

АМФІФІЛЬНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ НА ОСНОВІ ПРОМЕЛІТОВОГО ДІАНГІДРИДУ ЯК ЕМУЛЬГАТОРИ ЕМУЛЬСІЙНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Національний університет “Львівська політехніка”

Послідовною взаємодією піромелітового діангідриду з аліфатичними первинними спиртами та моноалкіловими етерами поліетиленгліколів з різною довжиною ланцюгів синтезовано нові амфіфільні ПАР – діестери піромелітової кислоти з регульованим гідрофільно-ліпофільним балансом. Завдяки біфільності нові амфіфільні ПАР розчиняються у полярних і у неполярних розчинниках і утворюють міцели та міцелярні агрегати та можуть слугувати емульгаторами емульсійної полімеризації стирола.

Вступ

В останні роки спостерігається значний інтерес до синтезу нових поверхнево-активних речовин (ПАР) та формуванню за їх участю прямих та зворотних міцел та міцелярних структур [1–3]. Це пов'язано з амфіфільністю молекул ПАР та можливістю конструювання нанореакторів та наноконтейнерів на їх основі. Так, відомо, що термодинамічно стабільна організація структури міцели супроводжується утворенням ядра з розміром 1–20 нм. При цьому в міцелі формується стабілізуюча оболонка побудована з фрагментів ПАР відповідних за природою до полярності середовища, в якому утворюється міцела. У водному середовищі прямі міцели здатні солюбілізувати та колоїдно розчиняти водонерозчинні речовини. У зв'язку з цим актуальною проблемою є створення наноносіїв (наноконтейнерів) на основі прямих міцел для доставки нерозчинних у воді ліків в патологічні клітини [4]. Останнім часом до використання рекомендовано велику кількість протипухлинних препаратів та інших терапевтичних засобів для лікування широкого кола онкологічних, серцево-судинних та запальних захворювань, лікувальний потенціал яких обмежується фізико-хімічними властивостями молекул ліків і, перш за все, малою розчинністю у водних середовищах [5]. Це зумовлює розвиток

методів нанотерапевтичної доставки ліків з використанням асоціатів амфіфільних ПАР – міцел, везикул, ліпосом. Подібні асоціати ПАР забезпечують колоїдне розчинення і капсулювання ліпофільних лікарських засобів у водних середовищах.

Ацидуванням монометілових етерів поліетиленгліколів ланками малеїнового ангідриду (МА) у складі альтернативних гребінчастих кополімерів МА і α -олефінів нами раніше були одержані гребінчасті амфіфільні макромолекули з боковими гідрофільними поліоксietenіловими та ліпофільними алкільними ланцюгами, які є полімерними ПАР [6,7]. Такі полімерні ПАР у водних розчинах утворюють самовпорядковані міцелярні структури унаслідок мікрофазового розділення, які здатні солюбілізувати водонерозчинні речовини (ліпофільні барвники і ароматичні вуглеводні). В органічних розчинниках амфіфільні полімерні ПАР також формують самовпорядковані міцелярні структури, які були використані як нанореактори для одержання наночастинок срібла [6].

У даній статті запропоновано здійснювати синтез нових амфіфільних ПАР – діестерів піромелітової кислоти (ДЕПК) послідовним ацидуванням піромелітовим діангідридом первинного аліфатичного спирту та моноалкілового етеру поліетиленгліколю (МПЕГ) (рис. 1).

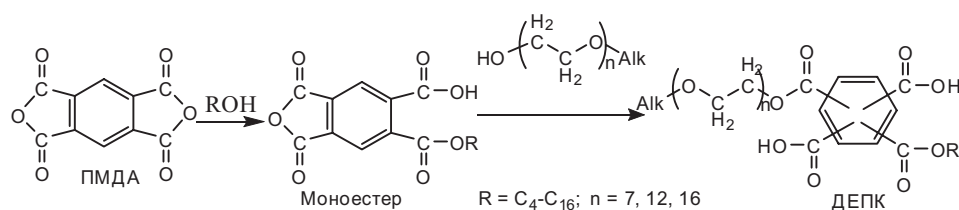


Рис. 1. Схема синтезу амфіфільних діестерів піромелітової кислоти

Використання первинних алiфатичних спиртiв (АС) з рiзною довжиною полiметиленового ланцюга дозволяє варiювати довжину лiпофiльного фрагменту амфiфiльного ПАР, а використання МПЕГ з рiзною молекулярною масою дозволяє варiювати довжину гiдрофiльного фрагменту. Такий пiдхiд дозволив одержати амфiфiльнi ДЕПК з регульованим гiдрофiльно-лiпофiльним балансом (ГЛБ) та спiввiдношенням довжини гiдрофiльного i лiпофiльного фрагментiв. ДЕПК було синтезовано для формування мiцел i мiцелярних агрегатiв як у водних, так i у органiчних середовищах, здатних солюбiлізувати речовини гiдрофiльної i лiпофiльної природи, а також слугувати емульгаторами емульсiйної полiмеризацiї вiнiльного мономеру.

