

# Investigation of the adsorption of macrophotoinitiator with the pendant benzoin moieties onto TiO<sub>2</sub> surfaces

Galuna Ogar, Oleg Shevchuk,  
Viktor Tokarev

Department of Organic Chemistry, National University  
“Lvivska Politechnika”, UKRAINE, Lviv, S. Bandera str., 12,  
E-mail: galunaogar@gmail.com

Adsorption of polyfunctional macrophotoinitiator with the pendant benzoin moieties from its solutions in either ethyl acetate (EA) or methanol (MOH) at the surface of dispersed TiO<sub>2</sub> has been investigated.

The adsorption isotherms have a similar shape in both cases (Fig. 1), which is characterized with a sharp rise at the beginning, followed by a slight slope after reaching a breaking point at about 1 % mass concentration of PMPI in solution. This behaviour demonstrates a high affinity of the PMPI macromolecules towards the adsorbent surface. The adsorption values are varied in a quite narrow interval (10-20 mg/g of TiO<sub>2</sub>) as compared with wide difference (about 2 orders of magnitude) in the PMPI concentration in solutions.

In spite of many similarities in the adsorption process occurred in both solvents, however 1.3-1.4 times higher adsorption values are attributed to the process performed in EA as compared with those in MOH. This phenomenon has been explained from the thermodynamic point of view on interaction of macromolecules of PMPI and the solvent molecules with the surface. Compared with EA the highly polar molecules of MOH have higher affinity towards the TiO<sub>2</sub> surface and might effectively compete for adsorption centres, that results in lower adsorption of PMPI (Fig. 1).

The main practical value of this investigation is obtaining of the surface-modified fillers with immobilized macrophotoinitiator intended for the use in new photo-cured polymer compositions with high physical and mechanical properties, e. g. for medical application as tooth filling.

# Дослідження адсорбції макрофотоініціатора з прищепленими фрагментами бензоїну на поверхні TiO<sub>2</sub>

Галина Огар, Олег Шевчук,  
Віктор Токарев

Кафедра органічної хімії, Національний університет  
“Львівська політехніка”, УКРАЇНА,  
м. Львів, вул. С. Бандери, 12,  
E-mail: galunaogar@gmail.com

*В роботі досліджено адсорбцію поліфункціонального макрофотоініціатора (ПМФІ), що містить фрагменти бензоїну, на поверхні дисперсного TiO<sub>2</sub> з розчинів у метанолі та етилацетаті. Виявлено у 1,3 рази вищу адсорбцію з розчину в етилацетаті. Цей феномен пояснено з термодинамічної точки зору, як результат конкурентної адсорбції на TiO<sub>2</sub> макромолекул ПМФІ і молекул розчинника. Важливим практичним результатом досліджень є одержання наповнювача з іммобілізованим на поверхні частинок макрофотоініціатором, який у подальшому буде використано для створення нових полімерних фотокомпозицій з високими фізико-механічними показниками, наприклад, для застосування у стоматології.*

**Ключові слова** – макрофотоініціатор, адсорбція, діоксид титану.

## I. Вступ

Фотополімерні композити є перспективним матеріалами, що мають широке застосування, зокрема у стоматології для пломбування зубів. До складу таких композицій включають, поряд з полімеризаційно здатними олігомерами, мономерами і фотоініціаторами, значну кількість мінеральних наповнювачів, які забезпечують необхідну міцність і абразивну стійкість кінцевому матеріалу. Фізико-механічні властивості отриманих композитів суттєво залежать від міжфазної взаємодії наповнювача з полімерною матрицею. Для регулювання такої взаємодії нами синтезовано поліфункціональний макрофотоініціатор (ПМФІ), що одночасно має поверхнево-активні, адсорбційні та ініціюючі властивості. Синтез ПМФІ здійснювали прищепленням молекул фотоініціатора бензоїну до коолігомеру метакрилат-ко-малеїновий ангідрид [1].

В даній роботі повідомляються результати дослідження адсорбції ПМФІ на дисперсному діоксиді титану (TiO<sub>2</sub>). Такий наповнювач з іммобілізованим на поверхні макрофотоініціатором у подальшому планується використати для створення фотополімерних композитів з покращеними фізико-механічними властивостями

## II. Результати та обговорення

Адсорбцію ПМФІ і формування шару макрофотоініціатора на поверхні частинок TiO<sub>2</sub> здійснювали у розчинах етилацетату (EA) чи метанолу (MOH), які є одними з найкращих розчинників для синтезованого

ПМФІ. Концентрацію ПМФІ у розчинах варіювали у широкому діапазоні (від 0,1 до 8 %) при сталому співвідношенні адсорбенту до розчину як 1 : 5. Кількість адсорбованого ПМФІ на поверхні частинок  $\text{TiO}_2$  визначали термогравіметричним методом.

