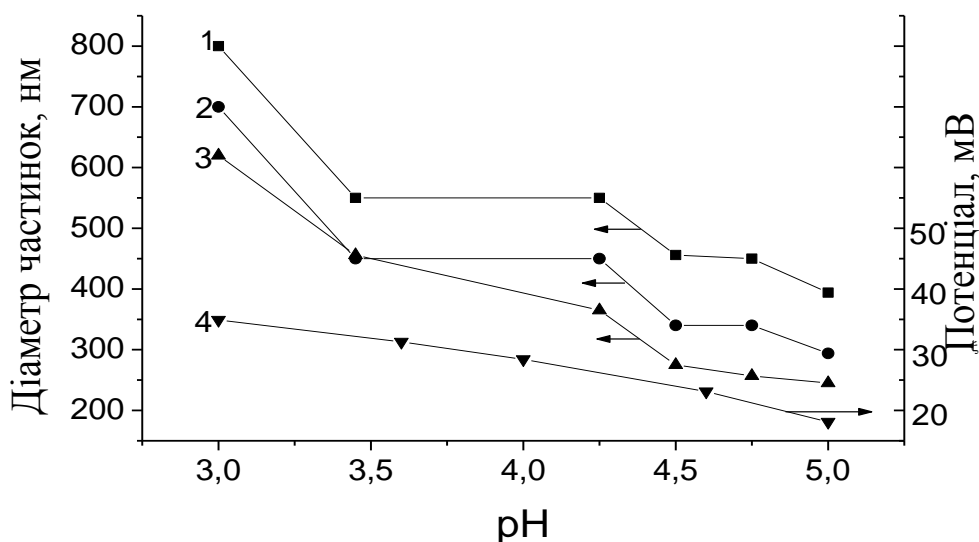


Рис. 7.18. Залежність гідродинамічного діаметру частинок **Хіт - ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** (1-3) та їх ξ -потенціалу (4) від рН, при різних співвідношеннях СООН та NH₂ груп: 1 – 0,7 : 1; 2 – 0,8 : 1; 3, 4– 0,9 : 1

Так після прогрівання за 60 °С протягом 3 год частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)**, сформованих за рН 3,5 і співвідношенні СООН та NH₂ груп 0,9 : 1, спостерігається зменшення їх гідродинамічного діаметру з 420 до 240 нм, очевидно, за рахунок ущільнення, що є наслідком утворення ковалентних зв'язків між фрагментами **Хіт** та **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП**. Крім того, в результаті прогріву частинки втрачають здатність розчинятись в сильно кислих середовищах (рН < 2,8), що підтверджує наявність в них ковалентнозшитої тривимірної сітки. На відміну від іоннозшитих частинок, які в кислому середовищі розчиняються, ковалентнозшиті частинки лише набрякають і збільшують свої розміри.

За наявності пероксидних груп на поверхні частинок виникає можливість її модифікації прищепленням за методом «від поверхні» [57].

Таким чином, розроблено метод одержання самоорганізованих реакційноздатних субмікронних частинок **Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП)** міжмолекулярною електростатичною взаємодією між протилежно зарядженими макроланцюгами **Хіт** та олігомерними молекулами **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** у водному середовищі. Їх розмір залежить від рН середовища та мольного співвідношення карбоксильних груп **ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП** та аміногруп **Хіт** під час формування. Одержані частинки проявляють рН-чутливі властивості – здатні змінювати розміри або розчиняються у відповідь на зміну рН середовища. Наявність пероксидних груп у складі частинок дає можливість формувати в них ковалентнозшиті тривимірні сітки. Такі зшиті частинки втрачають здатність розчиняються, але зберігають рН-чутливі властивості. Як іоннозшиті, так і ковалентнозшиті частинки можуть бути використані як прекурсори для створення полімерних транспортних систем доставки лікарських препаратів.

РОЗДІЛ 8.

МОДИФІКАЦІЯ ОЛІГОПЕРОКСИДАМИ ПОВЕРХНІ ПОЛІМЕРІВ

Функціональна придатність полімерних матеріалів залежить від їх густини, механічних, термічних, електричних, хімічних та оптичних властивостей, атмосферостійкості тощо. Ці властивості відносяться до об'ємних і визначаються природою полімеру та характером міжмолекулярних взаємодій. Проте, часто на передній план виходять поверхневі властивості матеріалів такі як матовість або блискучість, змочуваність, сорбційні та адгезійні властивості, біосумісність. Тому модифікація поверхонь полімерів для надання їм спеціальних поверхневих властивостей є однією з найважливіших задач сучасної полімерної хімії.

Модифікація поверхні дозволяє розширити сфери застосування полімерних матеріалів за рахунок зміни трибологічних [329], адгезійних [330], поверхневих, електричних [331] властивостей, змочуваності [332], а також біосумісності або біоцидності [333, 334, 335, 336, 337].

Важливим інструментом, що дозволяє змінювати поверхневі властивості матеріалів є модифікація їх поверхні за рахунок розміщення на ній речовин зі специфічними властивостями. Цей підхід вимагає, як правило, попередньої активації поверхні, яка відбувається під дією УФ- або γ -опромінення, плазми тощо. Широко використовуються й хімічні методи: поверхнєве окиснення та озонування, гідроліз, полімераналогічні перетворення [338, 339, 340, 341]. Певні перспективи модифікації пов'язують із використанням радикальних ініціаторів. Цей тип модифікації є одним з найбільш цікавих, йому присвячено ряд оглядів, статей та патентів [342, 343]. В цьому плані, цікавим виглядає метод іммобілізації на твердій поверхні полімерних або олігомерних пероксидів [344, 345], який сьогодні знайшов використання для створення високотехнологічних сучасних матеріалів, зокрема, полімерних композитів [346, 347], латексів морфології ядро-оболонка [348,], композитів на основі полімерних сумішей [345, 349, 350], термо-[351], рН-чутливих [352, 353, 354] та біоспецифічних [355] поверхонь.

Цей розділ присвячений дослідженню можливості використання синтезованих олігопероксидів для модифікації твердих полімерних поверхонь з метою надання їм певних специфічних властивостей.

8.1. Модифікація наповнювачів для створення полімерних композиційних матеріалів на основі природних полісахаридів

Дві основні сфери життєдіяльності людини гостро потребують створення синтетичних біодеградабельних полімерів – це охорона навколишнього середовища та медицина.

В даний час для захисту навколишнього середовища від пластмасових відходів використовують, в основному, або їх поховання (зберігання на звалищах), або утилізацію (спалювання; піроліз; рециклізацію – вторинну переробку). Однак як спалювання, так і піроліз відходів тари та упаковки і, взагалі, пластмас кардинально не поліпшують екологічну обстановку. Більше того, такі переваги синтетичних полімерів, як різноманітність, стабільність, здатність утворювати просторові сітки ускладнюють їх вторинну переробку.

Радикальним вирішенням проблеми «полімерного сміття», на думку фахівців, є створення і освоєння широкої гами полімерів, здатних за відповідних умов розкладатись (деградувати) на нешкідливі для природи компоненти [356].

Ще в 1930-ті роки Генрі Форд досліджував можливість створення полімерних матеріалів на основі сої для подальшого використання в автомобілях. І хоча основна мета цих досліджень не лежала в площині біодеструкції, це була одна з перших вдалих спроб створення штучного біодеградабельного матеріалу. Однак справжнього розвитку дослідження в цій області отримали в другій половині ХХ ст. У 1970-80-х роках в США, Італії, Німеччині були створені синтетичні полімерні матеріали з активним наповнювачем на основі крохмалю для застосування у виробництві тари та пакувальних виробів [357]. На сьогоднішній день в світі успішно впроваджено понад 100 видів біодеградабельних полімерів. Поки що

обсяги їх виробництва складають лише близько 0,1% від загальносвітового виробництва полімерів усіх видів. У 2010 р. обсяг їх виробництва становив близько 700 тис. т, в 2011 р. він перевищив 1 млн. т, а в 2015 р. досяг 1,7 млн. т. Сьогодні ринок біодеградабельних полімерів є одним з найбільш швидкозростаючих сегментів світової економіки.

На основі кополімерів полігідроксибутирату та полігідроксивалеріату виробляють матеріал «Biorol» (фірма ICI, Велика Британія); на основі ацетату целюлози з різними добавками і пластифікаторами у Франції виробляють матеріал «Bioscell»; на основі «найлону-6,6» з добавками природного походження і синтетичних біодеградабельних олігомерів – пластик «Mater-Bi» (Італія). У США все ширше використовують тару з матеріалу «Tone» на основі капролактаму, що здатний поступово розкладатись на відкритому повітрі.

Біодеградабельні полімери для медичного застосування – це спеціальний клас полімерних матеріалів, до яких пред'являються певні специфічні вимоги, пов'язані з функцією таких матеріалів в живому організмі. В основному, це матеріали, що здатні гідролізуватись в організмі під дією ферментів.

Цінний комплекс фізичних, хімічних і біологічних властивостей таких матеріалів дозволяє використовувати їх в медицині для різних цілей. Так сьогодні широко використовуються біодеградабельні шовні матеріали, дуже перспективне використання біодеградабельних полімерів для створення засобів контрольованої доставки ліків, а також імплантів, які можуть поступово замінюватися в організмі кістковою або іншою живою тканиною [358, 359].

Одними з перших в тканинній інженерії стали застосовуватися біодеградабельні синтетичні матеріали на основі поліестерів аліфатичних гідроксикислот: полілактати (полілактиди) [360, 361, 362, 363], полігліколіди [364, 365], або їх кополімери [366, 367]. Матриці на основі органічних кислот лягли в основу створення таких органів і тканин, як шкіра, кістка, хрящева тканина, сухожилля, м'язи (поперечно-смугасті, гладкі і серцеві), тонка кишка тощо.

В залежності від умов, товщини, складу вони практично повністю руйнуються мікроорганізмами в природних умовах або на полігонах для побутових відходів протягом 1-3 місяців. Термічним гідролізом за 180-350 °С за допомогою водяної пари або розчину лугу вони можуть бути рециклізовані до вихідних мономерів.

Важливим фактором, який визначає стійкість полімеру до біодеструкції є величина його макромолекул. У той час як мономери або олігомери можуть споживатись мікроорганізмами і служать для них джерелом вуглецю, полімери з великою молекулярною масою, переважно, стійкі до дії мікроорганізмів. Тому біодеструкцію більшості технічних полімерів, як правило, ініціюють процесами небіологічного характеру (термічним і фотоокисненням, термолізом, хімічним розщепленням тощо). Деградаційні процеси призводять до зниження молекулярної маси полімеру. При цьому утворюються низькомолекулярні фрагменти, що мають на кінцях ланцюга гідроксильні, карбонільні або карбоксильні групи і які здатні асимілюватись мікроорганізмами.

Не менш значущим фактором, який впливає на швидкість біодеградації, є надмолекулярна структура синтетичних полімерів. Компактне розташування структурних фрагментів напівкристалічних і кристалічних полімерів обмежує їх набрякання у воді і перешкоджає проникненню ферментів в полімерну матрицю. Це ускладнює вплив ферментів не тільки на основний ланцюг полімеру, але й на інші потенційно біодеградабельні фрагменти макромолекули. Аморфна частина полімеру завжди менш стійка до біодеструкції, ніж кристалічна.

Можна виділити декілька основних сучасних підходів до створення біодеградабельних полімерів [368]:

- 1) Створення полімерів, які здатні до біологічної деструкції та мають принципово нову структуру [369, 370];
- 2) Створення кополімерів у яких чергуються фрагменти біодеградабельного і традиційного мономеру;
- 3) Хімічна модифікація традиційного біодеградабельного полімеру для надання йому відповідних якостей [371];

4) Синтез графт-кополімерів на основі біодеградабельного і традиційного, переважно, вінілового полімеру [372, 373];

5) Створення композитних матеріалів, у яких один із компонентів системи наповнювач-полімерна матриця представляє собою легкодоступний біополімер, переважно, рослинного походження, а інший – традиційний полімер (рис. 8.1).

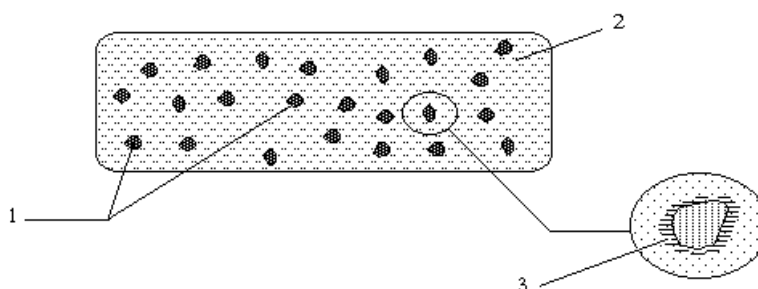


Рис. 8.1. Приклад структури полімерного композитного матеріалу: 1 – наповнювач, 2 – полімерна матриця, 3 – міжфазний шар.

Останній підхід має ряд переваг, а саме:

- знижується використання традиційних мономерів, що дозволяє знизити собівартість полімерного матеріалу в цілому;
- створення таких композитів не вимагає суттєвого ускладнення вже існуючих технологічних процесів синтезу і переробки полімерних матеріалів;
- можлива утилізація чисельних відходів деревообробної промисловості і сільського господарства.

В останній час, все більший інтерес науковців і технологів привертають такі перспективні наповнювачі як крохмаль [374, 375, 376], целюлоза [377, 378], хітин [371] або інші природні полісахариди [374].

Цей інтерес зумовлений, насамперед, їх низькою ціною і можливістю поновлення в природі, що є важливим аспектом на фоні майбутньої ресурсної кризи, а також екологічною чистотою та специфічними фізико-хімічними властивостями – здатністю утворювати волокна або зерна, низькою густиною та низькою абразивністю [379].

Однак, застосування таких матеріалів в якості наповнювачів для синтетичних полімерів обмежується їх поганою сумісністю з більшістю промислових полімерів, таких як полістирен, поліетилен, поліпропілен тощо. Полісахариди представляють собою високополярні полімери з сильними міжмолекулярними зв'язками через тісні водневі зв'язки, утворені гідроксильними групами. Це основна причина їх високої поверхневої енергії у порівнянні з промисловими синтетичними полімерами, котрі, переважно, мають низьку полярність. Значна відмінність у поверхневих енергіях полімерної матриці та полісахаридного наповнювача робить їх термодинамічно несумісними і призводить до недостатньої змочуваності, поганого диспергування таких наповнювачів у полімерній матриці та їх слабкої адгезії. Цю несумісність можна подолати за допомогою введення в систему спеціальних компатибілізаторів, таких як ізоціанати, алкоксисилани, органічні кислоти та їх ангідриди.

Таким чином, модифікація поверхні полісахаридів являється перспективним підходом до покращення їх сумісності з полімером матриці та підвищення фізико-механічних характеристик композиту в цілому.

Іншим методом покращення міжфазної адгезії є прищеплення до поверхні наповнювача полімеру, який має добру спорідненість до полімерної матриці. При цьому покращуються характеристики міфазного шару наповнювач-полімерна матриця, від будови якого в значній мірі залежать властивості композитів [380].

Для вирішення цієї задачі на поверхні наповнювача іммобілізують речовини, здатні до утворення за певних умов вільних радикалів, прищеплених до поверхні. Далі шляхом полімеризації мономерів ініційованої «від поверхні», прищеплюють до поверхні полісахариду полімер. Таким чином, на поверхні полісахариду формується полімерний шар, властивості якого можуть бути змінені в досить широких межах за рахунок підбору мономера (рис. 8.2 А) [381, 382].

Іншим методом реалізації цього підходу є формування додаткових хімічних зв'язків між наповнювачем і полімерною матрицею за допомогою реакції передачі ланцюга, що також призводить до поліпшення міжфазної адгезії. Цей процес

відбувається при переробці композиту (екструзії, литті під тиском тощо) (рис. 8.2 В)].

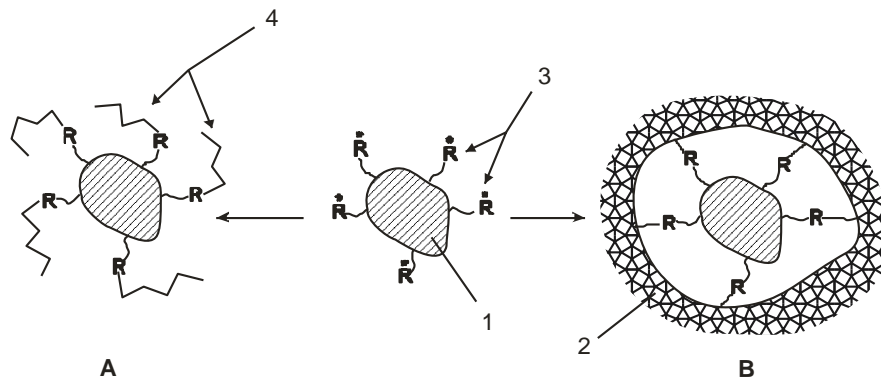


Рис. 8.2. Прищеплення до поверхні наповнювача полімеру (А) та формування хімічних зв'язків між наповнювачем і полімерною матрицею за допомогою реакції передачі ланцюга (В): 1 – наповнювач, 2 – полімерна матриця, 3 – вільні радикали, 4 – ланцюги прищепленого полімеру.

Наступний розділ присвячений дослідженню процесу модифікації зерен крохмалю шляхом іммобілізації на їх поверхні гетерофункційного олігомерного пероксиду з подальшим прищепленням полістирену методом радикальної полімеризації, ініційованої «від пероксидованої поверхні».

8.1.1. Модифікація крохмалю олігопероксидами з функційними хлорангідридними групами

Іммобілізація пероксидних груп на поверхні полісахаридів може бути досягнута двома істотно різними способами: 1) модифікацією полісахаридів низькомолекулярними пероксидами, що мають реакційноздатні функційні групи – епоксидні, хлорангідридні, ангідридні тощо; 2) модифікацією полісахаридів олігомерними та полімерними пероксидами (рис. 8.3). Особливий інтерес представляють поверхнево-активні олігопероксиди з функційними групами, які після прищеплення діють не тільки як ініціатори, а і як компатибілізатори що покращують міжфазну взаємодію.

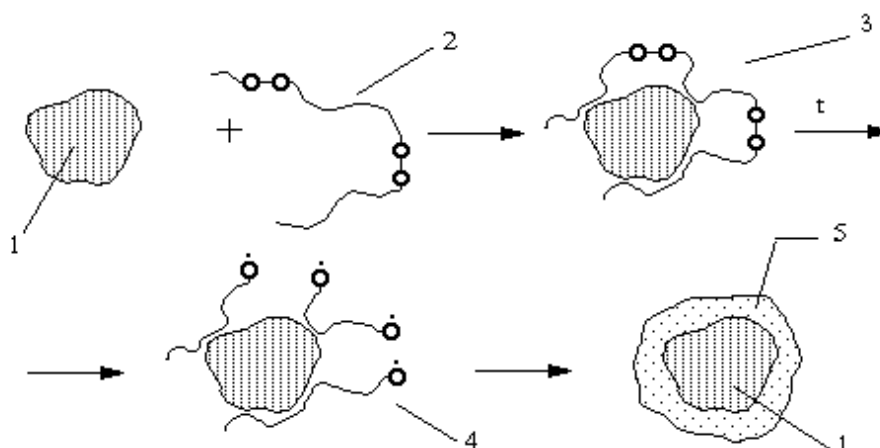
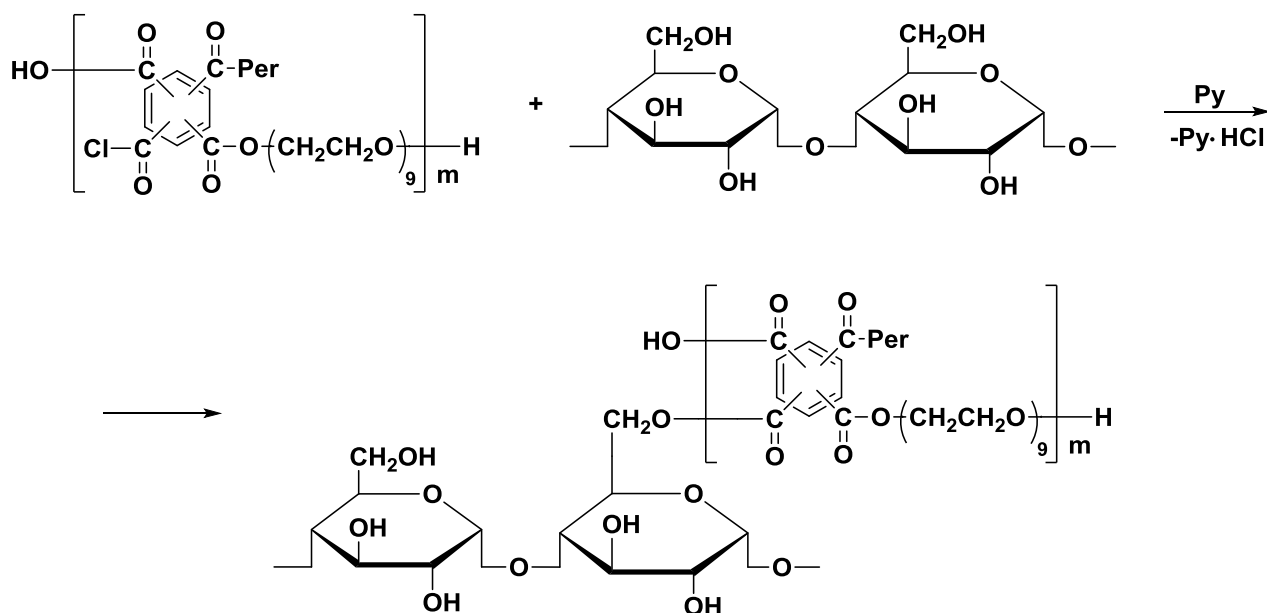


Рис. 8.3. Поверхнева модифікація полісахариду олігомерним поверхнево-активним пероксидом: 1 – полісахарид, 2 – поверхнево-активний пероксид, 3 – модифікований наповнювач, 4 – вільні радикали, 5 – прищеплений полімерний шар.

Ефективність такого підходу була підтверджена при модифікації целюлози пероксидним коолігомером на основі *5-трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну та малеїнового ангідриду [383].

Нижче описано модифікацію крохмалю олігопероксидами з функційними хлорангідридними групами. Для модифікації були використані олігомери з різною природою пероксидних груп, а саме: **ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400** – з пероксиестерними, **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** – з первинно-третинними діалкілпероксидними групами та **ОлігоАП-ПМК(СІ)-ПЕГ400** – з амінопероксидними фрагментами.

Гідрофільні ланцюги поліетиленгліколю, які входять в структуру цих олігомерів, сприяють їх сорбції поверхнею крохмалевих зерен, а хлорангідридні групи здатні взаємодіяти із гідроксильними групами полісахариду, завдяки чому відбувається ковалентне зв'язування олігомеру з поверхнею зерен крохмалю (схема 8.1). В процесі модифікації пероксидні групи зберігаються і надалі можуть використовуватись як центри радикалоутворення для формування прищеплених ланцюгів полімерів.



Per.: $-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400 (I)

$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400 (II)

$-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{cases}$ ОлігоАП-ПМК(СІ)-ПЕГ400 (III)

Схема 8.1. Модифікація поверхні крохмалю олігопероксидами з хлорангідридними групами.

Модифікацію крохмалю олігопероксидами проводили, додаючи до суспензії крохмалю в ДХЕ спочатку піридин, а потім – розраховану кількість олігопероксиду за температури 15 °С, як це описано в розд. 2.17. Наявність прищепленого олігомеру підтверджували ІЧ-спектроскопією: в спектрах присутні характеристичні смуги поглинання $\text{C}=\text{O}$ і $\text{C}-\text{OO}-\text{C}$ груп. Крім того, при опроміненні модифікованого крохмалю УФ-світлом спостерігається його флуоресценція, що є підтвердженням наявності бензенових ядер.

В табл. 8.1 наведені характеристики модифікованого крохмалю, отриманого за різного співвідношення крохмалю та олігопероксиду. Як видно з табл. 8.1, при збільшенні кількості олігомеру від 4 до 20 %, в розрахунку на крохмаль,

ефективність його прищеплення до поверхні крохмалевих зерен суттєво не знижується. Однак, якщо кількість олігомеру перевищує 20 %, ефективність прищеплення падає. Тому, в подальшому олігомери брали в кількості 20 % від маси крохмалю.

Таблиця 8.1

Характеристики модифікованого крохмалю

№ з/п	Крохмаль, г	Олігопероксид	Маса олігомеру, г	Вміст $[O]_{\text{акт}}$, %	Вміст олігомеру в модифікованому крохмалі, %	Ефективність прищеплення олігомеру, %
1	5	(I)	0,2	0,065	2,4	60
2	5	(I)	1	0,25	9,0	45
3	5	(I)	5	0,45	14**	14
4	5	(II)	1	0,21	10,2	51
5	5	(III)	1	0,26	8,4	42

* – визначали непрямим методом за залишковим вмістом олігомеру в реакційній масі після модифікації.

** – обчислювали за вмістом активного кисню.

Прищеплення полістирену до поверхні модифікованого крохмалю здійснювали методом графт-полімеризації, ініційованої «від поверхні». Ініціювання процесу відбувалось за рахунок макрорадикалів, ковалентно зв'язаних з поверхнею крохмалевих зерен і утворених при розпаді пероксидних груп олігопероксидів. Температура процесу – 60-110 °С, в залежності від природи пероксидних груп. Методика наведена в розд. 2.17, а результати – в табл. 8.2.