Експериментальна частина

Матерiали

Пiромелiтовий дiангiдрид (ПМДА) (Aldrich). Монометилowi етери полiетилеглiколив з молекулярними масами M_n , а.о: 350 (МПЕГ₃₅₀), 550 (МПЕГ₅₅₀), 750 (МПЕГ₇₅₀), вiмiст основної речовини >98% (Aldrich), якi очищали вiдгонкою азеотропної сумiшi води з бензолом при 393 К. Триетиламiн (ТЕА) (Aldrich) очищали вакуумною перегонкою. Первиннi АС (Aldrich): 1-бутанол (Бут) очищали кип'ятiнням з СаО протягом 4 год i наступною перегонкою над магнiєвою стружкою [8] (d^{20} 805,7 кг/м³, $T_{кип}$ 390,7 К); 1-октанол (Окт) очищали висушуванням над СаО протягом 2 дiб i наступною перегонкою з магнiєвою стружкою (d^{20} 824,0 кг/м³, $T_{кип}$ 468 К); цетиловий спирт (Цет) (Aldrich) використовували без очищення. Стирол (Ст) (Aldrich), очищали вакуумною перегонкою. Диметилформамiд (ДМФА) (Aldrich), очищали висушуванням над КОН протягом 24 год, потiм над СаО 48 год i наступною вакуумною перегонкою [8]. Пероксодисульфат амонiю (ПСА) (Aldrich) використовували без очищення.

Синтез дiестеру пiромелiтової кислоти здiйснювали послiдовною взаємодiєю ПМДА з первинним АС та МПЕГ. На першiй стадiї у ДМФА розчиняли ПМДА та первинний АС при еквiмолярному спiввiдношеннi i концентрацiї 2,0 моль/л у присутностi ТЕА (0,02 моль/л) та термостатували при 353 К до конверсiї АС, близької до 99%. На другiй стадiї у реакцiйну сумiш вносили МПЕГ у еквiмолярному спiввiдношеннi до ПМДА i АС i термостатували при 353 К до конверсiї, близької до 97–99%. Синтез проводили в умовах, якi виключають присутнiсть вологи i в атмосферi аргону. Конверсiю реагентiв контролювали за вiмiстом карбоксильних груп у продуктiв реакцiї, який визначали рН-метричним титруванням проб реакцiйної сумiшi. Пiсля утворення ДЕПК з реакцiйної сумiшi вiдганяли розчинник ДМФА при пониженому тиску.

Вiмiст карбоксильних груп у продуктах реакцiї i повноту реакцiї естерифiкацiї визначали

прямим рН-метричним титруванням проб реакцiйної сумiшi, якi вiдбирали у кiлькостi 0,6 мл, розводили у 20 раз ДМФА та титрували 0,1 н. водним розчином гiдроксиду натрiю. Частку карбоксилатних естерних груп у моноестерi алкiлпiромелiтатi вiд загальної кiлькостi карбоксильних i карбоксилатних груп у пiромелiтатi ($Ч_{1COOR}$, %) визначали за формулою

$$Ч_{1COOR} = [(4m)/218 - V_1/1000 \cdot N] / [(4m)/218] \cdot 100,$$

де V_1 – об'єм 0,1 н. розчину NaOH, який пiшов на титрування карбоксильних груп у зразку моноестера пiромелiтата, визначений за перегином на кривiї титрування; m – початкова маса ПМДА, що мiстилась у зразку, взятому для аналізу, г; 218 – мол. маса ПМДА, г/моль; 4 – коефiцiєнт, що вiдображає присутнiсть 4 карбоксильних груп у молекули пiромелiтової кислоти.

Вихiд моноестеру алкiлпiромелiтату (B_1 , %) протягом перебiгу реакцiї та його вихiд по завершеннi 1 стадiї визначали за формулою:

$$B_1 = Ч_{1COOR} / 25,0\%,$$

де 25,0% – вiмiст естерних груп у моноестерi алкiлпiромелiтатi при конверсiї первинного спирту – 100%.

