

London: Academic Press. – 1983.– P. 153–219. 13. Lunatov Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. – К.: Наукова думка, 1972. – 196 с. 14. Siqueira D.F., Reiter J., Breiner U., Stadler R., Stamm M. Competitive Adsorption of Functionalized Polymers // *Langmuir*.– 1996.– V. 12, Iss. 4.– P. 972–979. 15. Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces. Theory, Experiment, application. / Ed. Dukhin S. S., Kretzchmar G., Miller R. Amsterdam: Elsevier, 1995.– 599 P. 16. Van Eijk M. C. P. and Cohen Stuart M. A. Polymer Adsorption Kinetics: Effects of Supply rate. // *Langmuir*.– 1997.– Vol. 13.– > 20.– P. 5447–5450. 17. Santore M. M. Diffusion-Controlled Phenomena in Adsorbed Polymer Dynamics. In "Colloid-Polymer Interactions: From Fundamentals to Practice". Ed. Farinato R. S. and Dubin P. L. J. New York: Wiley & Sons Ltd. -1999.– P. 127–145. 18. Bijsterbosch H.D., Cohen Stuart M.A., Flier G. Adsorption of Graft Copolymers onto Silica and Titania // *Macromolecules*. – 1998. – Vol. 31, No. 25. – P. 8981–8987. 19. Токарев В.С., Середюк В.А., Воронов С.А., Беднарська О.Р. Особливості модифікації пігментів оксиду цинку та оксиду титану співполімерами малеїнового ангідриду // *Укр. хім. журн.*– 1997.– Т. 63, № 1–2.– С. 127–132. 20. Shirahama H., Lyklema J., Norde W. J. Comparative protein adsorption in model systems // *Colloid Interface Sci.* – 1990. – Vol. 139. – P. 177–187.

УДК 547 54-39; 546.41

М.Р. Чобіт, О.М. Шевчук, З.Я. Надашкевич, В.С. Токарев
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

ПРИЩЕПЛЕНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ, ІНІЦІЙОВАНА З ПОВЕРХНІ ПЕРОКСИДОВАНОГО ГІДРОКСИАПАТИТУ

© Чобіт М.Р., Шевчук О.М., Надашкевич З.Я., Токарев В.С., 2012

Досліджено процеси прищепленої полімеризації вінілових мономерів, ініційованої з поверхні дисперсного гідроксиapatиту, попередньо модифікованої олігопероксидними макроініціаторами. Вивчено вплив дисперсної мінеральної фази та умов (температура, концентрація ініціатора) на перебіг полімеризаційного процесу та властивості одержаних полімерів.

Ключові слова: гідроксиapatит, наночастинки, гетерофункціональний олігопероксид, полімеризація, модифікація.

The processes of graft polymerization of vinyl monomers initiated from the surface of dispersed hydroxyapatite previously modified with oligoperoxide initiators have been investigated. The influence of dispersed mineral phase as well as process conditions (temperature, initiator concentration) on polymerization process proceeding and obtained polymer characteristics has been studied.

Key words: hydroxyapatite, nanoparticles, heterofunctional oligoperoxide, polymerization, modification.

Постановка проблеми

Завдяки високій біосумісності та здатності до взаємодії з кістковими тканинами дисперсний гідроксиapatит привертає значну увагу як синтетична заміна кісткових матеріалів у ортопедії та стоматології [1]. Однак його використання обмежується низькими механічними властивостями. Вирішенням цієї проблеми може бути використання композиційних матеріалів на основі гідроксиapatиту та полімерів (зокрема біологічно-активних полімерів). Водночас висока поверхнева енергія дисперсного мінерального наповнювача зумовлює низьку сумісність гідроксиapatиту з полімерною матрицею, що призводить до агрегації його частинок і, як наслідок, до зниження фізико-механічних

груп поверхнево іммобілізованого гетерофункціонального макроінісурфу, відбувається з достатньо високою швидкістю і до високих конверсій (85 %) (рис. 1, 3, табл. 1, 2).