Із отриманих результатів видно, що при протіканні процесу графт-кополімеризації співвідношення між кількостями утвореного графт-кополімеру і неприщепленого полістирену в розчині, а також ступінь конверсії мономеру, залежать від природи модифікатора.

Таблиця 8.2

**Результати графт-кополімеризації стирену, ініційованої «від поверхні»
модифікованого крохмалю**

№	Модифікатор	Маса модифікованого крохмалю, г	Маса стирену в розчині, г	Температура процесу графт-кополімеризації, °С	Час процесу полімеризації, год	Маса прищепленого полістирену, г	Маса полімеру в розчині, г	Ступінь конверсії стирену, %
2	(I)	3	1,5	100	6	0,12	1,04	77
4	(II)	3	1,5	110	6	0,17	0,97	76
5	(III)	3	1,5	80	6	0,86	0,11	65

На рис. 8.4 наведено схеми розпаду пероксидних груп, що входять до складу олігопероксидів **ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400**, **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** та **ОлігоАП-ПМК(СІ)-ПЕГ400**. З рис. 8.4 видно, що при гомолізі всіх трьох пероксидних груп утворюються *трет*-бутоксирадикали, які переходять в розчин, де можуть ініціювати полімеризацію стирену, в результаті чого утворюється гомополімер. Оскільки вміст активного кисню в трьох зразках олігопероксидів приблизно однаковий, вихід гомополімеру стирену також має бути однаковим, що спостерігається для олігопероксидів **ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400** та **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** (табл.8.2). Зниження виходу неприщепленого полістирену для олігопероксиду **ОлігоАП-ПМК(СІ)-ПЕГ400** зумовлений двома факторами: 1) зниженням температури та 2) утворенням більшої кількості прищепленого полістирену, що веде до швидкого зменшення концентрації стирену в розчині і сповільнення процесу його гомополімеризації.

Природа вільних макрорадикалів, що залишаються прищепленими до поверхні крохмалю у **ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400** та **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** буде також однаковою. При розпаді **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** утворений на першій стадії алкоксирадикал піддається β -розпаду з відщепленням формальдегіду і утворенням карбоксирадикалу. Аналогічний карбоксирадикал утворюється і при гомолізі пероксидного зв'язку в **ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400**. Ці карбоксирадикали можуть безпосередньо ініціювати полімеризацію стирену,

фрагментувати з відщепленням CO_2 , або передавати ланцюг на макромолекулу крохмалю. Одержані результати показують, що ефективність ініціювання полімеризації будь-яким з цих радикалів є незначною, ймовірно, внаслідок низької рухливості, що веде до утворення лише невеликої кількості прищепленого полістирену.

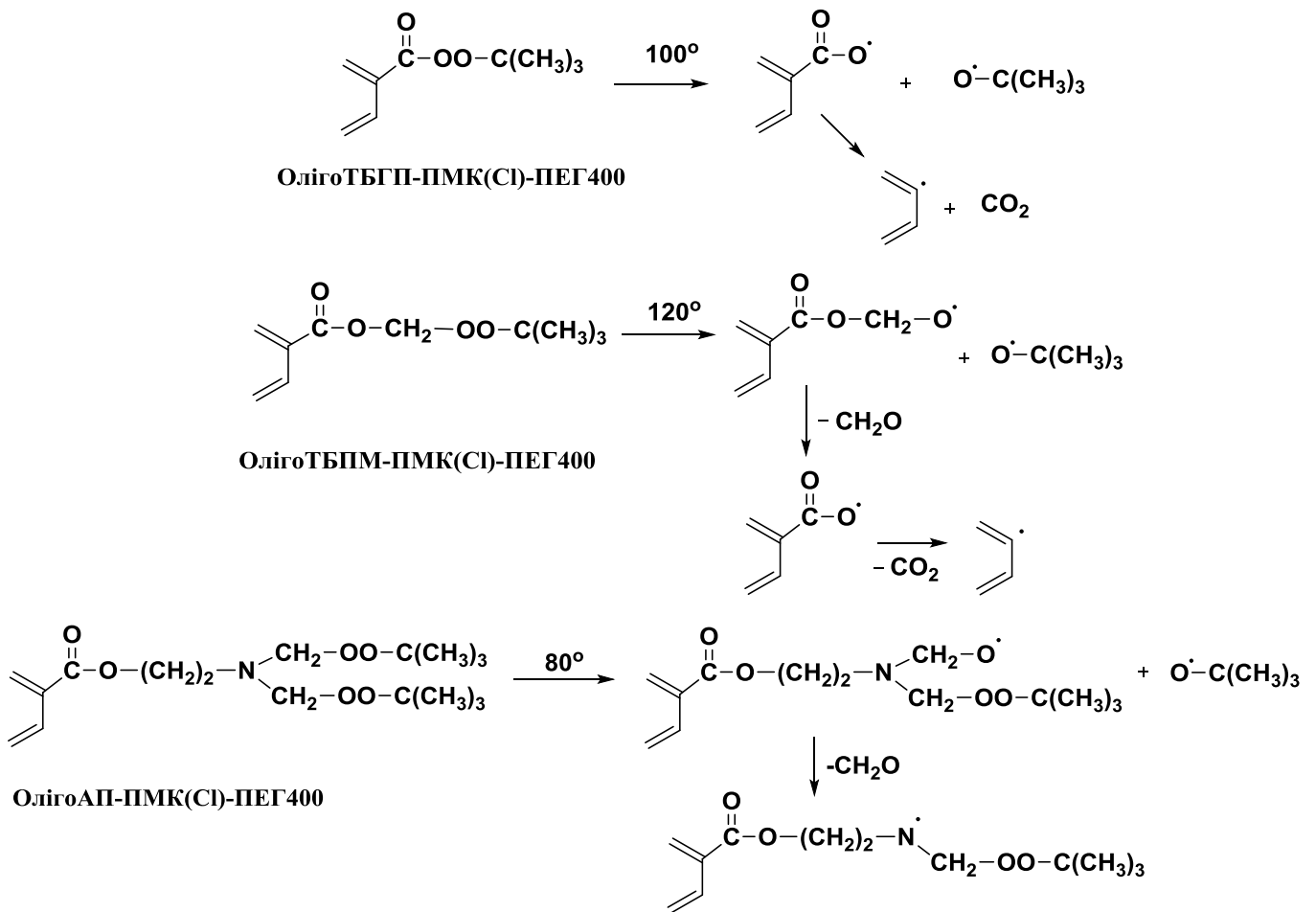


Рис. 8.4. Схеми розпаду пероксидних груп в олігопероксидах **ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400**, **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** та **ОлігоАП-ПМК(СІ)-ПЕГ400**.

Розпад пероксидної групи в **ОлігоАП-ПМК(СІ)-ПЕГ400** також супроводжується фрагментацією прищепленого до поверхні крохмалю радикалу з відщепленням формальдегіду. В результаті утворюється радикал, що несе неспарений електрон на атомі азоту. Судячи з його будови, цей радикал буде достатньо активним (стабілізація, в основному, за рахунок гіперкон'югації з

чотирма β -С-Н-зв'язками), крім того, він знаходиться на «спейсері» і тому має більшу рухливість ніж карбоксильний або арильний радикали, які утворюються при розпаді олігопероксидів **ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400** та **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400**. Ефективність ініціювання полімеризації «від поверхні» таким радикалом буде більш високою, що призводить до утворення більшої кількості прищепленого полістирену.

Всі синтезовані зразки модифікованого крохмалю з прищепленим полістиреном мають гідрофобну поверхню та флуоресценують під УФ-опроміненням. Наявність прищепленого полістирену була підтверджена також методом ІЧ-спектроскопії.

Таким чином, показана принципова можливість модифікації крохмалю пероксидними олігомерами з хлорангідридними групами, які синтезовані методом низькотемпературної поліконденсації **ТХАП**, **ПЕГ** і пероксидів різної природи. Наявність на поверхні модифікованого крохмалю пероксидних груп, які можуть слугувати центрами радикалоутворення, дозволяє прищеплювати до нього полістирен методом полімеризації «від поверхні». Такі крохмалі з прищепленим до поверхні шаром полістирену є перспективними наповнювачами для створення полімерних композитів на основі вінілових полімерів.

8.1.2. Модифікація поверхні волокон регенованої целюлози

Вторинна целюлоза представляє значний інтерес для використання в якості наповнювача для поліолефінів, зокрема, поліпропілену (**ПП**). Пероксидна модифікація поверхні целюлозного волокна є новим перспективним методом, який дозволяє покращити його сумісність з полімерними матрицями. По-перше, така модифікація дозволяє позбутися високої гідрофільності волокна, що зумовлена наявністю великої кількості поверхневих ОН-груп. По-друге, наявність радикалоутворюючих центрів забезпечує ковалентне зв'язування поверхні волокна з макромолекулами полімерної матриці (наприклад, поліпропіленом) за рахунок

реакції передачі ланцюга. Все це веде до підвищення адгезійних взаємодій в композиті.

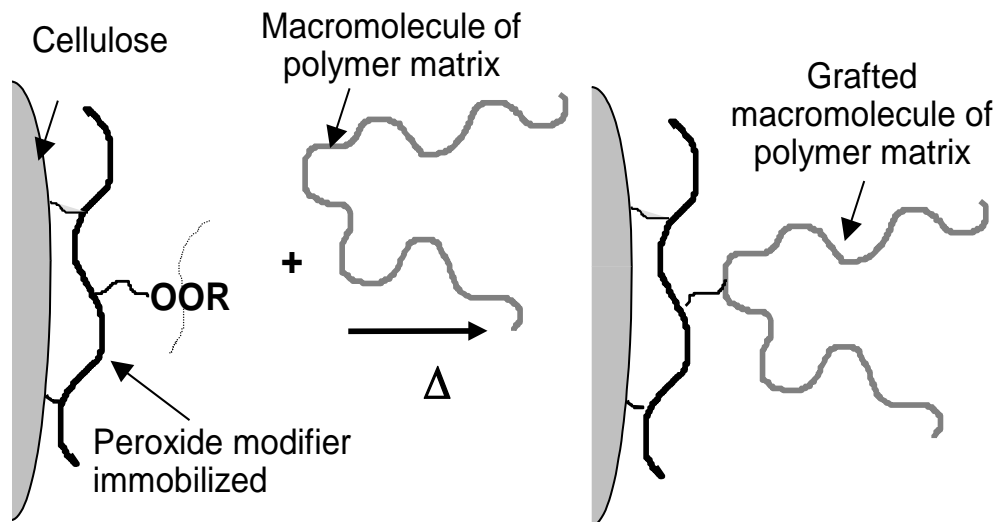


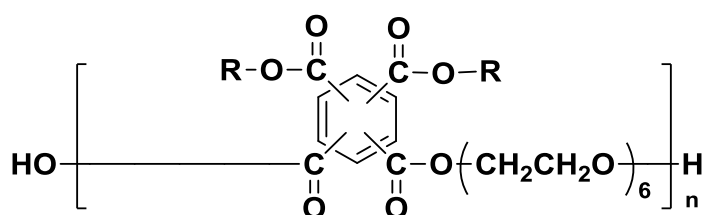
Рис. 8.5. Формування полімерного шару, прищепленого до поверхні волокон, через реакцію передачі ланцюга на макромолекули полімерної матриці за рахунок іммобілізованих на поверхні целюлози пероксидних фрагментів.

Нещодавно було показано [384], що іммобілізація радикалутворюючих центрів на поверхні декстрану може бути досягнута шляхом взаємодії гідроксильних груп декстрану з деякими низькомолекулярними функційними пероксидами. Одержаний продукт далі використовувався для ініціювання полімеризації вінільних мономерів методом прищеплення до поверхні. Слід сподіватись, що целюлозні матеріали з іммобілізованими на поверхні пероксидними олігомерами також можна використовувати як реакційноздатні наповнювачі для одержання композитів з підвищеними характеристиками. Головний принцип, що демонструє як модифікована олігопероксидом целюлоза взаємодіє з полімерною матрицею, показано на рис. 8.5.

У відповідності до схеми, зображеної на рис. 8.5, іммобілізований на поверхні целюлозного волокна пероксидний олігомер за підвищеної температури в процесі переробки композиту (наприклад, екструзії або формування з розплав) утворює

вільні радикали, які забезпечують прищеплення макромолекул полімерної матриці до поверхні целюлози через реакцію передачі ланцюга. В такий спосіб формується компатибілізуючий шар, прищеплений до поверхні целюлозного волокна, аналогічний за своєю природою до полімеру матриці.

Для дослідження були використані олігопероксиди, що містять пероксидні групи різної природи: пероксиестерні **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300** або первинно-третинні діалкілпероксидні **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ300**:



де: R= -O-C(CH₃)₃ **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300**; -CH₂-OO-C(CH₃)₃ **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ300**.

Ці олігопероксиди містять функційні карбоксильні групи і фрагменти поліоксиетилену. Гідрофільні поліоксиетиленові фрагменти сприяють змочуванню целюлозних волокон олігопероксидом, а карбоксильні групи забезпечують зв'язування олігопероксиду з поверхнею волокна за рахунок водневих зв'язків та диполь-дипольної взаємодії. Крім того, за високої температури можливе протікання реакції естерифікації, що зумовлює ковалентне зв'язування олігопероксиду з волокном.

Олігомери **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300** та **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ300** розчинні у воді, ацетоні, хлорованих вуглеводнях, нерозчинні в гексані. Тому модифікацію целюлозних волокон проводили осадженням олігомерів на волокнисту фазу, шляхом додавання ацетонового розчину олігомеру-модифікатора до целюлозних волокон, диспергованих в гексані.

Одержані зразки фільтрували, промивали органічним розчинником від надлишку олігомеру і сушили. Детальний опис методики наведено в розд. 2.18.

Таблиця 8.3

Властивості целюлозо-поліпропіленових композитів

Композит	Властивості				
	Густина, кг·м ⁻³	Показник текучості розтопу за температури 180 С, г за 10 хв	Напру- ження при розриві, МПа	Відносне подовжен- ня при розриві, %	Тепло- стійкість за Віка, °С
ПП + 20 % мас. немодиф. целюлози	917	1.53	24.4	18	157
ПП + 20 % мас. целюлози, мод. 4 % ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300	909	2.88	27.7	20	153
ПП + 20 % мас. целюлози, мод. 4 % ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ300	897	3.06	30.0	26	152

Композиції на основі поліпропілену готувались в екструдері з подвійним шнеком за 180 °С і потім витискались в спеціальну стандартну форму, що застосовується для дослідження механічних властивостей матеріалів. Випробування на розтяг проводились, як описано в розд. 2.19.1. Деякі характеристики одержаних композицій подані в табл. 8.3. Для порівняння в таблиці представлені аналогічні результати для поліпропіленових композицій на основі немодифікованої целюлози. Вміст волокон у всіх композиціях становив 20% мас.

Як видно з табл. 8.3, застосування пероксидовмісних модифікаторів веде до деякого покращення механічних властивостей поліпропілен-целюлозних композицій, ймовірно, завдяки тому, що пероксидовмісний модифікатор підвищує як сумісність, так і адгезію між целюлозним наповнювачем і полімерною матрицею. Властивості композиційних матеріалів майже не залежать від термічної стабільності пероксидних груп, іммобілізованих на поверхні волокон.

Аналізуючи дані, представлені в табл. 8.3, можна побачити симбатну зміну показника текучості розтопу (ПТР) і показників, що характеризують міцність для досліджених композицій. Композиційні матеріали, що містять пероксидовмісні целюлозні наповнювачі характеризуються набагато вищими значеннями ПТР у порівнянні з компаундами на основі немодифікованих наповнювачів. Очевидно, що це пов'язано зі здатністю пероксидного модифікатора генерувати вільні радикали за

підвищених температур, що приводить до часткової деструкції макромолекул поліпропілену, яка і проявляється у зростанні ПТР.

Насправді, за підвищених температур в екструдері пероксидний олігомер розпадається з утворенням вільних радикалів двох типів: *трет*-бутоксильного та олігомерного, що зв'язаний з поверхнею волокна. *Трет*-бутоксильні – більш рухливі, взаємодіють з макромолекулами полімерної матриці за реакцією передачі ланцюга, що протікає через відщеплення атома гідрогену й утворення третинного поліпропіленового макрорадикалу, як це показано на рис. 8.6.

Добре відомо, що поліпропіленовий макрорадикал має схильність до β -розпаду, що веде до зменшення молекулярної маси полімеру і, як наслідок, до зниження в'язкості розтопу пероксидовмісних композицій (табл. 8.3). Контрольоване зниження в'язкості розтопу поліпропілену, так зване "vis-breaking", є важливою технологічною операцією, що широко використовується при переробці поліпропілену і, особливо, його композицій. З цією метою до поліпропілену, як правило, додають органічний пероксид, наприклад, дикумілпероксид, 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексан тощо, і за температури екструзії в екструдері, завдяки вищезгаданим реакціям відриву атома гідрогену і β -розпаду спостерігається зниження в'язкості розтопу. Однак, низькомолекулярні пероксиди утворюють при розпаді летючі продукти з неприємним запахом, в той час як при розпаді досліджуваних пероксидних олігомерів утворюються, в основному, ацетон, *трет*-бутиловий спирт та метан, що мають дуже слабкий запах.

Інша перевага застосування волокон, модифікованих пероксидними олігомерами, полягає в покращенні поверхневих властивостей композитів. Значення коефіцієнтів тертя (табл. 8.3) показують, що формується краща, навіть зразкова поверхня. Це також може бути пояснено покращенням розподілу модифікованих волокон в поліпропіленовій матриці, ймовірно, за рахунок кращого змочування поверхні волокна розплавленим поліпропіленом, а також їх кращою сумісністю.

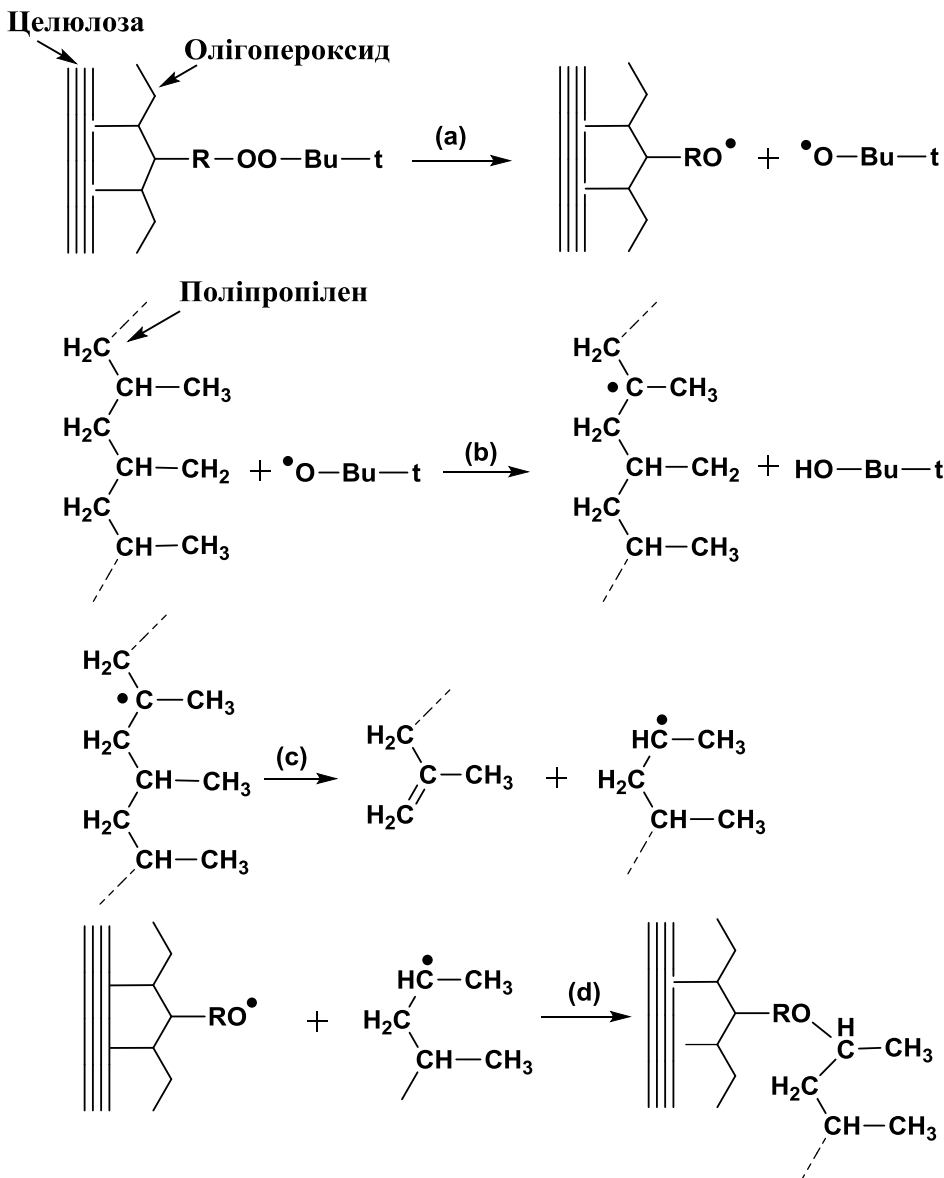


Рис. 8.6. Розклад олігопероксиду, іммобілізованого на поверхні волокна (а), ініціює ланцюжок реакцій: спонтанний відрив гідрогену від поліпропіленової матриці з утворенням макрорадикалу (b); β -розпад, що руйнує полімерний ланцюг і знижує в'язкість, (c); прищеплення макромолекул полімеру матриці до поверхні волокон в результаті реакції рекомбінації між поліпропіленовим макрорадикалом і макрорадикалом, утвореним при розкладі пероксидного олігомеру, (d).

Підсумовуючи вищезгадане, можна зробити висновок, що модифікація целюлози пероксидними олігомерами дає деяке покращення фізико-механічних характеристик наповнених матеріалів, покращує їх поверхневі властивості та

здатність до переробки у порівнянні з немодифікованими целюлозними волокнами. Ці висновки стосуються композицій з середнім ступенем наповнення, наприклад, 20% мас.

Підвищення вмісту модифікованих пероксидами волокон до 40% мас. веде до зниження ПТР композицій і його значення стає навіть меншим, ніж у випадку немодифікованих волокон. Разом з тим, покращення фізико-механічних властивостей поліпропіленових композицій не спостерігається. Цей результат є дещо несподіваним, оскільки слід було очікувати, що взаємодія пероксидного модифікатора, іммобілізованого на поверхні волокон целюлози, з полімером матриці сприятиме формуванню міжфазних хімічних зв'язків, які в подальшому і повинні покращити механічні властивості композиту. Попередні експерименти, проведені при середніх ступенях наповнення, підтвердили це припущення. Отже, постає питання, чому спостерігається така різниця у впливі поверхневої модифікації пероксидами на властивості середньо- і високонаповнених поліпропіленових композитів? Прояснити можливу причину цього явища може аналіз процесу топлення-замерзання поліпропіленових композитів. Термодинамічні параметри процесу топлення-замерзання, досліджені за допомогою методу диференційно-скануючої калориметрії, представлені в табл. 8.4.

Таблиця 8.4

Термічні та термо-окиснювальні властивості поліпропіленових композицій

Композиція	ΔH_m , J/g	X_c , %	$T_{\text{топл.}}$, °C	$T_{\text{крис.}}$, °C	$T_{\text{окисн.}}$, °C
Немодиф. ПП	84.24	44.03	165	123	204
ПП + 40% мас. немодифік. целюлози	68.64	59.80	162	121	180
ПП + 40% мас. целюлози, мод. 4% ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300	50,54	44,03	158	120	189
ПП + 40% мас. целюлози, мод. 4% ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ300	53,56	46,66	161	121	194

* – Дослідження проводились у Королівському Технологічному Інституті, Стокгольм, Швеція

З табл. 8.4 видно, що композити з модифікованою целюлозою характеризуються значно меншим вмістом кристалічної фази (X_c) і, як наслідок, меншою ентальпією топлення (ΔH_m). Отже можна підсумувати, що пероксидна модифікація, яка веде до прищеплення поліпропіленових ланцюгів до поверхні целюлозних волокон, спричиняє взаємно протилежні впливи на міцність композицій. Перший з них – покращення адгезійної міцності завдяки утворенню міцних міжфазних зв'язків між целюлозними волокнами і полімерною матрицею. З другого боку, утворення цих зв'язків, а також структурування поліпропіленових макромолекул перешкоджає можливості їх кристалізації. Отже міжфазний шар, що формується в такій системі, складається переважно з аморфної фази полімерної матриці, яка має гірші властивості ніж кристалічна фаза. Співвідношення між цими двома ефектами визначає механічні характеристики композиції. Ймовірно, що в середньонаповнених композиціях перший ефект домінує і їх механічна міцність зростає, як це передбачає теорія [385]. Навпаки, при високому ступені наповнення домінуючим стає другий ефект завдяки високій сумарній концентрації пероксидних фрагментів в системі. Ймовірно, що поверхнева концентрація пероксидного модифікатора має бути зменшена для подолання цього негативного явища у випадку високонаповнених поліпропіленових композицій.

Таким чином, целюлозні волокна, модифіковані пероксидними олігомерами, представляють інтерес для одержання композицій на основі поліолефінів, зокрема, поліпропілену завдяки тому, що наявність пероксидних груп на їх поверхні сприяє утворенню міцних міжфазних зв'язків в цих композитах шляхом прищеплення полімерної матриці до поверхні волокна.

