

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

ДОНЧАК ВОЛОДИМИР АНДРІЙОВИЧ



УДК 554.47.051.7+; 54-126+66.095.261.2

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

02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Львів-2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті "Львівська політехніка" Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант - доктор хімічних наук, професор
Воронов Станіслав Андрійович,
Національний університет "Львівська політехніка" МОН
України, завідувач кафедри органічної хімії

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор
Рябов Сергій Володимирович,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН
України, завідувач відділу модифікації полімерів,
м. Київ

доктор хімічних наук, професор
Савченко Ірина Олександрівна,
Київський національний університет ім. Т.Шевченка
МОН України, завідувач кафедри хімії
високомолекулярних сполук, м. Київ

доктор хімічних наук, професор
Аксіментьєва Олена Ігорівна,
Львівський національний університет ім. І.Франка МОН
України, головний науковий співробітник кафедри
фізичної та колоїдної хімії, м. Львів

Захист відбудеться 29 березня 2018 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.01 у Національному університеті "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, вул. С.Бандери, 12, аудиторія 226).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий лютого 2018 року.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.01



Будішевська О.Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 нанокompозитів, «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 ПАР виявилася надзвичайно високою, а деякі властивості настільки дивовижні, 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.

Переважаю 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 багатофункційних 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, солубілізаторів 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 амфифільних, 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 амфіфільних олігомерів та їх самоорганізацію у водному середовищі; солубілізацію 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 нанокompозитів на основі модифікованих карбонових нанотрубок;

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

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

Предмет досліджень. Процеси синтезу амфіфільних 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, нанокompозитів, 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 термомеханічних 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® 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, нанокompозитів, 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 амінопероксиди 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» олігопероксида 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 амфифільні 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 олігопероксидації 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 нанокompозитів 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 поліетилєнґліколів 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. Токаревим 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 Symposium "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 "Пероксидаи'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 (Vuzios, 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, Россия, 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 86 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 симпозіумах. 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі описано суть наукової проблеми, якій присвячена робота, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, основні завдання дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, розкрито зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами та наведено інформацію про апробацію отриманих результатів, подано дані про структуру дисертації. **У першому розділі** наведено короткий огляд літературних джерел, присвячених методам одержання та напрямків застосування піромелітової кислоти, синтезу полімерів та поверхнево-активних речовин на її основі, токсичності піромелітової кислоти та її похідних. **Другий розділ** містить характеристики речовин, які використовувались у роботі, розроблені методики синтезу, методики проведення експериментів і вивчення властивостей отриманих амфифільних олігомерів. **У третьому розділі** наведені результати досліджень методів синтезу амфифільних олігомерів на основі піромелітової кислоти та поліетиленгліколів з фрагментами первинних аліфатичних спиртів або холестеролу. **Четвертий розділ** присвячений синтезу гетерофункційних олігомерів з пероксидними групами різної природи – пероксиестерними, первинно-третинними та дитретинними діалкілпероксигрупами, амінопероксидними фрагментами. **У п'ятому розділі** наведені результати дослідження з синтезу олігопероксидів структури «gemini». Досліджені кінетичні закономірності реакції ацилювання *трет*-бутилгідропероксиду піромелітовим діангідридом, побудована математична модель процесу з метою визначення умов, які забезпечують максимальний вихід пероксиестеру з ангідридною функційною групою. **Шостий розділ** присвячений дослідженню колоїдно-хімічних властивостей амфифільних олігомерів, солюбілізації ними ліпофільних речовин у їх водних колоїдних розчинах, солюбілізації гідрофільних речовин у олеофільних середовищах. Вивчені поверхнево-активні, емульгуючі, ініціюючі та стабілізуючі властивості синтезованих олігопероксидів, їх термічна стійкість. **У сьомому розділі** наводяться результати досліджень з розробки методики синтезу епоксидного олігомеру з пероксидними та карбоксильними групами, а також рН-чутливих самоорганізованих субмікронних частинок на основі пероксидного «gemini» олігомеру та хітозану. **Восьмий розділ** містить інформацію про можливість використання синтезованих олігопероксидів для модифікації поверхні природних та синтетичних полімерів, а також карбонових нанотрубок.

СИНТЕЗ АМФІФІЛЬНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПІРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ СОЛЮБІЛІЗАЦІЇ ЛІПОФІЛЬНИХ РЕЧОВИН

Наявність у молекулі піромелітової кислоти реакційноздатних карбоксильних груп дозволяє конструювати поверхнево-активні речовини із заданим гідрофільно-ліпофільним балансом.

Діестери піромелітової кислоти (ДЕПК). Послідовною взаємодією піромелітового діангідриду (ПМДА) з монометильованим поліетиленгліколем (МПЕГ) та первинним аліфатичним спиртом (Алк-ОН) або холестеролом (Хол-ОН) за схемою (рис. 1) одержані амфифільні ДЕПК. Наявність ліпофільних алкільних або холестерильних залишків та гідрофільних поліетиленоксидних

фрагментів забезпечує можливість утворення у водному середовищі самоасоціатів, здатних солюбілізувати регульовані кількості ліпофільних речовин, які погано розчинні у воді.

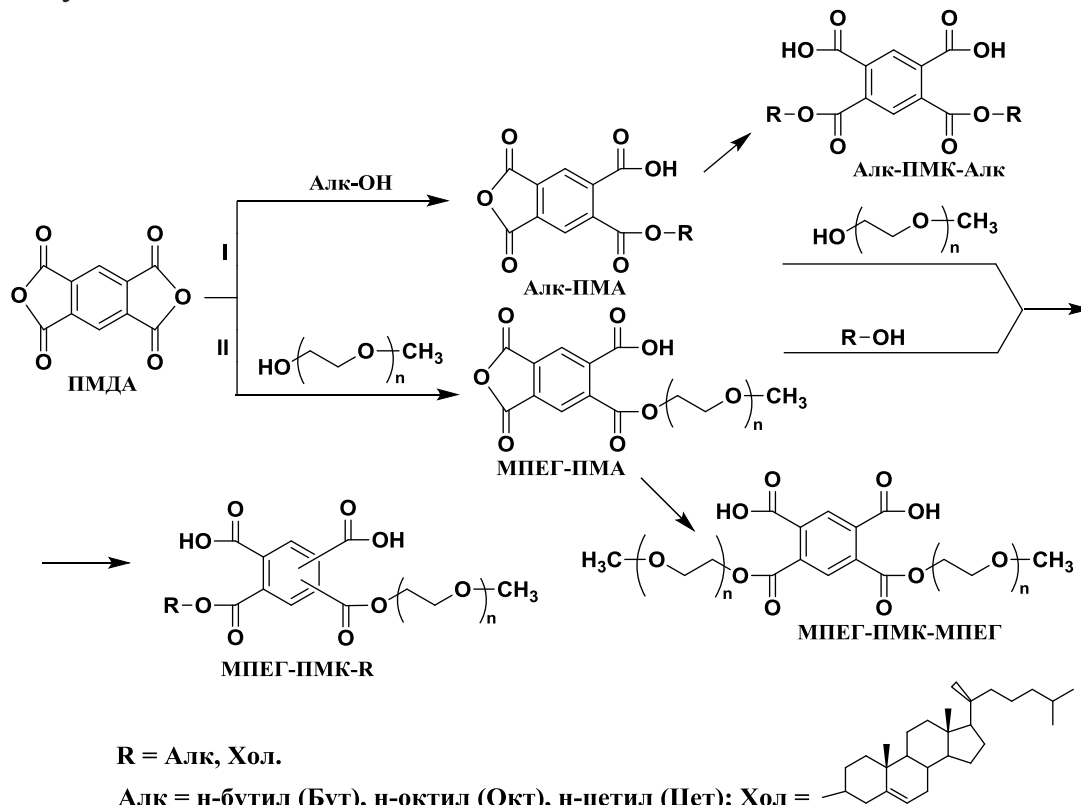


Рис. 1. Схема синтезу діестерів піромелітової кислоти.

Поліетиленоксидні ланцюги, які утворюють гідрофільну оболонку самоасоціатів, забезпечують стеричний і гідродинамічний бар'єр, що запобігає агрегації, робить їх «невидимими» для імунної системи організму і сприяє стабільній і пролонгованій циркуляції в кров'яному руслі після ін'єкції. 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*.

Зі схеми (рис.1) видно, що одержання ДЕПК структури **МПЕГ-ПМК-Алк** можливе двома маршрутами: перший (I) полягає у взаємодії **ПМДА** зі спиртом з утворенням моноестеру з ангідридною групою (**Алк-ПМА**) і наступним перетворенням його на **МПЕГ-ПМК-Алк**; другий (II) передбачає ацилювання **МПЕГ** піромелітовим діангідридом і подальшу взаємодію утвореного ангідриду моноестеру (**МПЕГ-ПМА**) з відповідним спиртом. З огляду на досягнення максимального виходу цільового продукту, привабливішим виглядає II маршрут. При реалізації маршруту II, на першій стадії **ПМДА** взаємодіє з менш активним **МПЕГ**, нуклеофільність гідроксильної групи в якому нижча, ніж у спирті. Тому швидкість реакції проміжного **МПЕГ-ПМА** з **МПЕГ**, що веде до утворення побічного діестеру **МПЕГ-ПМК-МПЕГ**, менша ніж швидкість взаємодії **Алк-ПМА** зі спиртом з утворенням **Алк-ПМК-Алк**. Це сприяє зниженню кількості побічних продуктів. 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 МПЕГ-ПМК-Алк в порівнянні з маршрутом I.

Таблиця 1

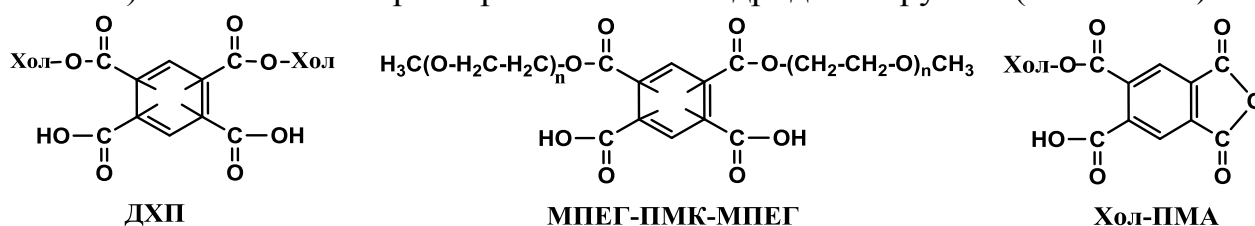
Конверсія реагентів при синтезі та властивості ДЕПК Алк-ПМК-МПЕГ

№ з\п	Амфифільний діестер піромелітової кислоти	Конверсія ангідридних груп після		Вихід ДЕПК, %	Молек. маса, знайдено/обчислено	ГЛБ за Девісом	К.Ч., мг КОН/г, знайдено/обчислено
		1 стадії	2 стадії				
1	Окт-ПМК-МПЕГ350	49,0	99,0	79	655/698	11,4	163,1/160,7
2	Окт-ПМК-МПЕГ550	49,6	97,0	77	844/898	13,0	122,6/124,9
3	Окт-ПМК-МПЕГ750	50,0	94,0	74	1015/1098	14,4	100,4/102,2
4	Бут-ПМК-МПЕГ550	49,0	99,2	78	806/842	14,9	136,7/133,3
5	Цет-ПМК-МПЕГ350	47,4	84,0	74	774/810	7,4	132,0/138,5
6	Цет-ПМК-МПЕГ550	47,0	86,0	72	918/1010	9,2	107,6/111,1
7	Цет-ПМК-МПЕГ750	46,0	82,0	64	-/1210	10,6	90,4/92,7
8	Хол-ПМК-МПЕГ350	47,8	97,0	79	1020/954	-	119,1/117,5
9	Хол-ПМК-МПЕГ550	47,1	95,5	78	1188/1154	-	100,1/97,2

У таблиці 1 наведено конверсію ангідридних груп ПМДА після першої та другої стадій процесу синтезу та кінцевий вихід ДЕПК. Вміст карбоксильних і естерних груп у продуктах визначали прямим рН-метричним титруванням карбоксильних та ангідридних груп, будову підтверджували ІЧ- та ¹Н ЯМР спектроскопією. Молекулярну масу ДЕПК визначали методом криоскопії в діоксані та вибірково гель-проникною хроматографією.

Діестери структури МПЕГ-ПМК-Хол одержували за схемою (рис.1, маршрут II) за аналогічних умов, 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 чи МПЕГ. При одержанні МПЕГ-ПМК-Хол співвідношення МПЕГ:ПМДА:Холестерол було еквімолярним. Хід реакції на першій та другій стадіях контролювали визначенням вмісту карбоксильних груп методом потенціометричного титрування, що давало значення конверсії ангідридних груп.

Показано, що утворення моноестеру моноангідриду (МПЕГ-ПМА) при взаємодії ПМДА з МПЕГ на першій стадії процесу (схема 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 МПЕГ-ПМК-Хол, можливе утворення таких побічних продуктів, як дихолестерилпіромелітат (Хол-ПМК-Хол), (МПЕГ-ПМК-МПЕГ) та монохолестерилпіромелітат з ангідридною групою (Хол-ПМА):



Це вимагало очищення кінцевих продуктів реакції. Якісний склад реакції реакційної маси після завершення процесу визначали за допомогою мас-

спектрометрії. Для цього одержані мас-спектри порівнювали зі спектрами речовин, які потенційно можуть утворюватися під час реакцій (схема 1). Для порівняння використовували програму ACDLabs, ChemSketch.

Інші олігомери з фрагментами поліетиленгліколів та холестеролу структури $(\text{МПЕГ})_2\text{ПМК}(\text{Хол})_2$ одержували за схемою (рис. 2), яка складається з трьох синтетичних стадій. На першій утворюється кислий дієстер 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.

