

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГРИЦЕНКО ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 678-13:678.744:678.046(043)

ДИСЕРТАЦІЯ

**Наукові основи одержання композиційних металонаповнених кополімерів
полівінілпіролідону та їх гідрогелів**

05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів
технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 О. М. Гриценко

Науковий консультант

Суберляк Олег Володимирович
доктор хімічних наук, професор

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07 д.т.н., проф.



/Б.О. Дзіняк/

Львів – 2017

АНОТАЦІЯ

Гриценко О. М. Наукові основи одержання композиційних металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та їх гідрогелів. – Кваліфікована наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 «Технологія полімерних і композиційних матеріалів». – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2017.

Дисертація присвячена розробленню основ технології одержання композиційних металонаповнених матеріалів на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА), використовуючи нові методи, зокрема полімеризаційне наповнення дисперсними металевими порошками, хімічне відновлення металів у сітці гідрогелю, хімічне відновлення металів в процесі полімеризації за використання екзотермії процесу. Характерним для таких композитів є поєднання властивостей полімерної матриці – сорбційна здатність, міцність, еластичність, біосумісність з живим організмом та металу-наповнювача – електропровідність, теплостійкість, магнітні властивості.

У першому розділі «Аналіз сучасного стану розвитку створення металонаповнених композиційних матеріалів» подано критичний аналіз літературних джерел, присвячених дослідженням особливостей одержання, структури, властивостей та використання металонаповнених полімерів та полімерних гідрогелів. Визначено основні принципи та напрямки створення композитів з огляду на існуючі типи та методи формування полімерної матриці, способи отримання частинок металевого наповнювача, його введення в об'єм полімеру з висвітленням основних проблем, які супроводжують процес одержання металонаповнених полімерів. Представлено інформацію про використання ПВП у процесах одержання частинок металів нано- та ультрарозмірів як стабілізатора та відновника.

Обґрунтована перспективність синтезу металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів, визначені напрямки та завдання досліджень, спрямованих на

розв'язання науково-технічної проблеми – одержання композиційних металонаповнених кополімерів ПВП та гідрогелів на їх основі.

У другому розділі «Об'єкти і методики експериментів» охарактеризовані основні фізико-хімічні властивості речовин, які використовували у дослідженнях, описані методики здійснення експериментів та обробки результатів.

У третьому розділі «Наукові аспекти одержання металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА та гідрогелів на їх основі методом полімеризаційного наповнення» наведено результати досліджень закономірностей синтезу, формування структури та властивостей металонаповнених кополімерів ПВП методом полімеризаційного наповнення дисперсними порошками металів та розроблення основ технології їх одержання. Розроблені швидкотверднучі металонаповнені композиції на основі ПВП та ГЕМА. Вперше встановлені закономірності кополімеризації ПВП з ГЕМА у присутності дисперсних металевих наповнювачів (Fe, Co, Ni, Pb, Zn, стопів SmCo₅, FeCo) за участі сульфатів феруму (II, III) та за їх відсутності. Гетерогенна полімеризація у присутності порошоків металів використана для одержання композиційних полімерів і гідрогелів в лабораторних умовах за кімнатної температури, без попереднього очищення від кисню з регульованим часом формування в межах 0,5÷2 год. Вперше встановлено, що визначальний вплив на кінетику полімеризації та формування структури металонаповнених кополімерів ПВП має активність металу-наповнювача, яка змінюється в ряду Zn>Fe>Co>Ni>Pb>Cu і відповідає розміщенню металів в електрохімічному ряді напруг. ІЧ спектроскопічними, ЯМР та квантово-механічними дослідженнями підтверджено каталіз полімеризації через комплексоутворення реакційної маси з металевим наповнювачем, що сприяє активації мономеру через зростання від'ємного заряду на >C=C< зв'язку та зміні заряду на нітрогені у піролідоновому циклі. Методами хімічного аналізу, ІЧ спектроскопії, СЕМ, фотоколориметрії, підтверджено перебіг прищепленої полімеризації (мет)акрилатів на ПВП в присутності металічної поверхні з утворенням сітчастого кополімеру.

На основі різної величини адсорбції реакційної маси поверхнями металів

різної природи, електропровідності адсорбційного шару і сильної адгезійної взаємодії, визначеної за кутом змочування, обґрунтована топологія полімеризації та формування структури кополімеру від поверхні металевої частинки в об'єм реакційної маси, про що свідчать результати ДМТА та СЕМ.

Досліджено вплив природи та вмісту дисперсного металевого наповнювача на формування структури наповнених кополімерів ПВП (тип та склад кополімеру, параметри зшивання полімерної сітки). З підвищенням активності металу зростає ефективність прищеплення ПВП у кополімері, водночас, зменшується ступінь зшивання утвореної полімерної сітки. Доведено, що підвищення ступеню зшивання полімерної сітки відбувається внаслідок утворення додаткових фізичних вузлів за участі металевих частинок. Встановлено зв'язок структурних характеристик з фізико-механічними, теплофізичними та електричними властивостями, які можна регулювати в широких межах залежно від природи та вмісту металу-наповнювача, композиційного складу та методу полімеризації. Питомий об'ємний електричний опір матеріалів чутливий до зміни вологості (в межах вологості 0÷50% діапазон зміни опору становить $10^8 \div 10^2$ Ом×м), температури (із зміною температури від 20°C до 175°C опір сухих зразків змінюється в межах $10^8 \div 10^4$ Ом×м), рН середовища (в межах рН від 2 до 9 діапазон зміни ρ_V становить від 2 до 170 кОм×м), навантаження (із зміною напруження стискування від 0 кПа до 140 кПа ρ_V набряклих металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів зменшується у 2-4 рази).

З використанням здійснених досліджень розроблені основи технології формування методом полімеризаційного наповнення малотоннажних виробів з композиційних металонаповнених гідрогелів, яку можна здійснити безпосередньо в лабораторних умовах. На основі мідь- і цинк наповнених гідрогелів, спроектовано та сконструйовано тензодатчик тиску з високою пружністю, електропровідністю та підвищеною чутливістю у вологих середовищах. Одержані кополімери, наповнені міддю та графітом пройшли успішне випробування і рекомендовані для використання як елементи давачів вологості сипких матеріалів (зокрема, ґрунту).

У четвертому розділі «Розроблення основ технології відцентрового формування плівкових гідрогелів, наповнених порошками металів» вперше запропоновано і розроблено принципово нову технологію одержання гідрогелевих плівок на основі реакційноздатних композицій ПВП з ГЕМА методом відцентрового формування. Сконструйовано обладнання та оснащення для відцентрового формування плівок, яке відзначається простотою конструкції, технологічністю, універсальністю з забезпеченням можливості одержання плівкових виробів будь-якої, наперед заданої, товщини, багат шарових, армованих та наповнених. Плівки характеризуються високою якістю поверхні ($R_z=30\div 60\mu\text{m}$) і різнотовщинністю, яка не перевищує 1%.

Обґрунтовані основні технологічні параметри відцентрового формування гідрогелевих плівок – час життєздатності композиції, температура формування, тривалість формування, частота обертання форми, відцентрова сила, тиск формування. Аналітичним методом встановлено, що відцентрова сила та тиск притискання композиції до формувальної поверхні головним чином залежать від частоти обертів та габаритних розмірів циліндричної форми, товщини плівки, густини композиції.

Встановлено, що відцентрове формування композиційних гідрогелевих плівок з металонаповнених композицій супроводжується явищем розшарування порошкового наповнювача, інтенсивність якого посилюється із підвищенням частоти обертів циліндричної форми та зменшенням в'язкості вихідної композиції – зменшення вмісту ПВП та розведенням розчинником. Доведено, що через явище розшарування композиції металонаповнені плівки, одержані відцентровим формуванням, характеризуються анізотропією фізико-механічних, електричних властивостей та якості поверхонь. Враховуючи підвищення в'язкості вихідної композиції під час полімеризації, запропоновано спосіб відцентрового формування із стадією форполімеризації та з поетапним підвищенням частоти обертання циліндричної форми.

В лабораторних та промислових умовах здійснені випробування розробленої відцентрової установки та технології, виготовлені дослідні зразки

металонаповнених кополімерів та гідрогелів, які підтвердили високу їх технологічність. Здійснено дослідну апробацію сорбційноздатних магнітогідрогелевих плівок (на основі самарій-кобальтового наповнювача) та встановлена можливість їх використання як магнітофорів для місцевої магнітотерапії. Запропоновані матеріали перевищують відомі гумові аналоги за експлуатаційними властивостями, технологічною простотою одержання, кращим контактом з поверхнею шкіри людини та можливістю покривати рельєфні ділянки, простою підготовкою аплікаторів та відсутністю стадії очищення поверхні шкіри після їх використання, а також можливістю підведення лікарських форм до поверхні шкіри через аплікатор.

Одержані магнітні матеріали, наповнені самарій-кобальтовим порошком та насичені розчином-перетворювачем іржі, пройшли випробування та рекомендовані для впровадження як високоефективні плівкові матеріали для очищення сталевих поверхонь промислового формувального оснащення від корозії.

У п'ятому розділі «Технологічні особливості одержання металонаповнених гідрогелів на основі кополімерів ПВП хімічним відновленням металу в сітці полімеру» подано основи технології одержання металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів методом хімічного відновлення металів в сітці полімеру. Вперше за результатами досліджень структурних характеристик, сорбційної здатності та проникності для низькомолекулярних речовин, а також хімічної стійкості, доведено придатність кополімерів ПВП з ГЕМА як матриць для хімічного відновлення металів та металонаповнених гідрогелів на їх основі. Вивчено закономірності процесів відновлення металів з водних розчинів їх солей. Досліджено вплив концентрації активатора та окисника, рН середовища, температури і концентрації у розчині ПВП на кінетичні закономірності відновлення, дисперсність та структуру металічних частинок, від яких залежить технологічний режим наповнення, а також і властивості композиту.

Обґрунтовані оптимальні технологічні параметри одержання Ni-, Cu- та Ag-наповнених плівкових гідрогелів методом відновлення металу у сітці полімеру.

Для кожного металу встановлені рецептури окисно-відновних систем та оптимальні технологічні параметри відновлення, які забезпечують вміст відновленого металевого наповнювача до 6 мас.%. Порівняно з аналогічними полімерами, наповненими порошками металів, для досягнення однакового рівня електропровідності одержаних композитів необхідно у п'ять разів менше наповнювача. Встановлено, що відновлення частинок металу відбувається як на зовнішній поверхні зразка (з розміром частинок $1\div 30$ мкм), так і в його об'ємі на поверхні комірок полімерної сітки (з нанорозміром частинок $50\div 300$ нм). Вміст у композиті металу-наповнювача зростає із збільшенням ступеня зшивання полімерної сітки. Запропонований спосіб здійснення відновлення металів у сітці полімеру з об'єднаною стадією набрякання гідрогелевих матеріалів у розчині окисника та відновника дав можливість значно покращити гомогенність розподілу наповнювача у композитах, зменшити кількість стадій технологічного процесу та підвищити його продуктивність.

У шостому розділі «Закономірності одержання композиційних гідрогелів методом хімічного відновлення металу на стадії формування полімерної матриці» представлені результати досліджень технологічних особливостей одержання композиційних металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів методом полімеризації з одночасним хімічним відновленням частинок металевого наповнювача. Розроблено фізико-хімічні основи технології полімеризації ПВП – ГЕМА композицій з одночасним хімічним відновленням металу-наповнювача на основі використання екзоэффекту полімеризації. Встановлено взаємний вплив процесів полімеризації та хімічного відновлення нікелю, міді та срібла на параметри гель-ефекту полімеризації – час початку гелеутворення, час досягнення максимальної температури екзотермії та максимальну температуру екзотермії. Використання ініціуювальної системи, яка складається з сульфату феруму (II) та пероксиду бензоїлу, забезпечує можливість здійснення полімеризації ПВП-ГЕМА композицій за кімнатної температури із забезпеченням досягнення максимальної температури екзотермії і хімічного відновлення металів у вигляді нано- та ультрадисперсних частинок, розмір яких, залежно від природи металу та

технологічних режимів синтезу, становить 100÷500 нм.

ПВП-ГЕМА гідрогелі, одержані за розробленою технологією полімеризації з одночасним відновленням металу, із вмістом відновленого нікелю 1,5÷4 мас. % характеризуються підвищеним водопоглинанням (водовміст становить 50÷74%), магнітними властивостями (коерцитивна сила – $1,4\div 2,8$ кА·м⁻¹, намагніченість – $0,9\div 2,35$ А·м²·кг⁻¹), а також електропровідністю, аналогічне значення якої у випадку полімеризаційного наповнення забезпечується введенням до полімеру на порядок більшої кількості порошку металу.

Однією з переваг запропонованого методу є мінімальна кількість відходів та відсутність стадії утилізації або рекуперації розчинів окисно-відновної системи. Технологічні властивості формувальних композицій дають можливість переробляти їх як заливанням у форми, так і відцентровим формуванням. Плівкові вироби на основі досліджуваних композицій, одержані відцентровим формуванням, характеризуються рівнотовщинністю, однорідністю, відсутністю газових раковин та макропор, що забезпечується видаленням водню (під час наповнення Ni або Cu) із зони реакції внаслідок відцентрової сили.

Розроблені технології наповнення ПВП-ГЕМА гідрогелів методами відновленням срібла у сітці полімеру та полімеризацією з одночасним відновленням срібла були апробовані у промислових умовах, що підтверджено відповідним актом випробування. Під час випробувань встановлено, що розроблені технології за встановленими режимами є неускладненими, одержані плівки – якісні, без повітряних включень, рівнотовщинні, без видимих дефектів, з рівномірним розподілом срібла в об'ємі, відзначаються високими міцнісними та сорбційними характеристиками. Одержані сріблонатовнені плівкові вироби пройшли випробування та впроваджені в практичну роботу як матеріали для консервативного лікування трофічних виразок під час варикозної хвороби та атеросклерозі судин нижніх кінцівок. Встановлено, що сріблонатовнені плівки на основі ПВП-ГЕМА кополімерів підвищують швидкість очищення, грануляції та загоєння трофічних виразок, відзначаються високою еластичністю, що забезпечує можливість їх використання на рельєфних ділянках шкіри нижніх кінцівок.

Ключові слова: полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, кополімер, металонаповнений гідрогель, композиційний гідрогель, полімеризаційне наповнення, хімічне відновлення металів.

ABSTRACT

Gritsenko O.M. Scientific bases for the production of composite metal-filled copolymers of polyvinylpyrrolidone and their hydrogels. - Qualified scientific work on the rights of manuscripts.

Dissertation for the Doctor of Technical Sciences degree in specialty 05.17.06 "Technology of Polymer and Composite Materials". – Lviv National Polytechnic University, Lviv, 2017.

The dissertation is devoted to the development of the bases of the technology for the production of composite metal-filled materials on the basis of copolymers of polyvinylpyrrolidone (PVP) with 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) using new methods, in particular, polymerizational filling with dispersed metal powders, chemical restoration of metals in a grid of hydrogel, chemical regeneration of metals during polymerization using the exothermy of the process. Such composites are characterized by the combination of polymer matrix properties - sorption ability, strength, elasticity, biocompatibility with living organism with the metal filler's properties - electrical conductivity, heat resistance, and magnetic properties.

In the first section "Analysis of the current state of metal-filled composite materials creation development", a critical analysis of literary sources devoted to the study of the peculiarities of obtaining, structure, properties and use of metal-filled polymers and polymeric hydrogels is conducted. The basic principles and directions of composites creation are determined taking into account existing types and methods of formation of a polymer matrix, methods of obtaining metal filler particles, their introduction into the volume of polymer, covering the main problems that accompany the processes of metal-filled polymers obtaining. Information on the use of PVP in the processes of obtaining nanoscale and ultra-fine metal particles as a stabilizer and reducing agent is provided.

The prospect of the synthesis of metal-filled PVP-HEMA copolymers is

substantiated, the directions and tasks of research are aimed at solving the scientific and technical problem - the production of composite metal-filled copolymers of PVP and hydrogels on their basis.

The second section, "Objects and Techniques of Experiments" describes the basic physical and chemical properties of substances used in research, describes the methods of conducting experiments and processing the results.

In the third section "Scientific aspects of the PVP copolymers with (meth-) acrylates production and hydrogels on their basis using polymerization filling method", the research results of the regularities of synthesis, structure formation and properties of metal-filled copolymers of PVP by the method of polymerization filling with dispersed metal powders and development of the basis of their obtaining technology are presented.

Fast-hardening metal-based compositions based on PVP and HEMA are obtained. For the first time the laws of PVP copolymerization with HEMA in the presence of dispersed metal filler (Fe, Co, Ni, Pb, Zn, stoppers SmCo_5 , FeCo) involving Fe (II, III) sulphates and in their absence. The heterogeneous copolymerization in the presence of metal powders is used to produce composite polymers and hydrogels in the laboratory at room temperature, without prior purification from oxygen with adjustable time of formation within $0,5 \div 2$ hours. For the first time the decisive influence on the kinetics of polymerization and formation of metal-filled PVP copolymers structure of the metal-filler activity, which varies among $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu}$ and is responsible for the deployment of metals in the electrochemical voltages series, was established. IR-spectroscopic, NMR- spectroscopic and quantum-mechanical studies confirmed the catalysis of the polymerization through complexation of the reaction mass with metal filler that promotes activation of the monomer by increasing of the negative charge of the $>\text{C}=\text{C}<$ bond and changing the charge on the nitrogen in pirrolidon cycle. Chemical analysis, IR-spectroscopy, SEM, photo colorimetry confirmed the course of graft polymerization of (meth) acrylates on PVP in the presence of a metal surface to form crosslinked copolymer. With the increase of metal activity, the efficiency of grafted PVP in the copolymer increases, while the degree of crosslinking of the formed polymer

network decreases. It was established that increasing the cross-linking of the polymer mesh occurs due to the formation of additional physical nodes with the participation of metal particles.

The topology of polymerization and formation of the copolymer structure from the surface of a metal particle in the volume of the reaction mass, based on the results of the DMTA and the CEM, is grounded on the basis of the different adsorption of the reaction mass by the surfaces of metals of different nature, the electrical conductivity of the adsorption layer and the strong adhesion interaction determined at the angle of damping. The influence of the nature and content of particulate metal filler on the structure filled copolymer PVP (type and composition of the copolymer crosslinking polymer mesh settings) and link structural characteristics on the physical and mechanical, thermal and electrical properties, that can be adjusted over a wide range depending on the nature and the content of the metal-filler composite structure and method of polymerization, is established. Specific volume electric resistance of materials is sensitive to changes in humidity (in moisture range 0÷50% resistance change range is $10^8 \div 10^2$ Ohm×m), temperature (from 20°C to 170°C resistance of dry samples varies $10^8 \div 10^4$ Ohm×m), pH (from 2 to 9 resistance change is 2÷170 kOhm×m), pressure (with pressure changes from 0 kPa to 14 kPa resistance change is $70 \times 10^3 \div 10 \times 10^3$ Ohm×m).

Using the carried out research, the foundations of the forming technology of low-tensile products made of composite metal-filled hydrogels using the polymerization filling method, which can be carried out directly under laboratory conditions, have been developed. Using synthesized copper- and zinc-filled materials the strain gauge pressure with high elasticity, electrical conductivity and high sensitivity in wet environments was designed and constructed. The obtained copolymers filled with copper and graphite were tested successfully and recommended for use as elements of humidity sensors of friable products (soil, in particular).

In the fourth section "Technology bases development of centrifugal forming of film hydrogels filled with powder" for the first time a fundamentally new method and technological mode of hydrogel films obtaining based on reactive compositions of PVP

with HEMA using centrifugal formation was proposed and developed. The equipment for centrifugal forming of hydrogel films with high design simplicity, adaptability, versatility that enable the reception of multilayer, reinforced and expanded film materials with predetermined thickness, was constructed. Films are characterized by high surface quality ($R_z = 30 \div 60 \mu\text{m}$) and variation in thickness not exceeding 1%.

The basic technological parameters of the centrifugal formation of hydrogel films are substantiated - the viability time of the composition, the formation temperature, the formation time, the frequency of the rotation of the form, the centrifugal force, the formation pressure. The analytical method has established that the centrifugal force and compression pressure of the composition to the molding surface mainly depends on the speed and overall dimensions of the cylindrical shape, the thickness of the film, and the density of the composition.

It is proved that the centrifugal formation of composite hydrogel films from metal-filled compositions is accompanied by the phenomenon of bulking of powder filler, the intensity of which increases with increasing the speed of cylindrical shape and the reduction of the viscosity of the initial composition -reducing the content of PVP and dilution of the solvent. It is established that due to this phenomenon metal-filled films obtained by centrifugal formation are characterized by anisotropy of physical-mechanical, electrical properties and surface quality. Taking into account the increase of the viscosity of the initial composition during the polymerization, a method of centrifugal formation with a prepolymerization step and a stepwise increase in the cylindrical rotational speed is proposed.

In laboratory and industrial conditions the developed centrifugal installation and technology were tested, the prototype samples of metal-filled copolymers and hydrogels were made, and their high productivity was confirmed. The experimental testing of sorption-capable magneto-hydrogel films (based on the samarium-cobalt filler) has been carried out and the possibility of their use as magnetors for local magnetotherapy has been established.

The obtained magnetic materials, filled with samarium-cobalt powder and saturated with rust-converter solution, were tested and recommended for

implementation as high-performance film materials for cleaning of steel surfaces of industrial molding equipment from corrosion.

In the fifth section "Technological features of the production of metal-filled hydrogels on the basis of PVP copolymers by the chemical reduction of metal in a polymer mesh", the bases of the production technology of metal-filled PVP-HEMA copolymers by the method of chemical recovery of metals in the polymer net are given. For the first time, based on studies of structural characteristics, sorption and permeability for low molecular weight substances, as well as chemical stability, the suitability of copolymers PVP with HEMA as matrices for chemical recovery of metals and metal-filled hydrogels on their basis has been proved. The optimal technological parameters of obtaining Ni-, Cu- and Ag-filled film hydrogels by the method of metal recovery in a polymer grid are substantiated. Compared to similar polymers filled with metal powders, five times less filler is needed to achieve the same level of electrical conductivity of the resulting composites. It was established that the recovery of metal particles occurs both on the outer surface of the sample (with the particle size of $1\div 30\ \mu\text{m}$) and in its volume on the surface of the cells of a polymeric net (with a nano-sized particle size $50\div 300\ \text{nm}$). The content of the metal-filler composite increases with the increase in the degree of crosslinking of the polymer mesh. The proposed method for restoring metals in a polymer net with a combined stage of swelling of hydrogel materials in a solution of oxidizer and reducing agent has made it possible to significantly improve the homogeneity of the distribution of the filler in composites, reduce the number of stages of the technological process and increase its productivity.

In the sixth chapter "Patterns of obtaining of the composite hydrogels by chemical reduction of metal at the stage of polymer matrix formation" shows the results of technological research on features of composite metal-filled PVP-HEMA copolymers obtaining by polymerization with simultaneous chemical reduction of metal filler particles. Physical and chemical bases of polymerization technology of PVP-HEMA copolymers with simultaneous chemical reduction of metal-filler on the basis of exothermic effect of polymerization were developed. The mutual influence of polymerization processes and chemical reduction of nickel, copper and silver on the

parameters of the gel effect polymerization - the gelling start time, maximum temperature of exothermy and the time of maximum temperature of exothermy was established. Use of the initiator complex, which consists of sulphate of iron (II) and benzoyl peroxide, provides the possibility of polymerization of PVP-HEMA compositions at room temperature, providing maximum temperature of exothermy and chemical reduction of metals as nano- and ultrafine particles with size depending on the nature of the metal and the technological modes of synthesis that varies from 100 to 500 nm. PVP-HEMA hydrogels obtained by the developed polymerization technology with simultaneous reduction of metal have the content of reduced nickel 1.5÷4% mass. and are characterized by increased water absorption (water content is 50÷74%), magnetic properties (coercive force 1,4÷2,8 kA·m⁻¹, magnetization 0,9÷2,35 A·m²·kg⁻¹), and electrical conductivity, which in the case of polymerization filling is caused by the introduction of a ten times larger amount of nickel powder.

The developed technologies of PVP-HEMA hydrogels filling by means of silver restoration in a polymer mesh and polymerization with simultaneous restoration of silver were tested in industrial conditions, as confirmed by the relevant test certificate. During the tests it was established that the developed technologies are uncomplicated according to the established regimes, the obtained films are of high-quality, without air inclusions, have even-thickness, are without visible defects, have even distribution of silver in volume, are characterized by high strength and sorption characteristics. The obtained silver-filled film products were tested and introduced into practical work as materials for the conservative treatment of trophic ulcers during varicose disease and atherosclerosis of the vessels of the lower extremities. It has been established that silver-filled films based on PVP-HEMA copolymers increase the rate of purification, granulation and healing of trophic ulcers, are characterized by high elasticity, which provides the possibility of their use on the relief areas of the skin of the lower extremities.

Ключові слова: полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, кополімер, металонаповнений гідрогель, композиційний гідрогель, полімеризаційне наповнення, хімічне відновлення металів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації**

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Гриценко О. М. Структурні характеристики хімічновідновленого нікелю як наповнювача полімерних гідрогелів / О. М. Гриценко, А. В. Гайдук, Х. М. Бедльовська, І. Гайдос // Вісник НУ «Львівська політехніка» – 2016. – № 841 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 351–357.

2. Суберляк О. В. Вплив металічної поверхні порошкового наповнювача на структуру та властивості композиційних матеріалів на основі кополімерів метакрилатів з полівінілпіролідом / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2015. – Т. 52., № 2. – С. 14–23.

3. Коваль Ю. Б. Встановлення температурного режиму одержання металогідрогелів полівінілпіролідону на стадії полімеризації / Ю. Б. Коваль, О. М. Гриценко, Суберляк О. В., Волошкевич П. П. // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2015. – №812 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 372–378.

4. Гриценко О. М. Закономірності формування металонаповнених гідрогелів та плівкових матеріалів / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 1. – С.20–25.

5. Суберляк О. В. Металонаповнені гідрогелеві плівки. Закономірності технології одержання відцентровим формуванням / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Ю. Б. Коваль, П. П. Волошкевич // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 5. – С. 33–39.

6. Гриценко О. М. Розрахунок та обґрунтування технологічних параметрів одержання плівкових гідрогелевих матеріалів відцентровим формуванням / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, П. П. Волошкевич, Ю. Б. Коваль // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2014. – № 787 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 458–464.

7. Гнатчук Н. М. Гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону як матриці для хімічного відновлення металів / Н. М. Гнатчук, О. В. Суберляк, О. М.

Гриценко, В. В. Фіняк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2013. – № 761 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 363–369.

8. Фещур Х. Я. Вплив присутності мономеру та йонів металів змінного ступеня окиснення на структурні параметри полівінілпіролідону в розчині / Х. І. Фещур, Н. М. Гнатчук, О. М. Гриценко, В. С. Моравський, О. В. Суберляк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2012. – № 726 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 422–427.

9. Гнатчук Н. М. Вплив металічної поверхні на здатність до водопоглинання просторовозшитих металогідрогелів полівінілпіролідону / Н. М. Гнатчук, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, Х. І. Фещур, О. В. Суберляк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2011. – № 700 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 413–417.

10. Гіщак Х. Я. Дослідження абсорбції для ПВП-метакрилатних композицій на поверхні металів / Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, О. В. Суберляк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2010. – № 667 : Хімія, технологія речовин та їх застосування – С. 431-434.

11. Суберляк О. В. Дослідження полімеризації полівінілпіролідон-(мет)акрилатних композицій в присутності дрібнодисперсних порошоків металів / О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, А. І. Остапчук // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2009. – № 644 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 283–289.

12. Суберляк О. В. Металовмісні полімерні гідрогелі. Формування в магнітному полі / О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, А. І. Остапчук // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 3. – С. 35–38.

13. Suberlyak O. Synthesis of new conducting materials on the basis of polymer hydrogels / O. Suberlyak, O. Hrytsenko, Kh. Hishchak // Chemistry & Chemical Technology. – Vol. 2, No 2. – 2008. – P. 99–104.

14. Гриценко О. М. Структурні характеристики металовмісних гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону / О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, Х. І. Ікава // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2008. – № 609 : Хімія, технологія речовин

та їх застосування. – С. 395–399.

15. Суберляк О. В. Закономірності синтезу йонопрониких та електропровідних ПВП-вмісних гідрогелів / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, В. Й. Скорохода // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2007. – № 590 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 371–376.

16. Гриценко О. М. Нові струмопровідні композиційні матеріали на основі полімерних гідрогелів / О. М. Гриценко, В. Й. Скорохода, Я. Т. Лозинський, О. І. Мількович // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2005. – № 536 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 255–258.

17. Гриценко О. М. Дослідження впливу наповнювачів на полімеризацію полівінілпіролідон-(мет)акрилатних композицій / О. М. Гриценко, В. Й. Скорохода, Р. Я. Ядушинський // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2004. – № 516: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 191–194.

Статті у фахових виданнях України, які входять до міжнародних наукометричних баз:

18. Гриценко О. М. Використання металонаповнених полімерних гідрогелів для кондуктометричних вологомірів / О. М. Гриценко, Н. Є. Горбенко, А. В. Гайдук, О. В. Суберляк // Науковий вісник НЛТУ України. – 2016. – Вип. 26.1. – С. 223–229. (Index Copernicus).

19. Гриценко О. М. Дослідження кінетичних закономірностей хімічного осадження нікелю / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, В. С. Моравський, А. В. Гайдук // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – № 1/6(79). – С. 26–31. (Scopus).

20. Гриценко О. М. Вплив ініціувальної системи на структуру та властивості гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону / О. М. Гриценко, Н. М. Гнатчук, О. В. Суберляк // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – №5/8(65). – С.59-63. (Index Copernicus).

21. Suberlyak O. Researching influence the nature of metal on mechanism of synthesis polyvinylpyrrolidone metal copolymers / O. Suberlyak, O. Grytsenko, Kh. Hischak, N. Hnatchuk // Chemistry & Chem. tecnology. – 2013. – Vol. 7, No. 3. – P.

289-294. (Scopus).

Статті у закордонних виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

22. Grytsenko O. Sorption capable film coatings with variable conductivity / O. Grytsenko, E. Spišak, L. Dulebová, V. Moravskii, O. Suberlyak // Materials Science Forum. – 2015. – № 818. – С. 97–101. (Scopus).

Патенти на винахід:

23. Патент 85656 України на винахід; МПК C08F 271/00, C08 L 33/00, C 01B 31/04. Спосіб одержання електропровідних графітонаповнених полімерів / Суберляк О. В., Скорохода В. Й., Гриценко О. М. Гіщак Х. Я.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2008 06875; заявл. 19.05.2008; опубл. 10.02.2009.; Бюл. № 3.

24. Патент 106952 України на винахід, МПК C08F271/02, C08L33/10. Установа для відцентрового формування трубчастих виробів з полімерних матеріалів / Суберляк О. В., Гриценко О. М.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2013 14383; заявл. 09.12.2013; опубл. 27.10.2014; Бюл. №20.

25. Патент 109738 України на винахід; МПК C08L 33/10, C08F 2/04, C08F 4/42, C01G 53/00, C08L 39/06. Спосіб одержання композиційних металовмісних гідрофільних кополімерів полівінілпіролідону / Суберляк О. В., Гриценко О. М. Коваль Ю. Б.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2014 05437; заявл. 21.05.2014; опубл. 25.09.2015; Бюл. № 18.

Публікації у виданнях інших держав та інших наукових виданнях:

1. Grytsenko O. Development of equipment for the production of hydrogel films by centrifugal molding / O. Grytsenko, T. Jachowicz, O. Suberlyak, V. Krasinskyi // Advanced technologies in designing, engineering and manufacturing research problems. Monography. Lublin, 2015. – P.29–42.

2. Grytsenko O. The features of film composite hydrogel materials obtaining technology by centrifugal molding / O. Grytsenko, O. Suberlak, I. Gajdoš, D. Fedasiuk // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of

thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Volume II: Kosice, 2014. – P. 213–230.

3. Suberlak, O. Hrytsenko, K. Hishchak, V. Skorohoda. The Perspectives of high hydrophilic filled polymers with specific characteristics formation // *Postę w przetworstwie materiałów polimerowzch. Częstochowa – 2006.* – P. 258–262.

4. Суберляк О. В. Перспективи одержання високогідрофільних наповнених полімерів із специфічними властивостями / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак // *Український хімічний журнал.* – 2008. – № 10, т. 74. – С. 117–121.

5. Гіщак Х. Я. Сорбційні та електропровідні властивості композиційних металогідрогелів полівінілпіролідону залежно від умов набрякання / Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, А. С. Глушик // *Вісник НУ «Львівська політехніка».* – 2013. – № 761 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С.369–373.

Патенти на корисну модель:

4. Патент 87567 України на корисну модель, МПК С 08 F 2/00, С 08 L 33/10. Спосіб одержання гідрофільних кополімерів / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Гіщак Х. Я., Гнатчук Н. М.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». - № u 2013 10940; заявл. 12.09.2013; опубл. 10.02.2014; Бюл. №3.

5. Патент 98187 України на корисну модель, МПК В29С 44/00, F16С 13/00. Спосіб одержання композиційних кополімерів полівінілпіролідону / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Гіщак Х. Я.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № u 2014 09834; заявл. 08.09.2014; опубл. 27.04.2015; Бюл. №8.

6. Пат. 102991 України на корисну модель; МПК G01L 9/04. Датчик тиску / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Олексюк Х. Я., Васильківський І. С.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № u 2015 05656; заявл. 08.06.2015. опубл. 25.11.2015; Бюл. № 22.

7. Пат. 104863 України на корисну модель; МПК С08F 2/02, С08L 33/10. Спосіб одержання композиційної гідрогелевої плівки / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Олексюк Х. Я.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № u 2015 07501; заявл. 27.07.2015. опубл. 25.02.2016; Бюл. №4.

Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних і вітчизняних наукових конференцій:

1. Суберляк О. В. Особливості синтезу та властивості наповнених кополімерів ГЕМА з ПВП / О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, О. М. Гриценко // X Українська конференція з ВМС. Київ, 12–14.10. 2004.– С.176.
2. Suberlyak O. The Development of composition hydrogel materials of special application / O. Suberlyak, O. Grytsenko, H. Gishchak // IV Українсько-Польська наукова конференція „Полімери спеціального призначення”. – Дніпропетровськ – 2006. – С. 71.
3. Суберляк О. В. Особливості полімеризації акрилових мономерів на комплексі метал-полівінілпіролідон / О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко // XI Українська конференція з ВМС. – Дніпропетровськ. – 1-5. 10. 07. – С.191.
4. Електропровідні металогідрогелі з анізотропними властивостями / І.І. Гнатів, Х.Я Гіщак, О. М. Гриценко, О.В. Суберляк // Тези доп. Дванадцята наукова конференція „Львівські хімічні читання-2009”. – (1-4 червня 2009р.). – Львів . – Т2.
5. Суберляк О.В. Дослідження взаємодії в системі полівінілпіролідон-метакрилат за участю металевої поверхні / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, Х. І. Фещур // Тези доп. XII укр. конф. з високомолекулярних сполук „ВМС-2010”. – Київ. – 18-21.10.2010. –С. 170.
6. Фещур Х. І. Гетерогенна кополімеризація (мет)акрилатів з полівінілпіролідонем в присутності порошків металів / Х. І. Фещур, Н. М. Гнатчук, Х. Я Гіщак, О. М. Гриценко // Тези доп. XIII наукової конференції „Львівські хімічні читання-2011”. – Львів . – 28.05.-1.06.2011. – Т35.
7. Hrytsenko O. The structural characteristics of polyvinylpyrrolidone metal-containing co-polymers / O. Hrytsenko, O. Suberlyak, K. Hishchak, N. Gnatchuk // Abstracts of V International Conference «Modern problems of physical chemistry» (5-8, September, 2011). – Donetsk. – 2011. – P.143.
8. Суберляк О. В. Гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону як матриці для хімічного відновлення металів / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Н.

М. Гнатчук, Н. М. Баран // XIII Українська конференція з ВМС, 7-10 жовтня. – Київ. – 2013. – С.402–404.

9. Koval Y. Formation of nickel-containing hydrogels on the basis of polyvinylpyrrolidone by chemical reduction of metal on the polymerization stage / Y. Koval, O. Grytsenko, O. Suberlyak // 16th JCF- Fruhjahrssymposium, March 26-29, – Jena, Germany. – 2014. – P.175.

10. Grytsenko O. Sorption capable film coatings with variable conductivity / O. Grytsenko, E. Spišak, L. Dulebova, V. Moravskii, O. Suberlyak // International Scientific Conference «Surface engineering-2014», October 23.-24, – High Tatras, Slovakia. – 2014. – P.25.

11. Grytsenko O. Obtaining of metal composites by chemical reduction of metal on the stage of polymer matrix formation / O. Grytsenko, O. Suberlyak, Yu. Koval, P. Voloshkevych // Scientific-Practical International Conference «Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing», February 18-19, – Lviv, Ukraine. – 2015. – P.28.

12. Koval Yu. New composite metal-filled materials on the basis of polymer hydrogels / Yu. Koval, O. Grytsenko, O. Suberlyak // 17th JCF- Fruhjahrssymposium, March 25-28, – Münster, Germany. – 2015. – P.84.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	28
Вступ.....	29
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ РОЗВИТКУ СТВОРЕННЯ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	39
1.1. Технологічні особливості одержання композиційних металонаповнених промислових полімерних матеріалів.....	39
1.1.1. Металеві (нано)наповнювачі та полімерні матриці для одержання КМП та їх функційне призначення.....	41
1.1.2. Методи одержання металонаповнених полімерів.....	48
1.1.3. Властивості та використання КМП.....	55
1.2. Композиційні металонаповнені полімерні гідрогелі. Одержання, властивості та застосування.....	64
1.2.1. Методи одержання металонаповнених гідрогелів.....	67
1.2.2. Властивості композиційних металонаповнених гідрогельних матеріалів.....	72
1.2.3. Використання полімерних композиційних гідрогелів, наповнених частинками металів.....	78
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	86
2.1. Характеристика вихідних речовин.....	86
2.2. Методики експериментів.....	90
2.2.1. Методика одержання кополімерів ПВП-ГЕМА.....	90
2.2.2. Методика одержання високодисперсних порошків металів хімічним відновленням.....	91
2.2.3. Методика седиментаційного аналізу.....	92
2.2.4. Методики одержання металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів	92
2.2.5. Дослідження вмісту відновленого металу у композиті.....	93
2.2.6. Методики дослідження кінетики полімеризації.....	94
2.2.7. Методика термометричних досліджень полімеризації.....	95
2.2.8. Дослідження кінетики відновлення металів волюмометричним	

	23
методом.....	96
2.2.9. Методика визначення кількості ПВП, що не вступив в реакцію полімеризації.....	97
2.2.10. Методика візкозиметричних досліджень розчинів ПВП.....	97
2.2.11. Методика визначення структурних параметрів сітки полімеру в гідратованому стані.....	97
2.2.12. Методика квантово-механічних розрахунків.....	98
2.2.13. Дослідження однорідності розподілення наповнювача за висотою формотворної порожнини форми.....	98
2.2.14. Методика визначення часу життєздатності композицій.....	99
2.2.15. Дослідження взаємодії вихідної композиції та її складових з поверхнями металів.....	99
2.2.16. Стандартні методики інструментальних досліджень.....	100
2.2.17. Методики дослідження фізико-механічних властивостей полімерів.....	101
2.2.18. Методики дослідження теплофізичних властивостей композитів...	104
2.2.19. Методики досліджень електропровідності композитів.....	106
2.2.20. Методика дослідження магнітних характеристик композиційних полімерів.....	107
2.2.21. Методика дослідження сорбційних властивостей ПВП-ГЕМА кополімерів.....	107
2.2.22. Методика дослідження йонопроникності синтезованих кополімерів.....	108
2.2.23. Методика дослідження стійкості ПВП-ГЕМА кополімерів до дії агресивних середовищ.....	109
2.2.24. Методика дослідження якості поверхні гідрогелевих плівок.....	109
2.2.25. Методика математичної обробки результатів досліджень.....	110
РОЗДІЛ 3. НАУКОВІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПВП З ГЕМА ТА ГІДРОГЕЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ МЕТОДОМ ПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОГО НАПОВНЕННЯ.....	112

	24
3.1. Кінетичні закономірності полімеризації металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій.....	113
3.2. Встановлення хімізму кополімеризації ПВП з ГЕМА в присутності металічної поверхні.....	122
3.2.1. Дослідження взаємодії між компонентами реакційного середовища	122
3.2.2. Дослідження адсорбції на поверхні металів.....	129
3.2.3. Топологія і хімізм кополімеризації ПВП з ГЕМА в присутності металевої поверхні.....	133
3.3. Встановлення впливу технологічних режимів синтезу на структуру та склад металонаповнених кополімерів ПВП-ГЕМА.....	138
3.3.1. Експериментальні підтвердження утворення прищепленого кополімеру в присутності металічної поверхні.....	139
3.3.2. Дослідження структурних параметрів сітки синтезованих кополімерів.....	144
3.3.3. Дослідження макроструктури металонаповнених кополімерів.....	152
3.4. Властивості ПВП-ГЕМА кополімерів та гідрогелів на їх основі, наповнених порошками металів.....	153
3.4.1. Нові електропровідні композиційні матеріали на основі металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА та їх гідрогелів.....	154
3.4.2. Сорбційні характеристики металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів.....	169
3.4.3. Дослідження впливу дисперсних металів на фізико-механічні властивості металонаповнених кополімерів.....	175
3.4.4. Дослідження теплофізичних характеристик ПВП-ГЕМА кополімерів.....	179
3.5. Електропровідні матеріали на основі комбінованих наповнювачів.....	183
3.6. Основи технології одержання та перспективи використання композитів, наповнених порошками металів.....	188
3.6.1. Технологічні властивості металонаповнених композицій.....	188
3.6.2. Основні технологічні параметри переробки металонаповнених	

	25
ПВП-ГЕМА композицій у виробі.....	191
3.6.3. Проектування принципової технологічної схеми виробництва виробів з металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів.....	193
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ВІДЦЕНТРОВОГО ФОРМУВАННЯ ГІДРОГЕЛЕВИХ ПЛІВОК, НАПОВНЕНИХ ПОРОШКАМИ МЕТАЛІВ.....	207
4.1. Конструювання обладнання та оснащення для відцентрового формування гідрогелевий плівок.....	209
4.2. Встановлення та обґрунтування технологічних параметрів переробки металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій у плівки відцентровим формуванням.....	217
4.3. Дослідження впливу умов формування на якість та структуру плівкових виробів.....	222
4.3.1. Дослідження процесу ліквідації наповнювача.....	223
4.3.2. Якість поверхні композиційних плівок, одержаних відцентровим формуванням.....	225
4.4. Властивості металонаповнених плівок.....	233
4.4.1. Фізико-механічні характеристики плівкових металонаповнених гідрогелів.....	234
4.4.2. Дослідження електропровідності металонаповнених кополімерів....	238
4.5. Розроблення технологічної схеми відцентрового формування плівок, наповнених порошками металів.....	240
4.6. Встановлення практичного використання плівкових композиційних гідрогелевих матеріалів, наповнених порошками металів.....	244
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ПВП ХІМІЧНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ МЕТАЛУ В СІТЦІ ПОЛІМЕРУ.....	251
5.1. Встановлення технологічних умов одержання ПВП-ГЕМА кополімерів як пористої матриці для відновлення металів.....	252
5.1.1. Вплив природи ініціуювальної системи на структуру та властивості	

	26
гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону.....	253
5.1.2. Дослідження структури і властивостей кополімерів ПВП-ГЕМА як матриць для хімічного відновлення металів.....	259
5.1.3. Дослідження сорбційної здатності та пористості ПВП-ГЕМА кополімерів.....	264
5.2. Обґрунтування технологічних умов одержання металів методом хімічного відновлення в полімерній сітці.....	268
5.2.1. Встановлення кінетичних закономірностей одержання частинок металів.....	270
5.2.2. Структурні характеристики хімічновідновлених металів як наповнювачів полімерних гідрогелів.....	277
5.3. Відновлення металів у сітці ПВП-ГЕМА кополімерів.....	284
5.4. Вплив синтезованих в полімерній матриці частинок металу-наповнювача на електропровідність композитів.....	290
5.5. Опрацювання основ технології одержання металонаповнених плівкових матеріалів методом хімічного відновлення металів у сітці гідрогелю.....	293
РОЗДІЛ 6. ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ГІДРОГЕЛІВ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛУ НА СТАДІЇ ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ.....	303
6.1. Вплив присутності мономеру та йонів металів змінного ступеня окиснення на структурні параметри макромолекул ПВП в розчині.....	304
6.2. Термометричні дослідження кополімеризації ПВП з ГЕМА з одночасним відновленням металів.....	312
6.3. Вплив процесу хімічного відновлення металів на формування структури композиційних кополімерів ПВП-ГЕМА.....	321
6.3.1. Експериментальні підтвердження утворення прищепленого кополімеру.....	321
6.3.2. Дослідження структурних параметрів сітки синтезованих кополімерів.....	325
6.3.3. Вплив суміщення процесів хімічного відновлення металу та	

синтезу полімерної матриці на морфологію та структуру наповнених гідрогелів.....	329
6.4. Властивості металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів.....	337
6.4.1. Фізикомеханічні властивості металонаповнених кополімерів.....	338
6.4.2. Вплив наповнення на електро- та теплопровідні характеристики композиційних кополімерів ПВП з ГЕМА.....	342
6.4.3. Дослідження магнітних характеристик металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів.....	344
6.5. Основи технології одержання композиційних металогідрогелів методом хімічного відновлення металів в процесі полімеризації.....	346
Висновки.....	355
Список використаних джерел.....	358
Додатки.....	406

СПИСОК ПРИЙНЯТИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

КМП – композиційний металонаповнений полімер;	H – число твердості;
КМГ – композиційний металонаповнений гідрогель;	E – число пружності;
ПНК – полімерний нанокompозит;	P – число пластичності;
ПГ – полімерний гідрогель;	W – водовміст;
НЧ – наночастинка;	k – коефіцієнт набрякання;
МН – металевий наповнювач;	α – ступінь водопоглинення;
P – розчинник;	D – ступінь висушування;
K – композиція;	V_n – швидкість водопоглинання
ПМК – полімер-мономерна композиція;	V_s – швидкість висушування;
ОВС – окисно-відновна система;	Π – умовна пористість;
ПВП – полівінілпіролідон;	ρ_v – питомий об’ємний електричний опір;
ГЕМА – 2-гідроксіетилметакрилат;	γ_v – питома електропровідність;
ДМСО – диметилсульфоксид;	n – частота обертів відцентрової форми;
ЦГ – циклогексанол;	σ_p – руйнівне напруження під час розтягу;
ПБ – пероксид бензоїлу;	ϵ_p – відносне видовження за розриву;
ПСК – персульфат калію;	$\sigma_{пр}$ – границя міцності під час прориву;
ДАК – динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти;	$\epsilon_{пр}$ – відносне видовження під час прориву;
A – вихід полімеру;	$[\eta]$ – характеристична в’язкість;
f – ефективність прищеплення;	α_n – коефіцієнт набрякання макромолекулярного клубка;
p – ступінь прищеплення;	$h^{1/2}$ – відстань між кінцями ланцюга макромолекул;
M_c – молекулярна маса фрагмента ланцюга між вузлами сітки;	Φ – константа Флорі;
v – ступінь зшивання;	b – довжина статистичного сегменту;
T_B – теплостійкість за Віка;	n_s – кількість ланок в сегменті;
F – поверхнева твердість;	

ВСТУП

Актуальність теми. Полімерні гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з (мет)акриловими естерами гліколів – один з найбільш перспективних представників рідкоструктурованих гідрофільних матеріалів. Завдяки своїм унікальним властивостям, зокрема здатністю поглинати значну кількість води, зазнаючи фізичного переходу із склоподібного у високоеластичний стан, кополімери ПВП з (мет)акрилатами мають широкий спектр галузей використання – від технічних (сорбенти, газороздільні та йонообмінні мембрани) до харчових та медицини (структуротвірні та селективно проникні сорбенти, носії лікарських засобів, замітники біологічних тканин, матеріали для контактних лінз, штучної підшлункової залози та нирки).

Розширення сфер використання полімерних гідрогелів обумовлює додаткові вимоги до їх властивостей. На сьогоднішній день виникла потреба у матеріалах, які поряд з гідрофільністю і сорбційною здатністю володіли би й іншими характеристиками, наприклад, такими як електро- та теплопровідність, магнітні властивості тощо. Дана проблема може бути вирішена за допомогою двох методів – синтезом нових полімерних матеріалів, або ж модифікуванням вже існуючих. Саме модифікування існуючих матеріалів на основі кополімерів ПВП наповненням металами різної природи відкриває можливість одержання полімерів із специфічними властивостями – електро- та магнітопровідних композиційних гідрогелів. Такі матеріали характеризуються електропровідністю, яка може змінюватись залежно від вмісту вологи, тиску, температури та рН середовища, що відкриває принципово нові можливості їх використання. Головна проблема, яка виникає під час створення композиційних гідрогелів полягає у способі введення металевого наповнювача (МН) у полімерну матрицю. Водночас на сьогоднішній день відсутні високопродуктивні технології формування виробів на основі полімерних гідрогелів, зокрема плівкових та листових. Відомі на даний час роботи стосуються аналізу фізико-механічних особливостей металонаповнених гідрогелів та визначення напрямків їх

застосування, однак, практично відсутні системні дослідження в напрямку створення технологій одержання металонаповнених гідрогелів з комплексом необхідних властивостей.

З огляду на це, актуальною проблемою в галузі технології полімерних і композиційних матеріалів є розроблення нових неускладнених, високоефективних технологій синтезу металонаповнених кополімерів ПВП та гідрогелевих матеріалів на їх основі, зокрема, з можливістю поєднання в одній стадії синтезу кополімеру та одержання частинок МН з формуванням виробу. В зв'язку з тим, необхідне наукове обґрунтування керованого впливу на структуру кополімерів, в основі якого є фундаментальні дослідження закономірностей їх синтезу. Встановлення таких закономірностей надасть можливість створення сучасних високоефективних технологій одержання металонаповнених кополімерів ПВП і гідрогелевих композитів та на їх основі нових виробів з специфічними властивостями, що сприятиме суттєвому розширенню галузей їх застосування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка» відповідно з науковим напрямком кафедри «Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення і переробки функціоналізованих (ко)полімерів, полімерних (нано)композитів, гідрогелів; розроблення технологій одержання виробів (литєвих, конструкційних, ізоляційних, оптичних, плівкових, мембран, імплантів, лікарських форм, клейових, адгезивів, синтетичних волокон, тканин і технологічних рідин) зі спеціальними властивостями». Дисертаційна робота виконана в межах науково-дослідних робіт: «Поверхневі ефекти в матрично-координаційній полімеризації і дисперснонаповнені гідрогелеві композиційні матеріали спеціального призначення» (№ держ. реєстр. 0110U001113), «Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікації, суміщення і переробки функціоналізованих (ко)полімерів, полімерних (нано)композитів, гідрогелів та

виробів зі спеціальними властивостями» (№ держ. реєстр. 0115U004224), «Наукові основи одержання функціоналізованих високогідрофільних полімерів, гідрогелів і нанокompatитів та формування виробів із спеціальними властивостями» (№ держ. реєстр. 0110U006172), в яких автор дисертації був виконавцем, та науково-дослідної роботи «Одержання та дослідження полівінілпіролідон-(мет)акрилових кополімерів в присутності дрібнодисперсних порошків металів» (№ держ. реєстр. 0107U004836), Гранта Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених GP/F11/0022 «Розроблення композиційних гідрогелевих матеріалів спеціального призначення» (№0106U002687), в яких автор дисертації був керівником.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є створення наукових основ технологій одержання металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та композиційних гідрогелевих матеріалів спеціального призначення на їх основі.

Для реалізації цієї мети в роботі необхідно було вирішити такі завдання:

- встановити закономірності і розробити основи технології одержання металонаповнених кополімерів ПВП з (мет)акриловими естерами гліколів та композиційних гідрогелів на їх основі методами полімеризаційного наповнення, хімічного відновлення металів в сітці гідрогелю, полімеризацією з одночасним відновленням металів;

- дослідити вплив методу наповнення на формування структури і властивості гідрогелевих композитів та на цій основі розробити режими синтезу матеріалів із заданими властивостями;

- розробити основи неускладненої високопродуктивної технології одержання плівкових гідрогелевих матеріалів методом відцентрового формування та встановити закономірності формування гідрогелевих плівок на основі кополімерів ПВП з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) з можливістю їх використання як матриць для хімічного відновлення металів;

- встановити особливості синтезу та структуротворення металонаповнених композиційних гідрогелів під час їх одержання методом хімічного відновлення

металів в процесі полімеризації за використання теплового ефекту полімеризації;

- дослідити взаємний вплив процесів синтезу полімерної матриці та хімічного відновлення металу на фізико-механічні, сорбційні, електричні та магнітні властивості досліджуваних композиційних матеріалів.

Об'єкт дослідження: теоретичні закономірності синтезу та технології одержання композиційних металонаповнених гідрогелевих матеріалів на основі кополімерів ГЕМА з ПВП, їх структура та властивості.

Предмет дослідження: композиції на основі ГЕМА з ПВП та сорбційноздатні металонаповнені кополімери на їх основі.

Методи дослідження: експериментальні дані одержані з використанням стандартних методик та сучасних методів досліджень – квантово-механічних, фізико-механічних, теплофізичних, електричних, сорбційно-десорбційних, дилатометричних, термометричних. Використані скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), фотоколориметрія, інфрачервона спектроскопія (ІЧ), включаючи ІЧ з Фур'є перетворенням, метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР), рентгено-структурний (РСА), термогравіметричний (ТГ), диференційний термічний (ДТА) та динамічний механічний термічний (ДМТА) аналізи.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у теоретичному обґрунтуванні та експериментальному опрацюванні нових технологій одержання матеріалів на основі металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів (МПГК) і гідрогелевих композитів на їх основі.

Вперше встановлені закономірності кополімеризації ГЕМА з ПВП у присутності дисперсних МН (Fe, Co, Ni, Pb, Zn, стопів SmCo_5 , FeCo) без використання додаткових ініціаторів та за участі сульфату феруму (II), яка відбувається за кімнатної температури на повітрі. Встановлено, що визначальний вплив на кінетику полімеризації та формування структури металонаповнених кополімерів ПВП має активність МН, яка змінюється в ряду $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu}$. З підвищенням активності металу зростають швидкість

полімеризації, ефективність прищеплення ПВП у кополімері, водночас зменшується ступінь зшивання утвореної полімерної сітки.

ІЧ спектроскопічними, ЯМР дослідженнями та квантово-механічними розрахунками підтверджено ініціювання полімеризації через стадію адсорбції ГЕМА та ПВП в комплексі на МН з перерозподілом електронної густини під впливом металу, обґрунтована топологія полімеризації ГЕМА-ПВП композицій та формування структури кополімеру від поверхні металевої частинки в об'єм реакційної маси.

Вперше встановлено вплив природи та вмісту дисперсного МН на формування структури наповнених кополімерів ПВП (склад кополімеру, параметри зшивання полімерної сітки) та зв'язок структурних характеристик з фізико-механічними, теплофізичними та електричними властивостями, які можна регулювати в широких межах залежно від природи та вмісту МН, складу вихідної композиції та методу полімеризації. Питомий об'ємний електричний опір (ρ_V) МПГК є чутливий до зміни вологості (з підвищенням вологості від 0 до 50% ρ_V зменшується від 10^8 до 10^2 Ом \times м), температури (із зміною температури від 20°C до 175°C ρ_V сухих зразків зменшується у 4,5 разів), рН середовища (в межах рН від 2 до 9 діапазон зміни ρ_V становить від 2 до 170 кОм \times м), навантаження (із зміною напруження стискування від 0 кПа до 140 кПа ρ_V набряклих МПГК зменшується у 2-4 рази).

Вперше встановлено вплив технологічних параметрів відцентрового методу формування наповнених порошками металів плівкових гідрогелів ГЕМА-ПВП на анізотропію фізико-механічних і електричних властивостей, які змінюються залежно від частоти обертів відцентрової форми та складу композиції, що є наслідком різного розподілу порошкового наповнювача по товщині плівки.

Вперше процес хімічного відновлення металів в полімерній сітці на основі ПВП-ГЕМА кополімерів (ПГК) покладено в основу технології формування МПГК і гідрогелів, які характеризуються високою електропровідністю із значно меншим вмістом металу ніж у випадку полімеризаційного наповнення

дисперсними порошками металів. Запропонована технологія хімічного відновлення Ni, Cu та Ag з розчинів їх солей у полімерній матриці ПГК. На прикладі нікелю та срібла встановлено, що відновлення частинок металу відбувається як на зовнішній поверхні зразка (з розміром частинок $1 \div 30 \mu\text{м}$), так і в його об'ємі на поверхні комірок набряклої полімерної сітки (з розміром наночастинок $50 \div 300 \text{ нм}$).