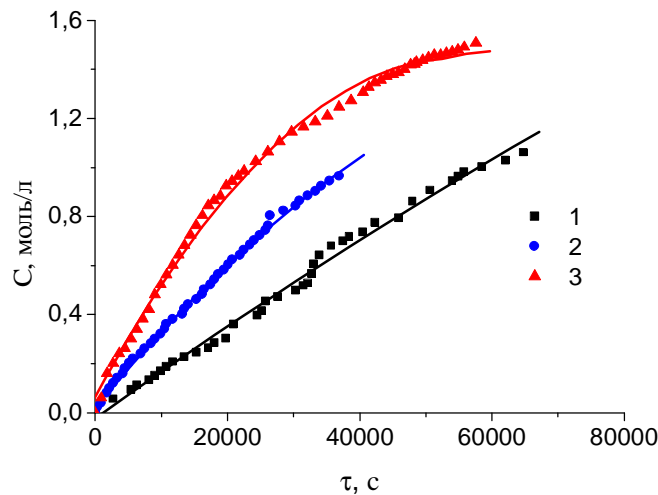


Рис. 1. Залежність кінетики полімеризації MMA від температури: 1-353K, 2-358K, 3-363K

Кінетичні криві процесу мають вигляд, характерний для радикальної полімеризації. Однак цей процес характеризується деякими особливостями, зумовленими, очевидно, наявністю твердої дисперсної фази в системі та іммобілізацією ініціатора на межі розділу фаз.

Таблиця 1

Характеристики полімеризації MMA, ініційованої з поверхні пероксидованого ГАП

T, K	C_{O_2} , моль/л	$W_{пол} \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$k_{пол} \cdot 10^4$, л ^{0.5} /(моль ^{0.5} ·с)	Енергія активації, кДж/моль	$MM_{nMMA} \cdot 10^{-3}$, г/моль
353	0,012	1,9	5,8	80,6	85,4
358	--	3,2	9,7		56,8
363	--	4,4	13,4		27,7
--	0,006	1,93	13,2		16,6
--	0,024	7,0	13,2		32,8

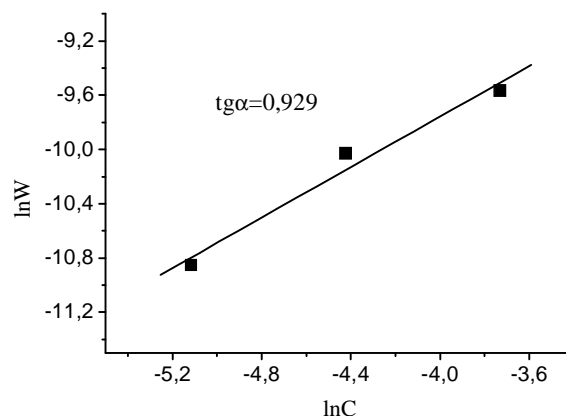


Рис. 2. Залежність швидкості полімеризації MMA від концентрації ініціатора в логарифмічних координатах

По-перше, порядок реакції за ініціатором (n) близький до 1 (рис. 2), що значно більше, ніж очікувалось для радикальної полімеризації (n = 0.5). Поясненням цього факту може бути те, що

фіксація макромолекул макроінісурфу в адсорбційних шарах (навіть у разі їхньої низької загальної концентрації в системі) веде до різкого зростання концентрації пероксидних груп у зоні реакції. За цих умов більшість матеріальних ланцюгів обриваються через передачу ланцюга на пероксидні та інші функціональні групи іммобілізованого макроінісурфу. Це призводить до зростання порядку реакції до величин, що значно перевищують 0,5.

Інша особливість стосується молекулярної маси одержаного полістиролу. На відміну від типових закономірностей, вона зростає зі збільшенням концентрації пероксидованого ГАП у системі (табл. 2), тоді як у разі збільшення температури процесу вона зменшується. Це може пояснюватись тим, що полімеризація переважно відбувається у приповерхневій зоні наночастинок ГАП, в якій реакції обриву ланцюга пригнічуються в результаті дифузійного контролю. Отже, зростання концентрації ГАП у системі викликає збільшення об'єму реакційної зони, що призводить до збільшення середньої молекулярної маси полістиролу.