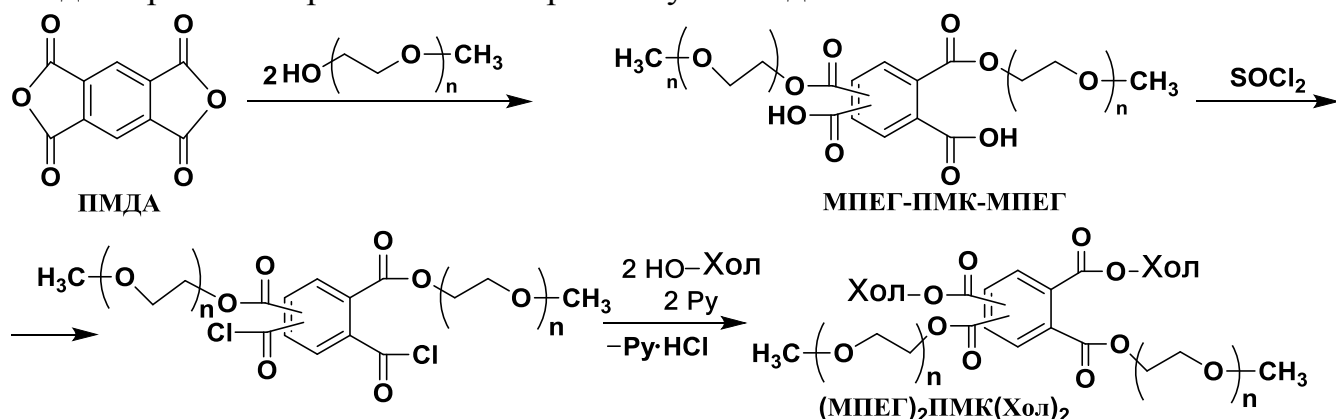


Рис. 2. Схема одержання олігомерів структури $(\text{МПЕГ})_2\text{ПМК}(\text{Хол})_2$.

Олігомери структури «gemіні» з фрагментами холестеролу. Синтез «gemіні» олігомерів на основі піромелітової кислоти поліетиленгліколів та холестеролу можна представити схемою (рис. 3). Процес складається з двох стадій. На першій, в результаті взаємодії **ПМДА** з **ПЕГ** у мольному співвідношенні 2:1, утворюється дієстер **ПМА-ПЕГ-ПМА** з двома ангідридними групами. На другій стадії проводять його взаємодію з надлишком холестеролу через ацилювання ангідридними групами **ПМА-ПЕГ-ПМА** гідроксильної групи молекули холестеролу.

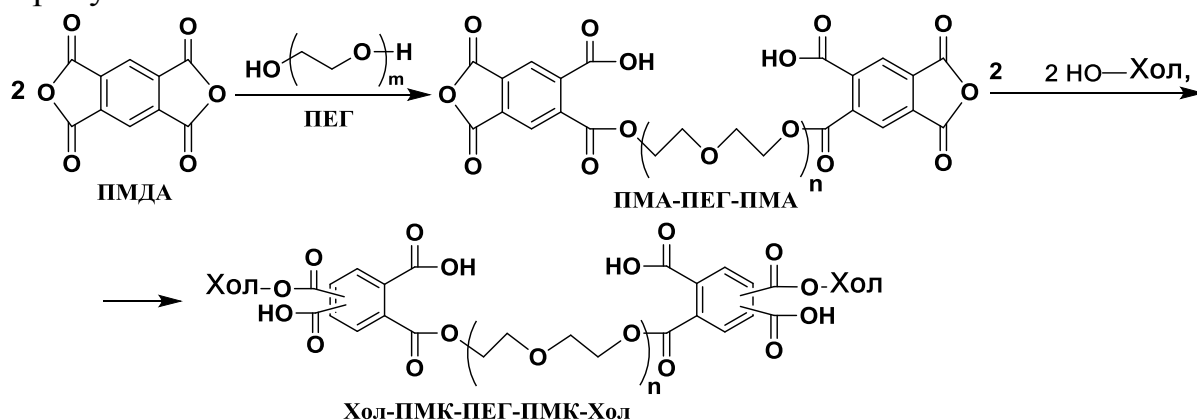


Рис. 3. Схема одержання «gemіні» олігомерів на основі піромелітової кислоти, поліетиленгліколів та холестеролу.

Виходи та деякі властивості одержаних амфифільних «gemіні» олігомерів наведені в табл. 2.

Вихід та властивості «gemini» олігомерів із фрагментами холестеролу

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

Хороше узгодження інтегральних інтенсивностей сигналів у ^1H -ЯМР спектрах, а також відсутність у спектрі інших сигналів, підтверджують структуру і чистоту одержаних продуктів, зокрема, Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол (рис. 4).

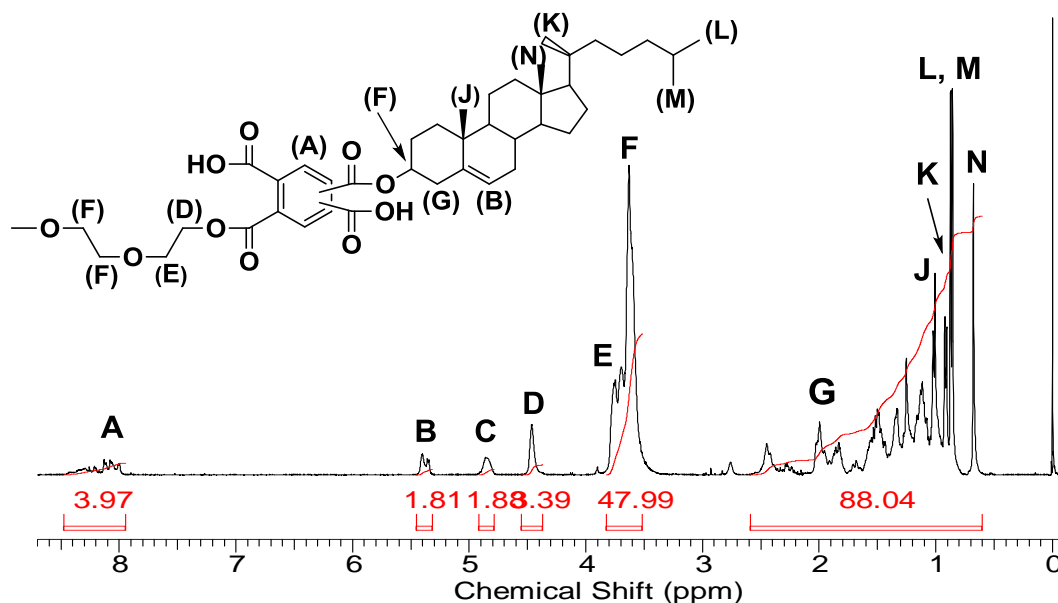
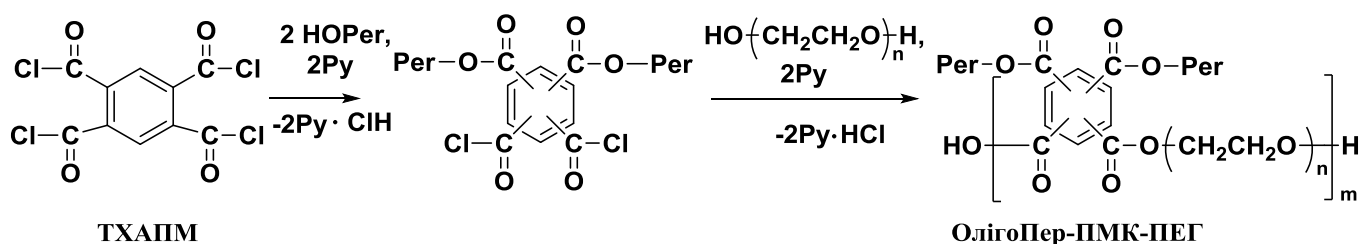


Рис. 4. ^1H -ЯМР спектр продукту Хол-ПМК-ПЕГ600-ПМК-Хол.

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

Олігомери з пероксидними групами різної природи. Методом низькотемпературної поліконденсації тетрахлорангідриду піромелітової кислоти (ТХАП) з *трет*-бутилгідропероксидом (ТБГП) або гідроксипероксидами і поліетиленгліколями були синтезовані олігопероксиди за схемою (рис. 5).

Як видно з табл. 3 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 олігомерний ланцюг. Цим методом одержані олігопероксиди з пероксиестерними, первинно-третинними та дитретинними діалкілпероксигрупами.



Per = $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ); $-\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ);

$-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ); $(\text{CH}_2)_2\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{OO}-\text{Bu-t} \\ \text{CH}_2-\text{OO}-\text{Bu-t} \end{matrix}$ (ОлігоАП-ПМК-ПЕГ);

$m=2, 3; n=2, 4; 6; 9; 13; 35; 115;$ Py - піридин.

Рис. 5. Схема одержання амфіфільних олігомерів з пероксидними групами.

Таблиця 3

Характеристики олігопероксидів ОлігоПер-ПМК-ПЕГ

№ з\п	ПЕГ	n	Вихід, %	Мол. маса	К.Ч.,	О _{акт.} ,
				знайдено	мг КОН/г	%
				знайдено/обчислено		
1	ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ100	2	89	1000	70/56,1	5,5/6,8
2	ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ200	4	87	1050	65/53,8	4,8/5,7
3	ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300	6	84	1500	60/37,4	4,2/4,8
4	ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ400	9	72	2400	55/23,4	3,2/4,2
5	ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600	13	75	2700	43,5/20,8	3,3/3,3
6	ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ1500	35	78	4500	29/12,5	1,3/1,7
7	ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ5000	115	82	11300	25/5,0	0,5/0,6
8	ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ200	4	64	1100	62/51,0	4,9/5,1
9	ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ300	6	71	1600	59/35,1	3,8/4,4
10	ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400	9	78	2600	55/21,6	2,9/3,9
11	ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ600	13	84	2900	44/19,3	2,7/3,1
12	ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ1500	35	74	5100	31/11,0	1,2/1,7
13	ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ5000	115	65	11600	20/4,8	0,5/0,6
14	ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ300	6	80	2000	56/28,1	3,3/3,8
15	ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ400	9	79	2300	47/24,4	3,1/3,4
16	ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ600	13	70	2700	45/20,8	2,4/2,8
17	ОлігоТБПМБ-ПМК-ПЕГ1500	35	68	4900	31/11,4	1,2/1,6
18	ОлігоАП-ПМК-ПЕГ200	4	85	-	51	7,2/7,0
19	ОлігоАП-ПМК-ПЕГ300	6	81	-	60	5,8/6,3
20	ОлігоАП-ПМК-ПЕГ400	9	78	-	62	5,2/5,8

Слід зауважити, що даний метод не дозволяє одержувати олігопероксиди з фіксованим положенням функційних груп в ароматичному ядрі фрагменту піромелітової кислоти. Це пов'язано з тим, що всі чотири хлорангідридні групи в молекулі ТХАП рівноцінні. Це виключає регіоселективність їх взаємодії з ТБГП або ПЕГ. На такий характер взаємодії вказує серія сигналів ароматичних протонів в області 7,90-8,12 м.ч. (рис. 6). Тим не менше, метод виявився доволі простим і дозволяє одержувати олігомери з різною природою пероксидних груп.

Олігопероксиди з первинно-третинними діалкілпероксигрупами (ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ) термічно стійкіші й менше схильні до лужного гідролізу,

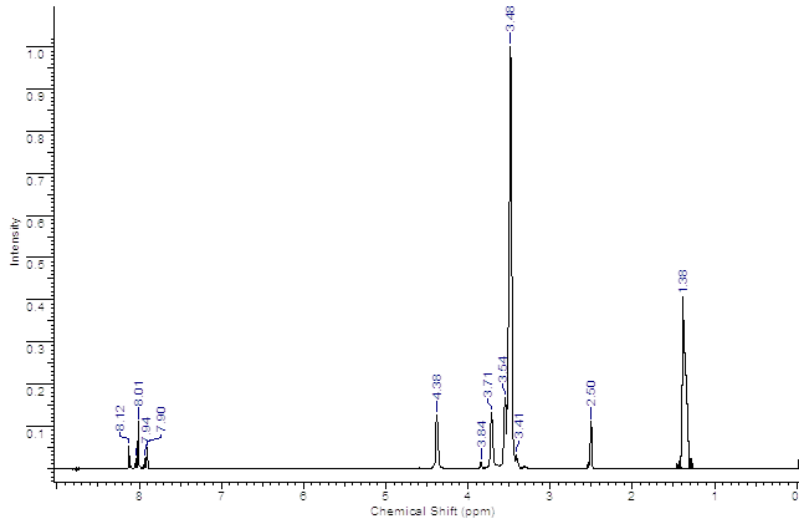


Рис. 6. ПМР спектр олігопероксиду **ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ600**.

більш лабільні пероксидні групи. До таких ініціаторів належать амінопероксиди. Наявність атому азоту в β -положенні до пероксидних груп веде до зниження термостійкості останніх, тому такі пероксиди здатні генерувати вільні радикали за нижчих температур ніж діалкілпероксиди, пероксиестери і, навіть, діацилпероксиди.

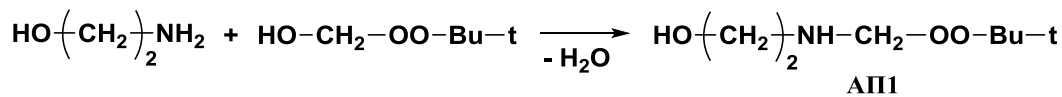
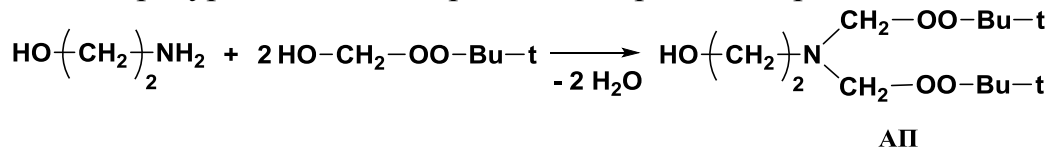


Рис. 7. Схеми одержання амінопероксидів з гідроксильними групами.

Нами розроблені методи синтезу амінопероксидів, що містять гідроксильні групи, завдяки чому можуть застосовуватися для введення амінопероксидних фрагментів у різні речовини. Їх одержували методом конденсації моноетаноламіну з трет-бутилпероксиметанолом (ТБПМ). Моноетаноламін містить дві функційні групи: первинну аміногрупу та первинну гідроксильну, які здатні взаємодіяти з ТБПМ (рис. 7). Однак, реакційна здатність аміногрупи вища ніж гідроксильної, тому реакція відбувається за участю аміногрупи, що підтверджується наявністю в продуктах конденсації гідроксильних груп.

Таблиця 4

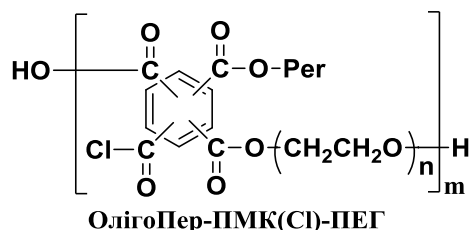
Характеристики амінопероксидів

Аміно-пероксид	Вихід, %	M	n_d^{20}	D_4^{20}	Брутто-формула	Знайдено обчислено			
						C, %	H, %	N, %	O _{акт.} , %
АП	78	265,2	1,454	1,04	C ₁₂ H ₂₇ NO ₅	<u>55,27</u> 54,32	<u>9,98</u> 10,26	<u>5,04</u> 5,28	<u>11,8</u> 12,07
АПІ	65	163,2	1,440	1,01	C ₇ H ₁₇ NO ₃	<u>52,13</u> 51,51	<u>9,87</u> 10,50	<u>8,11</u> 8,58	<u>9,9</u> 9,80

При надлишку **ТБПМ** як основний продукт реакції утворюється 2-(*N,N*-ди-*трет*-бутилпероксиметиламіно)етанол (**АП**). Процес доцільно вести за температури $(-10) \div (+5)$ °С та рН середовища $7 \div 9$. При еквімолярному співвідношенні моноетаноламіну та **ТБПМ** утворюється 2-(*N-трет*-бутилпероксиметиламіно)етанол (**АП1**) з виходом 65%. Препаративні виходи та основні характеристики амінопероксидів наведені в табл. 4.