Вперше розроблено фізико-хімічні основи технології одержання МПГК методом полімеризації з одночасним хімічним відновленням МН за використання екзоефекту реакції полімеризації. Вперше поєднано хімічне відновлення Ni, Cu та Ag і полімеризацію ГЕМА-ПВП композицій з ініціювальною системою пероксид бензоїлу (ПБ) – сульфат феруму (II) та встановлено, що з використанням ПБ разом з FeSO_4 досягається температура екзотермії, достатня для відновлення Ni, Cu та Ag без попереднього нагрівання реакційної композиції. В таких умовах відбувається відновлення металів у вигляді нано- та ультрадисперсних частинок, розмір яких, залежно від природи металу та технологічних режимів синтезу, становить 100-500 нм.

Практичне значення отриманих результатів полягає у розробленні основ технології одержання МПГК і їх гідрогелів полімеризаційним наповненням дисперсними металевими порошками, хімічним відновленням металів у сітці гідрогелю та хімічним відновленням металів в процесі полімеризації за використання екзотермії процесу.

Полімеризаційне наповнення порошками металів без попереднього очищення від кисню з регульованим часом формування в межах $0,5 \div 2$ год використане для одержання ПГК з широким діапазоном наперед заданих структури та властивостей – фізикомеханічних в твердому (поверхнева твердість $240 \div 330 \text{ МПа}$) та у набряклому (число твердості $0,06 \div 2,8 \text{ МПа}$, число пружності $75 \div 90\%$) станах, електричних (питомий опір $10^2 \div 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$), магнітних (індукція магнітного поля $4 \div 15 \text{ мТл}$), теплофізичних (теплостійкість за Віка $87 \div 122^\circ\text{C}$), сорбційних (ступінь набрякання $0,7 \div 1,6 \text{ г}(\text{H}_2\text{O})/\text{г}(\text{п})$) в умовах кімнатної

температури.

На основі мідь- і цинкнаповнених гідрогелів розроблено тензодавач тиску з високою пружністю, електропровідністю та підвищеною чутливістю до зміни тиску у вологих середовищах.

Одержані ПГК, наповнені міддю та графітом, пройшли успішне випробування у відділі інструментально-лабораторного контролю Державної екологічної інспекції у Львівській області і рекомендовані для використання як елементів давачів вологості сипких матеріалів (зокрема, ґрунту).

Вперше запропоновано і розроблено принципово нову технологію одержання гідрогелевих плівок на основі реакційноздатних композицій ПВП з ГЕМА відцентровим формуванням. Сконструйовано обладнання та оснащення для відцентрового формування плівок, яке відзначається простотою конструкції, технологічністю, універсальністю з забезпеченням можливості одержання плівкових виробів наперед заданої товщини, багат шарових, армованих та наповнених. Плівки характеризуються високою якістю поверхні ($R_z=30\div 60\text{мкм}$) і малою різнотовщинністю, яка не перевищує 1%.

У лабораторних та промислових умовах (ТзОВ «Галвокс», м. Львів) здійснені випробування розробленої технології та обладнання для відцентрового формування, виготовлені дослідні зразки МПГК та гідрогелів, які підтвердили їх високу технологічність. У хірургічному відділенні Львівської клінічної лікарні ПАТ «Українська залізниця» здійснено дослідну апробацію сорбційноздатних магнітогідрогелевих плівок (на основі самарій-кобальтового наповнювача) та встановлена можливість їх використання як магнітофорів для місцевої магнітотерапії.

Одержані магнітогідрогелеві плівки, наповнені самарій-кобальтовим порошком та насичені розчином-перетворювачем іржі, пройшли випробування на ТзОВ «ЛАМЕЛА» (м. Новояворівськ) та рекомендовані для впровадження як високоефективні матеріали для очищення металевих поверхонь формувального оснащення від корозії.

Вперше запропоновано технологію відновлення металів у сітці кополімеру з об'єднаною стадією набрякання гідрогелевих матеріалів у розчині окисника і відновника та підвищеною рівномірністю розподілу наповнювача у композитах. Встановлено, що для досягнення однакового рівня електропровідності одержаних МПГК необхідно у п'ять разів менше наповнювача у порівнянні з аналогічними матеріалами, наповненими порошками металів.

Розроблено нову, енергоощадну технологію одержання композиційних МПГК методом хімічного відновлення металів в процесі полімеризації композицій ГЕМА з ПВП. Встановлено, що МПГК, одержані за розробленою технологією, із вмістом відновленого нікелю 1,5-4 мас.% характеризуються підвищеним водопоглинанням (водовміст становить 50-74%), магнітними властивостями (коерцитивна сила – $1,4 \div 2,8 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$, намагніченість – $0,9 \div 2,35 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$), а також електропровідністю, яка у випадку полімеризаційного наповнення забезпечується введенням до полімеру на порядок більшої кількості порошку нікелю.

Сріблоразповнені плівки, одержані за технологією полімеризації з одночасним відновленням металу, пройшли випробування у хірургічному відділенні Львівської клінічної лікарні ПАТ «Українська залізниця» як матеріали для консервативного лікування трофічних виразок під час варикозної хвороби та атеросклерозі судин нижніх кінцівок. Встановлено, що сріблоразповнені плівки на основі ПГК у комбінації із медикаментозними засобами базової терапії підвищують швидкість очищення, грануляції та загоєння трофічних виразок, відзначаються високою еластичністю, що забезпечує можливість їх використання на рельєфних ділянках шкіри нижніх кінцівок.

Результати дисертаційної роботи впроваджено і використовуються в навчальному процесі кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка» у теоретичних і лабораторних заняттях з дисциплін «Сучасні технологічні процеси переробки полімерних та композиційних матеріалів», «Технологія переробки полімерів»,

«Основи технології формування виробів з пластмас», а також під час виконання магістерських кваліфікаційних робіт студентів за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» (спеціалізація «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів»).

Практичне значення роботи і запропонованих технічних рішень підтверджена патентами України, актами промислових та клінічних випробувань і впроваджень.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на: X, XI, XII, XIII Українських конференціях з ВМС (Київ, 2004, 2007, 2010, 2013); IV Українсько-Польській науковій конференції «Полімери спеціального призначення» (Дніпропетровськ, 2006); IV, V, VI, VII, VIII Міжнародних НТК «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2007, 2009, 2012, 2014, 2016); XII, XIII наукових конференціях «Львівські хімічні читання» (Львів, 2009, 2011); V International Conference «Modern problems of physical chemistry» (Donetsk, 2011); I, II Міжнародних наукових конференціях «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (Львів, 2012, 2015); XVI, XVII Scientific-Practical International Conference «JCF- Fruhjahrssymposium» (Jena, Münster, Germany, 2014, 2015); International Scientific Conference «Surface engineering-2014» (High Tatras, Slovakia, 2014); Scientific-Practical International Conference «Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing» (Lviv, 2015); VI Międzynarodowy Sympozjum Naukowy «Postęp w technikach wytwarzania i konstrukcji maszyn» (Nałęczów, Polska, 2015).

Публікації. Основні положення дисертації відображені у 46 друкованих працях, з них 17 статей у наукових фахових виданнях України, 4 статті у виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз даних; 1 стаття у науковому періодичному виданні іншої держави, включеному до міжнародних наукометричних баз даних; 5 публікацій у виданнях інших держав та інших наукових виданнях; 7 патентів України, з них 3 патенти України на

винахід, 12 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (459 найменувань) та 14 додатків; містить 152 рисунки та 97 таблиць. Робота викладена на 289 сторінках основного тексту. Обсяг, що займають анотація, ілюстрації, таблиці, список використаних джерел літератури і додатки – 175 сторінок.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ РОЗВИТКУ СТВОРЕННЯ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Технологічні особливості одержання композиційних металонаповнених промислових полімерних матеріалів

Зацікавленість композиційними металонаповненими полімерами (КМП) викликана можливістю об'єднання унікальних властивостей металів (люмінесценція, магнітні властивості, електропровідність і ін.) з технологічністю полімерів (пластичність, еластичність, оптична прозорість, стійкість до агресивних середовищ і ін.) та, порівняно, низькою їх вартістю, що дозволяє використовувати такі композити, залежно від типу та дисперсності металевого наповнювача, в різних галузях промисловості: електроніці, оптиці, легкій промисловості, медицині, біотехнології та ін.).

Протягом останніх десятиріч велика увага науковцями приділяється розробленню методів синтезу, оптимізації умов одержання та властивостей КМП, а особливо, полімерів, які містять у своїй будові нанорозмірні структури металів, що є передумовою створення полімерних нанокompозитів (ПНК) з унікальними властивостями для різних областей застосування [1-5]. На даний час процеси одержання і властивості металонаповнених ПНК є предметом численних досліджень через перспективу їх використання в різних галузях науки і техніки. Наночастинки (НЧ) металів володіють властивостями, відмінними від властивостей як індивідуальних атомів, так і об'ємних матеріалів, що визначає їх специфічні нелінійно-оптичні, електропровідні, магнітні, каталітичні та інші характеристики [1, 6].

Головна проблема, яка виникає під час створення КМП, полягає у способі введення наповнювача у полімерну матрицю. Саме від способу наповнення залежать величина та характер розподілу частинок наповнювача в об'ємі композиту, а отже, його структура та властивості.

За формальними ознаками методи отримання КМП, що представляють собою полімерну матрицю, в якій випадковим чином розподілені ультрадисперсні

частинки або кластери, поділяють на три великі групи: фізичні, фізико-хімічні та хімічні [7]. Як правило, такий розподіл дуже умовний і ґрунтується, головним чином, на способі формування частинок металів і на характері їх взаємодії з матрицею. Однак такий поділ не враховує способу формування полімерної матриці, яка використовується для наповнення. Тому, аналізуючи сучасні методи та способи одержання металовмісних полімерів, доцільно було би організувати поділ на фізичні та хімічні методи наповнення: фізичні – під час здійснення яких відбуваються тільки фізичні перетворення; хімічні – які об'єднують хімічні процеси, що стосуються синтезу як полімерної матриці, так і частинок металу-наповнювача (Рис. 1.1.).



Рис.1.1. Основні методи одержання КМП

До фізичних методів можна віднести методи формування композитів з розчинів та розплавів полімерів з отриманням частинок металів випаровуванням, механічним помолом, ультразвуковим диспергуванням, плазмовим напыленням, контрольованою кристалізацією, лазерним випаровуванням і т.д. Основним

принципом хімічного одержання КМП є формування полімерної матриці полімеризацією або поліконденсацією та (або) синтез частинок металу одним із методів – золь-гель синтез, синтез в міцелах, хімічне осадження, кріохімічний синтез, плазмохімічні методи, термоліз термічно нестійких металовмісних сполук.

Зазначені методи та способи дозволяють отримувати в полімерній матриці частинки металів різного ступеня дисперсності з широким спектром фізико-механічних, електричних та магнітних властивостей. Вибір тієї чи іншої технології синтезу визначається, поряд з продуктивністю, екологічністю, енергоємністю, комплексом властивостей одержуваних КМП, також метою і завданнями подальшого їх використання [7, 8].

Від технології одержання КМП, а саме, від поєднання технології одержання частинок наповнювача та синтезу полімерної матриці, значною мірою залежать структура і властивості композиту. Тому обґрунтування і вибір оптимальної технології є актуальним і важливим першочерговим завданням одержання КМП.

1.1.1. Металеві (нано)наповнювачі та полімерні матриці для одержання КМП та їх функційне призначення

Полімерний металонаповнений композиційний матеріал представляє собою, як мінімум, двофазну систему, яка містить безперервну фазу основного полімеру (матрицю) і фазу дисперсного металевого наповнювача.

Металічні наповнювачі. Вибір металевого наповнювача визначається функційним призначенням композиції, економічними або естетичними міркуваннями. Порошковий тип наповнювача на даний час використовують лише в окремих випадках, наприклад, для надання полімерам магнітних властивостей, в електропровідних клеях, які використовуються в електронній промисловості і т.п. Сучасні технології та наукові розроблення в галузі металонаповнених полімерних матеріалів спрямовані на синтез КМП з нано- та ультрарозмірними частинками металів. Відомо [9], що зменшення розмірів частинки металічного наповнювача сприяє зростанню його питомої поверхні, а отже, і фізико-хімічної активності. Особливо активними є метали колоїдного ступеня дисперсності [10].

На даний час відомо багато методів отримання нано- та ультрадисперсних частинок металів, характеристика яких у повній мірі висвітлена у науковій літературі [9-12]. Принципово їх можна розділити на дві групи: фізичні і хімічні. Найбільш поширені представлені на рис. 1.2. [7].

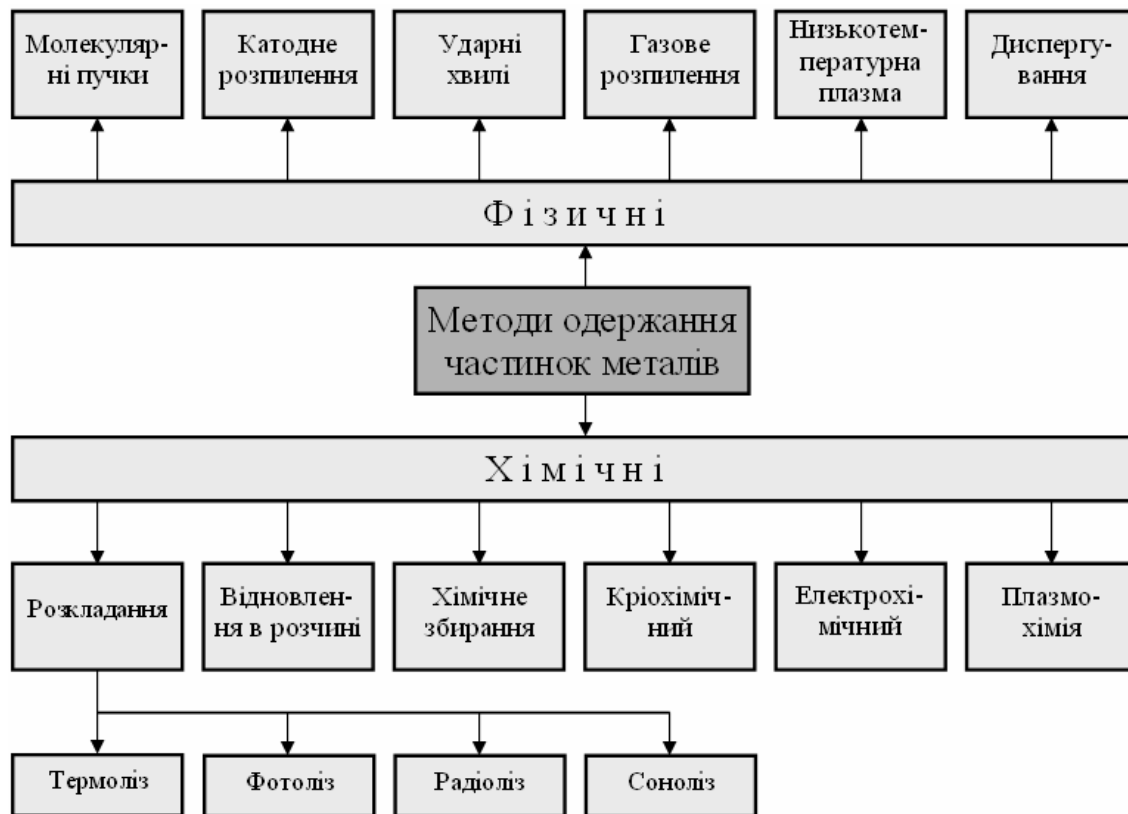


Рис. 1.2. Основні методи одержання високодисперсних частинок металів [7]

Основу фізичних методів одержання металевих високодисперсних частинок складають фазові перетворення першого роду. Хімічні методи полягають у формуванні металевих частинок внаслідок здійснення хімічних реакцій. Для модифікації полімерів наповненням металами і розроблення на їх основі композиційних матеріалів найбільш перспективними на даний час є хімічні методи одержання металевих частинок, які дають можливість отримати наповнювач нано- та ультрадисперсних розмірів [13, 14].

Нано- та ультрадисперсні частинки після їх синтезу є нестабільними і здатні до агломерації. Стабільність частинок є надзвичайно важливим питанням для точного контролю їх розмірів, форми, хімічної та біологічної активності протягом тривалого часу. Крім того, умови синтезу та тривалість стабільності частинок

гідрозолу є головними технологічними параметрами багатьох процесів одержання композиційних матеріалів. Тому, питання отримання КМП, частинок металів та їх стабілізації необхідно розглядати в комплексі.

До основних методів регулювання розмірів частинок металів, які використовуються у науковій практиці, належать використання стабілізаторів – поверхнево-активні речовини (ПАР), полімери, полімерні матриці та фізичні методи – оброблення ультразвуком, опромінення рентгенівськими променями, використання струмів високої частоти [13, 15-18].

Як мікрореакційні середовища для синтезу наночастинок металів увагу дослідників привертають мікроемульсії типу «вода в оліві» (або зворотні міцели – сферичні мікрокраплини води, стабілізовані ПАР в органічному розчиннику) [19-21]. Унікальні можливості мікроемульсій регулювати форму і розміри наночастинок срібла, тобто отримувати НЧ з наперед заданими параметрами, були продемонстровані в роботі [22]. Синтез наночастинок срібла здійснювали під час змішування двох зворотніх мікроемульсій. У водяних краплях першої мікроемульсії містився аміачний комплекс срібла, у краплях іншої – водяний розчин відновника (глюкози). Під час змішування мікроемульсій та нагрівання на водяній бані до 60-70 °С в краплях відбувається відновлення йонів срібла до металу (Рис. 1.3.) [22].

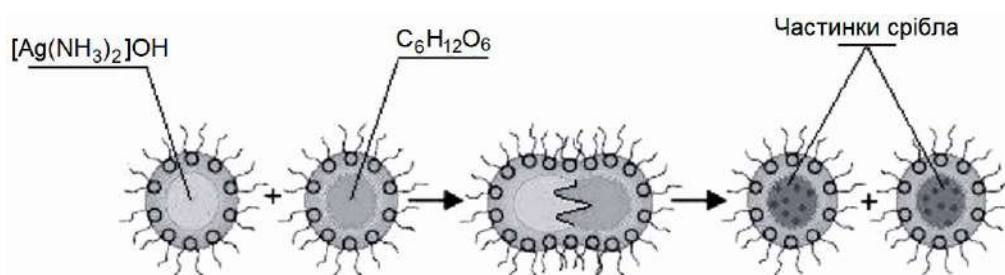


Рис. 1.3. Схема отримання нанодисперсій металічного срібла у зворотніх мікроемульсіях [22]

Автори [23-25] розробили новий спосіб отримання стабільних металевих наночастинок біохімічним синтезом у зворотніх міцелах. Головна відмінність методу біохімічного синтезу полягає в тому, що як відновник використовуються природні біологічні активні сполуки – рослинні пігменти з групи флаваноїдів.

Для стабілізації та захисту наночастинок металів застосовують велику кількість полімерів – полівінілпіролідон (ПВП), поліетиленгліколь (ПЕГ), полівініловий спирт (ПВС) і т.д. [26-28], в тому числі і природніх – хітин та його похідні, целюлоза, хітозан, желатин і т.д. [29-30]. ПВП – полімерний стабілізатор, який найбільш широко на даний час використовується під час синтезу НЧ металів [31-33]. Завдяки здатності до комплексоутворення макромолекули ПВП специфічно адсорбуються на поверхні частинок металу, забезпечуючи стеричну їх стабілізацію. Крім того, ПВП сприяє зародкоутворенню, активно беручи участь у формуванні первинних кластерів металу [34]. Досліджено вплив молекулярної маси полімеру на розмір частинок міді і нікелю, які утворюються в процесах відновлення у водних розчинах ПВП і ПЕГ [35]. Мідь відновлювали гідразинбораном, нікель – борогідридом натрію. Процес здійснювали у водних розчинах ПЕГ і ПВП за 20°C. У випадку нікелю утворюються стабільні дисперсії (протягом 1-2 год) з діаметром частинок 4÷7 нм (ПВП) і 10÷15 нм (ПЕГ). Наночастки нікелю в подібних дисперсіях стійкі до окиснення протягом 1-2 тижнів. Частинки об'єднані в сферичні флокули діаметром 50 нм (ПВП) і більше 70 нм (ПЕГ). Під час відновлення йонів міді в розчинах ПВП з $MW = 8000$ утворюються частинки металу з діаметром від 3 до 7 нм. Виявлено [35], що макромолекули з малою довжиною ланцюгів не взаємодіють з частинками металів і не впливають на їх розмір та здатність до окиснення.

Досліджено залежність розміру частинок міді від температурного режиму відновлення йонів двовалентної міді гідразинбораном у водних розчинах ПВП [36]. Показано, що розмір частинок міді зростає зі збільшенням температури відновлення. Вивчена реакція гідролізу лактамних циклів в золях міді, стабілізованих ПВП і полі-N-капролактамом (ПВК) [31]. Встановлено, що в слабкокислому середовищі (рН 4.5-5.8) за низьких температур у колоїдних дисперсіях нанокompatитів ПВП-Cu (0) та ПВК-Cu (0) (з середньоквадратичним діаметром частинок металу в інтервалі 5,5÷10,5 нм), отриманих відновленням йонів міді (II) у водних розчинах відповідних полімерів, самовільно відбувається реакція гідролізу, ступінь якої досягає 90%.

Із зростанням температури стабільність гідрозолів міді, отриманих відновленням Cu^{2+} в розчинах ПВП або ПВК, зростає, якщо до золю, одержаного в присутності одного з цих полімерів, додати інший полімер. На основі тверджень про вибірковість взаємодії макромолекул з наночастинками представлено теоретичне обґрунтування стабілізації золю парою полімерів, здатних конкурувати за зв'язування з металевою частинкою [28]. Також встановлено вплив ПЕГ і його амфіфільних кополімерів на розміри відновлених частинок міді у водних розчинах [37]. У той час, як в розчинах ПЕГ утворюються грубодисперсні частинки металу, в присутності поліетиленглікольмонолаурату і поліетиленглікольмоностеарату отримані стійкі золі з діаметром наночастинок металу від 2 нм.

Чинниками, які визначають можливість отримання золю металу з вузьким розподілом наночастинок за розмірами і їх тривалою стійкістю до агрегації і окиснення металу, крім довжини ланцюгів полімерного стабілізатора, є співвідношення концентрації макромолекул і наночастинок, гідрофільно-гідрофобний баланс ланцюгів полімеру та природа розчинника [38]. Розглядаючи механізм відновлення йонів металів в розчинах, що містять полімер, слід враховувати реакційну здатність самого полімеру. Для її оцінки в роботі [26] здійснено синтез наночастинок срібла та золота відновленням їх солей у водних розчинах ПВП. Форма, розмір та оптичні властивості частинок змінюються внаслідок зміни співвідношення ПВП/метал. Під час збільшення цього співвідношення спостерігається зростання швидкості реакції відновлення. Запропоновано два механізми для пояснення стадії відновлення: відщеплення атомів водню йонами металу, або відновлення макрорадикалів під час розпаду полімеру.

Аналіз результатів досліджень одержання металевих частинок та полімерних композиційних матеріалів на їх основі, дає можливість стверджувати, що найбільш поширеним методом синтезу металів є хімічне відновлення в розчинах. Як було зазначено, процес здійснюють у присутності відновників різного типу. Однак більшої уваги заслуговують способи хімічного синтезу металевих частинок

без застосування додаткових відновників. Серед них – використання розчинників та полімерних стабілізаторів, які здатні виконувати роль відновників, термоліз, фотоліз, радіоліз. Прикладом є одержані авторами [37-43] колоїдні дисперсії наночастинок Ag, Cu, Co і Ni відновленням в розчинниках в присутності стабілізаторів. Цікавою особливістю та перевагою такого підходу є відсутність в середовищі низькомолекулярного відновника – відновником одночасно є розчинник. Частинки срібла були отримані відновленням ацетату (AgAc) і нітрату срібла (AgNO_3) в етанолі, диметилформаміді (ДМФА) і диметилсульфоксиді (ДМСО) в присутності полімерних стабілізаторів – ПВП і ПЕГ [37-43]. Встановлено, що, як і у випадку синтезу частинок срібла, в процесі одержання наночастинок Cu, Co і Ni, ДМФА і ДМСО також відіграють роль розчинника і відновника одночасно.

Одержання НЧ металів в присутності багатоатомних спиртів (поліольний синтез) залишається одним з напрямків, які інтенсивно розвиваються на даний час [44-46]. Поліюли є м'якими відновниками, які можуть відновлювати до нуль-валентного стану йони міді, кобальту і нікелю. Однією з особливостей даного методу є можливість контролю кінетики формування наночастинок металів та їх характеристик (розміру, форми) завдяки зміні умов синтезу – температури, концентрації компонентів та їх природи.

Як бачимо, в більшості випадків, під час відновлення йонів металів полімери виконують функцію стабілізаторів. Однак деякі полімери, такі як ПВП, ПЕГ, хітозан, а також поліелектроліти часто відіграють роль відновників [47-50]. В роботі [47] НЧ срібла були отримані під час нагрівання водних розчинів AgNO_3 і ПВП за 60°C протягом декількох годин. Ag^+ в присутності ПВП відновлюється з досить низькою швидкістю, завдяки чому зростання розмірів НЧ срібла стає кінетично контрольованим.

Одним з поширених методів стабілізації металевих частинок є їх хімічний синтез у порах полімерних матеріалів, які відіграють роль реакторів [51]. Основною вимогою до полімерів є присутність системи розвинених пор. Більш детально про використання полімерів як матриць для одержання частинок металів

буде розглянуто нижче.

Набуває популярності метод стабілізації НЧ металів на поверхні різних мікроносіїв. НЧ, внаслідок стабілізації, залишаються доступними ззовні, зберігаючи одночасно основні фізичні характеристики. Наприклад, значна увага приділяється використанню наноалмазів та оксиду графену, які характеризуються розвиненою системою кисневмісних функційних груп, що дозволяє використовувати дані сполуки для стабілізації на їх поверхні наночастинок [52, 53]. Результатом процесу стабілізації на мікроносіях, крім припинення росту металевих частинок, є синтез наповнювачів нового типу – гібридних. Поєднання наповнювачів різної природи, відповідно, розширює властивості композитів [53, 54].

Типи полімерних матриць. Залежно від умов використання КМП у виробі використовуються полімерні матриці різного типу [7, 55, 56]. Здебільшого, для виготовлення композитів конструкційного призначення використовують термопласти, реактопласти, та еластомери [57-61]. Останнім часом як матриці для створення металонаповнених композитів використовуються електропровідні полімери – поліацетилен, поліфенілен, поліпірол, політіофен, поліанілін, полі(фенілен-вінілен) [1, 62]. Багато робіт присвячено синтезу [63-65] та дослідженню властивостей металонаповнених матеріалів на основі таких полімерів [66-68]. Введення частинок металів до електропровідного полімеру дає можливість значно покращити його електропровідні, надати магнітні, бактерицидні та підвищити фізико-механічні властивості.

Набувають спеціальних властивостей під час наповнення металами і біополімери [1], які відрізняються від інших матеріалів біосумісністю, біодеградабельністю, високою біоактивністю. Здатність утримувати воду, механічні властивості (пружність, еластичність), висока хімічна активність, термічна стабільність, іноді висока пористість забезпечують технічну можливість створення на основі біополімерів металокомпозитів, придатних для використання в таких галузях як біотехнологія та медицина. Як біополімерні матриці для створення металокомпозитів досліджувалися арабіногалактан [69],

галактоманнан, хітозан [70, 71], глікоген [71], пектини [72] та ін.

Останнім часом, завдяки специфічним властивостям та структурі, набувають поширення металонаповнені композити на основі полімерних гідрогельних матеріалів, мова про які піде далі.

1.1.2. Методи одержання металонаповнених полімерів

Формування КМП може здійснюватися двома методами: «мокрим» і «сухим». За першим – як мінімум один з компонентів (або хоча б на одному з етапів багатостадійного процесу) використовується у вигляді розчину чи дисперсії в розчиннику. Внаслідок поганої розчинності компонентів (або ж хімічної нестійкості деяких з них у певних розчинниках), а також через труднощі подальшого видалення розчинника (у тому числі і з екологічних міркувань) перевага у багатьох випадках надається «сухим» методам отримання композитів [7, 73].

Незалежно від методу одержання КМП завжди формується структура одного з двох типів – металеві НЧ є ядром, яке оточене полімерною оболонкою або НЧ металів розподілені в полімерній матриці [6]. Вибір методу наповнення залежить від типу полімерної матриці (термопласт, реактопласт, еластомер, гідрогель), властивостей, якими повинен характеризуватись композиційний матеріал, та існуючих методів переробки.

Фізичні методи одержання КМП переважно полягають у використанні порошкоподібного наповнювача. Традиційний спосіб формування виробів з КМП на основі порошкових наповнювачів – змішування порошоків полімерів або грануляту з наповнювачем, використовуючи класичні методи переробки пластмас – пресування, лиття під тиском, екструзія, вальцювання і ін. [74]. Порошкова технологія є найбільш технологічно обґрунтованою для наповнення терморектопластів. Завдяки просторово зшитій структурі таких полімерів є можливість введення до вихідної композиції до 70% наповнювача із збереженням одночасно високих міцнісних характеристик [75].

З метою одержання металонаповнених термопластичних матеріалів авторами

[76] вдало поєднано фізичний та хімічний методи наповнення. Для одержання металонаповнених композитів як зв'язне використано полівінілхлорид, поліпропілен, поліамід, полістирол. Металонаповнені композити одержували безпосередньо в процесі формування виробів литтям під тиском та гарячим пресуванням порошків та гранул попередньо металізованих методом хімічного відновлення металів [77, 78]. Металокомпозити, одержані таким методом, відзначаються рівномірним розподілом частинок металу-наповнювача в полімерній матриці. Встановлено технологічні особливості переробки одержаних композитів існуючими методами – пресуванням, литтям під тиском, екструзією та каландруванням [79].

Присутні недоліки фізичного методу наповнення – складність отримання високонаповнених матеріалів і рівномірного розподілу наповнювача в полімері, енергоємність, спрацьовування оснащення та обладнання, стимулювало пошук нових методів та способів створення полімерних композитів. Одним з таких методів є наповнення в процесі полімеризації. Прикладом наповнення в процесі формування полімерної матриці є одержання композитів на основі епоксидних смол [81-82]. Метод відзначається простотою технології, яка полягає у механічному змішуванні вихідної композиції з наповнювачем та подальшого затвердження смоли. Формування композитів здійснюється методом заливки.

Метод полімеризації з одночасним наповненням можна використати для одержання нанокомпозитів. Відрізняється від класичного наповнення видом наповнювача, яким є гідрозоль хімічно відновленого металу. За таким способом, поєднанням наповнювачів різної природи – порошків міді і нікелю, одержано композиційний поліпірол, який відзначається підвищеними електропровідністю та магніточутливістю [62]. Полімеризацією з одночасним наповненням одержані нанокомпозити на основі поліметилметакрилату (ПММА) та міді [83]. Полімеризацію MMA здійснювали в присутності різних концентрацій НЧ міді, попередньо одержаних термічним розкладанням ацетату міді в етиленгліколі за температури 120-200°C протягом від 1 до 3 годин з подальшою фільтрацією та сушінням на повітрі. В цій же ж роботі описано метод одержання

металонаповненого ПММА з розчину. Розчин ПММА у хлороформі змішували з попередньо одержаними НЧ міді та обробляли ультразвуком протягом 60 хв. Отриману суміш виливали на скляну пластину і витримували до повного випаровування розчинника [83].

На даний час в хімії полімерів відносно новим напрямком є метод полімеризаційного наповнення – полімеризація (поліконденсація) в присутності неорганічних сполук, які, з одного боку є каталізаторами реакцій полімероутворення, а з іншого – наповнювачами утворених композиційних матеріалів [84, 85]. Способи полімеризаційного наповнення об'єднані загальним принципом: введення наповнювача в полімер здійснюється безпосередньо на стадії його синтезу, дисперсна тверда фаза, присутня в зоні реакції полімеризації, впливає на процес полімероутворення. Способи здійснення полімеризаційного наповнення можуть бути різноманітними: полімеризація вінільних мономерів під час інтенсивного механічного диспергування металів, введення у вихідну реакційну систему металорганічних сполук, які здатні розкладатись за температури, близької до температури полімеризації, γ -опромінення суміші прекурсора і мономера за кімнатної температури, полімеризація металовмісних мономерів та ін. [86]. Такий підхід дає можливість в широких межах змінювати властивості матеріалів і програмувати їх безпосередньо на стадії синтезу композиції [87]. В цьому випадку процес полімеризації починається безпосередньо на поверхні частинок наповнювача.

Перші повідомлення про можливість одержання металонаповнених полімерів безпосередньо на стадії полімеризації пов'язані з ініціюванням процесу механохімічними реакціями. Така можливість реалізується під час використання наповнювачів з одночасним їх подрібненням – утворені на поверхні наповнювача активні центри можуть ініціювати полімеризацію. Ще В.А. Каргіним та Н.А.Плате [88] показана можливість ініціювання полімеризації вінілових мономерів під час інтенсивного механічного диспергування таких металів як Fe, Al, Mg, Cr, W.

В оглядовій статті [89] описано можливість використання методу

полімеризації з газової фази на металевій поверхні наповнювача для синтезу нанокompatитів полі-*n*-ксилілен-метал, на прикладі полі-*n*-ксилілену і НЧ міді. Суть методу полягає в спільному осадженні парів мономера (*n*-ксилілена або його похідних) і парів металів (напівпровідників) на підкладку з подальшою полімеризацією співконденсату.

На сьогоднішній день найбільш прогресивним та перспективним напрямком створення КМП є наповнення, під час якого частинки металів формуються у полімерній матриці одним з хімічних методів. Методами, які супроводжуються утворенням металічної фази у полімері, переважно формуються композити з нано- та ультрадисперсними металічними частинками. Однак для більшості полімерів процеси отримання нанокompatитів істотно ускладнюються через відсутність або утруднення дифузії відновлюваних йонів в полімерну матрицю. В такому випадку використовують пористі полімери, або полімери, пориста структура яких сформована за допомогою, наприклад, крейзингу [87, 90], суть якого полягає у холодній деформації полімеру в присутності фізично-активних рідких середовищ, наприклад, *n*-бутанолу, під час якої в полімері утворюються особливі зони пластично деформованого полімеру – крейзи, тобто мікропори, розділені фібрилами орієнтованих макромолекул. Після такої обробки в полімерній матриці, наприклад, ізотропному ізотактичному поліпропілені, за механізмом делокалізованого крейзингу виникає пориста структура (об'єм пор до 45%, діаметр – 3-6 нм) – система проникних для реагентів відкритих пор, у які проникають солі металів [91]. У порах полімеру методом протитокової дифузії осаджують НЧ відновленого металу, які утворюються внаслідок перебігу послідовних стадій –дифузія реагентів в середину матриці та хімічна реакція відновлення.

Під час одержання композитів синтезом частинок металевого наповнювача хімічними методами в структурі полімеру більшу практичну цінність мають синтетичні та природні пористі полімерні матеріали, пористу структуру яких можливо використовувати для інтеркаляції наночастинок металів без додаткової обробки. Так, наприклад, целюлоза має природну систему пор. Крім того, плівки

целюлози є нетоксичними, термостійкими, характеризуються високою стійкістю до дії жирів та мікроорганізмів [92]. Переважна більшість робіт присвячена дослідженню процесу наповнення целюлозних плівок хімічним відновленням металів дифузійно-відновлювальним методом – на першому етапі здійснюють сорбцію з розчину полімерною плівкою йонів окисника, на другому – полімерну матрицю занурюють у розчин відновника [93-95].

Одним з найпростіших методів одержання металевих нано- та ультрадисперсних частинок в пористій полімерній матриці є розкладання металоорганічних сполук. Розкладання може бути спричинено теплом (термоліз), світлом (фотоліз), ультразвуком (соноліз) або γ -випромінюванням [7].

Під час нагрівання леткі металовмісні речовини (прекурсори), в першу чергу карбоніли, карбонілнітрозили металів $M_a(CO)_b$, $M(CO)_x(NO)_y$, форміати, ацетати, а також металоорганічні сполуки та ін., в органічних середовищах або в газовій фазі розкладаються з утворенням металів або оксидів у вигляді дисперсної фази. Здійснення цих реакцій у присутності полімерів – найпростіша і найвідоміша техніка введення великої кількості (іноді до 90 %мас.) колоїдних частинок металів в полімерні композиції [96]. У момент синтезу колоїдні частинки металів характеризуються високорозвиненою активною поверхнею, що сприяє їх взаємодії з макромолекулами полімерів. За запропонованим методом органічні сполуки металів, які розкладаються з утворенням високодисперсних порошків, вводять в мономері, недополімеризовані мономер-полімерні суміші, розчини, розплави і суспензії з наступним нагріванням від 30 °С до 300°С [97].

Перевагами використання термолізу під час одержання КМП є [98]: малі реакційні об'єми; відсутність трудомістких і малоефективних операцій промивання і фільтрування кінцевих продуктів; регульована дисперсність; висока чистота одержаного КМП. Головним недоліком методу є складність контролю і регулювання розмірів частинок під час одночасного конкурентного перебігу двох процесів – термічного розкладання прекурсору і формування полімерної матриці. Для одержання композитів термолізом металовмісних сполук у розплавах найчастіше використовують ПЕ [99]. Досліджено магнітні і структурні

властивості КМП на основі ПЕ, наповнених наночастинками заліза і кобальту [100, 101] та міді [102]. Композиційні матеріали, отримані термічним розкладанням форміатів кобальту та заліза у розплаві ПЕ, містили від 2 до 40 %мас. металу. Дані трансмісійної електронної мікроскопії показують, що середній діаметр частинок становить до 8,0 нм [100]. Досліджено склад і структуру мідних НЧ, одержаних за допомогою термолізу у розплаві та стабілізованих в ПЕ матриці [103]. Структура найближчого оточення атома міді в НЧ розміром близько 15 нм аналогічна будові металічної міді. Встановлено, що, на відміну від НЧ заліза, НЧ міді в ПЕ матриці не окислюються під час зберігання на повітрі.

Часто для наповнення термопластів процес термолізу здійснюють на поверхні гранул з подальшим спіканням металізованих полімерів пресуванням. Так, наприклад, отримували металокомпозити на основі політетрафторетилену [104]. Набуває поширення термічне розкладання прекурсорів під дією ультразвуку (соноліз) [105-108]. Сонохімічний синтез широко використовується для створення нових матеріалів із специфічними властивостями, дозволяє отримувати «чисті» НЧ металів, суперпарамагнітні НЧ d-металів з високою намагніченістю, магнітні рідини і т.д. [105].

На даний час, для одержання наночастинок металів в полімерах термолізом та сонолізом, в основному, знаходять застосування карбоніли металів змінного ступеня окиснення перевагами яких є відносно низька температура розкладання, рідкий початковий стан прекурсорів. Основні недоліки –карбоніли є отруйними, вибухонебезпечними та легколеткими речовинами [106].

Особливий інтерес представляє твердофазний кріохімічний синтез КМП [109, 110]. Технологія синтезу полягає у спільному низькотемпературному осадженні на підкладку парів металу і мономеру з подальшою твердофазною полімеризацією утвореної системи. Якщо для ініціювання реакції використати γ -опромінювання, то твердофазна полімеризація відбувається за 15 К [111]. Особливістю низькотемпературного синтезу є обмеження теплового руху молекул в системі, яка полімеризується. В таких умовах в полімерній матриці фіксуються специфічні металорганічні структури та малі кластери атомів металу, які виникають

внаслідок низькотемпературної конденсації реагентів. Під час нагрівання ці первинні продукти перетворюються в металеві нанокристали. Важлива перевага розглянутого способу одержання КМП полягає також в тому, що формування НЧ металу відбувається без участі стабілізаторів, які адсорбуються на поверхні наночастинок і здатні їх екранувати.

Одержання наночасток металів в умовах впливу на хімічну систему високих енергій пов'язане з генерацією високоактивних сильних відновників типу електронів, радикалів, збуджених частинок. Фотохімічний (фотоліз) і радіохімічний (радіоліз) процеси відновлення відрізняються за величиною прикладеної енергії. Для фотохімічного відновлення типова енергія є нижчою за 60eV, для радіаційно-хімічного – 10^3 - 10^4 eV. Фото- і радіохімічне відновлення, у порівнянні з хімічним, має ті ж переваги, що і методи термолізу та сонолізу.

У роботах [112, 113] запропоновано метод одержання колоїдних розчинів та композиційних полімерних плівок на основі НЧ золота, відновленого УФ-опроміненням. Плівки товщиною 20-200 мкм отримували методом поливу і ультрацентрифугуванням розчинів ПММА і його кополімерів, які містять різні концентрації HAuCl_4 . Ініціювання синтезу НЧ в полімерних плівках і розчинах здійснювали УФ опроміненням ртутною лампою ДРТ-400 за постійної температури, яка не перевищує температуру склування полімеру. Вибір ПММА пов'язаний з його високою оптичною прозорістю – показник світлопропускання плівок у видимій області спектра досягає 93%.

Завдяки існуючим перевагам останнім часом набуває широкого поширення радіохімічне відновлення металів в розчинах полімерів та одержання на їх основі КМП [114-119]. Під впливом випромінювання внаслідок відновлення відбувається як процес отримання наночастинок певного розміру, так і формування більш великих агрегатів [118]. Авторами [119] за допомогою радіаційно-хімічного синтезу наночастинок заліза одержані композиційні плівки на основі целюлози. Для модифікування полімерних плівок товщиною 30 мкм використовували «об'ємне» наповнення плівок наночастинами Fe. Процес відбувався за безпосередньої присутності плівки в реакторі із зворотньоміцелярним розчином в

момент синтезу частинок металу. Для синтезу Fe використовували водний розчин солі Мора і розчин біс (2-етилгексил)сульфосукцинату натрію в ізооктані. Під час радіаційно-хімічного синтезу відновлення йонів металів відбувається внаслідок їх взаємодії з продуктами радіолізу води, які володіють відновними властивостями.

Одним з прогресивних методів створення КМП є йонна імплантація. Методом йонної імплантації одержують переважно композити з металевим покриттям на поверхні. Введенням таких металів як срібло, золото, мідь, кобальт, залізо отримували КМП з високими поверхневою міцністю, електропровідністю та магнітними властивостями [120-124]. Йонну імплантацію можна віднести до хімічних методів одержання композитів, оскільки, крім хімічного методу утворення металевих частинок, відбуваються хімічні перетворення в структурі матриці [125, 126], які є наслідком бомбардування поверхні полімеру пучками заряджених частинок. Метод імплантації дозволяє формувати монокристалічні частинки металу з регульованим розміром з точністю $\pm 5-7\%$ та контрольованою глибиною проникнення у полімер [121, 127]. Радіаційні та піролітичні процеси, які відбуваються у поверхневому шарі полімерної матриці, представляють собою складні фізичні та хімічні перетворення, які, у значній мірі, змінюють її структуру та склад. Основними з них є розривання макрланцюгів, утворення макрорадикалів, прищеплення та поперечне зшивання [128]. Для зменшення деструктивних процесів імплантацію здійснюють за умов, коли поверхня зразка нагрівається до температури, меншої за температуру топлення полімеру. Зразки використовують у вигляді плівок в тримачах з рідинним охолодженням [122].

Як бачимо з аналізу найбільш розповсюджених на даний час методів одержання КМП, комбінуючи природу полімерної матриці, металу та методи їх синтезу, можна в широких межах регулювати та прогнозувати величину частинок наповнювача, ступінь наповнення, характер взаємодії матриця-наповнювач, а отже, структуру композитів і, відповідно, їх властивості.

1.1.3. Властивості та використання КМП

На думку більшості авторів [129-132] характер зв'язку макромолекул з

поверхнею металевих частинок обумовлений адгезією полімеру до металу, яка залежить від багатьох чинників: фізико-хімічних властивостей полімеру і металу, наявності в полімері інших інгредієнтів (пластифікатори, стабілізатори і т.п.), технології отримання КМП та інших. Взаємодія макромолекул з поверхнею металу, підвищення дисперсності частинок, а також рівномірність їх розподілу в об'ємі полімеру, забезпечують значне підвищення фізико-механічних, електричних, магнітних та інших властивостей металонаповнених полімерів [131, 132]. Утворення хімічного зв'язку між атомами металу та функційними групами полімеру сприяє високій адгезивній міцності, тоді як лише фізична взаємодія за допомогою ван-дер-ваальсівських або електростатичних сил супроводжується слабкою адгезією. Водночас введення порошкового наповнювача підвищує гетерогенність полімерної системи на мікроскопічному рівні. Виникнення гетерогенності, яка впливає на характер поширення тріщин і концентрацію напружень під час руйнування полімеру, є важливим чинником, що визначає механічні властивості металокомпозитів [130].

Використання як наповнювача неорганічних матеріалів, в т.ч. металевих, вносить суттєвий вклад у властивості полімерних системи. Проте цей вклад стає вагомим тільки у випадку відносно високого ступеня наповнення, коли частинки наповнювача утворюють власну структуру в об'ємі полімеру, особливо, коли це стосується зміни електричних і теплофізичних характеристик. За невеликого вмісту наповнювача його вплив зводиться до підвищення ефективної густини фізичної структури сітки внаслідок додаткових взаємодій макромолекул з поверхнею [130]. Перспективним напрямком покращення властивостей полімерних матеріалів за, відносно, малих концентрацій металевого наповнювача, є застосування різних фізичних методів: надвисокого тиску, підвищення температур, електричних і магнітних полів. Дію зовнішнього магнітного поля на властивості електропровідних полімерних матеріалів та магнітних еластомерів, а також релаксаційні переходи в полімерних матеріалах під дією магнітних полів вперше вивчив В.Е. Гуль [133].

Одним із способів регулювання та покращення властивостей композиційних

матеріалів є формування в них ультрадисперсних (кластерних частинок) металів і їх сполук. Відомо [134], що перехід до кластерного стану дозволяє створити в полімері метастабільні структури з великим запасом внутрішньої енергії, значно посилити взаємозв'язок між структурними фрагментами і в загальному змінювати їх фізико-хімічні та фізико-механічні властивості. Полімерні матеріали, наповнені металевими дисперсними наповнювачами звичайних розмірів (1-5 мкм), можуть набувати таких специфічних властивостей, як підвищена тепло- і електропровідність, магнітна сприйнятливість, підвищена теплоємність і екрануюча здатність проти дії радіаційних випромінювань. Однак практично, значну зміну таких властивостей вдається забезпечити тільки за високих концентрацій наповнювача [135]. Водночас наповнення полімерів НЧ металів, змінює властивості композиту в більшій мірі за значно меншого вмісту наповнювача. Відповідно, на даний час основна увага приділяється полімерним композитам, які містять нано- та ультрадисперсні частинки металів. Дослідження таких матеріалів набули активного розвитку за останні двадцять років, про що свідчить велика кількість наукових здобутків, ґрунтовно викладених у численних монографіях, оглядах, збірниках робіт, статтях та патентах на винаходи [1, 6, 7, 86, 136, 137]. КМП з нано- та ультрадисперсними частинками металів знаходять застосування в найрізноманітніших, часом досить несподіваних областях хімії, фізики, біології, що, багато в чому, стимулює їх подальші дослідження. Завдяки малим розмірам, НЧ виявляють незвичайні властивості – структурні, магнітні, каталітичні та біологічні, які не характерні для великих частинок [1, 2, 4, 138-140]. НЧ металів, характеризуються властивостями, відмінними від властивостей як індивідуальних атомів, так і об'ємних матеріалів [1, 6]. Крім фізичного впливу на властивості полімерної матриці метали можуть прискорювати і сповільнювати кристалізацію полімерів, змінювати швидкість термічної і окислювальної деструкції макромолекул, розпушувати або ущільнювати їх пакування. Вплив металу на структуру полімеру в об'ємі може сягати на десятки і сотні мікрон. Водночас розплави полімерів можуть руйнувати поверхневі шари металів, прискорювати або гальмувати окиснення металу. Високодисперсні частинки

металів у момент утворення характеризуються підвищеною реакційною здатністю і можуть виконувати роль вулканізаторів та зшивальних агентів для полімерів, ініціювати полімеризацію мономерів, прискорювати або сповільнювати процес полімероутворення [80, 84, 141].

Вплив присутності металевого наповнювача на міцність полімерів. До недавнього часу в промисловості синтезу та переробки полімерних матеріалів для отримання металонаповнених композицій найбільш поширеним був метод наповнення порошками металів мікронного розміру, використовуючи перемішування в розчині або розплаві. Однак такий метод не забезпечує отримання рівномірного розподілу частинок металів в об'ємі полімеру що, як правило, викликає погіршення міцнісних характеристик композиту [135, 142-144]. Так, наприклад, у випадку ПВХ [145] та ПЕВГ [142], наповнених порошком алюмінію з середнім розміром частинок 100 мкм встановлено, що підвищення вмісту наповнювача вище 40 % мас. значно зменшує міцність композиту. Погіршення фізико-механічних властивостей полімерних матеріалів, наповнених порошками металів, в першу чергу міцності під час розтягу та згину, викликане високою пористістю наповнених композицій. Введення в полімерну матрицю великих, порівняно з відстанями між ланцюгами, кристалічними блоками і вузлами зшивання, частинок металу істотно порушує структуру полімеру. Встановлено, що розмір і форма частинок наповнювача мають вирішальний вплив на властивості металонаповнених полімерів [10]. Під час зменшення розмірів об'єкта до нанорозмірів збільшується співвідношення кількості атомів речовини, що знаходяться на поверхні до кількості атомів, розташованих в його об'ємі [1]. Як наслідок – істотно зростає роль сил поверхневої взаємодії і граничних шарів. Нанооб'єкти знаходяться в приграничному діапазоні, в якому вже практично зникають корпускулярні властивості, але ще не проявляються в повній мірі хвильові [1, 146].

В роботі [141] відзначається, що введення високодисперсних порошків алюмінію, марганцю, заліза чинить вулканізуючу і підсилюючу дію на композиції хлоропренового і бутадієннітрильного каучуку. Підвищення механічних

властивостей гум в присутності високодисперсних металів, очевидно, пов'язане з виникненням міцних зв'язків каучук-метал, які утворюються в момент розкриття подвійних зв'язків [141].

Наповнення полімерів НЧ металів методом йонної імплантації підвищує поверхневу твердість композитів, що сприяє суттєвому покращенню їх стійкості до механічного стирання [128].

Електропровідність. Електропровідні полімерні композити використовують для одержання покриттів, нагрівних пристроїв, теплових і радіаційних екранів, заземлювачів, клеїв, фарб, паст, елементів повітряних фільтрів тощо. Тому, дослідженню електричних властивостей металонаповнених полімерів присвячено велику кількість наукових публікацій [147-152]. Електропровідність КМП, головним чином, залежить від типу наповнювача, його концентрації, форми частинок, їх здатності до структурування і фізико-хімічного стану поверхні, від типу полімеру і його фізичного стану, від способу, технологічних параметрів виготовлення і переробки матеріалу, а також від зовнішніх чинників – частоти електромагнітного поля, температури, тиску, дії електричного і магнітного полів під час приготування композиції.

Для наповнених дисперсними металами (Ag, Ni, Cu, Al тощо) полімерів питома електропровідність залежить від об'ємного вмісту наповнювача і ця залежність, як правило, має нелінійний характер [151]. Електропровідні властивості проявляються лише за певного співвідношення в системі «метал – полімер», коли в полімерній матриці, з тієї чи іншої причини, виникають струмопровідні канали з фрактальних металовмісних кластерів. На максимальний вміст порошкового наповнювача, а отже, і електропровідні властивості КМП, впливає природа полімерної матриці. Так, наприклад, для ПВХ встановлено, що оптимальний вміст порошку Al з розміром частинок 100 мкм становить 40% мас. Питома об'ємна електропровідність таких композитів знаходиться в межах 10^{-5} - 10^{-9} См·см⁻¹. Підвищення електропровідності завдяки підвищенню вмісту електропровідного наповнювача є небажаним через різке зниження механічної міцності композиту [153-155].

В композиції на основі каучуків можна вводити до 80% металевого порошкоподібного наповнювача. У роботах [156-158] показано, що для композицій на основі натурального каучуку, поліізобутилену і високодисперсних заліза, кобальту та нікелю, отриманих електролітично, питома електропровідність збільшується незначно поки вміст металу не перевищує 20-40%мас. За більш високої концентрації частинок металу утворюються ланцюгові структури, які сприяють різкому зростанню електропровідності композитів. Із збільшенням концентрації металічного наповнювача до 80% системи набувають електропровідності, близької до електропровідності металу, величина якої зменшується з підвищенням температури [156-158].

Композиційні матеріали на основі епоксидних, поліестерних смол, полііміду та поліуретану, завдяки своїм реологічним характеристикам, відзначаються підвищеним вмістом електропровідного металевого наповнювача, а, отже, і електропровідними властивостями, що, у поєднанні з адгезійною здатністю до різних поверхонь, забезпечує їм використання як струмопровідних клеїв. Як наповнювачі для клеїв використовують різних розмірів і форм частинки Au, Ag, Cu і Ni [156-158]. Такими матеріалами заміняють пайку, клебку, запресовку і, деколи, зварні шви у нероз'ємних з'єднаннях різних матеріалів, а також усувають тріщини та раковини.

На електричні властивості КМП впливає не лише ступінь наповнення, а й характер провідності полімерної матриці. Введення частинок металів в електропровідні полімерні матриці дає можливість значно підвищити електричну провідність композитів [159, 160]. Огляд [161] присвячено методам синтезу наноструктур з електропровідних полімерів та їх використанню у пристроях збереження енергії [1]. В роботах [162, 163] одержані електропровідні композити на основі поліпіролу, наповненого сріблом [162] та золотом [163].

В літературі опубліковано ряд робіт, присвячених дослідженню і розробленню нових технологічних способів, які б дозволили за сталого вмісту наповнювача підвищити електропровідність КМП. Серед них заслуговують на увагу такі методи, як витримання наповненої композиції в магнітному чи

електричному полях, оброблення високочастотним або імпульсним іскровими розрядами [149].

Металонаповнені наноккомпозити є особливо цінними як матеріали для виготовлення світлодіодів, фотодіодів, фотоелектричних комірок, мікроелектронних пристроїв [164]. Композиції, що містять 10÷90% полімерної смоли (вінілові, акрилові, фенольні, поліамідні) та 90÷10% електропровідного наповнювача (Au, Ag, Cu, Ni, Al, Pd, Pt) використовують в електротехніці та мікроелектроніці [165]. Композити складу Cu-полістирол широко використовуються як давачі в електроаналітичному моніторингу йонів міді та заліза [166]. «Вологим» методом одержують КМП, наповнені V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, які використовують для виготовлення різного роду напівпровідників [167]. Можливість регулювання поверхневої електропровідності полімерів йонною імплантацією у широких межах (10-15 порядків), а також присутність у імплантованих полімерах електричних властивостей, подібних до властивостей напівпровідників, відкриває перспективи створення нових полімерних електронних пристроїв. Йонно-променевої технології використовують для виготовлення полімерних резисторів, діодів, електродів, температурних сенсорів та елементів інтегральної оптики [128].

Магнітні властивості. Переважна кількість інформації з одержання полімерних магнітопластів, особливо, наноккомпозитів, стосується використання як магнітних наповнювачів оксидів заліза Fe_3O_4 і $\gamma-Fe_2O_3$. Однак не менш цінними властивостями характеризуються магнітопласти на основі порошків металів та їх стопів. Перспективними, як об'єкти досліджень, є полімерні матеріали, наповнені d-металами – Co, Ni, Fe, частинки яких з розміром до 10 нм володіють унікальними магнітними властивостями [168-170].

Полімерні матеріали, які містять феромагнітні нанорозмірні частинки мають широкий спектр застосування – від спрямованого лікування раку і системи доставки ліків до систем магнітного запису і зберігання інформації, як магнітних сенсорів та нових постійних магнітів, матеріалів в системах магнітного охолодження і т.п. Матеріали такого типу вимагають синтезу монодисперсних НЧ

з контрольованим розміром, складом і магнітними властивостями [171]. Поліелектролітні капсули, наповнені феромагнітними частинками володіють магнітною сприйнятливістю та легко контролюються у водних розчинах за допомогою зовнішнього магнітного поля. В роботі [172] представлені результати дослідження методів введення у поліелектролітні капсули на основі полістиролсульфонату натрію та поліаміногідрохлориду частинок металів та оксидів металів. Наповнені капсули характеризуються електропровідністю, магнітною сприйнятливістю та можуть бути використані на практиці для виготовлення пристроїв електроніки та оптоелектроніки, систем доставки ліків, мікрореакторів для просторово обмежених хімічних та біохімічних синтезів.

Магнітні НЧ, локалізовані на поверхні мікроносіїв, використовують як магнітні «наномаркери» для досліджень в галузі біології і медицини, як магнітоконтрастні агенти під час здійснення магніто-резонансної томографії, для створення магніто-чутливих матеріалів фотоніки та спінтроніки [173].