Аналогiчно визначали частку карбоксилатних естерних груп у дiестерi алкiл-метил(полiоксиетил)-пiромелiтатi вiд загальної кiлькостi карбоксильних i карбоксилатних груп у пiромелiтатi ($Ч_{2COOR}$, %).

Вихiд ДЕПК алкiл-метил(полiоксиетил)пiромелiтату (B_2 , %) протягом перебiгу реакцiї та вихiд амфiфiльного дiестеру пiромелiтової кислоти по завершеннi 2 стадiї визначали за формулою

$$B_2 = Ч_{2COOR} / 50,0\%,$$

де 50,0% – вiмiст естерних груп у дiестерi алкiл-метил(полiоксиетил)пiромелiтатi при конверсiї первинного спирту i метоксиполiоксиетиленгліколю 100%.

ФПiЧ спектроскопiя

iЧ спектри з перетворенням Фур'є (ФПiЧ) амфiфiльних ДЕПК зiмали у тонкому шарi, нанесеному з бензольного розчину на таблетку калiй бромiду за допомогою приладу Thermo Scientific Nicolet Fourier Transform Infrared Spectrometer у дiапазонi 400–4000 см⁻¹ з компенсацiєю атмосферного CO₂ i H₂O.

ПМР спектроскопiя

ПМР спектри одержували у дейтероацетонi на ПМР спектрометрi Varian Inova при частотi 500 МГц. ПМР з градiєнтом по осi Z при 298 К. Розчинник мiстив внутрiшнi стандарт.

Гель-проникна хроматографiя

Молекулярну масу зразкiв визначали гель-проникною хроматографiєю (ГПiХ) з використан-

ням хроматографа Waters Corporation, який складався з насоса Waters 515 HPLC, рефрактометричного детектора та набору двох змішаних 10 μm PL-гель хроматографічних колонок. Температура в колонці 40°C. Калібровку проводили за допомогою полістирольних стандартів. Як носій використовували тетрагідрофуран. Загальний час виходу проби 100 мкл при концентрації 2 мг/мл і швидкості потоку 1 мл/хв складав 25 хв. Перед аналізом розчини фільтрували через ПТФЕ фільтри з розміром пор 25 мкм.

Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів ДЕПК одержували за допомогою тензіометра Дю-Нуї при 293 К [9].

Критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) ДЕПК у водних розчинах визначали за ізотермами поверхневого натягу, які одержували за допомогою тензіометра Дю-Нуї при 293 К. Значення ГЛБ розраховували за Девисом [10].

Питому адсорбцію ПАР Γ_i визначали за рівнянням

$$\Gamma_i = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc},$$

де c — концентрація ПАР, σ — поверхневий натяг, мН/м. Граничну адсорбцію Γ_∞ визначали з графічної залежності питомої адсорбції від концентрації ПАР [11].

S_0 — площу, яку займає молекула ПАР в адсорбційно насиченому шарі на межі вода-повітря визначали за формулою

$$S_0 = 1/\Gamma_\infty N_A,$$

де N_A — стала Авогадро.

Емульсійну полімеризацію Ст проводили при використанні ДЕПК октил-додека(оксиетил)піромелітату (Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМА) як емульгатора, ініційованні ПСА (0,016 кмоль/м³), співвідношенні водної і олео фаз як 9:1 і 343 К за методикою [12]. Конверсію мономерів контролювали дилатометрично і підтверджували гравіметричним методом.

Результати та обговорення

Одержані дієстри піромелітової кислоти, аліфатичного спирту і метилового етеру поліетиленгліколю (АС-МПЕГ_{Мол.маса}-ПМДА) є амфифільними речовинами і розчиняються як у водних середовищах, так і у неполярних розчинниках (бензолі, тетрахлоретані, хлороформі, тетрагідрофурані тощо). Така амфифільність зумовлена одночасною присутністю у молекулі ПАР ліпофільних і гідрофільних ланцюгів. Ліпофільні ланцюги у молекулу амфифільного ПАР вводили на стадії взаємодії ПМДА з АС, а гідрофільні ланцюги — при взаємодії продукту реакції першої стадії з моноалкіловим етером, зокрема, монометиловим етером поліетиленгліколю (рис. 1). Синтез проводили у ДМФА

— розчиннику, хорошому для всіх реагентів, у присутності каталізатора ТЕА. Тривалість синтезу складала 18–25 год, в залежності від молекулярних мас первинного спирту і МПЕГ. Конверсія реагентів дорівнювала 97–99%.