Гідроксильні групи цих пероксидів здатні вступати в реакції з карбоксильними, ангідридними, хлорангідридними або епоксидними групами, що дозволяє використовувати їх для введення амінопероксидних фрагментів у різні полімери та олігомери. З використанням **АП** за схемою (рис. 5) були одержані олігомери з амінопероксидними фрагментами (табл. 3, зразки 18-20).

Олігопероксиди з хлорангідридними функційними групами. Якщо на стадії синтезу олігомерів зменшити кількість вихідного пероксиду з 2 до 1.5 або 1 моль на 1 моль **ТХАП**, то можна одержати олігопероксиди з залишковими хлорангідридними групами **ОлігоПер-ПМК(СІ)-ПЕГ**. Їх структура підтверджена функційним аналізом (табл. 5) та ІЧ спектроскопією.



Таблиця 5.

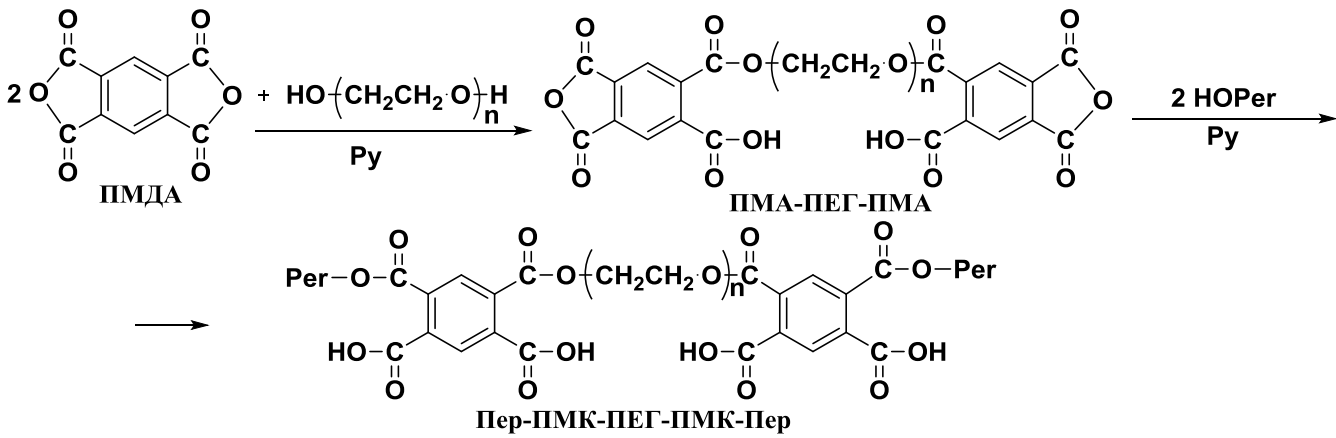
Характеристики олігопероксидів **ОлігоПер-ПМК(СІ)-ПЕГ**

Хлорований олігопероксид	n	ТХАПК:Пер, моль:моль	Вихід, %	M	O _{акт} , %	К.Ч., мг КОН /г	Cl _{акт} , %
					Знайдено обчислено		
ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400	9	1:1,5	71	3200	2,8	94,0	3,1
					3,3	76,3	2,4
ОлігоТБГП-ПМК(СІ)-ПЕГ400*	9	1:1	73	4000	1,9	171	5,4
					2,2	158	5,0
ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400	9	1:1,5	86	4200	2,7	84,1	2,6
					3,1	71,9	2,3
ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ600	13	1:1,5	82	4840	2,1	67,3	2,0
					2,4	57,2	1,8
ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ1500	35	1:1	85	6800	0,75	70,3	2,2
					0,87	61,0	1,9
ОлігоАП-ПМК(СІ)-ПЕГ400	9	1:1,5	87	-	4,4	61,1	2,1
					4,8	56,2	1,8

Таким чином, розроблені методи одержання нових амфіфільних олігопероксидів на основі піромелітової кислоти та полі етиленгліколів, що містять, крім пероксидних, карбоксильні або хлорангідридні групи.

СИНТЕЗ ОЛІГОМЕРНИХ ГЕТЕРОФУНКЦІЙНИХ ПЕРОКСИДІВ СТРУКТУРИ «GEMINI»

Стратегія синтезу «gemini» олігопероксидів на основі **ПМДА** передбачає наступні кроки: 1 – конденсація **ПМДА** з поліетиленгліколем у мольному співвідношенні 2:1 з утворенням напівпродукту (**ПМА-ПЕГ-ПМА**) з двома ангідридними групами; 2 – взаємодія цього напівпродукту з двома молями пероксиду, в результаті чого одержують «gemini» олігомери з пероксидними і карбоксильними функційними групами (рис. 8).



Per = $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП); $-\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ТБПМ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМ);

$-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ТБПМБ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМ); $n=2; 4; 6; 9; 13; 35; 115$.

Рис.8. Схема синтезу «gemini» олігопероксидів на основі ПМДА.

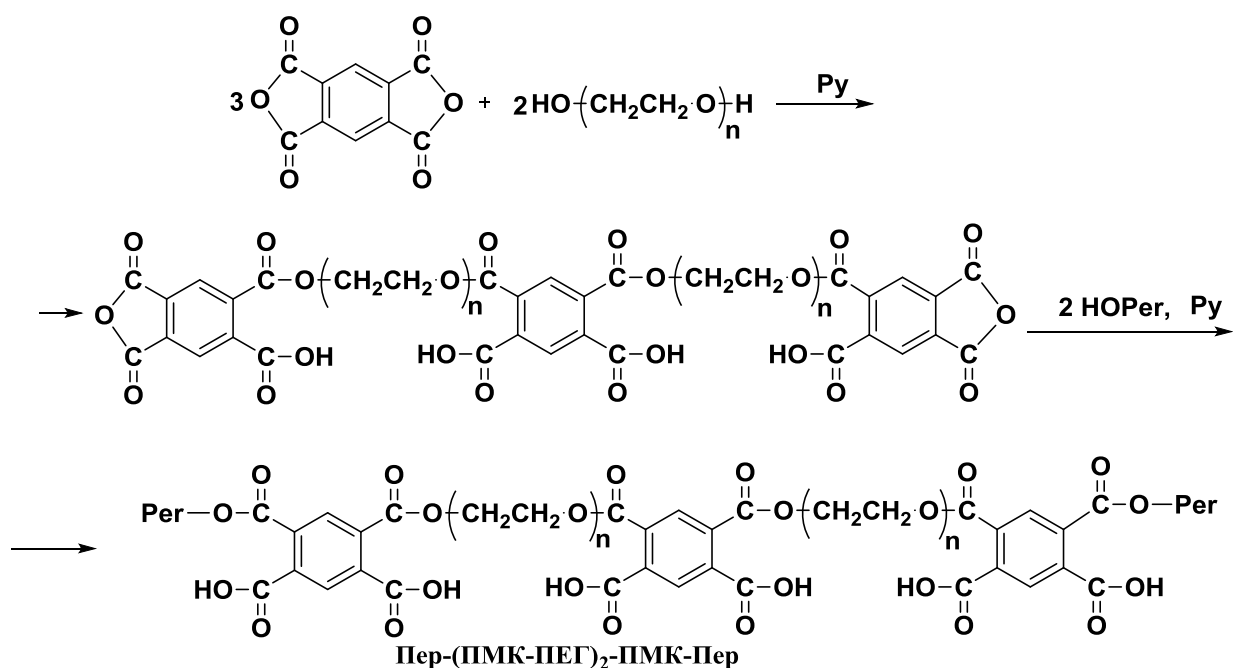
Таблиця 6

Характеристики «gemini» олігопероксидів Пер-ПМК-ПЕГ-ПМК-Пер

«Gemini» олігопероксид	n	Вихід, %	M _n	К.Ч., мг КОН/г	О _{акт.} , %
					знайдено/обчислено
ТБГП-ПМК-ПЕГ100-ПМК-ТБГП	2	78	600/716	303,7/313,4	3,9/4,5
ТБГП-ПМК-ПЕГ200-ПМК-ТБГП	4	78	600/816	269,9/275,0	3,6/3,9
ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП	9	75	840/1016	216,3/220,8	2,5/2,8
ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП	13	74	600/1216	193,7/184,4	2,2/2,6
ТБГП-ПМК-ПЕГ1500-ПМК-ТБГП	35	72	1800/2116	109,8/106,0	1,3/1,5
ТБПМ-ПМК-ПЕГ300-ПМК-ТБПМ	6	80	810/958	240/229	2,8/3,2
ТБПМ-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБПМ	9	81	916/1090	213/205	2,5/2,9
ТБПМ-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБПМ	13	78	1080/1266	183/177	2,2/2,5
ТБПМБ-ПМК-ПЕГ300-ПМК-ТБПМБ	6	78	915/1070	269/209,7	2,8/3,0
ТБПМБ-ПМК-ПЕГ1500-ПМК-ТБПМБ	35	69	1992/2346	120/95,6	1,3/1,4

Оскільки обидві стадії процесу проходять у присутності піридину, недоцільно виділяти ПМА-ПЕГ-ПМА з реакційної маси після першої стадії. Таким чином, метод одержання «gemini» олігопероксидів зводиться до послідовної взаємодії ПМДА з ПЕГ та ТБГП або гідроксипероксидом. Структура олігопероксидів підтверджена функційним аналізом (табл. 6), ІЧ та ПМР спектроскопією.

При взаємодії ПЕГ з ПМДА у співвідношенні 2:3, відповідно, утворюються продукти конденсації, що містять карбоксильні групи та термінальні ангідридні групи (рис. 9). В подальшому взаємодія цих ангідридних груп з пероксидом веде до утворення олігопероксидів типу «gemini» Пер-(ПМК-ПЕГ)₂-ПМК-Пер, що містять три фрагменти ПМК та по два фрагменти ПЕГ та пероксиду. Їх характеристики наведені в табл. 7.



Per = $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ТБГП-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБГП);

$-\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ТБПМ-ПМК-ПЕГ-ПМК-ТБПМ); $n=2; 3; 4; 6; 9; 13; 35; 115$.

Рис. 9. Схема синтезу «gemini» олігопероксидів Пер-(ПМК-ПЕГ)₂-ПМК-Пер.

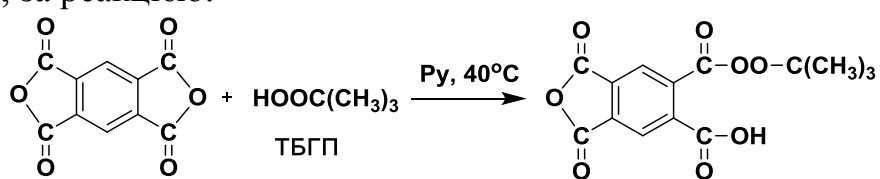
Таблиця 7

Характеристики «gemini» олігопероксидів Пер-(ПМК-ПЕГ)₂-ПМК-Пер

Олігопероксид	n	Мол. маса	К.Ч., мг КОН/г	O _{акт.} , %
		знайдено/обчислено		
ТБГП-(ПМК-ПЕГ150) ₂ -ПМК-ТБГП	3	1000/1134	317/296,8	2,5/2,8
ТБГП-(ПМК-ПЕГ400) ₂ -ПМК-ТБГП	9	1500/1662	232/202,5	1,8/1,9
ТБГП-(ПМК-ПЕГ600) ₂ -ПМК-ТБГП	13	1700/2014	181/167,1	1,5/1,6
ТБГП-(ПМК-ПЕГ1500) ₂ -ПМК-ТБГП	35	3500/3950	98/85,2	0,7/0,8
ТБГП-(ПМК-ПЕГ5000) ₂ -ПМК-ТБГП	115	9200/10990	46/30,6	0,3/0,3
ТБПМ-(ПМК-ПЕГ400) ₂ -ПМК-ТБПМ	9	1400/1722	200/195,5	1,6/1,8
ТБПМ-(ПМК-ПЕГ600) ₂ -ПМК-ТБПМ	13	1800/2074	170/162,3	1,4/1,5
ТБПМ-(ПМК-ПЕГ1500) ₂ -ПМК-ТБПМ	35	3400/4010	94/83,9	0,7/0,8
ТБПМ-(ПМК-ПЕГ5000) ₂ -ПМК-ТБПМ	115	9200/11050	39/30,5	0,2/0,3

Одержання ангїдриду монорет-бутилпероксипіромелїтату.

Привабливою виглядає перспектива одержання ангїдриду монорет-бутилпероксипіромелїтату, що містить пероксиестерну та ангїридну функційні групи, за реакцією:



Ангїрид монорет-бутилпероксипіромелїтату

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. Однак, його одержання ускладнюється тим, що в процесі синтезу він здатен реагувати ще з однією молекулою **ТБГП**, утворюючи дипероксиестери **D₁** та **D₂** (рис. 10).

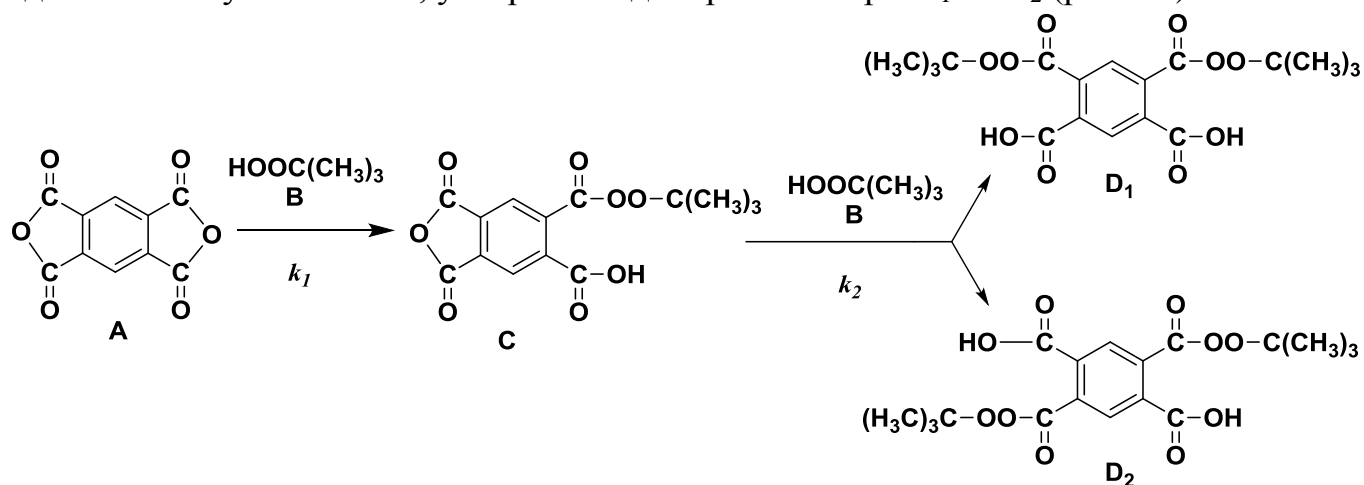


Рис.10. Схема взаємодії ПМДА з ТБГП.