Композити з середніми ступенями наповнення (напр. 20%), модифікованими целюлозними волокнами, краще переробляються та показують деяке підвищення механічних та поверхневих властивостей в порівнянні з немодифікованими целюлозними волокнами.

Підвищення вмісту волокон, модифікованих пероксидними олігомерами в композиції з поліпропіленом до 40% веде до помітного зниження ПТР композицій,

але не покращує їх механічні властивості у порівнянні з композиціями, що містять немодифіковані волокна. Можлива причина цього явища полягає в дуже високому вмісті пероксидного модифікатора на поверхні волокна. Для досягнення позитивного ефекту поверхнева концентрація ініціатора має відповідати ступеню наповнення композиції. Чим вище ступінь наповнення, тим меншою має бути концентрація пероксидних груп на поверхні наповнювача.

8.2. Модифікація поверхні карбонових нанотрубок

Полімерні нанокомпозити вважаються одними з найперспективніших матеріалів для використання в різних галузях науки і техніки. Багатьом з них притаманні специфічні магнітні, оптичні, діелектричні, електромагнітні та фізико-механічні властивості. На їх основі сьогодні створюються надміцні і в той же час дуже легкі конструкційні матеріали.

Інтерес вчених, щодо використання нанорозмірних наповнювачів у полімерних матрицях, полягає в досягненні потенційно унікальних властивостей, як результату нанометричного розміру. Особливу увагу, як наповнювачі, привертають карбонові нанотрубки (КНТ) [386]. КНТ є алотропною формою карбону з вуглецевою циліндричною наноструктурою. Відношення довжини до діаметру в карбонових нанотрубках становить $(10^8-10^9) : 1$, що є значно більшим, ніж для будь-якого іншого з відомих наповнювачів [387].

Вперше спостереження багаточарових карбонових нанотрубок здійснив Іїдзіма в 1991 році [388]. Про одностінні нанотрубки в 1993 році повідомили Бетун [389] та інші [390]. КНТ повністю складаються з sp^2 -гібридизованих атомів карбону, подібних до тих, що має графіт. Ця структура міцніша, ніж структура діаманту, де має місце sp^3 -гібридизація. Саме тому молекула володіє унікальною міцністю.

Існують три основні методи одержання КНТ:

- електродуговий метод (Electrical arc-discharge) [391];
- лазерна обробка твердого графіту (Laser ablation of solid graphite) [392];

- хімічне осадження парів вуглецю (Chemical vapour deposition, CVD) [393, 394, 386, 395].

КНТ поділяються на одношарові (**ОКНТ**), двошарові (**ДКНТ**) і багатшарові карбонові нанотрубки (**БКНТ**).

Структура **ОКНТ** може бути представлена як окрема площина графіту, згорнута в циліндр. Вони мають найбільшу питому поверхню до $1315 \text{ м}^2/\text{г}$ і складаються тільки з поверхневих атомів. Більшість **ОКНТ** мають діаметр близько 1 нм з довжиною трубки, яка може бути в багато мільйонів разів більша. Одношарові нанотрубки є важливим різновидом карбонових нанотрубок, оскільки вони володіють електропровідністю.

ДКНТ є окремим випадком багатшарових нанотрубок. Вони складаються з двох концентричних циліндрів графіту.

БКНТ складаються з декількох коаксіальних циліндрів, які розташовані на відстані 0,35 нм один від одного.

Як правило, **ОКНТ** мають меншу кількість дефектів ніж **БКНТ**. Структури вуглецевих нанотрубок, показані на рис. 8.7.

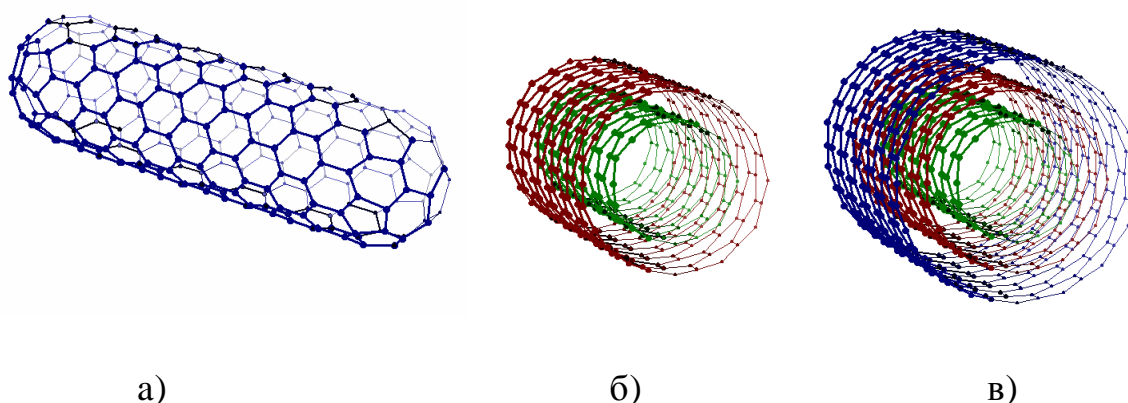


Рис. 8.7. Схематичні структури (а) **ОКНТ**, (б) **ДКНТ** і (в) **БКНТ**.

Нанотрубки в залежності від того, яка двовимірна структура графіту скручена по відношенню до її гексагональної решітки (рис. 8.8), поділяються на:

- «armchair» або крісельні нанотрубки;
- «zigzag» або зигзагоподібні нанотрубки;
- «chiral» або хіральні нанотрубки.

У залежності від хіральності, вуглецеві нанотрубки можуть бути напівпровідниками або провідниками електричного струму, подібно до графіту, який є типовим провідником.

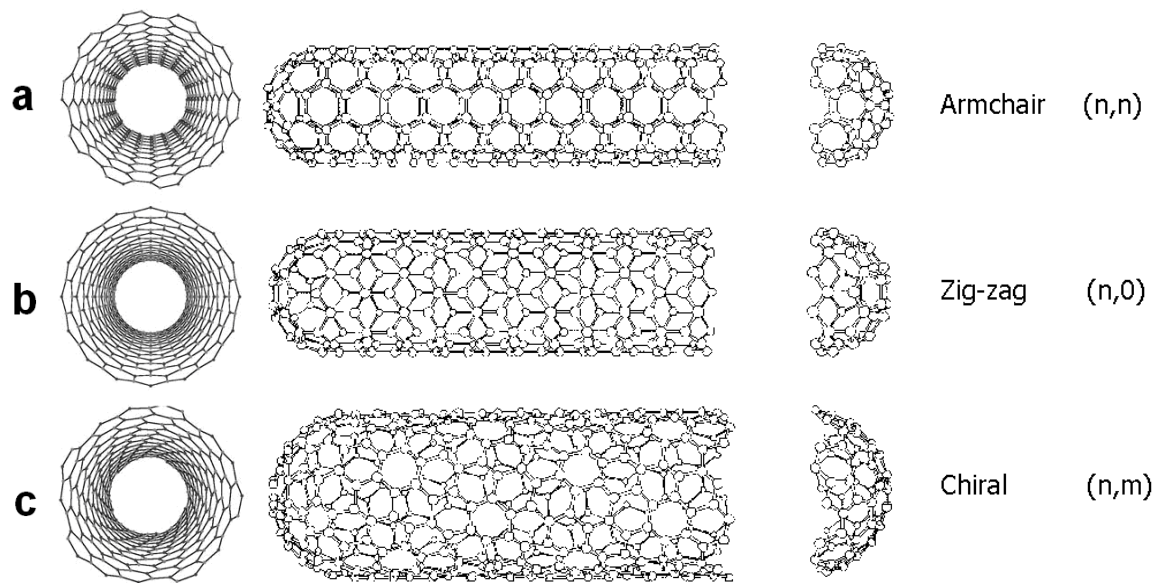


Рис. 8.8. Структура (а) крісло, (б) зіг-заг, (с) хіральна нанотрубка [396].

Вуглець-вуглецевий зв'язок в графітовому шарі, напевно, є найміцнішим хімічним зв'язком з відомих у природі, тому після відкриття **КНТ** було зроблено припущення, що ці наноструктури володіють винятковими механічними властивостями, а кількісна оцінка цих властивостей стала однією з головних тем в галузі нанотехнологій.

Для оцінки механічних властивостей КНТ також може бути використана мікро-Раман спектроскопія [397] або атомно-силова мікроскопія (АСМ) [391]. Сьогодні відомо, що **ОКНТ** мають дуже високий модуль Юнга (близько 1 ТПа), високу міцність на розтяг (біля 50 Гпа) і високий коефіцієнт пропорційності [396].

Значення модуля Юнга **БКНТ**, виготовлених електро-дуговим методом знаходяться в межах 1,28-0,59 ТПа.

Ці унікальні властивості **КНТ** визначають їх як ідеальний наповнювач для полімерів, який здатний забезпечити значне поліпшення механічних, фізичних і електричних властивостей [398, 399, 400, 401].

Слід визнати, що властивості композитів у значній мірі залежать від здатності наповнювача диспергуватись в матриці, а також від характеру міжфазної взаємодії поверхні наповнювача з полімерною матрицею. Особливо це важливо для нанокompозитів, де міжфазна поверхня дуже велика і тому природа міжфазного шару спричиняє ключовий вплив на властивості матеріалу.

Оригінальним підходом до вирішення цієї проблеми стало створення гібридних наповнювачів, які представляють собою **КНТ**, вирощені на поверхні вуглецевих волокон і поєднують в собі мікро- та нанорозмірні карбонові структури [402]. Нанотрубки в такому наповнювачі не здатні до агломерації і рівномірно розподіляються в полімерній матриці.

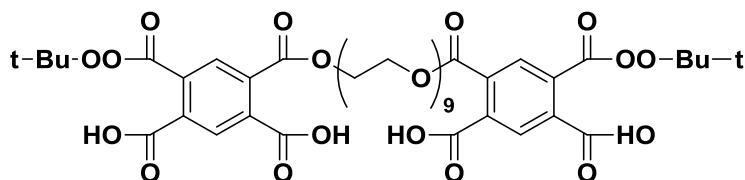
Ефективним способом покращення диспергації нанотрубок та адгезії до полімерної матриці є модифікація поверхні **КНТ**. Нехімічні методи модифікації, такі як перемішування в розчиннику [403, 417] та розплаві [404, 417], інкапсулювання в полімерну оболонку [405] або адсорбція полімеру [406], полімеризація мономерів «in situ» в присутності **КНТ** [407, 408] є зручними та простими у виконанні, однак не забезпечують достатньо ефективної взаємодії між **КНТ** та полімером [409].

Інша стратегія полягає в функціоналізації поверхні **КНТ** за рахунок введення реакційноздатних фрагментів для покращення сумісності нанотрубок з полімерною матрицею [410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417]. Можливе формування безпосередніх хімічних зв'язків між полімером і **КНТ** "прищепленням до" [411, 412, 413, 414] і "прищепленням від" [415, 416, 417] поверхні, що також дозволяє поліпшити диспергування нанотрубок і як наслідок реологічні властивості композиту.

В роботах [418, 419, 420] показана можливість прищеплення до поверхні багат шарових **КНТ** поліетиленової матриці. Процес протікає в присутності пероксидного ініціатора за вільнорадикальним механізмом і полягає в утворенні поліетиленових макрорадикалів, які приєднуються до sp^2 -гібридних атомів вуглецю на поверхні **КНТ**, що забезпечує ковалентне зв'язування між **КНТ** та макромолекулами поліетилену.

Даний розділ присвячений реалізації іншого підходу до вирішення проблеми ковалентного зв'язування полімерних матриць з поверхнею **КНТ**. Ми пропонуємо модифікувати поверхню **КНТ** олігомерами, що, з одного боку, здатні ковалентно зв'язуватись з нею, а з другого – містять пероксидні функційні групи, здатні генерувати вільні радикали і прищеплювати макромолекули полімерних матриць.

В роботі використовувались два види **КНТ**, а саме «Baytubes» та «Nanocyl», що містять поверхневі аміногрупи. Для модифікації їх поверхні було використано пероксидний “gemini” олігомер **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** з карбоксильними функційними групами:



Модифікацію **КНТ** пероксидним олігомером можна представити схемою (рис. 8.9). В результаті хімічної взаємодії карбоксильних груп **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** з аміногрупами на поверхні **КНТ** досягається ковалентне зв'язування олігопероксиду з поверхнею **КНТ**. При нагріванні пероксидні групи розщеплюються з утворенням вільних радикалів, які забезпечують прищеплення макромолекул полімерної матриці до поверхні **КНТ**, ймовірно, через реакцію передачі ланцюга (рис. 8.10). Методику проведення модифікації наведено в розд. 2.19.

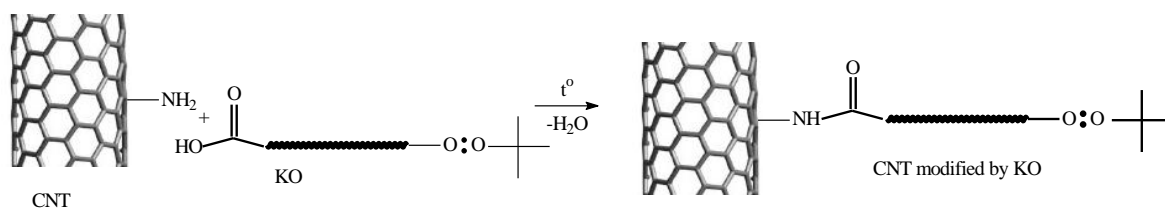


Рис. 8.9. Схема модифікації поверхні **КНТ** пероксидним олігомером.

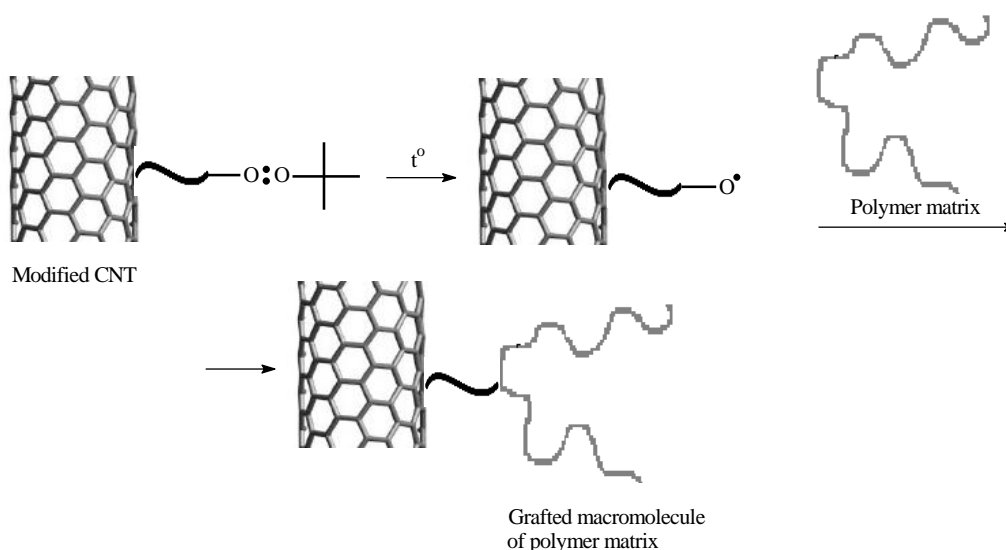


Рис.8.10. Схема прищеплення до поверхні **КНТ** макромолекулу полімерної матриці через реакцію передачі ланцюга.

Ефективним методом дослідження структури поверхонь **КНТ** є Раман спектроскопія. У Раман спектрі **КНТ** проявляються два інтенсивних піки при 1360 і 1580 см^{-1} , які відомі як D і G-смуги, відповідно (рис. 8.11). D-смуги пов'язані з дефектами структури, а G-зони – з поглинанням графітових шарів **КНТ**. Відношення їх інтенсивностей дозволяє оцінити поширення структурних змін в **КНТ** як функції їх хімічної модифікації. Інтерпретацію Раман-спектрів наведено в табл. 8.5. З табл. 8.5 видно, що значення D/G зростає для модифікованих нанотрубок. Це означає, що кількість дефектів у процесі модифікації збільшується. Крім того, для «Baytubes» різниця між значеннями D/G є більшою, ніж для «Nanocyl». В обох випадках це означає, що площа нативної поверхні **КНТ** зменшується і може слугувати підтвердженням модифікації частини поверхні **КНТ**.

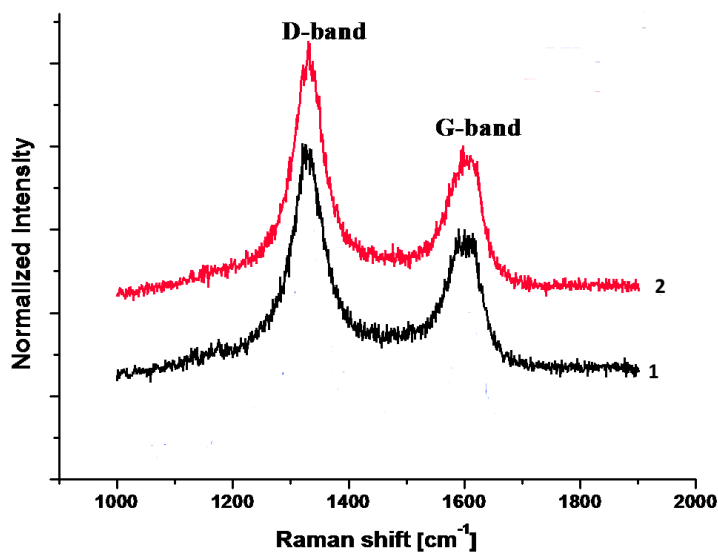


Рис. 8.11. Фрагменти Раман спектрів нативних (1) та модифікованих пероксидним олігомером (1% мас.) КНТ (2).

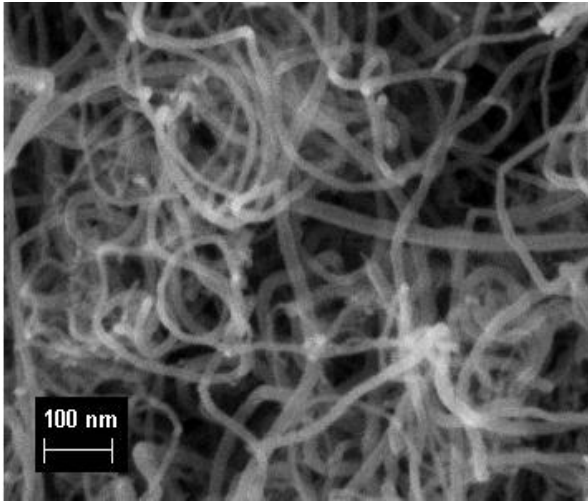
Таблиця 8.5

Результати Раман спектроскопічних досліджень поверхні модифікованих і немодифікованих КНТ*

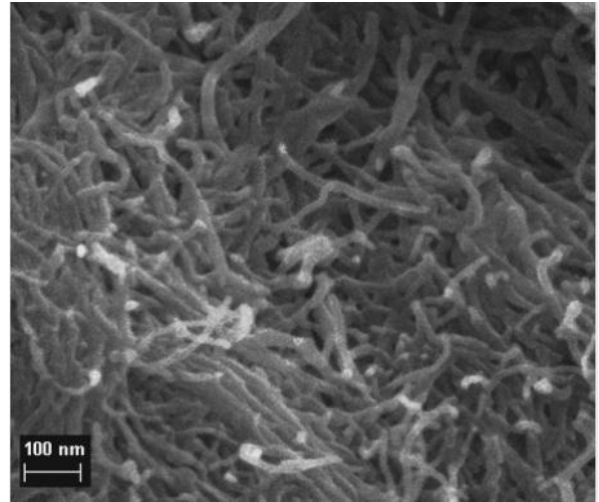
Тип КНТ	D-смуга	G-смуга	D/G
«Baytubes»	1,64	1,0	1,64
«Baytubes»+1% мас. олігопероксиду	2,0	1,0	2,00
«Nanocyl»	1,51	1,0	1,51
«Nanocyl»+1% мас. олігопероксиду	1,63	1,0	1,63

* – дослідження проводились у Технічному Університеті Гамбург-Харбург, Гамбург, Німеччина.

Морфологічні дослідження модифікованих КНТ проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ). Порівняння СЕМ фотографій вихідних (рис. 8.12) та модифікованих (рис. 8.13) КНТ дозволяє стверджувати, що в процесі модифікації розміри КНТ змінюються незначно і, що дуже важливо, не змінюється характер взаємодії між ними, про що свідчить відсутність агломератів на СЕМ фотографіях (рис. 8.13).

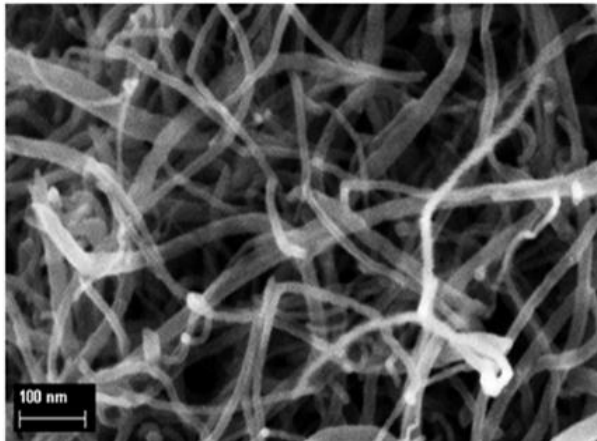
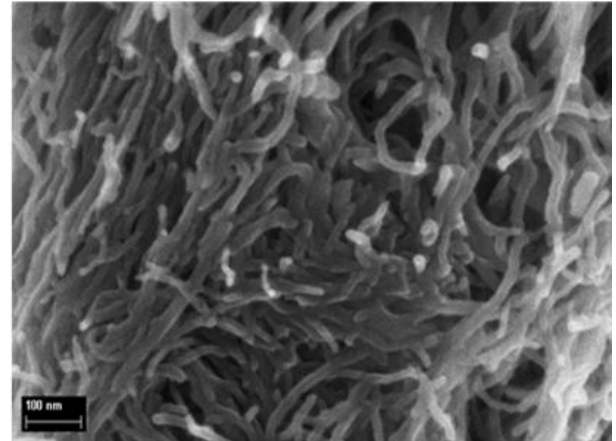


«Baytubes»



«Nanocyl»

Рис. 8.12. СЕМ фотографії карбонових нанотрубок «Baytubes» і «Nanocyl».

«Baytubes» + **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**«Nanocyl» + **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**Рис. 8.13. СЕМ фотографії карбонових нанотрубок, модифікованих олігопероксидом **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**.

Для дослідження термічної стійкості нативних і модифікованих **КНТ** була використана термогравіметрія, яку проводили в атмосфері азоту та синтетичного повітря. Спочатку зразок **КНТ** нагрівали в атмосфері азоту, щоб згорів аморфний вуглець і поверхневі функційні групи. Після цього подавали повітря і продовжували

нагрівання. Результати досліджень нативних та модифікованих **КНТ** представлені на рис. 8.14.

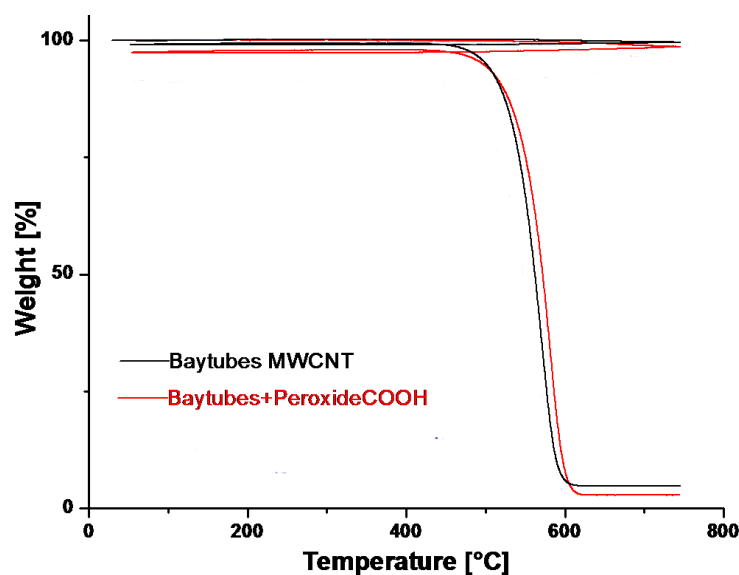


Рис. 8.14. Результати термогравіметричного аналізу **КНТ** в атмосфері азоту і синтетичного повітря.

З рис. 8.14. видно, що нативні **КНТ** містять мало аморфного вуглецю. Для модифікованих нанотрубок прослідковується різниця між частинами кривих, записаних в азоті і в повітрі. Це підтверджує наявність на поверхні **КНТ** речовин, здатних окиснюватись і свідчить про модифікацію їх поверхні.

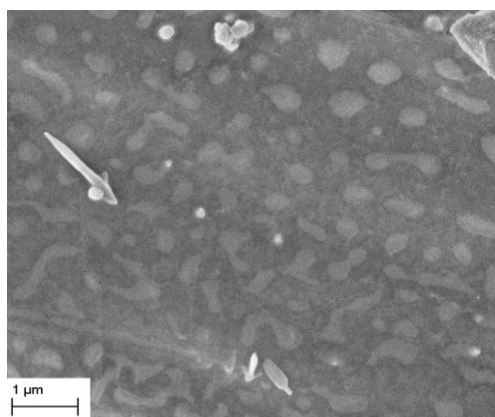
Слід відмітити, що модифікація пероксидним олігомером «Baytubes» **БКНТ** веде до незначного зниження їх термічної стабільності в порівнянні з немодифікованими «Baytubes». На останньому відрізку графіків поведінка модифікованих і немодифікованих **КНТ** однакова.

