

2005. –P. 274–292. 4. Glen S. Kwon, *Polymeric Drug Delivery Systems*. – 2005. – P. 653. 5. Рябцева А., Остапчук Ю., Мітіна Н., Москвін М., Бойко Н., Стойка Р., Заїченко О. Поліетиленглікольмісні олігомерні носії та нанорозмірні системи доставки антимікробних речовин на їх основі // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – № 700. – 2011, – P. 367–373. 6. Jones M.-C., Leroux J.-C. *Polymeric micelles – a new generation of colloidal drug carriers*, – *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – № 48. – 1999. – P. 101–111.

УДК 541.64

Г.О. Огар, М.Р. Чобіт, В.С. Токарев
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ МАКРОФОТОІНІЦІАТОРА НА ОСНОВІ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-КО-МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ ФРАГМЕНТАМИ БЕНЗОЇНУ НА ПОВЕРХНІ НАПОВНЮВАЧІВ НЕОРГАНІЧНОЇ ПРИРОДИ

© Огар Г.О., Чобіт М.Р., Токарев В.С., 2012

Викладено результати дослідження особливостей адсорбції макрофотоініціатора полі(метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид-ко-малеїнат бензоїну) (ПМФІ) та його прекурсора – коолігомеру полі(метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид) (ММА-МА) на поверхні дисперсних наповнювачів діоксиду титану та гідроксиапатиту. Різниця в будові полімерних адсорбатів неістотно впливає на особливості адсорбції, тоді як природа адсорбентів є важливим фактором, що визначає характеристики процесу адсорбції. Такі наповнювачі з іммобілізованим на поверхні макрофотоініціатором становлять інтерес, оскільки можуть використовуватись для створення фотополімерних композитів з покращеними фізико-механічними властивостями.

Ключові слова: макрофотоініціатор, адсорбція, діоксид титану, гідроксиапатит.

This work reports on features of an adsorption of PolyMacroPhotoInitiator poly(methyl methacrylate)-co-(maleic anhydride)-co-(benzoin maleate) (PMPI) and its precursor cooligomer namely poly(methyl methacrylate)-co-(maleic anhydride) (MMA-MA) onto the surfaces of disperse fillers titanium dioxide and hydroxyl apatite. Difference in the structure of these polymer adsorbates has a little influence on absorption features, while the adsorbent nature is a main factor determining characteristics of the adsorption process. The fillers with the surface-immobilized PMPI are of interest for the use in the photo-cured polymer compositions aimed at improving their physic-chemical properties.

Key words: macrophotoinitiator, adsorption, titanium dioxide, hydroxyl apatite.

Постановка проблеми

Фотополімерні композити є перспективним матеріалами, що широко застосовуються, зокрема у стоматології для пломбування зубів. До складу таких композицій входить, поряд з полімеризаційноздатними олігомерами, мономерами і фотоініціаторами, велика кількість мінеральних наповнювачів, які забезпечують необхідну міцність і абразивну стійкість кінцевого матеріалу. Фізико-механічні властивості отриманих композитів суттєво залежать від міжфазної взаємодії наповнювача з полімерною матрицею. Для регулювання такої взаємодії ми синтезували поліфункціональний макрофотоініціатор (ПМФІ), що одночасно має поверхнево-активні, адсорбційні та ініціювальні властивості. Синтез ПМФІ здійснювали прищепленням молекул фотоініціатора бензоїну до коолігомеру полі(метакрилат-ко-малеїновий ангідрид) [1, 2].

Для іммобілізації полімерних молекул на твердій поверхні можна використати різноманітні за природою хімічні та фізико-хімічні процеси, які до того ж можуть відрізнятися за технологією практичної реалізації. Вибір того чи іншого з них визначається поставленими цілями, залежить як від природи та геометрії твердої поверхні, так і від типу наявних у полімері функціональних груп, зокрема від умов проведення процесу.