Визначено константи швидкості полімеризації метилметакрилату за різних температур та, на їх основі, енергія активації процесу. Розрахована загальна енергія активації становить 80,6 кДж/моль, що дещо менше за описані в літературі значення для полімеризації ММА, ініційованої пероксидом бензоїлу (81,3 кДж/моль) [9], хоча енергія активації розпаду використаного макроінісурфу в розчині вища, ніж для пероксиду бензоїлу. Однак енергія активації розпаду О-О груп, іммобілізованих на поверхні ГАП, суттєво знижується порівняно з незв'язаним РК і стає близькою до E_a розпаду пероксиду бензоїлу (125 кДж/моль [9]). Це, на нашу думку, й призводить до зниження загальної енергії активації процесу, оскільки $E_{a_{\text{заг}}} = 1/2 E_{a_{\text{розп}}} + (E_{a_{\text{росту}}} - 1/2 E_{a_{\text{обр}}})$.

Швидкість полімеризації стиролу, ініційованої з поверхні пероксидованого ГАП, нижча, ніж у випадку метилметакрилату (рис. 3, табл. 2). Це узгоджується з літературними даними, оскільки відомо, що співвідношення констант швидкостей росту й обриву ланцюга ($k_p/k_o^{0.5}$) вищі для полімеризації метилметакрилату [9].

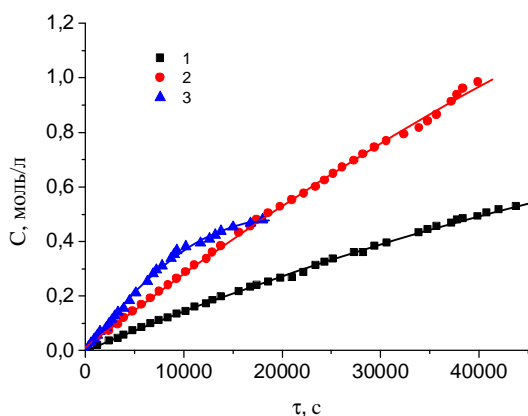


Рис. 3. Залежність кінетики полімеризації St від концентрації іммобілізованих О-О груп: $C_{O-O} = 0,006$ моль/л (1), $0,012$ моль/л (2), $0,024$ моль/л (3)

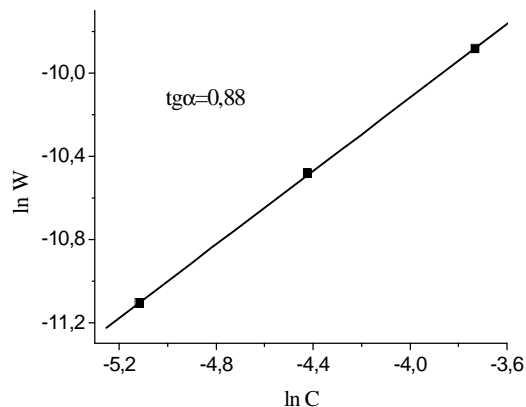


Рис. 4. Залежність швидкості полімеризації St від концентрації ініціатора в логарифмічних координатах

Водночас при полімеризації St спостерігається вплив розвиненої поверхні дисперсного ГАП на кінетику процесу та фізико-хімічні характеристики одержаного полімеру, аналогічний до полімеризації ММА – порядок за ініціатором більший за 0,5, а молекулярна маса синтезованого pSt збільшується зі зростанням концентрації ініціатора. При цьому молекулярні маси полі St є вищими, ніж для поліММА, що може пояснюватись різними механізмами обриву при полімеризації цих мономерів (рекомбінація при радикальній полімеризації St і переважно диспропорціонування у випадку ММА).