Встановлено, що процес взаємодії ПМДА з ТБГП відбувається за складнішим механізмом, ніж типова реакція ацилювання спиртів циклічними ангідридами і найкраще описується кінетичним рівнянням 3-го порядку:

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

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 у реакційній масі. Причому, слід відмітити, що ця залежність зберігається до середніх ступенів конверсії.

Математичної моделі процесу взаємодії ПМДА з ТБГП. Для побудови математичної моделі процесу взаємодії ПМДА з ТБГП необхідно контролювати зміну в часі концентрацій компонентів **A**, **C**, **D₁** і **D₂** (рис. 10). Це зручно робити за допомогою методу ПМР спектроскопії. Всі вищенаведені компоненти реакційної маси (**A**, **C**, **D₁** і **D₂**) утворюють в ПМР спектрах сигнали ароматичних протонів в області слабого поля. Ці сигнали не накладаються один на одного і можуть слугувати для кількісного визначення кожного продукту в реакційній масі.

Ароматичні протони в ПМДА дають синглетний сигнал зі зсувом 8,72 м.ч. Протони в ангідриді моно*трет*-бутилпероксипіромелітату (**C**) формують синглети при 8,36 та 8,38 м.ч. Дзеркально-симетричний дитрет-бутилпероксипіромелітат (**D₁**) ідентифікується за окремими сигналами ароматичних протонів зі зсувами 7,87 та 8,13 м.ч., а центрально-симетричний дитрет-бутилпероксипіромелітат (**D₂**) утворює один синглетний сигнал зі зсувом 8,04 м.ч. (рис. 11). Одержані результати дають можливість створити математичну модель процесу. Розв'язок кінетичного рівняння, що описує в неявному вигляді кінетичну криву на початкових стадіях реакції відносно k_1 , має вигляд:

$$k_1 = -\frac{1}{\tau} \cdot \frac{V-1}{V+1} \cdot \left(\frac{1}{([A]_0 + (V-1) \cdot x)^{\left(\frac{1}{V+1}\right)} \cdot [A]_0^{\left(1-\frac{1}{V}\right)} - \frac{1}{[A]_0^2} \right) \quad (1)$$

де: τ – час; k_1 – константа швидкості утворення ангідриду моно*трет*-бутилпероксипіромелітату (С); V – співвідношення констант другої та першої стадій $V = k_2 / k_1$ (рис. 10); x – біжуча концентрація пероксиестерних груп, моль/л.

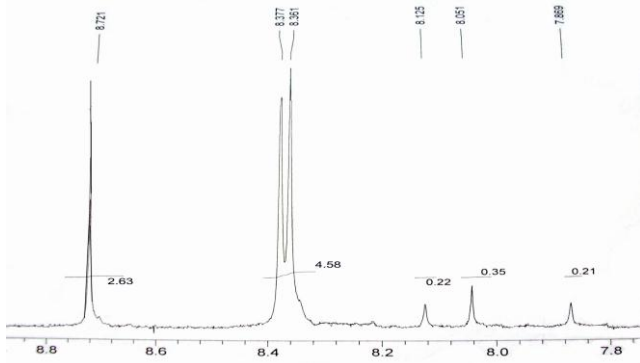


Рис. 11. Фрагмент ПМР спектру реакційної суміші при ацилюванні **ТБГП** піромелітовим діангідридом у дейтерованому диметилсульфоксиді за температури 30 °С через 30 хв після початку реакції. $C_0(\text{ПМДА})=0,35$ моль/л, $C_0(\text{ТБГП})=0,75$ моль/л.

Рівняння (1) дозволяє визначити на основі експериментальних даних (рис. 12) значення констант k_1 і k_2 через оптимізацію нелінійним методом найменших квадратів. Оптимізовані значення констант для трьох температур наведені в табл. 8. Даний алгоритм був реалізований у межах програмного пакету Origin.

Таблиця 8

Кінетичні параметри процесу взаємодії **ПМДА** з **ТБГП**

t, °С	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		

Також в табл. 8 наведені значення ефективної енергії активації для першої $E_{\text{акт.1}}$ та другої $E_{\text{акт.2}}$ стадій процесу (рис.10), визначені з рівняння Арреніуса. Видно, що друга стадія вимагає більшої енергії активації ніж перша, а значить для максимального виходу ангідриду моно*трет*-бутилпероксипіромелітату 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 будувалися за даними ПМР спектроскопії (рис. 12).

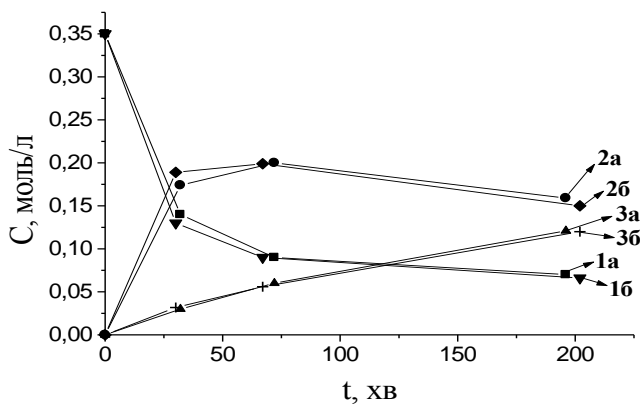


Рис. 12. Кінетичні криві процесу взаємодії **ПМДА** з **ТБГП** за моделлю (а) та за даними ПМР спектроскопії (б) за температури 30 °С при $C_0(\text{ПМДА})=0,35$ моль/л та $C_0(\text{ТБГП})=0,75$ моль/л: 1 – витрата **ПМДА**; 2 – нагромадження ангідриду моно*трет*-бутилпероксипіромелітату (С); 3 – нагромадження диметил-бутилпероксипіромелітатів ($D_1 + D_2$).

Задовільне співпадіння побудованих за константами 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.

З рис. 12 видно, що на початковій стадії реакції спостерігається швидке накопичення **C**, який потім поступово витрачається на утворення дипероксиестерів **D₁** і **D₂**. Максимальна концентрація продукту **C** може досягати 60% від вихідної концентрації ПМДА. Як видно, продукту **D₁**, утворюється в 1,3-1,8 разів більше, ніж **D₂**. Це можна пояснити нерівномірністю розподілу електронної густини на двох карбонільних вуглецах в ангідридному циклі **C**, викликаною різними електронними ефектами, які спричиняють пероксиестерна та карбоксильна групи. Одержані розрахунки дозволяють провести оцінку оптимальних умов одержання ангідриду моно*трет*-бутилпероксипіромелітату. На основі математичної моделі розраховані оптимальні умови для одержання **C**: температура 30 °С, еквімолярне співвідношення ТБГП і ПМДА та час реакції 200 хв. За цих умов вихід **C** становить 60 %.

Таким чином, розроблені методи одержання нових поверхнево-активних олігопероксидів типу «gemini» з термінальними пероксидними групами різної природи і карбоксильними групами на основі ПМДА, ПЕГів та здатних до ацилювання пероксидів. 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 олігопероксиди з функційними пероксидними групами (табл. 3), що робить їх привабливими для використання у різноманітних гетерогенних системах на водній основі.

ВЛАСТИВОСТІ АМФІФІЛЬНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ

Колоїдно-хімічні властивості ДЕПК та «gemini» олігомерів із фрагментами спиртів або холестеролу. Синтезовані ДЕПК є амфіфільними речовинами і розчиняються як у полярних розчинниках, зокрема, у водному середовищі, так і у малополярних органічних розчинниках – бензені, діоксані, тетрагідрофурані, хлороформі, тетрахлорометані.

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.

Критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) визначали з ізотерм поверхневого натягу на межі поділу водний розчин ДЕПК-повітря (рис. 13), а також та методом флуоресцентної спектроскопії з використанням двох зондів: пірену та 1,6-дифенілгексатриєну (ДФГ) (рис. 14).

Визначено, що величини ККМ, одержані з ізотерм поверхневого натягу ДЕПК, корелюють з величиною ГЛБ та довжиною ліпофільного і гідрофільного фрагментів олігомерної молекули ДЕПК. За емпіричним рівнянням Шишковського, були розраховані гранична адсорбція ДЕПК (Γ_{∞}) і площа, яку займає одна молекула у поверхневому шарі при його насиченні (S_0) (табл. 9). Видно, що при збільшенні довжини ліпофільного алкільного замісника (при однаковій довжині гідрофільного ланцюга) значення ККМ та Γ_{∞} , мають тенденцію до зменшення, а S_0 – до зростання. Зменшення довжини гідрофільного замісника у молекулі ДЕПК (з МПЕГ750 до МПЕГ350) при однаковій довжині ліпофільного алкільного залишку приводить до незначного зниження ККМ і незначного зростання Γ_{∞} (табл. 9, зразки 4, 6, 9 та 7, 10),

що свідчить про суттєвий вплив на ці параметри довжини лише ліпофільного замісника.

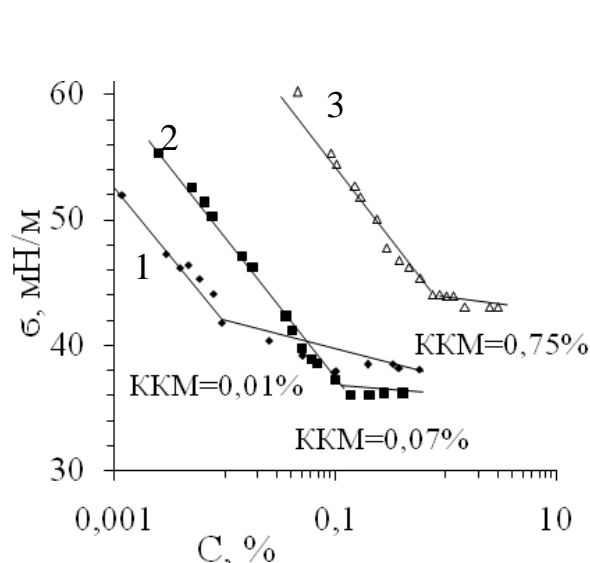


Рис. 13. Ізотерми поверхневого натягу ДЕПК у воді: 1 – **Цет-ПМК-МПЕГ550** (рН 3,5); 2 – **Окт-ПМК-МПЕГ550** (рН 2,8); 3 – **Бут-ПМК-МПЕГ550** (рН 2,2). Значення рН наведені для 1% розчинів.

Розраховані за Девісом значення ГЛБ всіх ДЕПК (крім тих, що містять **Цет**) (табл. 9) знаходяться у межах, які відповідають **ПАР**, що «утворюють стійкі емульсії типу олія/вода». Це дає підставу сподіватися, що вони добре солюбілізуватимуть ліпофільні речовини при всіх наведених значеннях рН. Лише ДЕПК з цетиловими фрагментами у кислому середовищі поведуть себе як «хороші змочувачі».

Таблиця 9

Вплив довжин ліпофільного та гідрофільного фрагментів на ККМ, Γ_{∞} , S_0 та ГЛБ* синтезованих ДЕПК

№ зр.	Ліпофільний фрагмент ДЕПК	Гідрофільний фрагмент ДЕПК	рН	ККМ, % мас.			$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$ моль/м ²	S_0 , нм ²	ГЛБ за Девісом
				Вимірювання поверхневого натягу	Флуоресцентний метод				
					Пірен	ДФГ			
1	-C ₄ H ₉	МПЕГ550	2,2	0,75			2,43	0,68	14,7*
2	-C ₈ H ₁₇	МПЕГ550	2,8	0,07	0,03	0,07	2,18	0,76	13,1
3	-C ₁₆ H ₃₃	МПЕГ550	3,5	0,01	0,007	0,003	2,08	0,80	7,4*
4	-C ₈ H ₁₇	МПЕГ350	6,5	0,95			3,11	0,53	11,4
5	-C ₄ H ₉	МПЕГ550	6,5	8,2			2,24	0,74	14,9
6	-C ₈ H ₁₇	МПЕГ550	6,5	1,05			2,56	0,65	13,0
7	-C ₁₆ H ₃₃	МПЕГ550	6,5	0,21			1,43	1,16	9,2
8	-Хол	МПЕГ550	6,5	0,2	0,001	0,002	2,01	0,83	10,6
9	-C ₈ H ₁₇	МПЕГ750	6,5	1,22			2,50	0,67	14,4
10	-C ₁₆ H ₃₃	МПЕГ750	6,5	0,25			1,32	1,26	10,6

*ГЛБ розраховано для неіонізованих карбоксильних груп.

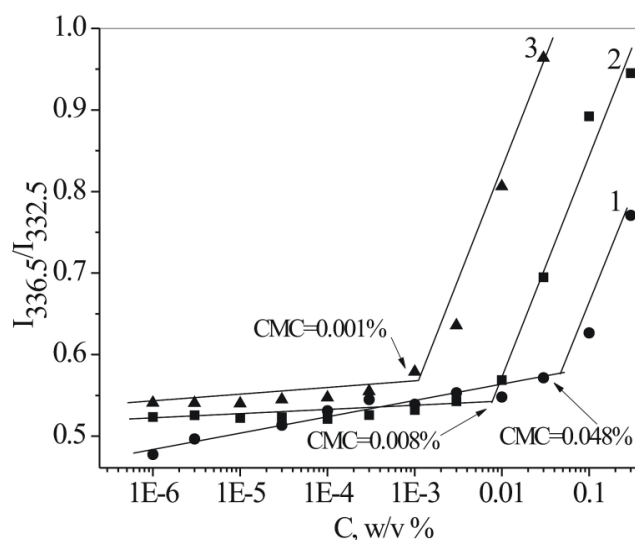


Рис. 14. Залежність відношення інтенсивностей $I_{336.5} / I_{332.5}$ в спектрах збудження пірену в розчинах ДЕПА від їх концентрації: 1 – **Окт-ПМК-МПЕГ550**; 2 – **Цет-ПМК-МПЕГ550**; 3 – **Хол-ПМК-МПЕГ550**.