Теплопровідність. В електронній техніці на даний час є значна потреба у нових полімерних композиційних матеріалах з підвищеною тепловою провідністю. Завдяки додаванню металевого наповнювача до пластмас їх термічна стійкість значно зростає. КМП з високою теплопровідністю використовуються в електроніці для виготовлення комп'ютерних чіпів [2].

Теплопровідні матеріали на основі еластомерів із силоксановими і поліолефіновими ланцюгами, наповнені порошками алюмінію, нікелю, заліза, сталі, графіту використовують як герметики для термо- і струмопровідних виробів [164]. Водночас такі КМП характеризуються покращеними термомеханічними та екологічними характеристиками.

Оптичні властивості. Металонаповнені полімерні наноструктури знаходять широке застосування в оптичних приладах приймання і оброблення інформації. Причиною цього є можливість створення матеріалів з унікальними властивостями, які істотно відрізняються від властивостей матеріалів, які перебувають в макроскопічному (масивному) стані. Прикладом є зміна показника заломлення, створення світлофільтрів необхідного діапазону, зміна краю

фундаментального оптичного поглинання, створення забороненої зони для енергій фотонів (фотонні кристали), а також отримання різного роду динамічних нелінійностей на основі квазічастинок [137, 174].

Для оптично активних систем (наприклад, колоїдних суспензій ультрадисперсних металевих частинок в різних рідких і твердих неорганічних і органічних полімерних матрицях) є характерним виникнення резонансних смуг поглинання $\lambda = 250\div 800$ нм у видимій та ближній ІЧ-області спектра.

Використання нанокмполімерів, які володіють унікальним комплексом оптичних і напівпровідникових властивостей, а також чутливістю плазмонів до розмірних ефектів, відкриває широкі перспективи у вирішенні багатьох задач як в області діагностики та контролю природи і комплексу спостережуваних станів, так і в галузі практичної оптоелектроніки. Простота технології одержання, легкість механічної обробки і плівкоутворювальні властивості таких КМП дозволяють формувати з них оптичні елементи, смугові світлофільтри і т.п. [175].

Композити з бактерицидною дією. Композити, наповнені такими металами, як срібло, мідь, кобальт, платина відзначаються антимікробною та фунгіцидною дією завдяки чому знаходять використання у медицині та біотехнології [176-181]. Розроблення нанопаповнених пакувальних матеріалів на даний час є актуальним завданням. В період зростання населення на планеті головним завданням є не збільшення об'ємів виготовлення продуктів харчування, а продовження терміну їх зберігання [182]. Останнім часом з'являється багато публікацій, присвячених розробленню металокомпозитів на основі полістиролу, поліетилену, ПВХ з частинками золота та срібла, придатних для виробництва пакувальних матеріалів для харчових продуктів – антимікробних, здатних поглинати УФ промені, стійких до стирання [183-186]. Розроблені пакувальні матеріали, які запобігають проникненню шкідливих газів і сприяють збереженню продуктів в певному інтервалі температур. Композити, наповнені наносріблом, використовують для виготовлення контейнерів для харчових продуктів, тари для зберігання молока, створення протимікробних покриттів для кухонного приладдя, посуду та внутрішньої поверхні холодильників [187]. Однак під час тривалого контакту, НЧ

металів здатні дифундувати в харчові продукти. Встановлено, що залежно від концентрації та дисперсності, НЧ є токсичними для людського організму [187-190]. Цей чинник вимагає подальших досліджень, спрямованих на більш докладне вивчення нових пакувальних матеріалів з точки зору їхнього потенційного впливу на здоров'я людини і навколишнє середовище.

1.2. Композиційні металонаповнені полімерні гідрогелі. Одержання, властивості та застосування

Аналіз існуючих технологій одержання металонаповнених полімерних композитів показує, що великий обсяг виконаних робіт присвячений синтезу та дослідженню металонаповнених термопластичних та термореактивних полімерів. Вважається за необхідність більше уваги приділити науковим досягненням, отриманих в галузі дослідження композиційних металонаповнених гідрогелів (КМГ), які викликають більшу зацікавленість в межах даної роботи. Причиною широкого та різноманітного використання полімерних гідрогелів (ПГ) є їх унікальна пориста структура у поєднанні з присутністю гідрофільних функційних груп, які забезпечують набрякання полімерної матриці у воді і інших полярних розчинниках, що обумовлює високу їх проникність для розчинених низькомолекулярних речовин [191]. Через здатність поглинати та утримувати вологу, еластичність та стабільність форми у водному середовищі, гідрогелі є сумісними з різними біологічними системами, через що широко використовуються у біомедичній галузі як різного роду імпланти, матеріали для контактних лінз, пов'язок для лікування ран та опіків, контрольованого вивільнення лікарських засобів тощо [192-198].

Поява нових галузей застосування ПГ висуває нові вимоги до їх властивостей. На даний час виникла необхідність у гідрогелях, які поряд з гідрофільністю повинні володіти й іншими властивостями, наприклад, сумісністю з біологічними тканинами та антибактеріальними властивостями, електропровідністю, магнітними властивостями, задовільною механічною міцністю матеріалу в гідратованому стані і т.п. Дане завдання вирішується

отриманням нових матеріалів – композиційних гідрогелів, що містять принаймні два компоненти – полімер та наповнювач, кожен з яких виконує певні функції [199-203]. Модифікація гідрогелів та створення на їх основі композитів значно розширює можливості використання ПГ та одержання матеріалів із спеціальними характеристиками. Введення до структури гідрогелів частинок металів відкриває додаткові можливості для надання їм нових властивостей, наприклад, флуоресцентних, оптичних, каталітичних, електричних, магнітних та їх зміни у потрібному напрямку. Такі матеріали вже використовують в біотехнології та медицині, виробництві пакувальних матеріалів, мікроелектроніці, оптиці і оптоелектроніці, каталізі, сенсорних пристроях та у інших галузях [204-206].

Під час синтезу композиційних багатофункційних гідрогелевих матеріалів використовують речовини, які мають у своїй структурі активні функційні групи, йони і т.п. [207] – (ко)мономери [208-211], амфіфільні олігомери (блочної або блочно-градієнтної будови) [209, 210, 212], зшивальні агенти [213-217]. Одержують КМГ аналогічними методами, якими одержують КМП – фізичними та хімічними. З найбільш поширених на даний час методів створення металонаповнених гідрогелів можна виділити дві групи:

1. Змішування металевого наповнювача у вигляді нано- або мікрочастинок з розчином водорозчинного полімеру, з наступним висушуванням розчинника, або мономером, з наступною його полімеризацією. Як правило, ковалентне зшивання полімерної системи відсутнє, частинки металів є центрами фізичних зшивань.

2. Утворення неорганічної фази внаслідок золь-гель-процесу, в якому передбачається введення в розчин мономерів або полімеру прекурсорів металевого компоненту з наступним їх перетворенням завдяки хімічним реакціям на тверді нерозчинні частинки. Завершальною стадією є полімеризація мономерів або, якщо потрібно, зшивання полімеру. Під час реалізації золь-гель-технології прекурсор неорганічної фази може бути введений в готовий полімерний гідрогель дифузійним методом.

На сьогоднішній день найбільшого використання для наповнення гідрогелевих матеріалів набули мідь, благородні метали: золото, срібло, платина;

ферромагнетики: нікель, кобальт, залізо [212, 215, 216, 218-220]. Для наповнення використовують також гібридні наповнювачі, наприклад, монтморилоніт, покритий наночастинками срібла [221, 222].

Під час одержання КМГ не виявлено конкретного домінуючого методу отримання частинок металевого наповнювача, проте, спостерігається значна перевага хімічних методів перед фізичними. Металеві частинки отримують за допомогою розкладання (термоліз, фотолиз, радіоліз, соноліз.) металоорганічних прекурсорів або відновленням солей металів в розчинах або мікроемульсіях [207]. Серед існуючих гідрогелевих матеріалів виділяють основні чотири типи – об’ємний матеріал у вигляді 3D-гідрогелю (рис. 1.4., а), мікрогель (рис. 1.4, б), щіткові шари з окремими полімерними ланцюгами, прикріпленими на твердому носії (рис. 1.4., в), тонкі гідрогелеві просторовозшиті плівки, переважно прикріплені до твердої основи (рис. 1.4., г) [223].

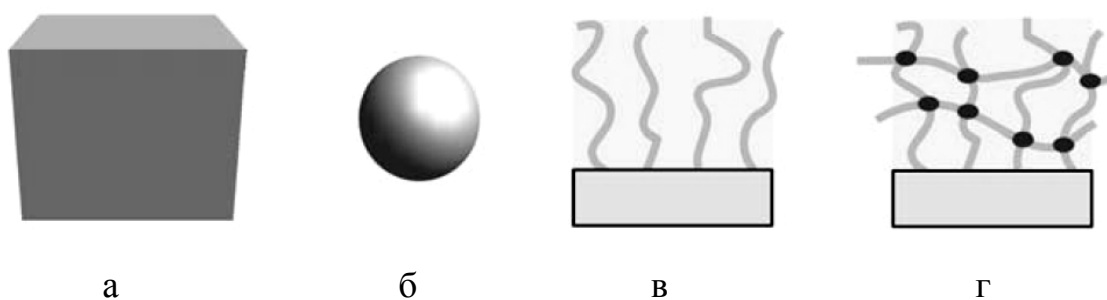


Рис. 1.4. Схематичне зображення різних типів ПГ [223]

Аналіз наукових літературних даних дає можливість виділити наступні типи, характерні для металогідрогелів (рис. 1.5). До першого типу відносять матеріали з частинками металу-наповнювача, розподіленого в об’ємі полімерної матриці (рис. 1.5., а).

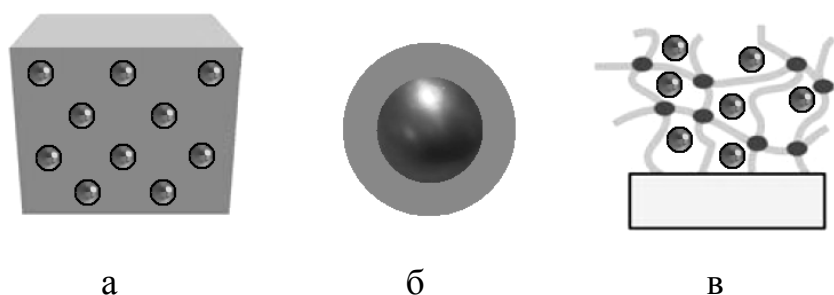


Рис. 1.5. Схематичне зображення різних типів КМГ

У випадку нанорозмірних частинок полімерна матриця одночасно виконує стабілізувальну функцію, зберігаючи унікальні властивості і залишаючись високоеластичним носієм [207]. Наповнювач може бути у вигляді сферичних НЧ [207, 215, 224, 225] або наностержнів [212]. Наступна велика група містить колоїдні розчини з частинками типу ядро/оболонка – мікрогелі (рис. 1.5., б). Переважно, ядром є НЧ металу, а оболонкою – полімерний гідрогель [210, 226-229]. До третьої групи можна віднести тонкі наповнені гідрогелеві просторовозшиті плівки, прикріплені до твердої основи (рис. 1.5., в) [230].

1.2.1. Методи одержання металонаповнених гідрогелів

Створення КМГ внаслідок змішування попередньо одержаних компонентів, на перший погляд, найбільш очевидний і простий метод – вихідні реагенти, полімер і частинки металу, представляють собою стабільні, з певними характеристиками об'єкти, які синтезують з використанням стандартних методик та обладнання [207]. У випадку гідрогелевих матеріалів фізичний метод змішування лежить в основі технології одержання композитів з розчинів полімерів. Особливості структуроутворення органічних полімерів в розчинах можна використовувати для успішного формування нанокомпозитних гелів [207]. Наприклад, молекули колагену у водних розчинах за $\text{pH} = 7,4$ та температури 37°C здатні вибудовуватися у високовпорядковані структури, що було використано авторами роботи [231]. Магнітні НЧ (10 нм) додавали до розчину колагену за певних умов ($\text{pH} = 4$ і $t=37^\circ\text{C}$) в об'ємному співвідношенні 1:10, відповідно [207]. Введення магнітних НЧ в колагеновий гель супроводжується зростанням їх стабільності та забезпечує відсутність морфологічних деформацій гелю під час впливу змінного магнітного поля [207].

Однак під час змішування компонентів композиції досягнення рівномірного розподілу частинок металу в гідрогелі не завжди є можливим через їх обмежену сумісність, а також можливість седиментації, яка викликає неоднорідність (анізотропію) властивостей композитного матеріалу [207]. Особливо це стосується одержання нанокомпозитів, коли змішування попередньо отриманих

компонентів часто ускладнюється їх агломерацією і, нерідко, зміною поверхневого шару наночастинок (наприклад, окиснення, галогенування), що вимагає використання додаткового стабілізатора. Тому, в деяких випадках для отримання гомогенних нанокомпозитів синтез наноструктур доцільно здійснювати безпосередньо в матриці полімеру [207]. В таких композитах полімерна матриця відіграє роль реактора для синтезу металічних частинок [232]. Розмір пор в даному випадку є основним чинником, який визначає стабілізуючу здатність полімерної матриці під час формування металічної фази [233]. Найбільшого поширення з хімічних методів для наповнення гідрогелів в сітці полімеру набув метод хімічного відновлення металів з їх солей. Як відновники використовують формалін, гіпофосфіти калію та натрію, борогідрид натрію, гідразинборан [234-237].

Метод наповнення гідрогелів хімічним відновленням металів має суттєвий недолік – використання токсичних відновників, що в значній мірі обмежує їх застосування, особливо, у біомедичній галузі. Принципово новим методом одержання металогідрогелів *in situ* є хімічне відновлення металів без використання відновника [238, 239]. Авторами [238] доведена можливість відновлення срібла у сітці гідрогелю без використання додаткових відновників. Особливою відмінністю гідрогелів цього типу, порівняно з існуючими аналогами, є те, що відновлення Ag^+ до Ag^0 відбувається за відсутності додаткового відновлювального агента, тобто, відновлення йонів відбувається за участі фрагментів полімерного каркасу гідрогелю. Для синтезу полімерної матриці гідрогелю були використані гелеутворюючі полімери: поліакриламід та полі-N-гідроксиметилакриламід [238]. Гідрогелі одержували взаємодією гелеутворюючих полімерів в умовах кислотного каталізу за температури 70°C. Насичення гідрогелю частинками Ag здійснювали за наступною технологією: ПГ, промиті у воді за 20°C, насичували розчином прекурсора (2 доби), після чого закривали у герметичній кюветі та прогрівали за 60°C. Процес одержання гідрогелів, наповнених НЧ срібла, схематично зображено на рис. 1.6.

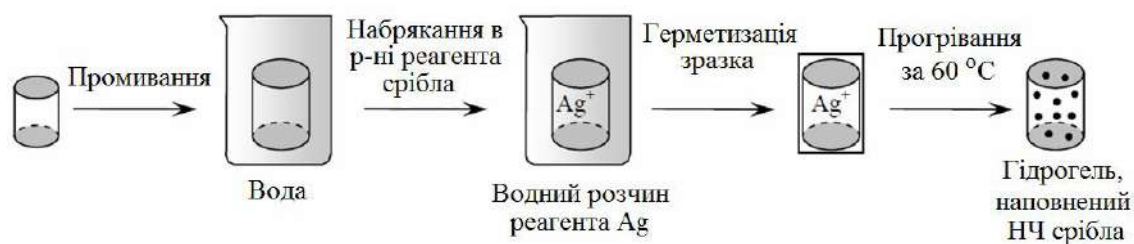


Рис. 1.6. Схема одержання частинок металічного срібла в об'ємі ПГ [238]

Встановлено, що основними чинниками впливу на розмір НЧ, іммобілізованих у матриці гідрогелю, є концентрація Ag^+ в гідрогелі до початку відновлення та вміст фрагментів полі-N-(гідроксиметил)акриламід у полімерному каркасі гідрогелю. Крім того, перевагою розробленого методу є можливість контрольованого відновлення йонів з формуванням наночастинок срібла, рівномірно іммобілізованих в об'ємі гідрогелю [238].

За аналогічною технологією отримують гідрогелеві композити, наповнені золотом [207, 2015]. Попередньо сформований гідрогель, який представляє собою поліN-ізопропілакриламід (ПНІПАм), зшитий N,N'-цистамінбісакриламідом (ЦБАм) і (або) N, N'-метиленбісакриламідом (МБАм), занурювали на 24 год в розчин KAuCl_4 . Доведено, що дисульфідні групи або вільні тіолати ЦБАм здатні окиснюватись до сульфоналів, відновлюючи Au^{3+} до Au^0 .

Уникнути використання відновників також можливо, використовуючи стадію УФ опромінення гідрогелевих матеріалів, насичених розчином прекурсора – фотовідновленням [216, 239]. Синтез стабільних флуоресцентних нанокластерів Ag в поліфункційному органічному гідрогелі здійснений в роботі [216]. НЧ срібла одержували внаслідок УФ-опромінення полімерного гелю з іммобілізованою сіллю AgNO_3 [207]. Розмір частинок наповнювача в середньому становив 220 нм за умов – $t=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=3,92$; $[\text{Ag}^+]:[\text{COOH}]=1:1$. Аналогічний результат отримували під час оброблення гідрогелю, насиченого AgNO_3 короткочасним γ -випромінюванням. Наявність в полімері функційних груп (перевагу мають макромолекули, що мають електродонорні групи, а саме, гідроксильні, карбоксильні) або гетероатомів, здатних до координації, сприяє більш цілеспрямованому і інтенсивному процесові взаємодії. Найбільший вплив на ріст,

розмір, хімічне оточення та стабілізацію утворених частинок мають природа макромолекул і характеристика пор гідрогелю [207].

Як вже зазначалося, одним з типів композиційних металонаповнених полімерних гідрогелів, які знаходять на даний час широке застосування, особливо в медицині, є системи із структурою ядро-оболонка – мікрогелі. Композити такого типу мають максимальний вміст інкорпорованої в полімер металевої фази. Однак такі частинки часто характеризуються присутністю поверхневих дефектів, оскільки, під час синтезу важко контролювати утворення сферичної поверхні правильної форми [207, 218, 240, 241]. Формування фото- і термочутливих наноконпозиційних мікрогелів було реалізовано в роботі [242]. Діаметр мікрогелевих частинок, одержаних внаслідок сильної йонної взаємодії між полімерним гідрогелем і наночастинками золота (співвідношення 1:2 відповідно), знаходився в межах $100 \div 700$ нм, залежно від природи комономерів і співвідношення органічних компонентів [207]. Технологічні особливості одержання термо- і рН-чутливих мікрогелів на основі частинок золота сферичної форми (60 нм), покритих біосумісним гідрогелем полі(НПАм-АК), були встановлені в роботі [218]. Попередньо отримані НЧ Au, стабілізовані олеїною кислотою, змішували з розчинами мономерів НПАм і АК в масовому співвідношенні 94:6, відповідно, після чого здійснювали їх вільнорадикальну полімеризацію, ініційовану персульфатом амонію (рис. 1.7.).

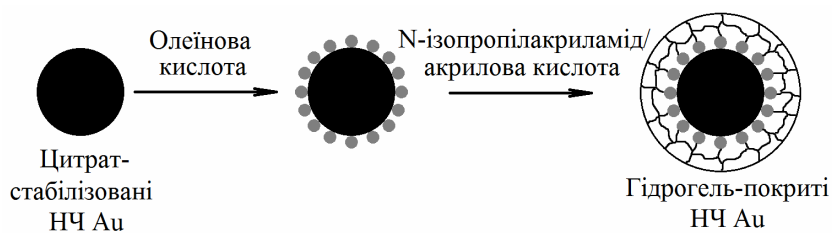


Рис. 1.7. Схема одержання мікрогелю на основі частинок золота, покритих біосумісним гідрогелем полі(НПАм-АК) [207, 218].

Різновидом мікрогелів є органо-неорганічні сферичні матеріали, ядром яких є нанооболонки – композитні НЧ, які складаються з діелектричного ядра з тонкою металевою оболонкою [243]. Створено технологію формування кремнієво-золотих

гідрогелевих нанооболонки [244]. Процес складається з двох етапів – синтез оболонки та формування на їх поверхні гідрогелевого покриття. Одержання нанооболонки комбінує методи молекулярного самозбирання та синтезу металевих колоїдів хімічним відновленням. Цей підхід є загальним і потенційно може бути адаптований для ядра і оболонки з різних матеріалів.

Методом наповнення під час полімеризації одержані гідрогелеві матеріали, які містять НЧ платини [245]. Для наповнення використовували попередньо одержаний гідрозоль Pt. НЧ платини отримували змішуванням розчину $PtCl_4$ з розчином акрилату натрію, який виконував роль стабілізатора з наступним кип'ятінням протягом 30 хвилин. Композиційний гідргель поліакриламід-акрилат натрію-платина синтезували методом радикальної полімеризації. Реакційну суміш, яка складається з колоїдного розчину платини, акриламід (вихідний мономер), бісакриламід (зшивальний агент) і персульфату амонію (ініціатор), після перемішування витримували за $60^{\circ}C$ протягом 30 хв.

Інколи для одержання гідрогелевих металокомпозитів використовують метод наповнення з розчинів [13]. Однак такий метод ускладнений технологічно і містить наступні стадії: 1) приготування розчинів полімеру та прекурсорів; 2) змішування компонентів з утворенням полімер-металевих комплексів; 3) формування плівки з розчину; 4) відновлення фіксованих у полімерній матриці йонів металів до металевого стану одним із загальновідомих методів [86]. Основні стадії формування НЧ в розчинах полімерів зображені на рис. 1.8.

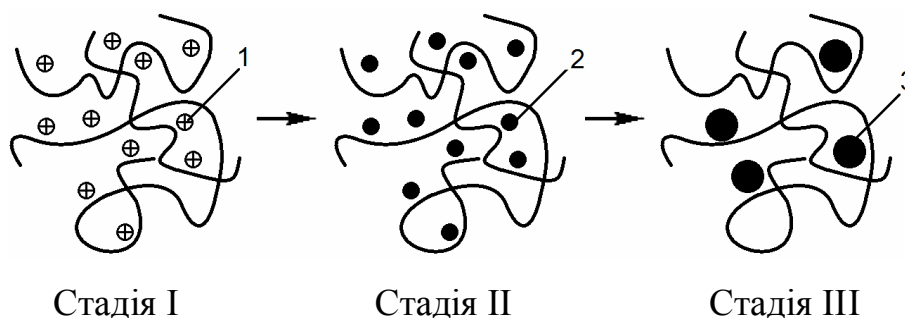


Рис. 1.8. Схема формування НЧ в розчинах полімерів [13]

На початковому етапі відбувається рівномірний розподіл йонів металу (1) в розчині полімеру та їх фіксація внаслідок комплексоутворення з функційними

групами макромолекул (стадія I). НЧ (2), які сформувалися в початковий момент часу, можуть бути стабілізовані завдяки хемосорбції і матричній ізоляції (стадія II). Середній діаметр частинок залежить від умов одержання, які сприяють одночасній появі великої кількості агрегатів НЧ (3) (стадія III).

Таким чином, цілеспрямовано, вибираючи метод одержання композиційного гідрогелю, природу металу, комбінуючи речовини-прекурсори, враховуючи їх хімічну природу, змінюючи концентрації компонентів, молекулярну масу полімеру, умови синтезу (температуру, рН, розчинник), можна синтезувати матеріал заданого складу і морфології. Особливої уваги в процесі отримання КМГ заслуговує природа міжфазних взаємодій, яка може визначатися силами Ван-дер-Ваальса, водневими зв'язками, гідрофільно-гідрофобними взаємодіями, а також ковалентними або йонними зв'язками. Різні за своєю природою і силою взаємодії зв'язки, які виникають на молекулярному і надмолекулярному рівнях між макромолекулами полімерної матриці і металевими частинками, визначатимуть комплекс властивостей КМГ.

1.2.2. Властивості композиційних металонаповнених гідрогельних матеріалів

Металонаповнені полімерні гідрогелеві матеріали – новий клас полімерних матеріалів з комплексом спеціальних властивостей, до яких на даний час прикута увага дослідників через поєднання властивостей гідрогелевої матриці та металу-наповнювача (рис. 1.9.). На даний час в інформаційних джерелах відсутні будь-які дані із синтезу та дослідження композиційних гідрогелів, наповнених порошками металів мікророзмірів. Це пояснюється двома чинниками. По-перше, через просторово-зшиту структуру гідрогелів – введення металевого порошку до їх складу можливе тільки під час формування гідрогелю полімеризацією або з розчину. Однак внаслідок седиментації мікрочастинок, одержаний композит у переважній більшості випадків, буде неоднорідним в об'ємі, а тому, для одержання гомогенності структури є необхідність у використанні індивідуальних технологічних підходів, залежно від природи полімерної матриці та металу.



Рис. 1.9. Вплив синергізму властивостей металів та гідрогелевої матриці на характеристики КМГ

По-друге, розвиток досліджень композиційних гідрогелів співпадає з періодом, коли інтенсивної уваги та використання отримали наноструктури та наноматеріали. Тому, особливої зацікавленості на даний час набули гідрогелі, наповнені НЧ металів, які часто називають наногетерогенними композиційними гідрогелями або нанокомпозиційними гідрогелями [207].

Оптичні властивості гідрогелевих (нано)композитів. Характерну чутливість до світлового випромінювання певних довжин хвиль демонструють гідрогелеві композити, наповнені частинками благородних металів, які можуть бути інкапсульовані як в матрицю полімерного гідрогелю, так і в частинку мікрогелю. Інші зовнішні чинники, наприклад, температура і рН, які викликають зміну розмірів гідрогелю внаслідок процесів стиснення або (де)сорбції розчинника, стосуються поведінки макроланцюгів полімеру. Як наслідок, сукупна реакція нанокомпозита на зовнішні подразники є найбільш швидкою і інтенсивною [207]. Наприклад, нанокомпозит, який складається з гелю ПНПАм і наностержнів золота, стабілізованих ПЕГ, здатний зазнавати переходу колапс/набрякання не тільки через зміну температури (температура фазового переходу, на яку реагує, становить 32°C), але і на дію ІЧ-випромінювання, що є

проявом властивостей наностержнів [212, 214]. Наностержні золота поглинають у 3 рази більше світлових хвиль, ніж вода, іммобілізована в гідрогелі, що супроводжується раптовим ущільненням гідрогелю в зоні дії опромінення і наступним поширенням ущільненої області [207]. Встановлено, що у випадку, коли чинником процесу є ІЧ випромінювання, швидкість зміни об'єму гідрогелю значною мірою залежить від вмісту частинок металу, водночас, інтенсивність опромінення незначно впливає на цей параметр [207].

Явище швидкої зміни розмірів металогідрогелю спостерігали також під час дії на нього лазером [246]. В умовах нагрівання до 30°C і опромінення з $\lambda = 810$ нм розмір нанокompозитних мікрогелевих частинок полі(НПАм-АК)/Au різко змінювався на $53 \pm 1,4\%$ [207]. Для порівняння були досліджені мікрогелеві частинки без металу – їх розмір змінювався лише на $10 \pm 1,4\%$. Значну зміну розмірів нанокompозитного матеріалу автори пояснюють локальним нагріванням мікрогелевих частинок, яке викликане переходом світлової енергії наностержнів Au в теплову [207]. Встановлено, що на оптичні властивості нанокompозитних мікрогелів на основі полі(НПАм-АК-ГЕА)/Ag впливають рН і температура навколишнього середовища [216]. Нанокompозитні мікрогелі, синтезовані за низьких значень рН (рН=3,92-4,41), характеризуються меншою інтенсивністю фотолюмінесценції, оскільки в цих умовах АК не була повністю депротонованою ($pK_a = 4,25$) і перебувала у ненабрякломому стані. За значень рН, близьких до нейтральних (рН=5,04-8,34), АК повністю йонізована, емісійний пік фотолюмінесценції зсувається у червону область. Якщо реакцію синтезу нанокompозитів здійснювати у лужному середовищі (рН=8,89), то фотолюмінісценція в одержаному композиційному мікрогелі відсутня через утворення осаду AgOH [207].

Магнітні властивості. Унікальність магнітних НЧ (кобальт, нікель, залізо, їх оксиди, ферити металів) полягає у характерному для них явищі суперпарамагнетизму – нульова коерцитивна сила та відсутність намагніченості [247]. Пояснюється це тим, що за певного найменшого критичного розміру частинок, який для кожного матеріалу є індивідуальним, зміна намагніченості вже

не пов'язана з рухом доменних стінок [207]. Оскільки наноструктури стають однодоменими, то основний вплив на магнітні властивості матеріалу здійснюють тільки теплові флуктуації (термічна активація). Тому, через введення НЧ в матрицю полімерного гідрогелю можна отримати нанокompозитний матеріал, який здатний зазнавати структурних змін під дією магнітного поля. Причому зміна форми і рухливість нанокompозитного матеріалу будуть обумовлені еластичною поведінкою макроланцюгів полімеру, яка залежить від чутливості частинок металу до впливу магнітного поля [207]. Якщо порівнювати швидкість відгуку і ступінь зміни об'єму ненаповненого та наповненого гідрогелів, то в умовах дії магнітного поля цикл «колапс–набрякання» для композиційного гідрогелю буде відбуватися значно швидше з набагато ширшим інтервалом зміни пористості [248]. Під дією магнітного поля НЧ притягуються одна до одної, що викликає утворення агломератів а отже, звуження пор нанокompозиту з наступною можливою фізичною деформацією гідрогелю [249]. З метою максимально довгого зберігання початкових властивостей поліфункційного нанокompозиту і послаблення напружень під час деформації полімерної матриці, враховують і контролюють тривалість дії прикладеного змінного магнітного поля [207, 248, 250].

Магнітні властивості (особливо коерцитивна сила H_c) залежать як від розміру частинок магнітного наповнювача, так і від інтенсивності взаємодії між НЧ [249]. Реакція феронаповненого композиту на дію прикладеного магнітного поля залежить від співвідношення компонентів та структурних параметрів полімерної сітки – із зменшенням густини зшивання матеріал стає більш чутливим до дії магнітного поля [207, 251].

Після покриття магнітних НЧ гідрогелевою оболонкою суперпарамагнітні властивості частинок зберігаються. Нанокompозитні мікрогелі, подібно магнітним НЧ, також характеризуються відсутністю петлі гістерезису, тобто дуже малими значеннями залишкової намагніченості і коерцитивної сили, проте, величина намагніченості насичення такого колоїдного розчину є значно нижчою, за намагніченість чистих НЧ [207, 252].

Сорбційна здатність. В певних умовах навколишнього середовища швидкість сорбції і величина рівноважного ступеня набрякання гідрогелів залежать від природи полімеру та густини зшивання полімерної сітки. Для КМГ кількість чинників, які впливають на процеси набрякання та сорбційну здатність, зростає. До них належать вміст і розмір частинок металевго наповнювача, поява додаткових фізичних вузлів зшивання між ланцюгами полімеру і частинками металу, чутливість композиційного матеріалу до випромінювань різної природи або магнітного поля [207]. Сорбційну здатність нанокompозитних гідрогелів на прикладі систем ПВС/Au досліджували в роботі [253]. Встановлено, що плівки металонаповненого полімеру з різним ваговим вмістом неорганічної фази сорбують більше парів води, ніж плівки, отримані з розчину ПВС, що пов'язано із впливом металевго наповнювача на зміну надмолекулярної структури ПВС. Із зростанням вмісту і розміру НЧ рівноважний ступінь набрякання гідрогелів підвищується. Більша частина води сорбується у порожнинах навколо фізичних вузлів сітки – НЧ золота, а об'єм порожнин є прямопропорційним розміру частинок [207]. Із збільшенням молекулярної маси ПВС, використаного для отримання металокомпозиту, зростали не тільки величина рівноважного ступеня набрякання і проникність нанокompозитних плівок, але й механічна міцність гідрогелю. Для зразків нанокompозитних гідрогелів ПВС/Au рівноважний ступінь набрякання підвищувався із збільшенням розміру НЧ золота незалежно від значення тиску парів води (P/P_s) [253].

Дослідження фізико-хімічних властивостей наповненого золотом гідрогелю ПНПАм різного складу і морфології були виконані в роботі [215]. Встановлено, що рідкозшиті композити набрякають значно краще, а зменшення вмісту зшивального агента підвищує гнучкість всього матеріалу [207, 215, 240]. Введення в структуру НЧ золота обумовлює зростання рівноважного ступеня набрякання і температури фазового переходу нанокompозиту. На основі даних УФ-спектрів було доведено, що із зменшенням вмісту зшивального агента розмір частинок зростає і, як наслідок, збільшується їх агрегація. Автори [215] пояснюють ці ефекти окисненням дисульфідних груп ЦБАм під час утворення НЧ

золота [207]. Об'єм нанокомпозитного мікрогелю полі(НІПАм-МК) / Au в набряклому стані був на 7% меншим, порівняно з об'ємом відповідного полімерного гідрогелю без НЧ Au [242]. Різницю в ступенях набрякання пов'язують з більш високим значенням йонної сили композиту і появою фізичних вузлів зшивання між ланцюгами полімерної оболонки і поверхнею наностержнів золота.

Механічні властивості. Введення в структуру гідрогелів як наповнювача мікропорошків металів неоднозначно впливає на механічні властивості композиту, особливо, міцнісні. Лише невеликі концентрації наповнювача можуть дещо підвищити міцність композиту. Після досягнення певного граничного вмісту, який залежить від природи полімерної матриці та металу-наповнювача, міцність композиту зменшується. Металеві НЧ, введені в структуру гідрогелів, відрізняються від мікрочастинок тим, що зберігають морфологію початкового полімерного гідрогелю [207, 249]. Крім того, сильна міжфазна взаємодія між полімерною матрицею і неорганічними НЧ сприяє зростанню міцнісних показників композиційних гідрогелів.

Механічні властивості нанокомпозитних матеріалів суттєво залежать від вмісту в них металевих включень нанометричних розмірів [254, 255]. Автори, які досліджували вплив різних комономерів під час зшивання N-1- (карбоксиетил)-амід ундеканової кислоти з поверхнею НЧ золота, встановили оптимальну концентрацію металу, за якої міцність композиту є максимальною [255]. У випадку використання як комономеру додекантіолу, значення межі текучості композиту (430 Па) досягається за вмісту наночастинок 2,17 мас. %, що у кілька разів перевищує межу текучості для вихідного полімеру (160 Па) [207].

Варто зазначити, що, незалежно від природи металевих частинок, механічні властивості гідрогелів під час інкорпорування неорганічної нанофази покращуються до певного значення її концентрації [255].

Термочутливість. З метою регулювання швидкості і температурного інтервалу фазового переходу ($T_{\text{ФП}}$) композиційних гідрогелів часто, під час їх синтезу, використовують комомери, які одночасно зі зміною $T_{\text{ФП}}$ зв'язують

поверхневими групами НЧ з ланцюгами основного полімеру [207].

Досліджуючи залежність «склад – властивості» композиційного гідрогелю, за допомогою зміни концентрації зшивального агента, а також способу введення НЧ Au (синтезованих попередньо і отриманих *in situ*), автори [246] довели, що $T_{\text{ФП}}$ композиту з високим вмістом ЦБАм (3,5 мас.% відносно НППАм) та НЧ, отриманими безпосередньо в сітці гідрогелю, зростає до області фізіологічних температур (тобто 40°C), тоді як $T_{\text{ФП}}$ ненаповненого гідрогелю становить 34°C. Значення ступеня рівноважного набрякання такого композиційного матеріалу у 3-20 разів перевищує аналогічний показник для гідрогелю ПНППАм без частинок металу. Гібридний мікрогель полі(НППАм-АК)/Au після зниження температури характеризується меншою здатністю до набрякання, порівняно із своїм ненаповненим полімерним аналогом [246]. На думку авторів, різниця виникає внаслідок фізичної природи зв'язування полімерних ланцюгів з поверхнею наностержнів золота, а також через збільшення йонної сили композиту. Швидкість набрякання допованих нано-Au і недопованих мікрогелевих частинок практично не відрізняється [207].

Аналіз виконаних досліджень дає змогу відзначити, що створення КМГ з необхідними та прогнозованими властивостями можна регулювати багатьма чинниками: хімічною природою, концентрацією і співвідношенням компонентів; способом і умовами здійснення реакції інкорпорування металічної фази в гідрогелеву матрицю, композиційним складом полімерної матриці, розміром і формою частинок металу-наповнювача, типом зв'язків, що лежать в основі формування сітки композиційного гідрогелю та густотою її зшивання.

1.2.3. Використання полімерних композиційних гідрогелів, наповнених частинками металів

Особливу наукову та практичну цінність представляє здатність металогідрогелів реагувати зміною електричних, магнітних та сорбційних характеристик на дію оптичних, теплових, звукових, магнітних та електричних чинників. На сьогодні найширшого використання композиційні металогідрогелі

знайшли, в основному, у різних галузях медицини [256].

Через здатність до сорбції/десорбції низькомолекулярних речовин, зокрема і ліків, значна кількість досліджень композиційних гідрогелів, наповнених частинками металів, особливо нанорозмірних, орієнтована на створення нових матеріалів-носіїв цілеспрямованого транспортування і пролонгованого виділення лікарських засобів. Сучасні інноваційні технології, які використовуються для підвищення ефективності систем з контрольованим вивільненням ліків, полягають у їх попередньому програмуванні на вплив рН, магнітного, ультразвукового та електричного полів, температуру, світло, механічну стимуляцію. Один із методів керування такими системами – створення металонаповнених гідрогелевих лікарських засобів, серед яких найбільш поширеними є два види – магнітокеровані і теплочутливі. Особливо перспективними є гідрогелі, наповнені магнітними частинками з феромагнітними суперпарамагнітними властивостями для гіпертермії [257]. Особливо зарекомендували себе для медичного використання гідрогелеві композити на основі суперпарамагнітних НЧ оксиду заліза (III), металічних заліза, кобальту та нікелю [258, 259]. Цікавим є механізм виділення ліків з об'єму таких матеріалів. В умовах дії магнітного поля магнітні моменти частинок вибудовуються у напрямку поля. Завдяки силам притягування відстань між НЧ феромагнетика зменшується, що супроводжується агломерацією НЧ, різким звуженням пор гідрогелевого композиту та зменшенням ступеня набрякання [207]. Такий стан характеризується як «закрита конфігурація». Після припинення дії магнітного поля взаємний вплив частинок наповнювача одна на одну зменшується, гідрогель знову набрякає, що сприяє вивільненню ліків [248]. Одним із прикладів наноструктур для спрямованої доставки лікарських препаратів є нанооболонки з гідрогелевим покриттям [260-262]. Нанооболонки – сферичні системи типу ядро-оболонка, які за розмірами є дещо більші за вуглецеві НЧ і у 20 разів менші за еритроцити [263-268]. Нанооболонки покриваються шаром полімерного гідрогелю на основі кополімеру НІПАМ з акриламідом, наповненого лікарським препаратом, та вводяться в організм. Після накопичення таких частинок в ураженій тканині

(наприклад, в пухлині) здійснюється опромінення даної області інфрачервоним лазером, що спричинює селективне поглинання нанооболонками інфрачервоних променів та їх нагрівання. Нагрівання поверхні частинки обумовлює вивільнення лікарської форми з полімерного покриття і забезпечує його локальну дію [269, 270].

Унікальна область застосування нанооболонки – безпосередня деструкція ракових клітин [271, 272]. З цією метою використовувалися залізовмісні нанооболонки на основі декстрану з іммобілізованими на поверхні антитілами протипухлинних поверхневих антигенів (рис. 1.10.). Після ін'єкції у систему кровообігу нанооболонки селективно зв'язуються з клітинами пухлини

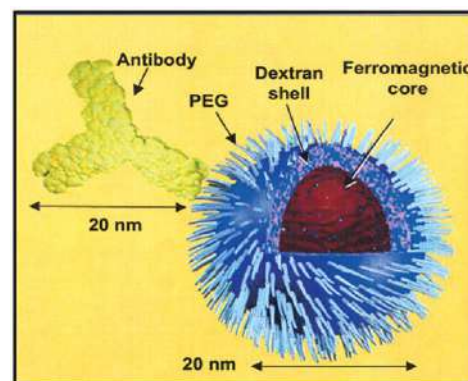


Рис. 1.10. Схема феромагнітної гідрогелевої нанооболонки [271]

як у первинній зоні, так і в області мікрометастаз. Встановлено, що опромінення тварин магнітним полем, яке генерували портативним апаратом магнітно-резонансної томографії, супроводжувалося нагріванням нанооболонки до 170°C і викликало загибель ракових клітин протягом декількох секунд [273].

Композиційні гідрогелі (на основі поліакриламід, кополімеру акриламід з акриловою кислотою, ПНПМ, поліетиленглікольдіакрилату, хітозану та ін.) із введеними НЧ таких металів як Ag, Cu, Zn характеризуються бактерицидною дією [274-278] і знаходять застосування як антисептичні плівки для ран і опіків, біомедичних протимікробних мембран [279-281]. Одна з головних функцій раневих покриттів – захист рани від проникнення патогенної мікрофлори з оточуючого середовища. Традиційна ватно-марлева пов'язка забезпечує лише надійний механічний захист, але, поглинаючи лімфу, яка витікає з рани, вона стає середовищем для патогенної мікрофлори. Тому для профілактики гнійно-запальних ускладнень доцільно використовувати пов'язки з антимікробною дією [282, 284]. На даний час особлива увага приділяється розробленню композиційних гідрогелів, наповнених НЧ металічного срібла [285]. З давніх-давен відомо про

антимікробну (бактерицидну) властивість Ag, яка характерна також і для гідрогельних полімерних матеріалів, наповнених його частинками [286-291]. Через високу антимікробну дію Ag до широкого спектру мікроорганізмів сріблоразповнених гідрогелів використовують для виготовлення бактерицидних та бактериостатичних гелевих лікарських форм. В роботах [292-295] подано огляд останніх досягнень в області модифікації біоматеріалів, а також найбільш технологічні методи нанесення антимікробних покриттів на різні підкладки для біомедичного застосування.

Водночас приділяється велика увага токсичності НЧ металів, оскільки швидке поширення нанотехнологій у медичну галузь і збільшення кількості продуктів на основі нанорозмірних матеріалів викликає занепокоєння з приводу потенційного впливу НЧ на здоров'я людини [293, 296]. Тому сьогодні, як субдисципліна нанотехнології розвивається нанотоксикологія, головною метою якої є вивчення впливу наноструктур на біологічні системи, зокрема, людини [297]. Досліджено, що НЧ срібла демонструють більш низьку токсичність у порівнянні з йонами срібла. Інкапсуляція НЧ у гідрогелеві оболонки на основі поліакриламід, кополімеру акриламід з акриловою кислотою, ПНППАМ значно знижує її токсичність [298-300]. Встановлено [301, 302], що токсична дія наносрібла проявляється тільки у випадку його високого вмісту і супроводжується накопиченням НЧ в окремих органах.

Гідрогелеві матеріали, які представляють собою полімерні сітки, набряклі у воді, демонструють специфічні властивості. Здатність до набрякання у воді, біосумісність, нетоксичність і, разом з тим, високі оптичні характеристики забезпечують використання гідрогелів для створення різного роду біосенсорів [303-307]. Можливості таких систем значно розширюються із введенням до структури металевих частинок, особливо нанорозмірної величини [308-309]. Повідомляється [310-313] про використання «розумних» гідрогелевих матеріалів на основі сріблоразповнених альгінат-желатинових [310, 311], акриламід-ПВП [312] та золоторазповнених хітозанових гідрогелів [313] для створення біосенсорів визначення концентрації глюкози.

На даний час потужного розвитку набула хімія каталізу наночастинками або колоїдними розчинами НЧ металів. Це пов'язано як з їх високою питомою поверхнею, що наближує каталіз до гомогенного типу, так і з присутністю на поверхні НЧ значно більшої частки атомів металу, ніж в звичайному гетерогенному каталізаторі. Як результат – використовується термін «нанокаталіз», який розглядається як своєрідний «місток» між гетерогенним і гомогенним каталізом [314]. Одним з видів каталізатора є НЧ, нанесені на твердий носій – на поверхню або у пори [315]. Як носій широкого використання набувають полімерні гідрогелі. В такому випадку, металонаповнені пористі структури часто виступають у ролі нанореакторів для здійснення багатьох хімічних реакцій [316-317]. Наприклад, гідрогелеві матеріали на основі N-трет-бутилакриламідю та його кополімерів, наповнені Ni, Cu, Co і Fe, показали високі каталітичні активності в реакціях одержання водню, що є надзвичайно актуальним у технології виготовлення портативних паливних елементів для виробництва чистої енергії [318-321]. Композиційні гідрогелі на основі дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК), які містять НЧ золота, показали високу каталітичну активність в реакції гідрування нітрофенолу до амінофенолу. На основі таких композитів розроблені м'які композиційні матеріали, які є перспективними як екологічно-чисті та багаторазові матеріали для каталітичного використання [322]. Каталітичну активність таких каталізаторів можна регулювати ступенем набрякання гідрогелю за допомогою зміни йонної сили розчину [323]. Показано ефективність та довговічність каталізаторів на основі гідрогелів ПЕГ-поліуретан, наповнених НЧ золота [324]. Встановлено, що після трьох циклів використання такого каталізатора відбувається агломерація частинок золота. Каталізатор регенерували додаванням N-бромсукциніміду, після чого термін його експлуатації збільшився до 28 циклів.

Останнім часом з'явилося багато публікацій, присвячених нововведенням у розробленні пакувальних матеріалів для харчових продуктів [325-327]. На основі композиційних гідрогелів розробляють пакувальні матеріали, які запобігають проникненню шкідливих газів, сприяють збереженню продуктів в певному

інтервалі температур та здатні додатково інформувати споживача про термін придатності продукту і його склад [328].

Висновки до розділу I

1. Аналіз літературних даних показав, що дослідження закономірностей формування і властивостей композиційних полімерних матеріалів, а особливо, полімерних гідрогелів, модифікованих частинками металів, є актуальним напрямком в сучасній хімії і технології полімерів, який постійно розвивається. Безсумнівно, поєднання полімерного гідрогелю і металевої фази в єдиний матеріал – композиційний гідрогель, зумовлює його виняткові властивості і підвищує функційність, завдяки здатності до реагування на певні зовнішні чинники.

2. Проаналізовано методи створення композиційних полімерних металонаповнених матеріалів та металонаповнених гідрогелів та запропоновано просту змістовну їх класифікацію залежно від природи процесу формування полімерної матриці та синтезу частинок металу-наповнювача.

Незважаючи на значну кількість наукових публікацій, присвячених металонаповненим гідрофільним полімерам та їх гідрогелям, залишається багато питань, пов'язаних з дослідженням механізмів утворення композиційних систем, природи взаємодії компонентів, пошуку універсального методу синтезу гідрогелевих металокомпозитів з певною структурою і заданими параметрами властивостей.

3. На даний час основна частина робіт зосереджена на дослідженні закономірностей формування металогідрогелів на основі благородних металів з використанням матриць на основі природних полімерів та ПВС, ПЕГ, поліакриламідю і синтетичних кополімерів, хітозану. Практично відсутня інформація, яка стосується одержання та дослідження ПВП-вмісних гідрогелевих матеріалів, зокрема, гідрогелів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА, враховуючи хороші стабілізуючі і сорбційні властивості ПВП та відновлювальну здатність гідроксіетиленових радикалів молекул ГЕМА. Використання високодисперсних

частинок металів як модифікаторів і наповнювачів ПВП-ГЕМА матриць дозволить отримати нові композиційні матеріали із специфічними властивостями. Такі дослідження зможуть доповнити теоретичні знання про композиційні полімерні гідрогелі, їх структуру, властивості та розширення галузей використання.

4. Перспективними методами отримання КМГ на основі ПВП-ГЕМА кополімерів вбачається хімічне відновлення металів в сітці полімеру та відновлення металів в процесі полімеризації, хоча, як видно з аналізу літературних даних, використання порошкових металонаповнювачів для полімеризаційного наповнення має ряд переваг. Однак здійснені дослідження у цьому напрямку є несистематичними, запропоновані технологічні схеми – багатостадійні, у багатьох випадках – енергоємні, тривалі в часі, здійснюються за використання складного апаратурного оформлення. Відсутня інформація, яка стосується методу полімеризації з одночасним хімічним відновленням металу-наповнювача за використання теплового ефекту, який приваблює своїми технологічними та економічними можливостями, повністю відсутні дані щодо наповнення гідрогелів порошками металів, хоча у багатьох випадках, наприклад для формування композитів з високою магнітною сприйнятливістю, ці матеріали є незамінними.

5. На підставі виконаного аналізу літературних джерел обґрунтована мета дисертаційної роботи – створення наукових основ технологій одержання металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та композиційних гідрогелевих матеріалів спеціального призначення на їх основі.

У відповідності з метою та на основі аналізу літературних джерел сформульовані основні завдання роботи:

- встановити закономірності одержання металонаповнених кополімерів ПВП з (мет)акриловими естерами гліколів та композиційних гідрогелів на їх основі методами полімеризаційного наповнення, хімічного відновлення металів в сітці гідрогелю, полімеризацією з одночасним відновленням металів;

- дослідити вплив методу наповнення на формування структури і властивості

гідрогелевих композитів та на цій основі встановити оптимальні режими синтезу матеріалів з наперед заданими властивостями;

- розробити основи неускладненої високопродуктивної технології одержання плівкових гідрогелевих матеріалів методом відцентрового формування;

- дослідити закономірності формування гідрогелевих плівок на основі кополімерів ПВП з ГЕМА відцентровим методом та встановити можливість їх використання як матриць для хімічного відновлення металів;

- встановити особливості синтезу та структуротворення металонаповнених композиційних гідрогелів під час їх одержання методом хімічного відновлення металів в процесі полімеризації за використання теплового ефекту;

- дослідити взаємний вплив процесів формування полімерної матриці та хімічного відновлення металу на фізико-механічні, електричні та магнітні властивості досліджуваних композиційних кополімерів та розробити основи технології їх одержання.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Характеристика вихідних речовин

Для одержання металонаповнених композиційних матеріалів на основі кополімерів ПВП та їх гідрогелів використовували:

- компоненти полімер-мономерних композицій (табл. 2.1.): полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, метилметакрилат, гліцидилметакрилат;

- компоненти ініціювальних систем (табл. 2.2.): пероксид бензоїлу, персульфат калію, динітрил азобісізомаєляної кислоти; феруму сульфат (II);

- розчинники (табл. 2.3.): вода, диметисульфоксид, циклогексанол, етанол;

- наповнювачі (табл. 2.4.): порошок цинковий, порошок залізний, порошок мідний, порошок нікелевий, порошок кобальтовий, порошок свинцевий, порошок самарієво-кобальтовий, порошок залізо-кобальтовий, порошок графітовий;

- компоненти окисновідновних систем (табл. 2.5.): нікелю сульфат, купруму сульфат, аргентуму нітрат, натрію гіпофосфіт, кислота оцтова, амонію гідроксид.

Таблиця 2.1.

Характеристика компонентів полімер-мономерних композицій

Речовина	Формула	ММ, г/моль	ρ_{20} , кг/м ³	n_D^{20}
1	2	3	4	5
Полівінілпіролідон (ПВП) ТУ 64-9-03-86	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C=O} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{---} \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	(12,6-42,6)·10 ³	1190	1,52
2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) ТУ6-01-2-217-74	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O---C}_2\text{H}_4\text{---OH} \end{array}$	130	1080	1,4519

Продовження табл. 2.1.

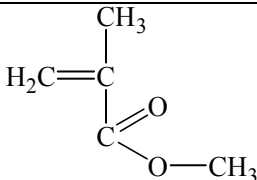
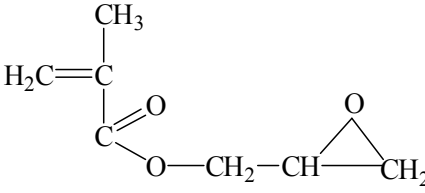
1	2	3	4	5
Метилметакрилат (ММА) ТУ6-02-59-89		100	942	1,414
Гліцидилметакрилат (ГМА) ТУ 38.103645-88		142	1076	1,4505

Таблица 2.2.

Характеристика компонентів ініціювальних систем

Речовина	Хімічна формула	Зовнішній вигляд	ρ , г/см ³	ММ, г/моль	$T_{пл}$, °C	Розчинність
Пероксид бензоїлу ДСТУ 2768-94	(C ₆ H ₅ CO ₂) ₂	Білі кристали	1,33	242,2	106-108	етери, естери
Персульфат калію ГОСТ 4146-74	K ₂ S ₂ O ₆ (O ₂)	Білі кристали	2,5	270,3	<100	вода, етанол
Динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти ТУ 113-03-365-82	C ₈ H ₁₂ N ₄	Білий порошок	1,1	164,2	103-105	етанол
Феруму сульфат ГОСТ 4148-78	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Зелено-блакитні кристали	1,9	278.02	70	вода, етанол

Таблиця 2.3.

Характеристика розчинників

Розчинник	Хімічна формула	ρ , г/см ³	ММ, г/моль	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	η , мПа·с
1	2	3	4	5	6	7
Вода дистильована ГОСТ 6709-72	H ₂ O	1,00	18,0	0	100	1,01
Диметисульфоксид ТУ 6-09-3818-89	(CH ₃) ₂ SO	1,10	78,1	18,5	189	1,996
Циклогексанол ТУ 113-03-358-83	C ₆ H ₁₁ OH	0,96	100,2	25,4	161	41,07
Спирт етиловий ГОСТ 18300-87	C ₂ H ₅ OH	0,79	46,1	-114,3	78,4	1,20

ρ – густина; ММ – молекулярна маса; $T_{пл}$ – температура плавлення; $T_{кип}$ – температура кипіння; η – динамічна в'язкість

Таблиця 2.4.

Характеристика порошків металів-наповнювачів

Порошок	Характеристика
1	2
цинковий ПЦРО ГОСТ 12601-76	Вміст металу не менше, % – 98,1; Насипна густина, г/см ³ – 1,9-2,5; Розмір частинок, мкм – до 50; Середній розмір, мкм – 5-8 (60%)
Залізний ПЖВ ГОСТ 9849-86	Вміст металу не менше, % – 98,5; Насипна густина, г/см ³ – 2,3-2,5 Клас за величиною частинок, мкм / вміст фракції, %: <45,0 / 50-80 45,0-71,0 / залишок 71,0-100,0 / 0-10

1	2
Мідний ПМС-А ГОСТ 4960-75	Вміст металу не менше, % – 99,5; Насипна густина, г/см ³ – 2,5-3,5; Клас за величиною частинок, мкм / вміст фракції, %: <45,0 / 10÷25; 1,0÷1,4 / 5÷15; 45,0÷63,0 / 25÷35; 1,4÷2,24 / <1 63,0÷1,0 / 35÷45;
Нікелевий ПНК-0Т2 ГОСТ 9722-97	Вміст металу не менше, % – 99,9; Насипна густина, г/см ³ – 2,5-3,0; Вміст частинок величиною не більше 20мкм – 80%
Кобальтовий ПК-1у ГОСТ 9721-79	Вміст металу не менше, % – 99,4; Насипна густина, г/см ³ – 1,8; Вміст частинок величиною не більше 45 мкм – 80%
Свинцевий ГОСТ 16138-78 ТУ 48-6-123-91	Вміст металу не менше, % – 99,7; Насипна густина, г/см ³ – 5,0-6,0; Вміст частинок фракції 10-60 мкм – 80%
Графіт ГЛС-3 ГОСТ 5420-74	Вміст основного елементу – 95-98%; Зольність – не більше 22%; Залишок на ситі №0,2 – не більше 1%, на ситці 0,063 – не більше 10%; Масова частка вологи – не більше 2%

Таблиця 2.5.

Компоненти окисно-відновної системи

Речовина	Хімічна формула	Зовнішній вигляд	ρ , г/см ³	ММ, г/моль	Розчинність у воді (20°C), г/л
1	2	3	4	5	6
Нікель сульфат ГОСТ 4465-74	NiSO ₄ ·7H ₂ O	Зелено- блакитні кристали	1.948	280.86	650

1	2	3	4	5	6
Мідь сульфат ГОСТ 19347-99	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Сині кристали	2,286	249,685	356
Аргентум нітрат ГОСТ 1277-75	AgNO_3	Безколірні кристали	4,352	169,87	2160
Натрій гіпофосфіт ГОСТ 200-76	$\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Білі кристали	0,8	105.99	830

2.2. Методики експериментів

2.2.1. Методика одержання кополімерів ПВП-ГЕМА

Для ініціювання полімеризації використовували комбіновану ініціювальну систему на основі ПБ та FeSO_4 . Полімеризацію здійснювали за кімнатної температури. Згідно заданої рецептури зважували розраховану кількість ПВП, ПБ, FeSO_4 , об'ємним методом дозували ГЕМА та дистильовану воду. В 1/3 частини необхідної для полімеризації кількості ГЕМА розчиняли зважену кількість ПБ. В решті частини ГЕМА розчиняли необхідну кількість ПВП. Перемішування ініціатора і ПВП здійснювали за кімнатної температури до їх повного розчинення. Одержані розчини ПБ та ПВП в ГЕМА змішували з одержанням гомогенної, без нерозчинних агломератів і механічних включень суміші. Окремо готувався водний розчин феруму сульфату (II), який змішували з одержаною сумішшю.