Склад ДЕПК визначали прямим рН-метричним титруванням та підтверджували ФПІЧ (рис. 2) та ПМР спектрами (рис. 3).

Молекулярну масу ДЕПК визначали геліпроникною хроматографією і порівнювали з теоретичним значенням.

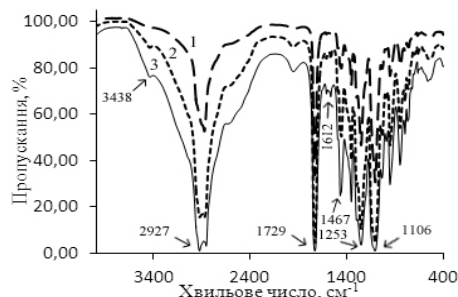


Рис. 2. ФПІЧ спектри ДЕПК з різною довжиною ліпофільних ланцюгів: 1 — бутил-метил(додекаоксиетил)піромелітат (Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА), 2 — октил-метил(додекаоксиетил)піромелітат (Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА), 3 — цетил-метил(додекаоксиетил)піромелітат (Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА)

На ФПІЧ спектрах всіх досліджуваних зразків ДЕПК (рис. 2) спостерігаються смуги при 2927–2921 cm^{-1} , характерні для валентних коливань CH_3 , і свідчать про присутність у молекулах ДЕПК аліфільних ланцюгів. Смуги при 2854–2869 cm^{-1} , а також 1467–1456 cm^{-1} , характерні для деформаційних коливань CH_2 , а скелетні коливання біля 750–760 cm^{-1} підтверджують цей факт. Наявність поглинання при 3426–3438 cm^{-1} вказують на присутність карбоксилатних груп біля ароматичного циклу у всіх зразках дієстерів. Присутність естерних груп підтверджують смуги при 1729–1727 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) та 1253–1249 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-$), а присутність ланцюгів поліоксиетилену — смуги при 1106–1105 cm^{-1} , які характерні для етерних груп ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) [13]. Смуги при 1612–1616 cm^{-1} свідчать про присутність ароматичних циклів. Таким чином, ФПІЧ-спектроскопія підтверджує склад дієстерів, які одержано проведенням синтезом.

ПМР спектри зразків Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА (рис. 3, 4), Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА, Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА (рис. 4) охарактеризовані у табл. 1. На ПМР спектрах трьох наведених зразків спостерігаються сигнали метильних протонів A в аліфільних замісниках із зсувом 0,92–0,95 мч або 0,85–0,88 мч. Ці протони рівноцінні і проявляються як триплети з розщепленням на протонах B. Протони B проявляються із зсувом 1,38–1,47 мч у вигляді мультиплету в результаті розщеплення

на протонах A і C.

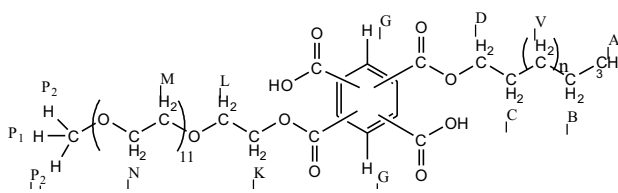


Рис. 3. Структура ДЕПК: Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА (n=0), Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА (n=3), Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА (n=11)

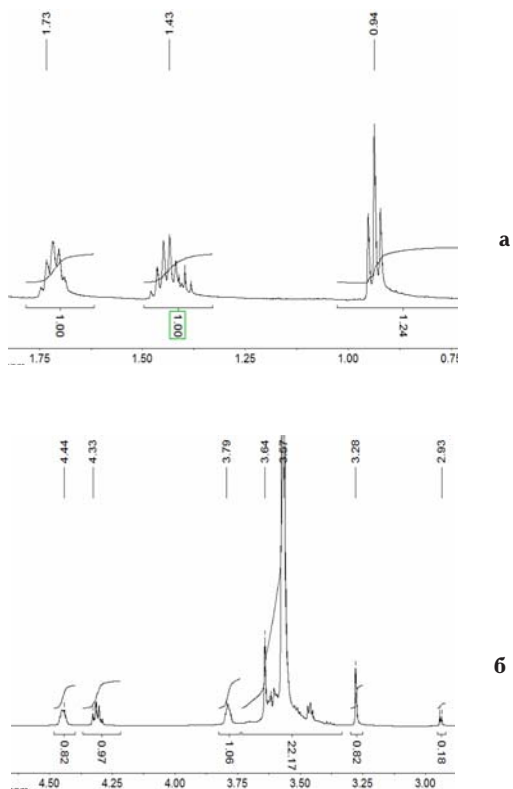


Рис. 4. ПМР спектр Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА в інтервалах: а – 0,6–1,8 ppm; б – 2,9–4,7 ppm