Присутність двох С(О)ОН груп у молекулі ДЕПК зумовлює суттєву залежність ККМ, Γ_{∞} та S_0 від рН колоїдних розчинів. Так, ККМ **Окт-ПМК-МПЕГ550** суттєво збільшується при зростанні рН (табл. 10), 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.

Синтезовані олігомери структури «gemini» також проявляють поверхневу активність. Ізотерми поверхневого натягу мають характерний для ПАР вигляд з чітко визначеною ККМ, що дорівнює близько 0,01%. Крім того, ККМ також визначали методом флуоресцентної спектроскопії (табл. 11).

З табл. 9 та табл. 11 видно, що значення ККМ, одержані методом флуоресцентної мітки, дещо нижчі, ніж визначені за методом вимірювання поверхневого натягу.

Очевидно, що ці значення ККМ характеризують різні процеси агрегатоутворення у колоїдних системах вода-олігомер: початок сольобілізації флуоресцентного зонду (ККМ) відповідає концентрації олігомеру при якій починається утворення «унімерних міцел», що формують у водному середовищі ліпофільну псевдофазу, здатну сольобілізувати 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. Цю концентрацію можна трактувати як критичну концентрацію агрегатоутворення (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, які одержані з використанням різних флуоресцентних зондів відрізняються між собою.

Визначення геометричних розмірів міцел та їх агрегатів. Геометричні розміри міцел та міцелярних агрегатів у водних колоїдних розчинах ДЕПК досліджували методом динамічного світлорозсіювання (ДСР) за температури 25 °С та рН 6,5±0,3. При концентраціях нижчих за ККМ (визначених за допомогою

Таблиця 10
Вплив рН середовища на колоїдні властивості **Окт-ПМК-МПЕГ550**

№ з\п	рН	ККМ, ммоль/л	ККМ, % мас.	$\Gamma_{\infty} * 10^6$, моль/м ²	S_0 , нм ²
	2,8	0,78	0,07	2,18	0,76
1	3,5	1,00	0,09	1,55	1,07
2	5,9	5,57	0,50	1,35	1,23
3	6,5	11,69	1,05	2,2	0,75
4	9,5	12,28	1,10	3,26	0,51
5	11,5	16,7	1,50	4,68	0,35

Таблиця 11
Колоїдно-хімічні властивості «gemini» олігомерів

«Gemini» олігомер	ГЛБ	ККМ, %		
		Поверхн. натяг	Сольоб. пірену	Сольоб. 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	-

флуоресцентного зонду) у всіх випадках спостерігається присутність дисперсної фази з розміром частинок 2-10 нм.

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.

Вимірювання ζ -потенціалу частинок. Вимірювання ζ -потенціалу проводили поєднанням електрофорезу та лазерної Допплер велосиметрії за 25 °С та рН 6,5±0,2. З табл. 12 видно, що міцели і міцелярні агрегати, утворені **ДЕПК**, мають негативний ζ -потенціал у межах (-10) ÷ (-60) мВ, який зумовлений присутністю іонізованих С(О)ОН груп на їх поверхні.

Таблиця 12

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, які сформовані «gemini» олігомерами. З табл. 12 також видно, що 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.

Дослідження солюбілізації ліпофільних речовин. Було досліджено солюбілізацію у водних колоїдних розчинах **ДЕПК** ряду ліпофільних речовин, таких, як барвник «нільський червоний» (**НЧ**), апельсинова та лавандова олії, рибачий жир, бензен, гексан.

Солюбілізація **НЧ** у колоїдних розчинах **Цет-ПМК-МПЕГ550** суттєво більша, ніж у колоїдних розчинах **Окт-ПМК-МПЕГ550**. Очевидно, більша довжина ліпофільного фрагменту зумовлює утворення більшої частки ліпофільних псевдофаз, в яких відбувається солюбілізація **НЧ**. Присутність у молекулі **ДЕПК** ліпофільного фрагменту **Хол** у декілька разів збільшує солюбілізаційну ємність міцел у порівнянні з **Цет-ПМК-МПЕГ550** та **Окт-ПМК-МПЕГ550**.

Причому, для **Цет-ПМК-МПЕГ550** та **Окт-ПМК-МПЕГ550** відслідковується чітка кореляція між ефективністю солюбілізації та розмірами міцелярних структур. Чим більший розмір міцел, тим солюбілізація **НЧ** ефективніша.

Натомість, солюбілізація гексану і бензену у розчинах **ДЕПК** (рН 6,5) при їх концентраціях менших за ККМ (рис. 6.12) не відбувається. Очевидно, що при цих концентраціях міцели, що здатні солюбілізувати гексан або бензен, ще не сформувалися. При наближенні концентрації до ККМ солюбілізація стрімко зростає, що пояснюється формуванням міцел або міцелярних агрегатів певної солюбілізаційної ємності. З ростом концентрації **ДЕПК** кількість міцел збільшується, але співвідношення кількості солюбілізата і солюбілізатора залишається практично постійним.

Таблиця 13

Вплив довжини ліпофільного фрагменту **ДЕПК** на ефективність солюбілізації вуглеводнів ($S_{m_{max.}}$, $\Gamma_{вугл.}/\Gamma_{ДЕПК}$)

ДЕПК	рН	$S_{m_{max.}}$, Г/Г	$S_{m_{max.}}$, Г/Г
		гексан	бензен
Бут-ПМК-МПЕГ550	6,5	0,037	0,041
Окт-ПМК-МПЕГ550	6,5	0,288	0,292
Цет-ПМК-МПЕГ550	6,5	1,016	0,450
Хол-ПМК-МПЕГ550	6,5	0,53	0,55

Встановлено, що природа і довжина ліпофільного фрагменту в молекулі **ДЕПК** визначає здатність його міцел солюбілізувати ліпофільні речовини. З табл. 13 видно, що збільшення довжини алкільного ланцюга в ряді **Бут** < **Окт** < **Цет** супроводжується збільшенням солюбілізаційної ємності по відношенню до гексану та бензену, визначеній за однакових рН 6,5.

Дослідження солюбілізації олій показало, що ефективність солюбілізації лавандової олії на два порядки більша, ніж апельсинової та на три порядки – ніж риб'ячого жиру, що зумовлено природою і складом солюбілізатів (табл. 14).

Таблиця 14

Ефективність солюбілізації лавандової, апельсинової олій та риб'ячого жиру у колоїдних розчинах **Цет-ПМК-МПЕГ550** і **Окт-ПМК-МПЕГ550** за рН 8,2- 8,4

ДЕПК	Лавандова олія, $\Gamma_{олії}/\Gamma_{ДЕПК}$,	Апельсинова олія, $\Gamma_{олії}/\Gamma_{ДЕПК}$,	Риб'ячий жир, $\Gamma_{жиру}/\Gamma_{ДЕПК}$,
Цет-ПМК-МПЕГ550	2,386	0,016	0,008
Окт-ПМК-МПЕГ550	1,430	0,021	0,011

До складу лавандової олії входять переважно кисневмісні речовини – естери, спирти, терпеноксиди, кетони, які можуть частково іммобілізуватись у периферійній області міцели, яка сформована фрагментами **МПЕГ550**. Ліпофільні ж компоненти – монотерпени, камфора тощо солюбілізуються ліпофільним ядром міцели.

Основні компоненти апельсинової олії (> 90%) – ліпофільні речовини, зокрема, лімонен, цитраль, деканаль, естери аліфатичних і терпенових спиртів, сесквітерпенові альдегіди тощо. Очевидно, що вони солюбілізуються тільки ліпофільними ядрами міцел. Ри�'ячий жир, що складається з ліпофільних тригліцеридів вищих жирних кислот, за своєю природою несумісний з оксигеновими ланцюгами, тому також солюбілізується, переважно, у ліпофільних ядрах міцел і міцелярних агрегатів. Це пояснює набагато більшу ефективність солюбілізації лавандової олії.

Дослідження солюбілізації куркуміну. Було вибрано чотири ДЕК з різною поверхневою активністю для дослідження солюбілізації протиракового препарату – куркуміну, який також погано розчинний у воді. Встановлено, що всі вибрані ДЕК здатні солюбілізувати куркумін в їх міцелярних агрегатах (рис. 15). Кількість солюбілізованого куркуміну залежить від природи ДЕК і показує загальну тенденцію до збільшення при зростанні довжини ліпофільного фрагменту в його молекулі, а найефективнішим є **Хол-ПМК-МПЕГ550**.

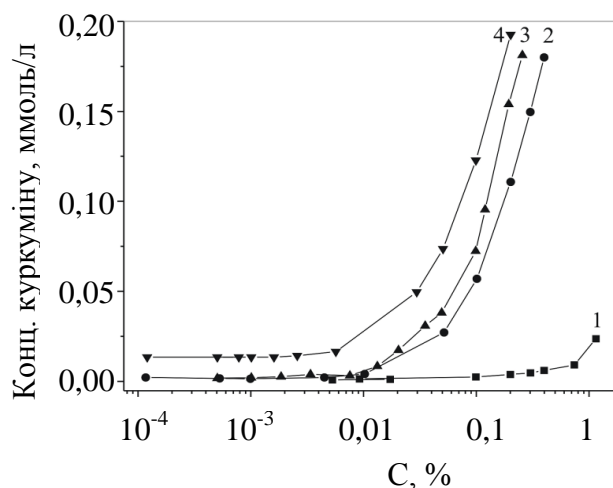


Рис. 15. Залежність кількості солюбілізованого куркуміну від концентрації ДЕК у водному розчині: 1) **Окт-ПМК-МПЕГ750**; 2) **Цет-ПМК-МПЕГ750**; 3) **Цет-ПМК-МПЕГ550**; 4) **Хол-ПМК-МПЕГ550**.

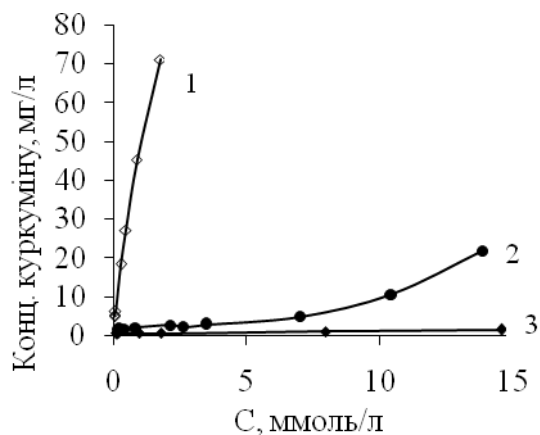


Рис. 16. Залежність кількості солюбілізованого куркуміну від концентрації ДЕК у водних колоїдних розчинах за рН 6,9: 1) **Хол-ПМК-МПЕГ550**; 2) **ДСН**; 3) **МПЕГ550**.

З рис. 15 видно, що концентрація солюбілізованого куркуміну суттєво зростає при концентраціях ДЕК більших за ККМ.

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. 16, крива 2). Разом з тим, розчини **МПЕГ500**, який не містить ліпофільного фрагменту, не розчиняють і не солюбілізують куркумін, що підтверджує його локалізацію в ядрах міцел та міцелярних агрегатів, утворених ДЕК (рис. 16, крива 3).

Відомо, що куркумін є стабільним у кислих середовищах і нестабільним у нейтральних і лужних, де він зазнає гідролізу. Так, у натрієво-фосфатному буфері з рН 7,2, більше ніж 90% куркуміну розкладається протягом 30 хв.

Методом UV-Vis спектроскопії встановлено, що у 0,2 % міцелярному розчині **Цет-ПМК-МПЕГ550** зниження інтенсивності поглинання солюбілізованого куркуміну впродовж 560 годин (23 доби) є зовсім незначним (рис. 17). Це свідчить, що ДЕК не тільки солюбілізують куркумін у ядрах міцел і в такий спосіб ізолюють його від водного середовища, але впродовж тривалого часу запобігають розкладанню цього лікарського засобу.

Як середовище, що добре імітує цитоплазматичні мембрани клітин, найчастіше використовують 1-октанол. З огляду на це, поверхню розділу фаз вода/октанол використовують як модель поверхні клітинної мембрани для дослідження процесів транспортування гідрофобних препаратів у клітини за допомогою амфифільного носія.

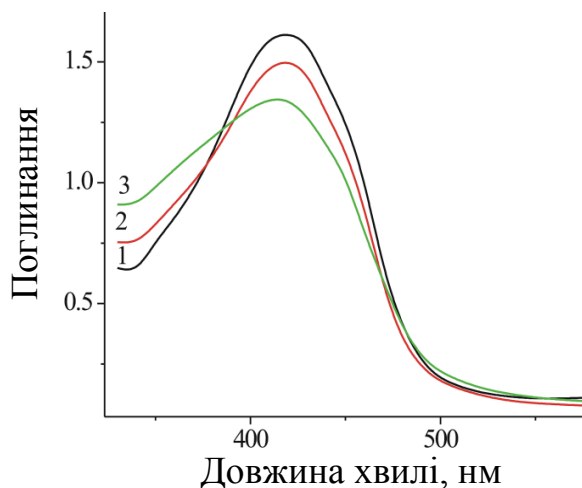


Рис. 17. УФ спектр 0,2%-го водного розчину **Цет-ПМК-МПЕГ550**, що містить куркумін (рН 6.5, температура 20°C): 1) через 2 доби; 2) через 14 діб; 3) через 23 доби.

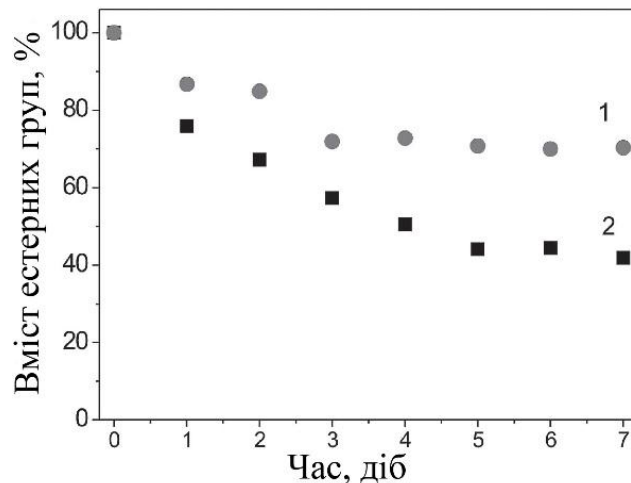


Рис. 18. Кінетика гідролітичного розкладу **Хол-ПМК-МПЕГ550** (1) та **Хол-ПМК-ПЕГ550-ПМК-Хол** (2) у фосфатному буфері (рН 7,01).