Полімеризацію здійснювали за кімнатної температури протягом 0,3...1 год (залежно від складу композиції). Плівки на основі ПВП-ГЕМА кополімерів товщиною 0,5÷1,5 мм одержували методом відцентрового формування. Одержані плівки промивали у дистильованій воді до повного видалення непрореагованого ГЕМА та ПВП.

Технологічні умови та методики очищення ГЕМА, ПВП та ПБ наведено у додатку А.

2.2.2. Методика одержання високодисперсних порошків металів хімічним відновленням

Відновлення нікелю. До водного розчину окисника (NiSO_4) додавали оцтову кислоту (ГОСТ 19814-74) або 25%-го розчину NH_4OH (ГОСТ 3760-79) для забезпечення необхідного рН. Перед відновленням металу в одержаний розчин окисника вводили необхідні кількості 2%-го водного розчину AgNO_3 і відновника (NaPO_2H_2) та перемішували за кімнатної температури до повного розчинення відновника. Відновлення здійснювали за температурними режимами, наведеними у табл.2.6. Підтвердженням відновлення металу є зміна забарвлення окисно-відновної системи з світло-зеленого (синього) на сірий (чорний) та припинення виділення водню.

Відновлення міді. До водного розчину окисника (CuSO_4) додавали необхідну кількість відновника (NaPO_2H_2) та перемішували за кімнатної температури до повного його розчинення. Відновлення здійснювали за температурними режимами, наведеними у табл.2.6. Підтвердженням відновлення металу є зміна забарвлення окисно-відновної системи з світло-синього на світло-червоний та припинення виділення водню.

Відновлення срібла. До водного розчину $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ додавали необхідну кількість AgNO_3 та перемішували за кімнатної температури до повного його розчинення. Відновлення здійснювали за температурними режимами, наведеними у табл.2.6. Підтвердженням відновлення металу є зміна забарвлення окисно-відновної системи з прозорого безбарвного на жовтий (до коричневого).

Таблиця 2.6.

Оптимальні склади ОВС та режими відновлення металів

Відновлення нікелю					
Склад окисно-відновної системи			Технологічні параметри відновлення		
1			2		
$[\text{NiSO}_4]$, моль/л	$[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$, моль/л	$[\text{AgNO}_3]$, г/л	$T_{\text{відн.}}$, °C	$\tau_{\text{відн.}}$, хв	рН
0,11-1,2	0,24-2,4	1,25	90±1	81±2	4-4,5
		0,25	60±2	83±2	7,5-8

1		2		
Відновлення міді				
[CuSO ₄], моль/л	[NaH ₂ PO ₂], моль/л	70±2	22±2	6,2-6,5
1,2	2,4			
Відновлення срібла				
[AgNO ₃], г/л	[C ₂ H ₅ OH], мл/л	50±2	20±2	6,4
18-50	300			

$T_{\text{відн.}}$ – температура відновлення; $\tau_{\text{відн}}$ – тривалість відновлення.

Під час одержання порошків, стабілізованих полівнілпіролідом, ПВП розчиняли у воді перед введенням окисника та відновника. Одержані порошки металів промивали водою і сушили під вакуумом.

2.2.3. Методика седиментаційного аналізу

Седиментаційний аналіз здійснювали з використанням методу Ньютона, який ґрунтується на застосуванні гідродинамічного закону Стокса за методикою, описаною у [329].

2.2.4. Методики одержання металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів

Полімеризаційне наповнення ПВП-ГЕМА композицій дисперсними порошками металів. Полімеризацію композицій ГЕМА з ПВП, наповнених порошками металів (розмір частинок 5-50 мкм), здійснювали у присутності сульфату феруму (II) та без FeSO₄. Змішуванням необхідних для полімеризації кількостей ГЕМА з ПВП, одержували полімер-мономерну композицію (ПМК) в яку додавали необхідну кількість порошку металу-наповнювача. За необхідності, в одержану суміш вводили водний розчин FeSO₄ і періодично перемішували протягом часу $\tau < \tau_{\text{ж}} - 0,3 \text{ хв}$ ($\tau_{\text{ж}}$ – час життєздатності композицій (методика 2.2.14)), після чого, дозували у литтеву (розділ 3) чи відцентрову форму (розділ 4). Полімеризацію здійснювали за кімнатної температури протягом 0,3...1 год (залежно від складу композиції).

Хімічне відновлення металів в сітці полімеру. Процес складається з двох

стадій – формування полімерної пористої матриці та її наповнення методом хімічного відновлення металів. Полімерні матриці у вигляді плівок товщиною 0,5÷1,5 мм одержували за методикою 2.2.1. Відмиту та висушену плівку занурювали у розчин окисника і витримували за кімнатної температури 24 год для встановлення рівноваги концентрації окисника у розчині та гідрогелі. Після насичення йонами окисника плівки гідрогелю занурювали у розчин відновника. Процес відновлення (залежно від природи ОВС) здійснювали за технологічними режимами, вказаними у методиці 2.2.2.

Хімічне відновлення металів в процесі полімеризації. Здійснювали за початкової температури полімеризації $T_0=25$ °C (ініціатор – ПБ+FeSO₄) та $T_0=50$ °C (ініціатор – ПБ). За методикою 2.2.1. готували компоненти полімер-мономерної композиції з ініціатором, за методикою 2.2.2. – водний розчин окисника з додаванням необхідної кількості FeSO₄ та окремо водний розчин відновника. Компоненти полімер-мономерної композиції і розчини окисника з FeSO₄ та відновника перед змішуванням окремо термостатували за необхідної початкової температури полімеризації. Змішування приготуваних термостатованих компонентів здійснювали в умовах інтенсивного перемішування у наступному порядку:

- змішували розчини ГЕМА з ПВП та ГЕМА з ПБ з одержанням ПМК,
- змішували розчини окисника з/без FeSO₄ та відновника з одержанням ОВС,
- змішували ПМК з ОВС.

Відновлення металів за даною методикою відбувається внаслідок тепла екзотермічної реакції полімеризації. Після формування зразки металонаповнених композитів промивали у дистильованій воді з метою видалення непрореагованих ГЕМА, ПВП, окисника та відновника, а також продуктів реакції відновлення.

2.2.5. Дослідження вмісту відновленого металу у композиті

Дослідження вмісту металу, відновленого у полімерній матриці. Вміст відновленого металу у полімерній матриці досліджували гравіметричним методом. Плівку кополімеру, одержану за методикою 2.2.1., з розмірами 50×50 мм

і товщиною $1,2 \pm 0,1$ мм, висушену до постійної маси, зважували з точністю до $0,00005$ г. Після хімічного відновлення металу у пористій матриці кополімеру, плівки відмивали у дистильованій воді протягом 24 год, після чого висушували до постійної маси та зважували. Вміст металу визначали за приростом маси вихідної плівки. Вимірювання здійснювали мінімум на п'ятьох зразках. Відносна похибка визначення відновленого металу становила не більше 10%.

Дослідження вмісту металу, одержаного в процесі полімеризації. Зразки металонаповненого кополімеру ($3 \pm 0,3$ г) подрібнювали до мікродисперсного стану, промивали великою кількістю дистильованої води, висушували до постійної маси та зважували з точністю до $0,00005$ г. Після цього металонаповнений кополімер протравлювали у розведеній азотній кислоті (50%) під час інтенсивного перемішування. Перемішування здійснювали за кімнатної температури протягом 2 год для забезпечення повної взаємодії металу з кислотою. HNO_3 вибрана з огляду на її здатність взаємодіяти з досліджуваними металами. Після протравлення, розчин фільтрували. Протравлений полімер промивали дистильованою водою для видалення залишків розчинних продуктів реакції металу з кислотою, фільтрували і висушували до постійної маси. Вміст відновленого металу у композиті розраховували за зміною маси вихідного та протравленого у кислоті зразків кополімеру.

Вимірювання здійснювали мінімум на п'ятьох зразках. Відносна похибка визначення відновленого металу становила не більше 10%.

2.2.6. Методики дослідження кінетики полімеризації

Дилатометричний метод дослідження кінетики полімеризації. Кінетику полімеризації на початкових стадіях (вихід полімеру до 20 мас.%) вивчали дилатометричним методом за зміною об'єму реакційної суміші [330]. Для досліджень використовували дилатометр з перемішуванням з об'ємом $4,5 \text{ см}^3$. Зміну об'єму реакційної суміші протягом полімеризації фіксували оптичним способом за допомогою катетометра КМ-8. Статистична похибка експерименту складає 4%.

Хімічний метод дослідження кінетики полімеризації. Хімічний метод використовували для отримання повних кривих полімеризації. Дослідження кінетики полімеризації здійснювали бромід-броматним методом [331]. Статистична похибка експерименту складає 5%.

2.2.7. Методика термометричних досліджень полімеризації

Термометричні дослідження процесів полімеризації ПВП-ГЕМА композицій з одночасним хімічним відновленням металу здійснювали з використанням розробленої установки (рис. 2.1.), основним елементом якої є реактор (1), за своїми властивостями наближений до адіабатичного.

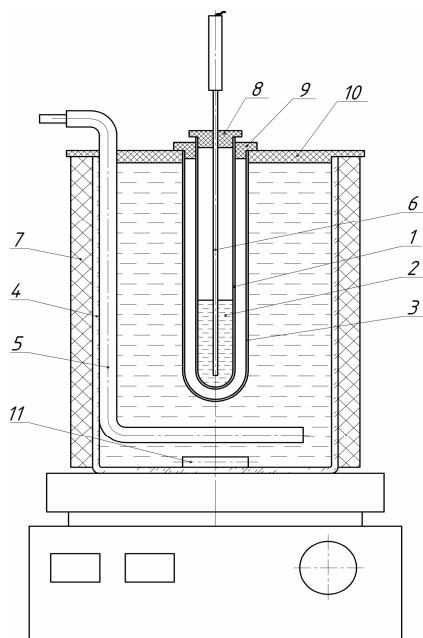


Рис. 2.1. Установка для здійснення термометричних досліджень:

- 1 – реактор; 2 – композиція; 3 – ізоляційна сорочка; 4 – водяний термостат;
5 – електронагрівач; 6 – термопара;
7 – теплоізоляційний каркас; 8 – кришка реактора;
9 – кришка ізоляційної сорочки; 10 – кришка водяного термостата; 11 – магнітна мішалка

Термостат 4 заповнювали дистильованою водою, яку термостатували за температури досліду з точністю до $\pm 0,1$ °С. Скляний реактор 1, попередньо промитий хромовою сумішшю, дистильованою водою та висушений, термостатували за температури досліду (початкової температури полімеризації). Окремо термостатували розчини компонентів полімер-мономерної композиції та окисно-відновної суміші (методика 2.2.4.). Після термостатування розчини змішували і завантажували в реактор. Об'єм реакційної маси становив $5 \pm 0,1$ см³. Зміну температури реакційного середовища фіксували термопарою 6 з наступною фіксацією показів за допомогою програмного продукту TEMPer V24.1, у вигляді кривих залежності $T = f(\tau)$ (рис. 2.2.).

На термометричних кривих виділяли характерні параметри, які відповідають часу початку гелеутворення ($\tau_{п.г.} = T_0 + 5,6^\circ\text{C}$ [332]), часу досягнення максимальної температури екзотермії ($\tau_{max.t.}$), області гелі-ефекту ($\tau_{o.g.} = T_0 + 14,5^\circ\text{C}$), початковій температурі полімеризації (T_0) та максимальній температурі екзотермії (T_{max}).

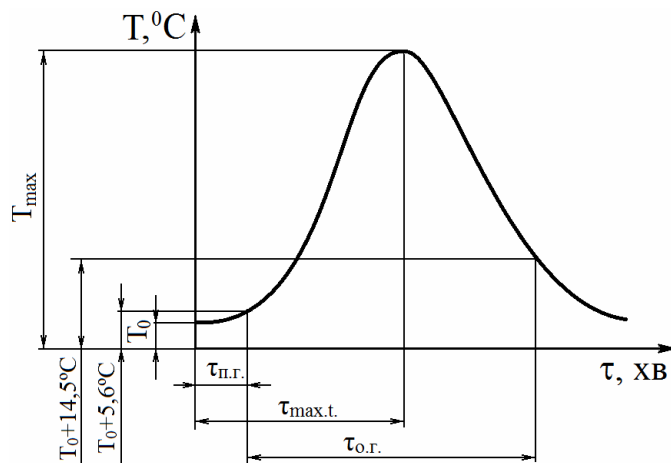
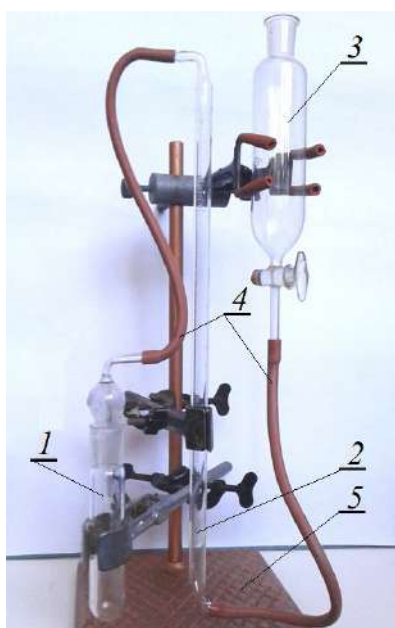


Рис. 2.2. Параметри гелі-ефекту

Статистична похибка експерименту складає 2%.

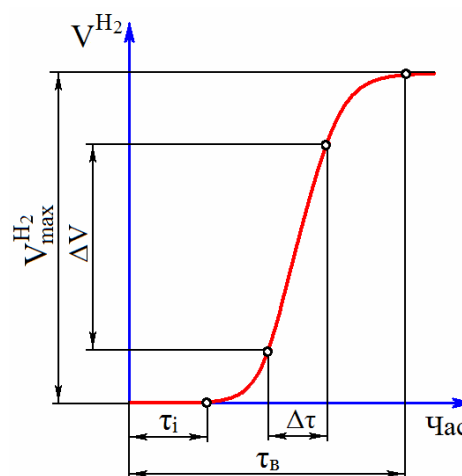
2.2.8. Дослідження кінетики відновлення металів волюмометричним методом

Швидкість реакції відновлення йонів нікелю та міді оцінювали за результатами дослідження кінетики виділення водню волюмометричним методом [333]. Схема експериментальної установки представлена на рис. 2.3., а.



- 1 – реактор; 2 – вимірювальна тубка;
3 – приймаюча ємність;
4 – з'єднувальні шланги; 5 – штатив

а



$$V_p^{\max} = \frac{\Delta V}{22,4 \cdot \Delta \tau}, \text{ [моль/л} \cdot \text{с]} \quad (2.1.)$$

V_p^{\max} – максимальна швидкість реакції відновлення, τ_i – тривалість індукційного періоду, $\tau_в$ – тривалість відновлення

б

Рис. 2.3. Установка для волюмометричних досліджень (а) та основні кінетичні параметри відновлення металів (б)

2.2.9. Методика визначення кількості ПВП, що не вступив в реакцію полімеризації

Кількість незв'язаного у полімерну сітку ПВП визначали методом фотоколориметрії водного екстракту [334], який оснований на властивості ПВП утворювати забарвлений комплекс з йодом. Для вимірювання оптичної густини розчинів використовували фотоколориметр КФК-2МП (світлофільтр з $\lambda=590$ нм). Ефективність прищеплення (f , %) розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП (m_1 , г) до загальної кількості ПВП у вихідній композиції (m , г), ступінь прищеплення (p , %) – як співвідношення кількості прищепленого ПВП (m_1 , г) до загальної маси кополімеру (M , г):

$$f = \frac{m_1}{m} \cdot 100\% \quad , \quad p = \frac{m_1}{M} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

2.2.10. Методика віскозиметричних досліджень розчинів ПВП

Методика проведення віскозиметричних досліджень оснований на ГОСТ 18249-72 «Метод измерения вязкости разбавленных растворов полимеров». Для визначення в'язкості розведених розчинів полімерів використовують капілярний віскозиметр Убелоде (з діаметром капіляру 0,056 мм) встановлений вертикально в термостат. Структурні параметри макромолекул ПВП – коефіцієнт набрякання (α_n), константа Флорі (Φ , м), відстань між кінцями ланцюга макромолекул ($h^{1/2}$, м), довжина статистичного термодинамічного сегмента (b , м), кількість ланок в сегменті (n_s) розраховували за методиками, поданими у [335, 336].

2.2.11. Методика визначення структурних параметрів сітки полімеру в гідратованому стані

Структурні параметри полімерної сітки оцінювали на основі середньої молекулярної маси фрагмента полімерного ланцюга між вузлами зшивання (M_c , кг/моль) і ступеня зшивання (ν , моль/кг). Визначення структурних параметрів сітки ненаповнених полімерів здійснювали у гідратованому стані за рівноважним модулем високоеластичності [337], наповнених – за методом рівноважного набрякання [338].

2.2.12. Методика квантово-механічних розрахунків

Квантово-хімічні розрахунки здійснювали з використанням програмного пакета Chem 3D 15.1. Молекулярну геометрію молекул ГЕМА, ПВП, а також комплексу ГЕМА-ПВП і систем ГЕМА-Zn, ПВП-Zn, ГЕМА-ПВП-Zn оптимізували напівемпіричним методом ММ2. Використовуючи методи і наближення для моделювання молекул, оптимізації їх геометрії, електронної будови, енергетичних параметрів, розраховували конформаційні стани, загальні енергії досліджуваних об'єктів, довжини міжатомних відстаней (зовнішньо- та внутрішньомолекулярні), заряди на атомах.

2.2.13. Дослідження однорідності розподілення наповнювача за висотою формотворної порожнини форми

Приготовлені за методикою 2.2.4. ГЕМА-ПВП композиції, наповнені дрібнодисперсними порошками металів, завантажували у скляну пробірку і витримували до повної конверсії мономеру. Здійснювали розмітку одержаного зразка через однакові проміжки і вирізали зразки товщиною 2 мм (рис. 2.4.).

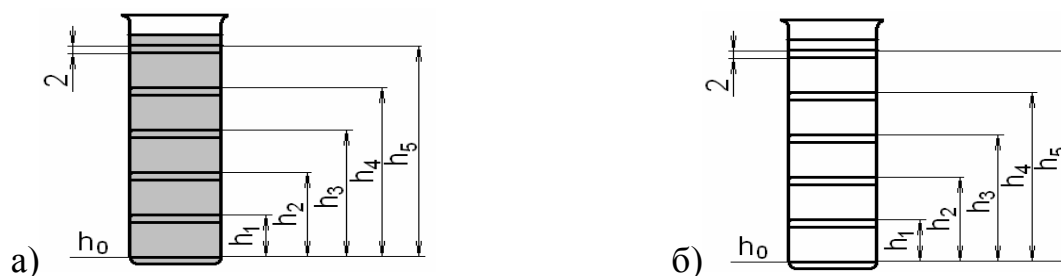


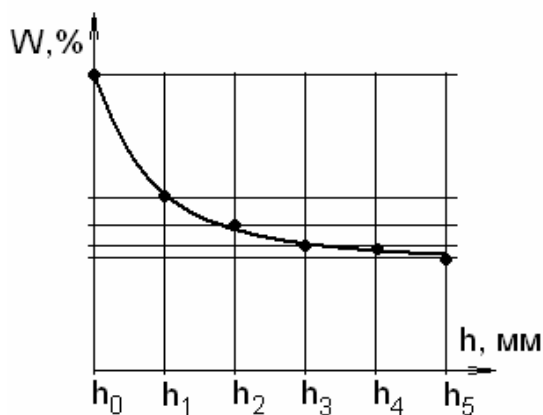
Рис. 2.4. Схема одержання зразків для побудови залежності $W=f(h)$:

а) металонаповнений кополімер; б) ненаповнений кополімер

Паралельно, за методикою 2.2.1., готували композиції аналогічного складу на основі яких одержували зразки без наповнювача. Наповнені та ненаповнені зразки кондиціонували за температури 70°C до постійної маси (до повного видалення вологи). Підготовлені зразки спалювали за температури 700°C . Вміст металу у зразку (W_{Me} , %) визначали за формулою:

$$W_{Me} = \frac{M_n - m_{zn}}{M_n} \cdot 100\% - W_z, \quad (2.3.)$$

де: M_n – маса наповненого зразка після кондиціонування, г; m_{zn} – маса залишку (наповненого зразка) після спалювання, г; W_z – частка золи, яка залишилась після спалювання ненаповненого зразка, г.



$$W_z = \frac{M - M_z}{M} \cdot 100\% \quad (2.4.)$$

де: M – маса ненаповненого зразка, г;
 M_z – маса золи після спалювання
 ненаповненого зразка, г.

Результати досліджень представляли у вигляді залежності $W=f(h)$ (рис. 2.5.).

Рис. 2.5. Залежність $W=f(h)$

2.2.14. Методика визначення часу життєздатності композицій

Час життєздатності ($\tau_{ж}$, хв) – це час протягом якого композиція перебуває у в'язко-текучому стані. Приготовлені за методиками 2.2.1. та 2.2.4., відповідно ненаповнені та наповнені порошками металів композиції, візуально через певні проміжки часу якісно оцінювали на зміну стану композиції. Час життєздатності визначали за зміною консистенції композиції, коли остання ще зберігає текучість і здатна заповнювати порожнину форми.

2.2.15. Дослідження взаємодії вихідної композиції та її складових з поверхнями металів

Дослідження товщини адсорбційного шару. Попередньо очищені, знежирені етиловим спиртом та зважені з точністю 0,00005г пластини різних металів витримували у ГЕМА, водному розчині ПВП та ГЕМА-ПВП композиції протягом необхідного часу (10 с, 5÷30 хв). Після остаточного висихання пластини зважували і за різницею мас, враховуючи фізичні розміри пластин, визначали товщину адсорбційного шару ПМК та її компонентів.

Дослідження крайового кута змочування. Крайові кути змочування ПМК та її компонентів визначали за методикою [339] використовуючи цифрову фотокамеру (DSC Canon A540), фотознімки з якої обробляли у програмі Adobe Photoshop 7.0. Значення контактних кутів усереднювались вибіркою з 10 дослідів; похибка вимірювання становила $\pm 3^\circ$.

Дослідження поверхневого опору. Визначення поверхневого електричного опору покриттів з ПМК та її компонентів на металічних пластинах різної природи здійснювали згідно ГОСТ 6433.2-71. «Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении», використовуючи тераометр Е6-13А з діапазоном вимірювання $10 \div 10^{14}$ Ом. Похибка приладу: в діапазоні $10^2 \div 10^8$ Ом $\pm 2,5\%$; $3 \cdot 10^8 \div 10^{11}$ Ом $\pm 4,0\%$; $3 \cdot 10^{11} \div 10^{12}$ Ом $\pm 6,0\%$.

2.2.16. Стандартні методики інструментальних досліджень

Методика ІЧ спектроскопічних досліджень. Дослідження здійснювали на приладі Perkin Elmer PARAGON 1000 РС ІЧ спектрометр з Фур'є перетворенням. Зразки використовували у вигляді таблеток.

Методика ЯМР спектроскопічних досліджень. Спектри ^{13}C ЯМР реєстрували на спектрометрі Bruker (Karlsruhe, Germany) Avance DPX 300 із частотою 125,8 МГц (напруженість вібрацій – 90° , тривалість – 3 мс; напруженість біполярної взаємодії – 84 кГц; час довгого пропускання – 30с).

Методика дериватографічних досліджень. Диференційний термічний та термогравіметричний аналізи здійснювали на дериватографі типу «Паулік, Паулік, Ердей», використовуючи зразки полімерів у вигляді тонкодисперсного порошку. Дослідження проводили на повітрі з швидкістю нагрівання 5 град/хв. Температурний інтервал досліджень 273...973 К, маса наважки – 0,1г.

Методика здійснення динамічного механічного термічного аналізу. Дослідження здійснювали на ARES реометрі Rheometric Scientific (США). Температурну залежність від комплексного модуля прямокутного зразка досліджували, використовуючи пружну коливальну деформацію із частотою 1 Гц.

Зразки композитів досліджувались в температурному інтервалі 25-200°C, швидкість нагрівання 3°C/хв.

Методика рентгено-структурного аналізу. Рентгенографічні дослідження здійснювали на дифрактометрі ДРОН-4-07, використовуючи опромінювальні лампи з мідним анодом і Ni-фільтром. Дослідження проводилися в області кутів 2θ від 4 до 360; тривалість вимірювального кроку становила 0,10; час вимірювання імпульсів 8 с.

Методика дослідження морфології зразків. Скануючу електронну мікроскопію та енергодисперсійний елементний аналіз зразків у сухому стані здійснювали за допомогою растрового мікроскопу електронного - мікроаналізатора РЕММА-102-02. Сканування поверхні зразка відбувається за допомогою електронного пучка діаметром кілька нанометрів і з енергією електронів 0,2 - 40 кеВ. Діапазон зміни крат збільшення 10 – 300000, роздільна здатність складає близько 5,0 нм.

Морфологію синтезованих наповнених гідрогелів у набряклому стані досліджували в умовах низького вакууму за допомогою скануючого електронного мікроскопу Aquasem. Тиск у камері мікроскопу становив 500-1100 Па, що забезпечує можливість дослідження набряклих заморожених гідрогелів. Зразки розрізали у воді з подальшим заморожуванням у рідкому азоті. Дослідження здійснювали за температури $T=-20^{\circ}\text{C}$.

Мікроскопічні дослідження морфології розподілу наповнювача в об'ємі композитів здійснювали методом оптичної мікроскопії з використанням поляризаційного мікроскопу 30-G061 (фірма VEB Carl Zeiss JENA), обладнаного універсальною відеонасадкою ЦК-13. Зразки для мікроскопічних досліджень виготовляли на лабораторному мікротомі.

2.2.17. Методики дослідження фізико-механічних властивостей полімерів

Визначення поверхневої твердості сухих ПВП-ГЕМА кополімерів. Поверхневу твердість зразків (з діаметром $\varnothing 12 \pm 0,1 \text{ мм}$ і висотою $h = 5 \pm 0,01 \text{ мм}$) оцінювали за кінчною точкою текучості, яку визначали на консистометрі

Хеплера за температури 293К вдавлюванням в зразок полімеру сталюного конусу з кутом вістря $58^{\circ} 08'$ під навантаженням 50 Н протягом 60 с. Конічну точку текучості (твердість F, МПа) розраховували за формулою:

$$F = \frac{4G}{S^2 \cdot \pi} \cdot 10^{-6} \quad (2.5)$$

де: G – навантаження, Н; S – глибина проникнення, м.

Методика визначення фізико-механічних властивостей плівок під час розтягу. Руйнівне напруження під час розтягу (σ_p , Па) та відносне видовження за розриву (ε_p , %) рівноважнонабряклих гідрогелевий плівок досліджували, використовуючи розривну машину «Kimura» типу RT-601U із зусиллям до 10 кН.

Вимірюючи ширину та товщину плівкових зразків у трьох місцях, визначали поперечний переріз зразків. Під час дослідження вимірювали навантаження та видовження зразка: безперервно, в момент досягнення границі текучості та в момент руйнування зразка. Руйнівне напруження під час розтягу (σ_p , МПа) та відносне видовження за розриву (ε_p , %) розраховували за формулами:

$$\sigma_p = \frac{F_p}{A_0}, \quad \varepsilon_p = \frac{\Delta l_p}{l_0} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

де F_p – навантаження під час якого зразок зруйнувався, Н; A_0 – початковий поперечний переріз зразка, мм^2 ; Δl_p – зміна розрахункової довжини зразка в момент розриву, мм; l_0 – початкова розрахункова довжина зразка, мм.

Методика визначення фізико-механічних властивостей плівок під час прориву. Фізико-механічні властивості рівноважнонабряклих гідрогелевих плівок визначали за методикою прориву плівки під дією штирового індентора [340, 341], яка закріплена в кільцеподібному затискачі (рис. 2.6.). Діаметр отвору затискача 1×10^{-2} м, радіус заокруглення індентора 2×10^{-3} м. Дослідження здійснювали на розривній машині «Kimura» типу RT-601U зі швидкістю переміщення індентора 50×10^{-3} м/хв. Ціна поділки реєструючого пристрою $0,01 \text{ кг/мм}^2$. Границю міцності під час прориву ($\sigma_{пр}$, Па) та відносне видовження під час прориву ($\varepsilon_{пр}$) розраховували за формулами:

$$\sigma_p = \frac{F}{D \cdot h} \cdot 10^{-6}, \quad \varepsilon_{пр} = 257 \frac{1}{D} - 25, \quad (2.7.)$$

де F – зусилля, за якого зразок руйнується, Н; D – діаметр отвору притискного кільця, м; h – товщина плівки, м; l – переміщення індентора від моменту зіткнення зі зразком до його прориву, м.

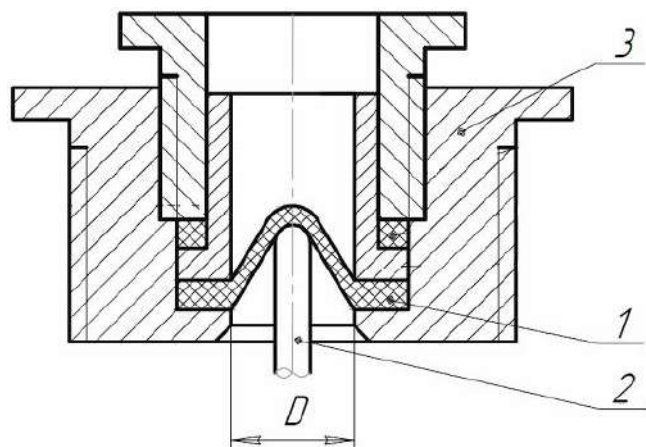


Рис. 2.6. Схема комірки для визначення фізико-механічних властивостей плівок методом прориву:
1 – зразок плівки; 2 – індентор;
3 – затискач.

Методика визначення деформаційно-пружних властивостей кополімерів в гідратованому стані. Деформаційно-пружні характеристики рівноважнонабряклих гідрогелевих зразків – число твердості (H , МПа), число пластичності (P , %), число пружності (E , %) – визначали на твердомірі ТШР-320 вимірюванням різниці між глибиною занурення в зразок індентора під дією попереднього та загального навантаження. Використовували зразки циліндричної форми діаметром 20 мм і товщиною 5-7 мм. Покази знімали мінімум у п'ятьох точках. Деформаційно-пружні властивості розраховували за формулами:

$$H = \frac{0,1F}{\pi \cdot d \cdot h}; \quad E = \frac{h - h_1}{h} \cdot 100\%; \quad P = \frac{h}{h_1} \cdot 100\%, \quad (2.8.)$$

де: F – прикладене навантаження, Н (0,6Н); d – діаметр кульки індентора, мм ($d=5$ мм); h – глибина занурення кульки в зразок через 60 ± 5 с під дією навантаження F , мм. h_1 – величина остаточної деформації через 60 ± 5 с після зняття навантаження, мм.

За результат вимірювань приймали середнє арифметичне твердості, пружності і пластичності 3...5 зразків. Статистична похибка експерименту складає не більше 4%.

2.2.18. Методики дослідження теплофізичних властивостей композитів

Методика дослідження теплопровідності. Для визначення коефіцієнта теплопровідності використовували незрівноважений мостовий метод [342], який полягає в створенні двох теплових потоків, один з яких пропускали послідовно через досліджуваний зразок та зразок порівняння, а другий – через однорідний теплопровідний елемент, який представляє пакет пластин. Вимірювали температуру між пластинами в точках по осі пакету, серед яких вибирали точку, температура якої найближча до температури області контакту досліджуваного зразка та зразка порівняння. За різницею даних температур та положенням точки вимірювання по осі пакету визначали теплопровідність досліджуваного зразка. Принципова схема приладу, що реалізує незрівноважену мостову схему приведена на рис. 2.7.

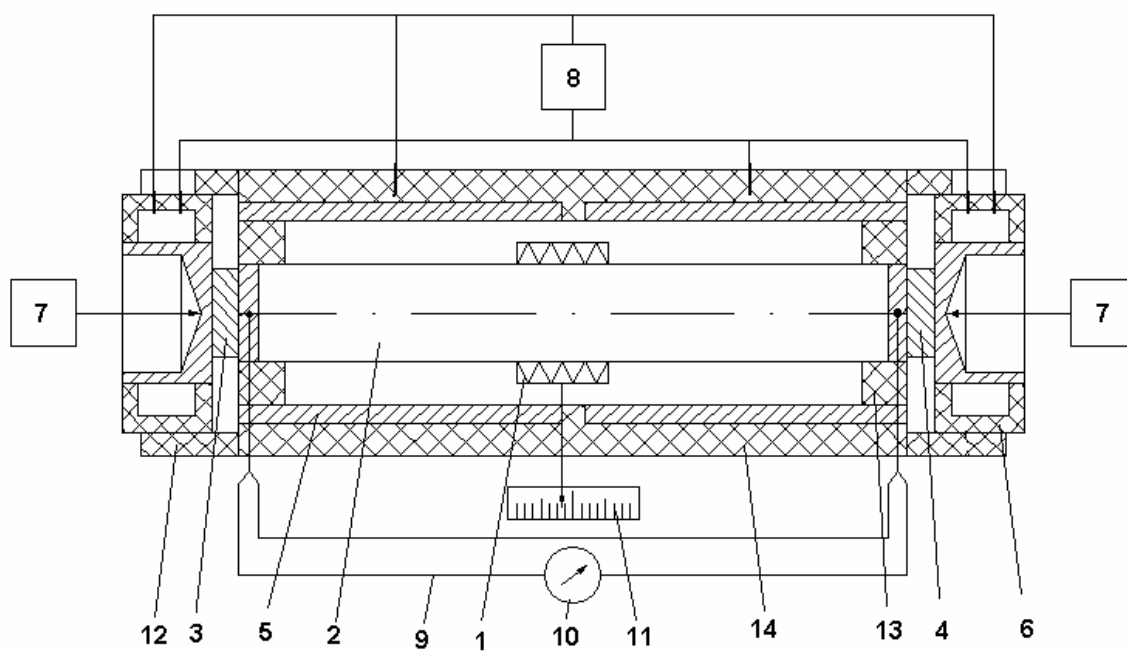


Рис.2.7. Принципова схема приладу для вимірювання теплопровідності матеріалів з низькою та середньою теплопровідністю: 1 – джерело тепла; 2 – теплопровідний елемент; 3 – досліджуваний зразок; 4 – порівняльний зразок; 5 – мідні температуровирівнюючі елементи; 6 – приймачі тепла; 7 – механізм притискання; 8 – термостат; 9 – диференційна термопара; 10 – нуль-індикатор; 11 – шкала; 12 – теплоізоляційні муфти; 13 – центруючі теплоізоляційні вставки; 14 – кожух

Теплопровідність дослідних циліндричних зразків ($\varnothing 15\text{мм}$, $h=2\text{мм}$) розраховували за формулою [342]:

$$\lambda_x = \lambda_e \cdot \frac{l_2}{l_1} \cdot \frac{S_e}{S_x} \cdot \frac{l_x}{l_e}, \quad (2.9.)$$

де S – площа поперечного перерізу елемента; l_1 , l_2 – довжина частини теплопровідного елемента від нагрівача до торців зі сторони досліджуваного і порівняльного зразків, відповідно (індекси „ x ”, „ e ” визначають приналежність до досліджуваного та порівняльного зразка, відповідно).

Методика термомеханічного аналізу. Термомеханічні дослідження здійснювали згідно ISO 11359-1:1999. «Plastics. Thermomechanical analysis (TMA). Part 1. General principles», методика якого полягає у визначенні деформації полімерного зразка під дією постійного навантаження, яке реєструється як функція температури у вигляді термомеханічних кривих (ТМК). ТМК отримували на консистометрі Хеплера, фіксуючи деформацію зразка (таблетки товщиною 4мм) внаслідок дії на шток (площа 23,7 мм²) навантаження 5,0 кг. Початкова температура досліджень становила 293К. Наступні виміри деформації здійснювали після зростання температури на кожні 3°C. Швидкість нагріву встановлювали ≈ 1 °C/хв. Деформації зразків ϵ визначали за формулою:

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{h} \cdot 100\% = \frac{l - l_0}{h} \cdot 100\%, \quad (2.10)$$

де: l_0 – покази індикатора без навантаження (перед опусканням штока), мм; l – покази індикатора після 10 с витримки під навантаженням, мм; h – висота таблетки, мм.

Методика дослідження теплостійкості за Віка. Визначення теплостійкості ПВП-ГЕМА кополімерів здійснювали за методикою ГОСТ 15088-83 «Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика» (ISO 306:2004), яка полягає у визначенні температури за якої стандартний індентор з плоскою нижньою поверхнею ($\varnothing 1,128 \pm 0,008$ мм) під дією навантаження вдавлюється на глибину 1 мм у дослідний зразок, який нагрівається з постійною швидкістю.

2.2.19. Методики досліджень електропровідності композитів

Електропровідні характеристики металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів оцінювали за питомим об'ємним опором (ρ_v , Ом·м), питомою об'ємною електропровідністю, γ_v (Ом⁻¹·м⁻¹), питомим поверхневим опором (ρ_s , Ом) та питомою поверхневою електропровідністю, γ_s (Ом⁻¹). Визначення електричних характеристик наповнених кополімерів здійснювали згідно методик [343]. Для дослідження ρ_v та γ_v використовували зразки кубічної форми з розміром граней $5 \pm 0,1$ мм, для дослідження плівкових – плоскі зразки з розмірами $40 \times 40 (\pm 1)$ мм. Для випробовування плівкових зразків з підвищеними параметрами шорсткості та хвилястості поверхонь для покращення контакту поверхні з електродами використовували електропровідну гуму. Використовували квадратні електроди з довжиною сторони $20,6 \cdot 10^{-3}$ м. Напруга, за якої виконували дослідження, становила 100 В. Результати вимірювань фіксували через 60 ± 5 с після прикладення напруги. У випадку повторення досліду здійснювали деполяризацію зразка.

Питомі об'ємний опір та об'ємну провідність розраховували за формулами:

$$\rho_v = \frac{R_v \cdot S}{h}; \quad \gamma_v = \frac{1}{\rho_v}, \quad (2.11.)$$

де: R_v - об'ємний електричний опір, Ом; S - площа зразка, м²; h - товщина зразка, м.

Питомі поверхневий опір та поверхневу провідність розраховували за формулами:

$$\rho_s = \frac{2(a+c+2g)}{g} R_s; \quad \gamma_s = \frac{1}{\rho_s}, \quad (2.12.)$$

де: R_s – поверхневий електричний опір, Ом; g – ширина зазору між вимірюваним і охоронним електродами, м; a – довжина вимірювального електрода, м; c – ширина вимірювального електрода, м.

Визначення об'ємного та поверхневого опорів за постійної напруги здійснювали з використанням тераметра Е6-13А з діапазоном вимірювання $10 \div 10^{14}$ Ом. Похибка приладу становить: в діапазоні $10^2 \div 10^8$ Ом $\pm 2,5\%$; $3 \cdot 10^8 \div 10^{11}$ Ом $\pm 4,0\%$; $3 \cdot 10^{11} \div 10^{12}$ Ом $\pm 6,0\%$.

2.2.20. Методика дослідження магнітних характеристик композиційних полімерів

Магнітні характеристики (питому намагніченість насичення, коерцитивну силу, петлю гістерезису) металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів визначали з допомогою магнітометра з вібруючим зразком [344]. Для досліджень використовували зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і висотою 3 мм, як еталон – карбонільне залізо.

2.2.21. Методика дослідження сорбційних властивостей ПВП-ГЕМА кополімерів

Зразки ПВП-ГЕМА кополімерів у вигляді дисків $\varnothing 1,5 \times 10^{-2}$ м (або плівок з розмірами $1,5 \times 1,5$ см) і товщиною 0,5 мм гідратували в дистильованій воді до рівноважного стану протягом 24 год. Водовміст (W , %) визначали ваговим методом за різницею маси сухого (m_0 , г) та набряклого до рівноважного стану (m_1 , г) зразків, коефіцієнт набрякання (k) – за зміною розмірів сухого (d_c , мм) та набряклого (d_n , мм) зразків:

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \cdot 100, \quad k = \frac{d_n}{d_c}, \quad (2.13.)$$

Діаметр зразка в сухому і гідратованому стані вимірювали з допомогою катетометра КМ-8. Точність вимірювань – $\pm 0,01$ мм.

Кінетику набрякання та висушування характеризували за допомогою, відповідно, ступеня водопоглинання α , $\text{г}(\text{H}_2\text{O})/\text{г}(\text{п})$, швидкості водопоглинання V_H та ступеня висушування D , $\text{г}(\text{H}_2\text{O})/\text{г}(\text{п})$, швидкості висушування V_C .

α та D у момент часу t визначали за відношенням, відповідно, маси поглинутої полімером рідини ($m_t^H - m_0$) під час набрякання та маси втраченої полімером рідини ($m_t^C - m_0$) під час висушування до маси сухого полімеру (m_0):

$$\alpha_t = \frac{m_t^H - m_0}{m_0}; \quad D_t = \frac{m_t^C - m_0}{m_0}; \quad (2.14.)$$

де: m_t^H – маса набряклого зразка в момент часу t , г; m_t^C – маса висушеного зразка в момент часу t , г.

Швидкість набрякання та висушування описуються рівняннями:

$$V_H = k_H (\alpha_{\max} - \alpha_t); \quad V_C = k_C (\alpha_{\max} - D_t), \quad (2.15.)$$

де: k_H, k_C – відповідно константи швидкості набрякання та висушування; α_{\max} – максимальний ступінь набрякання; α_t, D_t – відповідно, ступінь набрякання та ступінь висушування в момент часу t .

Константи швидкості набрякання та висушування розраховували за формулами:

$$k_H = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t} \right], \quad k_C = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - D_t} \right], \quad (2.16.)$$

Загальну пористість гідрогельних матеріалів Π (%) визначали за формулою:

$$\Pi = \frac{(m_1 - m_0)}{V_n \times \rho_{H_2O}}, \quad (2.17.)$$

де: V_n – об'єм набряклого зразка; ρ_{H_2O} – густина води.

Статистична похибка експерименту складає не більше 3%.

2.2.22. Методика дослідження йонопроникності синтезованих кополімерів

Дослідження йонопроникності здійснювали у двохкамерній комірці за методикою, запропонованою в роботі [345], яка полягає у визначенні кількості модельної солі (NaCl), протифундованої з однієї камери через зразок гідрогелю, на основі вимірювання електропровідності розчину в другій камері. Вимірювання електропровідності розчину здійснювали за допомогою реохордного моста Р-38, попередньо виконавши калібрування приладу за водними розчинами відомих концентрацій NaCl. Коефіцієнт йонопроникності (K_{NaCl} , моль·м⁻²·с⁻²) та коефіцієнт дифузії визначали за формулами:

$$K_{NaCl} = \frac{G}{\tau \cdot C \cdot S}, \quad K_D = \frac{l^2}{6 \cdot \tau_3}, \quad (2.19)$$

де: G – кількість солі, що проникнула через зразок полімеру, моль; S – ефективна площа поверхні зразка, m^2 ; C – концентрація вихідного розчину солі, мас.%; τ – тривалість процесу, с; l – товщина зразка, м; τ_3 – час запізнення, с.

Статистична похибка експерименту складає не більше 5%.

2.2.23. Методика дослідження стійкості ПВП-ГЕМА кополімерів до дії агресивних середовищ

Стійкість ПВП-ГЕМА ненаповнених кополімерів до дії агресивних середовищ визначали згідно ГОСТ 12020-72 «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред», за яким визначали зміну маси, лінійних розмірів та зовнішнього вигляду стандартних зразків гідрогелів у ненапруженому стані після їх витримування протягом 24 та 100 год у розчинах агресивних середовищ з наступним промиванням дистильованою водою. Як агресивні середовища використовували C_2H_5OH , 0,1N розчини HNO_3 , H_2SO_4 , $NaOH$.

За методикою ГОСТ 12020-72 розраховували коефіцієнти дифузії (D , cm^2/s), сорбції (S , g/cm) та проникності (P , $g \times cm/cm^2 \times s$) металонаповнених кополімерів відносно C_2H_5OH :

$$D = 0,0494 \left(\frac{\tau_0}{\delta^2} \right)^{-1}, \quad S = \frac{M_p}{V_{max}}, \quad P = D \cdot S, \quad (2.20.)$$

де: τ_0 – час, за який відбулося збільшення маси зразка до $M_{max}/2$, с; M_{max} – маса дослідного зразка за сорбційної рівноваги, г; δ – товщина зразка, см; M_p – маса хімічного реагенту, поглинутого досліджуваним зразком, г; V_{max} – об'єм досліджуваного зразка після закінчення випробування, cm^3 .

2.2.24. Методика дослідження якості поверхні гідрогелевих плівок

Якість поверхні металонаповнених гідрогелевий плівкових виробів на основі ПВП-ГЕМА кополімерів, одержаних відцентровим формуванням, характеризували шорсткістю (R_z^r , мкм) та хвилястістю (W_z^r , мкм) поверхонь

(ДСТУ 2409-94. Вимірювання параметрів шорсткості. Терміни та визначення). Шорсткість та хвилястість досліджували безконтактним методом з використанням поляризаційного мікроскопу 30-G061 (фірма VEB Carl Zeiss JENA), обладнаного універсальною відеонасадкою ЦК-13 на основі аналізу фото перерізів (рис. 2.8.), отриманих на лабораторному мікротоні.

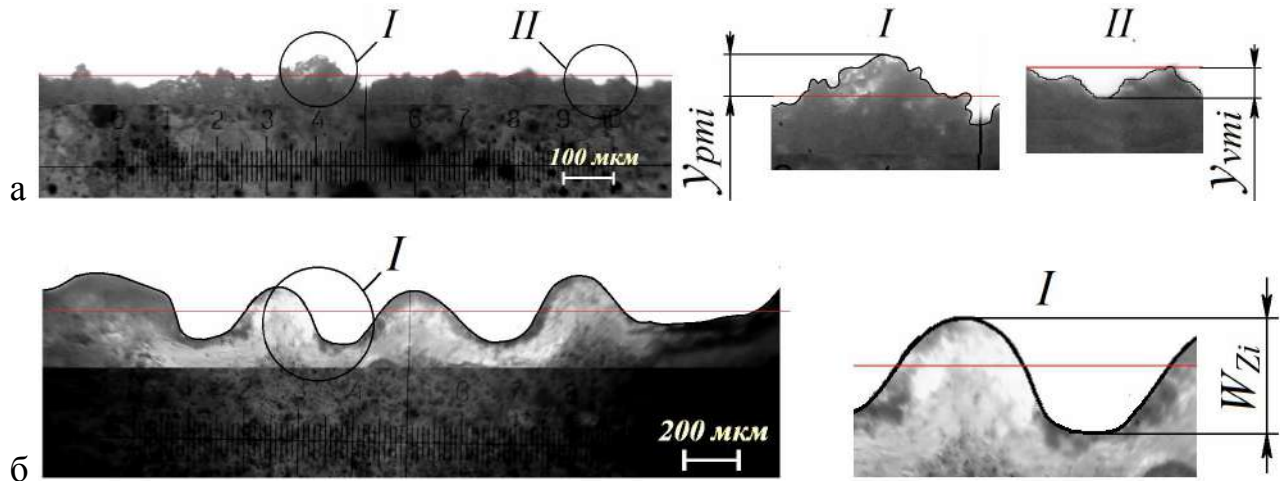


Рис. 2.8. Профілограми для визначення шорсткості (а) та хвилястості (б) поверхонь гідрогелевих плівок

Під час графічного оброблення отриманих профілограмах визначали параметри профілю поверхні з наступним розрахунком R_z^r та W_z^r :

$$R_z^r = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pmi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vmi}|}{5}, \quad W_z^r = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 W_{zi}, \quad (2.21.)$$

де: y_{pmi} – висота i -го виступу профіля, мкм; y_{vmi} – глибина i -ї впадини профіля, мкм; W_{zi} – висота хвилястості, мкм

2.2.25. Методика математичної обробки результатів досліджень

Обробку результатів експерименту здійснювали за методикою [346] в наступній послідовності. Визначали середнє арифметичне значення вимірів:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.22.)$$

де: x_i – значення виміру; n – кількість вимірів.

Знаходили середньоквадратичну похибку (σ) одного виміру (дисперсія):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \quad (2.23.)$$

Розраховували найбільшу можливу похибку окремих вимірів $\Delta=3\sigma$ і, якщо $x_i > \Delta$, повторно здійснювали попередні розрахунки без цих значень. На основі прийнятої довірчої імовірності P (0,95-0,98) з таблиці [347] визначали критерій Стьюдента: $t(P, k)$; $k = n-1$. Знаючи критерій Стьюдента, визначали довірчий інтервал експерименту:

$$\Sigma = \frac{\Delta x}{x} \cdot 100\% \quad (2.24)$$

В роботі всі результати приведені як середнє арифметичне 3-6 дослідів. Розрахунки з графічним відображенням результатів здійснювали за допомогою програмного забезпечення Microsoft Excel версії 2013.

РОЗДІЛ 3

НАУКОВІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПВП З ГЕМА ТА ГІДРОГЕЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ МЕТОДОМ ПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОГО НАПОВНЕННЯ

З аналізу літературних джерел, можна зробити висновок, що на даний час існує недостатньо інформації щодо одержання і дослідження металонаповнених полімерних гідрогелів, хоча потреба в таких матеріалах, які поєднують в собі характеристики зв'язного-гідрогелю та МН є актуальною. Особливо це стосується металонаповнених гідрогелів на основі (мет)акрилатів з ПВП, роботи з дослідження яких практично відсутні.

Попередніми дослідженнями, виконаними на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ “Львівська політехніка”, встановлені закономірності (ко)полімеризації ПВП-(мет)акрилатних композицій у присутності йонів металів змінного ступеня окиснення [348-356]. Підібрані ефективні каталітичні системи, запропоновано механізм реакції полімеризації, який, залежно від умов, може бути комплексно-радикальним або йонним [353, 354]. Досліджено вплив способу полімеризації (в розчині та в блоці), складу вихідної композиції, природи каталізатора, умов реакції на швидкість процесу, вихід полімеру, структуру та властивості ПВП-вмісних гідрогелів [348-352]. Використання як ініціювальної системи комплексу ПВП- Me^{n+} дало змогу здійснювати синтез кополімерів за кімнатної температури на повітрі з високою швидкістю (час тверднення композицій – від 10с до 30 хв.) [353-356]. Використовуючи результати виконаних досліджень, для синтезу металонаповнених гідрогелів вибрано композиції складу ГЕМА:ПВП=80÷70:20÷30 (мас. ч.). Полімеризацію здійснювали в присутності $FeSO_4$ у кількості – 0,01÷0,05мас.% від маси композиції. Даний склад композиції вибраний через підвищену в'язкість композиції, що перешкоджатиме осіданню частинок металу та забезпечить високу швидкість завершення процесу [357].

Додавання порошків МН до складу ПВП-ГЕМА композицій, які полімеризуються в присутності солей металів змінного ступеня окиснення,

показало різний вплив природи металу на перебіг процесу полімероутворення – виявлено метали, які підвищують або знижують швидкість полімеризації, що дає можливість передбачити участь металевої поверхні у процесі полімероутворення. У зв'язку з цим, в роботі досліджувались закономірності полімеризації композицій: ГЕМА – Me^{n+} – ПВП – Me^0 та ГЕМА – Me^0 – ПВП.

З цією метою визначався вплив основних чинників – композиційного складу, природи та концентрації порошків металів, природи та кількості розчинника і температури на перебіг полімеризації.

3.1. Кінетичні закономірності полімеризації металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій

Дослідження кінетики полімеризації здійснювали як дилатометричним, так і хімічним методами (методика 2.2.6.), що дало можливість встановити характер реакції та отримати повні кінетичні криві залежності конверсії мономеру від часу полімеризації. Процес відбувався як в блоці, так і в присутності розчинника, за температури, близької до кімнатної ($T=298^{\circ}C$) на світлі, без попереднього вакуумування. Як розчинники використовували воду, диметилсульфоксид (ДМСО), циклогексанол (ЦГ), хлороформ. Здійснення полімеризації в розчиннику дозволяє уникнути або зменшити до мінімуму вплив екзотермії, яка супроводжує блочну полімеризацію метакрилатів [358, 359]. ПВП використовували з молекулярними масами (ММ) 12 та 28 тис. У випадку дослідження кінетичних закономірностей полімеризаційних процесів, з метою забезпечення коректності та кращої відтворюваності результатів експерименту, використовували медичний ПВП з ММ 12 тис., який характеризується вузьким молекулярно-масовим розподілом (ММР). Зразки для дослідження структурних характеристик та властивостей композитів одержували, використовуючи ПВП, що має ММ 28 тис.

Оскільки метою роботи є одержання композиційних матеріалів з певними (прогнозованими) властивостями, то першочерговим завданням досліджень є визначення закономірностей полімеризації у присутності порошків металів.

Попередніми дослідженнями [353-356] встановлено, що кополімеризація

ПВП з ГЕМА відбувається з найбільшою швидкістю під дією солей FeSO_4 та $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Тобто, йони Fe^{2+} та Fe^{3+} характеризуються найактивнішою комплексотвірною здатністю в системі ГЕМА–ПВП, що спричинює утворення комплексу з перенесенням заряду на основі ГЕМА– Me^{n+} –ПВП. Такий комплекс сприяє перебігу полімеризації з високою швидкістю за кімнатної температури [354, 356]. З метою одержання металогідрогелів в роботі використано систему ГЕМА– Fe^{n+} –ПВП. Одним із завдань було дослідити вплив природи та вмісту дисперсних металів на швидкість полімеризації і встановити їх роль як об'єктів процесу полімеризаційного наповнення. Використовували дрібнодисперсні порошки металів різної природи, з різними властивостями (електричними та магнітними): Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Zn та стопи FeCo, SmCo_5 з розміром частинок 5-60 мкм [360]. Дослідженнями встановлено різний характер впливу природи металу на вихід ПВП-ГЕМА кополімеру [360, 361] та початкову швидкість кополімеризації (рис. 3.1.) в присутності FeSO_4 . Так, мідь виступає сповільнювачем процесу – реакція відбувається повільно і лише за 48 год досягається конверсія 72%. Свинець проявляє нейтральну дію і не впливає на перебіг полімероутворення – в присутності Fe^{2+} полімеризація відбувається з такою ж швидкістю, як і без наповнення. Такі наповнювачі як Zn, Fe, Co, Ni, стопи FeCo, SmCo_5 прискорюють процес полімероутворення, тобто є активними. Максимальна швидкість реакції та найбільший вихід полімеру спостерігається за умови використання порошків цинку. В присутності Zn полімеризація відбувається з високою швидкістю, яка в 2-3 рази перевищує швидкість полімеризації за участі інших металів (рис. 3.1) і зростає із збільшенням у вихідній композиції порошкоподібного МН (рис 3.2., а).

Під час полімеризації металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій в присутності солей феруму (FeSO_4 або $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), найвищу реакційну здатність проявили композиції, які містять йони Fe^{3+} (рис 3.2., б, крива 4). Одночасно встановлено, що полімеризація металонаповнених композицій, хоча і з меншою швидкістю, відбувається без додаткових каталізаторів (рис 3.2., б, крива 5) [361].