У цьому дослідженні іммобілізація ПМФІ на поверхнях мінеральних наповнювачів досягнута в результаті його фізичної або хімічної адсорбції з розведених розчинів у органічних розчинниках, подібно до іммобілізації пероксидних макроініціаторів [3].

Аналіз останніх досліджень та публікацій

За останнє десятиріччя різко зросла зацікавленість органічно-неорганічними гібридними матеріалами [4, 5]. Це зумовлено тим, що вони можуть мати підвищені механічні властивості, стійкість до стирання, біосумісність, а також деякі спеціальні властивості. На особливу увагу заслуговують так звані органо-неорганічні гібридні матеріали, на поверхні яких є центри ініціації полімеризації [6], зокрема центри фотоініціювання [7].

Мета роботи – дослідити основні закономірності адсорбції ПМФІ на основі коолігомеру полі-(метилметакрилат)-ко-(малеїновий ангідрид) з прищепленими фрагментами бензоїну на поверхні мінеральних наповнювачів різної природи з частинками субмікронного і нанорозмірів з метою оптимізації умов проведення процесу.

Експериментальна частина

Вихідні матеріали. Малеїновий ангідрид (Aldrich), вміст основної речовини 99 %, перед застосуванням перекристалізували; метилметакрилат (Aldrich), вміст основної речовини 99 %, перед застосуванням переганяли в течії аргону; бензоїн (Aldrich) використовували без додаткової очистки. Розчинники: етилацетат, гексан, *o*-ксилен – перед застосуванням попередньо висушували і зберігали над прожареним $MgSO_4$.

Як субстрати використовували діоксид титану рутильної форми (TiO_2) марки R-706 (Sherwin Williams Co.) з питомою поверхнею частинок $5,4 \text{ м}^2/\text{г}$, з середнім розміром частинок $0,36 \text{ мкм}$; $pH=8,2$ та гідроксиапатит, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (синтезований самостійно) з питомою поверхнею наночастинок $100 \text{ м}^2/\text{г}$ [8–10].

Синтез коолігомеру полі(метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид) проводили у реакторі, оснащеному мішалкою і зворотним холодильником, в етилацетаті за мольного співвідношення вихідних мономерів 1:1, в присутності 2 % мас. пероксиду лаурилу як ініціатора і 10 % мас. додецилмеркаптану як регулятора молекулярної маси. Температура реакції $60 \text{ }^\circ\text{C}$, час – 8 год, конверсія – 83 %. Утворений коолігомер двічі очищали переосадженням у гексан з розчину в етилацетаті, після чого сушили до постійної маси у вакуумі за кімнатної температури. Склад коолігомеру ММА-МА визначали за результатами елементного аналізу і потенціометричного титрування $COOH$ -груп.

Синтез олігомерного макрофотоініціатора ПМФІ здійснювали прищепленням Бз до коолігомеру ММА-МА. Ця реакція є полімераналогічним перетворенням за механізмом ацилювання спиртів ангідридами. Як каталізатор реакції використовували 4-додецилбензенсульфонатну кислоту, як розчинник – *o*-ксилен. Температура реакції становила $130 \text{ }^\circ\text{C}$, час реакції 1–14 год. Реакцію проводили за різних співвідношень ММА-МА і бензоїну, а також різною кількістю доданого розчинника.

Адсорбцію ПМФІ та ММА-МА на поверхні неорганічних частинок здійснювали у розчинах етилацетату (ЕА) чи метанолу (МОН), які є одними з найкращих розчинників для синтезованого ПМФІ та ММА-МА. Концентрацію ПМФІ або ММА-МА у розчинах та час проведення адсорбції варіювали у широкому діапазоні (від 0,1 до 8 % для 60 хв) та (від 1 до 120 хв для 2 % розчину) за сталого співвідношення адсорбенту до розчину як 1 : 5. Кількість адсорбованого ПМФІ та ММА-МА на поверхні неорганічних частинок визначали термогравіметричним методом.