Дослідження переходу в 1-октанол куркуміну, солюбілізованого в колоїдних водних розчинах показало, 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.

Гідроліз олігомерів. Важливою властивістю **ДЕПК** та «gemini» олігомерів є здатність до гідролітичного розщеплення, що зумовлює їх біодеградабельність і є важливим фактором для використання у біомедичних дослідженнях *in vivo*. 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.

З рис. 18 видно, що «gemini» олігомер демонструє вищу швидкість гідролізу ніж **ДЕПК**. Конверсія естерних груп протягом 7 діб у молекулах **Хол-ПМК-МПЕГ550** становить $37 \pm 4\%$, а у молекулах «gemini» олігомеру **Хол-ПМК-ПЕГ550-ПМК-Хол** – $62 \pm 3\%$.

Таким чином, сформовані теоретичні основи, розроблені методики та вперше синтезовано новий клас амфифільних біодеградабельних діестерів та «gemini» олігомерів на основі піромелітової кислоти, в яких роль гідрофільних фрагментів виконують залишки поліетиленгліколів або монOMETИЛЬОВАНИХ поліетиленгліколів, а ліпофільних – залишки первинних спиртів або холестеролу. Одержані **ДЕПК** і «gemini» олігомери у водному середовищі формують міцели та міцелярні агрегати, які за своїми фізико-хімічними характеристиками (розмірами, хімічною структурою, "ємністю" по відношенню до інкапсульованих препаратів) відповідають вимогам,

що пред'являються до систем доставки лікарських засобів і можуть розглядатись як перспективні матеріали для конструювання таких систем.

Колоїдно-хімічні властивості олігопероксидів з пероксидними групами.

Синтезовані функційні поверхнево-активні олігопероксиди представляють інтерес як стабілізатори в процесах одержання реакційноздатних полімерних дисперсій, частинки яких містять поверхневі пероксидні групи, що дозволяє використовувати їх для одержання більш складних дисперсних систем, зокрема, латексів типу ядро-оболонка.

Для оцінки емульгуючої здатності олігопероксидів, використовували нефелометричний метод, яким досліджували емульсії, утворені в присутності олігопероксидів **Оліго-ТБГП-ПМК-ПЕГ5000**, а також «gemini» олігопероксидів **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП** та **ТБПМ-ПМК-ПЕГ5000-ПМК-ТБПМ**. Для порівняння використовували промисловий емульгатор **E30**.

Встановлено, що всі олігопероксиди є ефективними емульгаторами полістиренових емульсій і за своєю емульгуючою здатністю значно перевищують промисловий емульгатор **E30**, у присутності якого поріг швидкої коагуляції досягається при концентрації електроліту (**NaCl**) 5%. Емульсії, утворені в присутності «gemini» олігопероксидів не коагулюють, навіть при насиченні електролітом.

Наявність пероксидних груп в олігопероксидах дозволяє використовувати їх як стабілізатори емульсій з одночасним ініціюванням процесу радикальної полімеризації.

Ініціюючу здатність олігопероксидів оцінювали в процесі суспензійної полімеризації стирену. Кінетику полімеризації досліджували ділатометричним методом. Результати наведені на рис. 19.

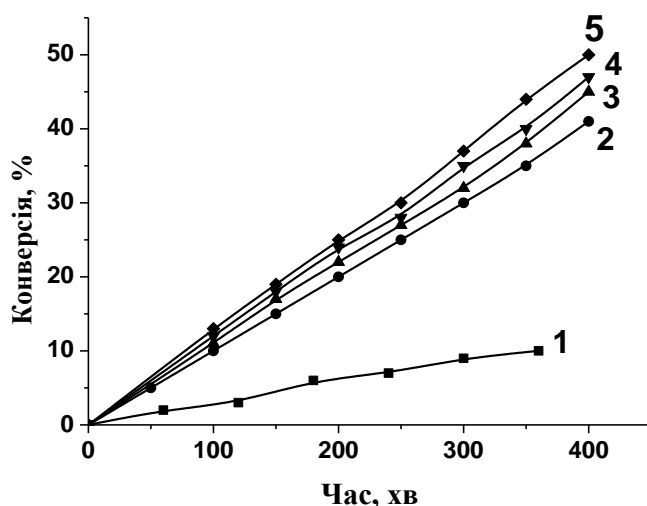


Рис. 19. Кінетика суспензійної полімеризації стирену в присутності **Оліго-ТБГП-ПМК-ПЕГ200, 300, 400, 600**. Температура 80 °С, співвідношення фаз стирен:вода 1:6, вміст олігопероксидів та пероксиду лаурилу еквівалентний 0,04% мас. активного кисню в розрахунку на мономер: 1 – пероксид лаурилу; 2 – **Оліго-ТБГП-ПМК-ПЕГ200**; 3 – **Оліго-ТБГП-ПМК-ПЕГ300**; 4 – **Оліго-ТБГП-ПМК-ПЕГ400**; 5 – **Оліго-ТБГП-ПМК-ПЕГ600**.

Для порівняння ініціюючої здатності синтезованих олігопероксидів був використаний пероксид лаурилу, при його концентрації 0,3 % мас. у розрахунку на стирен, що відповідає концентрації активного кисню (0,04% мас.). Така ж концентрація активного кисню створювалась олігопероксидами.

Як каталізатор використовували: [18]-краун-6, $ZnCl_2$, 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.

Отримані результати дали змогу запропонувати наступні умови одержання ЕКПО: температура реакції 50 °С; тривалість процесу 4 год; каталізатор БТЕАХ у кількості 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.

Отриманий новий поліфункційний олігомер ЕКПО може використовуватись як активний компонент епокси-олігоестеракрилатних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 та олігомеру ТГМ-3.

Самоорганізовані субмікронні частинки на основі «getini» олігопероксиду та хітозану.

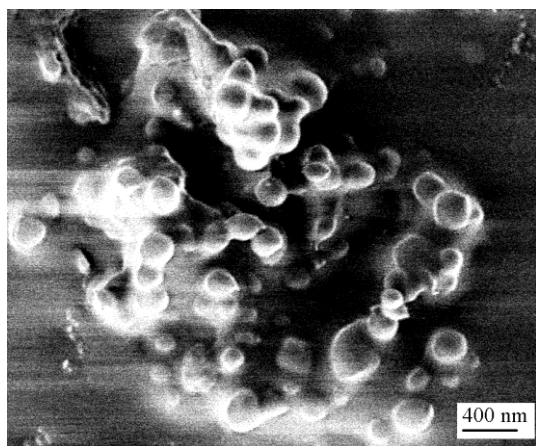


Рис. 21. СЕМ зображення частинок дисперсії Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП) у воді, одержаної при $COOH : NH_2 = 0,9$ і доведеної до рН 5,0.

Через міжмолекулярну взаємодію хітозану (Хіт) та олігопероксиду ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП одержані рН-чутливі пероксидовані самоорганізовані субмікронні сферичні частинки. Їх формування відбувається в результаті іонної взаємодії протонованих аміногруп Хіт та іонізованих карбоксильних груп ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП з утворенням обмежено розчинних інтерполімерних структур. Одержані частинки проявляють рН-чутливі властивості. Вони здатні змінювати розміри або розчинятися відповідно до зміни рН середовища. Їх формування можливе лише в інтервалі рН від 3 до 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). Частинки мають сферичну форму і при рН 5,0 їх середній діаметр становить близько 300 нм (рис. 21). 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 одержаних дисперсій.

Особливістю частинок Хіт-(ТБГП-ПМК-ПЕГ600-ПМК-ТБГП) є наявність в їх структурі реакційноздатних функційних пероксидних груп, які під час термолізу забезпечують генерацію вільних радикалів. Так після прогрівання за 60 °С протягом 3 год частинки втрачають здатність розчинятися, що підтверджує наявність в них ковалентнозшитого тривимірної сітки. На відміну від іоннозшитих частинок, які в

кислому середовищі розчиняються, ковалентнозшиті частинки лише набрякають і збільшують свої розміри.

Як іоннозшиті, так і ковалентнозшиті частинки можуть бути використані як прекурсори для створення полімерних транспортних систем доставки лікарських препаратів.

МОДИФІКАЦІЯ ОЛІГОПЕРОКСИДАМИ ПОВЕРХНІ ПОЛІМЕРІВ

Модифікація крохмалю. Олігопероксида з функційними хлорангідридними групами були використані для модифікації поверхні зерен крохмалю з метою її пероксидації. В процесі модифікації пероксидні групи зберігаються і надалі можуть слугувати центрами радикалоутворення для формування прищеплених ланцюгів полімерів.

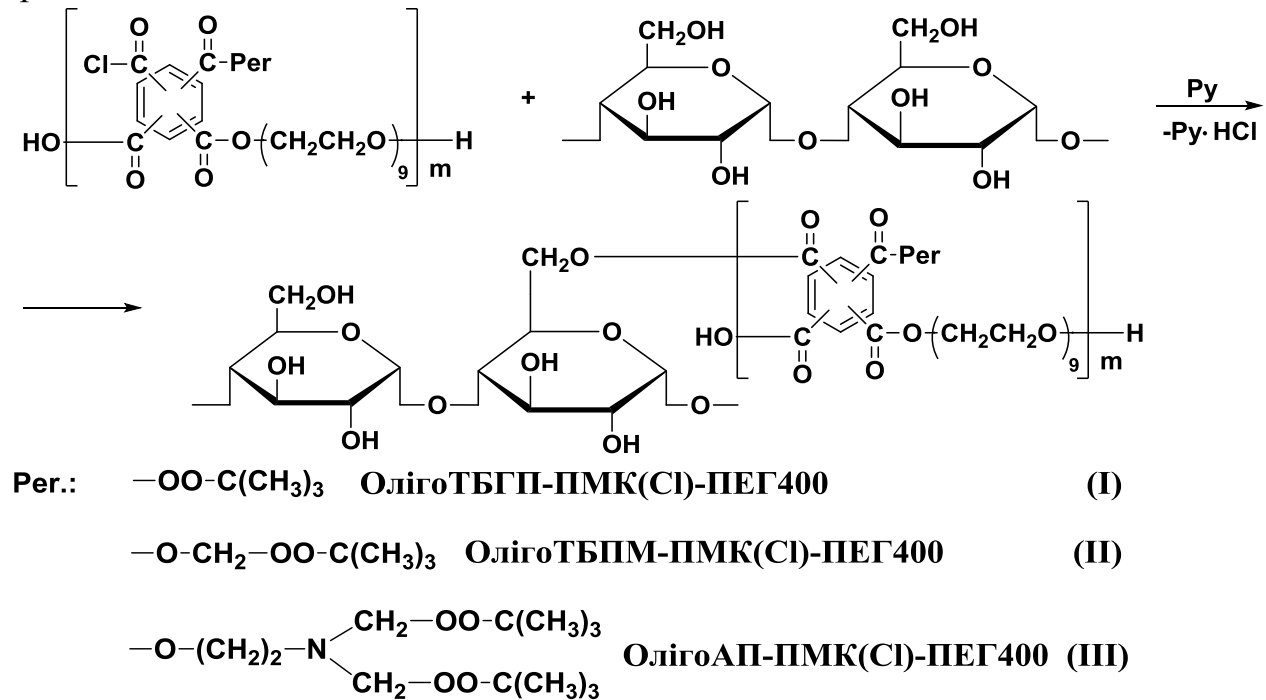


Рис. 22. Схема взаємодії крохмалю з олігопероксидами.

Прищеплення полістирену до поверхні модифікованого крохмалю здійснювали методом графт-полімеризації «від поверхні». Ініціювання процесу відбувалось макрорадикалами, утвореними при розпаді пероксидних груп олігопероксидів, які зв'язані з поверхнею крохмалевих зерен. Температура процесу від 80 до 110 °С в залежності від природи пероксидних груп.

Таблиця 15

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, год	Маса прищепленого полістирену, г	Маса полімеру в розчині, г	Ступінь конверсії стирену, %
(I)	3	1,5	100	6	0,12	1,04	77
(II)	3	1,5	110	6	0,17	0,97	76
(III)	3	1,5	80	6	0,86	0,11	65

Із отриманих результатів видно, що при протіканні процесу графт-кополімеризації співвідношення між кількостями утвореного графт-кополімеру і

неприщепленого полімеру в розчині, а також ступінь конверсії мономеру, залежать від природи модифікатора (табл. 15). Найбільша кількість полістирену прищеплюється при використанні олігопероксиду III з амінопероксидними фрагментами, що, на нашу думку, пов'язано з більш ефективним ініціюванням полімеризації «від поверхні» макрорадикалами, утвореними при його розпаді.

Модифікація целюлозних волокон. Целюлозні матеріали з іммобілізованими на поверхні пероксидними олігомерами були використані як реакційноздатні наповнювачі для одержання композитів з підвищеними характеристиками. Іммобілізований на поверхні целюлозного волокна пероксидний олігомер за підвищеної температури в процесі переробки композиту (наприклад, екструзії або формування з розплаву) утворює вільні радикали, які забезпечують прищеплення макромолекул полімерної матриці до поверхні целюлози через реакцію передачі ланцюга. В такий спосіб формується компатибілізуючий шар, який прищеплений до поверхні целюлозного волокна та споріднений за своєю природою з полімерною матрицею.

Таблиця 16

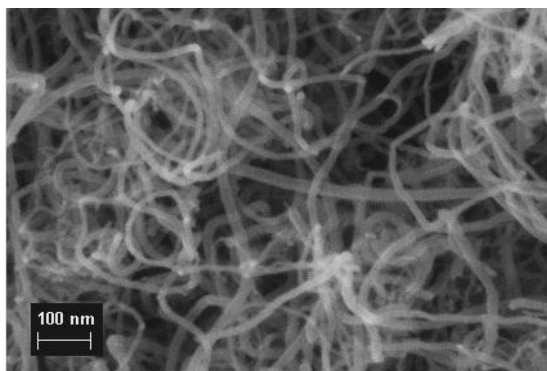
Властивості целюлозо-поліпропіленових композитів

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

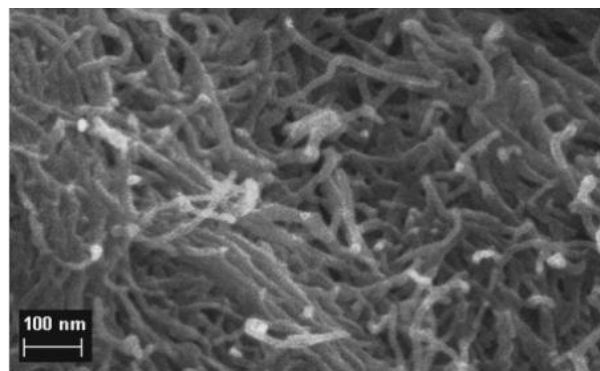
Для модифікації волокон регенованої целлози були використані олігопероксиди з пероксиестерними (ОлігоТБГП-ПМК-ПЕГ300) та первинно-третинними діалкілпероксидними (ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ300) групами. Полярні поліоксиетиленові фрагменти та карбоксильні групи олігопероксидів сприяють зв'язуванню з поверхнею волокна 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.