8.2.1. Нанокompозити на основі полібутилентерeftалат-політетраметиленоксиду та модифікованих карбонових нанотрубок

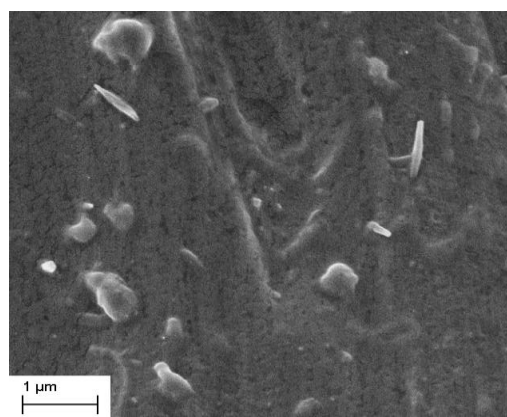
Як полімерна матриця для створення нанокompозиту використовувався поліконденсаційний блок-кополімер полібутилентерeftалат/політетраметиленоксид (**ПБТ/ПТМО**), що складається з

45% **ПБТ** та 55% **ПТМО**. Методику його одержання описано в розд. 2.19.1. За своєю суттю цей процес є двоступінчастою каталітичною переестерифікацією у розплаві [421].

Морфологічні дослідження нанокompatитів проводились за допомогою скануючого електронного мікроскопу «Leo FE-SEM 1530» за різних значень напруги (рис. 8.15). Перед скануванням зразки покривались тонким шаром золота для отримання кращого зображення.



ПБТ/ПТМО+мод. «Nanocyl»



ПБТ/ПТМО+мод. «Baytubes»

Рис. 8.15. СЕМ фотографії **ПБТ/ПТМО** нанокompatитів, наповнених модифікованими **КНТ**.

З рис. 8.15 видно, що **КНТ** в основному рівномірно розподіляються в полімерній матриці і тільки незначна їх кількість утворює агломерати.

Для оцінки механічних властивостей вихідного **ПБТ/ПТМО** та наповненого нативними або модифікованими нанотрубками, було проведено їх випробування на розтяг. На рис. 8.16 наведено криві, що показують залежність напруження від видовження зразків композитів. Позначення кривих на цьому рисунку співпадають з позначеннями зразків в табл. 8.6, де наведені механічні характеристики **ПБТ/ПТМО** та нанокompatитів.

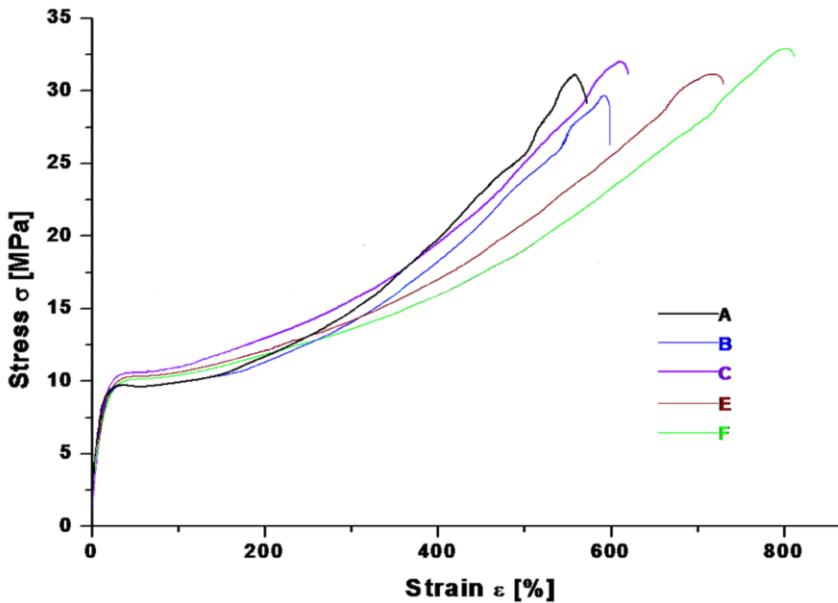


Рис. 8.16. Криві деформація-напруження для ненаповненого **ПБТ/ПТМО** і нанокompозитів з різними видами **КНТ**.

Таблиця 8.6

Зведені дані про механічні характеристики ПБТ/ПТМО нанокompозитів

Зразок	Нанокompозит	Модуль Юнга (E)*, МПа	Напруження при розриві (σ), МПа	Видовження при розриві, %
A	ПБТ/ПТМО	79	31,1	588
B	ПБТ/ПТМО+0,3% мас. «Baytubes»	87	29,7	592
C	ПБТ/ПТМО+0,3% мас. мод. «Baytubes»	89	31,7	617
E	ПБТ/ПТМО+0,3% мас. «Nanocyl»	84	31,2	717
F	ПБТ/ПТМО+ 0,3% мас. мод. «Nanocyl»	92	32,9	805

* модулі Юнга були розраховані в діапазоні видовження від 0,05 до 0,25% за постійної швидкості траверси.

З табл. 8.6 видно, що модуль Юнга та видовження при розриві збільшується для всіх нанокompозитів у порівнянні з вихідним. Для нанокompозитів з модифікованими **КНТ** спостерігається значне зростання цих показників. Найбільше зростання модуля Юнга і видовження при розриві спостерігається для зразків, що містять модифіковані **КНТ** «Nanocyl».

Ще одним інформативним методом для характеристики полімерних матеріалів є диференційна скануюча калориметрія (ДСК). Дослідження були проведені на диференційному скануючому калориметрі NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix ® у Технічному Університеті Гамбург-Харбург, Гамбург, Німеччина. Методика ДСК аналізу описана в розд. 2.19. В табл. 8.7 наведені результати ДСК досліджень нанокompозитів, з яких видно, що композити на основі модифікованих **КНТ** характеризуються вищими значеннями температури (T_m) та питомої ентальпії (ΔH_m) кристалізації.

Таблиця 7.7

Результати досліджень нанокompозитів методом ДСК

Зразок	T_m , °C	ΔH_m , мДж/мг
ПБТ/ПТМО	188	13.6
ПБТ/ПТМО + нативні КНТ «Baytubes»	187	12.1
ПБТ/ПТМО + модиф. КНТ «Baytubes»	188	14.8

Таким чином, проведені дослідження показали принципову можливість модифікації поверхні NH_2 -функціоналізованих **КНТ** пероксидними олігомерами. Одержані модифіковані **КНТ** легко диспергуються в полімерній матриці і дозволяють покращити механічні властивості нанокompозитів у порівнянні з немодифікованими нанотрубками. Крім того, модифікація **КНТ** практично не знижує термічну стійкість одержаних нанокompозитів.

8.3. Пероксидація поверхні поліетилентерефталату олігомерами з пероксиестерними функційними групами

Поверхневі процеси відіграють надзвичайно важливу роль в життєдіяльності біологічних систем. Сорбція, зв'язування, перенесення до клітин газоподібного кисню та виведення продуктів метаболізму, транспорт речовин через клітинні мембрани та мембрани клітинних органоїдів: метахондрій, лізосом, хлоропластів

тощо – ось далеко не повний перелік гетерофазних біохімічних процесів. Взаємодія клітин із зовнішнім середовищем також здійснюється за допомогою специфічних рецепторів (фото-, термо-, механо-, хемо-), які розташовані на поверхні клітин і обернені в міжклітинну рідину.

Вивчення та відтворення цих процесів «in vitro» потребує матеріалів з аналогічними поверхневими властивостями. Тому створення синтетичних матеріалів з біоімітуючими поверхнями – є актуальною задачею сьогодення.

В цьому аспекті значна увага приділяється використанню полісахаридів, що несуть певну біологічну активність. Модифікація гепарином – антитромбогенність [422], декстраном – специфічну та неспецифічну адсорбцію певних типів білків [423, 424], хітозаном – пригнічення росту бактеріальних клітин [425].

Сьогодні модифікація поверхонь полісахаридами здійснюється з використанням різноманітних підходів. Так, у роботах [426, 427] описано метод модифікації поверхонь адсорбцією полісахаридів з розчину, у роботах [428, 429] здійснюють багат шарову по чергову адсорбцію на поверхню скла протилежно заряджених полісахаридів, наприклад, хітозану та гіалуронової кислоти. Здійснюють також ковалентне прищеплення полісахаридів до поверхонь за допомогою функційних груп, поверхні матеріалу та полісахариду [430,], а також зв'язуванням за допомогою спейсера [431]. Іноді здійснюють попередню модифікацію полісахариду для полегшення його зв'язування з поверхнею та підвищення ефективності модифікації. Декстран прищепляють до поверхні шляхом його взаємодії з поверхневими епоксидними групами або за допомогою поверхнево іммобілізованого амінопропілтриетоксисилану [432].

Головна мета модифікації поверхні поліетилентерефталату (**ПЕТ**) олігопероксидами – створення на ній певної концентрації пероксидних груп, здатних при нагріванні генерувати вільні радикали, що виступатимуть активними центрами до яких здійснюватиметься прищеплення макромолекул полісахариду, наприклад, декстрану. Для кращої сумісності з поверхнею **ПЕТ** олігопероксид повинен мати природу, яка наближена до природи **ПЕТ**. Це дає можливість

зв'язуватись з макромолекулами **ПЕТ** за рахунок гідрофобно-гідрофобної взаємодії. Крім того, олігопероксид може зв'язуватись з поверхнею **ПЕТ** ковалентними зв'язками за рахунок часткового розпаду пероксидних груп і передачі ланцюга на макромолекулу декстрану. Для реалізації двох останніх підходів необхідно створити температурні умови, які забезпечать розпад тільки частини пероксидних груп.

Всім вищенаведеним вимогам найкращим чином відповідають олігопероксиди структур **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** та **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400**, які як і **ПЕТ** відносяться до поліестерів та містять фрагменти ароматичної багатоосновної кислоти і етиленгліколя.

Дослідження поведінки цих олігопероксидів при нагріванні показало, що розпад пероксидних груп починається за 100 °С і інтенсивність його швидко зростає з підвищенням температури (розд. 6.3). Тому прищеплення олігопероксиду до поверхні **ПЕТ** необхідно здійснювати за температури нижчої ніж 100 °С (наприклад, 80 °С), щоб зберегти основну кількість пероксидних груп. За цієї ж температури можна прищепити до поверхні і декстран.

Методику прищеплення олігопероксидів до поверхні **ПЕТ** наведено в розд. 2.20. Як розчинник для олігомерів використовували ацетонітрил. Слід відзначити, що молекули ацетонітрилу мають термодинамічну спорідненість до макромолекул **ПЕТ** (параметр розчинності **ПЕТ** $(19,8 - 21,8) \cdot 10^3 \text{ Дж}^{1/2}/\text{м}^{3/2}$, тоді, як для ацетонітрилу він складає $23,9 \cdot 10^3 \text{ Дж}^{1/2}/\text{м}^{3/2}$) [59]. Тому молекули ацетонітрилу дифундують в приповерхневий шар **ПЕТ** та зумовлюють його набрякання, що сприяє наступному прищепленню макромолекул олігопероксиду до поверхні.

Модифікацію поверхні олігопероксидами контролювали за зміною кутів змочування двома рідинами (водою та метилен йодидом) модифікованої та вихідної поверхонь **ПЕТ** [58]. Важливо, що визначення кутів змочування дозволяє оцінити вільну поверхневу енергію, її водневу та дисперсійну складові, ступінь модифікації поверхні, а також зміну вільної поверхневої енергії при модифікації поверхні.

Складові поверхневої енергії обчислювали за методом двох рідин, використовуючи рівняння:

$$1 + \cos \theta = 2 \left[\frac{(\lambda_s^d)^{1/2} (\lambda_l^d)^{1/2}}{\lambda_l} + \frac{(\lambda_s^h)^{1/2} (\lambda_l^h)^{1/2}}{\lambda_l} \right]$$

де: λ – поверхневий натяг, мН/м;

– нижні індекси s, l відносяться до поверхневих натягів твердого тіла (підкладинки) та рідини, відповідно;

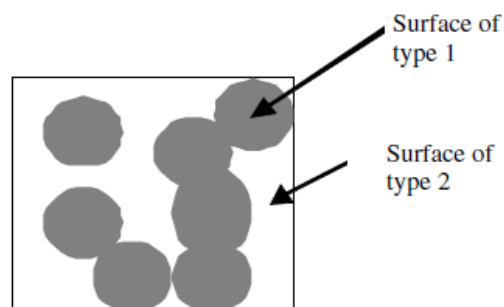
– верхні індекси d, h позначають складові дисперсійного (Лондонівського) та водневого зв'язування, відповідно;

θ – крайовий кут змочування.

Розв'язок системи двох таких рівнянь (для двох різних рідин) дозволяє визначити складові поверхневого натягу.

Косинус крайового кута поверхні, що досліджується, є усередненим косинусом різних контактних кутів гетерогенної поверхні. Володіючи значеннями косинусів крайових кутів змочування рідиною однорідних поверхонь **1** та **2** визначали ступінь хімічної гетерогенності модифікованої поверхні та частку модифікованої поверхні.

Ступінь модифікації була розрахована як частина поверхні, що зайнята олігопероксидом або іншим модифікатором.



Для поверхні, що включає ділянки з різною змочуваністю застосовували рівняння Касье [433]:

$$\cos \theta = x \cos \theta_1 + (1 - x) \cos \theta_2$$

де: x – частка поверхні, яка зайнята ділянками типу 1;

(1-x) – частка поверхні, яка зайнята ділянками типу 2;

θ_1 – крайові кути змочування рідиною однорідної поверхні 1;

θ_2 – крайові кути змочування рідиною однорідної поверхні 2;

θ – крайові кути змочування рідиною поверхні, що досліджується.

Розв'язок цього рівняння відносно X:

$$X = \frac{\cos\theta - \cos\theta_2}{\cos\theta_1 - \cos\theta_2}$$

дає значення ступеня модифікації поверхні.

В табл. 8.8 наведені значення кутів змочування водою та метилен йодидом немодифікованої (зразок 1) та модифікованої (зразки 4, 5) поверхонь ПЕТ і розраховані за цими даними величини вільної поверхневої енергії та її складових. Також приведені значення кутів змочування водою поверхні олігопероксидів (зразки 2, 3). В даному випадку тестувався шар олігопероксиду, нанесений на поверхню ПЕТ за методом “spin-coating” з 5%-го розчину в ацетонітрилі та прогрітий після нанесення за 80 °С протягом 4 годин.

Таблиця 8.8

Характеристики поверхонь різної хімічної природи

№ зразка	Досліджу-вана поверхня	$\theta_{H_2O}, ^\circ$	$\theta_{CH_2I_2}, ^\circ$	Складові та сумарна вільна поверхнева енергія, мН/м			Ступінь модифікації поверхні, %
				λ_s^d	λ_s^h	λ_s	
1	ПЕТ	80±3	25±1,5	47,5	2,2	49,7	0
2	Шар ОлігоТБІМ-ПМК-ПЕГ400	24,5±3	12±1,5	35,2	34,2	69,5	100
3	Шар ОлігоТБІМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400	26,5±2,3	12±1,9	35,5	33,2	68,7	100
4	ПЕТ + ОлігоТБІМ-ПМК-ПЕГ400	55±1,8	18±1,6	39,2	15,4	54,6	54
5	ПЕТ + ОлігоТБІМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400	50±1,8	16±1,6	38,6	18,2	57,8	64

З табл. 8.8 видно, що модифікація поверхні ПЕТ суттєво змінює значення складових вільної поверхневої енергії, а саме веде до значного зростання її водневої складової та невеликого зменшення дисперсійної.

З літературних даних відомо [434], що ступінь модифікації поверхні поліпероксидами залежить від висоти нанесеного поліпероксидного шару і в значній мірі від початкової концентрації поліпероксиду в розчині. Для розуміння процесу модифікації корисним є порівняння залежності частки модифікованої поверхні ПЕТ від концентрації модифікатора у розчині. Ці залежності для наших олігопероксидів представлені на рис. 8.17. З отриманих даних можна зробити висновок, що максимально можлива модифікація поверхні досягається при концентрації олігопероксиду в ацетонітрильному розчині не нижче 4% мас.

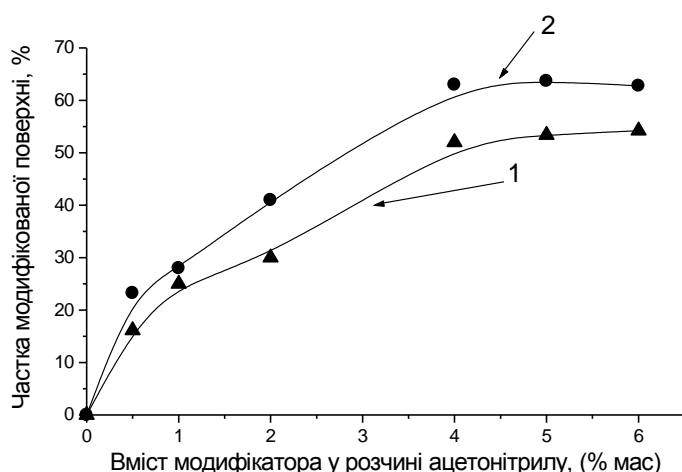


Рис. 8.17. Залежність частки поверхні, модифікованої олігопероксидами **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** (крива 1) та **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** (крива 2) від концентрації олігопероксиду в розчині ацетонітрилу.

З рис. 8.17 видно, що **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** є ефективнішим модифікатором поверхні у порівнянні з **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400**. Це може бути пояснено взаємодією полярних фрагментів макроланцюгів ПЕТ з хлорангідридними групами олігопероксиду, що полегшує закріплення на поверхні модифікуючого шару олігопероксиду

Температура обробки є одним з ключових факторів, що впливає на закономірності формування прищепленого олігопероксидного шару. На рис. 8.18 приведені криві залежності ступеня покриття поверхні від часу, отримані за

температур 70 °С та 80 °С (криві 1 та 2). Чітко видно, що спостерігаються значні відмінності у швидкості та ефективності модифікації поверхні за різних температур. За 70 °С ефективність модифікації в 2.5 рази менша, ніж за 80 °С, причому за 70 °С модифікується не більше 20% поверхні.

Незначні відмінності у кривих 2 та 3 (рис. 8.18) для **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** та **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400**, відповідно, зумовлені присутністю хлорангідридних груп, а можливо і дещо інтенсивнішим розпадом пероксидних груп в олігопероксиді **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400**, тому процес модифікації поверхні ним протікає швидше.

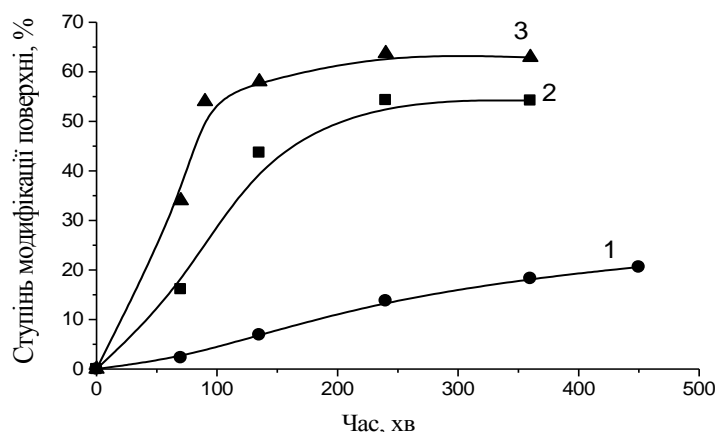


Рис. 8.18. Залежність частки модифікованої поверхні поліетилентерефталату від часу прогріву: наночару **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** за 70 °С (крива 1); наночару **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** при 80 °С (крива 2); наночару **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** при 80 °С (крива 3).

Іншим методом, що підтверджує прищеплення модифікаторів до поверхні **ПЕТ** є атомно-силова мікроскопія. На рис. 8.19а наведено АСМ зображення немодифікованої поверхні **ПЕТ** після змивки розчинником та прогрівання за температури 80 °С (табл. 8.8 зразок 1), середній перепад висот на поверхні **ПЕТ** становить 1,18 нм. На аналогічно приготовлених пластинках **ПЕТ** після “spin-coating” нанесення шару олігопероксиду **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** та його

термообробки (табл. 8.8, зразок 2), середній перепад висот нанесеного шару становить 4,65 нм (рис. 8.19б). Крім того, відмічені значні відмінності у топографії поверхні: шорсткість вихідної поверхні **ПЕТ** становить 0,4 нм, а з нанесеним шаром олігопероксиду - 1,8 нм. Подібна картина спостерігається і після екстракції неприщепленого олігопероксиду **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** з поверхні **ПЕТ** (табл. 8.8, зразок 4).

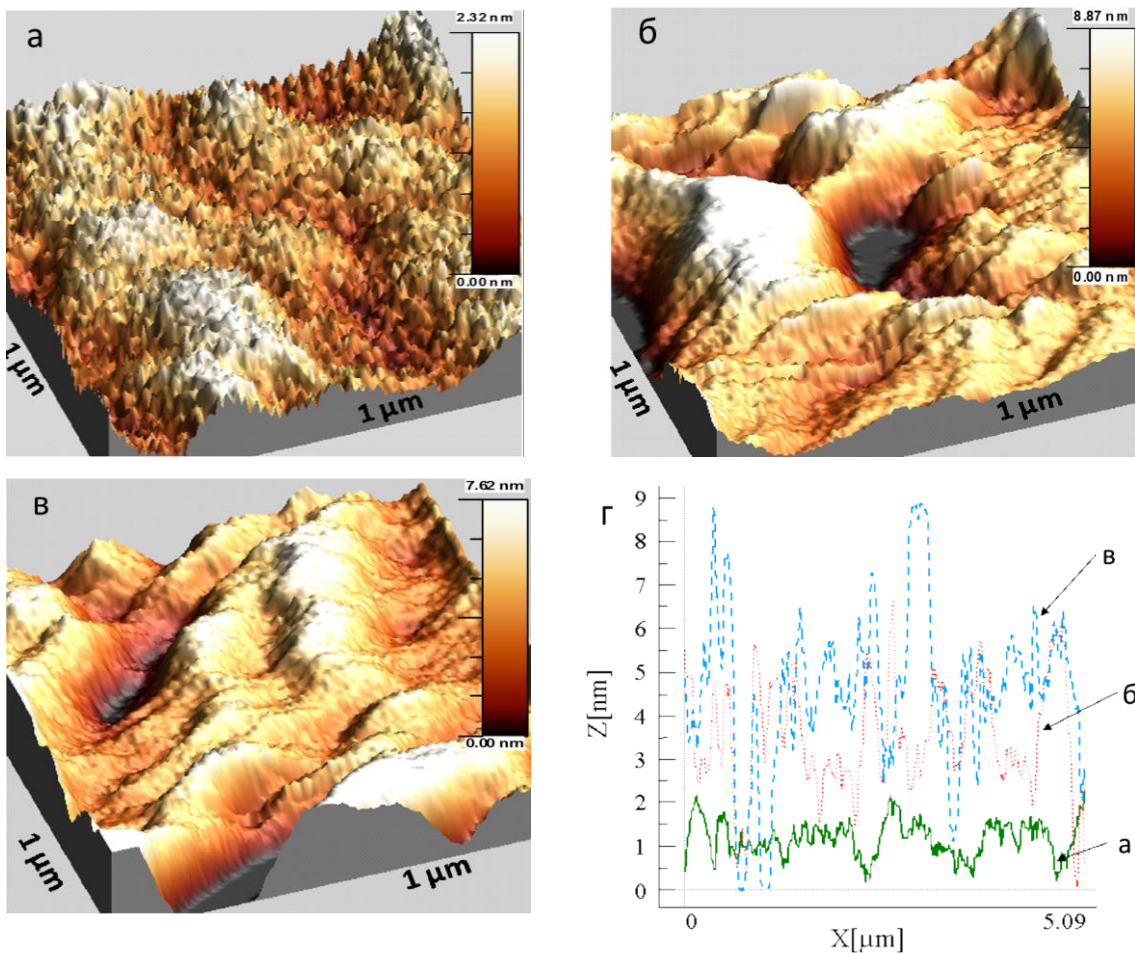


Рис. 8.19. АСМ зображення вихідної поверхні **ПЕТ** (а); АФМ зображення поверхні **ПЕТ** з “spin-coating” нанесеним шаром **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** та його наступною термообробкою (б); та ж поверхня після екстракції неприщепленого олігопероксиду (в); профілі досліджуваних поверхонь (а, б, в, відповідно) (г).

Середній перепад висот на такій поверхні становить 3,6 нм, а шорсткість – 1,2 нм (рис. 8.19в). Зміна топографії поверхні **ПЕТ** в результаті модифікації добре узгоджується зі зміною значень контактних кутів змочування, що свідчить про перебіг процесу ковалентного прищеплення модифікатора до поверхні **ПЕТ** та досягнення значних ступенів модифікації поверхні (більше 50%). Для кращої інтерпретації одержаних результатів наведені профілі трьох вищеописаних поверхонь (рис. 8.19г).

Формування на поверхні ковалентно прищепленого олігопероксидного шару з рівномірним розподілом пероксидних груп однакової природи, дозволяє закріплювати на ньому додаткові декстранові модифікуючі шари (декстран з М.м. 3000). Процес модифікації пероксидованої поверхні декстраном також контролювали за зміною кутів змочування поверхонь двома рідинами. У табл. 8.9 наведені параметри вільної поверхневої енергії поверхонь та розраховані значення ступенів модифікації поверхонь.