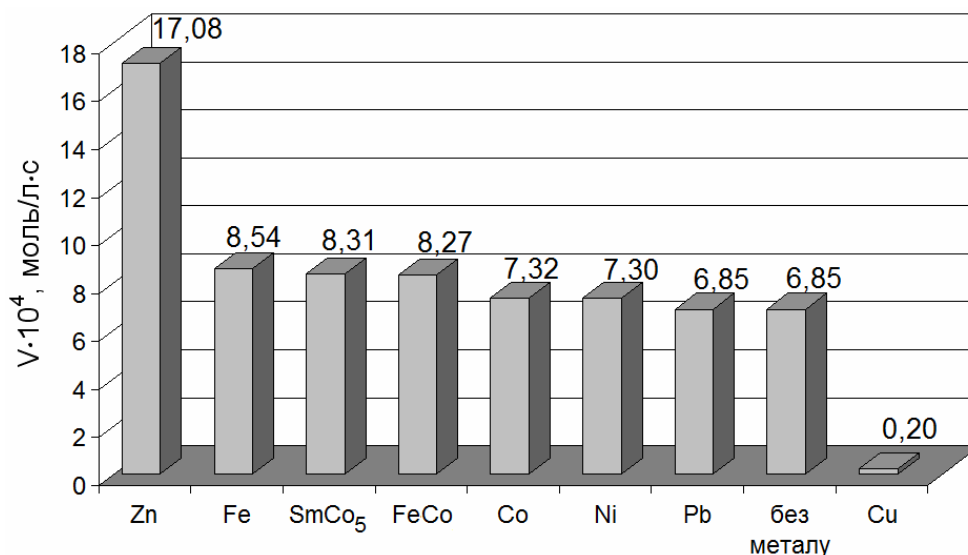


Рис. 3.1. Вплив природи металевого наповнювача на початкову швидкість полімеризації (ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.; $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$; $[\text{FeSO}_4] = 0,05$ мас.%; $[\text{Me}] = 10$ мас.%; $T = 298\text{K}$)

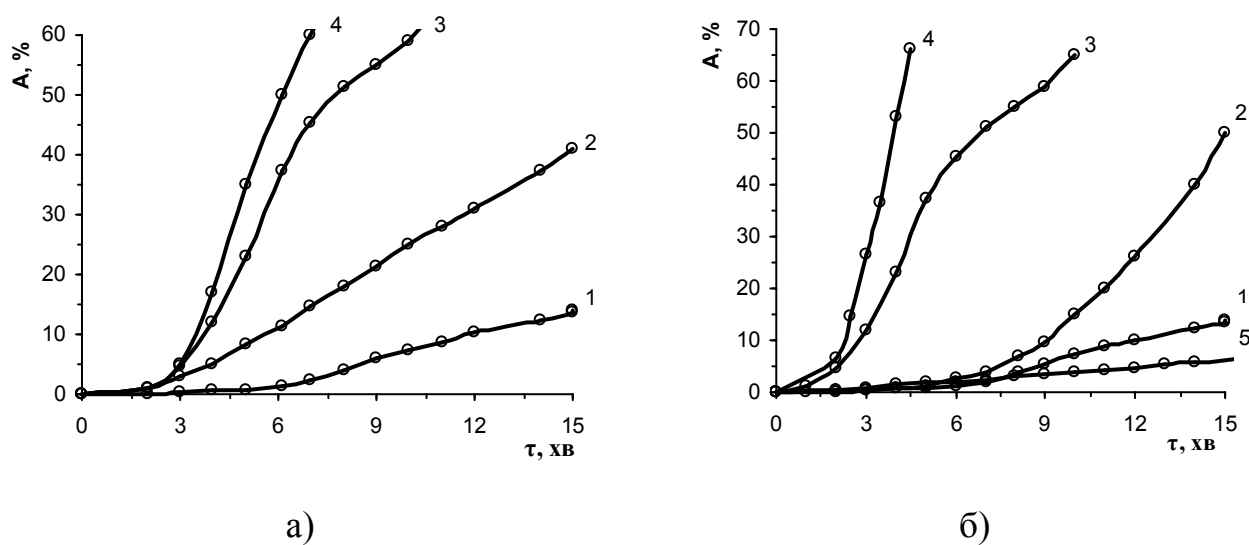


Рис. 3.2. Залежність виходу полімеру від вмісту цинку (а) та ступеня окиснення йонів феруму у сульфаті (б): (ГЕМА:ПВП=80:20, мас.ч. ; $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$, $[\text{FeSO}_4] = 0,05$ мас.%; $T = 298\text{K}$):

а) 1 – без металу; 2 – $[\text{Zn}] = 5$ мас.%; 3 – $[\text{Zn}] = 10$ мас.%; 4 – $[\text{Zn}] = 15$ мас.%.
 б) $[\text{Fe}^{n+}] = 0,05$ мас.%, $[\text{Zn}] = 10$ мас.%;

Крива	1		2		3		4		5	
Компонент	Сіль	Метал	Сіль	Метал	Сіль	Метал	Сіль	Метал	Сіль	Метал
		FeSO ₄	-	Fe ₂ (SO ₄) ₃	-	FeSO ₄	Zn	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Zn	-

Одержані результати є доказом того, що поверхня дрібнодисперсного МН приймає активну участь в ініціюванні кополімеризації ПВП-ГЕМА композицій, тобто має місце гетерогенний процес ініціювання [361]. З метою встановлення впливу металевої поверхні на полімеризацію ПВП-ГЕМА композицій, замість порошкового МН до вихідної композиції додавали дрібнодисперсний порошок SiO_2 ($\delta \sim 50$ мкм). Встановлено, що в умовах експерименту полімеризація не відбувається, що підтверджує активну участь в ініціюванні полімеризації поверхні порошку металу. Тому завданням подальшої роботи було вивчення закономірностей полімеризації ПВП-ГЕМА композицій в присутності дрібнодисперсних порошоків МН без додаткових каталізаторів.

Аналіз літературних та патентних джерел показав, що на даний час відсутні праці, присвячені дослідженням полімеризації сумішей (мет)акрилатів з ПВП в присутності металевої поверхні. Відомі дослідження стосуються традиційних систем в блоці чи розчині, які полімеризуються під дією пероксидних чи азоініціаторів, УФ опромінення, солей металів змінного ступеня окиснення або без ініціаторів в умовах тривалого нагрівання [351, 362, 363]. У зв'язку з цим було досліджено закономірності полімеризації композицій мономер-ПВП-метал і встановлено вплив основних чинників – природи, концентрації та дисперсності МН, композиційного складу, природи та кількості розчинника, температури на перебіг полімеризації. Доведено, що процес відбувається з високою швидкістю за кімнатних умов, на повітрі, в умовах денного світла, без попереднього вакуумування (тобто, за наявності кисню в системі). З метою досліджень залежності кінетики процесу від природи металу використовували порошки Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Ag, Zn. Як видно з отриманих даних (рис. 3.3, а.), різні метали по різному впливають на швидкість перебігу процесу [364]. Найбільший вихід полімеру, як і у випадку композицій з солями металів, спостерігається під час використання як наповнювача порошоків цинку. В присутності Cu полімеризація, практично, не відбувається [364]. Виявлені значні відмінності в полімеризації композицій з різними металами, вказують на відмінності їх активності, які корелюються з розміщенням металів в ряді напруг (табл. 3.1.).

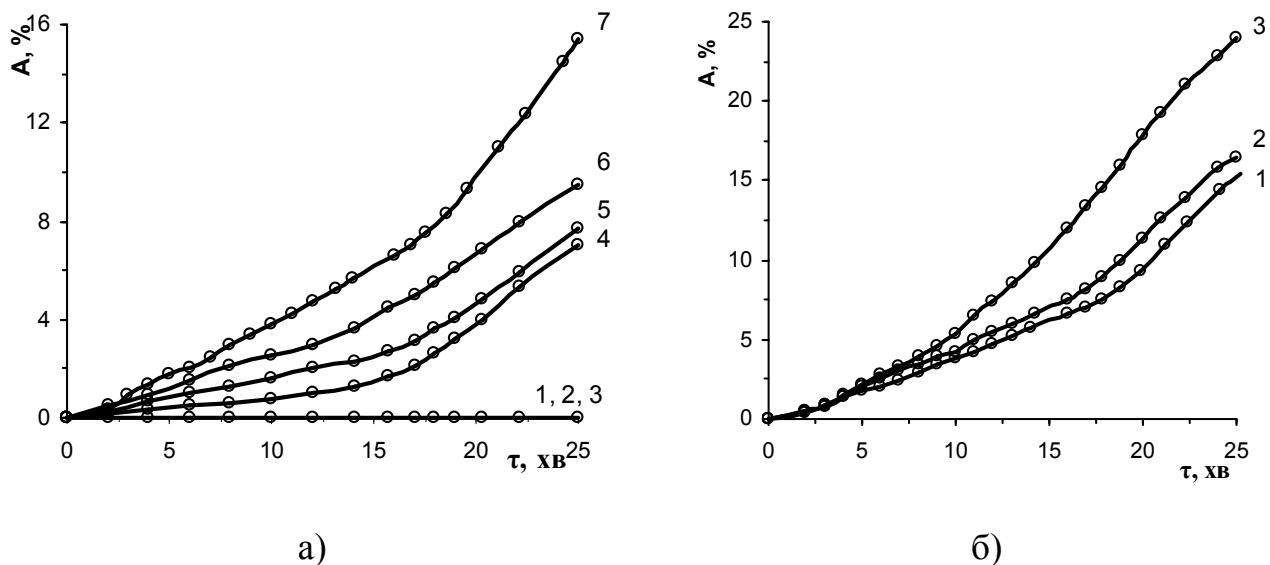


Рис. 3.3. Залежність виходу полімеру в часі:

($T=293\text{K}$, $[Me]=10$ мас.%; ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч.; $MM_{\text{ПВП}}=12 \cdot 10^3$)

а) від природи металу: 1 – Cu, 2 – Cd, 3 – Ag, 4 – Ni, 5 – Co, 6 – Fe, 7 – Zn

б) від методу одержання металу: 1 – порошок цинковий ГОСТ 12601-76; 2 – хімічнооброблений порошок цинковий; 3 – порошок цинковий, одержаний електролітично

Таблица 3.1.

Співставлення ряду напруг металів та початкової швидкості полімеризації ПВП-ГЕМА композицій ($[Me]=10$ мас.%; ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч.)

№ з/п	Рівняння електродного процесу	Стандартний потенціал E° , В за 25°C	Початкова швидкість полімеризації $V_{\text{п}} \times 10^4$ моль/л·с
1	$\text{Zn}=\text{Zn}^{2+} + 2e$	-0,763	4,10
2	$\text{Fe}=\text{Fe}^{2+} + 2e$	-0,440	3,00
3	$\text{Co}=\text{Co}^{2+} + 2e$	-0,277	2,56
4	$\text{Ni}=\text{Ni}^{2+} + 2e$	-0,250	2,33
5	$\text{Cu}=\text{Cu}^{2+} + 2e$	0,337	0,01

Для міді і цинку затрата енергії на йонізацію вільних атомів та гідратацію йонів близькі. Однак, металічна мідь утворює значно міцнішу кристалічну решітку ніж цинк. Тому енергія, що витрачається на атомізацію цих металів є різною, внаслідок чого сумарні енергетичні затрати у випадку міді значно більші, що пояснює взаємне розміщення цих металів у ряді напруг [365]. Враховуючи найбільшу активуючу дію цинку на полімеризацію ПВП-ГЕМА композицій, для подальших досліджень впливу металічної поверхні на процес полімероутворення використовували порошок даного металу. Відомо, що каталітична активність металів у полімеризаційних процесах [366, 367] залежить від активності їх поверхні, яка може пасивуватись оксидами та гідроксидами. Від чистоти поверхні металу залежить тип зв'язку металу з мономерами – хімічний чи фізичний. В роботі, для порівняння активності поверхні металу, використали цинк, одержаний за ГОСТом 12601-76 “Порошок цинковий”, цей же цинк, оброблений соляною кислотою, а також цинк, одержаний електролітично. Як свідчать результати досліджень впливу використаних порошків Zn на кінетику полімеризації ПВП-ГЕМА композицій (рис. 3.3, б), метод одержання металу не впливає на процес полімеризації, що може бути причиною того, що на поверхні металу відбувається тільки фізична взаємодія компонентів вихідної композиції з металом без утворення хімічних зв'язків. Причиною того, що полімероутворення з цинком, одержаним електролітично, відбувається з більшою швидкістю, може бути його більша дисперсність ($\delta=1\div 5\text{мкм}$), порівняно з цинком стандартним ($\delta=5\div 20\text{мкм}$). Аналіз впливу вмісту металу на кінетику полімеризації ПВП-ГЕМА композицій (рис. 3.4, а) показує, що збільшення вмісту металу викликає зростання швидкості полімеризації, оскільки зростає площа розділу фаз на якій і відбувається початковий процес. Композиція, яка не містить порошку Zn не полімеризується, що підтверджує активуючу дію металевої поверхні та її каталітичну роль в полімеризації. Поверхня металу впливає на кінетику утворення полімеру з полімер-мономерної композиції завдяки зміні міжмолекулярних взаємодій у граничному поверхневому шарі. Розраховані початкові швидкості полімеризації залежно від вмісту металу показують, що в умовах підвищення вмісту Zn у

вихідній композиції у чотири рази (з 5 до 20 мас.%), швидкість полімеризації зростає у 2,5 рази. Із зменшенням величини частинок металу у 10 разів, тобто із збільшенням площі поверхні, швидкість полімероутворення зростає у 1,5 рази (рис. 3.4, б). З метою визначення впливу ПВП на полімеризацію ГЕМА в присутності металевої поверхні, досліджували кінетику процесу за різного співвідношення мономер:ПВП=10:0...7:3 (мас.ч.) (рис. 3.5, а). Гомополімеризація ГЕМА у відсутності ПВП відбувається повільно. Із введенням ПВП в композицію швидкість полімеризації зростає пропорційно із збільшенням вмісту ПВП, водночас, практично, не спостерігається індукційний період [360]. Отже, підтверджується матричний ефект і роль комплексу з перенесенням заряду (КПЗ) між ГЕМА і ПВП [368]. Важливу роль відіграє також взаємодія ПВП з атомами металу. Із зростанням молекулярної маси ПВП швидкість полімеризації зростає (рис. 3.5, б). Отже, фізико-хімічні явища на макромолекулах ПВП можна з великою певністю віднести до головної “рушійної” сили полімеризації в досліджуваних системах. Загальновідоме підвищення швидкості більшості реакцій із зростанням температури процесу. Із підвищенням температури швидкість полімеризації, закономірно, зростає (рис. 3.6, а) внаслідок зростання ентропії системи. Порівняно із швидкістю полімеризації в масі, швидкість кополімеризації ПВП з ГЕМА в присутності розчинника зменшується, спостерігається традиційна залежність швидкості полімеризації від концентрації мономеру – із зменшенням концентрації останнього зменшується швидкість процесу (рис. 3.6, б). Проте навіть у випадку високого розведення вихідної композиції процес відбувається за кімнатної температури, в присутності кисню, на світлі, що підтверджує високу реакційну здатність композицій на основі ПВП, наповнених металами.

Попередніми дослідженнями показано [358, 359, 362, 363], що значний вплив на полімеризацію композицій ПВП-ГЕМА (як ініційовану пероксидами, фотоініційовану чи “безініціаторну”) має природа розчинника. Тому, обґрунтовано постає завдання дослідження впливу розчинників різної природи на швидкість полімеризації в присутності металевої поверхні (рис. 3.7, а).

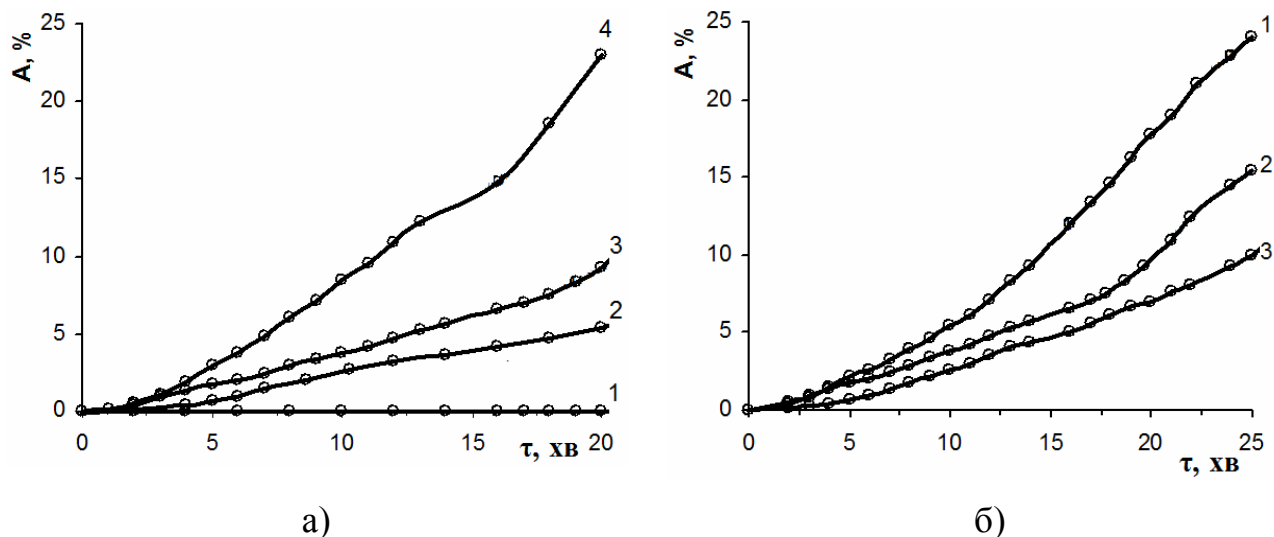


Рис. 3.4. Залежність виходу полімеру в часі:

($T=298\text{K}$, ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч; $\text{MM}_{\text{ПВП}}=12 \cdot 10^3$)

а) від вмісту Zn ($d=20\text{ мкм}$), мас.‰: 1 – 0‰; 2 – 5‰; 3 – 10‰; 4 – 20‰

б) від величини частинок Zn ($[\text{Zn}]=10\text{ мас.‰}$): 1 – $d=5\text{ мкм}$; 2 – $d=20\text{ мкм}$;

3 – $d=50\text{ мкм}$

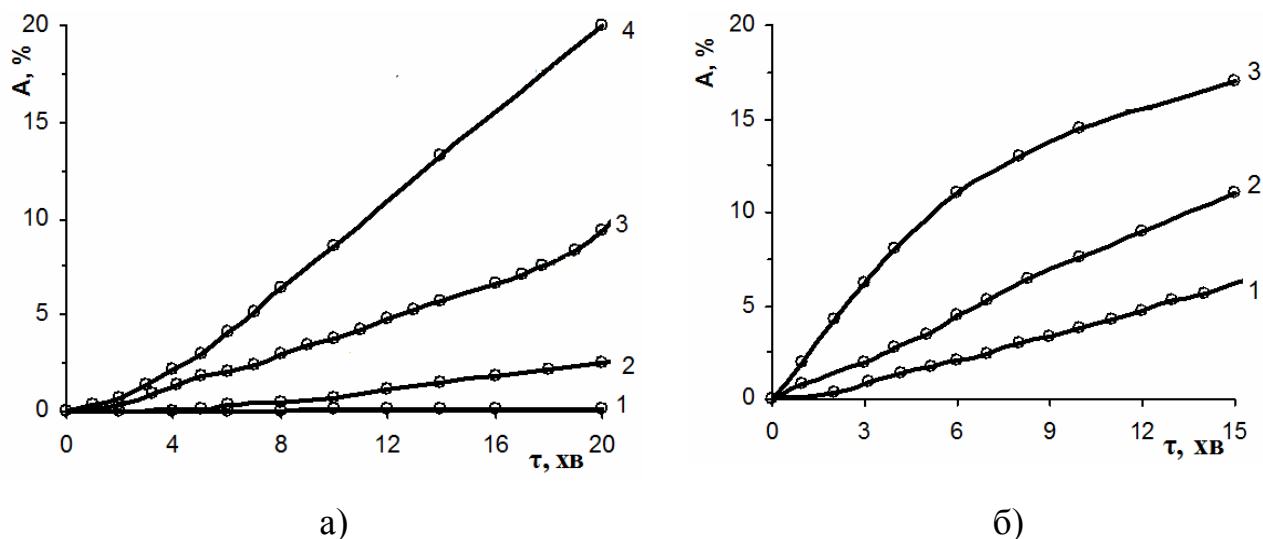


Рис. 3.5. Залежність виходу полімеру в часі:

($T=298\text{K}$; $[\text{Zn}]=10\text{ мас.‰}$; $\text{MM}_{\text{ПВП}}=12 \cdot 10^3$)

а) від композиційного складу [ГЕМА:ПВП], мас.ч: 1 - 10:0; 2 - 9:1; 3 - 8:2; 4 - 7:3

б) від $\text{MM}_{\text{ПВП}}$ (ГЕМА:ПВП=8:2, мас.ч): 1 – $12 \cdot 10^3$; 2 – $28 \cdot 10^3$; 3 – $42,6 \cdot 10^3$

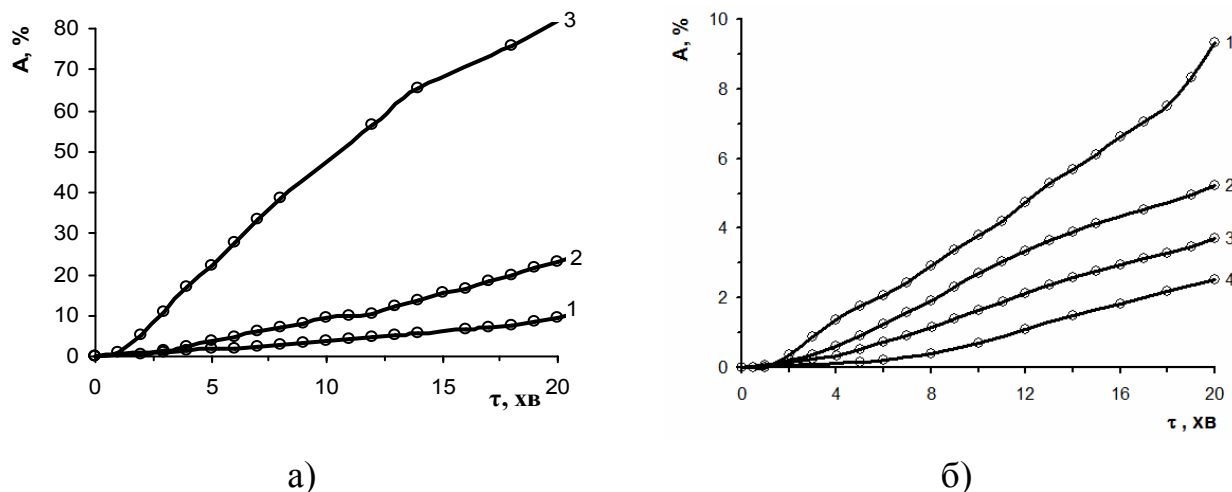


Рис. 3.6. Залежність виходу полімеру в часі ($[Zn]=10$ мас.%; $M_{ПВП}=12 \cdot 10^3$):
 а) від температури (ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч.): 1 – $T=298K$; 2 – $T=308K$; 3 – $T=323K$.
 б) від концентрації мономеру ($T=298K$) [ГЕМА:ПВП:Н₂O], мас.ч.:
 1 – 80:20:0; 2 – 80:20:50; 3 – 80:20:100; 4 – 80:20:150.

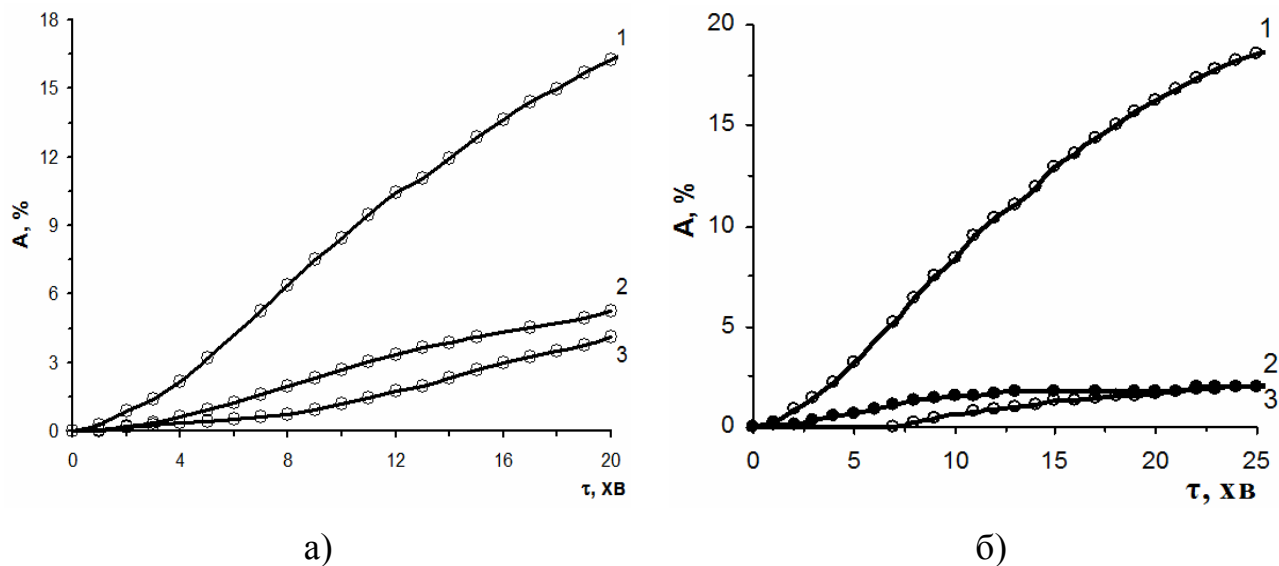


Рис. 3.7. Залежність виходу полімеру в часі:
 ($T=298 K$; $[Zn]=20$ мас.%; $MM_{ПВП}=12 \cdot 10^3$)
 а) від природи розчинника (ГЕМА:ПВП:Розчинник = 80:20:50 мас.ч.):
 1 – ДМСО; 2 – вода; 3 – циклогексанол;
 б) від природи мономеру (мономер:ПВП:ДМСО = 80:20:50 мас.ч.):
 1 – ГЕМА, 2 – ГМА, 3 – ММА

Встановлено, що швидкість процесу зменшується в ряду: диметилсульфоксид – вода – циклогексанол. Як бачимо з представлених результатів, полімеризація в ДМСО відбувається із значно вищою швидкістю ніж у H_2O , хоча згідно теоретичних даних [369] вода, завдяки її протонодонорним властивостям, проявляє активуючу дію під час полімеризації внаслідок утворення Н-комплексу з молекулами мономеру. Варто відзначити, що внаслідок заміни ГЕМА на інші мономери з ряду акрилатних (гліцедилметакрилат, метилметакрилат) полімеризація в ДМСО практично не відбувається (рис. 3.7, б), відповідно, визначальне значення має будова вихідного мономеру для утворення комплексу між мономером і ПВП, який здатний ініціювати процес за участі металевої поверхні.

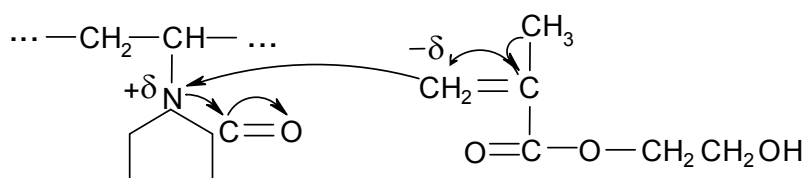
Аналізуючи кінетичні параметри полімеризації ПВП-ГЕМА композицій в присутності металевої поверхні, слід відзначити участь поверхні металу, яка активно впливає на весь процес полімероутворення. Полімеризація металонаповнених композицій відбувається з високою швидкістю навіть в умовах значного розведення системи розчинником за кімнатної температури, на повітрі (в присутності O_2).

3.2. Встановлення хімізму кополімеризації ПВП з ГЕМА в присутності металічної поверхні

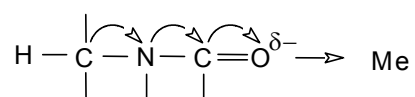
3.2.1. Дослідження взаємодії між компонентами реакційного середовища

Аналізуючи кінетичні параметри полімеризації, можливо відзначити високу реакційну здатність системи ПВП-ГЕМА-метал та передбачити активуючу фізичну взаємодію між компонентами у вихідній композиції через їх комплексоутворення. У зв'язку з цим, в роботі виконані інструментальні дослідження з метою експериментального визначення наявних комплексів та їх структури.

У роботах [359, 368, 370] було доведено утворення комплексу з перенесенням заряду (КПЗ) між ПВП та ГЕМА та запропоновано структуру утвореного комплексу між третинним нітрогеном ПВП та подвійним зв'язком мономера:



Для дослідження взаємодії між ПВП та поверхнею металу були одержані спектри ПВП (Додаток Б1.) та комплексу Zn-ПВП (Додаток Б2.). В ІЧ спектрі з Фур'є перетворенням полімерного комплексу Zn-ПВП, одержаного у процесі електролітичного виділення металу в присутності ПВП, порівняно із спектром ПВП прослідковується зміщення смуги, характерної для валентних коливань зв'язку карбонільної групи ПВП. Зміщення смуги з 1650 см^{-1} в область 1659 см^{-1} для групи $>\text{C}=\text{O}$ та її розщеплення свідчить про участь її в координації на метал. Аналогічно до комплексоутворення ПВП з йонами металів змінного ступеня окиснення [370] у випадку комплексу Zn-ПВП для групи $-\text{C}-\text{N}=\text{}$ піролідонного циклу характерним є значне відхилення в сторону зменшення частот коливання характеристичних смуг (з 1286 см^{-1} до 1268 см^{-1}), що підтверджує її участь у фізичній взаємодії з металом [371]. Така зміна свідчить про послаблення зв'язку $\equiv\text{C}-\text{H}$ внаслідок підсилення мезомерного ефекту металом [360]:



Послаблення зв'язку водню з третинним атомом вуглецю основного ланцюга ПВП сприяє перебігу прищепленої полімеризації внаслідок передачі ланцюга на ПВП [371]. Про це також свідчить зменшення величини піку в області $1318\text{-}1320\text{ см}^{-1}$, характерного для зв'язку $\text{C}-\text{H}$ в присутності металів, порівняно з чистим ПВП, взятого в кількості, співмірній з його вмістом у кополімері (рис. 3.8.). Різне зменшення інтенсивності піку відбувається в ряду Ni-Zn-Co [360].

Для одержання даних про зміни, які відбуваються у фрагментах кополімеру під час утворення комплексу з металевими частинками, одержані спектри ^{13}C ЯМР наповненого та ненаповненого кополімеру (рис. 3.9.). Віднесення сигналів атомів вуглецю у фрагментах ланцюга ПВП і ГЕМА в спектрах кополімеру подано в табл. 3.2.

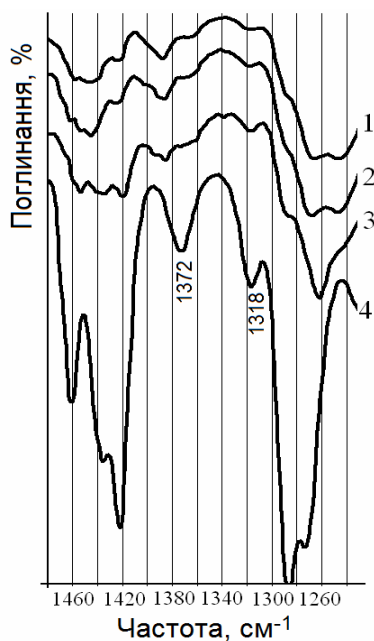


Рис.3.8. Фрагменти ІЧ спектрів металонаповнених кополімерів та ПВП (ГЕМА : ПВП = 80 : 20 мас.ч., [Me] = 10 мас.%):
1 – Co; 2 – Zn; 3 – Ni; 4 – ПВП

Спектри ^{13}C ЯМР ПВП містять наступні сигнали – $\delta_c=18,24, 31,60, 44,87$ м.ч. що відносяться до CH_2 групи в лактамному циклі, $35,70$ м.ч. – третинного атому карбону, $42,56$ м.ч. – CH_2 групи в основному ланцюзі; $181,70$ м.ч. – карбонільної групи $>\text{C}=\text{O}$. Спектри ^{13}C ЯМР ГЕМА містять мультиплетні сигнали з $\delta_c=16,60, 44,87, 54,80, 59,89, 66,84$ і $177,69$ м.ч., які характеризують метильну групу, четвертинний карбоновий атом і групу CH_2 в основному ланцюзі, групи CH_2 в оксиетильному фрагменті і карбон карбонільної групи відповідно.

Аналіз спектрів ЯМР підтверджує результати, одержані ІЧ спектроскопічними дослідженнями – утворення кополімеру внаслідок прищеплення ГЕМА до ПВП в положенні третинного атому карбону. Доказом цього є поява інтенсивної широкої смуги $\delta =44,87$ м.ч. для ПВП-ГЕМА. Смуга включає піки C3 (CH_2 -група в лактамному циклі ПВП) та C7 (четвертинний атом карбону ГЕМА). Підсилення смуги також відбулося внаслідок переходу третинного атому карбону ПВП у четвертинний. Інтенсивність піку цього атому карбону дуже мала з $\delta=35,70$ м.ч., що, відповідно, свідчить про зменшення його концентрації. З аналізу одержаних ЯМР спектрів можливо також відмітити роль металу у процесі полімеризації. Аналогічно до ІЧ спектрів, спектри ЯМР показують, що найбільшу роль у комплексоутворенні відіграють атоми карбону, які безпосередньо зв'язані з гідроксильними та карбоксильними групами.

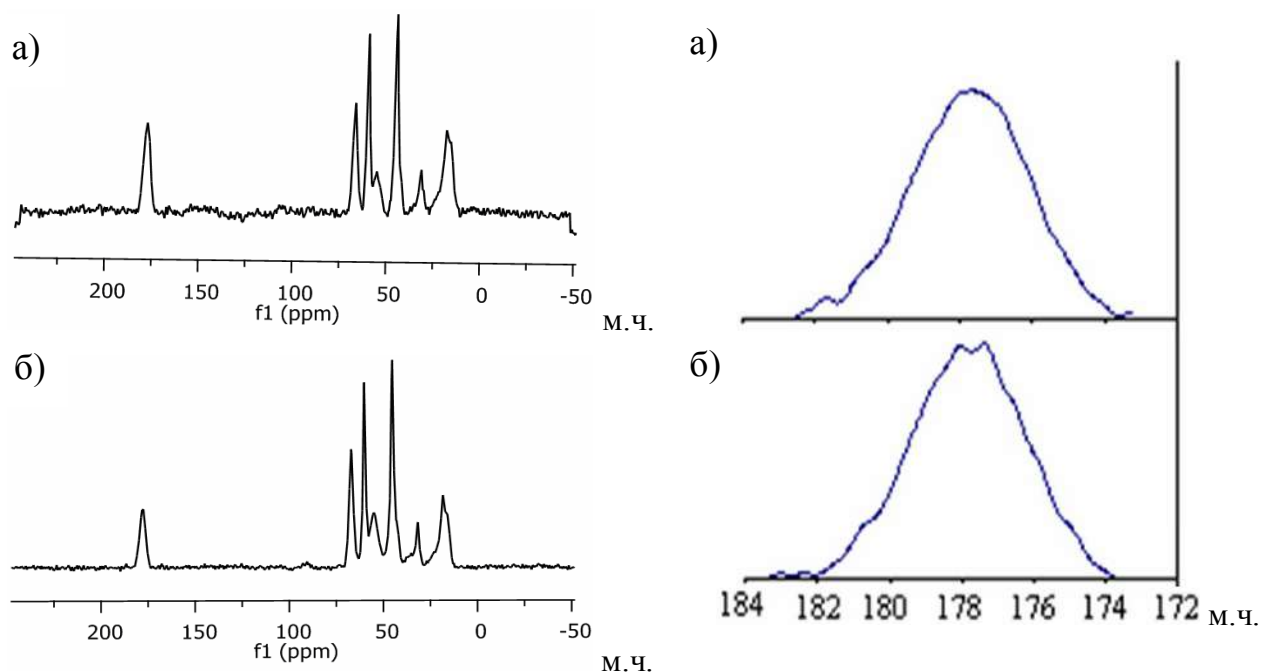


Рис. 3.9. Спектри ЯМР кополімерів ($T = 298\text{K}$; $\text{MM}_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$; ГЕМА : ПВП = 8:2 мас.ч.: а – без наповнювача (ініціатор – ПБ); б – $[\text{Zn}] = 10$ мас.%

Таблиця 3.2.

Зсуви сигналів ^{13}C ЯМР металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів

Наповнювач	Зсув δ (м.д.) різних сигналів									
	C=O ГЕМА (C10) ПВП (C6)	ГЕМА (C11)	ГЕМА (C12)	ГЕМА (C8) ПВП (C2)	ГЕМА (C7) ПВП (C1,C3)	ПВП (C2)	ПВП (C1)	ПВП (C5)	ПВП (C4)	CH3 ГЕМА (C9)
-	181,70 177,69	66,84	59,89	54,80	44,87	42,56	35,70	31,60	18,23	16,60
Zn	178,02 177,36	66,90	59,91 57,21	54,91	44,93	42,70	35,94	31,55	18,27	16,23

$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \qquad \qquad \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}=\text{O} \\ \qquad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ <p>ПВП</p>	$\begin{array}{c} \text{}^9\text{CH}_3 \\ \\ \text{}^7\text{C}=\text{}^8\text{CH}_2 \\ \\ \text{}^{10}\text{C}=\text{O} \\ \backslash \\ \text{O} \text{---} \text{}^{11}\text{CH}_2 \text{---} \text{}^{12}\text{CH}_2 \text{---} \text{OH} \end{array}$ <p>ГЕМА</p>
---	---

Для композиції, що містить цинк на спектрі спостерігається утворення дуплету (рис. 3.9, б) на спектрі з $\delta=178,02$ м.ч. і $\delta=177,36$ м.ч. та зсув його в бік менших значень, що вказує на координацію $>C=O$ груп ПВП і ГЕМА на метал.

Для підтвердження утворення фізичного зв'язку між компонентами ПВП-ГЕМА композиції та частинками металу за допомогою пакету програми Chem 3D здійснено квантово-механічні розрахунки відповідних комплексів. На прикладі цинку, з урахуванням ковалентних, торсійних, електростатичних взаємодій, спроектовані комплекси ПВП-Zn, ГЕМА-Zn та ПВП-ГЕМА-Zn, визначено міжатомні відстані, заряди на атомах, енергетичні параметри. Стійку конформацію молекул та комплексів визначали мінімумами їх загальної енергії ($E_{\text{заг}}$, кДж/моль) за допомогою мінімізації енергії та здійснення квантово-динамічної обробки досліджених об'єктів. Згідно розрахунків [351, 372], конформація ПВП характеризується спіралеподібною будовою, в якій лактамні цикли направлені радіально від осі спіралі. Присутність розрахованої стійкої системи ПВП з (мет)акрилатами підтверджує наявність комплексу між останніми. В усіх випадках спостерігається найменша міжмолекулярна відстань між третинним атомом нітрогену ПВП та α -карбоном подвійного зв'язку мономеру [351]. Здійснені енергетичні розрахунки і відстані між атомами дали змогу схематично зобразити структуру комплексу ГЕМА-ПВП. Сольватація ГЕМА на ПВП з утворенням КПЗ окрім перерозподілу електронної густини і послаблення $>C=C<$ зв'язку створює сприятливі кінетичні умови ініціювання і росту полімерних ланцюгів, коли до мінімуму зводиться роль дифузійно-лімітуючих чинників, внаслідок чого в присутності металевої поверхні, полімеризація таких композицій відбувається з високою швидкістю навіть за кімнатної температури [360]. Для підтвердження каталізуючої ролі поверхні металу у кополімеризації ПВП з ГЕМА [351] (рис. 3.10.) аналогічним чином було здійснено моделювання комплексів ПВП-Zn, ГЕМА-Zn та ПВП-ГЕМА-Zn. Отримані енергетичні, електричні та геометричні параметри комплексів (табл. 3.3). вказують на незначний вплив металевої поверхні на зміну загальної енергії і відстані між атомами компонентів вихідної композиції та утвореного комплексу ГЕМА-ПВП.

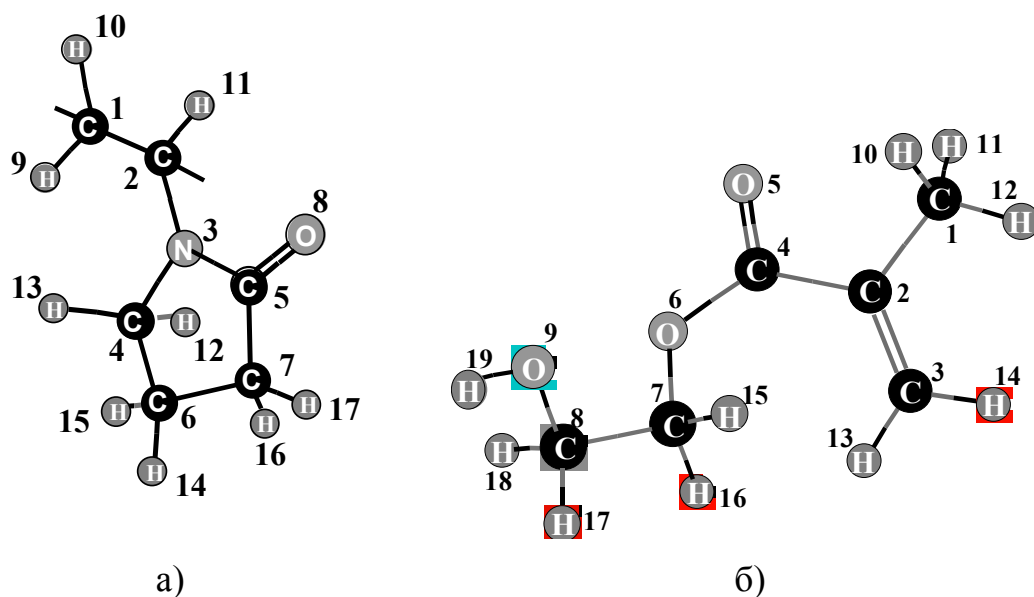


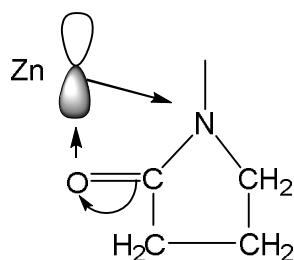
Рис. 3.10. Моделі ланки ПВП (а) та ГЕМА (б)

Таблиця 3.3.

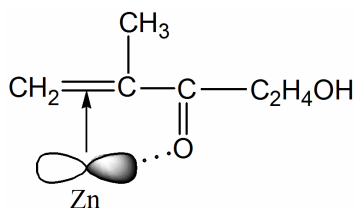
Вплив комплексоутворення на енергетичні, електричні та геометричні параметри ГЕМА та ПВП

Система	ГЕМА	[ГЕМА-Zn]	ПВП	[ПВП-Zn]	ГЕМА-ПВП	[ГЕМА-ПВП-Zn]
$E_{\text{заг.}}$, кДЖ/МОЛ	114	112	228	210	113	111
Заряд на атомі, еВ	ПВП		$N_3 = 0,35$ $O_8 = -0,82$	$N_3 = 0,26$ $O_8 = -1,13$	$N_3 = 0,42$ $O_8 = -0,77$	$N_3 = 0,40$ $O_8 = -1,03$
	ГЕМА	$C_2 = 0,01$ $C_3 = -0,13$ $C_4 = 0,70$ $O_5 = -0,81$ $O_9 = -0,38$	$C_2 = -1,81$ $C_3 = -1,11$ $C_4 = 0,73$ $O_5 = -1,15$ $O_9 = -0,38$		$C_2 = -0,11$ $C_3 = -0,07$ $C_4 = 0,70$ $O_5 = -0,81$ $O_9 = -0,38$	$C_2 = -1,33$ $C_3 = -0,99$ $C_4 = -0,49$ $O_5 = -1,13$ $O_9 = -0,38$
Відстань між атомами, Å	ПВП		$C_2-N_3 = 1,46$ $C_5-O_8 = 1,21$ $N_3-C_5 = 1,36$	$C_2-N_3 = 1,41$ $C_5-O_8 = 1,23$ $N_3-C_5 = 1,37$	$C_2-N_3 = 1,41$ $C_5-O_8 = 1,23$ $N_3-C_5 = 1,37$	$C_2-N_3 = 1,41$ $C_5-O_8 = 1,23$ $N_3-C_5 = 1,37$
	ГЕМА	$C=C = 1,35$ $C=O = 1,23$ $C-O = 1,43$	$C=C = 1,35$ $C=O = 1,23$ $C-O = 1,43$		$C=C = 1,45$ $C=O = 1,23$ $C-O = 1,43$	$C=C = 1,45$ $C=O = 1,23$ $C-O = 1,43$

Зовсім протилежне спостерігається у випадку зарядів атомів. Так, у випадку полівінілпіролідону, в присутності цинку атом нітрогену змінює свій знак з 0,35 ев до 0,26 ев, негативний заряд кисню лактамного кільця зростає майже у два рази. Зміна активності мономеру обумовлена його поверхневою адсорбцією на частинці металу з перерозподілом електронної густини під впливом фізичної взаємодії карбонілу мономеру з поверхнею МН. Такий перерозподіл зарядів може бути доказом утворення комплексу між цинком та ПВП наступного типу:

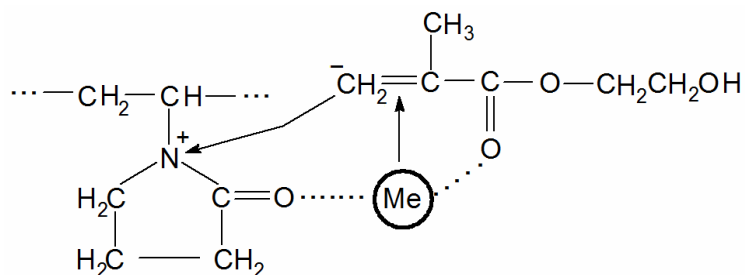


Зміна зарядів на вуглецевих атомах подвійного зв'язку та оксигені карбонільної групи $>C=O$ ГЕМА підтверджує версію про їх участь в утворенні комплексу із цинком:



Спостерігається стабільність заряду на оксигені $HO-$ групи, що є доказом інертності цієї групи до комплексоутворення.

Аналіз отриманих результатів дає можливість довести присутність фізичної взаємодії в системі ГЕМА-ПВП-метал, виявити активні центри, завдяки яким ця взаємодія відбувається. та запропонувати можливу структуру потрібного комплексу ПВП-ГЕМА-Ме:



Через утворення комплексів між компонентами вихідної композиції

відбувається адсорбція ГЕМА та ПВП на поверхні металу, що супроводжується зміною електронної густини подвійного зв'язку мономеру, його послабленням і, як внаслідок, його розривом та перебігом полімеризації.

3.2.2. Дослідження адсорбції на поверхні металів

З метою більш повного розуміння взаємодії полімер-мономерної системи ПВП-ГЕМА з дисперсними металами були здійснені дослідження утворення граничного шару та адсорбції компонентів композиції на поверхні металу [373, 374]. На межі поділу фаз можуть відбуватись фізико-хімічні процеси, які впливають на величину адсорбційної взаємодії. До числа таких процесів відноситься хімічна взаємодія контактуючих тіл та фізична адсорбція. Величину адсорбційної взаємодії оцінювали за утворенням поверхневого шару на металевій поверхні, а характеристики взаємодії за зміною кута змочування та електричного поверхневого опору (табл. 3.4).

Таблиця 3.4.

Вплив природи металу на характеристику поверхневих шарів

Метал	$\nu \times 10^4$, моль/л \times с	ГЕМА			ПВП-Н ₂ O			ГЕМА-ПВП			ГЕМА-ПВП-Н ₂ O		
		h, мкм	θ , $^\circ$	$\rho_s \times 10^{-5}$, Ом	h, мкм	θ , $^\circ$	$\rho_s \times 10^{-5}$, Ом	h, мкм	θ , $^\circ$	$\rho_s \times 10^{-5}$, Ом	h, мкм	θ , $^\circ$	$\rho_s \times 10^{-5}$, Ом
Zn	4,1	0,5	38	3,6	1,9	62	5,5	8,6	5	9,4	6,0	70	7,5
Fe	3,0	1,4	68	0,4	4,0	18	98	10,0	10	160	8,0	16	10,2
Cu	0,001	0,1	56	3,0	0,7	66	3,5	2,5	7	2,0	2,1	75	4,2

ν , моль/л \times с – швидкість полімеризації; h , мкм – товщина адсорбційного шару; θ , $^\circ$ – крайовий кут змочування; ρ_s , Ом – поверхневий опір.

Для здійснення таких досліджень використовували металеві пластинки різної природи, які занурювали в досліджувані середовища – ГЕМА, водний розчин ПВП, композиція ГЕМА-ПВП [373, 374]. Під час витримування зануреної пластини протягом певного часу утворювався адсорбційний поверхневий шар різної природи і товщини. Характерним в кожному випадку є утворення певного

адсорбційного шару на всіх пластинах, що підтверджує процес адсорбції на поверхні досліджуваних металів, яка відбувається в різний спосіб залежно від природи адсорбентів – ГЕМА, ПВП, їх суміші, розчинів та активності поверхні металу [374]. Товщина адсорбційного шару найбільша для композицій ГЕМА-ПВП, розведення яких водою призводить до зменшення їх товщини, причому на міді товщина шару є мінімальною і не залежить від розведення. З приведених результатів (табл. 3.4.) можна зробити висновок, що поверхня заліза є найбільш адсорбційно активною, оскільки на ній спостерігається утворення шару найбільшої товщини як з розчинів компонентів композиції, так і самої композиції. Така ж закономірність проявляється і залежно від часу перебування металу в композиції (рис. 3.11., а).

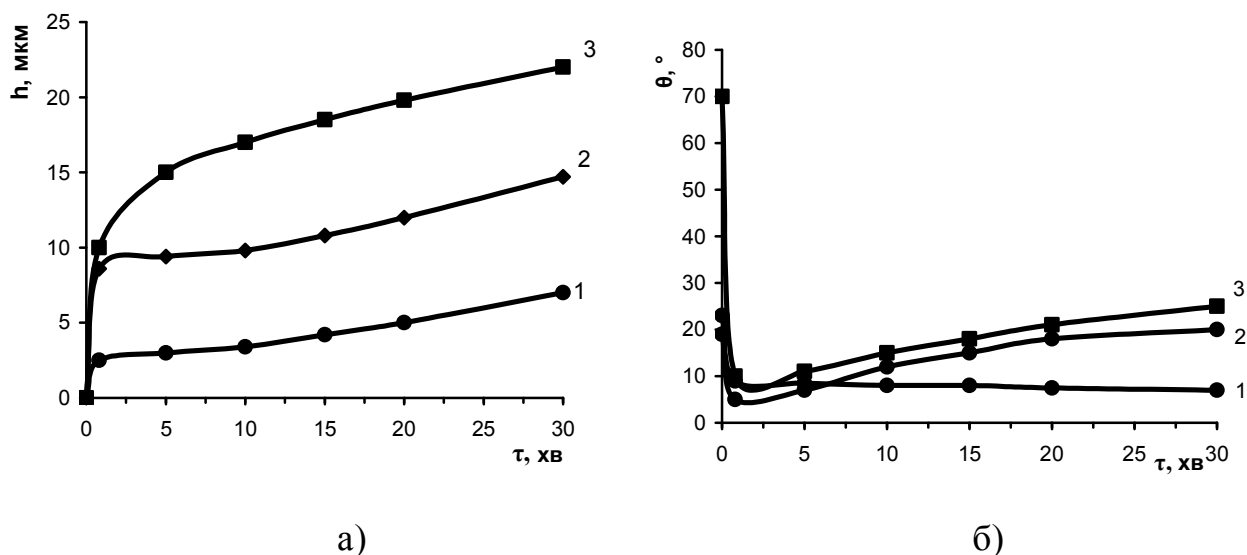


Рис. 3.11. Зміна товщини адсорбційного шару (а) та крайового кута змочування (б) ГЕМА-ПВП композиції в часі залежно від природи металу (ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч.): 1- Cu, 2 – Zn, 3 – Fe

Утворення фізичного зв'язку між пластиною металу та композицією є причиною формування адсорбційного шару полімеру. Отже, можна стверджувати, що найвища фізична взаємодія компонентів композиції відбувається на поверхні заліза. Цікавим також є порівняння результатів кінетичних характеристик металонаповнених композицій (швидкості полімеризації) з результатами досліджень адсорбції на металевих пластинах (табл. 3.4.). Очевидним є те, що в

умовах зростання товщини адсорбованого шару повинна зростати, відповідно, швидкість полімеризації. Проте, як показують результати досліджень (табл. 3.4.), у випадку із цинком, в присутності якого швидкість полімеризації є найбільшою, відбувається утворення поверхневого шару меншої товщини у порівнянні із залізом [374]. Такий результат може бути пояснений більшою комплексотвірною здатністю цинку, яка є ініціювальним чинником полімеризації і закономірно, буде зменшуватись його вплив із збільшенням товщини шару. Така взаємодія призводить до екранування полівінілпіролідом металевих частинок та виникнення просторових перешкод в контакті мономеру з поверхнею металу. Мономер утворює комплекс з ПВП у другому рівні, внаслідок чого вплив металу на полімеризацію є опосередкованим.

Зміна поверхневих властивостей твердих тіл до виникнення адгезійної взаємодії характеризується модифікацією поверхні. Об'єктивним показником, що характеризує модифікацію поверхні є крайовий кут змочування [374]. Результати досліджень крайового кута змочування подані в табл. 3.4. та на рис. 3.11, б. Для цинку характерне зростання гідروفобності під час абсорбції з водних розчинів композиції, ПВП і мономеру. Очевидно, відбувається адсорбція ПВП внаслідок орієнтації гідрофільних фрагментів макромолекули до полярних груп на поверхні цинку (-O- і -ОН) завдяки наявності оксидної плівки, що обумовлює орієнтацію гідрофобних карбоводневих ланцюгів на зовні. Під час адсорбції полімер-мономерної композиції на залізній пластині, навпаки, зменшення кута змочування є наслідком утворення комплексу з перенесенням заряду за участі безпосередньо ГЕМА-ПВП і орієнтації уже утворених дипольних фрагментів відповідним зарядом до поверхні металу. Отже, у випадку адсорбції залізна поверхня не гідрофілізується, стабільність θ в часі для міді вказує на відсутність будь-яких взаємодій між її поверхнею та компонентами полімер-мономерної композиції, проте на поверхні інших металів θ зростає в часі, очевидно, через перерозподіл взаємодій і зміну складу адгезійного шару внаслідок дифузії.

Як бачимо з одержаних результатів, для різних за хімічною активністю металів швидкість реакції полімеризації зростає в ряду Cu-Fe-Zn (табл. 3.1.), в

той час, як гідрофобність, на що вказує збільшення значення крайового кута змочування, збільшується у послідовності $Zn > Cu > Fe$ (табл. 3.4.). Величина крайового кута залежить від орієнтації функційних груп, а отже, і від фізичної взаємодії молекул з поверхнею металу та товщини адсорбційного шару. Залежність зміни крайового кута змочування від товщини адсорбційного шару для різних металів представлена на рис. 3.12.

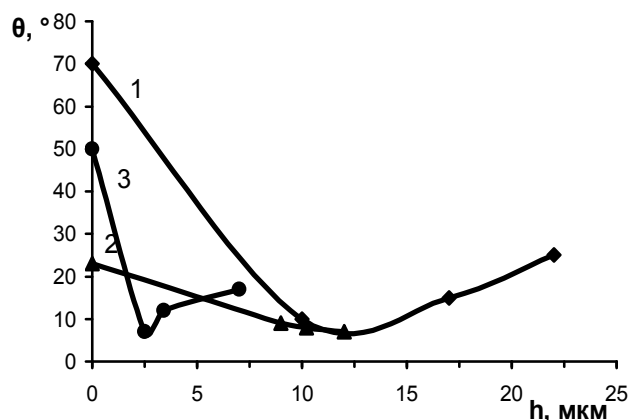


Рис. 3.12. Залежність зміни товщини адсорбційного шару (h , мкм) від крайового кута змочування (θ , °) під час адсорбції ПВП-ГЕМА композицій (ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч.):
1 – Fe; 2 – Zn, 3 – Cu

Під час занурення металевої пластини в полімер-мономерну композицію поверхня металу гідрофобізується. Із збільшенням часу контакту поверхні металу із композицією товщина адсорбційного шару зростає, що, одночасно, супроводжується зростанням його гідрофобності [378].

Додатковим підтвердженням утворення адсорбційного шару та існуванням взаємодії полімер-мономерної композиції і її компонентів з поверхнею металів є вимірювання електричного поверхневого опору пластин [378]. Як показують результати досліджень (табл. 3.4.), поверхневий опір відчутно зростає із збільшенням товщини шару на поверхні заліза, на якій не проявляються інтенсивні взаємодії і незначно змінюється у випадку наявності фізико-хімічних взаємодій на поверхні цинку. Природа металу значно впливає на величину поверхневого опору, який виникає на новоутвореній поверхні. За ідентичних умов, поверхневий опір на залізній пластині з композицією в 20 разів є більшим за опір на цинковій поверхні. Тобто, визначальними чинником, який впливає на поверхневий опір є компоненти полімер-мономерної композиції ПВП та ГЕМА, які взаємодіють між собою і поверхнею металу.

3.2.3. Топологія і хімізм кополімеризації ПВП з ГЕМА в присутності металевої поверхні

Результати досліджень кінетичних закономірностей металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій підтверджують взаємодію в системі ГЕМА-ПВП-метал, яка є вирішальним чинником перебігу полімеризації. Необхідною умовою високої швидкості процесу є розвинута площа контакту компонентів вихідної композиції з поверхнею металу, тобто його висока дисперсність. Стадії полімероутворення передують стадія адсорбції мономеру та ПВП на поверхні металу. Така адсорбція сприяє підвищенню реакційної здатності ГЕМА через утворення комплексу з перенесенням заряду з ПВП. Одержані дані, а також аналіз літературних джерел свідчать про те, що у випадку використаних металів, внаслідок взаємодії між компонентами системи, кополімеризація ПВП з ГЕМА відбувається без зміни валентного стану металу і на його поверхні відсутні будь-які хімічні взаємодії. Відсутність хімічного зв'язку між полімером і поверхнею металу, підтверджується дослідженнями морфології металонаповнених гідрогелів на основі кополімерів ПВП-ГЕМА (рис. 3.21, 3.22.), де полімер відділяється від поверхні металу після набрякання у воді. Специфіка механізму кополімеризації ПВП з ГЕМА на поверхні металу полягає в тому, що внаслідок перерозподілу електронної густини під дією металевої поверхні (стор. 128) зростає активність ростучого радикалу і підвищується імовірність реакції передачі ланцюга з утворенням прищепленого і структурованого полімеру. Характерною особливістю металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів є утворення полімерної сітки з різним ступенем зшивання у міжфазному шарі і в об'ємі композиту, про що свідчить наявність двох максимумів на кривій температурної залежності тангенса кута механічних втрат від температури (п. 3.3.2.). Виходячи з цього, можливо запропонувати схему утворення ПВП-ГЕМА кополімерів за участю поверхні металів [360], представлену на рис. 3.13. Спочатку відбувається дифузія ГЕМА та ПВП в комплексі до поверхні металу та фізична адсорбція між металом, ГЕМА та ПВП. Одночасне комплексоутворення ГЕМА з ПВП та адсорбція на металічній поверхні обумовлюють послаблення та розрив подвійного зв'язку, що є чинником

ініціювання полімеризації на металевій поверхні.