Обговорення результатів

Для розуміння проходження процесів адсорбції та іммобілізації на поверхні мінеральних наповнювачів ПМФІ ми провели адсорбцію та побудували ізотермічні та кінетичні криві адсорбції на поверхні діоксиду титану (TiO_2) та гідроксиапатиту ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Поверхня TiO_2 містить лужні та кислі, а $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – лужні поверхневі групи [8, 11]. Вибір адсорбентів пов'язаний із вдедалі більшим застосуванням останніх для створення композитів для медицини, зокрема у стоматології для пломбування зубів.

На процес адсорбції впливають такі основні фактори, як природа адсорбату, адсорбенту, а також природа розчинника.

На рис. 1, а наведено ізотерми адсорбції ПМФІ та ММА-МА в ЕА та МОН на поверхні TiO_2 . Вони свідчать про високу спорідненість його макромолекул до поверхні адсорбату. Величини адсорбції коливаються незначно ($2\text{--}4 \text{ мг/м}^2 \text{ TiO}_2$) у широкому інтервалі концентрацій адсорбату в розчині, що відрізнялись майже на 2 порядки.

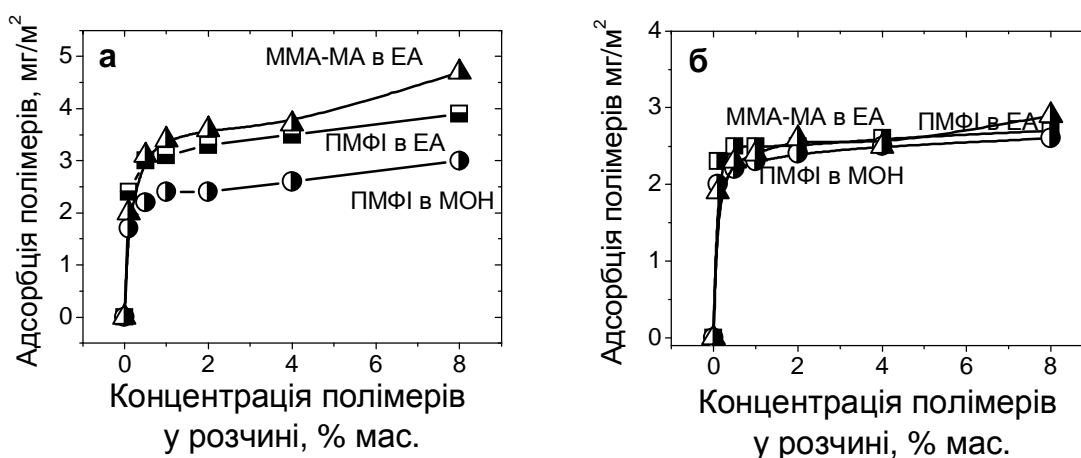


Рис. 1. Ізотерми адсорбції ПМФІ та ММА-МА з органічних розчинників на TiO_2 (а) та на $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (б)

Форма ізотерм, що мають крутий підйом з перегином, зумовлена високою спорідненістю ПМФІ до твердої поверхні й добре узгоджується з теоретичними уявленнями, згідно з якими насичення поверхні повинно спостерігатись за доволі низьких концентраціях адсорбату. Характерний перехід від крутого підйому до насичення відбувається в області концентрацій біля 1 % для обох розчинників. Зауважимо, що ізотерми адсорбції ММА-МА в ЕА суттєво не відрізняються від ізотерм адсорбції ПМФІ в цьому самому розчиннику. Ць свідчить про те, що введення у структуру ММА-МА бензоїнових фрагментів практично не впливає на характер взаємодії макромолекул адсорбату з поверхнею адсорбенту.