Для вивчення закономірностей процесу подальшого прищеплення декстрану були виготовлені зразки **ПЕТ**, модифікованого олігопероксидами **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** та **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** (табл. 8.8, зразки 4 та 5, відповідно). З табл. 8.8 видно, що обидва зразки характеризуються близькими значеннями як ступенів модифікації поверхні так і складовими вільної поверхневої енергії.

Для прищеплення декстрану зразки занурювали у водний розчин декстрану і витримували за температури 80 °С протягом 120 хв, після чого неприщеплений декстран екстрагували водою (розд. 2.20.1). Відомо [423], що оптимальна концентрація декстрану у воді, яка необхідна для досягнення максимального ступеня модифікації пероксидованих плоских поверхонь становить 0,8÷1,2 % мас., а час досягнення максимально можливого ступеня модифікації мало залежить від концентрації полісахариду. Тому для проведення модифікації використовували 1 %-ний водний розчин декстрану. Для порівняння, за тих самих умов витримували і пластинки немодифікованого **ПЕТ** (табл. 8.9, зразок 8). Порівняння поверхневих

властивостей одержаних зразків (табл. 8.9, зразки 3, 4) дає підставу стверджувати, що в процесі прищеплення декстрану змінюються складові вільної поверхневої енергії. Крім того, декстрановий шар ефективніше формується на поверхні, модифікованій **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** ніж **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400**. Це може бути пояснено додатковою взаємодією гідроксильних груп макроланцюгів декстрану з хлорангідридними групами олігопероксиду. Проте, в обох випадках ступінь модифікації поверхні не досягає 40 %. В той же час, порівняння зразків 1 (табл. 8.8) та 8 (табл. 8.9) свідчить про те, що до немодифікованої поверхні ПЕТ декстран не прищеплюється.

Таблиця 8.9

Характеристики модифікованих поверхонь поліетилентерефталату

№ з/п	Досліджувана поверхня	$\phi_{\text{H}_2\text{O}}, ^\circ$	$\phi_{\text{CH}_2\text{I}_2}, ^\circ$	Складові та сумарна вільна поверхнева енергія, мН/м			Ступінь модифікації поверхні, %
				λ_s^d	λ_s^h	λ_s	
1	ПЕТ + ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400	62±1,8	20±1,6	40,3	11,1	51,4	40
2	ПЕТ + ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400	60,5±1,8	17±1,6	41,9	9,0	50,9	45
3	ПЕТ + ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400 + декстран	55±2	18±2,5	38,9	15,5	54,4	27
4	ПЕТ + ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400 + декстран	50±2,6	17±2	38,3	18,6	57,9	38
5	ПЕТ + ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400 + декстран «spin-coating»	49±1,6	22±2,5	36,6	20,1	56,7	68
6	ПЕТ + ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400 та декстран одночасно в розчині	56±2	23±4	37,8	15,4	53,2	52
7	Шар д екстрану	32,6±2,6	-	-	-	-	-
8	ПЕТ+декстран	79±3	25±1,5	47,5	2,2	49,7	0

Примітка: Прищеплений шар **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** та **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400**, сформовані на поверхні ПЕТ “spin-coating” нанесенням модифікатора з 5 %-ного розчину. Час прогріву в декстрановому розчині 120 хв за температури 80 °С.

Для досягнення більш високого ступеня модифікації поверхні ПЕТ, олігопероксид і декстран можуть бути нанесені на поверхню ПЕТ одночасно, з використанням методу “spin-coating”. У розчині, що містить 2 або 4% ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400 в суміші ацетонітрилу і диметилформаміду 1:1 мас., розчиняли певну кількість декстрану і наносили на поверхню ПЕТ з використанням методу “spin-coating”. З рис. 8.20 видно, що ступінь модифікації збільшується в міру зниження концентрації декстрану в розчині і досягає максимуму при його концентрації 0,3-0,45 % мас.

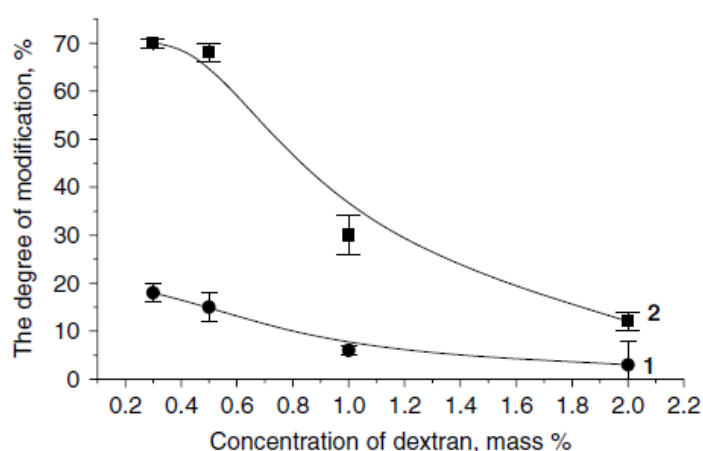


Рис. 8.20. Залежність ступеня модифікації поверхні ПЕТ від концентрації декстрану в розчині з ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400: 1 - концентрація ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400 2 % мас.; 2 - концентрація ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400 4 % мас.

Також видно, що використання 4%-го розчину ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400 дозволяє досягнути більш ефективної модифікації поверхні за 80 °С, у порівнянні з 2%-ним розчином. Цей результат узгоджується із залежностями, показаними на рис. 8.21.

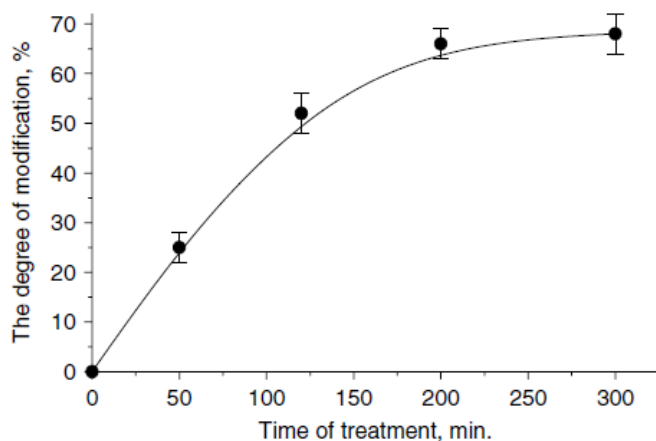


Рис. 8.21. Залежність ступеня модифікації поверхні ПЕТ від часу термообробки при 80 °С. Концентрація ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400 в розчині ацетонітрил/диметилформамід 4 % мас. і декстрану 0,5 % мас.

З рис. 8.21 видно, що для досягнення ефективної модифікації час термообробки має становити не менше 5 год. В цьому випадку досягається ступінь модифікації 68% при концентрації декстрану в вихідному розчині 0,3% мас. (зразок 5, табл. 8.9).

Одержані результати дають підставу стверджувати, що активація поверхні **ПЕТ** прищепленим олігопероксидом дає можливість закріплювати на ній макромолекули декстрану. Про це свідчить значне збільшення водневої компоненти вільної поверхневої енергії. В той же час, немодифіковані пластинки **ПЕТ** не змінюють свої поверхневі характеристики після такої ж обробки в декстрановому розчині.

Прищеплення макромолекул декстрану до поверхні модифікованого **ПЕТ** було підтверджено за допомогою методу АСМ. Як видно з рис. 8.22 рельєф цієї поверхні відрізняється від рельєфів як нативного **ПЕТ** так і **ПЕТ**, модифікованого олігопероксидом.

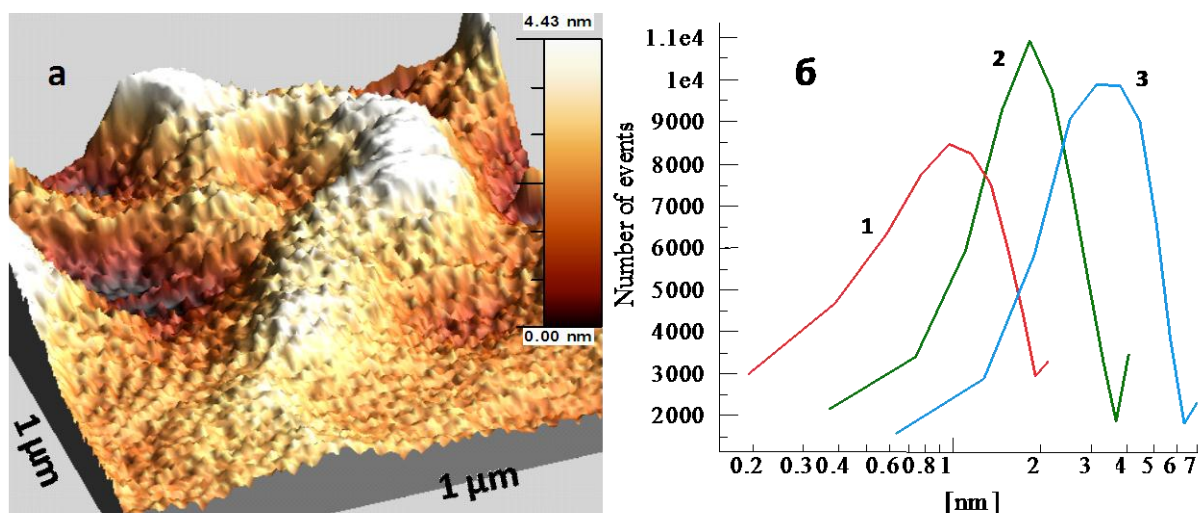


Рис. 8.22. (а) – АСМ зображення поверхні **ПЕТ**, модифікованого **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** і декстраном з використанням методу “spin-coating”. (б) – Профілі досліджених поверхонь: 1 – **ПЕТ**; 2 – поверхня, представлена на рис. (а); 3 – **ПЕТ** з прищепленим шаром **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400**.

В результаті проведених досліджень встановлено, що синтезовані олігопероксида мають високу спорідненість до поверхні ПЕТ і здатні прищеплюватись до неї, формуючи поверхневі наночастиці. При цьому ступінь модифікації поверхні може перевищувати 50%. Показана можливість формування на модифікованій поверхні прищепленого декстранового наночастиці. Досліджено зміну значень вільної поверхневої енергії та її складових в процесах модифікації ПЕТ олігопероксидами та декстраном.

Таким чином показано, що одержані пероксидні олігомери є ефективними модифікаторами поверхонь різної природи (полісахаридів, карбонових нанотрубок, поліконденсаційних полімерів). Вони здатні іммобілізуватись на поверхні як за рахунок хімічної взаємодії між функційними групами (модифікація крохмалю, целюлози та КНТ) так і за рахунок реакції передачі ланцюга при розщепленні частини пероксидних груп. В обох випадках це веде до формування на поверхні ковалентно прищепленого олігопероксидного шару з рівномірним розподілом пероксидних груп однакової природи. В подальшому ці групи можуть виступати центрами радикалоутворення, що дозволяє прищеплювати до поверхні полімерні шари різної природи.

ВИСНОВКИ

1. Створені наукові і практичні основи синтезу нових амфифільних олігомерів, в тому числі «gemini» типу, на основі піромелітового діангідриду, поліетеролів, поліетердіолів, ліпофільних спиртів та холестеролу. Розроблені методи синтезу поліконденсаційних гетерофункційних амфифільних олігопероксидів з регульованим ГЛБ із застосуванням як реагентів тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, поліетиленгліколів, *трет*-бутилгідропероксиду або гідроксипероксидів різної природи. Макромолекули таких гетерофункційних олігопероксидів містять у структурі одночасно пероксидні групи різної природи та інші функційні групи, зокрема, карбоксильні, хлорангідридні.

2. Вперше розроблені методи синтезу гетерофункційних амфифільних олігопероксидів «gemini» типу, через взаємодію піромелітового діангідриду з *трет*-бутилгідропероксидом або гідроксипероксидами та поліетиленгліколями. Запропонована математична модель процесу і визначені оптимальні умови одержання пероксиестеру з ангідридною функційною групою. Обґрунтована можливість створення та розроблені методи одержання рН-чутливих самоорганізованих субмікронних частинок на основі синтезованого «gemini» олігопероксиду та хітозану.

3. Олігомери на основі піромелітової кислоти, в тому числі з пероксидними групами, є типовими поверхнево-активними речовинами. Поверхнева активність визначається співвідношенням гідрофільного, ліпофільного фрагментів та рН середовища. Синтезовані олігопероксиди є ефективними стабілізаторами полістиренових емульсій і дозволяють одержувати через самоініційовану емульсійну полімеризацію монодисперсні латекси з пероксидованою поверхнею латексних частинок.

4. Амфифільні олігомери на основі піромелітового діангідриду та поліетиленгліколів з ліпофільними фрагментами вищих аліфатичних спиртів або холестеролу утворюють ієрархію міцелярних структур, здатних солюбілізувати

ліпофільні речовини різної природи, в тому числі, водонерозчинний протираковий препарат куркумін та холестерол. За своїми фізико-хімічними характеристиками вони відповідають вимогам, що пред'являються до систем доставки лікарських засобів у клітини і можуть розглядатись як перспективні матеріали для конструювання таких систем.

5. Показана можливість модифікації поверхні природних полісахаридів (крохмалю та регенованої целюлози) синтезованими олігопероксидами на основі піромелітової кислоти. Модифіковані полісахариди здатні ковалентно зв'язуватись з поліолефіновими матрицями і можуть використовуватись як реакційноздатні наповнювачі для одержання композитів з певними заданими характеристиками.

6. Запропоновано методи поверхневої модифікації карбонових нанотрубок олігопероксидами типу «gemini» з метою надання їм кращої сумісності з полімерними матрицями на основі полібутилентерефталат-політетраметиленоксида. Показано, що така модифікація зумовлює покращення реології суміші та фізико-механічних властивостей нанокомпозитів (модуля Юнга, напруження та видовження при розриві) на основі цього кополімеру та модифікованих нанотрубок.

7. Розроблено метод пероксидації поверхні поліетилентерефталату для надання їй надалі біоспецифічних властивостей через іммобілізацію декстранових наношарів методом прищеплення «від поверхні».

8. У результаті проведених досліджень створено новий напрямок у хімії високомолекулярних сполук – синтез амфіфільних поліконденсаційних гетерофункційних олігомерів із застосуванням як реагента піромелітового діангідриду. Олігомери здатні утворювати ієрархії самовпорядкованих міцелярних структур, які придатні для доставки лікарських препаратів у клітини живих організмів, та формувати реакційноздатні наношари на міжфазних поверхнях для створення біоспецифічних полімерних систем та нанокомпозитів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Адрова Н. А., Бессонов М.И., Лайус Л.А. и др. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л: Наука, 1968. 211 с.
2. Comer D. Shacklett, Hilton A. Smith. The Application of the Chloro-methylation Reaction to the Syntheses of Certain Polymethylbenzenes. *J. Am. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73, Iss. 2. P. 766-768.
3. Kirkland E. V., Funderburk O. P., Wadsworth f. T. Alkylation of Xylenes with Ethylene and Propylene. *J. Org. Chem.* 1958. Vol. 23, Iss. 11. P. 1631–1635.
4. Olah G. A., Flood S. H., Kuhn S. J. Aromatic Substitution. XVI. Friedel-Crafts Isopropylation of Benzene and Methylbenzenes with Isopropyl Bromide and Propylene. *J. Org. Chem.* 1964. Vol. 86, Iss. 6. P.1046–1054.
5. Глузман Л.Д., Лейба В.С., Давидян Д.М., Титова В.И. Получение пиромеллитового диангидрида из октагидроантрацена. *Журн. прикл. химии.* 1971. Т. 44, № 11. С. 1396-1403.
6. Фарберов М. И., Миронов Г. С., Ветрова В. В, Бондаренко А. В., Павленко Н.В. Синтез полиалкилбензолов и бензополикарбоновых кислот строго индивидуальной структуры. ДАН СССР. 1968. Т. 178, № 6. С. 1348-1351.
7. Method for preparing pyromellitic acid and/or pyromellitic anhydride: pat. 4665200 USA: Int.Cl. C07D 307/89. Appl. № 841833 Mar. 20, 1986. Date of Pat. May 12, 1987.
8. Lin Li, Hong Wu. Preparation of pyromellitic anhydride and terephthalic acid from anthracite. *Solid Fuel Chem.* 2016. Vol. 50, Iss. 4, P. 268–276.
9. Yancheng Hu, Ning Li, Guangyi Li et al. Sustainable production of pyromellitic acid with pinacol and diethyl maleate. *Green Chem.* 2017. Vol. 19, Iss. 7. P. 1663-1667.
10. Bogert M. T., Renshaw R. R. 4-Amino-o-phthalic acid and some of its derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 1908, Vol. 30, Iss. 7. P. 1135-1144.

-
11. Sroog C. E., Endrey A. L., Abramo S. V. et al. Aromatic polypyromellitimides from aromatic polyamic acids. *J. Polym. Sci.* 1965, Vol. 3, Iss. 4. P. 1373-1390.
 12. Sroog C. E. Polyimides. *Prog. Polym. Sci.* 1991, Vol.16, Iss. 4. P. 561-694.
 13. Mittal K. L. (Ed.). Polyimides. Synthesis, Characterization and Applications. Vol.1 and 2. New York: Plenum Press, 1984. 614 p.
 14. Feger C., Khojasteh M. M. McGrath J. E. (Eds.). Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization. Amsterdam: Elsevier, 1989. 787 p.
 15. Wilson, D., Stenzenberger H. D., Hergenrother, P. (Eds.) Polyimides. Glasgow and London: *Blackie & Sons Ltd.* 1990.
 16. Ghosh M. K., Mittal K. L. (Eds.) Polyimides, Fundamentals and Applications. New York: *Marcel Dekker*, 1996. 892 p.
 17. Cassidy P. E. Thermally stable polymers, synthesis and properties. New York: Conservation Information Network (BCIN). 1980. P. 19-94.
 18. Seymour R. B., Krishenbaum G. S. High Performance Polymers: Their Origin and Developments. New York: Elsevier. 1986. 461 p.
 19. Jaquiss D.B. G., Borman W. F. H., Campbell R. W. Encyclopedia of Chemical Technology. Grayson M. (Ed.). Vol.18. New York: John Wiley & Sons Inc. 1982, 549 p.
 20. Engineering Thermoplastics: Properties and Applications. Margolis J. M. (Ed.). New York: Marcel Dekker Inc. 1985. 393 p.
 21. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. Москва: Наука, 1965. 418 с.
 22. Solomin, V. A., Kardash I. E., Snagovskii A. N. et al. Features of kinetics of amine acylation by anhydrides of aromatic and alicyclic carboxylic-acids. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Engl. Transl.). 1977. Vol. 236, Iss.1. 510 p.
 23. Kim Y. J., Glass T. E., Lyle G. D., McGrath J. E. Kinetic and mechanistic investigations of the formation of polyimides under homogeneous conditions. *Macromolecules*.1993. Vol.26, Iss.6. P.1344-1358.

-
24. McGrath I.E., Grubbs H., Rogers M.E., et al. Molecular design of processable high Tg thermoplastic matrix resins and structural adhesives. *International Sample Technical Conf.* 1991. Vol. 23. P. 119-132.
 25. Arnold C. A., Summers J. D., Chen Y. P. et al. Structure-property behaviour of soluble polyimide-polydimethylsiloxane segmented copolymers. *Polymer.* 1989. Vol. 30, Iss. 6. P. 986-995.
 26. Baldwin A. F., Ma R., Wang C., Sotzing G. A. Structure–property relationship of polyimides based on pyromellitic dianhydride and short-chain aliphatic diamines for dielectric material applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. Vol. 130. P. 1276-1280.
 27. Pfeifer S., Brendler E., Veith M., Kroke E. Hybrid-coatings derived from pyromellitic acid bridged alkoxy-silylalkyl precursors. *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* 2014. Vol. 70, Iss. 2. P 191–202
 28. Álvarez C., Lozano A. E., de la Campa J. G. High-productivity gas separation membranes derived from pyromellitic dianhydride and nonlinear diamines. *J. of membrane Sci.* 2016. Vol. 501. P. 191-198.
 29. Chang C.-Ch., Chen W.-Ch. High-refractive-index thin films prepared from aminoalkoxysilane-capped pyromellitic dianhydride-titania hybrid materials. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2001. Vol. 39. P. 3419–3427.
 30. Kariuki V. M., Panetier J. A., Schulte J., Sadik O. A. Directional Templating Mechanisms of Anisotropic Nanoparticles Using Poly(pyromellitic dianhydride-*p*-phenylenediamine). *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120. P. 21027–21036.
 31. Oxenrider B.C., Park F. Mixtures comprising fluorinated pyromellitate oligomers useful as surfactants and processes for the production and use thereof. Patent US 4414277; Int. Cl.3 B32B 27/34; BOSD 3/02; заявл. 30.08.1982; опубл.8.11.1983.
 32. Депрессатор для нефтепродуктов. Агаев С. Г., Глазунов А. М. Пат. Рос. Федерации № 2183657. МПК C10L1/18. Заявл. 02.11.2000; опубл. 20.06.2002.

-
33. Веролайнен Н. В., Ворончихина Л.И. Синтез и свойства маслорастворимых поверхностно-активных веществ на основе пиромеллитового диангидрида. *Вестник ТвГУ. Сер. "Химия"*. 2012. Вып. 13. С. 81-88.
34. Kuo-Chung Ho, Jiang-Jen Lin, Chung-Te Liu et al. Polymer and applications thereof. Patent US 20140097375 A1. Заявл. 09.04.2013; опубл. 10.04.2014.
35. Bowen R. L., Cobb E. N., Rapson J. E. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues: improvement in bond strength to dentin. *J. Dent. Res.* 1982. Vol. 61. No 9. P. 1070-1076.
36. Khatry A., Antounocci J. M., Schumacher G. E. Self-Etching, Polymerization-Initiating Primers for Dental Adhesion Chetan. CRC Press. 2001. 21 p.
37. Solanki K., Gupta M. N. A chemically modified lipase preparation for catalyzing the transesterification reaction in even highly polar organic solvents. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011. Vol.21, Iss.10. P. 2934-2936.
38. Piromellitic acid, US National library of medicine. Toxnet Toxicity. <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/89-05-4>.
39. Lewis, R. J. Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. 9th ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1996. Vol. 1-3. P. 2843.
40. Борщенко В. П. Пиромеллитовый диангидрид, получение и применение. Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 120 с.
41. Вайсбергер А., Проскауэр Э. Органические растворители. Москва: Иностранная литература, 1958. 519 с.
42. Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. Москва: Химия, 1971. 264 с.
43. Milas N. A., Surgenor D. M. Studies in Organic Peroxides. VIII. T-butyl hydroperoxide and Di-t-butyl peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1946. Vol. 68, Iss. 2. P. 205–208.
44. Dickey F. H. Some t-butylhydroperoxide derivatives of aldehydes and ketones. *J. Amer. Chem. Soc.* 1949. Vol. 71, No. 4. P. 1432–1434.

-
45. Bartlett P. D., Hiatt R. R. A Series of Tertiary Butyl Peresters Showing Concerted Decomposition. *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, Iss. 6. P. 1398–1405.
46. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. Москва: Химия, 1978. 308 с.
47. Губен-Вейль. Методы органической химии. Москва: Химия, 1967. 1032 с.
48. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1976. 416 с.
49. Одабяшан Г. В., Швец В. Ф. Лабораторный практикум по химии и технологии органического синтеза. Москва: Химия, 1982. 240 с.
50. Руководство к практическим работам по химии полимеров / В. С. Иванов и др.; Ленингр. ун-т. Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. 176 с.
51. Wang W., Bo S., Li S., Qin W. Determination of the Mark-Houwink equation for chitosan with different degrees of deacetylation. *Int. J. Biol. Macromol.* 1991. Vol. 13. P. 281–285.
52. Нейман Р. Э., Вережников В. Н. Коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ: практикум по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1972. 177с.
53. Wilhelm M., Zhao C.L., Wang Y. et al. Poly(styrene-ethylene oxide) block copolymer micelle formation in water: a fluorescence probe study. *Macromolecules.* 1991. Vol. 24, P. 1033–1040.
54. Molecularprobes. Amplex® RedCholesterolAssayKitCatalogno. A12216.
55. ГОСТ 5233-50: 1950. Методы испытания лаков и красок. Определение твердости пленки (покрытия) по маятниковому прибору. [Введен 1950-07-01]. Москва: Изд-во стандартов СССР, 1951. 112 с.
56. Baskaran D., Mays J. W., and Bratcher M. S. Noncovalent and nonspecific molecular interactions of polymers with multiwalled carbon nanotubes. *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17, Iss. 13. P. 3389–3397.