Також проведено термогравіметричний аналіз зразків наночастинок гідроксиапатиту, на поверхні яких є шар прищепленого полі-ММА. Видно, що на дериватографічних кривих практично

відсутній екзотермічний ефект в області 440-458К, що відповідає розкладу пероксидних груп РК (рис. 5). Тобто в процесі полімеризації пероксидні фрагменти розкладаються практично повністю, що пояснюється вищими швидкостями розкладу поліпероксидів, іммобілізованих на поверхні, порівняно з розкладом у розчині.

Таблиця 2

Деякі характеристики полімеризації Ст, ініційованої з поверхні пероксидованого ГАП (T=363 К)

C_{O_2} , моль/л	$W_{пол} \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$k_{пол} \cdot 10^4$, л ^{0,5} /(моль ^{0,5} ·с)	$MM_{пСт} \cdot 10^{-3}$, г/моль
0,006	1,5	6,9	42,1
0,012	2,8	7,0	70,9
0,024	5,1	6,9	158,3

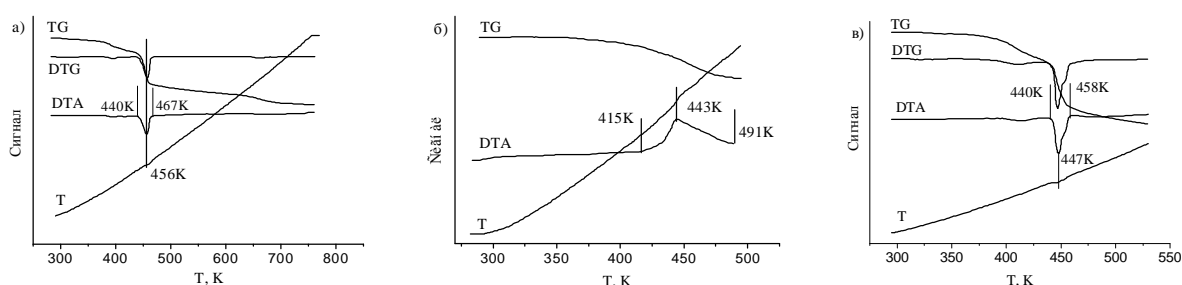


Рис. 5. Дериватограми немодифікованого ГАП (а), ГФО (б), ГАП, ГАП, одержаного після прищепленої полімеризації ММА (в)

З іншого боку, одержані дані свідчать про перспективність застосування модифікованого таким способом гідроксиапатиту у матеріалах ортопедичного застосування, оскільки відомо, що для виготовлення різного роду біоімплантантів небажано використовувати матеріали, які містять пероксидні фрагменти – джерела вільних радикалів.

Висновки

Отже, одержані результати свідчать, що полімеризація вінілових мономерів, ініційована пероксидними групами гетерофункціонального олігопероксиду, іммобілізованими на поверхні наночастинок гідроксиапатиту, проходить з достатньо високими швидкостями і до високих конверсій, причому полімеризаційний процес характеризується деякими особливостями, зумовленими присутністю твердої дисперсної фази в системі та іммобілізацією ініціатора на межі розділу фаз. Запропонований метод модифікації біокераміки дає змогу формувати полімерний компатибілізуючий шар на поверхні ГАП заданої функціональності та товщини, що забезпечує підвищення сумісності мінерального наповнювача з полімерними матрицями різної природи і, як наслідок, одержання композиційних матеріалів з покращеними фізико-механічними характеристиками.