У табл. 1 наведено значення адсорбції (мг/г) ПМФІ та вихідного ММА-МА на поверхні частинок TiO_2 та $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Видно, що величини адсорбції у ЕА для поверхні діоксиду титану в 1,3–1,4 раза вищі за значення, отримані за подібних умов у МОН. Пояснення цьому феномену можна знайти, проаналізувавши термодинаміку процесу.

Мотивуючою силою адсорбції полімерів є вигреш в ентальпії системи [12]. Згідно з теорією А. Силберга цей процес характеризується параметром ентальпії адсорбції χ_s , який визначається як:

$$\chi_s = z' \cdot [(h_{sl} - \frac{1}{2} \cdot h_{ll}) - (h_{sp} - \frac{1}{2} \cdot h_{pp})] / k \cdot T, (1)$$

де z' – кількість адсорбційних центрів, на яких молекули розчинника заміщені на полімер; h_{sl} , h_{sp} , h_{pp} та h_{ll} – енергія бінарної взаємодії відповідно між полімерними сегментами (р), молекулами розчинника (l) та поверхнею адсорбенту (s); k – константа Больцмана; T – температура.

Вважають, що позитивне значення χ_s зумовлює частіше переважну взаємодію полімер/адсорбент, ніж розчинник/адсорбент. Для тих самих адсорбату і адсорбенту значення $(h_{sp} - \frac{1}{2} \cdot h_{pp})$ у рівнянні (1) є величиною сталою. Тоді різниця в χ_s визначатимися взаємодією

розчинник/адсорбент ($h_{sl} - \frac{1}{2} \cdot h_{ll}$), тому що адсорбція макромолекул полімерного адсорбату вимагає заміщення на поверхні молекул адсорбованого розчинника. Тобто чим вище значення $-(h_{sl} - \frac{1}{2} \cdot h_{ll})$, тим менша кількість адсорбованого полімеру.

З урахуванням хімічної будови використаних розчинників треба очікувати, що з поверхнею TiO_2 молекули сильно полярного МОН (який є типовою -ОН кислотою) будуть зв'язуватись міцніше, ніж із менш полярним ЕА. Отже, молекули МОН можуть активно конкурувати за адсорбційні центри з макромолекулами ПМФІ, що і зумовлює у такому разі менші величини адсорбції порівняно з ЕА (таб. 1).

Крім зазначеного, природа розчинника визначає конформацію макроланцюгів ПМФІ як у розчині, так і в адсорбційному шарі, а також впливає на ступінь диспергування частинок адсорбенту і, відповідно, величину поверхні, доступної для адсорбції макромолекул ПМФІ. Тобто розчинник комплексно впливає на процес адсорбції, але для розглянутого випадку взаємодія розчинник-адсорбент, очевидно, переважає.

На рис. 1, б наведено ізотерми адсорбції ПМФІ та ММА-МА в ЕА та МОН на поверхні гідроксиапатиту. Поверхня гідроксиапатиту має дещо вищу спорідненість до полімерів цього типу, ніж поверхня діоксиду титану. Характерний перехід від крутого підйому до насичення відбувається в області концентрацій близько 0,5 % для обох розчинників. Вираженіший підйом кривої та практично відсутність зростання адсорбції у разі зростання концентрації дає змогу припустити формування іонного зв'язку між карбоксильними групами полімеру та лужними групами на поверхні гідроксиапатиту. У такому разі швидко заповнюється поверхня адсорбату в результаті хімічної взаємодії з адсорбційними центрами $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ та виникають перешкоди у перебудові макромолекул в адсорбційному шарі.