З табл. 16 видно, що композити на основі поліпропілену (ПП) з середнім ступенем наповнення (20%) модифікованими целюлозними волокнами краще переробляються та показують покращення механічних властивостей у порівнянні з композитами, що містять немодифіковані волокна.

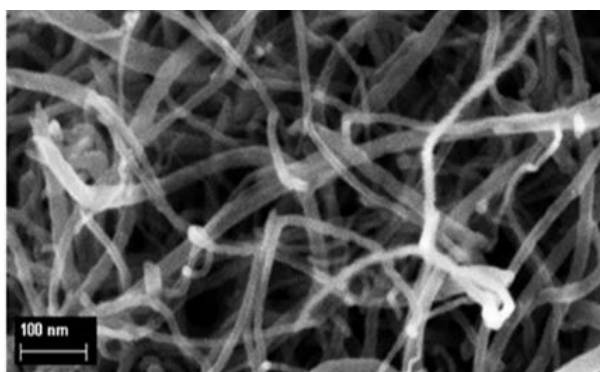
Модифікація поверхні карбонових нанотрубок (КНТ). Аналогічний принцип був застосований і для модифікації поверхні КНТ. В роботі використано два види КНТ, а саме «Baytubes» та «Nanosyl», що містять поверхневі аміногрупи. Їх поверхню модифікували «gemini» олігопероксидом ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП, що містить карбоксильні функційні групи.



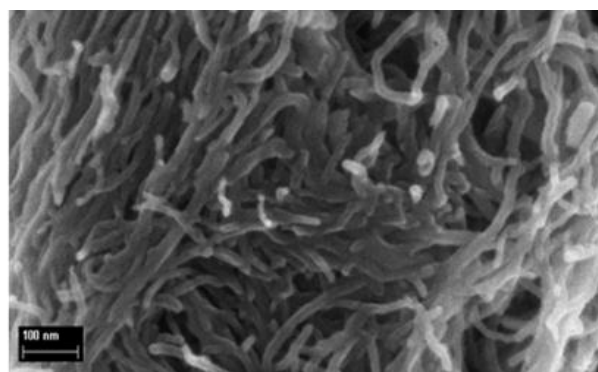
«Baytubes»



«Nanocyl»

Рис. 23. СЕМ фотографії нативних **КНТ** «Baytubes» і «Nanocyl».

«Baytubes»

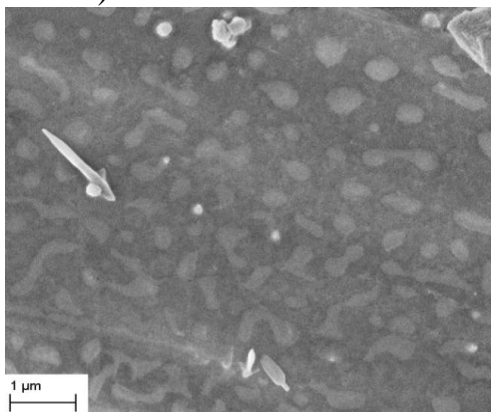
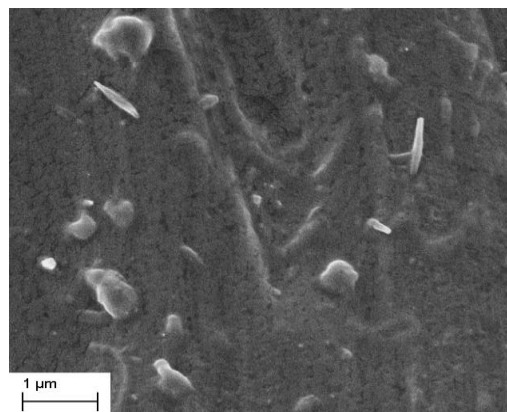


«Nanocyl»

Рис. 24. СЕМ фотографії карбонових нанотрубок, модифікованих олігопероксидом **ТБГП-ПМК-ПЕГ400-ПМК-ТБГП**.

Морфологічні дослідження модифікованих **КНТ** проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ). Порівняння СЕМ фотографій вихідних (рис. 23) та модифікованих (рис. 24) **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. 24).

Як полімерна матриця для створення нанокompозиту використовувався поліконденсаційний блок-кополімер полібутилентерефталат/політетраметилепоксид (**ПБТ/ПТМО**).

**ПБТ/ПТМО**+мод. «Nanocyl»**ПБТ/ПТМО**+мод. «Baytubes»Рис. 25. СЕМ фотографії **ПБТ/ПТМО** нанокompозитів, наповнених модифікованими **КНТ**.

З рис. 25 видно, що **КНТ** в основному рівномірно розподіляються в полімерній матриці і тільки незначна їх кількість утворює агломерати. Для оцінки механічних властивостей вихідного **ПБТ/ПТМО**, нанокompозиту з немодифікованими та модифікованими **КНТ** було проведено їх випробування на розтяг (табл. 17).

Таблиця 17

Зведені дані про механічні характеристики **ПБТ/ПТМО** нанокompозитів

Нанокompозит	Модуль Юнга (E)*, МПа	Напруження при розриві (σ), МПа	Видовження при розриві, %
ПБТ/ПТМО	79	31,1	588
ПБТ/ПТМО+0,3% мас. «Baytubes»	87	29,7	592
ПБТ/ПТМО+0,3% мас. мод. «Baytubes»	89	31,7	617
ПБТ/ПТМО+0,3% мас. «Nanocyl»	84	31,2	717
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. 17 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».

Таким чином, проведені дослідження показали принципову можливість модифікації поверхні NH_2 -функціоналізованих **КНТ** пероксидними олігомерами. **КНТ**, модифіковані «gemini» олігопероксидом, легко диспергуються в полімерній матриці та дозволяють покращити механічні властивості нанокompозитів у порівнянні з немодифікованими нанотрубками. Крім того, модифікація **КНТ** практично не знижує термічну стійкість одержаних нанокompозитів.

Модифікація поверхні поліетилентерефталату (ПЕТ) олігопероксидами та декстрином. Актуальною задачею сьогодення є створення синтетичних матеріалів з біоімітуючими поверхнями.

Модифікація поверхні синтетичного полімеру, наприклад, **ПЕТ** олігопероксидами дозволяє створити на ній певну концентрацію пероксидних груп, здатних при нагріванні генерувати вільні радикали, що виступатимуть активними центрами, до яких здійснюватиметься прищеплення макромолекул полісахаридів, наприклад, декстрану. Для кращої сумісності з поверхнею олігопероксид повинен мати природу, яка наближена до природи **ПЕТ**. Цій вимозі відповідають олігопероксиди структур **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** (табл. 3) та **ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400** (табл. 5), які як і **ПЕТ** відносяться до поліестерів та містять фрагменти ароматичної багатоосновної кислоти та етиленгліколю.

Модифікацію поверхні олігопероксидами контролювали за зміною кутів змочування двома рідинами (водою та метиленийодидом) модифікованої та немодифікованої поверхонь **ПЕТ**. Визначення кутів змочування дозволяє оцінити вільну поверхневу енергію (λ_S), її водневу (λ_S^h) та дисперсійну (λ_S^d) складові, ступінь

модифікації поверхні, а також зміну вільної поверхневої енергії при модифікації поверхні (табл. 18).

Таблиця 18

Характеристики модифікованих поверхонь поліетилентерефталату

№ з/п	Досліджувана поверхня	$\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$, град.	$\varphi_{\text{CH}_2\text{I}_2}$, град.	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.	ПЕТ + ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400	62±1,8	20±1,6	40,3	11,1	51,4	40
3.	ПЕТ + ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400	60,5±1,8	17±1,6	41,9	9,0	50,9	45
4.	ПЕТ + ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400 + декстран	55±2	18±2,5	38,9	15,5	54,4	27
5.	ПЕТ + ОлігоТБПМ-ПМК(СІ)-ПЕГ400 + декстран	50±2,6	17±2	38,3	18,6	57,9	38
6.	ПЕТ + ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400 + декстран «spin-coating»	49±1,6	22±2,5	36,6	20,1	56,7	68
7.	ПЕТ + ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400 та декстран одночасно в розчині	56±2	23±4	37,8	15,4	53,2	52
8.	Шар декстрану	32,6±2,6	-	-	-	-	-
9.	ПЕТ+декстран	79±3	25±1,5	47,5	2,2	49,7	0

З табл.18 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.

Іншим методом, що підтверджує прищеплення олігопероксидів до поверхні **ПЕТ** є атомно-силова мікроскопія. Після нанесення шару олігопероксиду **ОлігоТБПМ-ПМК-ПЕГ400** та його прищеплення середній перепад висот зростає майже втричі. Крім того, виявлені значні відмінності у топографії поверхні. 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 прищеплення декстрану зразки занурювали у водний розчин декстрану і витримували за температури 80 °С протягом 120 хв, після чого неприщеплений декстран екстрагували водою. Для досягнення більш високого ступеня модифікації поверхні **ПЕТ**, олігопероксид і декстран можуть бути нанесені на поверхню **ПЕТ** одночасно з використанням методу «spin-coating».

З табл. 18 видно, що до поверхні ПЕТ, активованої іммобілізованим олігопероксидом, можуть ковалентно прищеплюватись макромолекули декстрану. Про це свідчить значне збільшення водневої складової вільної поверхневої енергії у порівнянні з пероксидованою поверхнею. В той же час видно, що до немодифікованої поверхні ПЕТ декстран не прищеплюється.

Таким чином, показано, що одержані пероксидні олігомери є ефективними модифікаторами поверхонь різної природи (полісахаридів, карбонових нанотрубок, ПЕТ). Вони здатні іммобілізуватися на поверхні як за рахунок взаємодії між функційними групами (модифікація крохмалю, целюлози та КНТ), так і за рахунок вільнорадикальних реакцій 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 обумовлює покращення реології суміші та фізико-механічних властивостей нанокompозитів (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 наночастинок 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 наночастинки на міжфазних поверхнях для створення біоспецифічних полімерних систем та нанокompозитів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:

Статті

1. Synthesis and self-assembly of amphiphilic oligoesters on the base of pyromellitic acid / I. Tarnavchyk, A. Voronov, **V. Donchak**, O. Budishevskaya, O. Kudina, O. Khomenko, K. Harhay, V. Samaryk, S. Voronov // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – V. 10. – № 2. – P. 159-172. (*Особистий внесок здобувача: розробка методик синтезу амфіфільних олігоестерів, формулювання висновків, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
2. Amphiphilic cholesterol containing polymers for drug delivery systems / Z. Demchuk, M. Savka, A. Voronov, O. Budishevskaya, **V. Donchak**, S. Voronov // Chemistry & chemical technology. – 2016. – V. 10. – № 4. – P. 561-570. (*Особистий внесок здобувача: розробка методик синтезу амфіфільних холестероловмісних олігоестерів, формулювання висновків, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
3. Main regularities of polyethyleneterephthalate surface modification by oligoperoxides / Y. Stetsyshyn, **V. Donchak**, Kh. Harhay, S. Voronov // Chemistry & Chemical Technology. – 2008. – V. 2. – №3. – P.185-189. (*Особистий внесок здобувача: синтез олігопероксидів, модифікація поверхні, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
4. Modification of poly(ethylene terephthalate) surface with attached dextran macromolecules / Y. Stetsyshyn, **V. Donchak**, K. Harhay, S. Voronov, J.

- Raczkowska and A. Budkowski // Polym. Int. – 2009. – V. 58. – P. 1034-1040. *(Особистий внесок здобувача: синтез модифікаторів поверхні, формулювання декстринового шару, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*
5. Ionically and covalently crosslinked hydrogel particles based on chitosan and poly(ethylene glycol) / N. Popadyuk, O. Zholobko, **V. Donchak**, K. Harhay, O. Budishevskaya, A. Voronov, A. Kohut, and S. Voronov // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – V. 8. – № 2. – P. 171–176. *(Особистий внесок здобувача: дослідження властивостей модифікованих частинок гідрогелю на основі хітозану, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*
 6. Epoxide oligomer, modified by N-Di-(tert-butylperoxymethyl)-monoethanolamine / M. Bratychak, **V. Donchak**, Z. Brzozowski // Macromolecular Reports. – 1995. – A 32, (Suppl. 30). – P. 291-300. *(Особистий внесок здобувача: синтез амінопероксидів, аналіз фізико-хімічних властивостей, участь у обговоренні результатів та написанні статті).*
 7. Investigation of functional carboxy-containing oligomers by IR and NMR spectroscopy / B. Bashta, **V. Donchak**, M. E. Plonska-Brzezinska, O. Astakhova, O. Shyshchak, Michael Bratychak // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – V. 10. – № 2. – P. 125-134. *(Особистий внесок здобувача: синтез та підтвердження структури карбоксилізованих олігомерів методом ІЧ та ЯМР-спектроскопії, формулювання висновків, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*
 8. рН-Чутливі самоорганізовані реакційноздатні субмікронні частинки на основі хітозану та олігопероксиду / Н.Ю. Соломко, О.Ю. Жолобка, **В.А. Дончак**, Х.І. Гаргай, О.Г. Будішевська, С.А. Воронов // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 3. – С. 38-42. *(Особистий внесок здобувача: синтез субмікронних частинок, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*
 9. Карбоксилізований пероксидний олігомер з епоксидними групами / М.М. Братичак, Б.Б. Башта, **В.А. Дончак**, О.Т. Астахова // Український хімічний журнал. – 2012. – Т.78. – № 7/8. – С. 67-72. *(Особистий внесок здобувача: розробка методів синтезу карбоксилізованих пероксидних олігомерів, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*
 10. Functional peroxides and peroxy oligoesters on the basis of pyromelic dianhydride / M. Bratychak, W. Brostow, **V. Donchak** // Mater. Res. Innovat. – 2002. – V. 5. – № 6. – P. 250-256. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик синтезу функціональних пероксидів і пероксиестерів, участь у обговоренні результатів та написанні статті).*
 11. Новый метод синтеза трет-бутилпероксиэфиров карбоновых кислот / **В. А. Дончак**, С. А. Воронов, Р. С. Юрьев. // Ж. орг.химии. – 2006. – Т. 42, вып. 4. – С. 505-508. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик синтезу пероксиестерів, участь у обговоренні результатів та написанні статті).*
 12. Synthesis of nitrogen-containing peroxy oligomers based on epoxy resins / Mic. Bratychak, **V. Donchak**, O. Astakhova, Mik. Bratychak, O. Shyshchak // Oxidation