-
57. Stetsyshyn Y., Donchak V., Harhay K. et al. Modification of poly(ethylene terephthalate) surface by attached dextran macromolecules. *Polymer International*. 2009. Vol. 58, Iss. 9. P. 1034–1040.
58. Gu Y. Contact angle measurement techniques for determination of wettability. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. New York: CRC Press, 2002. P. 1213–1227.
59. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение. М.: Химия, 1976. 416 с.
60. Huh K. M., Min H. S., Lee S. C. et al. A new hydrotropic block copolymer micelle system for aqueous solubilization of paclitaxel. *J. Control. Release*. 2008. Vol. 126. P. 122-129.
61. Konno T., Junji W., Ishiha K. Enhanced solubility of paclitaxel using water-soluble and biocompatible 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine polymers. *J. Biomed. Mat. Res*. 2002. Vol. 65 A, Iss. 2. P. 209-214.
62. Kim S. C., Kim D. W., Shim Y. H. et al. In vivo evaluation of polymeric micellar paclitaxel formulation toxicity and efficacy. *J. Controlled Release*. 2001. Vol. 72, Iss. 1-3. P. 191-202.
63. Desai N., Trieu V. et al. Improved effectiveness of nanoparticle albumin-bound (NAB) paclitaxel versus polysorbate-based docetaxel in multiple xenografts as a function of HER2 and SPARC status. *Anti-Cancer Drugs*. 2008. Vol. 19, Iss. 9. P. 899-909.
64. Wu J., Liu Q., Lee R. A folate receptor-targeted liposomal formulation for paclitaxel. *Pharm. J. Int. J.* 2006. Vol. 316, Iss. 1-2. P. 148.
65. Litzinger D., Huang L. Phosphatidylethanolamine liposomes: drug delivery, gene transfer and immunodiagnostic applications. *Biochim. Biophys. Acta*. 1992. Vol. 1113, Iss. 2. P.201-227.
66. Shin-ichi Yusa. Self-Assembly of Cholesterol-Containing Water-Soluble Polymers. *Int. J. Polym. Sci.* 2012. Vol. 2012. Article ID 609767. 10 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/609767>

-
67. Muller R.H. Colloidal carriers for controlled drug delivery and targeting: modification, characterization, and in vivo distribution. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1991. P. 45-46.
68. Prajna Mishra, Bismita Nayak, R.K. Dey. PEGylation in anti-cancer therapy: An overview. *Asian J. of Pharmac. Sci.* 2016. Vol. 11, Iss. 3. P. 337-348.
69. Баранова В. И., Бибик Е. Е., Кожевникова М. М. и др. Практикум по коллоидной химии. М.: Высшая школа. 1983. 215 с.
70. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд. иностранной литературы. 1963. 590 с.
71. Воловенко Ю. М., Карцев В. Г., Комаров И. В. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М: МБФНП, 2011. 704 с.
72. Сергеев Н. М. Спектроскопия ЯМР. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 279 с.
73. Klok H. A., Hwang J. J., Iyer S. N. et al. Cholesteryl-(L-Lactic Acid)_n Building Blocks for Self-Assembling Biomaterials. *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, Iss. 3. P.746-759.
74. Heino S., Lusa, S., Somerharju P. et al. Dissecting the role of the Golgi complex and lipid rafts in biosynthetic transport of cholesterol to the cell surface. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2000. Vol. 97, Iss. 15, P. 8375-8380.
75. Klausen T., Hougaard C., Hoffmann E. et al. Cholesterol modulates the volume-regulated anion current in Ehrlich-Lette ascites cells via effects on Rho and F-actin. *Am. J. Physiol. Cell Physiol.* 2006. Vol. 291, Iss. 4. P.757-771.
76. Levitan I., Christian A., Tulenko T. et al. Membrane Cholesterol Content Modulates Activation of Volume-Regulated Anion Current in Bovine Endothelial Cells. *J. Gen. Physiol.* 2000. Vol. 115, Iss. 4. P. 405-416.
77. Maxfield F., Tabas I. Role of cholesterol and lipid organization in disease. *Nature*. 2005. Vol. 438, Iss. 7068. P. 612-621.
78. Ringsdorf H., Schlarb B., Venzmer J. Molecular Architecture and Function of Polymeric Oriented Systems: Models for the Study of Organization, Surface Recognition, and Dynamics of Biomembranes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1988. Vol. 27, Iss. 1. P. 113-158.

-
79. Zhou Y., Briand V., Sharma N. et al. Polymers Comprising Cholesterol: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *Materials*. 2009. Vol. 2, Iss. 2. P. 636-660.
80. Shibaev V. P., Plate N. A., Freidzon Ya. S. Thermotropic liquid crystalline polymers. I. Cholesterol-containing polymers and copolymers. *J. Polym. Sci.* 1979. Vol. 17, Iss. 6. P. 1655-1670
81. Shibaev V. P., Tal'roze R. V., Karakhanova F. I. et al. Thermotropic liquid crystalline polymers. II. Polymers with amino acid fragments in the side chains. *J. Polym. Sci.* 1979. Vol. 17, Iss. 6. P. 1671-1684.
82. Yamaguchi T., Asada T., Hayashi H. et al. Dependence of the packing structure of mesogenic groups on the flexible spacer length of liquid-crystalline side-chain polymers. *Macromolecules*. 1989. Vol. 22, Iss. 3. P. 1141-1144.
83. Knop K., Hoogenboom R., Fischer D. et al. Poly(ethylene glycol) in drug delivery: pros and cons as well as potential alternatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49, Iss. 36. P. 6288-6308.
84. Stetsyshyn Y., Kostruba A., Harhay K. et al. Multifunctional cholesterol-based peroxide for modification amino-terminated surfaces: Synthesis, structure and characterization of grafted layer. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 347. P. 299-306.
85. Menger F. Gemini-surfactants: synthesis and properties. *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113, Iss. 4. P. 1451-1452.
86. Menger F., Littau C. Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115, Iss. 22. P. 10083-10090.
87. Zana R., Xia J. Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications. New York: Marcel Dekker, 2004. 328 p.
88. Rosen M. J. Geminis: a New Generation of Surfactants. *Chem. Tech.* 1993. Vol. 23, No. 3. P. 30-33.
89. Villa C., Baldassari S., Martino D. et al. Green Synthesis, Molecular Characterization and Associative Behavior of Some Gemini Surfactants without a Spacer Group. *Materials*. 2013. No. 6. P. 1506-1519.

-
90. Zana R. Gemini (dimeric) surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1996. Vol. 1, No. 5. P. 566–571.
91. Akbas H., Batigoc C. Spectrometric studies on the cloud points of Triton X-405. *Fluid Phase Equilib.* 2009. Vol. 279, No. 2. P. 115–119.
92. Song B., Hu Y., Song Y., Zhao J. Alkyl chain length-dependent viscoelastic properties in aqueous wormlike micellar solutions of anionic gemini surfactants with an azobenzene spacer. *J. Colloid Interface Sci.* 2010. Vol. 341, Iss. 1. P. 94–100.
93. Pei X., Zhao J., Ye Y. et al. Wormlike micelles and gels reinforced by hydrogen bonding in aqueous cationic gemini surfactant systems. *Soft Matter.* 2011. Vol. 7, Iss. 6. P. 2953–2960.
94. Degiorgio V., Corti M. Physics of amphiphiles: micelles, vesicles and microemulsion. Amsterdam: North Holland Physics Publishing, 1985. 888 p.
95. Shrestha R. G., Shrestha L. K., Matsunaga T. et al. Lipophilictail architecture and molecular structure of neutralizing agent for the controlled rheology of viscoelastic fluid in amino acid-based anionic surfactant system. *Langmuir.* 2011. Vol. 27, Iss. 6. P. 2229–2236.
96. Shrestha R. G., Abezgauz L., Danino D. et al. Structure and Dynamics of Poly(oxyethylene) Cholesteryl Ether Wormlike Micelles: Rheometry, SAXS, and Cryo-TEM Studies. *Langmuir.* 2011. Vol. 27, Iss. 21. P. 12877–12883.
97. Bhadani A., Shrestha R. G., Koura S. et al. Self-aggregation properties of new ester-based gemini surfactants and their rheological behavior in the presence of cosurfactant – monolaurin. *Colloids Surf. A.* 2014. Vol. 461. P. 258–266.
98. Pei X., Xu Z., Song B. et al. Wormlike micelles formed in cationic systems dominated by cationic Gemini surfactant: Synergistic effect with high efficiency. *Colloids Surf. A.* 2014. Vol. 443. P. 508–514.
99. Lin Z., Scriven L. E., Davis H. T. Cryogenic electron microscopy of rodlike or wormlike micelles in aqueous solutions of nonionic surfactant hexaethyleneglycol mono-hexadecyl ether. *Langmuir.* 1992. Vol. 8, Iss. 21. P. 2200–2205.

-
100. Vinson P. K., Talmon Y. Comments on “electron diffraction observed in the gigantic micelle – producing system of CTAB-aromatic additives. *J. Colloid Interface Sci.* 1989. Vol. 133, No. 1. P. 288–289.
101. Jerke G., Pedersen J. S., Egelhaaf S. U., Schurtenberger P. Flexibility of charged and uncharged polymer-like micelles. *Langmuir.* 1998. Vol. 14, Iss. 21. P. 6013–6024.
102. Groth C., Nyden M., Holmberg K. et al. Kinetics of the Self-Assembly of Gemini Surfactants. *J. Surfactants Detergents.* 2004. Vol. 7, No. 3. P. 247–255.
103. Milton J. Rosen, David J. Tracy. Gemini surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents.* 1998. Vol.1, Iss. 4. P. 547–554.
104. Micich T. J. , Linfield W. M. Wetting properties of nonionics from branched fatty diamides. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1988. Vol. 65, Iss. 5. P. 820–825.
- 105 Quencer L.B.; Kokke-Hall S.; Loughney T. Proceedings of CESIO 4th World Surfactant Congress. 1996. Vol. 2. P. 66.
- 106 Naveen Kumar, Rashmi Tyagi. Industrial Applications of Dimeric Surfactants. *A Review J. of Dispersion Sci. and Tech.* 2014. Vol. 35, Iss.2. P. 205-214.
107. Rosen M. J., Karsa D.R. Chapter 11. Gemini surfactants. In *Industrial Applications of Surfactants IV*. Karsa D.R. (Ed.). Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 1999. 286 p. P. 151.
108. Li J., Dahanayake M., Reiersen, R.L., Lee, R., Tracy, D.J. US patent 5,914,310, June 1999.
109. Choi T. S., Shimizu Y., Shirai H., Hamada K. Disperse dyeing of Nylon-6 fiber using gemini surfactants containing ammonium cations as auxiliaries. *Dyes Pigments.* 2001. Vol. 48, Iss. 3. P. 217–226.
110. Choi T. S., Shimizu Y., Shirai H., Hamada K. Disperse dyeing of Polyester fiber using gemini surfactants containing ammonium cations as auxiliaries. *Dyes Pigments.* 2001. Vol. 50, Iss. 1. P. 55–65.
111. Choi T. S., Shimizu Y., Shirai H., Hamada K. Solubilization of disperse dyes in cationic gemini surfactant micelles. *Dyes Pigments.* 2000. Vol. 45, Iss. 2. P. 145–152.

-
112. Dreja M., Tieke B. Polymerization of Styrene in Ternary Microemulsion Using Cationic Gemini Surfactants. *Langmuir*. 1998. Vol. 14, Iss. 4. P. 800–807.
113. El-Sadek B. M. Synthesis of selected Gemini Surfactants: Surface, biological activity and corrosion efficiency against hydrochloric acid medium. *Der Chemica Sinica*. 2011. Vol. 2, No. 3. P. 125–137.
114. Mobin M., Masroor S. Cationic Gemini Surfactants as Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M HC. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. No. 7. P. 6920–6940.
115. Chen X., Wang J., Shen N. et al. Gemini Surfactant/DNA Complex Monolayers at the Air–Water Interface: Effect of Surfactant Structure on the Assembly, Stability, and Topography of Monolayers. *Langmuir*. 2002. Vol. 18, Iss. 16. P. 6222–6228.
116. Xun Yan, Vaclav Janout and Steven L. Regen. Hydrophobic Sponges: Resin-Bound Surfactants as Organic Scavengers'. *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, Iss.21. P. 8243–8246.
117. Matthew L. Fielden Christele Perrin, Andreas Kremer. Sugar-based tertiary amino gemini surfactants with a vesicle-to-micelle transition in the endosomal pH range mediate efficient transfection *in vitro*. 2001. Vol.268, Iss.5. P.1269–1279.
118. Petrus J. J. A. Buijnsters, Cristina L. García Rodríguez et.al. Cationic Gemini Surfactants Based on Tartaric Acid: Synthesis, Aggregation, Monolayer Behaviour, and Interaction with DNA. *Eur. J. Org. Chem.* 2002. Vol. 2002, Iss. 8. P.1397–1406.
119. Sinha R., Kim G. J, Nie S. et al. Nanotechnology in cancer therapeutics: bioconjugated nanoparticles for drug delivery. *Mol Cancer Ther.* 2006. Vol. 5, Iss. 8. P. 1909-1917.
120. Sakamoto J.H, A.L van de Ven, Godin B. et al. Enabling individualized therapy through nanotechnology. *Pharmacological Research*. 2010. Vol. 62, Iss. 2. P. 57-89.
121. Murthy K., Kishore K., Mohan V. Vinyl Monomer Based Polyperoxides as Poly(alpha-methylstyrene peroxide). *Macromolecules*. 1994. Vol. 27, Iss. 24. P. 7109–7114.

-
122. Murthy K., Kishore K. A. Novel (Main Chain)-(Side Chain) Polymeric Peroxide: Synthesis and Initiating Characteristics of Poly(α -(*tert*-butylperoxymethyl)styrene peroxide). *Macromolecules*. 1996. Vol. 29, Iss. 14. P. 4859–4864.
123. Matsumoto A., Taketani S. Fabrication and Degradation of Polyperoxides by a Radical Chain Process under Mild Conditions. *Chemistry Letters*. 2004. Vol. 33, Iss. 6. P. 732–733.
124. Иванчев С., Семенова В., Матвеевцева М. и др. Полимеризация стирола и метилметакрилата, инициированная олигомерными перэффирами. *Высокомолекулярное соединение. Сер. А*. 1989. Т. 31, № 9. С. 1853–1857.
125. Дончак В. А., Хряков С. В., Федорова В. О. Нові пероксиди на основі піромелітової кислоти. *Вісник Львів. політехнічного інституту «Хімія, технологія речовин та їх застосування»*. 1992. № 260. С. 33–35.
126. Федорова В. А., Грицкова И. А., Дончак В. А. Порівняльна характеристика ініціюючої здатності полімерних пероксидів. *Вісник Львів. політехнічного інституту «Хімія технологія речовин та їх застосування»*. 1998. № 339. С. 71–73.
127. Bratychak M., Brostow W., Donchak V. et al. Crosslinking agents of unsaturated polymers: evaluation of the agent efficiency. *Mater. Res. Innovat.* 2002. Vol. 6, Iss. 4. P. 154–159.
128. Гриненко Н. М., Чуйко Л. С., Юрженко Т. И. Синтез и изучение пероксидатных олигобутадиенов. *Изв. вузов. Сер. химия и химическая технология*. 1974. Т. 17, № 2. С. 274–277.
129. Юрженко Т.И., Чуйко Л.С., Киричек А.А. и др. Синтез пероксидатных каучуков и получение на их основе бессерных резин. *Каучук и резина*. 1966. № 12. С.6–8.
130. Guo X., Li Z., Du Q. Free radical copolymerization of *tert*-butyl 3-isopropenylcumylperoxide with styrene and grafting of methyl methacrylate onto the copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 84, Iss. 12. P. 2318–2326.

-
131. Hazer B. Polymerization of vinylmonomers by a new oligoperoxide. Oligo (adipoyl-5-peroxy-2,5-dimethyl-n-hexylperoxide). *J. Polym. Sci. Part A.* 1987. Vol. 25. P. 3349–3354.
132. Hazer B., Kurt A. Polymerization kinetics of styrene by oligododecandioylperoxide, ODDP, and synthesis of poly(styrene-g-butadiene) graftcopolymers. *Eur. Polym. J.* 1995. Vol. 31, Iss. 5. P. 499–503
133. Минько С. С., Сидоренко А. А., Воронов С. А. Привитая полимеризация на поверхности твердого тела, инициированная каталитическим распадом полигидропероксида. *Высокомолекулярное соединение. Сер. А.* 1995. Т. 37, № 8. С. 1403–1408.
134. Zaichenko A., Mitina N., Chevchuk O. et al. Colloidal Systems Containing Free Radical Forming Particles and Composites on Their Basis. *Macromol. Symposia.* 2001. Vol. 164. P. 25–46.
135. Yamamoto T., Aoshima K., Ohmura H. et al. New manufacturing processes for block and graft copolymers by radical reactions. *Polymer.* 1991. Vol. 32, Iss. 1. P. 19–28.
136. Каданцева А. И., Януль Ю. Б., Грицкова И. А. та ін. Стерическая стабилизация частиц полимерных суспензий поверхностно-активными олигомерными пероксиэфирами. *Коллоидный журнал.* 1999. Т. 61, № 1. С. 67–71.
137. Самарик В. Я., Ройтер Ю. В., Носова Н. Г. та ін. Активация полимерной поверхности пероксидами: конструирование нанослоев «прищеплениям від» або «прищеплениям до». *Доповіді НАН України.* 2004. № 4. С. 136–141.
138. Stetsyshyn Y., Donchak V., Harhay K. et al. Main Regularities of polyethyleneterephthalate surface modification by oligoperoxides. *Chemistry & Chemical Technology.* 2008. Vol. 2, Iss. 3. P. 185–189.
139. Stetsyshyn Y., Kostruba A., Jaczewska J. et al. Formation, structure and wettability of fluorescent nanolayers of oligoperoxide europium complexes adsorbed to glass surface. *Thin Solid Film.* 2010. No. 518 (15) P. 4318–4321.
140. Стецишин Ю., Жолобка О., Дончак В. Модифікація поверхні скла гетерофункціональними пероксидними олігоестерами. *Вісник НУ “Львівська*

політехніка”. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2010. № 667. С. 351–356.

141. Федорова В., Тимофійович М., Хряков С. Модифіковані латекси для пластифікації фотографічної желатини. *Укр.хим. журн.* 1995. Т. 61, № 3. С.17-19.

142. Токарев В. С., Шевчук О. М., Букартик Н. М. та ін. Функціональні полімерні мікрокапсули з мінеральними ядрами. *Вісник НУ“Львівська політехніка”*. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2010. № 667. С. 374–378.

143. Токарев В. С., Сердюк В. О., Букартик Н. М. та ін. Мікрокапсулювання парафінів функціональними полімерами. *Вісник НУ“Львівська політехніка”*. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2010. № 667. С. 378–383.

144. Шевчук О. М., Букартик Н. М., Монцібович Р. О. та ін. Полімерні наночастинки типу «ядро-оболонка» та міжфазні реакції за їх участю. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2008. № 609. С. 330–333.

145. Шевчук О. М. Мікрокапсулювання барвників функціональними олігопероксидами. *Вопросы химии и хим. технологии*. Дніпропетровськ. 2010. № 5. С. 95–99.

146. Рябцева А., Остапчук Ю., Мітіна Н. та ін. Поліетиленглікольвмісні олігомерні носії та нанорозмірні системи доставки антимікробних речовин на їх основі. *Вісник НУ«Львівська політехніка»*. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2011. № 700. С. 367–373.

147. Будішевська О. Г., Попадюк А. І., Соломко Н. Ю. Гідрогелі на основі кополімерів хітозан-пр-полівінілпіролідон як носії лікарських препаратів. *Вісник НУ«Львівська політехніка»*. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2011. № 667. С. 357–364.

148. Кудіна О. О., Будішевська О. Г., Хоменко О. І. та ін. Амфіфільні інвертабельні гребінчаті кополімери для одержання нанорозмірного колоїдного срібла. *Вісник*

НУ«Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2010. № 667. С. 364–368.

149. Кудіна О. О., Будішевська О. Г., Воронов А. С. та ін. Амфіфільні гребінчасті кополімери малеїнового ангідриду як нанореактори для синтезу наночастинок срібла. *Доповіді НАН України. 2010. № 7. С. 120–125.*

150. Solomko N., Budishevskya O., Voronov A. et al. Peroxide-Containing Chitosan Derivatives for Hydrogel Creation. *Macromol. Symposia. 2010. Vol. 298. P. 77–85.*

151. Соломко Н. Ю., Дронь І. А., Будішевська О. Г. та ін. Створення гідрогелів на основі пероксихітозану з первинно-третинними пероксидними фрагментами для медичного застосування. *Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2008. № 622. С. 156–162.*

152. Тарнавчик І. Т., Самарик В. Я., Воронов А. С. та ін. Формування гідрогелей прищеплених до полімерної поверхні для біомедичних застосувань. *Доповіді НАН України. 2008. № 9. С. 132–138.*

153. Tarnavchyk I., Voronov A., Kohut A. et al. Reactive Hydrogel Networks for Fabrication of Metal-Polymer Nanocomposites. *Macromol. Rapid. Commun. 2009. Vol. 30, Iss. 18. P. 1564–1569.*

154. Varvarenko S., Voronov A., Samaryk V. et al. Covalent grafting of polyacrylamide-based hydrogels to a polypropylene surface activated with functional polyperoxide. *Reactive and Functional Polymers. 2010. № 70. P. 647–655.*

155. Воронов С. А., Варваренко С. М. Пероксидні макромолекули на межі розділу фаз: монографія. Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2011. 312 с.

156. Tokarev V., Voronov S., Seredyuk V. et al. Modification of the Interface by Polymeric Peroxides - A New Approach to the Creation of Composites. *Abstract Sci. Technol. 1996. Vol. 14, Iss. 4. С. 239.*

157. Способ получения терморективных полиэфиров. Авт.свид.СССР. № 910670; опубл. 1982, бюл. № 9

-
158. Bratychak M., Brostow W., Donchak V. Functional peroxides and peroxyoligoesters on the basis of pyromelitic dianhydride. *Mater. Res. Innovat.* 2002. Vol.5, Iss. 6. P. 250-256.
159. Parish R. C., Stock L. M. A Method for the Esterification of Hindered Acids. *J. Org. Chem.* 1965. Vol. 30, Iss. 3. P. 927–929.
160. Спосіб отримання пероксиестерів аліфатичних карбонових кислот. Пат. 53389А України, МПК С 07 С 409/38 / Національний університет «Львівська політехніка»; Заявл. 14.05.2002; Опубл. 15.01.2003. Бюл. №1.
161. Дончак В. А., Воронов С. А., Юрьев Р. С. Новый метод синтеза *трет*-бутил-пероксиэфиров карбоновых кислот. *Ж. орг. химии.* 2006. Т. 42, вып. 4. С. 505–508.
162. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия. 1972. 448 с.
163. Федорова В.А., Дончак В.А., Тимофеевич Н.Т. та ін. Синтез и свойства олигоэфиров с пероксидными группами. *Пласт. массы.* 1990. № 4. С. 15–18.
164. Носан В. Н., Петровская Г. А., Похмурская М. В. Исследование щелочного гидролиза сложных эфиров оксидиалкилпероксидов. *Журн. орг. химии.* 1987. Т. 23, Вып. 7. С. 1465–1467.
165. Иванчев С. С., Присяжнюк А. И. Перекисные соединения с различными по термоустойчивости перекисными группами. *ДАН СССР.* 1968. Т. 179, № 4. С. 858–861.
166. Rieche A., Schmitz E., Beyer E. et al. Stickstoffhaltige Peroxyde, I. Aminoalkylierung von Alkylhydroperoxyden. *Chem. Ber.* 1959. Vol. 92, Iss. 5. P. 1206-1211.
167. Rieche A., Schmitz E., Beyer E. et al. Stickstoffhaltige Peroxyde, II. Peroxyde aus Enaminen. *Chem. Ber.* 1959. Vol. 92, Iss. 5. P. 1212-1217.
168. Schmitz E., Rieche A., Stark A. Fragmentierung stickstoffhaltiger Peroxide. *Chem. Ber.* 1968. Vol. 101, Iss. 3. P. 1035-1042.
169. Hawkins E. G. E. Reactions of organic peroxides. Part X. Amino-peroxides from cyclohexanone. *J. Chem. Soc.* 1969. Iss. 20. P. 2663-2670.

-
170. Hawkins E. G. E. Reactions of organic peroxides. Part XI. Amino-peroxides from cyclic ketones. *J. Chem. Soc.* 1969. Iss. 20. P. 2671-2677.
171. Hawkins E.G.E. Reactions of organic peroxides. Part XIII. Amino-peroxides from carbonyl compounds, ammonia, and hydroperoxides. *J. Chem. Soc.* 1969. Iss. 20. P. 2682-2686.
172. Hawkins E.G.E. Reactions of organic peroxides. Part XIV. Amino-peroxides from carbonyl compounds, primary amines, and hydrogen peroxide or hydroperoxide. *J. Chem. Soc.* 1969. Iss. 20. P. 2686-2691.
173. Hawkins E.G.E. Reactions of organic peroxides. Part XVIII. Photooxidation of cyclohexylamine and dicyclohexylamine. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1972. P. 13-16.
174. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979. 392 с.
175. Cramay C., Degueil-Castaing M., Maillard B. et al. Anionically induced decomposition of ethyl 2-(2,2-dimethylethylperoxymethyl)propenoate by amines: an easy access to amino epoxyesters and amino ester peroxides. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1.* 1999. Iss. 24. P. 3573-3577.
176. Oduola K., Tokarev V., Donchak V. et al. Synthesis and Initiating Properties of Nitrogen-containing Peroxide Oligomers. *Вопросы химии и хим. техн.* 2002. № 3. P. 103-108.
177. Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О. Коолігомеризація фракцій C₅ і C₉ рідких продуктів піролізу дизельного пального з використанням N-1-(трет-бутилпероксиметил)-4-хлораніліну. *Вісник НУ“Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2009. № 644. С. 145-148.
178. Способ получения монодисперсных полистирольных латексов: Авт. свид. СССР № 1143751: МПК С 08 F 112/09, 2/26. № 3603204/23-05; заявл. 09.06.83; опубл. 07.03.85, Бюл. № 9. С.94.
179. Shafranska O., Tokarev V., Voronov A. et al. Graft Polymerization from a Silica Surface Initiated by Adsorbed Peroxide Macroinitiators. I. Adsorption and Structure of the

Adsorbed Layer of Peroxide Macroinitiators on a Silica Surface. *Langmuir*. 2005. Vol. 21, Iss. 8. P. 3459–3469.