Таблиця 1

**Величини адсорбції ПМФІ та ММА-МА
з різних розчинників на мінеральні поверхні**

Концентрація р-ну, %	Адсорбція на поверхні TiO_2 , мг/г			Адсорбція на поверхні $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, мг/г		
	ММА-МА	ПМФІ		ММА-МА	ПМФІ	
		ЕА	ЕА		МОН	ЕА
0,1	11.0	13.6	9.9	194.7	233.8	202.5
0,5	17.0	16.3	12.1	226.3	249.8	224.5
1	18.3	16.9	13.8	238.1	249.5	232.6
2	15.6	17.7	12.9	257.7	254.9	236.9
4	20.2	19.4	14.7	248.6	256.5	245.2
8	25.4	21.7	15.7	293.4	269.5	263.7

Для кращої ілюстрації проходження процесу адсорбції у табл. 1 наведено адсорбційні характеристики, виражені у мг полімеру, адсорбованого на г адсорбенту. Відзначимо (табл. 1) надзвичайно високу адсорбційну ємність гідроксиапатиту (до 293 мг/г для ММА-МА та 269 мг/г для ПМФІ), що пояснюється великою питомою поверхнею наночастинок гідроксиапатиту ($100-290 \text{ м}^2/\text{г}$) залежно від методу приготування [8–10]. Водночас частинки TiO_2 , які є значно більшими і мають набагато менш розвинуту поверхню, за близьких значень величин адсорбції на одиницю площі, адсорбують на порядок менше полімеру на одиницю маси.

На рис. 2 наведено кінетичні криві адсорбції ПМФІ та ММА-МА на TiO_2 та $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ з органічних розчинників. Майже вертикальні початкові ділянки кінетичних кривих свідчать про високу спорідненість функціональних груп макромолекул адсорбату до поверхневих груп адсорбентів. Це в кінцевому випадку визначає високі значення константи адсорбції або явище так званої псевдонеоборотної адсорбції полімерів [12, 13], тобто коли швидкість їх адсорбції на декілька порядків перевищує швидкість їх десорбції.

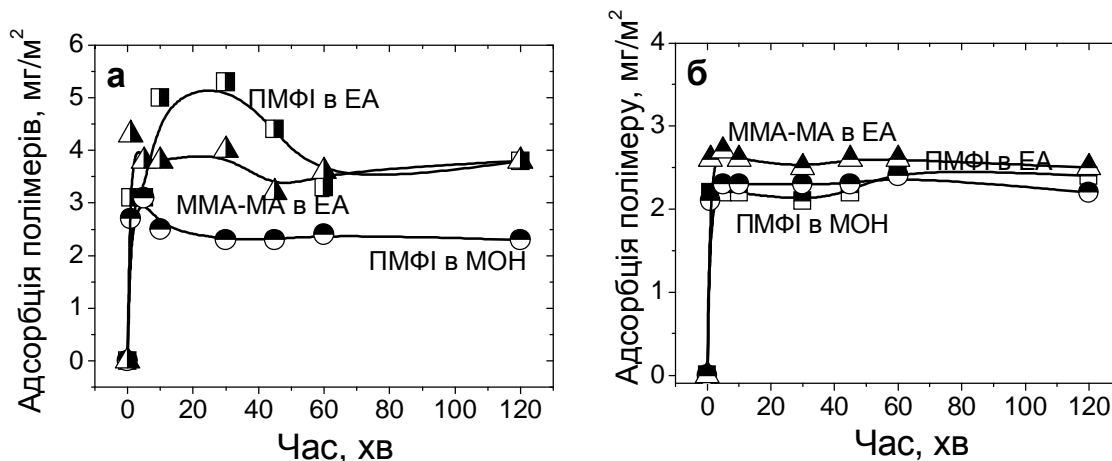


Рис. 2. Кінетичні криві адсорбції ПМФІ та ММА-МА з органічних розчинників на TiO_2 (а) та на $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (б)