1. Arcis R.W., Lopez-Macibe A., Toledano M., Osorio E. Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration // *Dental Mat.* – 2002. – 18. – P. 49–57. 2. Kunze C., Freier T., Helwig E. Surface modification of tricalcium phosphate for improvement of the interfacial compatibility with biodegradable polymers // *Biomater.* – 2003. – 2003. – P. 967–974. 3. Liu Q., de Wijn J.R., van Blitterswijk C.A. Covalent bonding of PMMA, PBMA and Poly(HEMA) to hydroxyapatite particles // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1998. – 40. – P.257–263. 4. Oduola M.K.; Tokarev V., Voronov S. Polymer Modification of Mineral Surface Using Peroxide-Containing Oligomers // *Advanced Materials Research, Vol. 18–19, 2007.* – P.219–224. 5. Шевчук О.М., Букартик Н.М., Монцибович Р.О., Тока-

рев В.С., Вагенкнехт У. Пероксидований гідроксид магнію – наповнювач для створення негорючих полімерних композитів // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2007. – № 4. – С. 125–130. 6. Shybanova O., Voronov S., Bednarska O., Medvedevskikh Yu., Stamm M., Tokarev V. Preparation of Thin Surface Layers by Grafting of Polymers // *Macromol. Symp.*– 2001.– V.164.– P.211–217. 7. Воронов С. А., Васильев В. П., Пучин В. А., Токарев В. С. Исследование кинетики термического распада олигомерного пероксида / Воронов С. А. // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.* – 1983. – 26, – № 10. – С. 1246–1248. 8. Kong Y., Jie W., Yuan W. C., Bao L. Yu. A study on in vitro and in vivo bioactivity of nano hydroxyapatite/polymer biocomposite // *Chinese Science Bulletin.* – Jan 2007. – vol. 52. – No. 2.– P. 267–271. 9. Г.С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. – М.: Наука, 1966. – 300 с.

УДК 678: 541.64

С.М. Варваренко, Н.В. Пузько, Н.Г.Носова, І.А. Дронь, І.Т. Тарнавчик, Ю.Б. Коваль,
В.Я. Самарик, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ПСЕВДОПОЛІ(АМІНОКИСЛОТИ) – ПЕРСПЕКТИВНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ ПОЛІМЕРИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ ФОРМ

© Варваренко С.М., Пузько Н.В., Носова Н.Г., Дронь І.А., Тарнавчик І.Т., Коваль Ю.Б., Самарик В.Я., Воронов С.А., 2012

Рефрактометричним і спектрофотометричними методами досліджено рівноважну солюбілізацію толуолу і модельних барвників у водних міцелярних системах, створених на основі нових поверхнево-активних полімерів – псевдополі(амінокислот). Проаналізовано особливості солюбілізуючої дії псевдополі(амінокислот) як полімерів блочного типу, що містять поліетери діолів (ПЕГ) в основному ланцюзі. Встановлено концентраційні межі ефективною солюбілізації у водному середовищі ліпофільних барвників судану III та куркуміну та сформульовано рекомендації щодо синтезу нових полімерів для покращення солюбілізуючої дії.

Ключові слова: солюбілізація, псевдополі(амінокислоти), поверхнево-активні полімери.

Novel surface active polymers (pseudo-poly(amino acid)s) were synthesized and toluene and model dyes equilibrium solubilization in water micellar systems based on these pseudo-poly(amino acid)s were studied via refractometric and spectrometric methods. Peculiarities of solubilization properties of pseudo-poly(amino acid)s as block polymers containing polyesters of diols (PEG) in the backbone were analyzed. Concentration ranges of lipophilic dyes Sudan III and Kurkumin effective solubilization were determinate. Recommendation for new polymers' synthesis for solubilization properties approving were formulated.

Key words: solubilization, pseudo-poly(amino acid)s, surface active polymers.

Постановка проблеми.

Солюбілізаційні явища практично застосовують, зокрема, у методах і технологіях, що інтенсивно розвиваються – міцелярному та ферментативному каталізі, біотехнології. Солюбілізація широко використовується також у біології, оскільки хімічний склад білкових речовин нагадує структуру міцели поверхнево-активних речовин (ПАР). Разом з тим, детальне вивчення кількісних параметрів солюбілізації поверхнево-активними речовинами дає змогу визначати такі їх колоїдні характеристики, як критична концентрація міцелоутворення в неводних середовищах, робити висновки про форму та розміри міцел та міцелярних агрегатів.