180. Vennerstrom J. L. Amine peroxides as potential antimalarials. *J. Med. Chem.* 1989. Vol. 32, Iss.1. P. 64-67.

181. Sundar N., Jacob V. T., Bhat S. V. et al. Antimalarial t-butylperoxyamines. *Bioorg. Med. Chem.Lett.* 2001. Vol. 11, Iss. 17. P. 2269-2272.

182. Федорова В.А., Дончак В.А., Пучин В.А. Синтез азотсодержащих пероксидных соединений. *Изв. ВУЗов, хим. и технол.*1988. Т. 31. № 11. С. 28-31.

183 Bratychak M., Donchak V., Brzozowski Z. Epoxide oligomer, modified by N-Di-(tert-butylperoxymethyl)monoethanolamine. *Macromolecular Reports*. 1995. Vol. 32, Iss. 3. P. 291-300.

184. Дончак В. А., Ріпак Л. М., Кулай А. та ін. Синтез олігоестерів з амінопероксигрупами. *Вісник ДУ “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. 2000. № 395. С.133-136.

185. Способ получения монодисперсных полистирольных латексов: Авт. свид. 1143751 СССР: МПК С 08 F 112/09, 2/26. № 3603204/23-05; заявл. 09.06.83; опубл. 07.03.85, Бюл. № 9. С. 94.

186. Каданцева А. И., Янкуль Ю. Б., Грицкова И. А. та ін. Влияние изомерного строения олигопероксидного стабилизатора на свойства полистирольных суспензий. *Коллоидный журнал*. 1998. Т. 60, № 2. С. 199–201.

187. Способ дублирования желатиновых защитного и галогенсеребряных эмульсионных слоев цветного позитивного фотоматериала: Авт. свид. 1235356 СССР. G 03 C 5/36. № 3603250/23-04; заявл. 20.10.89.

188. Способ получения модифицированного синтетического латекса: Авт.свид. 1752739 СССР МПК С 08 F 265/04, № 47811898/05; заявл. 09.06.83; опубл. 07.08.92, Бюл. № 29.

189. Способ подготовки к поливу желатиновых галогеносеребряных фотографических эмульсионных и желатиновых вспомогательных слоев цветного

фотоматеріала: Авт. свид. 1817577. ССРСР: МПК G 03 C 1/10. № 4772797/04; заявл. 23.10.1989; опубл. 07.09.2000.

190. Шевчук О. В., Букартик Н. М., Монцібович Р. О. та ін. Синтез латексів зі складною морфологією частинок типу полярне ядро – неполярна оболонка. *Вопросы химии и хим. технол.* 2005. № 7. С. 45–48.

191. Троценко С. Є., Беднарська О. Р. Синтез наночастинок будовою “ядро-оболонка” та дослідження їх поведінки на твердій поверхні. *Вісник НУ “Львівська політехніка”*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2005. № 529. С. 216–220.

192. Шевчук О. М., Букартик Н. М., Монцібович Р. О. та ін. Формування порожнистих мікросфер на основі латексів типу “ядро-оболонка”. *Вісник НУ “Львівська політехніка”*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2005. № 529. С. 225–229.

193. Kawaguchi H. Functionalization of Polymer Particles – Focusing on Affinity Latices. *Macromol. Symp.* 1996. Vol. 101, Iss. 1. P. 501–508.

194. Discher D. E., Eisenberg A. Polymer Vesicles. *Science*. 2002. Vol. 297. P. 967–973.

195. Costantino L., Boraschi D. Is there a clinical future for polymeric nanoparticles as brain-targeting drug delivery agents. *Drug Discov. Today*. 2012. Vol. 17, Iss. 7. P. 367–378.

196. Padgett G. C. Polymers for water-based coatings – a systematic overview. *J. Coating Technology*. 1994. Vol. 66, No. 839. P. 89–105.

197. Vanderhoff J. W., Park J. M., El-Aasser M. S. Preparation of Particles for Microvoid Coatings by Seeded Emulsion Polymerization. Soft Hydrophilic Polymer Core–Hard Hydrophobic Polymer Shell. *ACS Symposium Series*. 1992. Vol. 492. P. 272–281.

198. Grafted Core-Shell Polymer Compositions Using Polyfunctional Compounds: пат. 4 876 313 США: МКИ С 08 F 256/06. № 902 264; заявл. 29.06.86; опубл. 24.10.89, НКІ 525/281.

-
199. Hidalgo M., Cavaille J. Y., Guillot J. et al. Polyesterene(1)/poly(butyl acrylate-methacrylic acid)(2) core-shell emulsion polymers. Part II: Thermomechanical Properties of Latex Films. *Colloid Polym. Sci.* 1992. Vol. 270, Iss. 12. P. 1208–1221.
200. Elastomere Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hulle-Struktur: пат. 40.40.986 Німеччина: МКИ С 08 F 283/12. Заявл. 20.12.90; опубл. 25.06.92, НКИ 525/281.
201. Rios L., Hidalgo M., Cavaille J. Y. et al. Polyesterene(1)/poly(butyl acrylate-methacrylic acid) (2) Core-shell Emulsion Polymers. Part I. Synthesis and Colloidal Characterization. *Colloid Polym. Sci.* 1991. Vol. 269, Iss. 8. P. 812–824.
202. Polymer comprising alkali-insoluble core/alkali soluble shell and composition thereof: Eur. Pat. Application 0348565A1: МКИ С 08 L 51/00. № 88 305 916; заявл. 29.06.88; опубл. 30.01.90, НКИ 525/281.
203. Yukawa Y., Tsuno Y., Shimizu N. The NMR Chemical Shifts of Aromatic Ring Protons. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1971. Vol. 44. P. 2843–2845.
204. Cox R. N. Proton Magnetic Resonance Spectra of Monosubstituted Benzoic Acids. *Spectro. Chimica Acta.* 1969. Vol. 25 A, No. 7. P. 1189–1194.
205. Nomura J., Takeuchi Y. Substituent Effect in Aromatic Proton NMR Spectra. *Org. Magn. Res.* 1969. Vol. 1, No. 3. P. 213–227.
206. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 541 с.
207. Дончак В. А., Федорова В. А., Пучин В. А. Исследование перэфиров ароматических кислот методами ИК и ПМР спектроскопии. *Известия ВУЗов СССР. Химия и хим. Технология.* 1982. Т. 25, № 8. С. 1056–1059.
208. Diegi P. Substituenten Effecte in Kernmagnetischen Protonenresonanzspektren von Substituieren Benzolen. *Heiv. Chim. Acta.* 1961. Vol. 44, No. 2. P. 829–843.
209. Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. Москва: Мир, 1974. 1976 с.
210. Prail P. F. G. Acylation reactions: their applications and mechanisms. New York: Macmillan, 1963. 162 p.
211. Шмид Р., Сапунов В. Н. Неформальная кинетика. Москва: Мир, 1985. 264 с.

-
212. Бендер М., Бергерон Р., Комияма Н. Биоорганическая химия ферментативного катализа. Москва: Мир, 1987. 352 с.
213. Bender M. L. Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Proton to Proteins. New York: Wiley-Interscience, 1971. 686 p.
214. Коршак В. В., Васнев В. А., Богатков С. В. и др. *Реакционная способность органических соединений. Тартуский гос. университет.* 1973. Т. 10, № 2. С. 375-385.
215. Gold V., Jefferson E. G. The hydrolysis of acetic anhydride. Part III. The catalytic efficiency of a series of tertiary amines. *J. Chem. Soc.* 1953. P. 1409–1415.
216. Bordwell F. G., Bartmess John E. The Taft equation as applied to equilibrium acidities of nitroalkanes, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$. *J. Org. Chem.* 1978. Vol. 43, Iss. 16. P. 3101–3107.
217. Eigen M. Proton Transfer, Acid-Base Catalysis, and Enzymatic Hydrolysis. Part I: elementary processes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1964. Vol. 3, Iss. 1. P. 1–19.
218. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. Москва: Мир, 1977. 658 с.
219. Pearson R.G. Mechanisms of Inorganic Reactions. in: *Advanced in Chemistry Series.* Gould R.F. (Ed.). Washington: L.C.S, 1971. Vol. 49. P. 21-29.
220. Флейчук Р. И., Гевусь О. И., Воронов С. А. Синтез пероксидных мономеров на основе ненасыщенных карбоновых кислот. *ЖОрХ.* 2003. № 12. С. 1870–1871.
221. Гаргай Х. І., Дончак В. А. Синтез олігоестерів з дитретинними пероксидними групами. *Вісник НУ“Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2003. № 488. С. 121–124.
222. Бабак В. Г. Высококцентрированные эмульсии. Физико-химические принципы получения и устойчивость. *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 8. С. 729-756.
223. Pedersen J.S. Modelling of Small-Angle Scattering Data from Colloids and Polymer Systems. *Neutrons, X-Rays and Light. Elsevier.* 2002. P. 391-420.
224. Matsuoka H., Matsutani M., Mouri E. et al. Polymer Micelle Formation without Gibbs Monolayer Formation-Synthesis and Characteritics of Amphiphilic Diblock

Copolymer having Sulfonic Acid Groups. *Macromolecules*. 2003. Vol. 36, Iss. 14. P. 5321-5330.

225. Schmitz C., Mourran A., Keul H. et al. Synthesis and Association Behaviour of Linear Block Copolymers with Different Microstructures but the Same Composition. *Macromol. Chem. Phys.* 2008. Vol. 209, Iss. 18. P. 1859-1971.

226. Griffin William C. Classification of surface-active agents by "hlb". *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1949. Vol. 1, Iss. 5. P. 311-326.

227. Lo C.-L., Lin K.-M., Huang C.-K. et al. Self-Assembly of a Micelle Structure from Graft and Diblock Copolymers: An Example of Overcoming the Limitations of Polyions in Drug Delivery. *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16, Iss. 18. P. 2309-2316.

228. Kudina O., Tarnavchyk I., Khomenko O. et al. PEG and Cholesterol-Containing piromellitates: Synthesis and Self-Assembly. *J. Macromol. Chem. and Physics*. 2013. Vol. 214, Iss. 23. P. 2761-2767.

229. Хоменко О. І., Будішевська О. Г., Воронов А. С. та ін. Амфіфільні дієстри піромелітової кислоти з фрагментами холестеролу для солюбілізації ліпофільних речовин. *ДАН України*. 2013. № 7. С. 123-129.

230. Щукин Е. Л., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.

231. Anand P., Ajaikumar B., Kunnumakkara R. et al. Bioavailability of Curcumin: Problems and Promises. *Mol. Pharmaceutics*. 2007. Vol. 4, Iss. 6. P. 807-818.

232. Ahuja A, Ali J, Baboota S. et al. Conundrum and Therapeutic Potential of Curcumin in Drug Delivery. *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.* 2010. Vol. 27, Iss. 4. P. 279-312.

233. Plisca V., Testa B., Waterbeemd H. Lipophilicity in Drug Action and Toxicology. *VCH: Weinheim*. Germany. 1996. 438 p.

234. Suckling K., Benson G., Bond B. et al. Cholesterol lowering and bile acid excretion in the hamster with cholestyramine treatment. *Atherosclerosis*. 1991. Vol. 89, Iss. 2-3. P. 183-190.

-
235. Mol M., Erkelens D., Leuven J. et al. Simvastatin (МК-733): a potent cholesterol synthesis inhibitor in heterozygous familial hypercholesterolaemia. *Atherosclerosis*. 1988. Vol. 69, Iss. 2-3. P. 131-137.
236. Старовойтова С. А., Бабенко Л. П., Шинкаренко Л. Н. и др. Разработка модели экспериментальной гиперхолестеринемии у мышей. *Науковий вісник Чернівецького університету. Біологія (Біологічні системи)*. 2011. Т. 3, Вип. 2. С. 129-131.
237. Воронов С. А., Стецишин Ю. Б, Панченко Ю. В. та ін. Токсикологічна хімія харчових продуктів та косметичних засобів. Львів: ЛП, 2010. 316 с.
238. Okada H., Toguchi H. Biodegradable Microspheres in Drug Delivery. *Crit. Rev. Therap. Drug Carrier Sys.* 1995. Vol. 12, Iss. 1. P. 1-99.
239. Scott G., Gilead D. Degradable Polymers, Principles and Applications. Scott G. (Ed.) London: Chapman & Hall, 1995. 169 p.
240. Anderson J., Shive M. Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres. *Adv. Drug Delivery Rev.* 2002. Vol. 64. P. 72-82.
241. Grizzi I., Garreau H., Li S. et al. Hydrolytic degradation of devices based on poly(dl-lactic acid) size-dependence. *Biomaterials*. 1995. Vol. 16, Iss. 4. P. 305-311.
242. Vert M, Li S. M., Garreau H. Attempts to map the structure and degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1995. Vol. 6, Iss. 7. P. 639-649.
243. Vert M., Li S. M., Garreau H. Recent advances in the field of lactic acid/glycolic acid polymer-based therapeutic systems. *Macromol. Symp.* 1995. Vol. 98, Iss. 1. P. 633-642.
244. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия. 1981. 304 с.
245. Химическая энциклопедия под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Большая российская энциклопедия. 1992. Т. 3. 639 с.
246. Guyot A. Tauer K. Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization. *Advances in Polymer Sci.* 1994. No. 111 б . P. 45-65.

-
247. Zubov V., Georgiev G., Stoyachenko I. et al. Mechanizm of alternating copolymerization of polar and hydrocarbon polymers. *J. Polym. Sci.* 1973. Vol.11, Iss. 10. P. 2463-2487.
248. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. Heterofunctional polyperoxides. Theoretikal basis of their synthesis and application in compounds. Lviv: State University "Lvivska Polytechnica". 1994. 86 p.
249. Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V. et al. Polyperoxidic surfactants for interface modification and compatibilization of polymer systems. II. Design of compatibilizing layers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. Vol. 76, Iss. 8. P. 1228-1239.
250. Ребиндер П.А. В кн. Успехи коллоидной химии. М.: Наука. 1974. С. 9.
251. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. Ред. Воюцкий С., Панич Р. М.: Химия, 1974. 223 с.
252. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С.И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976. 240 с.
253. Януль Ю. Б., Каданцева А. И., Грицкова И. А. и др. Реакционно-способные полимерные микросферы с узким распределением по размерам. *Ташкент: Реф. докл. и сообщений XIУ Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.* 1989. Т. 2. С.179.
254. Федорова В. А., Дончак В. А., Тимофеевич Н. Т. И др. Количественное определение перэфирных группировок в монодисперсных полистирольных латексах. *Высокомол.соед. А.* 1988. Т. 30, № 8. С.1780-1783.
255. Robbins D. J., Almquist A. J. et al. Experimental Evaluation of Nonisothermal, First-Order Reaction Kinetics. *Macromolecules.* 1995. Vol. 28, Iss. 26. P. 8729-8734.
256. Рюхардт Х. Некатализируемое разложение перэфиров. *Успехи химии.* 1968. Vol. 37, Iss. 8. С. 1402-1442.
257. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962. 933 с.

-
258. Братичак М. М., Гетьманчук Ю. П. Хімічна технологія синтезу високомолекулярних сполук: підруч. Львів: Львів. Політехніка, 2009. 411 с.
259. Асланов Т. А. Эпоксидные олигомеры и термостойкие покрытия на их основе. *Пласт. массы*. 2005. № 6. С. 25-27.
260. Unnikrishnan K.P. Studies on the Toughening of Epoxy Resins. Thesis submitted to the Doctor of Philosophy. India, 2006. 276 p.
261. Yang J. Synthesis of Aromatic Polyketones via Soluble Precursors Derived from Bis(α -aminonitrile)s. Modifications of Epoxy Resins with Functional Hyperbranched Poly(arylene ester)s. Thesis submitted to the Doctor of Philosophy. Blacksburg, Virginia USA, 1998. 247 p.
262. Licari J. J., Hughes L. A. Handbook of Polymer Coatings for Electronics Chemistry, Technology and Applications. Sec. Ed. Handbook. New Jersey USA: Noyes Publications, 1990. 362 p.
263. Sidney W. Goodman. Handbook of Thermoset Plastics (Sec. Ed.). University of Southern California, Los-Angeles USA, 1999. 584 p.
264. Гетьманчук Ю. П., Братичак М. М. Хімія високомолекулярних сполук: підручник. Львів: Нац. ун-т “Львівська політехніка”. 2008. 460 с.
265. Гетьманчук Ю. П., Братичак М. М. Хімія та технологія полімерів: підручник. Львів: “Бескид-Біт”. 2006. 495 с.
266. Швед Е. Н., Олейник Н. М., Синельникова М. А. та ін. Коллоидная, кинетическая и квантово-химическая оценка реакционной способности комплексов аминов с трифторидом бора в реакции эпоксидной смолы ЭД-20 с кислотными отвердителями. *Вопросы хим.и хим. технол.* 2009. № 1. С.63-66.
267. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
268. Bittmann E., Ehrenstein G. UV-hartene Epoxidharze zur Mikrochipabdeckung. *Plaste and Kautsch.* 1994. Vol. 41, Iss. 5. P. 216-220.
269. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 416 с.

-
270. Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А., Белокриницкая Н. Е. и др. Получение лаковых пленок на основе диэпоксидов бис-дициклопентадиениловых эфиров этиленгликоля, диэтиленгликоля и глицерина. *Лакокрасочн. материалы и их применение*. 1967. № 1. С. 1-4.
271. Бугрим М. В., Кузьменко Н. Я., Голосовская М. А. Прочность полиэпоксидных материалов с боросодержащими олигоэфирспиртами в составе композиций. *Вопросы химии и химической технологии*. 2010. № 1. С. 46-51.
272. Auman M. Atta, Manar E. Abdel-Raouf, Shima M. Elsaed et al. Curable Resins Based on Recycled Poly(ethylene terephthalate) for Coating Applications. *Progress in Organic Coatings*. 2006. Vol. 55, Iss. 1. P. 50-59.
273. Шахмелиев А. М., Билалов Я. М., Кадыров Т. А. и др. Модификация эпоксидного олигомера реакционноспособным олигомером. *Лакокрасочн. материалы и их применение*. 1990. № 1. С. 7-9.
274. Кочергин Ю. С., Кулик Т. А., Григоренко Т. И. и др. Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол. *Пласт. массы*. 2005. № 10. С. 9-6.
275. Hua Ren, Jianzhong Sun, Binjie Wu et al. Synthesis and Characterization of a Novel Epoxy Resin Containing Naphthyl Dicyclopentadiene Moieties and its Cured Polymer. *Polymer*. 2006. Vol. 47, Iss. 25. P. 8309-8316.
276. Chuan-Shao Wu, Ying-Ling Liu, Keh-Ying Hsu. Maleimide-epoxy Resins: Preparation, Thermal Properties, and Flame Retardance. *Polymer*. 2003. Vol. 44, Iss. 3. P. 565-573.
277. Lieh-Li Lin, Tsung-Han Ho, Chun-Shan Wang. Synthesis of Novel Trifunctional Epoxy Resins and their Modification with Polydimethylsiloxane for Electronic Application. *Polymer*. 1997. Vol. 3, Iss. 8. P. 1997-2003.
278. Готлиб Е. М., Воскресенская О. М., Верижников Л. В. и др. Радикальные процессы при отверждении эпоксиолигомеров диметиламинотетрафенолами. *Высокомолекуляр. соед. Сер. А*. 1991. Т. 33, № 6. С. 1192-1197.

-
279. Каспаров С. Г., Покрикян В. Г., Нанбандян З. Т. Синтез эпоксидной смолы на основе ацетиленовых диолов и исследование ее пленкообразующих свойств. *Лакокрасочн. материалы и их применение*. 1972. № 4. С. 17-18.
280. Еселев А. Д., Бобылов В. А. Отвердители для клеев на основе эпоксидных смол. *Клеи. Герметики. Технологии*. 2005. № 4. С. 39-45.
281. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г. Химия и технология пленко-образующих веществ. М.: Химия, 1989. 476 с.
282. Johannes Karl Fink. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*. NY, USA: Norwich, 2005. 780 p.
283. Traina M., Galy J., Gérard J.-F. et al. Synthesis of Cross-linked Epoxy Microparticles: Effect of the Synthesis Parameters. *J. of Colloid and Interface Sci.* 2012. Vol. 368, Iss. 1. P. 158-164.
284. Bratychak M., Dukh O., Brzozowski Z. Synthesis of Oligomers with Unsaturated End-groups Based on Dianic Epoxy Resin and Crotonic Acid. *Macromol. Sci. Pure & Appl. Chem.* 1997. Vol. 34, Iss. 2. P. 389-396.
285. Jatsyshyn O., Astakhova O., Lazorko O. et al. Monomethacrylate Derivative of Derivative of ED-24 Epoxy Resin and its Application. *Chem. & Chem. Techn.* 2013. Vol. 7, Iss. 1. P. 73-77.
286. Samui A. B., Ratna D., Chavan J. G. et al. Modification of Epoxy Resin with Optically Active Carboxylic Acid. *J. of Applied Polymer Sci.* 2002. Vol. 86, Iss. 10. P. 2523-2529.
287. Aouf C., Nouailhas H., Fache M. et al. Multi-functionalization of Gallic Acid. Synthesis of a Novel Bio-based Epoxy Resin. *European Polymer J.* 2012. Vol. 49, Iss. 6. P. 1185-1195.
288. Hirose S., Hatakeyama T., Hatakeyama H. Glass Transition and Thermal Decomposition of Epoxy Resins from the Carboxylic Acid System Consisting of Ester-carboxylic Acid Derivatives of Alcoholysis Lignin and Ethylene Glycol with Various Dicarboxylic Acids. *Thermochimica Acta.* 2005. Vol. 431, Iss. 1-2, P. 76-80.

-
289. Songqi Ma, Xiaoqing Liu, Yanhua Jiang et al. Bio-based Epoxy Resin from Itaconic Acid and Its Thermosets Cured with Anhydride and Comonomers. *The Royal Society of Chemistry. Green Chem.* 2013. Vol. 15. P. 245-254.
290. Gulnare Ahmetli, Huseyin Deveci, Ulku Soydal et al. Epoxy Resin/Polymer Blends: Improvement of Thermal and Mechanical Properties. *J. of Applied Polymer Science.* 2011. Vol. 125. P. 38-45.
291. Gonzalez L., Ramis X., Maria J. et al. New thermosets obtained from DGEBA and Meldrum Acid with Lanthanum and Ytterbium Triflates as Cationic Initiators. *European Polymer J.* 2008. Vol. 44. P. 1535-1547.
292. Mustata F., Tudorachi N., Bicu I. Thermosetting Resins Obtained via Sequential Photo and Thermal Crosslinking of Epoxy Resins. Curing Kinetics, Thermal Properties and Morphology. *Composites Part B: Engineering.* 2013. Vol. 55. P. 470-478.
293. Gagin M., Bratychak M., Brostow W. et al. Polymer Resins with Epoxy End Groups Obtained from Hydrocarbon Pyrolysis C₉ Fraction. *Mat. Res. Innovat.* 2003. № 7. P. 291-294.
294. Братичак М. М., Астахова О. Т., Шуст О. В. та ін. Хімічна модифікація епоксидних смол флуоровмісними спиртами-теломерами. *Укр. хім. журн.* 2010. Т. 76, № 7/8. С. 116-120.
295. Братичак М. М., Шуст О. В., Червінський Т. І. та ін. Флуоровмісний олігомер на основі епоксидної смоли ЕД-24 та спирту-теломера C₉H₄F₁₆O. *ДАН України.* 2010. № 9. С. 103-107
296. Dong Y., Wang R., Li S. et al. Use of TX100-dangled Epoxy as a Reactive Noncovalent Dispersant of Vapor-Grown Carbon Nanofibers in an Aqueous Solution. *J. of Colloid and Interface Sci.* 2013. Vol. 391. P. 8-15
297. Ahmetli G., Deveci H., Soydal U. et al. Coating, Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Toluene Oligomer Modified Epoxy Resin/Sepiolite Composites. *Progress in Organic Coatings.* 2012. Vol. 75, Iss. 1. P. 97-105.

