

Г.С. Поп, А.А. Раціборська, В.І. Біленька, Л.Ю. Бодачівська, В.В. Клепко,
Ю.П. Гомза, Ю.Е. Грабовський

САМООРГАНІЗАЦІЯ АМІНОАМІДІВ КИСЛОТ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет

Методами розсіювання рентгенівських променів досліджено самоорганізацію аміноамідів кислот ріпакової олії. Доведено, що виявлені особливості зумовлені утворенням ними надмолекулярних структур гексагональної та ламелярної мезофаз. Запропоновано їх вплив на покращення технологічних властивостей, зокрема мастильних матеріалів.

Поверхнево-активні речовини на основі олій (біоПАР) є об'єктом підвищеної уваги дослідників, оскільки вони мають не лише покращену біорозкладаваність і безпечність для навколишнього середовища, а й специфічні властивості, зумовлені різними способами упакування молекул в процесі самоорганізації, а відтак високою солюбілізуючою та структуруючою здатністю. Завдяки цим особливостям біоПАР є ефективними гідрофобізаторами та адгезійними додатками до бітумних матеріалів [1], емульгаторами-стабілізаторами інвертних емульсій широкого спектра використання [2]. Зокрема, одержано низку мікроемульсійних паливних композицій на основі дизельного палива з вмістом водної фази до 22%, які можуть слугувати повноцінними заміниками рідких вуглеводневих палив [3]. У мастильних матеріалах олеохімічні ПАР виявилися активними антиокиснювальними і трибологічно активними додатками [4]. У зв'язку з цим встановлення залежності властивостей ПАР від їх хімічної будови і структури є запорукою подальшого спрямованого синтезу речовин з прогнозованою активністю. Макроскопічні властивості ПАР (міцелоутворення, числа агрегації, формування в об'ємі розчину відмінних за розмірами та формою надмолекулярних структур тощо) вивчені досить детально, тоді як відомості про мікроскопічні характеристики наразі потребують поглиблених досліджень. Одним з найбільш інформативних методів встановлення

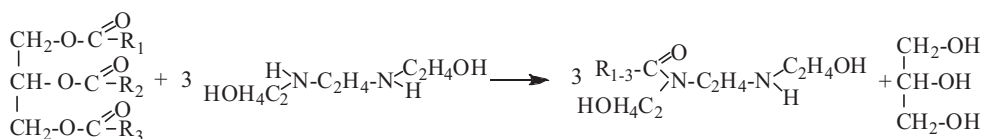
структури речовин на молекулярному рівні є метод малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРР), який і використано в цій роботі для доведення самоорганізації біоПАР та її впливу на внутрішню поліморфну структуру й основні фізико-хімічні властивості.

Об'єкти та методика досліджень

Для дослідження використано неіоногенну ПАР олеодін (зразок 1) — продукт взаємодії низькоерукової ріпакової олії з N,N'-біс(2-гідроксіетил)етилендіаміном, синтезовану за схемою.

Другим об'єктом дослідження були приготувані з використанням олеодіну мікроемульсійні системи та синтезовані в них міжміцелярною (зразок 2) і внутрішньоміцелярною (зразок 3) взаємодією водних розчинів хлориду кальцію (CaCl₂) і карбонату натрію (Na₂CO₃) ультрадисперсні частинки карбонату кальцію (CaCO₃) із вмістом 1,8·10⁻³ г.

Мікроемульсії готували розчиненням 0,3 М олеодіну в ізооктані (C(CH₃)₃-CH₂-CH(CH₃)₂) з наступним введенням ізопропанолу (CH₃-CH(OH)-CH₃), як співПАР. Вміст останнього становив 8,5 М на 1 моль біоПАР. Далі, поступово, через калібровану бюретку до спирто-вуглеводневого розчину біоПАР при інтенсивному перемішуванні на магнітній мішалці додавали водні розчини солей — Na₂CO₃ та CaCl₂ з концентрацією 0,05 М. Для синтезу частинок CaCO₃



де R₁-R₃ — залишки насичених та моно/поліненасичених вищих карбонових кислот, мас. %: C_{14,0}=0,2; C_{16,0}=4,5; C_{16,1}=0,3; C_{18,0}=1,5; C_{18,1}=56,0; C_{18,2}=19,6; C_{18,3}=10,3; C_{20,0}=1,5; C_{20,1}=3,8; C_{22,0}=0,4; C_{20,2}=0,2; C_{22,1}=1,7