Сигнали протонів C у бутильному алкілі зразка Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА видно зі зміщенням 1,69–1,75 мч як мультиплет в результаті розщеплення при взаємодії з протонами B і D. У спектрах Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА та Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА з довшими алкільними замісниками сигнали протонів C, які знаходяться у положенні 2, як і у спектрі Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА, проявляються як мультиплети зі зміщеннями 1,71–1,76 мч (у C₈H₁₇) та 1,72–1,78 мч (у C₁₆H₃₃). Зсуви сигналів протонів D, в алкільних замісниках естерів приблизно однакові, що пояснюється їх розташуванням у положенні 1 біля карбоксилатної групи, і проявляються як мультиплети 4,28–4,33 мч.

В алкільних замісниках Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА та Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА протони B та V проявляються із зсувом 1,27–1,45 мч, для яких визначено спільний інтеграл. Два протони ароматичного ядра ДЕПК проявляються у вигляді мультиплету із зсувом 7,9–8,5 мч. Сигнали протонів K у всіх трьох зразках проявились у вигляді мультиплету з однаковим зміщенням, а у зразку Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА – у дещо ширшому діапазоні (табл. 1).

Сигнали протонів у оксиетильованому ланцюгу залишку МПЕГ₅₅₀ M+N проявляються зі зміщенням 3,57 мч у всіх трьох діестерах у вигляді уширеної смуги, очевидно, унаслідок розщеплення на M та N. Сигнали протонів метильної групи у метоксильному фрагменті ланцюга МПЕГ₅₅₀ у всіх зразках вказують на їх нерівноцінність і охарактеризовані як один протон P₁ із зсувом 2,94 мч або 2,93 мч і два протони P₂ із зсувом 3,28 мч або 3,30 мч. Сигнал із зсувом 2,04 мч належить до протонів розчинника-ацетону у дейтероацетоні, а залишки розчинника ДМФА проявляються із зсувом 2,77 мч. З табл. 1 визначено, що співвідношення інтегралу сигналу протону C в метиленових групах алкільних замісників, які було прийнято за 1,0 (рис. 3, табл. 1) I_C/2 до

Таблиця 1

Характеристика ПМР спектрів ДЕПК з протонами, позначеними на рис. 3

Зразок	Бут-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА									
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>G</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M+N</u>	<u>P</u>	
Позначення протонів									<u>P</u> ₁	<u>P</u> ₂
Зсув, мч	0,92–0,95	1,38–1,47	1,70–1,75	4,29–4,33	7,90–8,45	4,40–4,45	3,80	3,45–3,64	2,93	3,28
Інтеграл	1,24	1,00	1,00	0,97	0,64	0,85	23,36		0,18	0,82
Зразок	Окт-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА									
	<u>A</u>	<u>B+V</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>G</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M+N</u>	<u>P</u>	
Позначення протонів									<u>P</u> ₁	<u>P</u> ₂
Зсув, мч	0,85–0,88	1,28–1,45	1,71–1,76	4,3	7,9–8,5	4,45	3,79	3,40–3,67	2,94	3,30
Інтеграл	1,15	5,23	1,00	1,17	0,81	0,96	23,56		0,19	0,81
Зразок	Цет-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА									
	<u>A</u>	<u>B+V</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>G</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M+N</u>	<u>P</u>	
Позначення протонів									<u>P</u> ₁	<u>P</u> ₁
Зсув, мч	0,85–0,88	1,27–1,45	1,72–1,78	4,3	7,98–8,5	4,45	3,79	3,57	2,94	3,28
Інтеграл	1,24	17,94	1,03	1,42	0,7	1,02	1,9	26,63	0,10	0,82

сигналу протону у оксигетиленових фрагментах, протони яких позначені M і N дорівнює:
у Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА:

$$[I_C/2]:[I_{M+N}/44]=[1,00/2]:[22,17/44]=1,00,$$

де 44 – кількість протонів;
у Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА:

$$[I_C/2]:[I_{M+N}/44]=[1,00/2]:[23,25/44]=0,94;$$

у Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА:

$$[I_C/2]:[I_{M+N}/44]=[1,03/2]:[26,05/44]=0,88.$$

Такі співвідношення протонів свідчать про задовільний вихід продуктів реакції ацилування первинних спиртів 1-бутанолу і 1-октанолу і МПЕГ. У випадку дієстеру ДЕПК-1 відбувається повна конверсія як 1-бутанолу, так і МПЕГ₅₅₀, а їх співвідношення у дієстері є еквівалентним.