Поверхня адсорбенту на початковій стадії є вільною, тобто містить найбільшу концентрацію активних адсорбційних центрів. Тому вважають, що кожна макромолекула адсорбату, яка досягла межі розділу фаз, відразу адсорбується на ній, тобто швидкість адсорбції на цьому етапі визначається радше швидкістю транспорту макромолекул до міжфазної поверхні [14–17]. Стадія швидкої адсорбції завершується, коли кількість адсорбованого полімеру досягає 70...80 % від максимально досяжної за цих умов величини. Після цього процес сповільнюється внаслідок зменшення доступності вільних адсорбційних центрів для макромолекул, які досягли межі розділу фаз пізніше, оскільки адсорбовані макромолекули створюють стеричні перешкоди для цієї взаємодії. Тому подальша адсорбція можлива лише за умов реорганізації вже сформованого адсорбційного шару, що є доволі повільним процесом. Наступний етап “перенасичення” адсорбційного шару відображається на кінетичних кривих як наявність більш або менш помітних максимумів. Незважаючи на велику кількість публікацій з адсорбції полімерів, це явище не надто часто згадують у науковій літературі, є лише декілька публікацій, де воно описане [18–20] (у закордонній літературі його називають терміном "overshoot" – перебільшення). Ряд чинників можуть спричинити його, серед них розглядають переважно реорганізацію адсорбційного шару внаслідок зміни конформації адсорбованих макромолекул. Така реорганізація адсорбованого шару добре виражена на кінетичних кривих адсорбції ПМФІ та ММА-МА на TiO_2 , яка проводилася з розчину EA. На рис. 2, а крива, побудована за результатами адсорбції ПМФІ з розчину МОН, практично не містить «ділянки» реорганізації адсорбованого шару, а значення максимально досяжної за таких умов адсорбції є суттєво нижчими, ніж у випадку EA. Це, очевидно, пов'язано з явищем конкуренції макромолекул полімеру та молекул розчинника МОН за активні адсорбційні центри на поверхні, описаним вище. Крім того, якщо взяти до уваги, що конформація макромолекул у розчині визначається взаємодіями між їх частинками і їх взаємодією з молекулами розчинника, а у адсорбованих макромолекул частина з них замінюється на взаємодію з адсорбційними центрами, то зрозуміло, що конформація останніх може суттєво відрізнятись від такої у розчині. Від того, наскільки сильно вони відрізняються і наскільки швидко відбувається ця зміна при переході макромолекули з розчину на поверхню, залежатиме і характер кінетичної кривої, зокрема наявність і величина “перенасичення” адсорбційного шару.

На рис. 2, б наведено кінетичні криві адсорбції на поверхні $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, які за природою практично однакові для всіх досліджуваних випадків. Особливо відзначимо відсутність чітко вираженого максимуму адсорбції, а відтак реорганізацію адсорбованого шару. Це є додатковим підтвердженням утворення хімічних зв'язків між макромолекулами адсорбату та адсорбентом, про що згадувалось вище.

У табл. 2 подано інформацію про кінетичні характеристики процесів адсорбції, виражені у мг полімеру, адсорбованого на грам адсорбенту. Вона повністю узгоджується з даними табл.1 – приблизно на півтора порядки вища питома поверхня наночастинок гідроксиапатиту порівняно з частинками TiO_2 зумовлюють на порядок вищі значення величин адсорбції обох коолігомерів.

Таблиця 2

**Кінетичні характеристики адсорбції ПМФІ та ММА-МА
з різних розчинників на мінеральній поверхні**

Час, хв	Адсорбція на поверхню TiO_2 , мг/г			Адсорбція на поверхню $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, мг/г		
	ММА-МА	ПМФІ		ММА-МА	ПМФІ	
	ЕА	ЕА	МОН	ЕА	ЕА	МОН
1	23.1	16.9	14.8	257.1	218.2	213.9
5	20.6	16.7	16.9	265.6	215.1	231.8
10	20.6	26.8	13.3	260.0	217.7	230.3
30	21.4	28.6	12.5	252.1	214.7	231.0
45	17.4	23.9	12.2	260.9	220.7	225.4
60	20.6	17.7	12.9	257.7	254.9	236.9
120	23.1	20.6	12.2	251.2	241.3	221.3