Рис. 3.13. Схема кополімеризації ПВП з ГЕМА за участі поверхні металу

Наступним етапом є поширення полімеризації в об'ємі реакційного середовища від поверхні металічної частинки. Логічно виникає питання про механізм полімеризаційного процесу. Присутність КПЗ між ГЕМА та ПВП, а також встановлений вплив металу на реакційну систему дає можливість передбачити перебіг полімеризації за двома механізмами, як за радикальним, так і за йонним. Наявність в молекулі ГЕМА $-OH$ та $>C=O$ груп викликає поляризацію подвійного зв'язку, що полегшує його гетеролітичний розрив та сприяє можливому перебігу йонної полімеризації. З метою доведення цього припущення були здійснені дослідження з визначення впливу на кінетику полімеризації металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій у присутності традиційного інгібітора радикальних процесів – гідрокінону (ГХ) (рис. 3.14.). Як видно з одержаних результатів, полімеризація в присутності ГХ не припиняється, але у водному середовищі (рис. 3.14, крива 3) полімеризація сповільнюється. Отже, можна передбачити утворення у системі активного йон-радикалу під впливом металу, який зазнає блокування протоном у воді. Хоча не можна виключати вплив на кінетику утворення гідратної оболонки на поверхні металу, яка перешкоджатиме утворення активного комплексу. Дослідження кінетики полімеризації під впливом поверхні металу на початкових стадіях до конверсії мономеру 15-25% здійснювали за допомогою дилатометричного методу (методика 2.2.6). Дослідження кінетичних залежностей полімеризації хімічним методом (методика 2.2.6) забезпечило можливість отримання повних кривих кінетики полімеризації (рис. 3.15.).

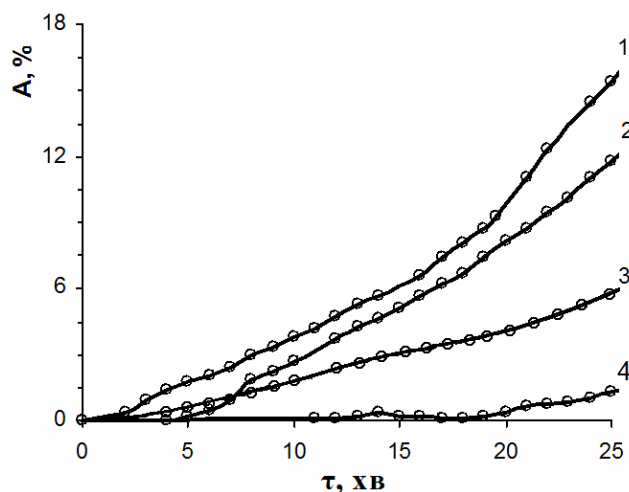


Рис. 3.14. Вплив інгібітора на вихід полімеру ($[Zn] = 20$ мас.%; $T=298$ К)

[ГЕМА:ПВП:Н₂O], мас.ч.:

- 1 – 8:2:0; 2 – 8:2:0 (+0,05 мас.% ГХ);
3 – 8:2:10; 4 – 8:2:10(+ 0,05 мас.% ГХ).

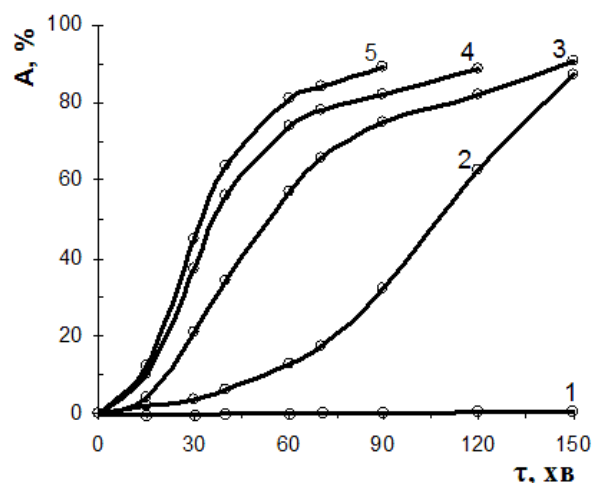
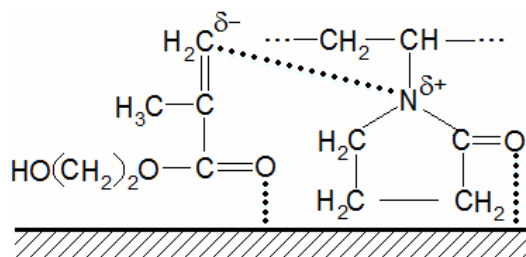


Рис. 3.15. Вплив композиційного складу на вихід полімеру

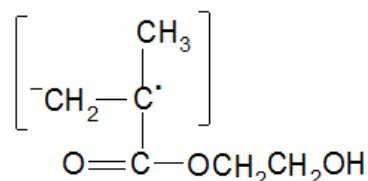
($T=298$ К; $[Zn]=10$ мас.%):

- [ГЕМА:ПВП:Н₂O], мас.ч.: 1 – 9:1; 2 – 8:2; 3 – 7:3; 4 – 8:2 ($T=308$ К)

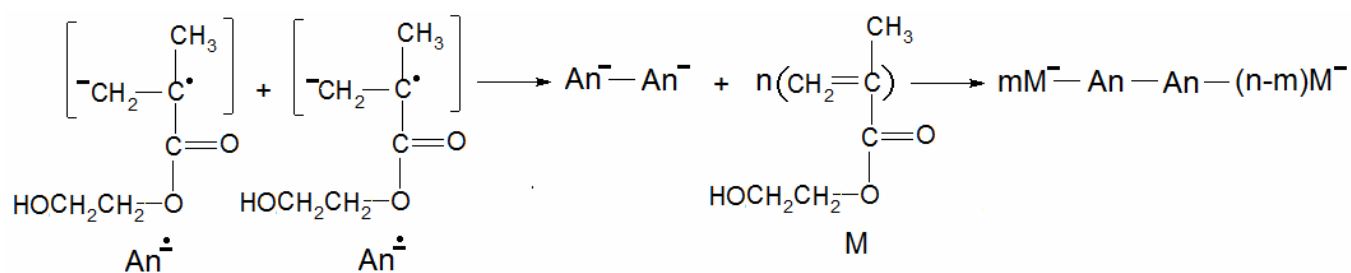
Як бачимо, на одержаних S-подібних кінетичних кривих полімеризації можна виділити стадію початкової полімеризації внаслідок адсорбції ПВП і ГЕМА на металевій поверхні з досягненням конверсії 5-20% (залежно від складу композиції та умов проведення) і стадію полімеризації в об'ємі з гелі-ефектом. На цій стадії різко зростає в'язкість середовища і, як наслідок, гальмується обрив макроланцюга. Швидкому наростанню в'язкості реакційної системи на цій стадії також сприяє утворення розгалужених та зшитих структур. Це трактування підтверджується, в нашому випадку, одержанням прищепленого просторово-зшитого кополімеру (п. 3.3.1.) з різним ступенем ефективності прищеплення ПВП в часі (табл. 3.7.). Отримані результати для композиції ГЕМА:ПВП=8:2 мас.ч. з $[Zn]=10$ мас.%(рис. 3.15.) показують, що прискорення полімеризації настає за конверсії 15%, тоді ж різко зростає ефективність та ступінь прищеплення ПВП (табл. 3.7.). Здійснені дослідження дають можливість запропонувати наступний механізм кополімеризації в присутності металів. Взаємодія відбувається на поверхні частинки металу в умовах відповідного розміщення компонентів внаслідок адсорбції:



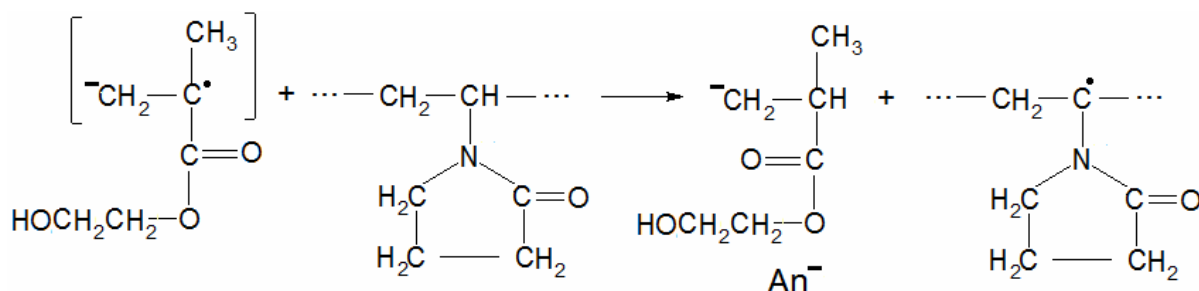
Ювенільна поверхня металу є малоімовірною через присутність тонкого оксидного шару, який відіграє основну роль в адсорбції ПВП і мономеру поверхнею металу і у поляризації подвійного зв'язку, яка підсилена комплексоутворенням між ПВП і ГЕМА, що зумовлює перебіг полімеризації з підвищеною швидкістю [365]. Внаслідок такої взаємодії на поверхні металу можуть утворюватись аніон-радикали, що підтверджено квантово-механічними розрахунками (п. 3.2.1.):



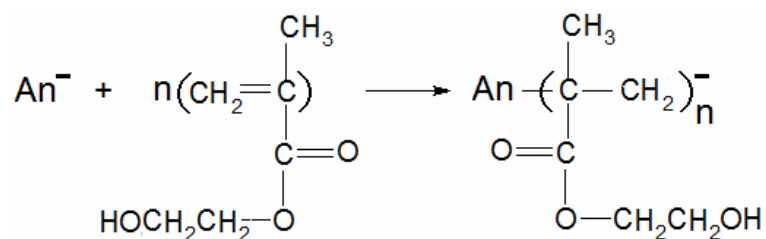
Згідно літературних даних [365] аніон-радикали у більшості випадків є активними центрами, які характеризуються високою реакційною здатністю і ініціюють ріст полімерного ланцюга за аніонним механізмом:



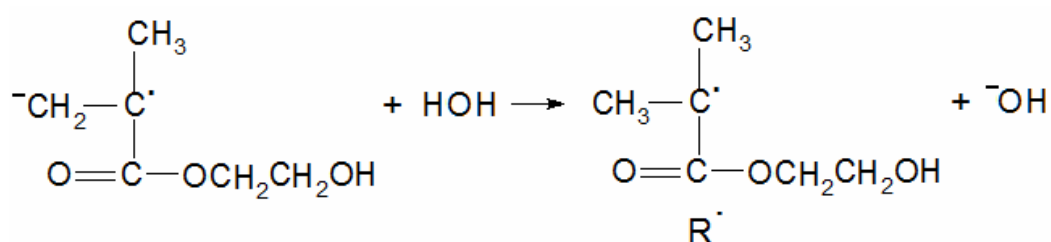
Можлива передача радикалу на макромолекулу ПВП з утворенням аніону та макрорадикалу:



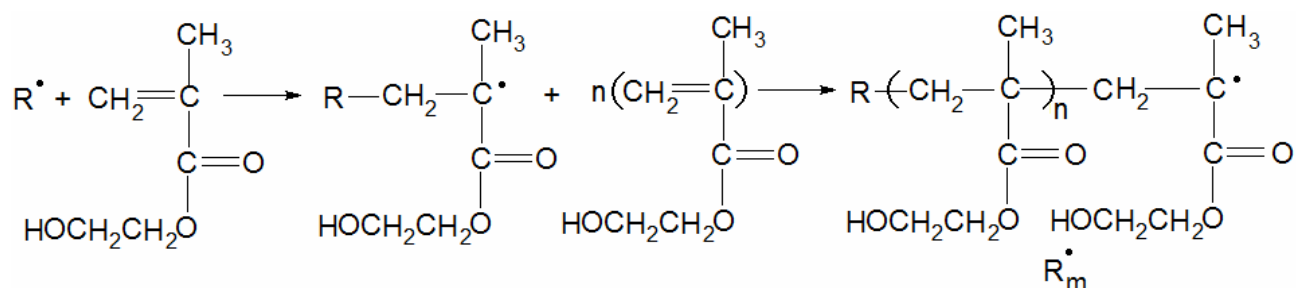
та ріст полімерного ланцюга за аніонним механізмом:



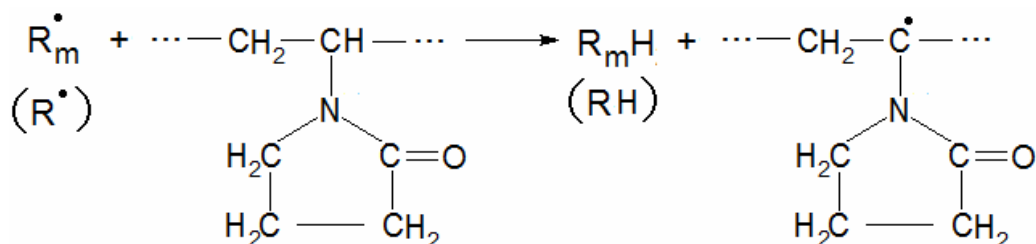
Запропоновані схеми реакції узгоджується з одержаними кінетичними закономірностями (рис. 3.7, а.), зокрема зменшення швидкості полімеризації у воді можна пояснити тим, що рухливий атом гідрогену обриває аніон:



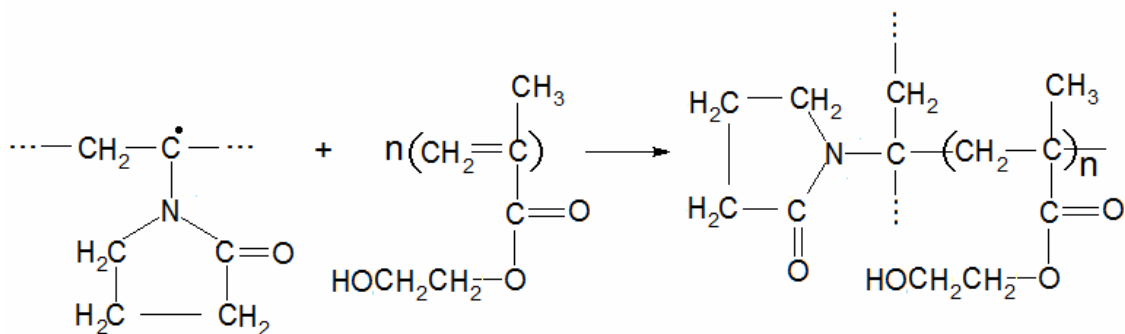
і у водному середовищі аніонна полімеризація є малоімовірною. У водному середовищі відбувається вільнорадикальна полімеризація:



яка інгібується під час додавання до композиції гідрохінону (рис. 3.14.). Процес, закономірно, прискорюється з підвищенням температури (рис. 3.6., а, рис. 3.15.). Внаслідок сольватації молекул ГЕМА на полімерній матриці ПВП можлива передача кінетичного ланцюга на макромолекулу ПВП (як з первинного радикала R^\bullet , так і з макрорадикала R_m^\bullet):



і утворення прищепленого кополімеру:



3.3. Встановлення впливу технологічних режимів синтезу на структуру та склад металонаповнених кополімерів ПВП-ГЕМА

Структура кополімерів є визначальним чинником, який впливає на їх властивості. Тому необхідно було дослідити взаємозв'язок між складом вихідної композиції та складом і структурою кінцевого кополімеру і на цій основі встановлювати та регулювати режими одержання металонаповнених гідрогельних матеріалів. Описані в попередніх роботах дослідження закономірностей полімеризації в присутності ПВП виявили, що вона супроводжується матричним ефектом з утворенням комплексу з перенесенням заряду між компонентами полімер-мономерної композиції [368, 370]. Присутність у такій системі частинок металу безперечно, крім впливу на кінетику процесу полімероутворення, вплине на формування структури кополімерів, їх властивості, а, отже, і розширення галузей їх практичного застосування. Структура та властивості металонаповнених полімерів як гетерогенних систем в загальному визначаються двома чинниками. Перший закладений у сам принцип одержання наповнених матеріалів за допомогою введення в полімери металічної поверхні, яка відрізняється за фізичною та хімічною структурою, розміром та формою частинок і вмістом її в системі. Другий є наслідком тих змін у фізичних властивостях та структурі полімерної матриці, які обумовлені взаємодією на межі поділу полімер – метал. Загальна зміна властивостей наповненої системи, порівняно з вихідним полімером, відбувається внаслідок одночасної дії двох чинників. При цьому в системі має місце явна взаємодія (у більшості випадків фізична) між частинками

наповнювача та полімерної матриці. Аналіз результатів дослідження кінетики полімеризації металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій показав, що ця взаємодія має значний вплив на швидкість полімеризації, хімізм процесу, а отже і на формування структури кополімерів і їх гідрогелів.

3.3.1. Експериментальні підтвердження утворення прищепленого кополімеру в присутності металічної поверхні

Результати дослідження кінетики кополімеризації ПВП з ГЕМА в присутності металів, а також дані попередніх досліджень [351, 354, 359] дозволяють передбачити перебіг реакції з передачею кінетичного ланцюга на макромолекулу ПВП і утворення прищепленого сітчастого полімеру (стор.138.). Були отримані ІЧ-спектри ПВП (Додаток Б1.), ГЕМА (Додаток Б3.), кополімеру ПВП з ГЕМА, одержаного в присутності ПБ та кополімерів ПВП з ГЕМА, одержаних в присутності металів різної природи (Додаток Б4.). Аналіз отриманих спектрів кополімерів, екстрагованих водою до повного видалення непрореагованих компонентів, показує, що в спектрах металонаповнених кополімерів крім характеристичних смуг ГЕМА присутні характеристичні смуги ПВП в областях 844 см^{-1} , 1170 см^{-1} ; 1320 см^{-1} ; 1460 см^{-1} , 1650 см^{-1} [364, 371]. Цей факт вказує на наявність у кополімері ланок ПВП. На відщеплення водню від третинного карбону під час перебігу прищепленої полімеризації вказує зміна інтенсивності смуги поглинання в області $1318\text{-}1320\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.8.), яка суттєво зменшується у випадку переходу від ПВП до екстрагованого наповненого кополімеру і є характерною для деформаційних коливань С-Н групи вуглецевого ланцюга. Крім того на ІЧ спектрах кополімерів спостерігається значне зменшення інтенсивності характеристичної смуги ПВП в діапазоні 1372 см^{-1} [360], яка вказує на віялові коливання зв'язку $\text{CH}_2\text{-CH}$ [375], що є доказом участі третинного карбону ПВП в реакції прищеплення [371]. Додатковим підтвердженням утворення прищепленого кополімеру є результати досліджень кількості прищепленого ПВП в кополімері [364]. Аналіз літературних джерел показав, що присутність ПВП у складі кополімерів алкілметакрилатів надає їм підвищеної гідрофільності,

теплостійкості, підвищених механічних властивостей, порівняно з гомополімерами [352, 376]. Однак не весь ПВП приймає участь у прищепленій полімеризації. Непрореагований ПВП може під час гідратації вимиватися, що впливає на фізико-механічні властивості кополімерів. Тому, як науковий, так і практичний інтерес представляють дослідження кількості ПВП, який вступив в реакцію утворення кополімеру, ефективності прищеплення (f) та ступеня прищеплення (p) [371]. Кількість ПВП, що вступив в реакцію прищепленої полімеризації, визначали згідно методики 2.2.9. Визначальним чинником впливу як на кінетику полімеризації, так і на структуру металонаповненого полімеру є активність металу, що входить до композиції [371]. Тому, в першу чергу, вивчали вплив природи металу на f та p (табл. 3.5., поз. 1, 2, 4, 6). Одержані результати свідчать про те, що ефективність прищеплення ПВП та його вміст у кополімері збільшується із зростанням активності металу в ініціюванні полімеризації [361]. Залізо, цинк і кобальт, сприяють перебігу прищепленої полімеризації, ефективність прищеплення відповідно становить 70, 74 та 87% [364, 371].

Наступні дослідження були спрямовані на вивчення впливу вмісту металу на склад кополімерів. Як видно з отриманих даних (табл. 3.5., поз. 3-5), введення 5% цинку супроводжується малою ефективністю (13%) та ступенем прищеплення (3%). За вмісту Zn 10 мас.% та 15 мас.% частка ПВП в кінцевому кополімері відповідно становить 16 та 14% [371].

Вивчали вплив композиційного складу, температури та $MM_{\text{ПВП}}$ на вищезгадані параметри для блочних кополімерів (табл. 3.6.) Аналіз одержаних результатів показує, що склад кополімеру залежить від співвідношення компонентів полімер-мономерної композиції – із збільшенням вмісту ПВП від 10 до 40 мас.ч. зростає його кількість і у блочному кополімері, але ефективність прищеплення зменшується з 92% до 59%, хоча ступінь прищеплення зростає від 9% до 34%. Вміст у кополімері ПВП залежить також від його MM , у випадку збільшення якої зростає ступінь прищеплення (табл. 3.6., поз. 2, 3,6) [371]. Встановлено, що підвищення температури (табл. 3.6, поз. 3, 4, 5) зменшує вклад реакції прищеплення в процес полімероутворення [364].

Таблиця 3.5.

Вплив природи та вмісту МН на ефективність, ступінь прищеплення ПВП та склад блочних ПВП-ГЕМА кополімерів

(ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч, [Me]=10 мас.%, T=298K)

№ з/п	Метал	f, %	p, %	Склад кополімеру,%	
				поліГЕМА	ПВП
1	Ni	24	9	91	9
2	Fe	70	15	85	15
3*	Zn	13	3	97	3
4	Zn	74	16	84	16
5**	Zn	63	14	86	14
6	Co	87	18	82	18

*[Zn] = 5 мас.%; **[Zn] = 15 мас.%

Таблиця 3.6.

Вплив композиційного складу, температури та ММ_{ПВП} на ефективність, ступінь прищеплення ПВП та склад блочних ПВП-ГЕМА кополімерів

([Zn]=10 мас.%)

№ з/п	Склад композиції, мас.ч		T, К	f, %	p, %	Склад кополімеру,%	
	ГЕМА	ПВП				поліГЕМА	ПВП
1	90	10	298	92	9	91	9
2*	80	20	298	57	13	87	13
3	80	20	298	74	16	84	16
4	80	20	308	41	9	91	9
5	80	20	323	36	8	92	8
6**	80	20	298	81	17	83	17
7	70	30	298	61	21	79	21
8	60	40	298	59	34	66	34

* ММ_{ПВП} = 12 · 10³; ** ММ_{ПВП} = 43,6 · 10³

На початкових стадіях у вихідній суміші, внаслідок фізичної взаємодії між компонентами, утворюється впорядкована структура, яка сприяє перебігу прищепленої полімеризації. З підвищенням температури зростає ентропія системи, що викликає часткове руйнування фізичного порядку інгредієнтів, що, очевидно, і сприяє зменшенню ефективності та ступеня прищеплення. Різне зменшення вкладу реакції прищеплення в процес полімероутворення узгоджується з результатами подібних досліджень полімеризації композицій, ініційованої пероксидами та йонами металів змінного ступеня окиснення [351, 368]. Це є ще одним доказом запропонованого хімізму реакції через стадію комплексоутворення, стійкість комплексів якого зменшується з підвищенням температури.

Інтерес представляють дослідження кількості прищепленого ПВП не тільки в кінцевому кополімері, але й зміна її в процесі полімеризації. Конверсію мономеру контролювали хімічним методом (методика 2.2.6.). Як слідує з даних табл. 3.7, під час реакції відбувається збільшення ефективності та ступеня прищеплення в часі.

Таблиця 3.7.

Зміна ефективності, ступеня прищеплення ПВП та складу блочних

ПВП-ГЕМА кополімерів в часі

(ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч, [Zn]=10 мас.%, T=298К)

№ з/п	τ, хв.	A, %	f, %	p, %	Склад кополімеру, %	
					поліГЕМА	ПВП
1	10	3,8	11	3	97	3
2	20	9,1	29	5	95	5
3	40	34,3	36	9	91	9
4	60	57,2	39	11	89	11
5	90	75,1	44	15	85	15
6	120	82,0	52	16	84	16

На початкових стадіях, спостерігається незначний вклад прищеплення в реакцію кополімеризації. Після досягнення конверсії понад 20% ступінь

прищеплення та вміст ПВП збільшується в утвореному кополімері.

На прищеплену полімеризацію ГЕМА до ПВП має також істотний вплив кількість та природа розчинника (табл. 3.8.). Розведення композиції призводить до зменшення ефективності та ступеня прищеплення. За вмісту у вихідній композиції 150 мас.ч. води, вміст ПВП в кінцевому кополімері становить лише 1%. Для використаних розчинників як f , так і p зростають в ряду ДМСО-вода-ЦГ (табл. 3.8., поз. 2, 3, 6).

Таблиця 3.8.

Вплив природи та вмісту розчинника на ефективність, ступінь прищеплення ПВП та склад ПВП-ГЕМА кополімерів

(ГЕМА:ПВП:розчинник = 80:20:50 мас.ч, $[Zn]=10$ мас.%, $T=298K$)

№ з/п	Розчинник	f , %	p , %	Склад кополімеру, мас.%	
				поліГЕМА	ПВП
1	-	74	16	84	16
2	ДМСО	72	14	86	14
3	Вода	77	15	85	15
4*	Вода	44	10	90	10
5**	Вода	4	1	99	1
6	ЦГ	85	17	83	17

Зменшення вкладу прищепленої полімеризації в середовищі апротонних розчинників, очевидно, викликане їхнім блокуванням активних центрів ПВП, що погіршує, таким чином, утворення активного комплексу з перенесенням заряду в системі ПВП – мономер.

З метою дослідження впливу технологічних умов полімеризації в присутності металічної поверхні на параметри прищеплення досліджувалася композиція складу ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч. з вмістом порошку цинку 10 мас.% в середовищі аргону на світлі, без доступу світла та на повітрі (табл. 3.9.). Як свідчать дані таблиці, кисень повітря практично не впливає на ефективність та ступінь прищеплення, що значно спрощує технологічне ведення процесу синтезу

без використання додаткових стадій вакуумування та насичення композиції аргоном.

Таблиця 3.9.

Залежність ефективності та ступеня прищеплення ПВП від умов полімеризації

(ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч., [Zn]=10 мас.%, T=298K)

№ з/п	Умови полімеризації	f, %	p, %	Склад кополімеру, мас.%	
				поліГЕМА	ПВП
1	в середовищі Ar на світлі	75	17	83	17
2	в середовищі Ar в темн.	75	17	83	17
3	на повітрі на світлі	74	16	84	16

Потрібно відзначити, що у відсутності освітлення не спостерігається зміна структурних параметрів, а також швидкості полімеризації та часу життєздатності металонаповнених композицій. Отримані дані були використані в подальшому для встановлення технологічного режиму виготовлення металонаповнених гідрогелів, а також проектування технологічного оснащення для виробів.

3.3.2. Дослідження структурних параметрів сітки синтезованих кополімерів

З метою встановлення умов формування структури, яка б забезпечила оптимальний комплекс механічних властивостей металонаповнених кополімерів і гідрогелів, досліджували вплив природи та вмісту металу, складу композиції та молекулярної маси полівінілпіролідону на структурні параметри полімерної сітки синтезованих полімерів. Ступінь зшивання (ν , моль/кг) оцінювали за молекулярною масою відрізків ланцюга між вузлами зшивання (M_c , кг/моль), яку визначали за допомогою параметра взаємодії Флорі-Хаггінса (χ) за методикою 2.2.11. Попередніми дослідженнями встановлено, що під час полімеризації ПВП з ГЕМА у присутності дрібнодисперсних порошоків металів утворюються просторово зшиті кополімери (п. 3.3.1.). Полімеризаційна система в нашому

випадку є гетерофазною, причому тверда фаза – метал характеризується певною активністю, яка впливає на взаємодію у полімер-мономерній композиції. Тому важливим є дослідити вплив металевої поверхні на формування структурних параметрів сітки ПВП-ГЕМА кополімеру – M_c і ν . Як показують результати досліджень впливу природи металу на структурні характеристики сітки полімерів (рис. 3.16.), введення металів до складу вихідної композиції є причиною утворення кополімерів з більшим ступенем зшивання [361].

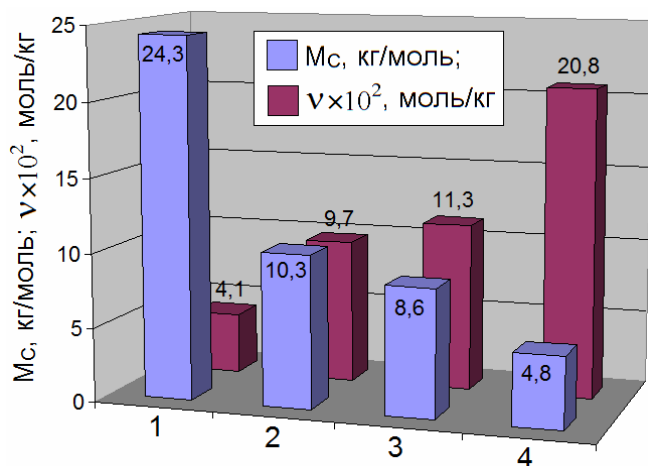


Рис.3.16. Вплив природи металу на структурні характеристики кополімерів (ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч, $[Me]=10$ мас.%, $T=298K$):
1 – без металу (у присутності 0,05 мас.% $FeSO_4$); 2 – Zn; 3 – Ni; 4 – Co

Разом з тим можна відзначити обернено пропорційну залежність ступеня зшивання від активності металу у полімеризації – за вищої активності металу утворюється полімер з меншим ступенем зшивання, тобто M_c – найбільша [361]. Очевидно, це можна пояснити різницею у міжфазовій взаємодії, а отже, і у характері формування структури кополімеру в поверхневому шарі металевої частинки і в об'ємі композиції. Особливості формування структури в даному випадку полягають в одночасному перебігу процесів хімічного та фізичного просторового структурування.

Збільшення вмісту металу в кополімері супроводжується різким зменшенням M_c (табл. 3.10.). Однак, аналізуючи дані дослідження ефективності прищеплення, ступеня прищеплення та складу кополімерів від вмісту металу (табл. 3.5.), бачимо, що у випадку додавання до вихідної композиції металу в кількості 5 мас.%, вміст ПВП в кополімері становить лише 3 %, в той час як значення M_c зменшилось майже у два рази. Це свідчить про формування додаткової

просторової сітки внаслідок утворення фізичних вузлів, елементами якої можуть виступати металеві частинки.

Результати досліджень впливу складу композиції на структурні характеристики (ко)полімерів наведені в табл. 3.11. Як видно з отриманих даних, найбільшу густоту сітки (найменшу M_c) має поліГЕМА, що є підтвердженням передачі ланцюга на мономер, але не виключається участь слідів ДМЕГ на реакцію структурування в об'ємі композиції. Із збільшенням вмісту ПВП у вихідній композиції M_c збільшується. Зменшення густоти структурної сітки кополімеру пов'язане з впливом ПВП, макромолекули якого в сітці відіграють роль своєрідних розпушувачів – відбувається утворення макрорадикалів значних розмірів під час передачі ланцюга на полімер, що збільшує розмір міжвузлового фрагменту. В міру зростання кількості ПВП у кополімері спостерігається зменшення константи Хаггінса, що свідчить про збільшення гідрофільності кополімеру. Крім того, частина ПВП, яка не приймає участі в реакції прищеплення під час гідратації вимивається, утворюючи мікропорожнини в об'ємі полімеру. Молекулярна маса ПВП також значно впливає на величину константи Хаггінса та на структурні характеристики кополімерів (табл. 3.12.). χ зростає із збільшенням $M_{ПВП}$, оскільки відчутно підвищується частка міжмакромолекулярних взаємодій з утворенням міцних фізичних зв'язків.

Для додаткового вивчення структурних характеристик металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів, зокрема – кореляції між їх структурою та властивостями, використано динамічний механічний термічний аналіз (ДМТА) [360, 377]. ДМТА особливо актуальний для наповнених матеріалів, оскільки проявляє вплив наповнювача на зміну рухливості макромолекул в граничних поверхневих шарах. Відомо, що на межі поділу фаз з твердим тілом змінюється характер перебігу релаксаційних процесів [378], оскільки в граничних шарах наповнених полімерних систем змінюється молекулярна рухливість компонентів системи на межі поділу внаслідок адсорбційних явищ. Результати ДМТА представлені у вигляді кривих температурної залежності тангенса кута механічних втрат ($tg\delta$) та модуля накопичення (G' , Pa) (Рис. 3.17.).

Таблиця 3.10.

Залежність структурних характеристик кополімерів від вмісту металу
(ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч, T=298K)

№ з/п	Вміст Zn, мас.%	χ	Mc кг/моль	ν , моль/кг
1	0	0,78	24,30	0,041
2	5	0,82	13,03	0,077
3	10	0,85	10,27	0,097
4	15	0,90	7,54	0,133

Таблиця 3.11.

Вплив складу вихідної композиції на Mc та ν ПВП-ГЕМА кополімерів
([Zn]=10 мас.%, T=298K)

№ з/п	ГЕМА мас.ч	ПВП мас.ч	χ	Mc кг/моль	ν , моль/кг
1	100	0	1,02	6,0	0,17
2	90	10	0,98	8,84	0,113
3	80	20	0,85	10,27	0,097
4	70	30	0,82	12,00	0,083
5	60	40	0,74	34,44	0,029

Таблиця 3.12.

Вплив молекулярної маси ПВП на структурні характеристики кополімерів
(ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч., [Zn]=10мас.%, T=298K)

№ з/п	MM _{ПВП} , $\cdot 10^{-3}$	χ	Mc кг/моль	ν , моль/кг
1	12	0,83	12,24	0,082
2	28	0,85	10,27	0,097
3	43,6	0,91	7,29	0,137

Для досліджень використовувались зразки кополімерів, наповнених порошками цинку та нікелю. Дані метали вибрані з огляду їх різного впливу на кінетику полімеризації ПВП-ГЕМА композицій, від чого, очевидно, залежатиме і формування структури композиційних кополімерів [360, 377].

Температурні переходи наповнених кополімерів, порівняно із ненаповненим (рис. 3.17., крива 1) значно зсуваються у бік вищих температур, що є характерним як для зміни $\text{tg}\delta$, так і для зміни G' . Межею фізичного переходу полімерної фази є температура склування (T_g). Значенню T_g полімеру відповідає пік на кривих залежностей $\text{tg}\delta=f(T)$. Характерною особливістю досліджуваних матеріалів є наявність двох максимумів на температурній залежності тангенса кута механічних втрат від температури (рис. 3.17., криві 2, 3, 4), що свідчить про існування двох областей, зокрема – у міжфазному шарі на поверхні металевої частинки і в об'ємі утворюється кополімер, що має різну структуру (T_g' – температура склування в об'ємі, T_g'' – температура склування на межі фаз). Одержані залежності дають змогу порівняти зміну тангенса кута механічних втрат (рис. 3.17., а.) і модуля накопичення (рис. 3.17. б) кополімерів та зробити висновок про вплив природи металу на формування полімерної матриці [377]. Попередньо (розділ 3.1.) встановлено, що вища швидкість полімеризації ПВП-ГЕМА композицій спостерігається у присутності порошку Zn. Така ж закономірність є характерною і для зміни інтенсивності релаксаційних піків на залежностях $\text{tg}\delta=f(T)$. Висока активність цинку та комплексотвірна здатність ПВП є причиною утворення між ними фізичної взаємодії. Через локальне концентрування на металевій поверхні ПВП, а також віддаленість мономера від активних центрів в об'ємі утворюється кополімер з меншою густотою полімерної сітки. У випадку Ni, активність якого є нижчою від Zn, концентрація ПВП як на поверхні металу, так і в об'ємі композиту є більш рівномірною, що сприяє формуванню менш дефектної структури. Тому, закономірно, що із зменшенням M_c (рис. 3.16.) спостерігається зниження інтенсивності піків $\text{tg}\delta$ та зростання значення модуля накопичення внаслідок зростання густоти зшивання полімерної сітки. Зростання G' під час наповнення ПВП-ГЕМА кополімерів можливо

пояснити утворенням допоміжних фізичних зв'язків між матрицею та металеву поверхню.

Збільшення вмісту частинок металу у вихідній композиції веде до зміни ефективності прищеплення ПВП та його вмісту у кополімері за екстремальною залежністю (табл. 3.5.). Водночас, M_C зменшується (табл. 3.10.), тобто підвищується ступінь зшивання полімерної сітки, що можна трактувати участю частинок металу в утворенні додаткових фізичних флуктуаційних вузлів, а також перешкоджанню вимиванню хімічно незв'язаного ПВП під час гідратації одержаного композиту через адсорбцію ПВП на металевій поверхні. ДМТА для кополімерів з різним вмістом цинку показали, що інтенсивність піку $\text{tg}\delta$ зменшується із збільшенням об'ємної частки порошку цинку у невеликих кількостях (рис. 3.18., а), однак, після досягнення певного його вмісту, спостерігається зростання $\text{tg}\delta$ та зміщення максимумів в область нижчих температур, що свідчить про посилення сегментальної рухливості та зменшення T_g' і T_g'' через неоднорідність системи. За аналогічною залежністю змінюється і модуль накопичення G' (рис. 3.18., б). Збільшення концентрації МН призводить до постійного зменшення M_C і, водночас, до пониження T_g (рис. 3.18.). Причиною цього протиріччя є формування за участі частинок металу додаткових фізичних вузлів та утворення дефектної сітки. Тому, в присутності малих кількостей металу деякі фізико-механічні та теплофізичні характеристики полімерів є вищими у порівнянні з композитами за більшої концентрації металевих частинок [378].

Структурні характеристики та склад металонаповнених кополімерів в значній мірі залежать від співвідношення ПВП:ГЕМА у вихідній композиції – із збільшенням вмісту ПВП у полімер-мономерній суміші зростає його кількість і у кополімері (табл. 3.6.). Однак, у цьому випадку значно зменшується ефективність прищеплення ПВП, що є причиною утворення більш пористого, внаслідок вимивання ПВП, матеріалу із меншим ступенем зшивання (табл. 3.11). З ДМТА (рис. 3.19.) видно, що із зростанням вмісту ПВП для цинкнаповнених матеріалів, спостерігається зміщення температури переходу із склоподібного стану у високоеластичний в область вищих температур [377].

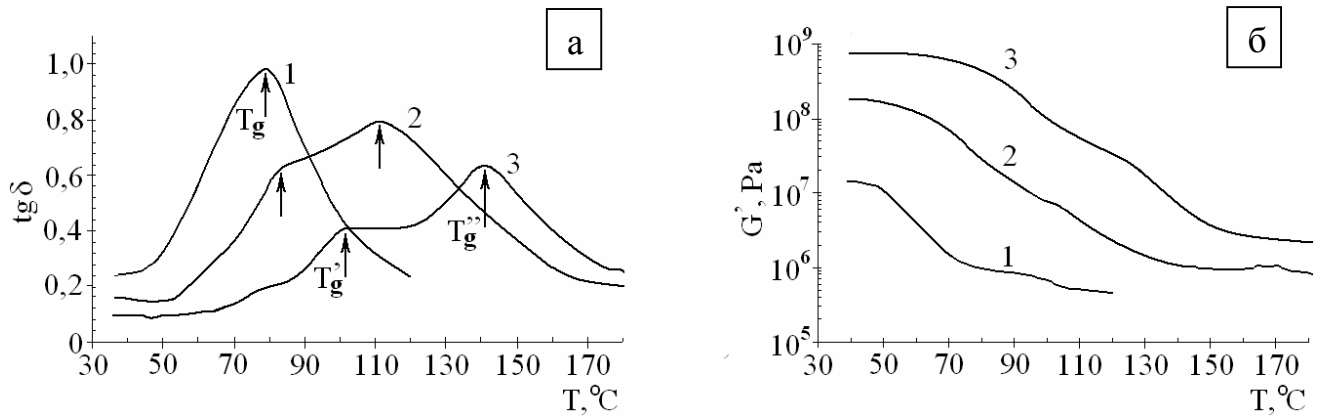


Рис. 3.17. Залежність тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ (а) і модуля накопичення G' (б) ПВП-ГЕМА кополімерів від природи металу (ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч.; $[\text{Me}]=10$ мас.%) : 1 – без металу; 2- Zn; 3 – Ni

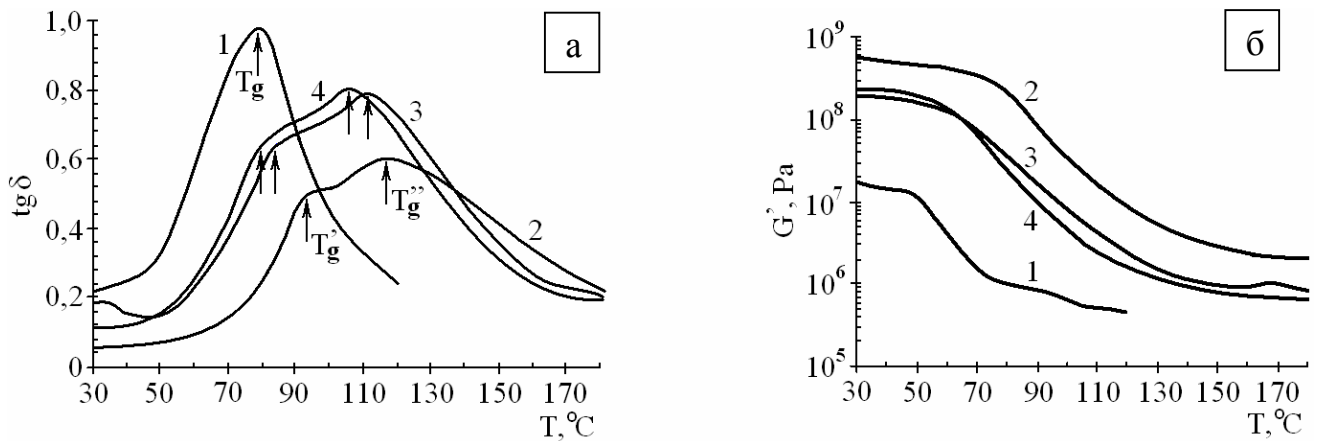


Рис. 3.18. Вплив вмісту порошку Zn на тангенс кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ (а) та модуль накопичення G' (б) ПВП-ГЕМА кополімерів. (ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч.): 1 – без наповнювача; 2 – 5 мас.%; 3 – 10 мас.%; 4 – 15 мас.%

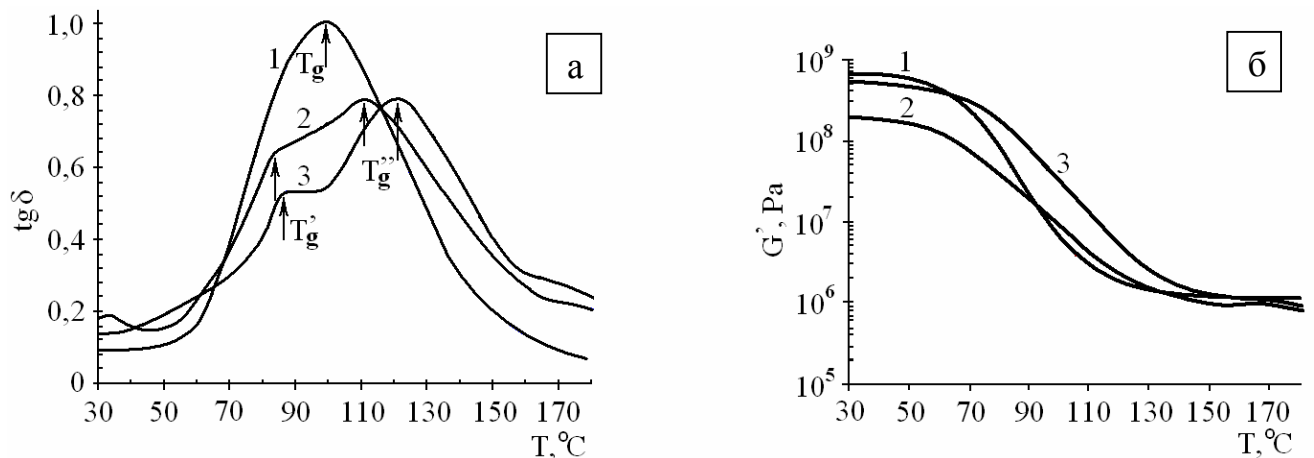


Рис. 3.19. Залежність тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ (а) та модуля накопичення G' (б) ПВП-ГЕМА кополімерів від складу вихідної композиції ($[\text{Zn}]=10$ мас.%) : $[\text{ГЕМА:ПВП}]$, мас.ч.: 1 – 90:10; 2 – 80:20; 3 – 60:40.

Згідно одержаних результатів, кополімер, який містить 10 мас.ч. ПВП, відзначається однорідністю структури, про що свідчить один пік на температурній залежності $\text{tg } \delta$ (рис. 3.19, крива 1). Отже, кополімеризація ПВП-ГЕМА композицій за малої кількості ПВП відбувається без фазового розшарування полімерної матриці. Для зразків з більшим вмістом ПВП 20-40 мас.ч. характерна наявність двох максимумів (рис. 3.19, криві 2, 3). Як бачимо з представлених результатів, підвищення вмісту ПВП за постійного вмісту наповнювача незначно впливає на зміну температури склування кополімеру, хоча при цьому зменшується здатність до деформації внаслідок нижчої сегментальної рухливості, про що свідчить зменшення піку на температурній залежності $\text{tg } \delta$ (рис. 3.19., криві 2, 3). В'язко-пружні характеристики можуть зазнавати змін не тільки внаслідок зміни надмолекулярної структури, а й від зміни міжмолекулярних відстаней і, відповідно, зміни міжмолекулярної взаємодії. Тому, зменшення ступеня зшивання (табл. 3.11.) і, одночасно, погіршення сегментальної рухливості та деяке зростання T_g '' можна пояснити утворенням на поверхні частинок наповнювача більш щільних шарів з фізичними вузлами.

На результати ДМТА ПВП-ГЕМА кополімерів крім вмісту ПВП у вихідній композиції впливає його молекулярна маса (рис. 3.20.).

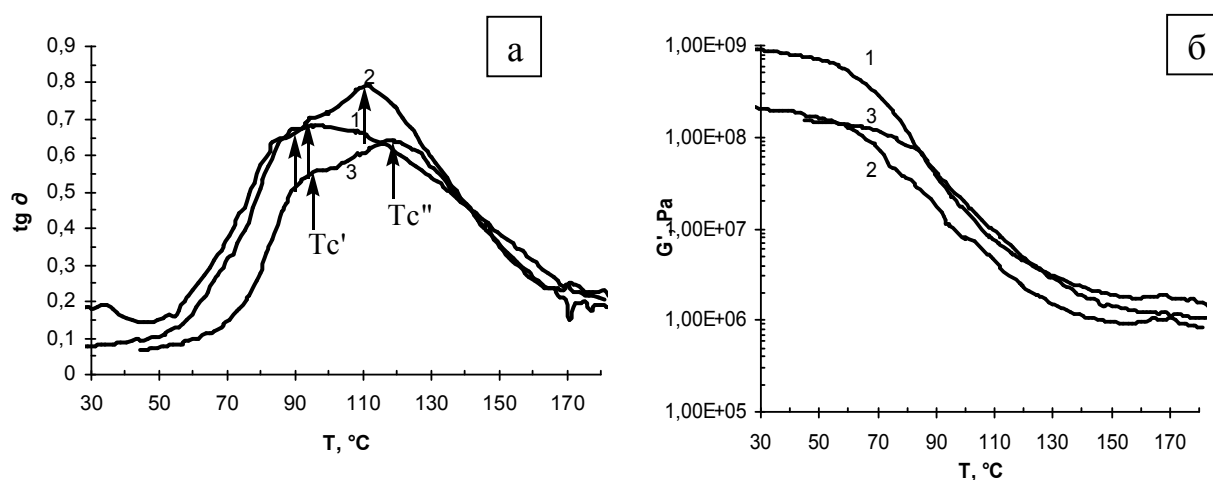


Рис. 3.20. Вплив $\text{MM}_{\text{ПВП}}$ на тангенс кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ (а) та модуль накопичення G' (б) ПВП-ГЕМА кополімерів. (ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч.

$[\text{Zn}]=10\text{мас.}\%$): 1 – $12 \cdot 10^3$; 2 – $28 \cdot 10^3$; 3 – $42,6 \cdot 10^3$.

Зростання молекулярної маси ПВП призводить до зростання температури склування (рис. 3.20.), а отже, і до утворення більш структурованого кополімеру.

Здійснені дослідження дали можливість експериментально встановити вплив природи, вмісту металу та складу реакційної композиції на формування структури металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів. Доведено, що частинки металів приймають участь в утворенні додаткових вузлів просторової сітки кополімеру. Із збільшенням кількості ПВП у вихідній композиції спостерігається зменшення ефективності його прищеплення та ступеня зшивання. За допомогою ДМТА показано, що в присутності частинок металів формується різна структура полімерної сітки у міжфазному шарі на поверхні металевої частинки і в об'ємі полімеру. Одержанні результати передбачають можливість керованого синтезу металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів з необхідною структурою і, відповідно, комплексом властивостей.

3.3.3. Дослідження макроструктури металонаповнених кополімерів

Макроструктуру одержаних матеріалів вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) [364]. Для порівняння макроструктури використовували зразки поліГЕМА (ініціатор ПБ), кополімеру ПВП-ГЕМА (ініціювальна система FeSO_4 +ПБ), Zn-наповнених ПВП-ГЕМА кополімерів, одержаних в масі та в розчині. Результати досліджень зображені на рис. 3.21. Одержані фотографії дають можливість отримати додаткову інформацію про пористість та суттєві відмінності в морфології поверхні набряклих гідрогелів залежно від присутності ПВП та металу. З представлених результатів видно, що поліГЕМА характеризується гладкою поверхнею з мікропористою структурою (рис. 3.21., а). ПВП, який вводиться до вихідної композиції, як було показано попередніми дослідженнями не весь вступає в реакцію прищепленої полімеризації. Після гідратації непрореагований ПВП вимивається, утворюючи порожнини – пори (рис. 3.21., б). Макрогетерогенна структура утворюється під час полімеризації ПВП-ГЕМА композиції в присутності дрібнодисперсних металів (рис. 3.21., в, г). В умовах гідратації вода дифундує до металевої

частинки і заповнює простір навколо неї, внаслідок чого металева частинка опиняється у вакуолі (рис. 3.22.). Утворення таких вакуоль є додатковим доказом відсутності хімічного прищеплення полімеру до поверхні металу.

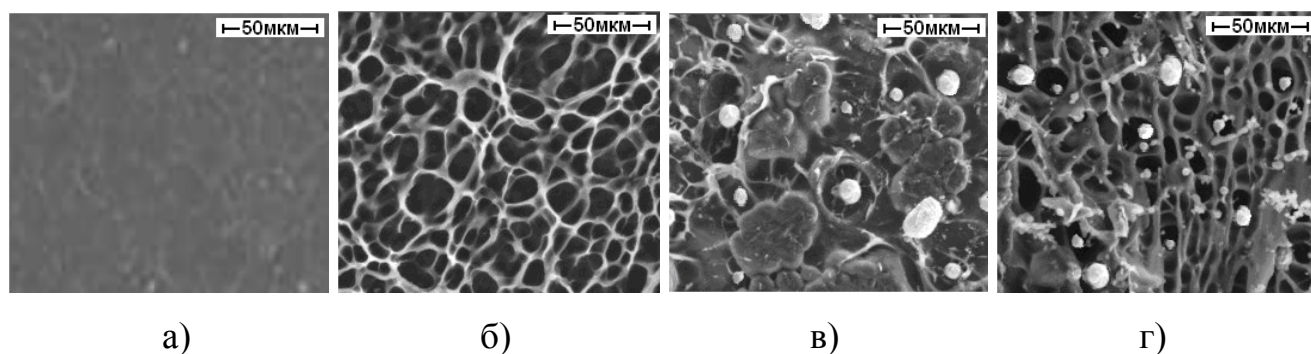


Рис. 3.21. СЕМ-фотографії поверхні гідрогельних матеріалів на основі

ПВП-ГЕМА кополімерів. [ГЕМА:ПВП:Н₂О], мас.ч.:

а – 100:0:0 ([ПБ]=0,3 мас.%); б – 80:20:0 ([FeSO₄]= 0,1 мас.%, [ПБ]=0,05 мас.%);

в – 80:20:0 ([Zn]=5 мас.%); г –80:20:50 ([Zn]=5 мас.%).

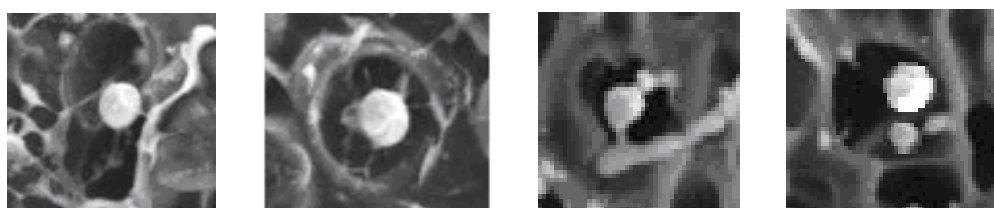


Рис. 3.22. Приклади утворення додаткових порожнин навколо металевих частинок

У випадку Zn-наповненого кополімеру, одержаного в розчині (рис. 3.21., г) присутність металу не в такій мірі впливає на формування макрогетерогенності, як це спостерігається у випадку утворення блочного кополімеру (рис. 3.21., в).

3.4. Властивості ПВП-ГЕМА кополімерів та гідрогелів на їх основі, наповнених порошками металів

В попередніх розділах були встановлені деякі закономірності впливу компонентів вихідної композиції та умов синтезу на кінетику полімеризації, склад та структуру нових композиційних металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА. Властивості таких матеріалів ще не досліджувались тому, звичайно, постає

завдання встановити вплив наповнення на властивості розроблених кополімерів і на цій основі визначити можливі галузі їх використання. З цією метою були досліджені матеріали, отримані з композицій, які містять ПВП в межах від 10 до 30 мас.ч. Нижня межа вмісту ПВП викликана тим, що за меншого його вмісту різко (до 24 год.) збільшується час життєздатності композицій (час протягом якого композиція перебуває у в'язко-текучому стані). Верхня межа пояснюється технологічними ускладненнями – із збільшенням вмісту ПВП зростає тривалість його розчинення в акрилатах, підвищується в'язкість композиції, яка містить повітряні бульбашки, що погано видаляються, важко дозується, тобто є нетехнологічною. Метал, залежно від природи, додавали в кількостях, верхня межа яких лімітувалась текучістю композицій. Оскільки розроблені матеріали можуть експлуатуватись у двох фазових станах – склоподібному (твердому) та еластичному (набряклому), то, відповідно, і дослідження властивостей здійснювали як для твердих зразків, так і для гідратованих. Звичайно, чи не головною характеристикою КМП є електропровідність та її залежність від різних чинників. Міцнісні характеристики одержаних матеріалів оцінювали на основі результатів досліджень поверхневої твердості (для твердих зразків) та числа твердості, пружності та пластичності (для набряклих зразків). Оскільки розроблені матеріали здатні проводити електричний струм, тому необхідними є дослідження електропровідних характеристик. Спостерігається також хороша сорбційна здатність та проникність матеріалу для низькомолекулярних речовин. В зв'язку з цим, в роботі здійснено дослідження вище перерахованих властивостей металонаповнених полімерних матеріалів на основі кополімерів ГЕМА та ПВП.

3.4.1. Нові електропровідні композиційні матеріали на основі металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА та їх гідрогелів

Введення в полімер електропровідних наповнювачів, наприклад металевих порошоків, є одним з методів досягнення електричної провідності полімерними композиційними матеріалами. Цікавим в контексті досліджень є встановлення залежностей електричних властивостей матеріалів на основі наповнених

металами композицій ПВП-ГЕМА та гідрогелів на їх основі від складу вихідної композиції та умов зовнішнього впливу – температури, тиску, вологості, рН середовища. Електропровідність полімерних матеріалів, які містять електропровідні наповнювачі, залежить: 1) від кількості провідних частинок в об'ємі композиції, 2) яким чином частинки наповнювача розміщені одна відносно одної, 3) полярності полімерної матриці [379, 380].