Про повноту перебігу реакції естерифікації свідчить задовільне співпадіння значень молекулярних мас ДЕПК, визначених гель-проникною хроматографією з розрахованими значеннями (табл. 2).

Комбінуванням співвідношень довжин гідрофільної складової молекули ДЕПК (МПЕГ) та ліпофільної складової (аліфатичний спирт) були одержані амфифільні ПАР з широким діапазоном ГЛБ (табл. 3).

За ізотермами поверхневого натягу водних розчинів ДЕПК визначено, що досліджувані

ДЕПК знижують поверхневий натяг на 19–35 мН/м у порівнянні з водою з відповідним рН (рис. 5). Поверхнева активність, ККМ та площа, яку займають молекули амфифільного ПАР у насиченому адсорбційному шарі на міжфазній поверхні розчин-повітря S_0 , визначаються співвідношенням довжини ліпофільного (алкільного) та гідрофільного метил(поліоксиетилен)ового фрагментів ПАР і величиною рН (табл. 3, 4).

Встановлено, що при зростанні довжини ліпофільного алкільного замісника від $-C_4H_9$ до $-C_8H_{17}$ і $-C_{16}H_{33}$ (при однаковій довжині гідрофільного ланцюга залишку поліетиленгліколю МПЕГ₅₅₀) при розчиненні ДЕПК в дистильованій воді і при однаковому рН розчинів значення ККМ зменшується, при цьому S_0 незначно зростає (рис. 5, табл. 3, пп. 4, 6, 8 та пп. 7, 9), а максимальна адсорбція Γ_{∞} , відповідно, незначно зменшується. Це пояснюється зменшенням гідрофільності ПАР і зростанням його здатності до

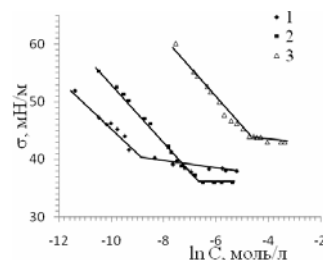


Рис. 5. Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів ДЕПК: 1 – Бут-МПЕГ₅₅₀-ПМДА (рН 2,2); 2 – Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА (рН 2,8); 3 – Цет-МПЕГ₅₅₀-ПМДА (рН 3,5)

Таблиця 2

Молекулярні маси ДЕПК, визначені гель-проникною хроматографією та мас-спектрометрією

Зразок ДЕПК	Мольна маса, г/моль, розрахована	Гель проникна хроматографія		
		M_w	M_n	Полідисперсність
Бут-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА	842	701	870	1,24
Окт-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА	898	928	1015	1,09
Цет-МПЕГ ₅₅₀ -ПМДА	1010	1135	1341	1,18

Таблиця 3

Значення ККМ, максимальної адсорбції Γ_{∞} та S_0 від довжини ліпофільних або гідрофільних фрагментів та рН водних розчинів

	Ліпофільний фрагмент ДЕПК	Гідрофільний фрагмент ДЕПК	рН	ККМ, ммоль/л	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	S_0 , нм ²	ГЛБ*
1	$-C_4H_9$	МПЕГ ₅₅₀	2,2	8,90	2,43	0,68	14,9
2	$-C_8H_{17}$	МПЕГ ₅₅₀	2,8	0,80	2,18	0,76	13,0
3	$-C_{16}H_{33}$	МПЕГ ₅₅₀	3,5	0,10	2,08	0,80	9,2
4	$-C_4H_9$	МПЕГ ₃₅₀	6,5	71,20	2,24	0,74	14,9
5	$-C_8H_{17}$	МПЕГ ₃₅₀	6,5	13,60	3,11	0,53	11,4
6	$-C_8H_{17}$	МПЕГ ₅₅₀	6,5	11,70	2,56	0,65	13,0
7	$-C_8H_{17}$	МПЕГ ₇₅₀	6,5	11,10	2,50	0,67	14,4
8	$-C_{16}H_{33}$	МПЕГ ₅₅₀	6,5	2,03	1,43	1,16	9,2
9	$-C_{16}H_{33}$	МПЕГ ₇₅₀	6,5	2,02	1,32	1,26	10,6
10	$-C_8H_{17}$	МПЕГ ₅₅₀	5,9	5,50	1,35	1,23	13,0

Примітка: * – ГЛБ розраховано для випадку неіонізованих карбоксильних груп

агрегування і утворення міцел.