Висновки

Досліджено адсорбцію ПМФІ та ММА-МА на поверхні субмікронних частинок діоксиду титану та наночастинок гідроксиапатиту. Встановлено високу спорідненість досліджуваних полімерів до обох адсорбентів. Разом з тим, виявлено деякі відмінності у характері адсорбції обох адсорбатів на поверхні зазначених адсорбентів, які можна пояснити різним типом їх взаємодії. Якщо у випадку TiO_2 домінує переважно фізична адсорбція коолігомерів внаслідок малої реакційної здатності цього адсорбенту, то у випадку гідроксиапатиту переважно відбувається хемосорбція коолігомерів з утворенням іонних міжфазних зв'язків.

1. Огар Г., Долинська Л., Токарев В. Синтез коолігомеру малеїнового ангідриду з метилметакрилатом та його модифікація бензоїном // Тези доп. I Міжнародної конференції молодих вчених ССТ-2010, Нац. ун-т "Львівська політехніка". – Львів, 2010. – С.44–45.
2. Огар Г., Долинська Л., Токарев В. Синтез макрофотоініціаторів на основі метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид з прищепленими фрагментами бензоїну // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – Львів, 2011. – № 700. – С.353–357.
3. Токарев В.С. Дис... докт. хім. наук. – Львів: Нац. ун-т "Львівська політехніка", 2006. – 360 с.
4. Hampton M.J., Templeton J.L., DeSimone J. M. Direct patterning of CdSe quantum dots into sub- 100 nm structures // Langmuir. – 2010. – 26 (5). – P. 3012–3015.
5. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. – М.: Машиностроение, 2007. – 170 с.
6. Шевчук О.М., Букартик Н.М., Токарев С.В., Монцібович Р.О. Формування тонких шарів пероксидних макроініціаторів на поверхнях різної природи // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – Львів, 2011. – №700. – С. 382–386.
7. Dyer D.J. Photoinitiated Synthesis of Grafted Polymers In "Surface-Initiated Polymerization I". Ed. Jordan R. // Springer. – 2006. – Vol. 197. –P. 47–63.
8. Огар Г.О., Шевчук О.М., Букартик Н.М., Чобіт М.Р., Нікітішин Є.Ю., Токарев В.С. Сорбція полімерних пероксидів на дисперсних і планарних поверхнях // Тези доп. XXI Українського наукового семінару "Мембранні і сорбційні процеси та технології". – К., 2011. – С. 61.
9. Чобіт М., Шевчук О., Токарев В. Пероксидація гідроксиапатиту // Тези доп. I Міжнародної конференції молодих вчених ССТ-2010, Нац. ун-т "Львівська політехніка". – Львів. – 2010. – С.38–39.
10. Ciobanu C.S., Andronescu E., Predoi D. BET and XRD studies on the hydroxyapatite and Europium doped hydroxyapatite // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2011.– Vol. 6, No 3.– P. 1239–1244.
11. Лусичкин Г. В., Фадеев А. Ю., Сердан А. А., Нестеренко П.Н., Мингалев П. Г, Фурман Д. Б. Химия привитых поверхностных соединений; под ред. Лусичкина Г.В. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.
12. Fleeer G., Lyklema J. Polymer adsorption // Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface. / Edited by G. D. Parfitt and C. H. Rochester.–

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 гідроксиапатиту, попередньо модифікованої олігопероксидними макроініціаторами. Вивчено вплив дисперсної мінеральної фази та умов (температура, концентрація ініціатора) на перебіг полімеризаційного процесу та властивості одержаних полімерів.

Ключові слова: гідроксиапатит, 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 гідроксиапатит 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 гідроксиапатиту та полімерів (зокрема біологічно-активних полімерів). Водночас висока поверхнева енергія дисперсного мінерального наповнювача зумовлює низьку сумісність гідроксиапатиту з полімерною матрицею, що призводить до агрегації його частинок і, як наслідок, до зниження фізико-механічних