Схема

міжміцелярною взаємодією одна з мікроемульсій містила 40 М водного розчину Na_2CO_3 , друга, — 18 М водного розчину CaCl_2 . Вихідні мікроемульсії в еквімолярних кількостях щодо реагентів повільно змішували. Для цього 2,3 мл мікроемульсії з Na_2CO_3 додавали до 5,1 мл мікроемульсії з CaCl_2 і перемішували впродовж 3–4 год для формування рівноважної структури. За внутрішньоміцелярної взаємодії реагентів розчин хлориду кальцію у кількості 15 М додавали до готової мікроемульсії з солюбілізованим розчином Na_2CO_3 , вміст якого у системі становив також 15 М. Перед вимірами мікроемульсійні системи вакуумували ($1,2\text{--}1,3 \cdot 10^{-2}$ Па) до сталої маси. Склад отриманих зразків олеодіну надано у табл. 1.

Криві ширококутового та малокутового розсіювання рентгенівських променів ($\lambda_{\text{Cu}}=1,54$ нм) одержували при температурі 18°C. Для цього досліджувані зразки поміщали у вимірювальні кювети товщиною 4,0 мм. Виміри МКРР виконували у вакуумній камері типу Краткі шляхом багатокрокового прохідного сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів від $0,04^\circ$ до $4,0^\circ$ з кроком $0,02^\circ$, що відповідає значенням величини хвильового вектора $q=4\pi\sin\theta_{\text{op}}/\lambda$, від $0,0039$ до $0,2758$ нм⁻¹, де θ_{op} — половина кута розсіювання, λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання. Обробку кривих МКРР виконано з використанням програмного забезпечення FFSAXS-V [5], згідно з яким здійснено нормування їх розсіюваної інтенсивності до абсолютних одиниць з введенням колімаційної поправки.

Результати та їх обговорення

Методами елементного аналізу, ПМР, ІЧ-та мас-спектроскопії встановлено, що синтезований нами олеодін містить головним чином N,N'-біс(2-гідроксіетил)етиленаміди насичених і ненасичених кислот, переважно олеїнової, лінолевої, ліноленової та гондоїнової кислот, а також гліцерин і воду, тоді як основна фракція, яка виділена із промислового продукту «Катіонний жир Р-1» фірми «Барва» і названа олеодіном-Р₁, є сумішшю N,N'-дигідроксіетилетиленамідів вищих жирних кислот з 2-ма і 3-ма гідроксигрупами, реакційного гліцерину та домішок води і тетрагідроксіетилетиленаміну [6]. Маючи складну будову у розведених розчинах (до 0,5 мас. %), олеодін формує двошарові міцелярні структури, які у вуглеводневих середовищах мають полярне ядро, утворене гідрофільними гідроксіетильними групами, водою і гліцеринном; гідрофільно-ліпофільний шар

— гідроксіетильними залишками біля амідного азоту моногліцеридів й зовнішній гідрофобний шар, сформований залишками вищих карбонових кислот. У висококонцентрованих розчинах із вмістом ПАР понад 50% та в конденсованому стані молекулярна природа нейоногенного біоПАР, через неоднорідну локалізацію електронних густин, чітко реєструється рентгеноструктурним аналізом. З рис. 1, на якому зображені інтегральні криві малокутового розсіювання рентгенівських променів, видно, що на фоні дифузного характеру розсіювання всі зразки мають кілька дискретних максимумів.

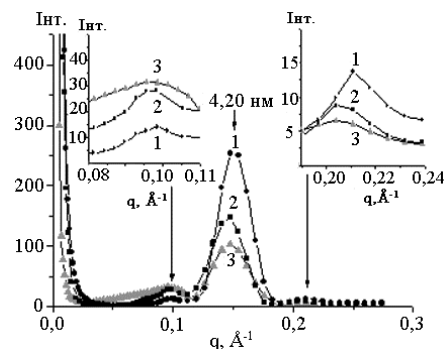


Рис. 1. Криві малокутового рентгенівського розсіювання для систем з вмістом води чи водно-спиртової суміші: 1 — 1,48%, 2 — 9,6%, 3 — 11,3 мас. %