- Communications. – 2014. – V. 37. – № 1. – P. 321-333. (*Особистий внесок здобувача: розробка методик синтезу азотовмісних пероксидів, обробка експериментальних даних, участь у обговоренні результатів та написанні статті*).
13. Количественное определение перэфирных группировок в монодисперсных полистирольных латексах / В.А. Федорова, **В.А. Дончак**, Н.Т. Тимофеевич, И.А. Грицкова, А.И. Каданцева // Высокомол.соед. – 1988. – Т. 30 А. – № 8. – С.1780-1783. (*Особистий внесок здобувача: аналіз впливу перефірних угруповань на властивості монодисперсних полістирольних латексів, аналіз колоїдно-хімічних властивостей, участь у обговоренні результатів та написанні статті*).
14. Нові сурфактанти-близнюки на основі піромелітової кислоти [Електронний ресурс] / І.Т. Тарнавчик, А.С. Воронов, **В.А. Дончак**, О.Г. Будішевська, О.О. Кудіна, О.І. Хоменко, С.А. Воронов // Полімерний журнал. – 2015. – Т. 37. – № 4. – С. 408-415. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2015_37_4_15. (*Особистий внесок здобувача: розробка методики одержання сурфактантів-близнюків на основі піромелітової кислоти, участь у обговоренні результатів експериментів*).
15. Олігомери на основі піромелітового діангідриду та їх застосування в епоксидно-олігоестерних сумішах / М.М. Братичак, Б.Б. Башта, **В.А. Дончак**, О.Т. Астахова // Укр. хім. журн. – 2014. – Т. 80. – № 6. – С. 117–122. (*Особистий внесок здобувача: розробка методик синтезу олігомерів на основі піромелітового діангідриду, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
16. Модифіковані латекси для пластифікації фотографічної желатини / В. Федорова, **В.А. Дончак**, М. Тимофійович, С. Хряков // Укр.хім. журн. – 1995. – Т. 61. – № 3. – С. 70-73. (*Особистий внесок здобувача: розробка методів пластифікації фото-желатини, аналіз фізико-хімічних властивостей, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
17. Synthesis and initiating properties of nitrogen-containing peroxide oligomers / М.К. Oduola, V.S. Tokarev, **V.A. Donchak**, L.M. Ripak, S.A. Voronov // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 3. – С. 103-108. (*Особистий внесок здобувача: розробка методів синтезу азотовмісних пероксидних олігомерів, аналіз фізико-хімічних властивостей, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
18. Синтез азотсодержащих пероксидных соединений / В.А. Федорова, В.А. **Дончак**, **В.А. Пучин**, В.В. Дячок // Изв. ВУЗов, химия и хим. технол. – 1988. – Т. 31. – № 11. – С. 28-31. (*Особистий внесок здобувача: розробка методів синтезу азотовмісних пероксидних сполук, аналіз фізико-хімічних властивостей, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
19. Синтез олігоестерів з аміно-пероксигрупами / **В.А. Дончак**, Л.М. Ріпак., А.Р. Кулай, Л.В. Долинська // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2000. – № 395. – С. 133-136. (*Особистий внесок здобувача: запропоновано методики синтезу олігоестерів з аміно-пероксигрупами, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).

20. Стерическая стабилизация частиц полимерных суспензий поверхностно-активными олигомерными пероксиэфирами / А. Каданцева, Ю. Януль, И. Грицкова, В. Федорова, **В. Дончак**, Н. Тимофеевич // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 61. – № 1. – С. 67-71. (*Особистий внесок здобувача: розробка методик синтезу поверхнево-активних олігомерних пероксиетерів, участь у обговоренні результатів та написанні статті*).
21. Модифікація крохмалю олігоестером з хлорангідридними групами / Р.С. Юр'єв, **В.А. Дончак**, С.А. Воронов, Х.І. Гаргай // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2002. – № 461. – С. 168-175. (*Особистий внесок здобувача: запропоновано методики синтезу олігоестерів з хлорангідридними групами, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
22. Синтез олігоестерів з дитретинними пероксидними групами / Х.І. Гаргай, **В.А. Дончак** // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. – № 488. – С. 121-124. (*Особистий внесок здобувача: запропоновано методики синтезу олігоестерів з дитретинними пероксидними групами, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
23. Особливості кінетичних закономірностей взаємодії трет-бутилгідропероксиду з піромелітовим діангідридом / Х.І. Гаргай, **В.А. Дончак** // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. – № 529. – С. 76-79. (*Особистий внесок здобувача: запропоновано методики аналізу реакційної маси, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
24. Синтез олігоестерів з термінальними первинно-третинними пероксигрупами / **В.А. Дончак**, Х.І. Гаргай // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С. 86-89. (*Особистий внесок здобувача: запропоновано методики синтезу олігоестерів з термінальними первинно-третинними пероксигрупами, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
25. Кінетика реакції трет-бутилгідропероксиду з піромелітовим діангідридом / Х.І. Гаргай, **В.А. Дончак** // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С. 74-77. (*Особистий внесок здобувача: запропоновано методики аналізу реакційної маси, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
26. Олігоестери з функціональними діалкілпероксидними групами / **В.А. Дончак**, Х.І. Гаргай, Ю.Б. Стецишин, С.А. Воронов // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 349-355. (*Особистий внесок здобувача: розробка методик синтезу олігоестерів з функціональними діалкілпероксидними групами, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті*).
27. Сурфактанти на основі піромелітової кислоти / Х. Гаргай, **В. Дончак**, Л. Ріпак, С. Воронов // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – № 841. – С. 9-13. (*Особистий*

внесок здобувача: аналіз фізико-хімічних характеристик сурфактантів на основі піромелітової кислоти, участь у обговоренні результатів експериментів і написання статті).

28. Синтез и поверхностно-активные свойства пероксидных стабилизаторов на основе полиэтиленгликолей / В. Федорова, **В. Дончак**, Х. Гаргай, Н. Нагорная // Вестник Львов. политехн. ин-та. – 1989. – № 231. – С. 54-55. *(Особистий внесок здобувача: розробка методів синтезу пероксидних стабілізаторів, аналіз фізико-хімічних властивостей, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*
29. Синтез и свойства олигоэфиров с пероксидными группами / В.А. Федорова, **В.А. Дончак**, Н.Т. Тимофеевич, В.А. Пучин // Пласт. Массы. – 1990. – № 4. – С. 15-18. *(Особистий внесок здобувача: порівняльний аналіз властивостей олігоетерів з пероксидними групами, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*
30. Модифікація латексів пероксидними олігомерами / В. Федорова, **В. Дончак**, М. Тимофійович, Х. Гаргай, Н. Нагорна // Вісник Львів. політехн. ін-ту. Хімія технологія речовин та їх застосування. – 1990. – № 241. – С. 59-60. *(Особистий внесок здобувача: розробка методів синтезу олігомерів, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*
31. Олігоєфіри з кінцевими карбоксильними та пероксидними групами / **В. Дончак**, Х. Гаргай // Нове в технології лісової та деревообробної промисл. Збірник наукових праць інституту технологічної кібернетики лісопромислового комплексу. Львів-Харків. – 1993. – Т."В". – С.407-409. *(Особистий внесок здобувача: розробка методів синтезу олігоєфірів з кінцевими пероксидними групами, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*
32. Порівняльна характеристика ініціюючої здатності полімерних пероксидів / В. Федорова, И. Грицкова, **В. Дончак** // Вісник ДУ "Львівська політехніка", "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 1998. – № 339. – С.71-73. *(Особистий внесок здобувача: розробка методів синтезу полімерних пероксидів, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*
33. Модифікація поверхні поліетилентерефталату декстраном / Ю.Б. Стецишин, **В.А. Дончак**, Х.І. Гаргай, С.А. Воронов // Вісник Львівського університету. Серія біологічна. – 2008. – Вип. 46. – С. 47-53. *(Особистий внесок здобувача: розробка методики синтезу олігопероксида, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*

Патенти та авторські свідоцтва на винаходи:

1. Спосіб отримання пероксиестерів аліфатичних карбонових кислот / С. А. Воронов, **В. А. Дончак**, Р. С. Юр'єв // Пат. 53389А України, МПК С 07 С 409/38. № 2002053938; Заявл. 14.05.2002; Опубл. 15.01.2003, Бюл. № 1. *(Особистий внесок здобувача: розробка методик синтезу пероксиестерів, участь у обговоренні результатів експериментів і оформленні заявки).*
2. Способ получения монодисперсных полистирольных латексов / Н. И. Воробьева, А. И. Каданцева, И. А. Грицкова, А. Н. Праведников, В. А. Федорова, **В. А. Дончак**, В.А.Пучин, Г.М. Кузьянц, Т.И. Жаворонкова, Е.П. Ерохин, В.Н. Милютин // 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. *(Особистий внесок здобувача: синтез монодисперсних полістирольних латексів, участь у обговоренні результатів експериментів і оформлення заявки).*

3. Способ получения модифицированного синтетического латекса / В. А. Федорова, **В. А. Дончак**, Н. Т. Тимофеевич, И. А. Грицкова, А. И. Каданцева, Ю. Б. Януль, В. И. Зыков, В. И. Кива, Т. Н. Аникина, Н. Т. Малинина, Л. А. Гмырко, Е. М. Гринфельд // Авт.свид. 1752739 СССР: МПК С 08 F 265/04. № 47811898/05; заявл. 09.06.83; опубл. 07.08.92, Бюл. № 29. . *(Особистий внесок здобувача: синтез монодисперсних полістирольних латексів, участь у обговоренні результатів експериментів і оформлення заявки).*

АНОТАЦІЯ

Дончак В.А. Синтез, властивості та застосування амфифільних 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.

В дисертації розроблені наукові та практичні основи синтезу нових амфифільних олігомерів на основі піромелітової кислоти та поліетиленгліколів, з ліпофільними фрагментами вищих аліфатичних спиртів або холестеролу, а також амфифільних олігопероксидів з різною природою пероксидних груп, в тому числі структури «gemini». Досліджено колоїдно-хімічні властивості синтезованих олігомерів. Утворювані ними міцелярні структури здатні солюбілізувати такі ліпофільні речовини, як водонерозчинні барвники, ефірні олії, риб'ячий жир, холестерол, куркумін. Олігопероксиди можуть слугувати ефективними емульгаторами полістиренових емульсій і дають можливість одержувати монодисперсні латекси, частинки яких містять на поверхні залишкові реакційноздатні пероксидні групи. Розроблено метод одержання самоорганізованих субмікронних частинок через інтерполімерну електростатичну взаємодію між протилежно зарядженими макроланцюгами хітозану та олігопероксиду. Показана можливість пероксидації олігопероксидами поверхні крохмалевих зерен, волокон регенованої целюлози, карбонових нанотрубок, поліетилентерефталату.

Ключові слова: піромелітова кислота, піромелітовий діангідрид, пероксид, поліетиленгліколь, амфифільний олігомер, «gemini» сурфактант, солюбілізація, хітозан, холестерол, куркумін, модифікація поверхні.

АННОТАЦИЯ

Дончак В.А. Синтез, свойства и применение амфифильных олигомеров на основе пиромеллитовой кислоты. - Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 - "Химия высокомолекулярных соединений" (102 - Химия). - Национальный университет «Львовская политехника», Львов, 2017.

В диссертации разработаны научные и практические основы синтеза новых амфифильных олигомеров на основе пиромеллитовой кислоты и полиэтиленгликолей, с липофильными фрагментами высших алифатических спиртов или холестерина, а также амфифильных олигопероксидов с разной природой пероксидных групп, в том числе структуры «gemini». Исследованы коллоидно-химические свойства синтезированных олигомеров. Образующие ими мицеллярные структуры способны сольubilизировать такие липофильные вещества, как водонерастворимые красители, эфирные масла, рыбий жир, холестерин, куркумин. Олигопероксиды могут служить эффективными эмульгаторами полистирольных эмульсий и дают возможность получать монодисперсные латексы, частицы которых содержат на поверхности остаточные реакционноспособные пероксидные группы. Разработан метод получения самоорганизованных субмикронных частиц путем интерполимерного электростатического взаимодействия противоположно заряженных макроцепей хитозана и олигопероксида. Показана возможность пероксидации олигопероксидами поверхности крахмальных зерен, волокон регенерированной целлюлозы, карбоновых нанотрубок, полиэтилентерефталата.

Ключевые слова: пиромеллитовая кислота, пиромеллитовый диангидрид, пероксид, полиэтиленгликоль, амфифильный олигомер, «gemini» сурфактант, сольubilизация, хитозан, холестерин, куркумин, модификация поверхности.

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 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 have been developed. Some of them possess structure of “gemini” type. 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 mono methyl 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.

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 50 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. Oligomers contain carboxylic or acyl chloride functional groups. The new amino peroxides, containing hydroxyl groups have been prepared by the condensation of monoethanolamine with *tert*-butylperoxymethanol. On their basis new oligoperoxids with amino-peroxide fragments have been created.

A new surface-active oligoperoxids of "gemini" type with peroxide and carboxyl groups were synthesized. A method of obtaining a peroxyester with a reactive anhydride group is developed by the interaction of pyromellitic dianhydride with *tert*-butyl hydroperoxide. For this purpose, the kinetic regularities of the reaction of pyromellitic dianhydride with *tert*-butylhydroperoxide have been investigated. 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 through the acylation reaction.

The colloidal and chemical properties of synthesized oligomers were investigated. 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, 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. While 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. Presence of negative ζ -potentials is a very important factor when using oligomers as nano-sized drugs carriers. 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 appropriate materials for constructing 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.

A method for the preparation of self-organized reactive submicron particles based on chitosan and peroxide oligomer was developed. The size of the particles depends on the pH of the medium and the ratio of chitosan and oligomer. The particles demonstrate 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 possibility of modifying starch by peroxide oligomers with acyl chloride groups was shown. In the process of modification, peroxide groups are saved and can be used as radical-forming centers for grafting polymer chains. Such starches with adhered to the surface polymer layer can be used as an effective fillers for 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 strong interphase bonds in these composites by grafting the polymer matrix to the fiber surface.

“Gemini” oligoperoxides can be used to modify the surface of NH₂-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.

It is shown that synthesized oligoperoxids can be attached onto polyethylene terephthalate surface to form bonded nanolyers. . 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. 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.