Зростання ж довжини гідрофільного замісника (з МПЕГ₃₅₀ до МПЕГ₅₅₀ і МПЕГ₇₅₀) при однаковій довжині ліпофільного алкілу не приводить до суттєвої зміни ККМ, Γ_{∞} і S_0 (табл. 3, пп. 5–7 та пп. 8–9).

Присутність двох карбоксильних груп у молекулі ПАР зумовлює суттєву залежність поверхнево-активних властивостей ДЕПК від рН та дозволяє регулювати їх величиною рН водного середовища. Так, збільшення рН супроводжується зростанням ККМ. (табл. 4) і зміною Γ_{∞} і S_0 , що пов'язано із збільшенням гідрофільності ДЕПК при зростанні іонізації карбоксилатних груп, їх гідратацією і зміною орієнтації молекул ПАР в адсорбційному шарі.

Таблиця 4
Залежність колоїдних властивостей Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА від рН водних розчинів

№	рН	ККМ ммоль/л	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	S_0 , нм ²
1	3,5	1,0	1,55	1,1
2	5,9	5,5	1,35	1,2
3	6,5	10,0	2,20	0,8
4	9,5	11,1	3,26	0,5
5	11,5	16,7	4,68	0,3

У водних розчинах ДЕПК формують міцели і міцелярні агрегати, які здатні солюбілізувати ліпофільні водонерозчинні речовини. Ця властивість і поверхнева активність одержаних ДЕПК дозволила використати Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА як емульгатор в емульсійній полімеризації Ст. Кінетичні криві свідчать, що емульсійна полімеризація Ст відбувається до високих конверсій з високими швидкостями (рис. 6).

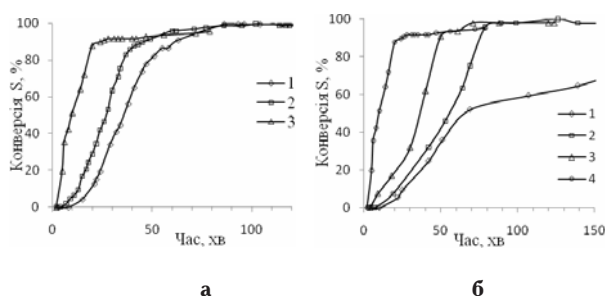


Рис. 6. Кінетичні криві емульсійної полімеризації Ст при співвідношенні водної і олео фаз як 9:1, рН 6,0 та 343 К: а – при концентрації емульгатора Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА 39,7 ммоль/л та різних концентрації ініціатора ПСА: 1 – 0,008 моль/л; 2 – 0,012 моль/л; 3 – 0,016 моль/л; б – при концентрації ініціатора ПСА 0,016 моль/л та різних концентраціях емульгатора Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА, ммоль/л: 1 – 11,4; 2 – 22,7; 3 – 34,1; 4 – 39,7

Очевидно, що швидкість полімеризації збільшується симбатно концентрації емульгатора унаслідок зростання кількості полімерно-мономерних частинок (рис. 6,б). При концентраціях емульгатора

Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА, менших, або близьких до значення ККМ (табл.4, рис. 6,б, крива 1) швидкість полімеризації невелика, а конверсія мономеру не досягає максимальних значень. При концентраціях Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА, які у 2–3 рази перебільшують ККМ, конверсія Ст досягає 95–99% (рис. 6,б).

Визначено, що порядок емульсійної полімеризації за ініціатором близький до 0,5 (рис. 7,а), а порядок за емульгатором – до 1,0 (рис. 6,б та 7,б), що узгоджується з відомими даними [14].