Найбільш інтенсивні піки в області $0,12\text{--}0,18$ Å⁻¹ характеризують вплив полярної складової — залишкової води та ізопропанолу на структуру зразків й інтенсивність розсіювання, яка є найбільшою у вихідному олеодіні з максимальним ступенем дегідратації (зразок 1). Подібні спостереження відмічено авторами [7] при дослідженні дегідратованих та гідратованих гелів методами МКРР та малокутового розсіювання нейтронів (МКНР). Ймовірно, зростання вмісту полярних розчинників ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{--CH}(\text{OH})\text{--CH}_3$), а разом з цим і гідрофільної області за рахунок інтенсивної гідратації полярних оксіетильних груп, призводить до щільнішого упорядкування довгих вуглеводневих радикалів, незважаючи на наявність у зразках 2,3 деякої кількості гептану. Колоїдно-зв'язана вода у складі зразків сприяє їх набряканню й збільшенню розмірів водних доменів, що відображається зменшенням інтенсивності й зміщенням максимумів до дещо менших величин q , Å⁻¹, і навпаки, збільшення q , Å⁻¹ засвідчує про вищу структурованість, яка зумовлена підвищеним вмістом біоПАР

Таблиця 1

Склад досліджуваних зразків після вакуумування

№ зразка	Склад олеодіну, мас. %			Адсорбовані розчини, мас. %		
	N,N'-біс(2-гідроксіетил)етиленамід	Гліцерин	Вода	Розчинник	Вода	Спирт
1	94,49	4,03	1,48	0	0	0
2	83,72	3,56	1,31	3,12	7,03	1,26
3	82,92	3,54	1,30	2,24	8,79	1,21

(табл. 1).

Згідно з профілями кривих МКРР, наявність декількох максимумів свідчить про поліморфну, неоднорідну структуру й формування відмінних фаз у системах, які оцінено за формулою Шеррера $L = k\lambda/\beta \cos(\theta_p)$, де L – середній ефективний розмір паракристалічних областей; k – коефіцієнт залежний від форми кореляції кристалічних (щільних) утворень (якщо форма невідома, $k=0,94$ [8]), $\lambda=0,154$ нм та β – значення ширини піка на половині висоти у радіанах.

Визначення величини β проводили апроксимацією кривих МКРР функцією Гауса. Товщину одного бішару описано як $D=2\pi/q$, тоді кількість подібних бішарів визначали з відношення $n=L/D$. Узагальнені розрахунки стосовно кожного з максимумів наведено у табл. 2.

Таблиця 2
Структурні геометричні параметри досліджуваних систем

№ зразка	$\beta \cdot 10^{-4}$, рад	q , Å^{-1}	D , нм	L , нм	n
1	3,84	0,0991	6,37	361	57
	5,13	0,151	4,20	250	60
	3,70	0,211	2,97	375	126
2	6,86	0,0963	6,52	202	31
	6,03	0,146	4,30	212	49
	4,00	0,2069	3,04	347	114
3	8,61	0,0959	6,57	161	25
	5,58	0,148	4,24	230	54
	5,51	0,2035	3,08	252	82

Одержані дані добре узгоджуються з результатами характерними для бішарових структур [9], які утворені полярними та гідрофобними областями (паракристалічними ділянками) зі щільним упакуванням, властивим для ліпідних мембран. У середньому довжина вуглеводневих ланцюгів аміноамідів складає $\sim 1,87$ – $2,80$ нм. З розрахованої величини D видно (табл. 2), що вуглеводневі ланцюги аміноамідів, розташовуючись в бішарах, утворюють кут нахилу до площини шару. Присутність коротко- та довголанцюгових жирнокислотних залишків й різний ступінь ненасиченості зумовлюють часткове чи повне їх взаємопроникнення у паракристалічних областях, що корегується з довжиною цих ділянок.