Наповнювач розподіляється в полімерній матриці з утворенням різних структур: матричної (острівкової), статистичної, орієнтованої та шаруватої [380]. Під час механічного диспергування наповнювача в полімері відбувається статистичний розподіл частинок (рис. 3.23., а), коли середня відстань між частинками значно менша, ніж у випадку кубічної решітки (матрична структура).

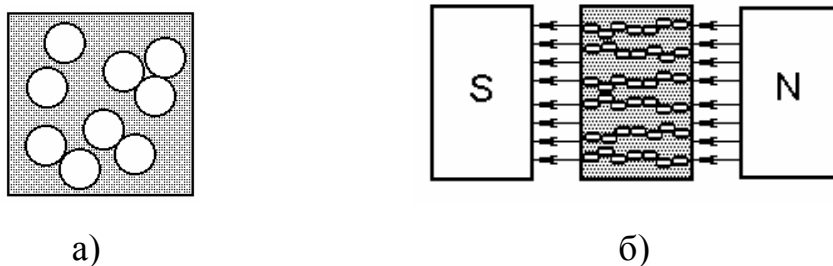


Рис. 3.23. Структурування електропровідного наповнювача:

а – статистичне; б – орієнтоване (для ферромагнетиків)

Тобто характер розподілу частинок, зокрема відстань між частинками, прямопропорційно впливає на провідність композиту. Якщо частинки розміщені в системі неорганізовано, то для утворення безперервних контактів необхідна наявність великих концентрацій частинок наповнювача. Частинки металевих порошків мають гладку округлу форму. В процесі полімеризації композиція тече і заповнює вільний об'єм навколо частинок наповнювача. Металеві частинки стають розділені одна від одної плівкою зв'язного, яка зменшує кількість їх контактів. Тому для підвищення електропровідності, тобто збільшення контактів, необхідно вводити до складу композиції більше наповнювача. Однак, такий метод не завжди є технологічним – збільшується маса зразка (у випадку МН), погіршуються його міцнісні характеристики, погіршується його текучість і

відповідно здатність до формування. Найбільш вигідним розміщенням електропровідних частинок є розміщення в лініях, які паралельні напрямку електричного струму (рис. 3.23., б). В зв'язку з цим, значний інтерес представляє штучне одержання ланцюгових структур електропровідного МН з метою збільшення провідності полімерного матеріалу.

Результати визначення питомого об'ємного електричного опору (ρ_v , Ом·м) та питомої об'ємної електричної провідності (γ_v , Ом⁻¹·м⁻¹) для композицій, залежно від природи наповнювача, подані на рис. 3.24. Встановлено, що електропровідність ненаповнених кополімерів, одержаних блочним методом, є властивою для діелектриків. Введення електропровідного наповнювача у кількості більше 10 мас.% обумовлює появу електропровідності цих кополімерів. Електропровідність суттєво залежить від природи металу [381]. Найменшим питомим опором, а отже, найвищою провідністю, характеризуються матеріали, які містять дрібнодисперсні залізо, мідь, свинець та стоп Fe-Co, найменшою провідністю – композити з кобальтом та цинком [373].

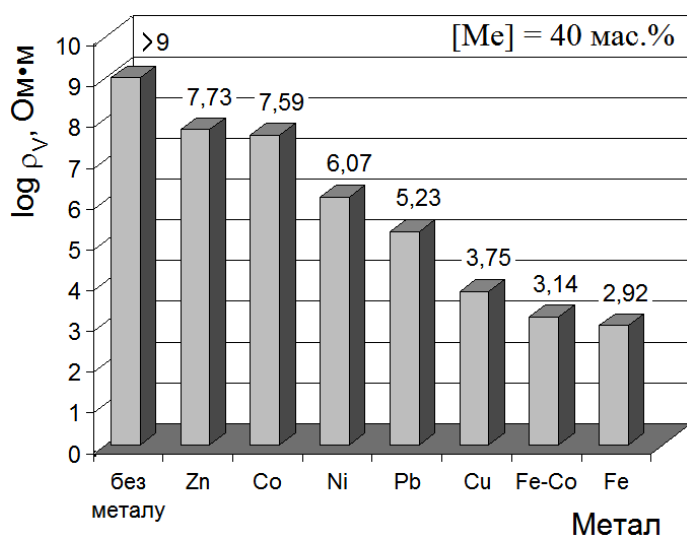


Рис. 3.24. Вплив природи наповнювача на електропровідні характеристики сухих кополімерів (ГЕМА:ПВП = 70:30 мас.ч., $[\text{FeSO}_4]=0,05\%$)

Відомо [379], що питомий опір полімерних композитів залежить від опору сухих наповнювачів, який, в свою чергу, визначається сукупністю контактних опорів між частинками. В табл. 3.13. представлені співвідношення питомих опорів деяких металів (ρ_m) та їх порошоків (ρ_p) [379]. З даних таблиці слідує, що провідність порошоків металів зростає в ряду Ni <Co <Fe .

Співвідношення між питомими опорами порошків та твердих металів

№ з/п	Метал	Середній розмір частинок, мкм	$\rho_{\text{п}}/\rho_{\text{м}}$
1	Fe	25	185
2	Co	25	170
3	Ni	30	150

Питомий опір твердих металів значно менший за опір їх порошків внаслідок різного питомого об'єму та утворення на поверхні металів різних типів плівок: оксидної, адгезійної, пасивуючої [379, 380]. Утворення оксидної плівки на частинках нікелю за кімнатної температури відбувається дуже повільно, що не характерно для заліза. Однак, здійснені в роботі дослідження свідчать, що провідність кополімерів в присутності порошків металів зростає в такій послідовності: $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Fe}$. На величину питомого опору впливає не лише стійкість металевих наповнювачів до окиснення, але й їх здатність взаємодіяти з полімерними ланцюгами. Із збільшенням кількості МН, питомий опір композитів інтенсивно зменшується до вмісту 50 мас.% наповнювача, після чого спостерігається незначна зміна ρ_v (рис. 3.25.).

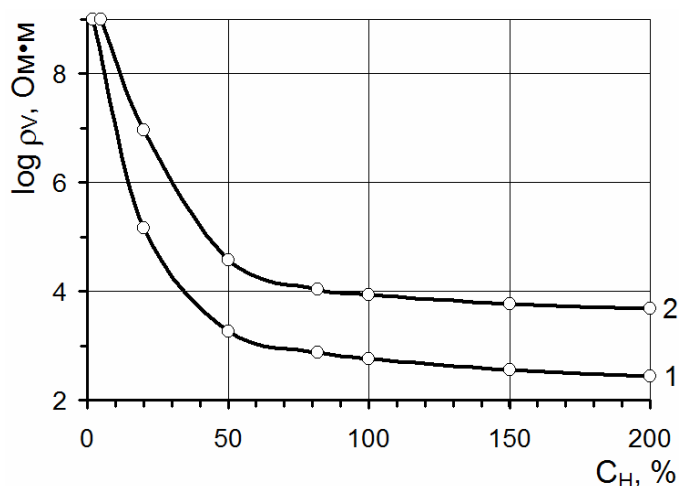


Рис. 3.25. Логарифмічна залежність питомого опору ρ_v кополімерів від вмісту наповнювача C_H (ГЕМА:ПВП = 70:30 мас.ч., $[\text{FeSO}_4]=0,05\%$):
Наповнювач: 1 – Cu; 2 – Pb.

Важливо зазначити, що зростання вмісту різних за природою наповнювачів має різний за величиною вплив на їх питомий опір, а, отже, на провідність [381, 382]. Для кожного наповнювача існує граничний його вміст у композиції, за якого композиція ще зберігає текучість. Подальше збільшення кількості наповнювача

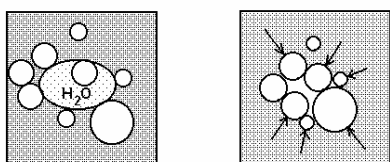
робить композицію нетехнологічною [383]. Використавши можливість одержання ПВП-ГЕМА кополімерів в розчині та здатність перебування отриманих матеріалів в твердому та набряклому станах, можливо підвищити за допомогою розчинника вміст наповнювача із збереженням текучості вихідної композиції [381, 382]. Так, полімеризацією блочним методом композиції з вмістом наповнювача C_1 , одержимо після затвердження зразок з електропровідністю γ_1 . Якщо здійснити полімеризацію у присутності розчинника (вода) з тією ж концентрацією наповнювача C_1 і одержаний зразок висушити до постійної маси, отримаємо електропровідність γ_2 . Причому, можна передбачити, що $\gamma_1 < \gamma_2$. Для досліджень використали композицію ПВП:ГЕМА=70:30 мас.ч., наповнювач – кобальт. Результати досліджень з використанням полімеризації у присутності розчинника [382] зведені в табл. 3.14.

Таблиця 3.14.

Вплив вмісту кобальту та розчинника на електропровідність ПВП-ГЕМА гідрогелів (ГЕМА:ПВП = 70:30, мас.ч., $[FeSO_4] = 0,01$ мас.%)

№ з/п	Вміст C_0 , мас.%	Вміст розчинника (H_2O), мас.ч.	ρ_v , Ом·м		γ_v , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	
			в набряклому стані	в сухому стані	в набряклому стані	в сухому стані
1	50	-	-	39×10^6	-	25×10^{-9}
2	50	50	58×10^5	19×10^5	18×10^{-8}	53×10^{-8}
3	50	100	71×10^4	42×10^3	14×10^{-7}	24×10^{-6}
4	300	150	24×10^2	170	42×10^{-5}	6×10^{-3}

Питомий опір матеріалу, одержаного полімеризацією композиції складу ГЕМА:ПВП: H_2O =70:30:50 мас.ч., з наступним висушуванням (табл. 3.14 поз. 2), в 20 разів менший за опір такого ж матеріалу, одержаного без розчинника (поз. 1) [383]. Зростання електропровідності після висушування зразка відбувається через внутрішні напруження, які виникають внаслідок процесів усадки, і які призводять до формування додаткових контактів між частинками (рис. 3.26.).



а)

б)

Рис. 3.26. Схема утворення додаткових контактів між частинками наповнювача

а – набряклий зразок; б – висушений зразок.

Одержання наповнених кополімерів в розчині також забезпечує можливість введення більшої кількості МН до складу композиту із збереженням технологічності вихідної композиції [383].

Оскільки ПВП-вмісні матеріали відзначаються здатністю до водопоглинання, то для повної характеристики та встановлення додаткових можливостей використання металонаповнених струмопровідних ПВП-ГЕМА кополімерів цікавим є дослідження зміни їх електричних властивостей у вологому середовищі [373]. Для досліджень були використані зразки полімерів, наповнені цинком (рис. 3.27., а) та міддю (рис. 3.27., б). Вимірювали електропровідність сухого зразка, який потім занурювали у дистильовану воду. Через визначені проміжки часу визначали їх водовміст та електропровідність. З метою виявлення впливу середовища на зміну електропровідності, дослідження здійснювали за рН=7 та рН=2 (криві 1, 2 відповідно). Як показують результати, зміна електричних властивостей за різних рН має однаковий характер під час набрякання – в кожному випадку відбувається зменшення питомого об'ємного електричного опору. Однак, інтенсивне зменшення опору проявляється на перших стадіях в умовах поглинання вологи в малих кількостях – до 10 %. Очевидно, це пов'язано із йонізацією піролідонових циклів, які сприяють проходженню в об'ємі струму. В кислому середовищі електропровідність є дещо вищою, що є наслідком сорбції матеріалами додаткового електроліту.

Для рівноважнонабряклих гідрогелів, наповнених цинком, встановлена залежність зміни питомого об'ємного електричного опору від вмісту металу (рис. 3.28). Як і у випадку сухих матеріалів (рис. 3.25.), опір, закономірно зменшується із збільшенням кількості наповнювача. Залежність має асимптотичний характер, що обґрунтовує недоцільність збільшення порошку цинку понад 200 мас. %.

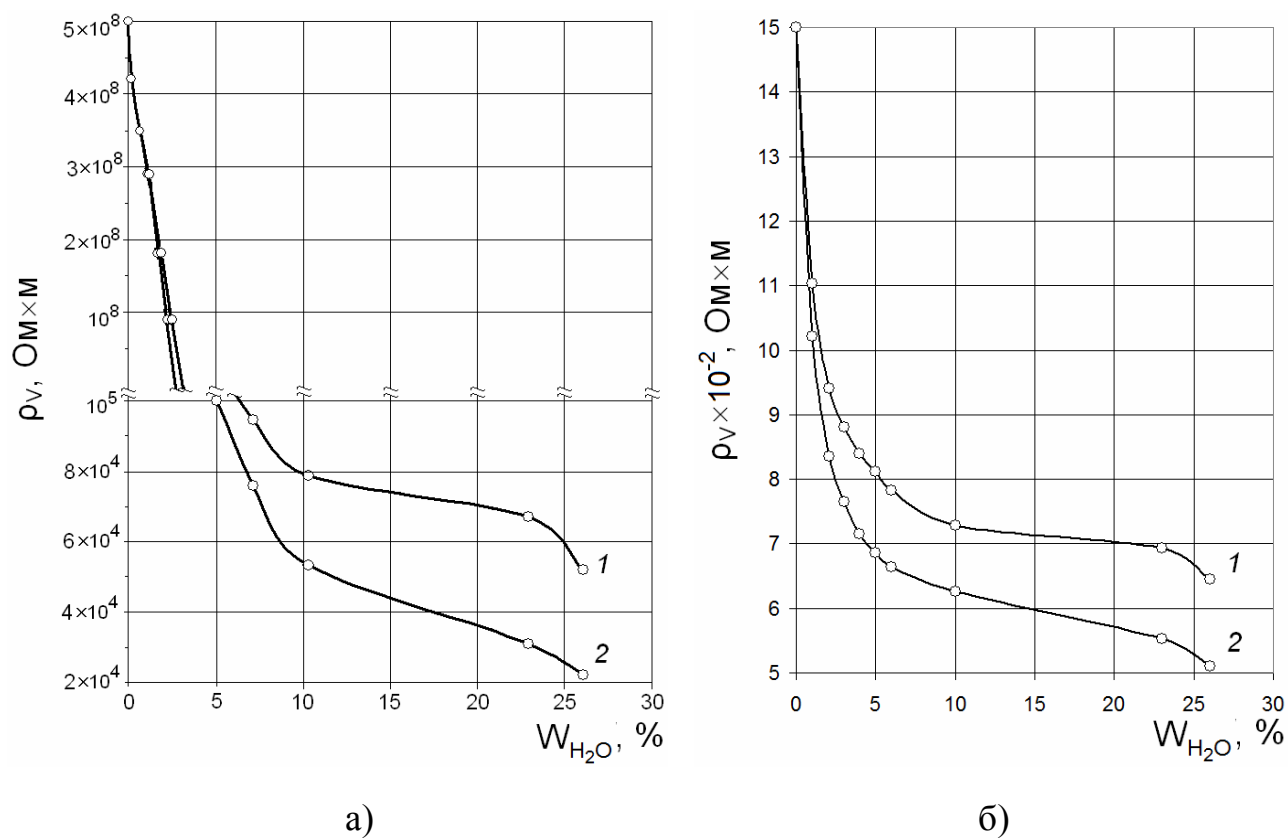


Рис. 3.27. Залежність питомого опору наповнених кополімерів від вмісту вологи (ГЕМА:ПВП = 8:2 мас.ч.) а – наповнювач – Zn (10 мас. %); б – наповнювач – Cu (50 мас. %): 1 – pH=7; 2 – pH=2.

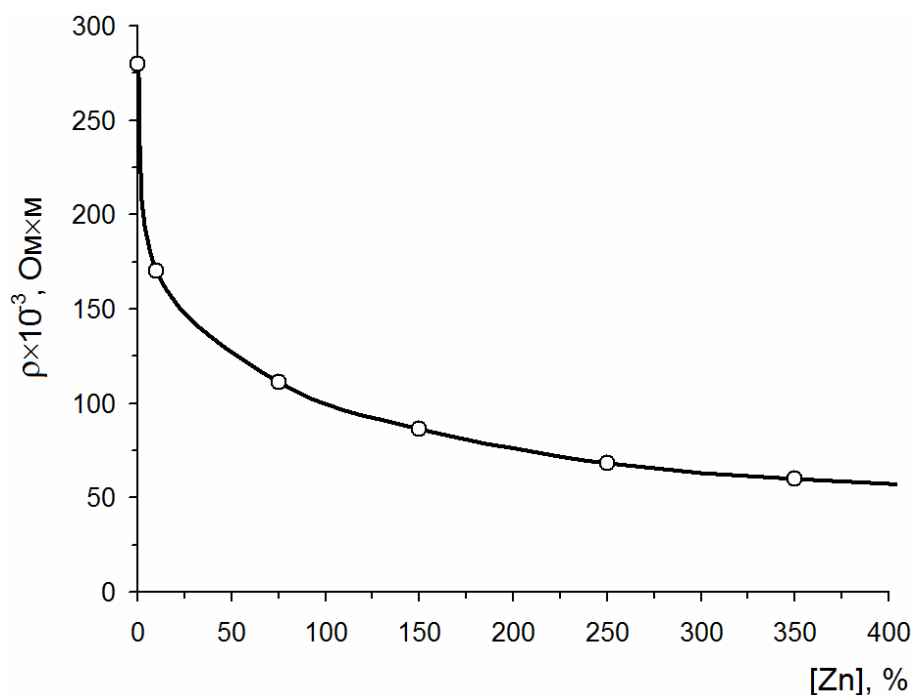


Рис. 3.28. Зміна ρ_V набряклого Zn-наповненого кополімеру залежно від вмісту металу (ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.)

Одночасно встановлено, що під час набрякання у ненаповненого кополімеру з'являються електропровідні властивості – кополімер ПВП-ГЕМА, який у сухому стані є діелектриком, у рівноважно-набряклому стані характеризується питомим опором $\rho_v = 285 \times 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ (рис. 3.28). Очевидно, електропровідність гідрогелів є наслідком переходу ланок ПВП в йонну форму.

Оскільки на електропровідні характеристики металонаповнених кополімерів впливають зміна вологості та рН середовища, необхідно дослідити характер впливу цих чинників з метою встановлення рекомендацій щодо практичного їх використання. На рис. 3.29. представлені криві зміни питомого опору наповнених гідрогелів у кислому середовищі з різним вмістом цинку та міді.

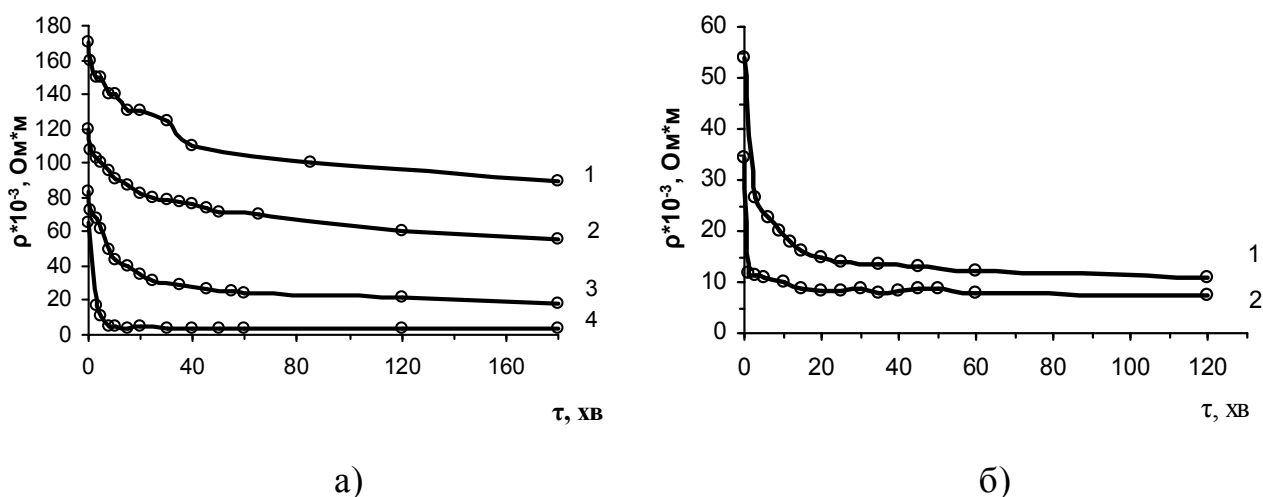


Рис. 3.29. Зміна в часі ρ_v наповнених гідрогелів у кислому середовищі

від вмісту наповнювача (ГЕМА:ПВП = 8:2 мас.ч.; рН=2)

а – наповнювач – Zn: 1 – 10%; 2 – 80%; 3 – 250% ; 4 – 350%

б – наповнювач – Cu: 1 – 50%; 2 – 200%

Як для міді, так і для цинку характер зміни питомого об'ємного опору є однаковим – різке зменшення в перші ж хвилини витримування зразків у кислому середовищі. Зменшення ρ_v є наслідком утворення солей, які дисоціюють на йони і викликають зростання електропровідності. Порівнюючи результати досліджень наповнених гідрогелів у кислому та лужному середовищах, можна відзначити менший вплив лужного середовища на зміну питомого опору набряклих

матеріалів (рис. 3.30.). Для зразків, наповнених цинком, характерна більша стабільність опору під час витримування у лужному середовищі, порівняно з кислим. Характер кривих не змінюється із збільшенням вмісту МН (рис. 3.30, а, криві 1¹, 2¹). Встановлено, що синтезовані кополімери чутливі до зміни рН в діапазоні рН=2-7 (рис. 3.31), причому зміна ρ_v від рН відчутно залежить від природи і вмісту наповнювача [373].

На прикладі етанолу та розчину аміаку досліджували характер зміни питомого об'ємного електричного опору металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів залежно від часу перебування у згаданих середовищах [373]. Для цинкнаповненого кополімеру під час сорбції низькомолекулярних речовин (етанол, розчини NH_4OH) спостерігається відчутна зміна електропровідності [384]. Як показують результати досліджень (рис. 3.32. крива 7), витримування зразків Zn-наповнених гідрогелів в етиловому спирті, веде до зростання ρ_v . Поглинання гідрогелями етанолу супроводжується збільшенням об'єму зразків і, відповідно, зростання відстані між частинками наповнювача, що і є причиною зниження електропровідності. Внаслідок сорбції гідроксиду амонію металонаповненими гідрогелями, відбуваються хімічні процеси з металами в об'ємі зразків і утворення комплексних сполук, йони яких сприяють зростанню електропровідності (рис. 3.32., криві 2-4), причому чутливими до NH_4OH металонаповнені гідрогелі є за концентрацій $\geq 0,0003$ моль/л.

Слід також відмітити, що досліджувані матеріали в набряклому стані володіють високими пружними характеристиками. У зв'язку з цим досліджено закономірність впливу прикладеного навантаження – стиску ($P_{ст}$, кПа) на зміну питомого опору металонаповнених гідрогелів (рис. 3.33.). Встановлено, що із зростанням навантаження ρ_v зменшується за експоненційною залежністю, причому природа МН не впливає на характер кривої $\rho_v=f(P_{cm})$ [384].

Представляє інтерес дослідження температурної залежності електропровідності ($\rho_v=f(t)$ або $\gamma_v=f(t)$) розроблених матеріалів [383]. З цією метою досліджено зразок кополімеру, наповненого порошком Со (рис. 3.34, а).

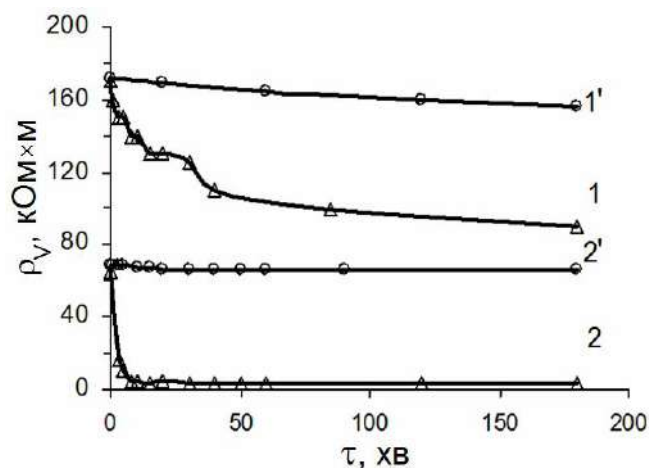


Рис. 3.30. Зміна в часі ρ_v наповнених гідрогелів залежно від рН середовища (ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.):
1, 2 – рН=2; 1¹, 2¹ – рН=9,5;
[Zn]: 1, 1¹–10 мас.%; 2, 2¹–350 мас.%

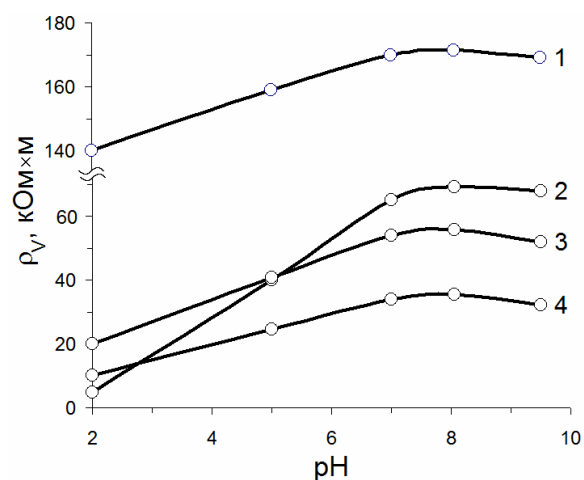


Рис. 3.31. Залежність зміни ρ_v КМГ від рН середовища (ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.). Наповнювач:
1–Zn (10мас.%; 2–Zn (350 мас.%;
3–Cu (50 мас.%; 4–Cu (200 мас.%)

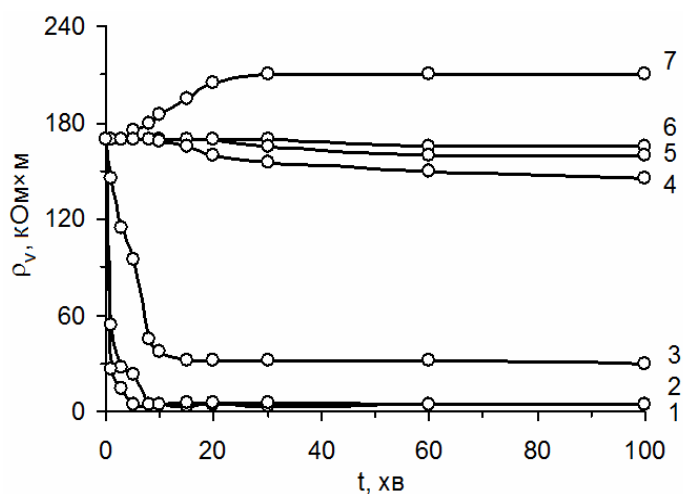


Рис. 3.32. Зміна в часі ρ_v композиційних гідрогелів в різних середовищах (ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч.; [Zn]=10 мас.%)
[NH₄OH], моль/л: 1 – 7×10^{-2} ; 2 – 3×10^{-2} ; 3 – 15×10^{-3} ; 4 – 3×10^{-4} ; 5 – 4×10^{-5} ; 6 – 1×10^{-5} ;
7–[C₂H₅OH]=0,02 моль/л.

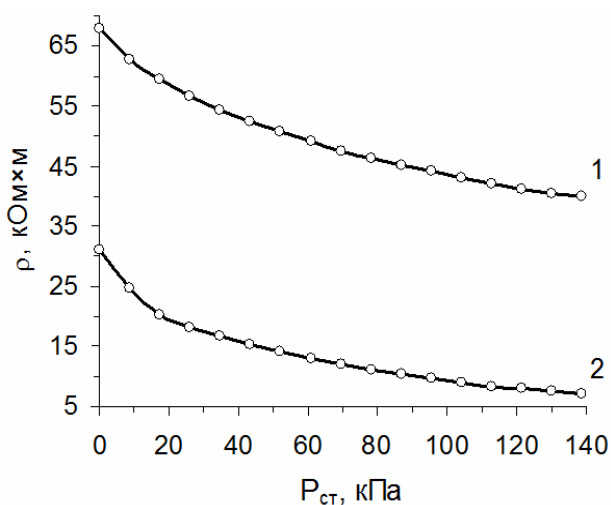


Рис. 3.33. Вплив напруження стискування на зміну об'ємного опору наповнених гідрогелів (ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.):
1 – [Zn]=350 мас.%,
2 – [Cu]=200 мас.%

Отримані дані показують, що питомий опір сухого металонаповненого кополімеру під час нагрівання від $t=20^{\circ}\text{C}$ до $t=175^{\circ}\text{C}$ зменшується в 4,5 разів і після охолодження зразка є меншим, порівняно з початковим значенням.

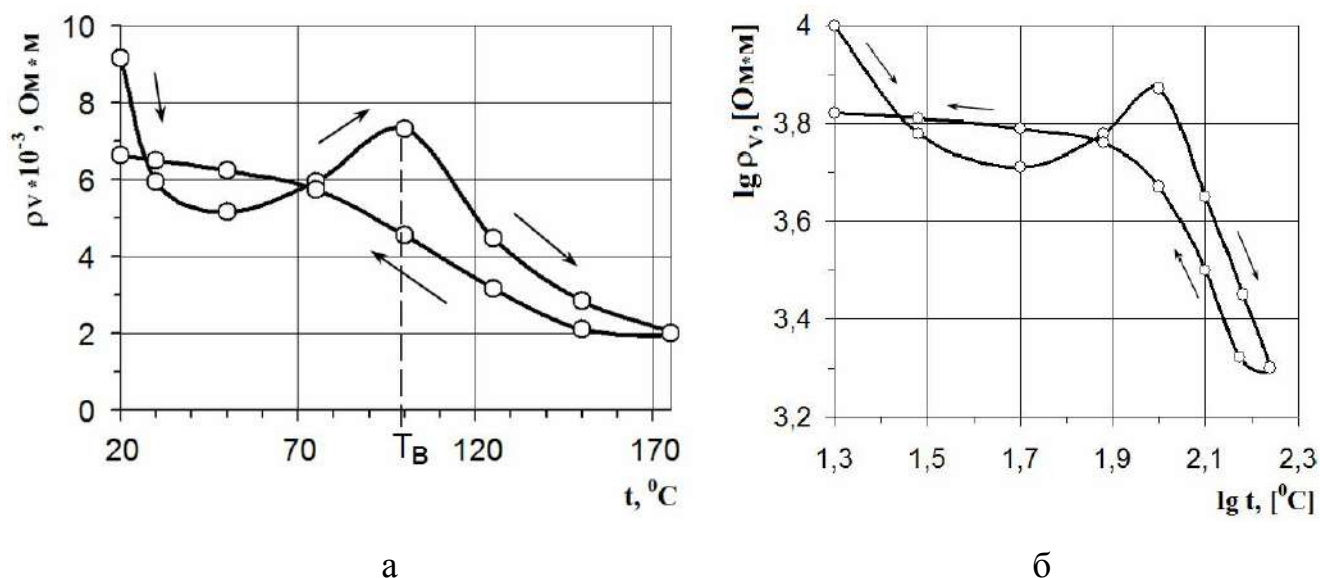


Рис. 3.34. Вплив температури на питомий об'ємний електричний опір металонаповнених кополімерів (ГЕМА:ПВП = 70:30 мас.ч., $[\text{FeSO}_4]=0,05$ мас.%, $[\text{Co}]=200$ мас.%): а – температурна залежність; б – логарифмічна залежність

Крива залежності $\rho_V=f(t)$ проходить через локальний мінімум за температури $t=50^{\circ}\text{C}$ та локальний максимум за температури $t=100^{\circ}\text{C}$ з подальшим зменшенням.

Зменшення питомого опору на початковому етапі, очевидно, пов'язане із зростанням внутрішніх напружень, які створюють додаткові контакти між частинками наповнювача. Подальше зростання ρ_V свідчить про інший можливий процес, обумовлений тепловим розширенням полімеру, яке є значно більшим за температурне розширення МН. Цей ефект гаситься в подальшому через появу сегментальної рухливості, що сприяє віддаленню частинок МН внаслідок збільшення в об'ємі полімерної фази та зростання товщини ізолювального шару між частинками. Зростання ρ_V продовжується до температури розм'якшення матеріалу ($T_B \sim 100^{\circ}\text{C}$). Подальше різке зменшення питомого опору пов'язане з ростом внутрішніх напружень внаслідок тривалого прогрівання композиту і, можливо, внаслідок тунельного ефекту [385]. Як показує теорія електричних контактів, перебіг електричного струму можливий не тільки за умови

безпосереднього контакту двох провідників, але й тоді, коли між ними є повітряний прошарок або плівка діелектрика. Більшість авторів останнім часом вважають тунельний ефект найбільш ймовірним механізмом перенесення заряду в металонаповнених електропровідних композитах [385]. Тунельний опір є експоненційною функцією товщини зазору. Отримані дані (рис. 3.34, б.) показують, що за температури вище T_B , величина $\lg \rho_V$ є лінійною функцією термічного розширення полімеру. Отже, між ρ_V та термічним розширенням полімеру існує експоненційна залежність. Якщо прийняти, що зміна відстані між частинками S_0 прямопропорційна лінійному розширенню полімеру, то з цього припущення слідує, що ρ_V є експоненційною функцією відстані між частинками. Дана особливість характерна для тунельного механізму перебігу електронів через потенціальний бар'єр. Таким чином можна припустити, що в розглянутій системі за температурам $T > T_B$ присутній тунельний механізм електропровідності. Порушення лінійної залежності в умовах $T < T_B$, пов'язане, ймовірно, із провідністю завдяки існуванню безпосередніх контактів між частинками, а також внаслідок зростання внутрішніх напружень в системі.

Для суттєвого збільшення електропровідності полімерних композицій з дисперсним МН необхідне зближення частинок наповнювача до безпосереднього контакту або до відстані порядку декількох ангстрем. І в першому, і в другому випадках шлях для проходження електричного струму буде мати вигляд неперервного ланцюга контактів з достатньо зближених частинок наповнювача [386]. Тому, для підвищення електропровідності, тобто збільшення контактів, необхідна присутність у складі композиції великих об'ємів МН. Однак, такий метод не завжди є технологічним – збільшується маса зразка, погіршуються його міцнісні характеристики та текучість і, відповідно, здатність до формування. В зв'язку з цим, інтерес представляє штучне одержання ланцюгових структур МН з метою підвищення електропровідності композиційного матеріалу [386]. В роботі пропонується структурувати феромагнітний наповнювач за допомогою орієнтації його частинок в полімері під дією магнітного поля (рис. 3.23., б) [387]. В магнітному полі металеві частинки приймають індукційний магнітний момент,

між сусідніми намагніченими частинками виникає взаємодія, завдяки якій вони укладаються в ланцюги або утворюють замкнуті цикли [388]. Як феромагнетики для одержання металонаповнених полімерів були використані порошки таких металів як Fe, Ni, Co та стопів – Fe-Co, SmCo₅ з середнім розміром частинок в межах 50 мкм. Полімеризацію здійснювали за температури 298К, на повітрі, помістивши полімеризаційну форму між полюсами електромагніта. Досліджувались кубічні зразки з розміром ребра 5мм. Опір зразків вимірювали в двох напрямках – паралельно та перпендикулярно до ліній магнітного поля. Методика досліджень електропровідності, яка використовувалась в роботі, не давала можливості здійснювати вимірювання опору (R, Ом) матеріалу, який переважав 10⁹ Ом. З певною часткою невизначеності вихідне значення R для ненаповненої композиції було прийнятим 10¹⁰ Ом. Дослідженнями встановлено [386], що електропровідність композитів з феромагнетиками різної природи зростає у кожному випадку, у порівнянні з ненаповненим кополімером (табл. 3.15.).

Таблиця 3.15.

Вплив природи феромагнетика на питомий електричний опір (ρ_v) і електропровідність (γ_v) кополімерів, отриманих в магнітному полі*
(H=23кА/м, [FeSO₄]= 0,05%мас; ГЕМА:ПВП = 7:3мас.ч., [Me]=40мас.%)

№ з/п	Наповнювач	ρ_v , Ом·м		$\gamma_v \times 10^3$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	
		//**	⊥	//	⊥
1	-	> 10 ¹⁰	> 10 ¹⁰	> 10 ⁻¹⁰	> 10 ⁻¹⁰
2	Fe	77/840*	> 10 ⁶	13/1,2	<10 ⁻⁶
3	Fe-Co	83/1370	> 10 ⁶	12/0,7	<10 ⁻⁶
4	Ni	88×10 ³	> 10 ⁶	11×10 ⁻³	<10 ⁻⁶
5	SmCo ₅	78×10 ⁴	> 10 ⁶	1×10 ⁻³	<10 ⁻⁶
6	Co	28×10 ⁵ /39×10 ⁶	> 10 ⁶	4×10 ⁻⁴ /25×10 ⁻⁶	<10 ⁻⁶

* в знаменнику – електричні характеристики композитів, одержаних без магнітного поля; **//, ⊥ – електричні характеристики композитів в напрямку, відповідно, паралельному та перпендикулярному до ліній магнітного поля.

Дані таблиці 3.15. також показують сильну залежність електричних властивостей від типу металу. Найменшим питомим опором володіють кополімери, які містять порошки Fe та Fe-Co: $\rho_v=77$ та $83 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ відповідно. Найменшу провідність мають композиції, які як наповнювач містять порошок кобальту. Для зразків, одержаних в магнітному полі присутня, і це закономірно, різна електропровідність у взаємно перпендикулярних напрямках. Так, вона є більшою в напрямку дії ліній магнітного поля, тобто в напрямку вибудовування ланцюгів частинок феромагнетика, і мінімальною, або відсутньою (залежно від природи та концентрації металу) в перпендикулярному. Питома електропровідність металонаповнених кополімерів, одержаних без магнітного поля (із статистичним розподілом частинок металу) на порядок є меншою (табл. 3.15. поз. 2, 3, 6) за електропровідність матеріалів з орієнтованими металевими частинками у магнітному полі.

На рис. 3.35. представлені результати досліджень, які характеризують вплив вмісту феромагнетика на величину питомого опору композиційних кополімерів, виміряну в напрямку індукції поля.

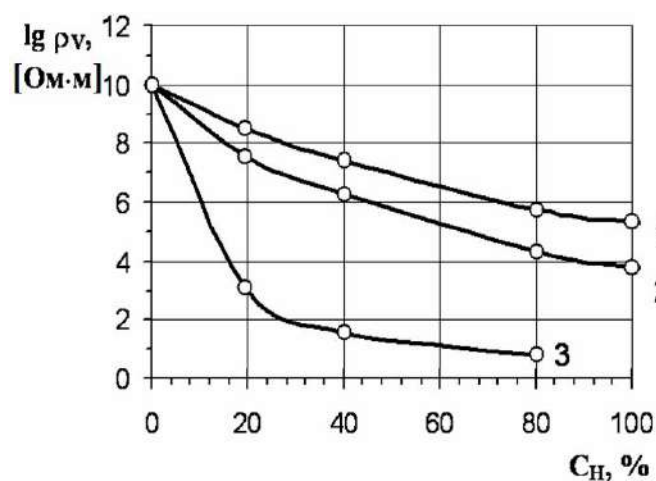


Рис. 3.35. Залежність ρ_v композитів від вмісту наповнювача (ГЕМА:ПВП = 7:3 мас.ч., $H = 23 \text{ кА/м}$)
Наповнювач: 1 – Co (без магнітного поля); 2 – Co; 3 – Fe.

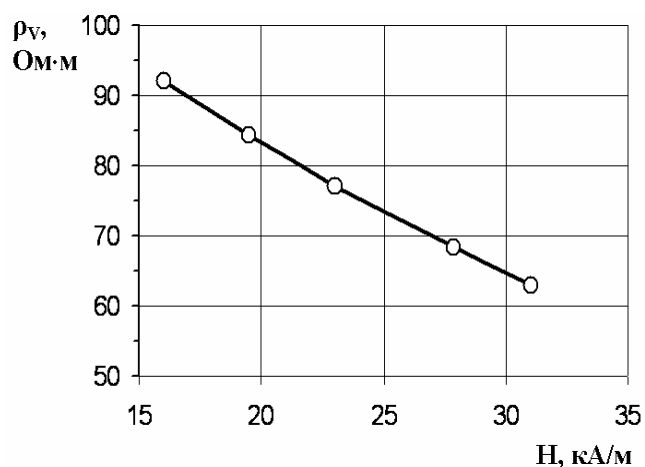


Рис. 3.36. Залежність питомого опору Fe-наповнених композитів від напруженості магнітного поля. (ГЕМА:ПВП= 7:3мас.ч., $[\text{Fe}]= 40 \text{ мас.}\%$)

Значення питомого опору в перпендикулярному напрямку до ліній магнітного поля не попадає у вимірювальний інтервал – дуже високий. Для порівняння представлена крива зміни питомого опору від вмісту S_0 композицій, затверджених у аналогічному температурно-часовому режимі без магнітного поля (рис. 3.35. крива 1). Частинки феромагнетика під дією магнітного поля вибудовуються в ланцюги, між ними виникає взаємодія, внаслідок якої створюються кращі умови для проходження електричного струму [386]. Характер цієї взаємодії впливає на кількість контактів, інтенсивність контактів та товщину плівки полімеру між частинками наповнювача. Тому, можна передбачити, що характер електропровідності буде залежати не тільки від природи металу (магнітних та електропровідних властивостей), але й від напруженості магнітного поля. З підвищенням напруженості магнітного поля посилюється орієнтація феромагнітних частинок МН, а також їх взаємодія, внаслідок чого відбувається зменшення величини питомого електричного опору композитів в напрямку дії магнітного поля (рис. 3.36.).

Якщо в інших структурах провідність визначається, головним чином, кількістю частинок, які приймають участь у створенні контактів, то в орієнтованій структурі в усіх випадках основним чинником, який впливає на провідність, є контактний опір між сусідніми частинками і кількість контактів в ланцюзі. Із збільшенням розмірів частинок кількість контактів зменшується, водночас, зменшується вплив на провідність діелектричної полімерної матриці та зростає під дією магнітного поля сила контакту між частинками. Орієнтована в магнітному полі структура наповнювача є єдиною, коли електропровідність зростає із збільшенням розміру частинок [388], що підтверджено експериментальними даними і для металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів (табл. 3.16.). Результати, зведені в таблиці, свідчать, що використання крупнодисперсного (середня величина частинок $\delta=0,15$ мм) порошку заліза дає можливість одержати матеріал з найбільшою електропровідністю. Причому, під час введення 300 мас.% такого наповнювача до вихідної композиції, питомий опір композиційного матеріалу в напрямку магнітної індукції становить 9 Ом·м [386].

Таблиця 3.16.

Залежність ρ_V та γ_V металонаповнених кополімерів від діаметру частинок заліза
(ГЕМА:ПВП=70:30, $[\text{FeSO}_4]=0,05\%$; $H=23$ кА/м, $[\text{Fe}]=40$ мас.%)

№ з/п	Діаметр частинки, мкм	ρ_V , Ом·м		$\gamma_V \times 10^3$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	
		//*	⊥*	//	⊥
1	10	77	$> 10^6$	13	$< 10^{-6}$
2	50	49	$> 10^6$	20	$< 10^{-6}$
3	150	11	$> 10^6$	91	$< 10^{-6}$

*//, ⊥ – електричні характеристики композитів в напрямку, відповідно, паралельному та перпендикулярному до ліній магнітного поля

Таким чином, доведено можливість одержання металонаповнених електропровідних матеріалів на основі кополімерів ПВП-ГЕМА в магнітному полі з порівняно невеликими кількостями феромагнетика завдяки орієнтації його частинок та створення однонаправленої електропровідності. Встановлено, що одержані матеріали володіють анізотропією електропровідності, якою можна керувати в заданому напрямку змінюючи природу, кількість металу та напруженість магнітного поля. Досліджено, що електричні властивості гідрогелів в значній мірі визначаються їх гідрофільністю та композиційним складом. Залежність електропровідності від природи та вмісту розчинника, рН та прикладеного навантаження відкриває перспективи практичного використання одержаних матеріалів у давачах вимірювальних приладів, наприклад для визначення вологи, рН середовища та мікрокількостей аміаку у водному розчині.

3.4.2. Сорбційні характеристики металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів

Оскільки одним з можливих напрямків використання металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА є виготовлення на їх основі елементів давачів вимірювальних приладів, наприклад визначення вологи та мікрокількостей низькомолекулярних речовин, однією з важливих технологічних характеристик таких виробів є здатність сорбувати воду та інші рідини. Процеси взаємодії

полімерів з низькомолекулярними рідинами мають велике значення під час синтезу полімерів, їх переробки та експлуатації в різних рідких середовищах. Особливо, дослідження такої взаємодії важливе для гідрогелевих матеріалів – матеріалів, утворених внаслідок набрякання одержаних кополімерів під час сорбції розчинника до рівноважного стану [389]. В роботі об'єктом досліджень є металонаповнені кополімери, одержані на основі кополімерів ПВП з ГЕМА. Такі кополімери мають просторово зшиту структуру, утворену блоками ГЕМА, прищепленого на ПВП, і містять гідрофільні групи: гідроксильну метакрилата і пептидну ПВП. Одним із завдань досліджень було встановити вплив присутності металевої поверхні на сорбційну здатність ПВП-кополімерів. Дослідження кінетики набрякання є також одним із методів вивчення взаємодії частинок металу з полімером, оскільки введення наповнювача в полімер веде до зміни ступеня міжмолекулярної взаємодії, що в свою чергу впливає на здатність полімеру до набрякання [389]. За результатами досліджень набрякання ненаповнених та наповнених зразків в розчиннику, в якому полімер тільки обмежено набрякає, можна охарактеризувати структуру полімеру та його експлуатаційні властивості [390]. Процес набрякання характеризували за допомогою кривих кінетики набрякання, визначеними за методикою 2.2.21. На рис. 3.37. представлені криві набрякання гідрогелевих цинквмісних матеріалів, одержаних на основі кополімерів ПВП з ГЕМА, залежно від складу вихідної композиції та молекулярної маси ПВП. На форму кінетичних кривих набрякання головним чином впливає структура полімеру [390]. Одержані криві вказують на те, що рівноважний ступінь набрякання в дистильованій воді досягається для усіх зразків протягом однакового часу [389]. Швидкість і ступінь набрякання ПВП-ГЕМА кополімерів, закономірно зростають із збільшенням кількості гідрофільних груп в структурі кополімеру [386], тобто від вмісту ПВП (рис. 3.37., а), підвищення ступеня прищеплення макромолекул ПВП (табл. 3.6.) та від молекулярної маси фрагмента ланцюга між вузлами зшивання (табл. 3.11.) – із зменшенням M_c ступінь набрякання зменшується, що пояснюється підвищенням щільності полімерного каркасу із збільшенням густоти зшивання [384]. З

підвищенням $MM_{ПВП}$, тобто із збільшенням довжини макромолекулярних ланцюгів, зростає кількість міжмолекулярних зв'язків і їхня сумарна енергія. Розсування таких довгих ланцюгів для розчинника є утрудненим, а отже, утруднюється і набрякання полімеру [389]: граничне набрякання є меншим ніж для кополімерів на основі ПВП меншої молекулярної маси (рис. 3.37., б). Енергія взаємодії макромолекул з молекулами розчинника є набагато меншою, ніж енергія взаємодії макромолекул між собою. Розсування макромолекул розчинником внаслідок підвищення ентропії системи, а отже, і швидкість набрякання, із підвищенням температурних умов набрякання посилюється (рис. 3.38., а).

Суттєву роль у сорбційній здатності металонаповненого полімеру відіграє природа взаємодії між полімером та поверхнею металу, про характер якої можна робити висновок досліджуючи кінетику набрякання металополімерів [390]. З цією метою здійснено дослідження кінетики набрякання ПВП-ГЕМА металогідрогелів залежно від вмісту металу [389] (рис. 3.38., б). Із збільшенням вмісту металу в кополімері, швидкість набрякання зменшується [391]. Отримані результати можна трактувати зростанням кількості поперечних фізичних зв'язків просторової сітки – підвищення вмісту металу до 15%, порівняно із ненаповненим кополімером, спричинює зменшення M_c в 3 рази (табл. 3.10.) Тому, із зростанням кількості вузлів зшивання ступінь і швидкість набрякання зменшуються. Отримані дані дозволяють зробити висновок про те, що утворені фізичні зв'язки між полімером та металом руйнуються під час дії розчинника. У випадку повного руйнування зв'язків на межі розділу полімер-метал, величина набрякання наповненого зразка визначається співвідношенням:

$$Q = V = (V_2 - \Phi)/(1 - \Phi),$$

де Φ – об'ємна частка наповнювача;

V – теоретична об'ємна частка полімеру в набряклому зразку;

V_2 – істинне значення об'ємної частки полімеру в набряклому зразку.

За характером залежності $V_2/V = f[\Phi(1-\Phi)]$, можна встановити величину взаємодії між полімером та поверхнею металу [390].

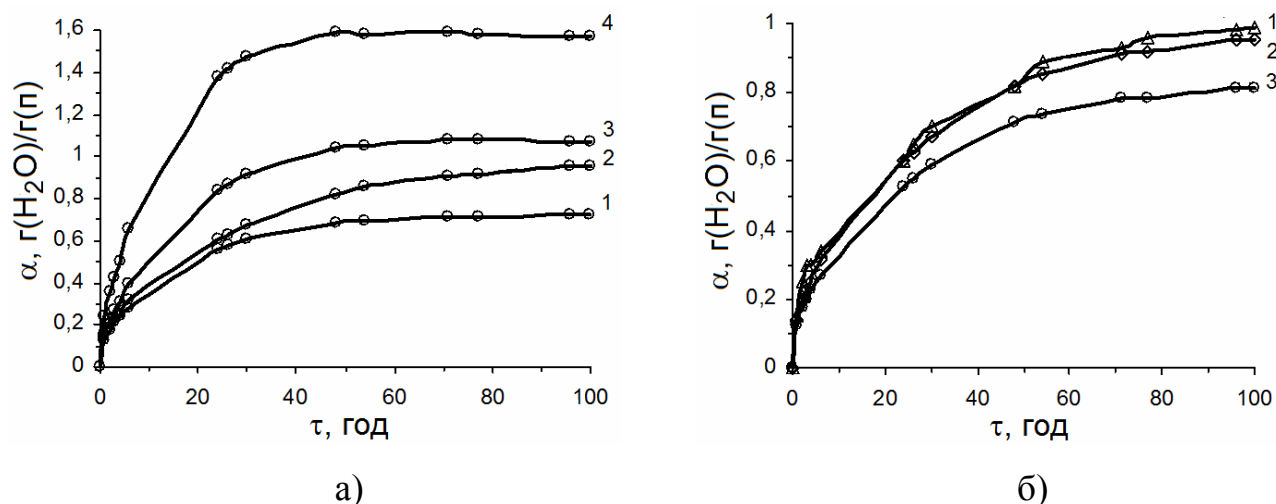


Рис. 3.37. Залежність кінетики набрякання металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів у воді ($[Zn]=10\%$):

а) від композиційного складу [ГЕМА:ПВП], мас.ч.:

1 – 90:10; 2 – 80:20; 3 – 70:30; 4 – 60:40.

б) від молекулярної маси ПВП (ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч.):

1 – $MM_{ПВП}=12 \cdot 10^3$; 2 – $MM_{ПВП}=28 \cdot 10^3$; 3 – $MM_{ПВП}=42,6 \cdot 10^3$

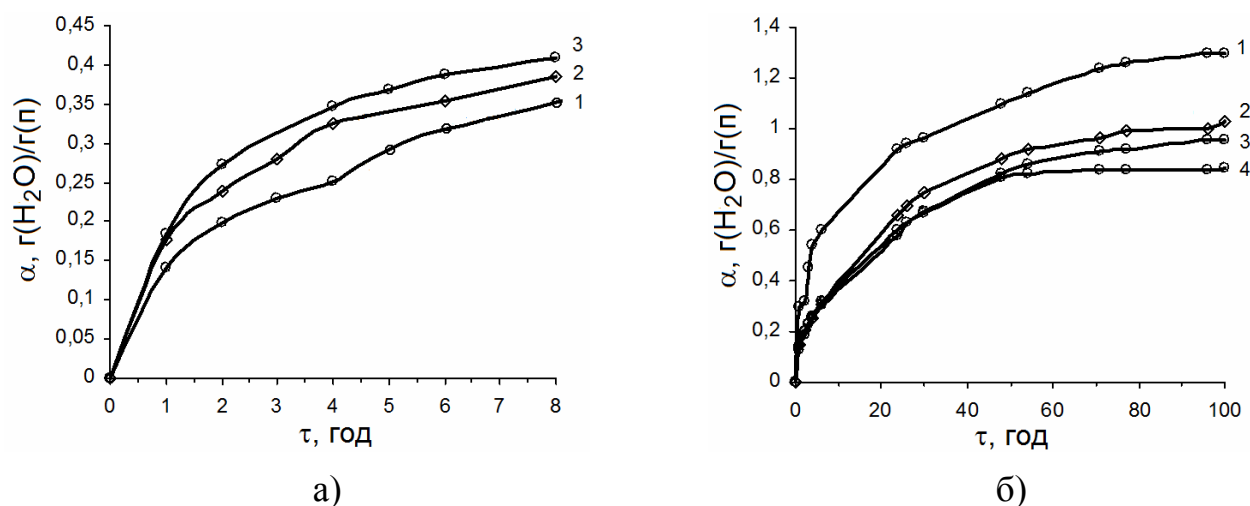


Рис. 3.38. Кінетика зміни ступеня набрякання металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів у воді (ГЕМА:ПВП= 8:2 мас.ч., $MM_{ПВП}=28 \cdot 10^3$)

а) від температури ($[Zn]=10\%$): 1 – 298К, 2 – 323К, 3 – 368К

б) від вмісту металу: 1 – без металу; 2 – $[Zn]=5\%$; 3 – $[Zn]=10\%$; 4 – $[Zn]=15\%$.

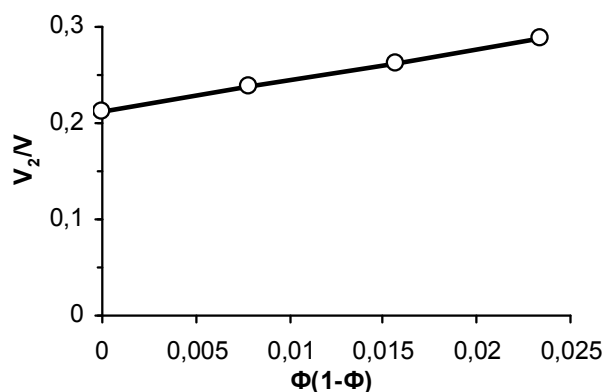


Рис. 3.39. Залежність $V_2/V=f[\Phi(1-\Phi)]$ для композиційних ПВП-ГЕМА кополімерів з різною концентрацією Zn

В нашому випадку між величинами V_2/V та $\Phi(1-\Phi)$ існує лінійна залежність – V_2/V збільшується із зростанням $\Phi(1-\Phi)$ (рис. 3.39.), що свідчить про відсутність хімічних зв'язків. Вигляд залежності вказує на відсутність хімічної взаємодії між полімером та металом в досліджуваній системі, оскільки приведена залежність є лінійною – із збільшенням вмісту наповнювача об'ємна частка набряклого полімеру також зростає [389].

Для встановлення сорбційної здатності металонаповнених гідрогелів щодо низькомолекулярних речовин, досліджувалась поведінка одержаних матеріалів в середовищі менш полярного (відносно води) розчинника – етилового спирту (рис. 3.40.). Різке зростання маси зразків в середовищі етилового спирту можливо пояснити інтенсивною дифузією останнього та вищою ентропією взаємодії його з макроланцюгами [384]. З метою встановлення сорбційно-дифузійних характеристик металонаповнених гідрогелів розраховані (методика 2.2.23) коефіцієнти дифузії, сорбції та проникності для C_2H_5OH (табл. 3.17.). Результати досліджень показують, що дані характеристики залежать в основному від структурних характеристик кополімерів – M_c , f та p (табл. 3.5, 3.6.).

Таким чином, виконані дослідження дали можливість виявити вплив різних чинників на сорбційні характеристики металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів відносно C_2H_5OH , що характеризує вищу силу взаємодії етанолу з ланцюгами полімерної сітки. Сорбційна здатність композитів залежить від фізичної взаємодії між полімером та поверхнею металу-наповнювача, а також від молекулярної маси ПВП і природи розчинника.