-
298. Huang J., Wang Q., Yao J. et al. Synthesis and Chemical Modification of New Epoxy Resins Containing Alkylaminopyridines. *J. of Applied Polymer Sci.* 1999. Vol. 71, Iss. 7. P. 1101-1105.
299. Кушнир Л. В., Братычак М. М., Рипак Л. Н и др. Исследование структурирования олигомеров с концевыми азотсодержащими пероксидными группами методом ИК-спектроскопии. *Укр. хім. журн.* 1989. Т. 55, № 12. С. 1322-1326.
300. Дух О. І. Одержання акрилових похідних епоксидних сполук і композиційних матеріалів на їх основі. Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.06 Хімія високомолекулярних сполук. Львів, 1994. 20 с.
301. Червінський Т. І., Яцишин О. І., Братичак М. М. Одержання пероксидної метакриловмісної похідної діанової епоксидної смоли ЕД-22 та її застосування. *Вісник НУ“Львівська політехніка”*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2011. № 700. С. 446-451.
302. Яцишин О. І. Синтез та властивості монометакрилатних похідних епоксидних смол. Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.06 Хімія високомол. сполук. Львів. 2014. 20 с.
303. Bratychak M., Brostow W. Synthesis and Properties of Peroxy Derivatives of Epoxy Resins Based on Bisphenol A. Effect of the Presence of Inorganic Bases. *Polymer Engineering and Science.* 1999. Vol. 39, Iss. 8. P. 1541-1549
304. Братычак М. Н., Бычков В. А., Пучин В. А. и др. Пероксидные олигомеры на основе поликонденсационных смол с концевыми хлоргидридными группами. *Пласт. массы.* 1986. № 9. С. 6-8.
305. Олигомер: Авт. свид. 552332 СССР; МКИ С 08G 65/00/, С 09D 3/64. № 2142990 /05; Заявлено 05.06.75; Оpubл. 30.03.77, Бюл. № 12.
306. Эпоксидный олигомер для получения лаковых покрытий: Авт. свид. 668300 СССР; МКИ С 08 G 59/14. № 2104858/23–05; заявлено 08.12.74; опубл. не підлягає.

-
307. Братычак М. Н., Медведевских Ю. Г., Кучер Р. В. Химическое модифицирование эпоксидных смол *трет*-бутилгидропероксидом. *Укр. хім. журн.* 1983. Т. 40, № 8. С. 878-882.
308. Bratychak M. Peroxy Derivatives of Epoxy Resins Based on Bisphenol A: Effect of the Presence of Boron Trifluoride Etherate. *Mater. Res. Innovat.* 2002. Vol. 6, Iss. 4. P. 24-30.
309. Братычак М. Н., Медведевских Ю. Г., Бычков В. А. и др. Химическое модифицирование эпоксидной смолы ЭД-20 *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии эфирата трехфтористого бора. *Укр. хім. журн.* 1988. Т. 54, № 2. С. 211-215.
310. Братычак М. Н., Бычков В. А., Пучин В. А. Пероксидные олигомеры на основе эпоксидной смолы ЭД-20. *Пласт. массы.* 1984. № 4. С. 12-13.
311. Братычак М. Н., Бычков В. А., Яблонский О. П. и др. Комплексообразование при взаимодействии *трет*-бутилгидропероксида с диглицидиловым эфиром 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана в присутствии эфирата трехфтористого бора. *Укр. хім. журн.* 1990. Т. 56, № 4. С. 399-403.
312. Базиляк Л. І., Медведєвських Ю. Г., Братичак М. М. Хімічна модифікація діанової епоксидної смоли ЕД-22 гідропероксидами в присутності четвертинних амонієвих солей. *Укр. хім. журн.* 2001. Т. 67, № 11. С. 58-63.
313. Братичак М. М., Червінський Т. І., Гагін М. Б. та ін. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи [18]-краун-6+ZnCl₂. *Укр. хім. журн.* 2005. Т. 71, № 5. С. 50-54.
314. Bratychak M., Bashta B., Bruzdziak P. et al. Crosslinking of Epoxy-Oligoesteric Mixtures in the Presence of Carboxy-Containing Derivatives of ED-24 Epoxy Resin. *Chem. & Chem. Technol.* 2013. Vol. 7, Iss 1. P. 41-46.
315. Kizilay E., Kayitmazer A.B., Dubin P.L. Complexation and coacervation of polyelectrolytes with oppositely charged colloids. *Advances in Colloid and Interface Sci.* 2011. Vol. 167, Iss. 1-2. P.24-37.

-
316. Müller M., Reihls T., Ouyang W. Needlelike and Spherical Polyelectrolyte Complex Nanoparticles of Poly(l-lysine) and Copolymers of Maleic Acid. *Langmuir*. 2005. Vol. 21, Iss. 1. P. 465-469.
317. Songa W., Hea Q., Möhwald H. et al. Smart polyelectrolyte microcapsules as carriers for water-soluble small molecular drug. *J. of Controlled Release*. 2009. Vol. 139, Iss. 2. P. 160-166.
318. Berger J., Reist M., Mayer J.M. et al. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European J. of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2004. Vol. 57, Iss. 1. P. 19-34.
319. Willerich I., Schindler T., Grohn F. et al. Effect of Polyelectrolyte Architecture and Size on Macroion-Dye Assemblies. *Phys. Chem. B*. 2011. Vol. 115, Iss. 32. P. 9710-9719.
320. Hajdu I., Bodnár M., Filipcsei G. et al. Nanoparticles prepared by self-assembly of Chitosan and poly- γ -glutamic acid. *Colloid & Polymer Sci*. 2008. Vol. 286, Iss. 3. P. 343-350.
321. Keresztessy Z., Bodnár M., Ber E. et al. Self-assembling chitosan/poly- γ -glutamic acid nanoparticles for targeted drug delivery. *Colloid & Polymer Sci*. 2009. Vol. 287, Iss 7. P. 759-765.
322. Liua W., Suna S., Caoa Z. et al. An investigation on the physicochemical properties of chitosan/DNA polyelectrolyte complexes. *Biomaterials*. 2005. Vol. 26, Iss.15. P. 2705-2711.
323. Du J., Dai J., Liu J.L. et al. Novel pH-sensitive polyelectrolyte carboxymethyl Konjac glucomannan-chitosan beads as drug carriers. *Reactive and Functional Polymers*. 2006. Vol. 66, Iss. 10. P. 1055-1061.
324. Solomko N., Budishevskaja O., Voronov A. et al. Peroxide-Containing Chitosan Derivatives for Hydrogel Creation. *Macromolecular Symposia*. 2010. Vol. 298, Iss. 1. P. 77-85.

-
325. Sangamesh G. K., Kumaresh S. S., Tejjaj M. A.. Synthesis and Characterization of Polyacrylamide-Grafted Chitosan Hydrogel Microspheres for the Controlled Release of Indomethacin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 87, Iss. 9. P. 1525-1536.
326. Jenkins D. W., Hudson S. M.. Review of vinyl graft copolymerization featuring recent advances toward controlled radical-based reactions and illustrated with chitin/chitosan trunk polymers. *Chem. Rev.* 2001. Vol. 101, Iss. 11. P. 3245-3273.
327. Curcio M., Puoci F., Iemma F. et al. Covalent insertion of antioxidant molecules on chitosan by a free radical grafting procedure. *J. Agric. Food Chem.* 2009. Vol. 57, Iss.13. P. 5933-5938.
328. Alves N.M., Mano J.F. Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2008. Vol. 43, Iss. 5. P. 401-414.
329. Sperling L. N. Introduction to Physical Polymer Science. New York: Wiley-Interscience fourth edition, 2006. 323 p.
330. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойства полиолефинов. Л.: Химия, 1984. 152 с.
331. Кестельман В. Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Мир, 1980. 224 с.
332. Энциклопедия полимеров: у 3 т. / под. ред.: В. А. Кабанов и др. Москва: Сов. Энциклопедия, 1974. Т. 2. 1032 с.
333. Chiellini E., Giusti P. Polymers in Medicine. New York: Plenum Press, 1983. 420 p.
334. Uyama Y., Kato K., Ikada Y. Surface Modification of Polymers by Grafting. *Advances in polymer Sci.* 1998. Vol. 137. P. 1–39.
335. Tirrell M., Korroli E., Biesalki M. The Role of Surface Science in bioengineered materials. *Surface Sci.* 2002. Vol. 500. P. 61–83.
336. Ikada Y. Surface modification of polymers for biomedical application. *Biomaterials.* 1994. Vol. 15. P. 725–736.

-
337. Ikada Y. Interfacial biokompatibiliti. *ACS symposium series*. 1993. Vol.540. P. 35–48.
338. Hoffman A. S. Surface Modification of Polymers: Physical, Chemical, Mechanical and Biological Methods. *Macromolecular Symposia*. 1996. Vol. 101. P. 443–454.
339. Kato K., Uchida E., Uyama Y., Ikada Y. Polymer surface with graft chains. *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28. P. 209–259.
340. Uchida E., Ikada Y. Surface modification of polymers by UV-induced raft polymerization. *Curr. Trends Polym. Sci.* 1996. P. 135–146.
341. Lei J., Liao X. Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge. *Eur. Polym. J.* 2001. Vol. 37. P. 771–779.
342. Al-Malaika S. Reactive Modifiers for Polymers. London: Blackie Academic and Professional, 1997. 400 p.
343. Ando W. Organic Peroxides. Chichester: Wiley, 1992. 845 p.
344. Voronov S., Tokarev V., Samaryk V. Design of Polymer Nanolayers on Interfaces Using Oligoperoxides. Conformation of Macromolecules. Medvedevskikh Y. (Ed.). New York: Nova Science Publishers Inc., 2007. P. 211–241.
345. Voronov S., Samaryk V. Heterofunctional oligoperoxides on the interface. *Chem.and Chem. Technol.* 2007. Vol.1, Iss.1. P. 1–13.
346. Voronov S., Tokarev V., Oduola K., Lastukhin Yu. Polyperoxide surfactants for interface modification and compatibilization of polymer colloidal systems 1. Synthesis and properties of polyperoxide surfactants. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. Vol. 76. P. 1217–1227.
347. Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V. et al. New approaches to the formation of “core-shell” latex particles. *Доповіди НАН України*. 1999. № 2. С. 145–149.
348. Voronov S., Tokarev V., Datsyuk V., Kozar M. Peroxidation of the interface of colloidal systems as new possibilities for desing of compounds. *Progr. Colloid. Polym. Sci.* 1996. Vol. 101. P. 189–193.
349. Boutevin B., Pieyrasanta V., Robin J.-J. Use of compatibilizers in Polymer Blends. *Macromol. Symp.* 1992. Vol. 57. P. 371–381.

-
350. Voronov S., Samaryk V., Roiter Y. et al. Compatibilization of polymer Blends with High-Molecular-Weight peroxides. *J. Polym. Sci.* 2005. Vol. 96. P. 232–242.
351. Стецишин Ю. Б., Жолобко О. Ю., Коструба А. М. та ін. Структура та властивості олігоестерного термочутливого наночару, прищепленого до поверхні скла. *ДАН України.* 2011. № 10. С. 125–130.
352. Жолобко О., Стецишин Ю., Гаргай Х. та ін. Формування, структура та властивості рН- та термочутливого наночару олігопероксид-*графт*-полі(*N*-ізопропілакриламід), прищепленого до поверхні пероксидованого скла. *Вісник НУ“Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2012. № 726. С. 357–362.
353. Stetsyshyn Y., Zemla J., Zolobko O. et al. Temperature and pH dual-responsive coatings of oligoperoxide-graft-poly (N-isopropylacrylamide): Wettability, morphology, and protein adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 387. P. 95–105.
354. Stetsyshyn Y., Fornal K., Raczkowska J. et al. Temperature and pH dual-responsive PEOGMA-based coatings for protein adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 411. P. 247–256.
355. Стецишин Ю. Б., Жолобко О. Ю., Коструба А. М. та ін. Температурочутливі «non-fouling» наночару на основі полі(ω -етилтріетиленгліколь- α -метакрилату). *Укр. хім. журнал.* 2013. Т. 79, № 8. С. 123–128.
356. Domb A. J., Kost J., Wiseman D. M. Handbook of Biodegradable polymers. Amsterdam: CRC Press, 1997. 526 p.
357. Гусева Л. Биоразлагаемые полимеры: мир иллюзий? *Пластикс: индустрия переработки пластмасс.* 2007. № 9 (55). С. 27–30.
358. Kronenthal R. L. Biodegradable polymers in medicine and surgery. *Polymer. Sci. Technol.* 1975. Vol. 8. P. 119–137.
359. Williams D. F. Biocompatibility of clinical implant materials. Vol. 1. Boca Raton: CRC Press, 1981. 288 p.

-
360. Mehta R., Kumar V., Upadhyay S. N. Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review. *J. of Macromolecular Sci., Part C*. 2005. Vol. 45, Iss.4. P. 325–349.
361. Lee Tin Sin. Polylactic Acid. PLA Biopolymer Technology and Applications. New York: William Andrew, 2013. 352 p.
362. Nagarajan V., Mohanty A. K., Misra M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. *Sustainable Chem. Eng.* 2016. Vol. 4, No. 6. P. 2899–2916.
363. Yoshito Ikada, Hideto Tsuji. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Commun.* 2000. Vol. 21. P. 117–132.
364. Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester: pat. US2668162 A USA. № 277.726; заявл. 20.03.52; опубл. 2.02.54.
365. Chu C. C., Louie M. A chemical means to examine the degradation phenomena of polyglycolic acid fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1985. V. 30, № 8. P. 3133–3141.
366. Reed A. M., Gilding D. K. Biodegradable polymers for use in surgery—poly(glycolic)/poly(lactic acid) homo- and copolymers: 2. In vitro degradation. *Polymer*. 1981. Vol. 22, Iss. 4. P. 494–498.
367. Menemse Kiremitci-Gumusderelioglu, Gunday Deniz. Synthesis, Characterization and in Vitro Degradation of Poly(DL-Lactide)/Poly(DL-Lactide-co-Glycolide) Films. *Turk. J. Chem.* 1999. Vol. 23. P. 153-161.
368. Crommen J. H. L., Vandorpe J., Schacht E. H. Degradable polyphosphazenes for biomedical applications. *J. Control. Rel.* 1993. Vol. 24. P. 167–180.
369. Shuichi M., Yukimasa S., Kazunoby T. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) block as biodegradable segments. *Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc.* 1994. Vol. 35. P. 429–430.
370. Andini S., Ferrara L., Maglio G., Palumbo R. Synthesis of block polyesteramides containing biodegradable poly(L,L-lactide) segments. *Macromol. Rapid Commun.* 1988. Vol. 9, Iss. 3. P. 119–124.
371. Wise D. L. et al. Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering. New York: Marcel Dekker Inc., 1995. 3760 p.

-
372. Douglas M. Barr. An investigation into the effects of graft polymerization of vinyl monomers to wool. *Coloration Technology*. 1995. Vol. 111, Iss. 3. P. 80–84.
373. Васильев М. П., Максимов А. М. Прививка акриловой кислоты на коллаген. *Ж. Прикл. Химии*. 1994. Т. 67. С. 519–521.
374. Hocking J., Marchessault R.H. Biopolyesters. In: *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*. Griffin G. (Ed.). London:Chapman and Hall, 1994. P. 48–96.
375. Suvorova A. I., Tyukova I. S., Trufanova E. I. Biodegradable starch-based polymeric materials. *Russian Chemical Reviews*. 2000. Vol. 69, № 5. P. 451–459.
376. Bastioli C, Bellotti V, Giudice LD, Gilli G. Microstructure and Biodegradability of Mater-Bi Products. In: Vert M, Feijen J, Albertsson A, Scott G, Chiellini E, (ed.). *Biodegradable Polymers and Plastics*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1992. P. 101–110.
377. Klemm D., Bertram P., Heinze T., Heinze U. *Comprehensive Cellulose Chemistry. Functionalization of Cellulose*. Chichester: Wiley-VCH, 1998. 389 p.
378. Ach A. Biodegradable Plastics Based on Cellulose Acetate. *J. Macromol. Science*. 1993. A30, No. 9/10. P. 733–740.
379. Vigo T. L., Kinzig B. J. *Composite Applications: The Role of Matrix, Fiber, and Interface*. New York: VCH, 1992. 407 p.
380. Jinshan Li. Progress in the technology of compatibility and its application. *China Synth. Rubber Ind.* 1994. Vol. 17. P. 181–186.
381. Bataille P., Statjukha O., Statjukha G., Zakharova E. Control of surface-active properties of compatibilizers obtained by “cellulose/styrene” grafting copolymerization using the experimental static methods. *13th Eur. Chem. Interfaces Conf.*: Kyiv, Ukraine, 11-16 September, 1994. P. 12.
382. Кисленко В. Н., Берлин А. А. Применение привитых сополимеров на основе водорасстворимых полисахаридов и производных лигнинов. *Пласт. Массы*. 1994. № 2. С. 7–13.

-
383. Чобіт М. Р., Троценко С. Є., Монцибович Р. О. та ін. Модифікація целюлози пероксидним коолігомером з ангідридними групами. *Вісник ДУ “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2000. № 395. С. 129–132.
384. Voronov S., Donchak V., Harhai H., Tokarev V., Fernandez C. Peroxide Macroinitiators for Synthesis of Biodegradable Polymer. *International Conference “Polymers in the Millenium” Macromolecules ’99*: Bath, England, 1999. PM 23.
385. Wagenknecht U., Kretschmar B., Tokarev V., Voronov S. Peroxidolygomere als Teilchenmodificatoren—ein Weg zu verbesserten Polyolefincompounds. *“Technomer ’97: Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren”*, Chemnitz, German, 13-15 November, 1997. B12/1-B12/7.
386. Endo M., Takeuchi K., Igarashi S. et al. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs). *J. Phys. Chem. Solids*. 1993. Vol. 54. P. 1841–1848.
387. Wang X., Li Q., Xie J. et al. Fabrication of Ultra long and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates. *Nano Letters*. 2009. Vol. 9, No. 9. P. 3137–3141.
388. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991. Vol.354. P. 56–58.
389. Bethune D. S., Kiang C. H., De Vries M. S. et al. Cobalt-Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls. *Nature*. 1993. Vol. 363. P. 605–607.
390. Yu M. F., Files B. S., Arepalli S., Ruoff R. S. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84, Iss. 24. P. 5552–5555.
391. Ando Y., Zhao X., Sugai T., Kumar M. Growing carbon nanotubes. *Mater. Today*. 2004. Vol. 7, Iss. 10. P. 22–29.
392. Thess A., Lee R., Nikolaev P. et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Sci*. 1996. Vol. 273. P. 483–487.
393. Atkins P., de Paula J. *Physikalische Chemie*. Weinheim: VCH Wiley, 2006. 289 p.

-
394. Tibbets G. G. Why are carbon filaments tubular? *J. Cryst. Growth*. 1984. Vol. 66, Iss. 3. P. 632–638.
395. Singh C., Shaffer M., Kinloch I., Windle A. Production of aligned carbon nanotubes by the CVD injection method. *Physica B: Condensed Matter*. 2002. Vol. 323. P. 339–383.
396. Andrews R., Jacques D., Rao A. M. et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 303, Iss. 5–6. P. 467–474.
397. Bahr J. L., Tour J. M. Processing and mechanical properties of fluorinated single-wall carbon nanotube-polyethylene composites. *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13, Iss. 4. P. 3823–3824.
398. Judeinstein P., Sanchez C. Hybrid organic-inorganic materials: A land of multi-disciplinarity. *J. Mater. Chem.* 1996. Vol. 6, Iss. 4. P. 511–525.
399. Connell M. O. Carbon Nanotubes: Properties and Applications. London; New York: CRC Press, 2006. 360 p.
400. Gogotsi Y., Presser V. Carbon Nanomaterials. London; New York: CRC Press, 2006. 344 p.
401. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog. Polym. Sci.* 2010. Vol. 35, Iss. 3. P. 357–401.
402. Shafranska O., Voronov A., Kohut A. et al. Polymer-metal complexes as a catalyst for the growth of carbon nanostructures. *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 3137–3139.
403. Shaffer M. S. P., Windle A. H. Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites. *Adv. Mater.* 1999. Vol. 11, Iss. 11. P. 937–941.
404. Haggemuller R., Gommans H. H., Rinzler A. G. et al. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. *Chem. Phys. Letters*. 2000. Vol. 330. P. 219–225.

-
405. Star A., Stoddart J. F. Dispersion and solubilization of single-walled carbon nanotubes with a hyperbranched polymer. *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, Iss. 19. P. 7516–7520.
406. Barraza H. J., Pompeo F., O’Rear E. A., Resasco D. E. SWNT-filled thermoplastic and elastomeric composites prepared by miniemulsion polymerization. *Nano Letters*. 2002. Vol. 2, Iss. 8. P. 797–802.
407. Bonduel D., Mainil M., Alexandre M. et al. Supported coordination polymerization: a unique way to potent polyolefin carbon nanotube nanocomposites. *Chem. Commun.* 2005. Iss. 6. P. 781–783
408. Park S., Yoon W., Lee B. et al. Carbon Nanotubes as a Ligand in Cp_2ZrCl_2 -Based Ethylene Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* 2006. Vol. 27, Iss. 1. P. 47–50.
409. Suzuki S. Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites. London: InTech, 2013. 548 p.
410. Peng H., Reverdy P., Khabashesku V. N., Margrave J. L. Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with organic peroxides. *Chem. Commun.* 2003. Iss. 3. P. 362–363
411. Qin S., Qin D., Ford W. T. et al. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with polystyrene via grafting to and grafting from methods. *Macromolecules*. 2004. Vol. 37, Iss. 3. P. 752–757.
412. Riggs J. E., Guo Z., Carroll D. L., Sun Y.-P. Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes. *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, Iss. 24. P. 5879–5884.
413. Umek P., Seo J. W., Hernadi K. et al. Addition of carbon radicals generated from organic peroxides to single wall carbon nanotubes. *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15, Iss. 25. P. 4751–4755.
414. Liu Y. K., Yao Z. L., Adronov A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with well-defined polymers by radical coupling. *Macromolecules*. 2005. Vol. 38, Iss. 4. P. 1172–1179.

-
415. Shaffer M. S. P., Koziol K. Polystyrene grafted multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.* 2002. Iss. 18. P. 2074–2075.
416. Kong H., Gao C., Yan D. Y. Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes by in situ atom transfer radical polymerization. *J. Amer. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, Iss. 2. P. 412–413.
417. Baskaran D., Mays J. W., Bratcher M. S. Polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes through surface-initiated polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43, Iss. 16. P. 2138–2142.
418. Akbar S., Beyou E., Chaumont P., Mélis F. Effect of a Nitroxyle-Based Radical Scavenger on Nanotube Functionalisation with Pentadecane. A Model Compound Study for Polyethylene Grafting onto MWCNTs. *Macromol. Chem. Phys.* 2010. Vol. 211, Iss. 22. P. 2396–2406.
419. Mylvaganam K., Zhang L. C. Nanotube Functionalization and Polymer Grafting: An ab Initio Study. *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108, Iss. 39. P. 15009–15012.
420. Akbar S., Beyou E., Chaumont P. et al. Synthesis of Polyethylene-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes via a Peroxide-Initiating Radical Coupling Reaction and by Using Well-Defined TEMPO and Thiol End-Functionalized Polyethylenes. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2011. Vol. 49, Iss. 4. P. 957–965.
421. Broza G., Kwiatkowska M., Rosłaniec Z., Schulte K. Processing and assessment of poly (butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with oxidized single wall carbon nanotubes. *Polymer.* 2005. Vol. 46. P. 5860–5867.
422. Casu B. Heparin and Heparin-like Polysaccharides. *Polymeric Biomaterials.* Dumitriu S. (Ed.). New York: M. Dekker. Inc., 1994. P. 159–174.
423. Стецишин Ю. Б. Пероксидація поліолефінових поверхонь і формування прищеплених біосумісних та антибактеріальних шарів. Дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.06 Хімія високомолекулярних сполук. Львів, 2005. 146 с.

-
424. Voronov S., Tokarev V., Samaryk V. Design of Polymer Nanolayers on Interfaces Using Oligoperoxides. Medvedevskikh Y., et al. (Ed.) Conformation of Macromolecules. New York: Nova Science Publishers Inc., 2007. P.211-241.
425. Solomko N., Budishevskaya O., Voronov S. Peroxide Chitosan Derivatives and their application. *Chem. and Chem. Technol.* 2007. Vol. 1, No. 3. P. 137–147.
426. Rankl M., Ruckstuhl T., Seeger S. Non-specific protein adsorption on thin films coatings. *Eur. Cell. mater.* 2003. Vol. 6. Suppl.1. P. 45
427. Rankl M., Laib S., Seeger S. Surface tension properties of surface-coatings for application in biodiagnostics determined by contact angle measurements. *Colloids. Surf. B Biointerfaces.* 2003. Vol. 30, Iss. 3. P. 177–186.
428. Стецишин Ю. Б., Воронов С. А., Ройтер Ю. В., Варваренко С. М. Дослідження сорбції білків плазми крові на модифіковані поверхні поліпропілену. *Вісник НУ "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2004. № 516. С. 163–166.
429. Tezcaner A., Hicks D., Boulmedais F. et al. Polyelectrolyte multilayer films as substrates for photoreceptor cells. *Biomacromolecules.* 2006. Vol. 7, Iss. 1. P. 86–94.
430. Matsuda T., Magoshi T. Terminally Alkylated Heparin. 1. Antithrombogenic Surface Modifier. *Biomacromolecules.* 2001. Vol. 2, Iss. 4. P. 1169–1177.
431. Kang I.-K., Baek D. K., Lee Y. M., Sung Y. K. Synthesis and Surface Characterization of Heparin-Immobilized Polyetherurethanes. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1998. Vol. 36. P. 2331–2338.
432. Tasker S., Matthijs G., Davies M. et al. Molecular Resolution Imaging of Dextran Monolayers Immobilized on Silica by Atomic Force Microscopy. *Langmuir.* 1996. Vol. 12, Iss. 26. P. 6436–6442.
433. Swain P. S., Lipowsky R. Contact Angles on Heterogeneous Surfaces: A New Look at Cassie's and Wenzel's Laws. *Langmuir.* 1998. Vol. 14, Iss. 23. P. 6772–6780.

434. Nosova N., Roiter Yu., Samaryk V. et al. Polypropylene surface peroxidation with heterofunctional polyperoxides. *Macromolecular Symposia*. 2004. Vol. 210, Iss. 1. P. 339–348.