За аналогією з ліпідними структурами [10], аміноаміди, в залежності від співвідношення вода/ПАР, здатні утворювати відмінні рідиннокристалічні мезофази. Зокрема, при вмісті води до 5 мас.%, що відповідає вихідному олеодіну (зразок 1), формується типова зворотна гексагональна мезофаза, що являє собою циліндричні міцели (гексасоми), які щільно розташовані одна за одною. Можна припустити, що окрім гексасомів аміноаміди утворюють структури дещо подібні до кохлеатного (згорнутого) чи тубулярного типу, однією з умов фор-

мування яких є відсутність чи мінімальний вміст води. До основних теорій утворення цих структур відносять електростатичну поляризацію, яка пояснює викривлення бішару вздовж осі та його закручення і хіральне упакування оптично-активних молекулярних асоціатів, які здатні формувати веретеноподібні згортки. Самоорганізація аміноамідів у такі структури забезпечує високу впорядкованість, яка чітко проявляється на спектрах малокутового рентгенівського розсіювання найінтенсивнішими піками в області $0,146$ – $0,151 \text{ Å}^{-1}$ для всіх досліджуваних систем. Поруч з цим кожна з них має нерівномірні значення відносно довжини гідрофобних областей (D), товщини бішарів (L) та їх кількості (n), зокрема, вирізняється зразок 2, який має більш розупорядковані ліпофільні ділянки і, відповідно, менші товщину й кількість бішарів. На наш погляд, це зумовлено значною кількістю вуглеводню у системі, який проникаючи поміж вуглеводневих ланцюгів дещо розпушує їх. Окрім того, ймовірно, розчинник сприяє «зняттю» бішарів, слабо зв'язаних з основним об'є-мом. Розрахована довжина ліпофільних ділянок засвідчує аксіальне розміщення структур та їх велику (підкручену) кривизну поверхні, яка надає системам підвищеної щільності, міцності й відповідає типовому гексагональному упакуванню як циліндричних міцел, так і кохлеатів. Відмічена добра кореляція довжини одного вуглеводневого радикала (для $C_{18:1}$) та паракристалічної області (табл. 2), що утворює бішар, які рівні $2,1$ нм та $4,2$ нм, відповідно. Це свідчить, що ланцюги не перекриваються, а лише дотикаються кінцевими групами $-\text{CH}_3$. Таке своєрідне розташування вуглеводневих ланцюгів притаманне гел-фазі в описаній вище гексагональній структурі (H_{II}).

Малоінтенсивні піки, які розміщені по обидва боки від основних максимумів, вказують на існування інших, окремих фаз, які характеризуються певними особливостями. Зокрема область $0,0991$ – $0,0959 \text{ Å}^{-1}$, вирізняється найбільшою довжиною паракристалічних ділянок $6,37$ – $6,57$ нм, які зростають при переході від 1 до 3 зразка, тоді як товщина й загальна кількість бішарів, навпаки, зменшуються. Суттєве збільшення D спричинено наявним вуглеводнем, який активно вбудовується в адсорбційний шар ПАР. Найбільший його вміст саме у цій фазі рееструється у 3 зразка незначним розширенням та підвищенням максимумом. При цьому істотно зменшуються величини L та n . Подібна поведінка спостерігалася при введенні холестеролу у фосfolіпиди [11]. Розглянута ділянка відповідає рідинній ламелярній мезофазі (L_{α}) з нещільним, розупорядкованим розміщенням ланцюгів різного ступеню ненасиченості, в яку легко можуть проникати, змінюючи кривизну поверхні, олеофільні речовини. Крім того, положення отриманих максимумів добре корелюється з МКРР, відміченим у структурі ліпідних бішарів з L_{α} [12,13].

I, нарешті, найменші піки для зразків 1–3 при $0,211\text{--}0,2035 \text{ \AA}^{-1}$ відносно геометричних параметрів розмірено зростають щодо довжини гідрофобних ділянок і зменшуються за товщиною й кількістю бішарів. Порівняно з попередніми, їх довжина є найменшою, а кількість – найбільшою, що спричинено інтенсивним ущільненням шарів, в яких вуглеводневі ланцюги розташовані інтердигитивно «як ключ до замку», про що свідчить співрозмірність довжин ланцюгів з загальною довжиною бішару ~ 3 нм. Цілком імовірно, що на цю ділянку припадає мінімальна кількість вуглеводню. Подібне стиснення бішарів співвідноситься з рідинно-кристалічною ламелярною мезофазою (L_β чи L_β').