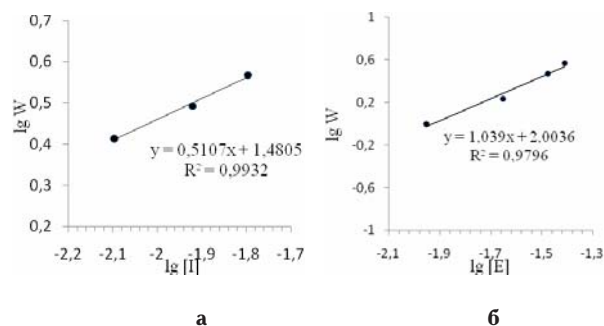


Рис. 7. Залежність логарифму швидкості емульсійної полімеризації Ст при співвідношенні водної і олео фаз 9:1, 343 К та рН 6,0 від: а – логарифму концентрації ініціатора ПСА при концентрації Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА 39,7 ммоль/л; б – логарифму концентрації емульгатора Окт-МПЕГ₅₅₀-ПМДА при концентрації ПСА – 0,016 моль/л

Висновки

Таким чином, взаємодією ПМДА з первинним аліфатичним спиртом та моноалкіловим етером поліетиленгліколю з різною молекулярною масою одержані нові амфіфільні ПАР – діестери піромелітової кислоти. Варіювання довжини ланцюга аліфатичного спирту дозволяє змінювати величину ліпофільного, а довжини моноалкілового етеру поліетиленгліколю – величину гідрофільного фрагментів. Зміною співвідношення ліпофільного та гідрофільного фрагментів можливо варіювати ГЛБ амфіфільних ПАР. Одержані ДЕПК розчиняються у водних середовищах і полярних і органічних розчинниках. У водних розчинах вони проявляють поверхневу активність і знижують поверхний натяг на 19–35 мН/м та утворюють міцели з чітко вираженою ККМ. Одержані ДЕПК, як емульгатори, дозволяють проводити емульсійну полімеризацію стиролу з високими швидкостями до високих конверсій.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Liu, S. Y., Armes, S. P. Polymeric surfactants for the new millennium: A pH-responsive, zwitterionic, schizophrenic diblock copolymer // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – Vol.41. – P.1413.
- Cogan K. A., Gast A. P. Effect of water on diblock

copolymers in oil: large aggregates, micelles, and microemulsions // *Macromolecules*. — 1990. — Vol.23. — P.745.

3. *Halperin A., Tirrell M., Lodge T.* Tethered chains in polymer microstructures // *P. Adv. Polym. Sci.* — 1991. — Vol.100. — P.31.

4. *Nanotechnology in cancer therapeutics: bioconjugated nanoparticles for drug delivery / Rajni Sinha, Gloria J. Kim, Shuming Nie, and Dong M. Shin // Mol Cancer Ther.* — 2006. — Vol.5. — № 8. — P.1909-1917.

5. *Polymeric nanoparticle-encapsulated curcumin («nanocurcumin»): a novel strategy for human cancer therapy / Savita Bisht, Georg Feldmann, Sheeta Soni, Rajani Ravi, Collins Karikar, Amarnath Maitra and Anirban Maitra // J. of Nanobiotechnology.* — 2007. — 5:3.—<http://www.jnanobiotechnology.com/content/5/1/3>

6. *Формування наночастинок срібла у самовпорядкованих полімерних системах амфіфільних гребінчатих кополімерів малеїнового ангідриду / Кудіна О.О., Будішевська О.Г., Воронов С.А. та ін. // Вопр. хімії і хім. технології.* — 2010. — № 1. — С.60-66.

7. *Амфіфільні гребінчаті кополімери малеїнового ангідриду як нанореактори синтезу наночастинок срібла / Кудіна О.О., Будішевська О.Г., Воронов С.А. та ін. // Доповіді НАН України.* — 2010. — № 7. — С.120-125.

8. *Органические растворители / Вайсберг А., Протскауэр Э., Риддис Д. и др. — М.: Изд-во иностр. лит.* — 1976. — 541 с.

9. *Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Нейман Р.Э., Вережников, В.Н., Кирдеева А.П. и др. — М.: Высш. шк.* — 1972. — 176 с.

10. *Бабак В.Г.* Высококонцентрированные эмульсии. Физико-химические принципы получения и устойчивость // *Успехи химии.* — 2008. — № 77(8). — С.729-756.

11. *Практикум по коллоидной химии / Баранова В.И., Бирик Е.Е., Кожевникова М.М. и др. — М.: Высш. шк.* — 1983. — 215 с.

12. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л.: Химия, 1978. — 416 с.

13. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит. — 1963. — 590 с.

14. *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров. — М.: Мир, 1974. — 612 с.

Надійшла до редакції 30.03.2012