На рис. 1 наведено ізотерми адсорбції ПМФІ в ЕА та МОН, які свідчать про високу спорідненість його макромолекул до поверхні адсорбату. Величини адсорбції коливаються незначно (1-2 мг/г  $\text{TiO}_2$ ) у порівнянні з широким інтервалом концентрацій адсорбату у розчині, що відрізнялись майже на 2 порядки.

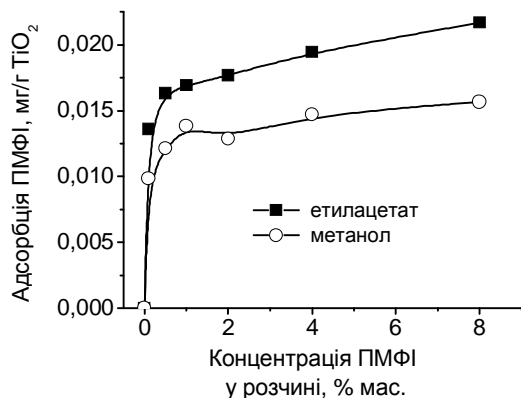


Рис. 1. Ізотерми адсорбції ПМФІ на  $\text{TiO}_2$  з органічних розчинників

Форма ізотерм, що мають крутий підйом з переліком, зумовлена високою спорідненістю ПМФІ до твердої поверхні і добре узгоджується з теоретичними уявленнями, згідно яких насичення поверхні повинно спостерігатись при доволі низьких концентраціях адсорбату. Характерний перехід від крутого підйому до насичення відбувається в області концентрацій біля 1 % для обох розчинників.

У таблиці наведено основні адсорбційні характеристики ПМФІ на поверхні частинок  $\text{TiO}_2$ . Видно, що величини адсорбції у ЕА в 1,3-1,4 рази вищі за значення, отримані за подібних умов у МОН. Пояснення цьому феномену можна знайти проаналізувавши термодинаміку процесу.

#### Характеристики адсорбції ПМФІ на поверхню $\text{TiO}_2$

Концентрація р-ну, %	Адсорбція ПМФІ мг/г $\text{TiO}_2$		Адсорбція ПМФІ мг/м <sup>2</sup> $\text{TiO}_2$	
	ЕА	МОН	ЕА	МОН
0,1	13	9,0	2,4	1,7
0,5	16	12	3,0	2,2
1	17	13	3,1	2,4
2	18	13	3,3	2,4
4	19	14	3,5	2,6
8	21	16	3,9	3,0

Мотивуючою силою адсорбції полімерів є виграш в ентальпії системи [2]. Згідно з теорією А. Силберга цей процес характеризується параметром ентальпії адсорбції  $\chi_s$ , який визначається як:

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

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 адсорбента (s);  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – температура.

При цьому вважається, що позитивне значення  $\chi_s$  обумовлює переважну взаємодію полімер/адсорбент ніж розчинник/адсорбент. У випадку тих самих адсорбату і адсорбенту значення  $(h_{sp} - \frac{1}{2} \cdot h_{pp})$  у рівнянні (1) є величиною сталою. Тоді різниця в  $\chi_s$  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.

Виходячи з хімічної будови використаних розчинників треба очікувати, що з поверхнею  $\text{TiO}_2$  молекули сильно полярного МОН (який є типовою -ОН кислотою) будуть зв'язуватись міцніше чим менш полярного ЕА. Таким чином, молекули МОН можуть активно конкурувати за адсорбційні центри з макромолекулами ПМФІ, що і зумовлює в цьому випадку менші величини адсорбції порівняно з ЕА (таблиця).

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

#### Висновок

В результаті адсорбції на  $\text{TiO}_2$  коолігомеру з прищепленими фрагментами бензоїну одержано наповнювачі з іммобілізованим на поверхні частинок макрофототініціатором. Такі поверхнево модифіковані наповнювачі будуть використані у подальшому для створення фотокомпозицій з високими фізико-механічними і експлуатаційними властивостями, наприклад для застосування у стоматології як пломбувальний матеріал.

#### Література

- [1] Огар Г., Долинська Л., Токарев В. Синтез коолігомеру малеїнового ангідриду з метилметакрилатом та його модифікація бензоїном // Тези доп. І Міжнародної конференції молодих вчених ССТ-2010, НУ "ЛП".-Львів.-2010.- С.44-45.
- [2] Fleer 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