Таким чином, кожна розглянута область характеризується різною щільністю упакування, що зумовлено відмінною конформацією і взаємним проникненням насичених та ненасичених алкільних ланцюгів з утворенням як гексагональної, так і ламелярної мезофаз, що схематично надано на рис. 2.

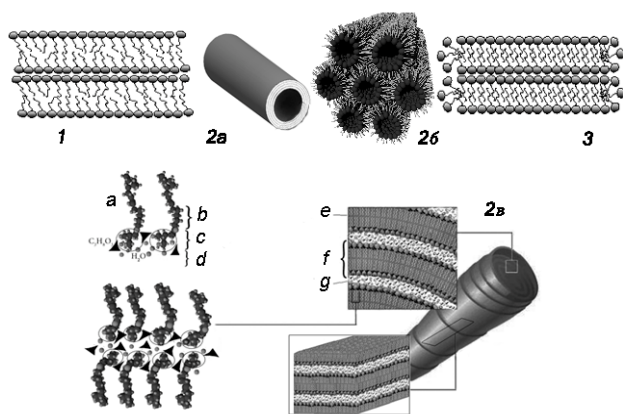


Рис. 2. Утворення самоорганізуючих структур в аміноаїдах: 1 – рідинна ламелярна мезофаза (L_α); 2 – гексагональна мезофаза (H_{II}): а – трубули; б – циліндрична мезофаза; в – кохлеати; 3 – рідинно-кристалічна фаза (L_β чи L_β'): а – ПАР; б – гідрофобна область; с – гідрофільно-гідрофобна область; d – гідрофільна область; e – паракристалічний шар; f – бішар аміноамідів; g – аморфний шар

Поруч з МКРР структуру олеодіну підтверджено методом ШКРР, згідно з яким встановлено, що отриманий профіль кривої відповідає аморфному гало з декількома плечами при кутах 2θ : $19^{\circ}2'$ ($d=0,461$ нм), $21^{\circ}3'$ ($d=0,418$ нм), $23^{\circ}4'$ ($d=0,380$ нм). Значення $19^{\circ}2'$ та $23^{\circ}4'$ характерні для різних фазових станів, зокрема для рідинної ламелярної (L_α) та рідинно-кристалічної мезофаз (L_β чи L_β'), згідно з дослідженнями авторів роботи [14]. Тоді як величині $21^{\circ}3'$ з $d=0,418$ нм відповідає область зі збільшеною кривизною поверхні та висококонденсованим станом, яка властива гексагональній фазі (H_{II}) й характерна для ліпідів з $d=0,415$ нм [15]. Водночас максимум, який відпо-

відає H_{II} фазі на кривій ШКРР, проявляється нижче температур фазового переходу між L_β та L_α фазами, що може вказувати на перекучення молекулярної орієнтації асоційованих комплексів аміноаміду з гліцерином [15]. За аналогією з системами поліамідів, для аміноамідів з H_{II} фазою характерно утворення водневих зв'язків між паралельними ланцюгами (бішарами), що призводить до підкрученої конформації молекул з наступним формуванням циліндричних структур.

Одночасне співіснування гексагональної та ламелярної мезофаз дозволяє, на нашу думку, обґрунтувати покращені змащувальні, тиксотропні та антиокиснювальні властивості синтезованого олеодіну та систем з його використанням. Саме наявність поліморфних переходів при зростанні навантаження зумовлює розгортання гексагональних мезофаз радіально-замкнених кохлеатів. Утворення при цьому ламелярних мезофаз зумовлює покращення змащувальних характеристик в приконтактних областях [16]. Зменшення чи повне зняття навантаження супроводжується зворотним процесом згортання ламелярних мезофаз в кохлеати, забезпечуючи таким чином зменшення окиснення мастила і його пролонговану високу ефективність у вузлах тертя.

Висновки

Методами розсіювання рентгенівських променів встановлено співіснування в продуктах трансамідування ріпакової олії оксіетильованим етилендіаміном (олеодін) різних поліморфних станів, представлених гексагональною, рідинною та рідинно-кристалічною ламелярною мезофазою. З'ясовано, що у конденсованому стані олеодін утворює структури з різною кривизною поверхні. Висока впорядкованість аміноамідів зумовлена формуванням, насамперед, масивних циліндричних міцел, які в майбутньому, подібно до біологічно активних холінів і ліпідів, трансформуються у веретеноподібні структури типу кохлеатів.

Наявність ультрадисперсного карбонату кальцію істотно не впливає на загальну морфологію олеодіну. У цьому випадку вплив води зводиться лише до процесів набрякання, а гептану – на розпушення ліпофільних областей в бішарах і скорочення їх загальної кількості. Взаємопереходи між гексагональною і ламелярною мезофазою надають олеодіну незвичних властивостей в конденсованому стані, які зумовлюють високу адсорбційну активність та в цілому покращені технологічні характеристики, наприклад, мастильних матеріалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. на винахід № 36096 України, МПК (2006), C08L95/00, C04B26/00. Адгезійна присадка до бітумних та асфальтових виробів / Г.С. Поп, М.Дж. Шабо, Н.М. Назарчук // Заявка у 2008 06814. ІБОНХ НАН Украї-

- ни. Заявл. 19.05.2008. Опубл. 10.10.2008. Бюл. № 19. — 4 с.
2. Поп Г.С. Біленька В.І. Створення дисперсних систем та колоїдно-хімічні важелі керування їх властивостями // Катализ и нефтехимия. — № 14. — 2006. — С.33-41.
 3. Пат. на винахід № 91305 України, МПК (2009), C10L 1/10. Водно-паливна мікроемульсія / Г.С. Поп, В.І. Біленька, Л.Ю. Бодачівська, В.І. Гутник, Є.А. Прокопова // Заявка а 2009 09219. ІБОНХ НАН України. Заявл. 07.09.2009. Опубл.12.07.2010. Бюл. № 13. — 6 с.
 4. Поп Г.С. Масильні матеріали з рослинних олій / Хімічна пром-сть України. — 2006. — № 5. — С.22-29.
 5. Vonk C.G. FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. — Geleen: DSM, 1974. — 83 p.
 6. Склад і будова продукту трансестерифікації ріпакової олії оксіетильованим етилендіаміном / Г.С. Поп, В.І. Біленька, В.С. Броварець, А.А. Раціборська // Науковий вісник Чернівецького ун-ту.
 7. Comparative SANS and SAXS studies on a mesoscopically heterogeneous structure in the dehydrated NIPA/SA gel / Sugiyama M., Annaka M., Motokawa R., Kuwajima S., Hara K. // Physica B. — 2002. — Vol.311. — P.90-94.
 8. Гинье А. Рентенография кристаллов. Теория и практика. — М.: Физматгиз, 1961. — 604 с.
 9. Funari S., Rapp G., Richter F. Double-bilayer: a new phase form by lysophospholipids and the corresponding fatty acid // Quimica Nova. — 2009. — Vol.32. — № 4. — P.908-912.
 10. Щипунов Ю.А. Самоорганизующиеся структуры лецитина // Успехи химии. — 1997. — № 66(4). — С.32-350.
 11. Chen L., Yu Zhiwu, Quinn Peter J. The partition of cholesterol between ordered and fluid bilayers of phosphatidylcholine: A synchrotron X-ray diffraction study // Biochimica et Biophysica Acta. — 2007. — Vol.1768. — P.2873-2881.
 12. Hydration of DMPC and DPPC at 4°C produces a novel subgel phase with convex-concave bilayer curvatures / Meyer H.W., Semmler K., Etting W.R., Pohle W., Ulrich A.S., Grage S., Selle C., Quinn P.J. // Chemistry and Physics of lipids. — 2000. — Vol.105. — P.149-166.
 13. Tenchov B., Koynova R., Rapp G. New ordered metastable phases between the gel and subgel phases in hydrated phospholipids // Biophysical Journal. — 2011. — Vol.80. — P.1873-1890.
 14. Larson K. Lipids-Molecular organization physical functions and technical applications. — Dundee, Scotland, The Oily Press LTD. — 1994. — 240 p.
 15. Hayden O., Nielsch K. Molecular and Nano-Tubes. — Springer-Verlag New York Inc., 2011. — 484 p.
 16. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 in its elastomer segmented copolymers / L. Bai, Z. Hong, D. Wang, J. Li, X. Wang, G. Pan, L. Li, X. Li // Polymer. — 2010. — Vol.51. — P.5604-5611.

Надійшла до редакції 13.06.2012