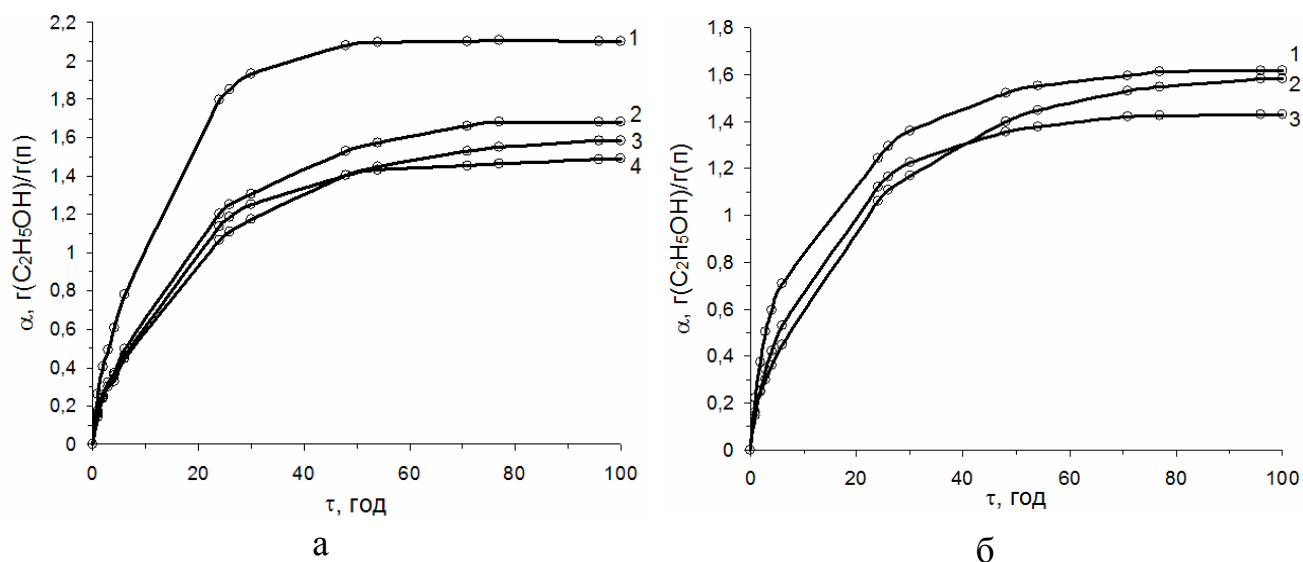


Рис. 3.40. Кінетичні криві сорбції етанолу металонаповненими кополімерами (ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч.; ([Me]=10 мас.%)

а – від складу композиції [ГЕМА:ПВП], мас.ч.: 1 – 9:1; 2 – 8:2; 3 – 7:3; 4 – 6:4;
 б – від вмісту металу: 1 – [Zn] = 5 мас.%; 2 – [Zn] = 10 мас.%; 3 – [Zn] = 15 мас.%

Таблиця 3.17.

Коефіцієнти дифузії (D), сорбції (S) та проникності (P) C₂H₅OH

№ з/п	Склад композиції, мас.ч		Me	[Me], мас.%	MM _{ПВП} , ×10 ⁻³	D, ×10 ⁻⁹ см ² /с	S, г/см ³	P, ×10 ⁻⁹ г×см/см ² ×с
	ГЕМА	ПВП						
1	90	10	Zn	10	28	2,65	2,41	3,75
2	80	20	Zn	10	28	1,93	1,75	3,12
3	70	30	Zn	10	28	1,56	1,68	2,62
4	60	40	Zn	10	28	1,11	1,19	1,32
5	80	20	Zn	5	28	1,98	2,45	3,47
6	80	20	Zn	15	28	1,84	1,42	1,9
7	80	20	Zn	10	12	2,04	1,83	3,1
8	80	20	Zn	10	43,6	1,86	2,05	3,04
9	80	20	Ni	10	28	0,91	1,09	0,96
10	80	20	Mg	10	28	0,89	0,98	0,89

3.4.3. Дослідження впливу дисперсних металів на фізико-механічні властивості металонаповнених кополімерів

Попередньо отримані результати дослідження кінетичних закономірностей одержання металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів, їх структурних параметрів та поведінки під час набрякання свідчать, що присутність дрібнодисперсних МН у складі кополімерів впливає як на формування їх структури, так і на властивості. Цей вплив визначається двома чинниками. Перший полягає у фізичній дії на будову полімеру – роль металічної частинки, власне, як елемента гетерофазної структури. Другий є результатом тих змін у полімерній матриці, які обумовлені взаємодією на межі розділу полімер-метал і участі поверхні частинки у формуванні хімічної будови полімеру, що проявляється впливом на ефективність прищеплення ПВП. Загальна зміна властивостей наповненої системи, порівняно з полімером матриці, відбувається внаслідок одночасної дії двох чинників. З одного боку, під час введення МН зменшується M_c (рис. 3.16.), оскільки частинки відіграють роль додаткових вузлів фізичного зшивання. З другого – присутність металів впливає на ефективність прищеплення ПВП, зростання вмісту якого у кополімері сприяє зростанню міжвузлового фрагмента сітки.

Оскільки синтезовані кополімери можуть експлуатуватись у двох фізичних станах – склоподібному (твердому) та високоеластичному (м'якому), тому, і дослідження властивостей здійснювали для сухих та гідратованих зразків [361].

Блочні металонаповнені ПВП-ГЕМА кополімери досліджувались на поверхневу твердість (F , МПа), водовміст (W , %) та коефіцієнт набрякання (k) залежно від складу вихідної композиції та умов полімеризації. Кополімери, які у вихідній композиції містять розчинник та блочні композити після набрякання у воді досліджувались як еластомери на твердість, пружність та пластичність, які характеризували, відповідно, числом твердості (H , МПа), числом пружності (E , %) та числом пластичності (P , %). Вплив природи металу на властивості одержаних матеріалів блочним методом представлений результатами, що зведені в табл. 3.18. Введення до складу вихідної композиції 10 мас.% металу, в будь-

якому випадку, порівняно із ненаповненим матеріалом, сприяє підвищенню його міцнісних характеристик (табл. 3.18 поз. 1). Поверхнева твердість для сухих та число твердості для набряклих матеріалів зростають в ряду Zn-Co-Ni. Присутність у складі ПВП-ГЕМА кополімерів наповнювача зменшує їх пружні властивості та підвищує пластичність (табл. 3.18.). Отримані результати можна трактувати різним ступенем зшивання кополімерів (рис. 3.16.), та ефективністю прищеплення (табл. 3.5.). Із введенням в композицію металевого наповнювача спостерігається пониження водовмісту та коефіцієнту набрякання кополімерів [391]. Серед представлених металонаповнених гідрогелів найбільшими W та k характеризується матеріал, який містить Zn, найменшими – Co-наповнений.

Встановлено, що міцнісні та пружні характеристики також покращуються за підвищення вмісту металевого порошку у композиті (табл. 3.18.). За невисоких ступеней наповнення спостерігається, порівняно із ненаповненим кополімером, зниження як міцнісних характеристик, так і водопоглинальної здатності композитів, що є наслідком утворення дефектної сітки. Однак, по мірі збільшення вмісту металу у вихідній композиції, фізико-механічні характеристики зростають, водночас k і W продовжують зменшуватись. Очевидно, зростання міцності та пружності, а також зменшення здатності до водопоглинання відбувається через збільшення ступеню зшивання та кількості фізичних вузлів у полімерній сітці. Вплив цинку має переважно адсорбційну природу і пов'язаний з формуванням міжфазних шарів, структура та властивості яких відмінні від характеристик полімеру в об'ємі. Одночасно окремі частинки наповнювача, внаслідок фізичної взаємодії з компонентами вихідної ПМК, можуть відігравати роль додаткових фізичних вузлів зшивання, компенсуючи пониження концентрації хімічних вузлів. Міцнісні характеристики кополімеру у цьому випадку, практично, лінійно зростають з підвищенням вмісту наповнювача. (табл. 3.18. поз. 2-4).

Одним з основних чинників, які впливають на властивості одержаних композитів, є склад вихідної композиції. Як свідчать результати досліджень, блочні кополімери мають достатньо високу твердість, яка зростає із збільшенням вмісту ПВП в композиції (табл. 3.19.).

Таблиця 3.18.

Вплив природи металу на фізико-механічні властивості блочних кополімерів
(ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч.; [Me]=10 мас.%)

№ з/п	Метал	В твердому стані			В набряклому стані		
		F, МПа	k	W, %	H, МПа	P, %	E, %
1*	-	260	1,30	51	1,4	11	89
2**	Zn	241	1,29	50	1,6	21	79
3	Zn	275	1,29	46	2,0	18	82
4***	Zn	328	1,25	46	2,5	15	85
5	Co	313	1,24	42	2,7	15	85
6	Ni	325	1,26	43	2,8	17	83

*[FeSO₄] = 0,1 мас.% + [ПБ]=0,1%; **[Zn] = 5 мас.%; ***[Zn] = 15 мас.%

Таблиця 3.19.

Вплив композиційного складу на фізико-механічні властивостей
блочних кополімерів (ММ_{ПВП}=28·10³; [Zn]=10мас.%)

№	Склад композиції, мас.ч		В твердому стані			В набряклому стані		
	ГЕМА	ПВП	F, МПа	k	W, %	H, МПа	P, %	E, %
1	90	10	260	1,23	42	2,3	17	83
2*	80	20	234	1,28	44	1,7	20	80
3	80	20	275	1,29	46	2,0	18	82
4**	80	20	300	1,35	55	2,5	14	86
5	70	30	283	1,33	52	1,7	20	80
6	60	40	297	1,42	59	1,5	25	75

*ММ_{ПВП}=12·10³, **ММ_{ПВП}=43,6·10³

F – поверхнева твердість, *W* – вдовміст, *k* – коефіцієнт набрякання, *H* – число твердості, *E* – число пружності, *P* – число пластичності.

Закономірно, також, що із збільшенням у композиції вмісту ПВП, зростають W та k . В набряклому стані спостерігається протилежний вплив ПВП на міцнісні характеристики – збільшення вмісту ПВП понижує число твердості та пружності – матеріал стає пластичнішим. Причиною зменшення H та E є зменшення f та утворення більш дефектної полімерної сітки з меншим ступенем зшивання (табл. 3.11). Макромолекули ПВП, які хімічно не зв'язані із сіткою полімеру, під час гідратації вимиваються, створюючи дефекти в структурі, які спричиняють пониження міцнісних та пружних характеристик. Кополімери із більшою густиною зшивання та вищими f і p одержують за умови використання ПВП з більшою молекулярною масою. Тому, закономірно, що із зростанням $M_{ПВП}$ кополімери характеризуються вищими міцнісними, пружними та сорбційними властивостями (табл. 3.19.), поряд із вищими сорбційними (k і W).

Металонаповнені гідрогелі можливо одержувати також полімеризацією в присутності розчинника. В зв'язку з цим вивчали залежність властивостей одержаних композиційних гідрогелів від природи та кількості розчинника. В будь-якому випадку розведення композиції розчинником призводить до погіршення числа твердості кополімерів у набряклому стані (табл. 3.20.).

Таблиця 3.20.

Вплив природи розчинника на фізико-механічні властивості металонаповнених
ПВП-ГЕМА кополімерів

(ГЕМА:ПВП:Розчинник=80:20:50 мас.ч., [Zn]=10 мас.%)

№ з/п	Розчинник	H, МПа	P, %	E, %	W, %	k
1	–	2,0	18	82	46	1,26
2	Вода	0,18	35	65	42	1,12
3	Вода (100 мас.ч)	0,13	22	78	43	1,15
4	Вода (150 мас.ч)	0,07	20	80	47	1,20
5	Циклогексанол	0,09	10	90	47	1,26
6	Диметилсульфоксид	0,06	19	81	48	1,27
7	Хлороформ	0,30	26	74	27	1,14

Отримані дані показують, що природа розчинника спричиняє різносторонній вплив на властивості кополімерів. Так, матеріал, який містить циклогексанол, характеризується найвищою пружністю, найвищі W та k характерні для кополімеру, одержаного в ДМСО, а найвище число твердості властиве для композиту, одержаного у хлороформі. Підвищення вмісту розчинника (на прикладі H_2O) в композиції супроводжується пониженням механічних властивостей, хоча пружні властивості зростають (табл. 3.20., поз. 2-4).

Таким чином, на основі досліджень можна зробити висновок, що механічні властивості матеріалу як у твердому, так і в гідратованому стані в основному залежать від структурних параметрів та складу кополімеру, які можна змінювати композиційним складом, природою та вмістом наповнювача і розчинника.

3.4.4. Дослідження теплофізичних характеристик ПВП-ГЕМА кополімерів

Оскільки температурні інтервали фазових і фізичних станів визначають механічні властивості і, відповідно, галузі практичного використання синтезованих полімерів, виникає потреба у дослідженні температурних режимів їх експлуатації. Теплостійкість матеріалів в роботі оцінювали за температурою розм'якшення за Віка, фазові переходи полімерів – за допомогою термомеханічних кривих (ТМК), які представляють залежності деформації полімеру від температури [371]. На рис. 3.41., а представлена температурна залежність деформації для зразків кополімерів наповнених металами різної природи. Початкова ділянка ТМК відповідає температурній області склоподібного стану, де енергія теплового руху макромолекул є недостатньою для прояву деформації під навантаженням. Відповідно, за невисоких температур (до температури склування T_C) у склоподібному стані для полімерів спостерігаються лише невеликі зворотні деформації. Область кривої, для якої характерним є різке наростання деформації у вузькому температурному інтервалі, відповідає структурному переходу системи із склоподібного стану у високоеластичний. Додавання до кополімеру МН у кожному випадку (рис. 3.41, а, кр. 2-5) сприяє зміщенню температури склування в область вищих температур порівняно із

ненаповненим ПВП-ГЕМА кополімером (рис. 3.41, а, кр. 1). Аналіз ТМК дає можливість визначити температури склування кополімерів, які, як встановлено, корелюють з температурами склування, одержаними за допомогою ДМТА (стор. 150). Введення в кополімер дрібнодисперсних металевих частинок різної природи по різному впливає на зменшення відносної деформації зразків та підвищення T_c . Зростання температури склування відбувається від 85°C для ненаповненого кополімеру до 122°C для композиту, наповненого нікелем. Під час введення до складу композиції металів, ступінь деформації усіх зразків зменшується [371]. Додавання до складу кополімеру 10 мас.% металу, в будь-якому випадку, порівняно із ненаповненим матеріалом, супроводжується зростанням теплостійкості за Віка (рис. 3.41., б). Встановлено, що температура склування та теплостійкості за Віка ПВП-ГЕМА кополімерів підвищуються в присутності малих кількостей МН (рис. 3.42.). Однак, подальше збільшення вмісту металу спричинює зменшення T_c та T_v . Такий характер впливу малих концентрацій металевого порошку на властивості наповненого кополімеру можна пояснити так званим «ефектом малих добавок», суть якого полягає в тому, що під час введення незначних кількостей наповнювача його частинки розподіляються в полімерній матриці в мікрообластях з меншою щільністю (де вища M_c) та у дефектних зонах. Частинки наповнювача сприяють пониженню дефектності полімерної матриці внаслідок “довпорядкування” дефектних зон, що підвищує фізико-механічні і теплофізичні властивості композиту [392].

Одним з основних чинників, які впливають на теплофізичні характеристики одержаних композитів, є склад вихідної композиції. Блочні кополімери мають достатньо високу теплостійкість та температуру склування, які зростають із збільшенням вмісту ПВП в композиції (рис. 3.43.). Для кожного дослідного зразка відсутній перехід кополімеру у в'язкотекучий стан, що є підтвердженням утворення просторовозшитого кополімеру.

Для кополімерів, синтезованих на основі ПВП з вищою молекулярною масою, спостерігається зсув температури склування в область вищих температур та зростання T_v (рис. 3.44.).

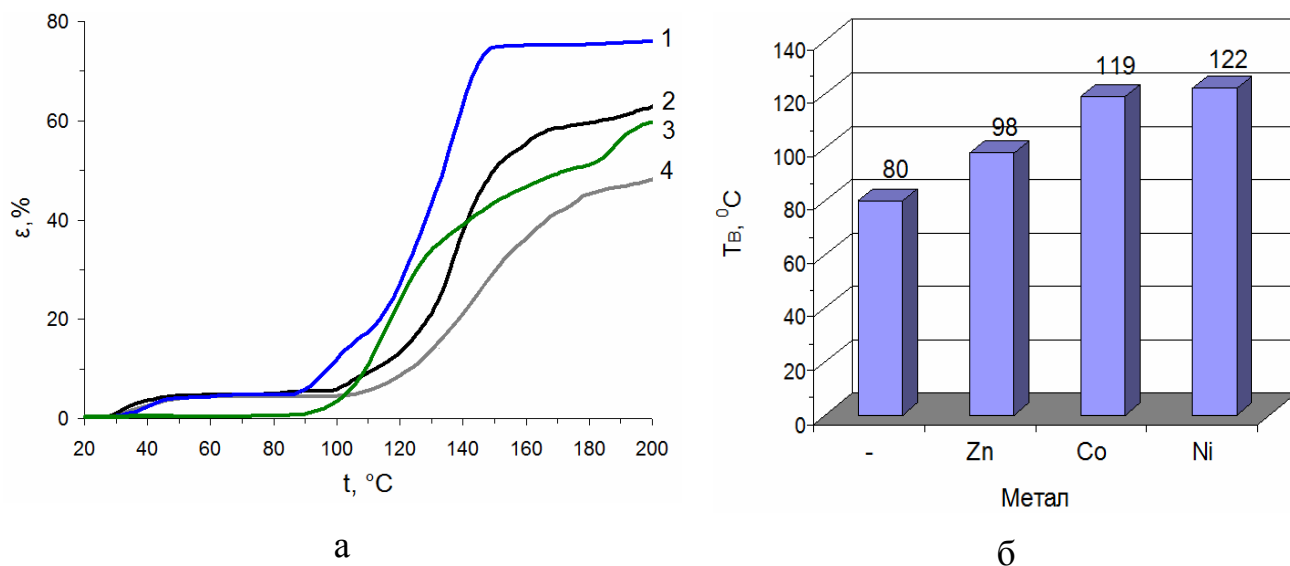


Рис. 3.41. Вплив природи металу на температурну залежність деформації (а) та теплостійкість за Віка (б) ПВП-ГЕМА кополімерів ([Me]=10 мас.%; склад композиції: ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч.):
1 – без металу, 2 – Co, 3 – Zn, 4 – Ni

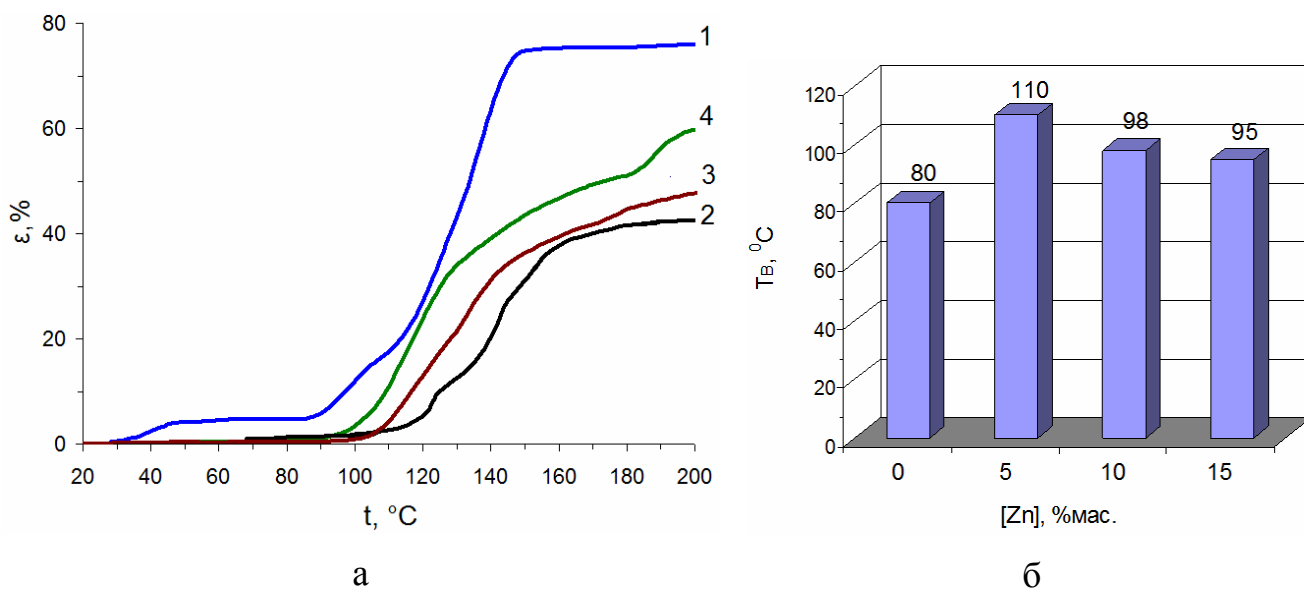


Рис. 3.42. Вплив вмісту Zn на температурну залежність деформації (а) та теплостійкість за Віка (б) ПВП-ГЕМА кополімерів (Склад композиції: ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч.):
1 – без металу; 2 – 5 мас.% ; 3 – 10 мас.% ; 4 – 15 мас.%.

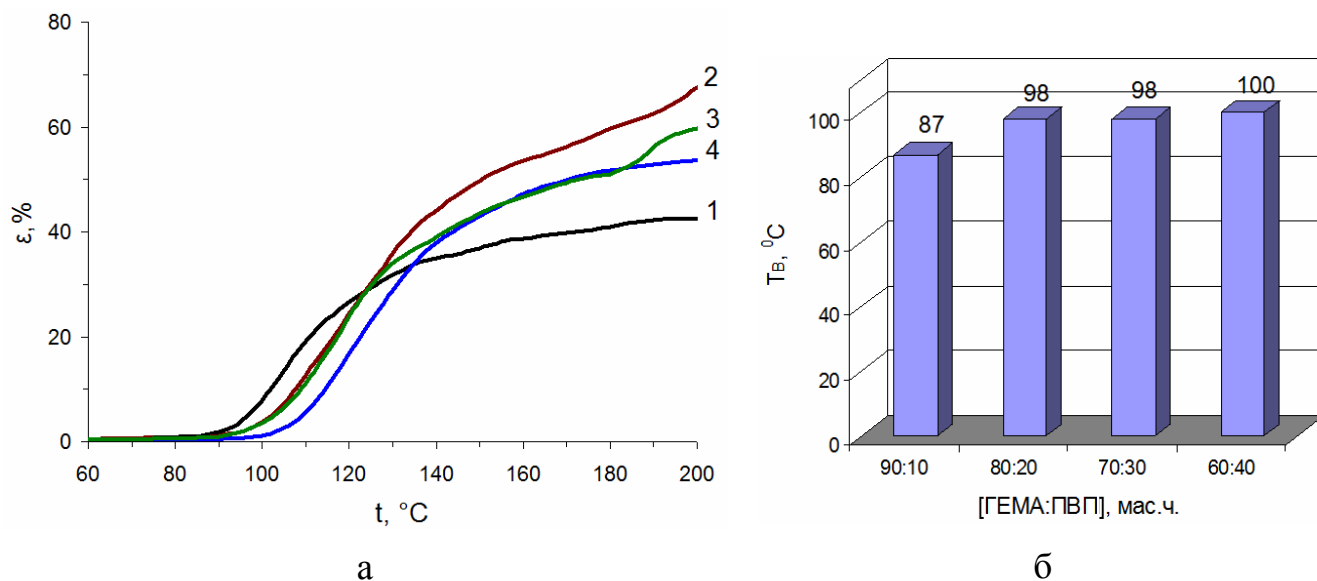


Рис. 3.43. Вплив композиційного складу на температурну залежність деформації (а) та теплостійкість за Віка (б) ПВП-ГЕМА кополімерів ($[\text{Zn}]=10$ мас.%)

Склад композиції ГЕМА:ПВП, мас.ч.:

1 – 90:10; 2 – 80:20; 3 – 70:30; 4 – 60:40

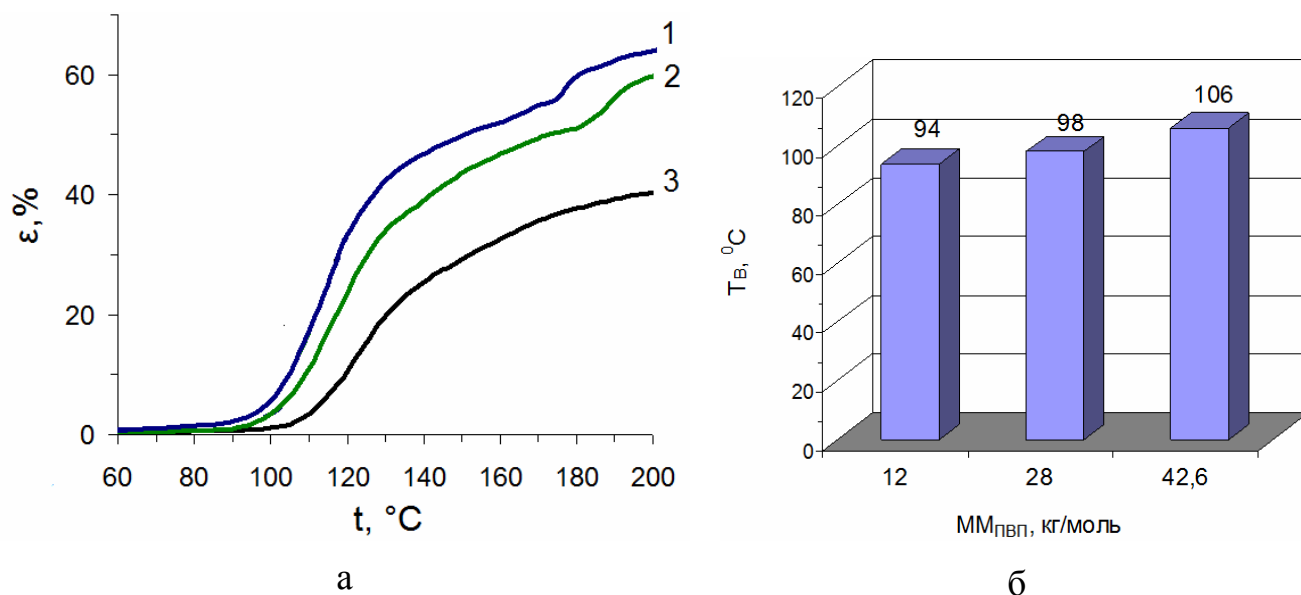


Рис. 3.44. Вплив $\text{MM}_{\text{ПВП}}$ на температурну залежність деформації (а) та теплостійкість за Віка (б) ПВП-ГЕМА кополімерів: ($[\text{Zn}]=10$ мас.%; ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч.): 1 – $12 \cdot 10^3$; 2 – $28 \cdot 10^3$; 3 – $42,6 \cdot 10^3$.

Одержані результати ТМК аналізу та T_B добре узгоджуються між собою і з результатами ДМТА та в достатній мірі характеризують вплив присутності металевої поверхні на теплофізичні властивості ПВП-ГЕМА кополімерів.

3.5. Електропровідні матеріали на основі комбінованих наповнювачів

Основною перевагою наповнення гідрогелів металами є набуття ними електричних властивостей, а особливо залежність електропровідності від зміни вологості, температури, рН середовища та присутності низькомолекулярних речовин. Завдяки здатності змінювати свій опір від вмісту води розроблені гідрогелеві композити можуть бути використані як елементи датчиків вологомірів для визначення вологості різних матеріалів. Однак, як показали дослідження, для використання металонаповнених гідрогелів як датчиків води, необхідно вирішити ряд завдань:

1. Підвищити чутливість матеріалу до зміни води – матеріал повинен змінювати свій опір в широких межах за якомога короткий час. Дана проблема може бути вирішена підвищенням електропровідності композиту та зменшенням товщини матеріалу, який розділяє досліджуване середовище та електроди, через які проходить електричний струм.

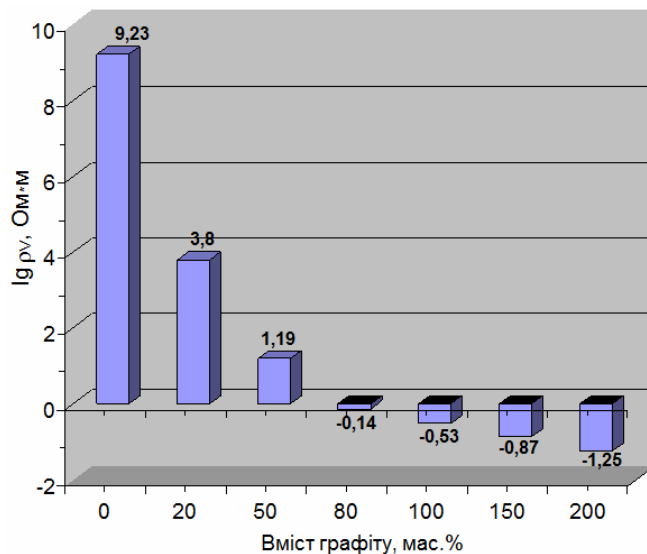
2. Зміна опору матеріалу композиту під час поглинання води повинна бути відчутною у необхідному інтервалі зміни вологості.

В роботі встановлено, що найвищими показниками електропровідності характеризуються композити, наповнені порошком міді. Гідрогелі, які містять 50% міді (рис. 3.27.) вже є провідниками ($\rho_V < 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) і є чутливими до зміни води в межах до 10%. Для вимірювання вологості більше 10% чутливість матеріалу зменшується – із зміною вологості опір змінюється незначно. Підвищення електропровідності через збільшення вмісту у композиті металу є небажаним, оскільки, як показують результати (рис. 3.25.), під час підвищення вмісту міді більше 50% електропровідність зразків практично не змінюється.

Для покращення електропровідних властивостей до складу композиції додавали додатковий наповнювач – графіт марки ГЛС-3 ГОСТ 5420-74, який

широко використовують в галузі переробки пластмас для створення електропровідних композиційних полімерних матеріалів [393, 394].

Дослідження показали, що додавання вже невеликих кількостей графіту суттєво покращує електропровідність кополімерів [395] (рис.3.45.). В даному випадку провідність залежить від форми частинок наповнювача. На відміну від порошків металів, графіт має розвинену активну питому поверхню, яка складає 2 – 3 м²/г [385].



Частинки ж МН мають гладку округлу форму, тому в процесі полімеризації композиція тече, заповнює вільний об'єм навколо частинок наповнювача,

розділяючи одну від одної плівкою зв'язного, яка зменшує кількість контактів. Водночас, завдяки рихлій та неправильній формі частинок графіту кількість контактів у середовищі зв'язного є достатньою для забезпечення електропровідності. Характер впливу присутності графіту на фізико-механічні властивості ПВП-ГЕМА композитів залежить від фізичного стану, у якому перебуває матеріал (табл. 3.21.).

Рис. 3.45. Залежність питомого опору ρ_v графітонаповнених гідрогелів від вмісту наповнювача (ГЕМА:ПВП=70:30 мас.ч., [Zn]=10 мас.%)

Таблиця 3.21.

Залежність фізико-механічних властивостей блочних кополімерів від вмісту графіту (Т=298К, ГЕМА:ПВП=8:2 мас.ч.; [Zn]=10 мас.%)

№ З/п	Вміст графіту, мас. %	В твердому стані			В набряклому стані		
		F, МПа	k	W, %	H, МПа	P, %	E, %
1*	-	275	1,26	46	2,0	18	82
2	5	285	1,28	47	2,2	17	83
3	10	214	1,29	48	2,3	16	84
4	20	180	1,33	51	2,9	12	88

Аналізуючи одержані результати, можна зауважити, що із збільшенням вмісту графіту у цинкнаповненому ($[Zn]=10$ мас.%) композиті зменшується поверхнева твердість матеріалу, який перебуває у твердому стані. Одночасно зростає водовміст та коефіцієнт набрякання. Коли ж матеріал знаходиться у набряклому стані, по мірі зростання кількості графіту у гідрогелі, зростають його міцнісні (H , МПа) та пружні (E , %) характеристики. Використовуючи спосіб полімеризаційного наповнення у присутності розчинника з наступним висушуванням композиційних гідрогелів (стор. 158.), можна довести вміст графіту у композиції до 500 мас.% (табл. 3.22.) [382].

Таблиця 3.22.

Залежність електропровідності гідрогелів, одержаних в розчині від вмісту графіту та розчинника (ГЕМА:ПВП=70:30 мас.ч.; $[Zn]=10$ мас.%)

№ п/п	Вміст графіту, %	Кількість розчинника (H ₂ O), мас.ч.	ρ_v , Ом·м		γ_v , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	
			в набряклому стані	в сухому стані	в набряклому стані	в сухому стані
1	50	-	-	29,49	-	0,04
2	50	50	3,72	1,23	0,3	0,8
3	50	100	1,00	0,48	1,0	2,1
4	300	150	0,11	0,03	9,4	33,3
5	500	200	0,08	0,05	12,6	20,0

Електропровідність таких матеріалів зростає на декілька порядків і значно переважає електропровідність композитів, наповнених лише металевим наповнювачем.

Для кополімерів, які містять графіт, спостерігається протилежний вплив зростання температури на характер зміни електричного питомого об'ємного опору кополімерів відносно металонаповнених (рис. 3.46.) [383]. В даному випадку електропровідність на початковому етапі, до температури розм'якшення, яка становить для таких композицій $T_B=98-110^\circ\text{C}$, різко падає (відбувається зростання ρ_v) [382]. На проміжку температур $> T_B$ ρ_v дещо зменшується. Вказані відмінності

в зміні електропровідності кополімерів, наповнених графітом та металами, можуть бути пов'язані з різним механізмом переносу зарядів. Залежність $\rho_V = f(t)$ для графітонаповненого матеріалу є типовою для матеріалів, у яких транспортування носіїв зарядів здійснюється сіткою контактуючих одна з одною частинок електропровідного наповнювача, розповсюдженого у діелектричній матриці. Оскільки коефіцієнт теплового розширення полімерного середовища на декілька порядків є вищим ніж наповнювача, під час підвищення температури теплове розширення матриці призводить до зменшення площі контактів між частинками графіту або, навіть, до розривання ділянок суцільного кластера на ізольовані кластери, що проявляється в суттєвому зменшенні електропровідності композиту. Контактні плями на частинках графіту в процесі нагрівання покриваються плівкою полімеру, що пояснює неспівпадіння кривих нагрівання та охолодження.

Встановлено, що присутність переважаючих кількостей графіту у складі металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів впливає на зміну електропровідності композитів під час набрякання у вологих середовищах. На відміну від кополімерів, наповнених лише металом, для яких на перших стадіях поглинання води в малих кількостях (до 10 мас.%) спостерігається інтенсивне зменшення електричного опору (рис. 3.47., крива 1), для матеріалу з вмістом графіту 50 мас.%, характерне різке падіння електропровідності в інтервалі водовмісту 1-5% (рис. 3.47., крива 2) [383]. Зменшення вмісту графіту в композиті у два рази сприяє значному скороченню інтервалу між початковим електричним опором сухого зразка з екстремумом опору, який виникає на початковій стадії набрякання. Під час введення до такого композиту додаткового наповнювача – міді у кількості 50 мас.%, зникає пік зростання електричного опору на кривій $\rho_V = f(W)$ (рис. 3.47., крива 4). Одночасно збільшується кут нахилу кривої в інтервалі вимірювання водовмісту порівняно з мідьнаповненим зразком (рис. 3.47., крива 1). Це свідчить про значне зростання чутливості композиційного гідрогелю з комбінованим наповнювачем до зміни вологості.

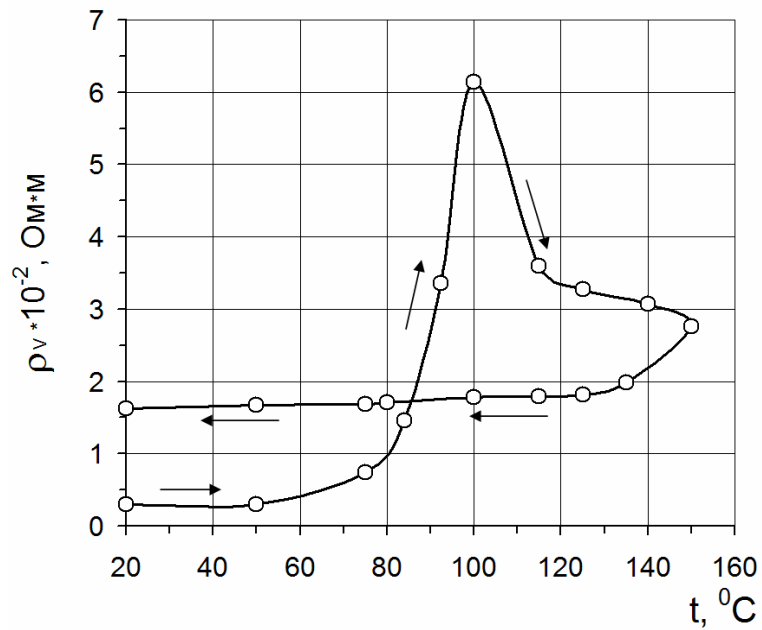


Рис. 3.46. Вплив температури на питомий опір графітонаповненого кополімеру (ГЕМА:ПВП=70:30 мас.ч.; [Zn]=10 мас.%; [Графіт]=50 мас.%)

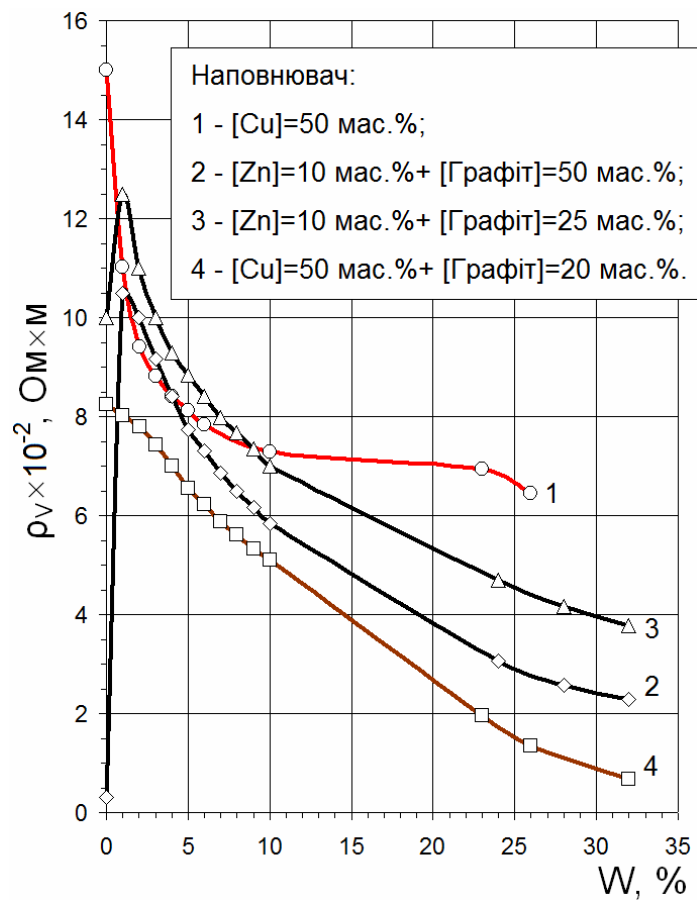


Рис. 3.47. Залежність питомого опору ρ_V композиційних кополімерів від вмісту води (ГЕМА:ПВП = 7:3 мас.ч. 1, 4 - [FeSO₄]=0,05 мас.%; [ПБ]=0,3мас.%)

Аналізуючи одержані результати, можна зауважити що, використання комбінованого наповнення метал-графіт передбачає створення електропровідних композиційних гідрогелевих матеріалів з підвищеними електропровідністю та чутливістю до зміни вологості, що робить їх актуальними для використання як давачів вологовимірюючих приладів.

3.6. Основи технології одержання та перспективи використання композитів, наповнених порошками металів

Здійснені дослідження дозволили одержати нові композиційні металонаповнені гідрогелеві матеріали з різними структурою та властивостями, які можна регулювати в широких межах, що дало можливість визначити перспективу та розширити напрямки їх застосування. Використовуючи для синтезу металонаповнених композитів метод полімеризаційного наповнення з використанням порошків металів, отримані якісні композити як за структурою, так і за властивостями [387, 396]. Встановлено, що синтез металонаповнених кополімерів відбувається за кімнатної температури на повітрі з високою швидкістю без складного апаратурного оформлення та технологічних ускладнень, що стало передумовою розроблення нових малотоннажних технологій синтезу композиційних полімерів та гідрогелів, які нескладно здійснити в лабораторних, у т.ч. – амбулаторних умовах.

3.6.1. Технологічні властивості металонаповнених композицій

Для одержання якісних виробів з композиційних металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів поруч з їх механічними, теплофізичними та електричними характеристиками важливе місце займають технологічні властивості вихідної формульованої композиції. Насамперед, це час життєздатності композиції та однорідність розподілу наповнювача в об'ємі металонаповненого кополімеру .

Час, протягом якого композиція перебуває у в'язкотекучому стані, називається *часом життєздатності* ($\tau_{ж}$, хв), який і лімітує тривалість приготування композиції та заповнення форми. Цей параметр є одним із основних

під час формування виробів з ПВП-ГЕМА кополімерів. В роботі час життєздатності встановлювали експериментальним методом (методика 2.2.14), який, залежно від складу композиції, вмісту розчинника та наповнювача знаходився в межах 5÷60 хв [397]. З метою зменшення $\tau_{ж}$, до композицій додавали сульфат феруму (II) в кількості 0,01 мас.%. Полімеризацію здійснювали за кімнатної температури ($T=20\pm 2^\circ\text{C}$). Найменшим часом життєздатності характеризуються композиції, які містять цинк (рис. 3.48., а), найтривалішим – мідь (до 60 хв).

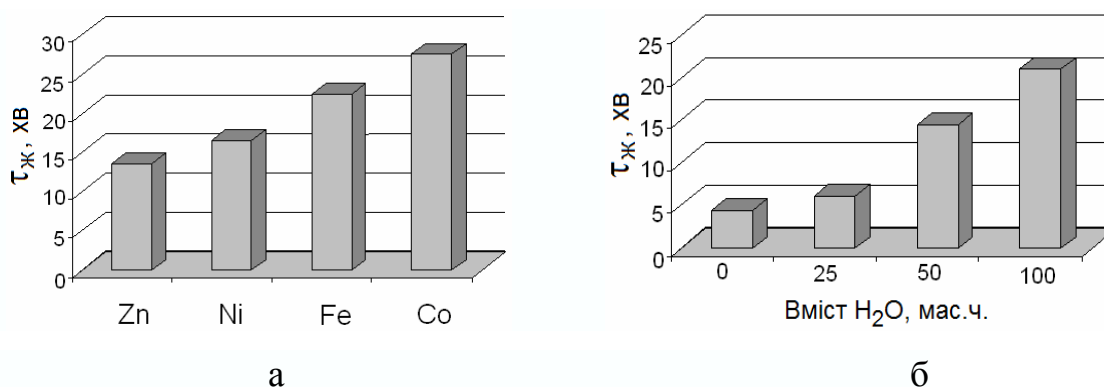


Рис. 3.48. Залежність часу життєздатності металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій від: а – природи металу (ГЕМА:ПВП:Н₂О= 70:30:50 мас.ч., [Me] = 20 мас.%); б – вмісту розчинника (ГЕМА:ПВП= 70:30 мас.ч., [Zn] = 20 мас.%)

Під час розведення композицій водою зменшується концентрація мономеру, що призводить до зниження швидкості полімеризації ПВП-ГЕМА композицій і, закономірно, підвищення їх часу життєздатності (рис. 3.48., б.). Як показують результати досліджень, із збільшенням вмісту металу (рис. 3.4., а) та концентрації полівінілпіролідону (рис. 3.5., а) у вихідній композиції швидкість полімеризації зростає, відповідно, відбувається і скорочення часу життєздатності вихідної композиції (рис. 3.49.).

Вплив композиційного складу, природи та вмісту порошку металу на однорідність металонаповнених матеріалів визначали за методикою 2.2.13. Ізотропність властивостей матеріалу досягається тільки за умови однорідності розподілу інгредієнтів в об'ємі композиції. Особливо це стосується гетерогенних систем рідина – тверде тіло, що відповідає типу досліджуваних композицій.

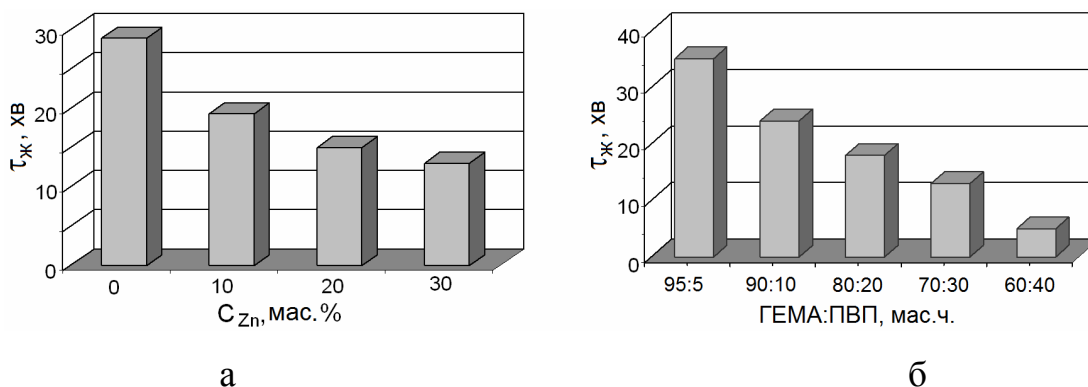


Рис. 3.49. Залежність часу життєздатності металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій від: а – вмісту порошку Zn (ГЕМА:ПВП:Н₂О=70:30:50, мас.ч.); б – складу вихідної композиції ([Zn] = 20 мас.%; [Н₂О] = 50 мас.ч.)

Основним критерієм однорідності використано ступінь осідання частинок металу в композиції, який залежить від дисперсності та питомої густини металу. Для досліджуваних металевих порошоків середній розмір частинок знаходиться в межах від 5 до 45 мкм, густина – від $1,74 \cdot 10^{-3}$ до $8,91 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ (табл. 3.23.).

Таблиця 3.23.

Дисперсність та густина металів, використаних в роботі

№з/п	Метал	Діаметр частинок, мкм	Густина, 10^{-3} кг/м ³
1	Cu	30÷60	8,96
2	Ni	5÷20	8,91
3	Co	20÷50	8,90
4	Fe	20÷45	7,87
5	Zn	5÷20	7,10

Для досліджень вибрано порошки Cu та Zn (рис. 3.50.).

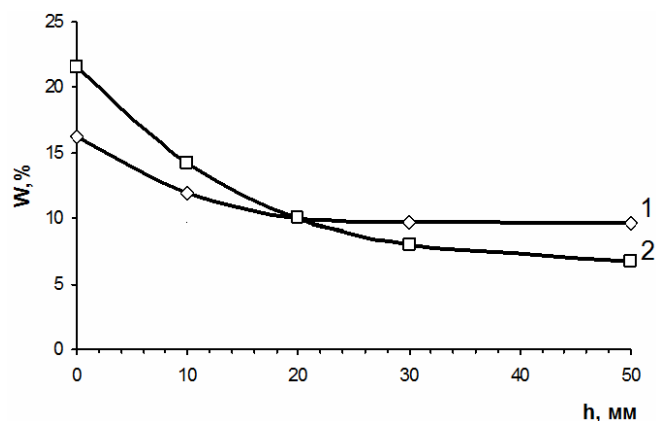


Рис. 3.50. Вплив природи наповнювача на його розподілення по висоті зразка ([Me] = 10мас.%; ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч.):
1 – Zn; 2 – Cu.

Одержані криві показують, що однорідність розподілу частинок металу в синтезованому кополімері залежить, переважно, від питомої густини металу. Підвищення вмісту металу в композиції, як видно з одержаних результатів (рис. 3.51, а), є причиною певної її неоднорідності у верхніх шарах. Водночас, введення більшої кількості ПВП веде до зростання в'язкості системи, а отже, і запобігання осадженню частинок металу (рис. 3.51, б).

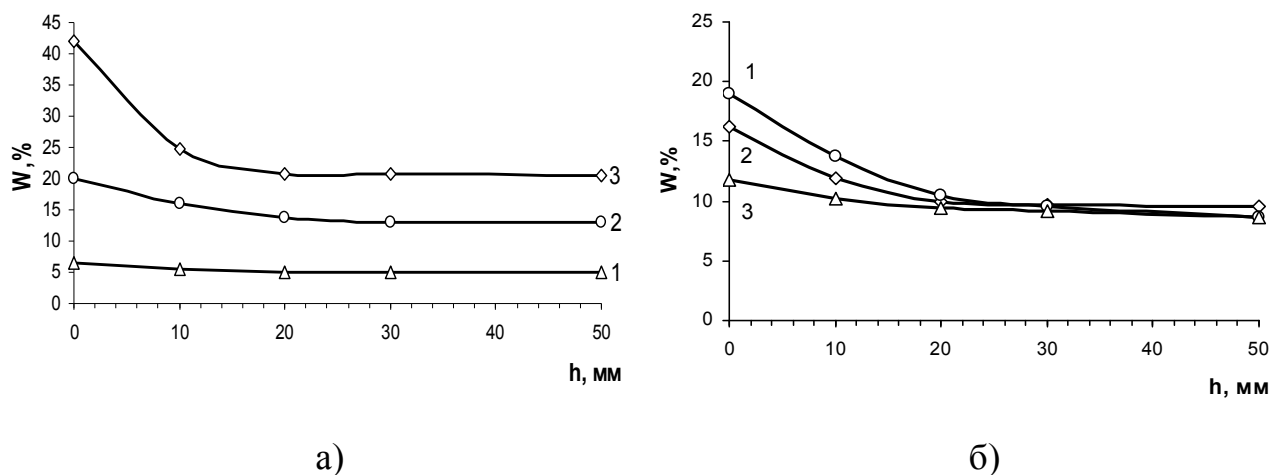


Рис. 3.51. Залежність розподілення наповнювача по висоті зразка:

а) від вмісту наповнювача (склад композиції: ГЕМА:ПВП=70:30 мас.ч.)

1 – [Zn] = 5 мас.%; 2 – [Zn] = 15 мас.%; 3 – [Zn] = 30 мас.%

б) від складу композиції ([Zn]= 10мас.%) [ГЕМА:ПВП], мас.ч.:

1 – 90:10; 2 – 80:20; 3 – 70:30

Отже, аналізуючи одержані результати, можна зробити висновок, що розподіл наповнювача в досліджуваних композиціях є задовільним для забезпечення достатньої однорідності системи, а отже, і ізотропності одержаних матеріалів.

3.6.2. Основні технологічні параметри переробки металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій у виробі

Технологічний режим – це поєднання технологічних параметрів, кожен з яких має більший чи менший вплив на якість готового виробу. Однак, цей вплив є опосередкованим, взаємопов'язаним і, тому, необхідно встановлювати оптимальну сукупність параметрів. Відхилення одного з них може призвести до

зміни якості виробу (як за фізико-механічними характеристиками, так і за зовнішнім виглядом) та до зміни продуктивності процесу. Оскільки досліджувані металонаповнені композиції передбачається переробляти у виробі методом заливання у форму, можливо виділити наступні основні технологічні параметри, які мають найбільший вплив на перебіг процесу та якість виробів: тривалість змішування композиції та дозування у форму, температура формування, тривалість формування.

Тривалість змішування композиції та дозування у форму ($\tau_{зм}$) – час від початку змішування композиції до заповнення формувальної порожнини форми. Величина параметру повинна забезпечити якісне перемішування полімер-мономерної композиції (ПМК) з металевим наповнювачем та, за необхідності, з додатковими ініціаторами і не повинна перевищувати часу життєздатності композиції. Залежить від складу композиції, природи та вмісту наповнювача, природи та вмісту розчинника, присутності додаткових ініціаторів. Для металонаповнених композицій знаходиться в межах 10÷60хв, з використанням додаткових ініціаторів (FeSO_4 , ПБ) нижня межа може становити 30с, що утруднює процес.

Тривалість формування виробу (τ_{ϕ}) – час, необхідний для завершення полімеризації наповненої полімер-мономерної композиції. Встановлюється на основі даних дослідження кінетики полімеризації (п. 3.1.). Цей параметр залежить від складу ПМК, природи та вмісту наповнювача, природи та вмісту розчинника, присутності додаткових ініціаторів. Саме τ_{ϕ} буде впливати на тривалість усього процесу формування. Встановлено [352, 354], що під час полімеризації в розчиннику (воді) та в масі найбільша швидкість спостерігається за концентрації сульфату феруму (II) 0,01мас.% та 0,1мас.% відповідно. Тому, для подальших досліджень використовували саме такі концентрації FeSO_4 . Вплив природи та вмісту МН на швидкість полімеризації представлені виконаними в роботі кінетичними дослідженнями. Тривалість формування приймали як час, коли ступінь конверсії становить 98-99%. Залежно від співвідношення перелічених чинників становить від 15хв до 5 год.

Температура формування (T_{ϕ}) – температура, за якої відбувається синтез ПВП-ГЕМА кополімерів. Звичайно, з підвищенням температури формування швидкість полімеризації, а відповідно, і швидкість формування буде зростати. Але, як показують результати виконаних досліджень, металонаповнені ПВП-ГЕМА композиції, особливо в присутності йонів металів змінного ступеня окиснення, характеризуються високими швидкостями полімеризації вже за кімнатної температури, на повітрі, що є основною перевагою таких композицій. Тому для роботи приймаємо температуру, близьку до кімнатної ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$).

3.6.3. Проектування принципової технологічної схеми виробництва виробів з металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів

Розроблення принципової технологічної схеми процесу виготовлення виробів з металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів та гідрогельних матеріалів на їх основі ґрунтується на дослідженнях кінетичних закономірностей кополімеризації металонаповнених композицій на основі ПВП з ГЕМА, їх структури та властивостей.

В роботі, за допомогою використання комбінованих наповнювачів метал-графіт, експериментально доведено спосіб суттєвого збільшення струмопровідності, яка забезпечується утворенням надійного контакту між частинками наповнювачів і підвищенням спорідненості з вуглеводневим каркасом полімеру (див. п. 3.5.). Крім того встановлено, що серед використовуваних наповнювачів найбільш оптимальним за властивостями (рис. 3.24) та доступністю є порошок міді. Отже, виходячи з технічного завдання створення конкретного виробу – давача вологоміра, який би характеризувався підвищеною чутливістю, запропоновано технологію одержання на основі ПВП-ГЕМА кополімерів, наповнених порошками міді та графіту. Через суттєве зменшення реакційної здатності полімер-мономерних композицій за наявності міді в системі (рис. 3.1., 3.3.), пропонується здійснювати полімеризацію у присутності комбінованої системи – сульфат Fe (II) у поєднанні з пероксидом бензоїлу (див. п. 5.1.1.).

Здійснені дослідження дали можливість запропонувати технологію

одержання металонаповнених кополімерів, яка складається з наступних стадій:

- 1) підготовка вихідних матеріалів;
- 2) підготовка оснащення;
- 3) приготування композиції;
- 4) завантаження композиції у форму;
- 5) формування виробу;
- 6) видалення виробу з форми;

Підготовка вихідних матеріалів. Технологічні умови та методики підготовки та очищення вихідних матеріалів наведені у додатку А.

Підготовка оснащення. Перед роботою форма знаходиться у розібраному стані. Її перевіряють на відсутність залишків матеріалу від попереднього циклу формування. Перед використанням оснащення необхідно ретельно промити завантажувальну камеру, ливникові канали та формувальні порожнини, перевірити рух виштовхувачів, прочистити вентиляційні канали. Промивання здійснюється спочатку в підігрітому до $40\div 50^{\circ}\text{C}$ розчині ПАР (наприклад, 10-15%-ний розчин прального порошку у дистильованій воді), ретельно промивають дистильованою водою та сушать у термошафі за $60-70^{\circ}\text{C}$ протягом 0,5 год. Після сушіння форму збирають, встановивши, за необхідності, в формувальні гнізда арматуру.

Приготування композиції. Кількість композиції розраховується на основі вибраного складу та результатів матеріальних розрахунків з урахуванням технологічних втрат. Дозування відбувається зважуванням вихідних речовин на лабораторних або аналітичних вагах (залежно від кількості). Кількість кожного компоненту розраховується на основі вмісту їх у композиції. Рідкі речовини дозують об'ємним методом. Приготування композиції складається з наступних операцій:

- приготування полімер-мономерної композиції.

В одну ємність для змішування, оснащену пропелерною мішалкою, переливають 1/3 частини необхідної для полімеризації кількості ГЕМА. Вмикають мішалку і завантажують зважену кількість ПБ. Перемішування

здійснюють за кімнатної температури (не вище 25°C) до повного розчинення ініціатора, що приблизно складає 6÷7 хв. В іншу ємність для змішування, оснащену пропелерною мішалкою, переливають 2/3 частини необхідної для полімеризації кількості ГЕМА. Вмикають мішалку з швидкістю 300 об/хв і завантажують зважену кількість ПВП. Швидкість обертання підвищують до 600 об/хв. і перемішують до повного розчинення ПВП. Тривалість розчинення ПВП – 10÷13 хв. Одержані розчини ПБ в ГЕМА та ПВП в ГЕМА змішують. ПМК повинна бути гомогенною, без нерозчинних агломератів і механічних включень, після чого композиція є готовою до фільтрування.

- фільтрування композиції – забезпечує видалення нерозчинених грудок ПВП, мінеральних включень; для фільтрування використовують керамічні, неткані полімерні матеріали та фільтри – використання металічних фільтрів є небажаним через високу реакційну здатність ПВП-ГЕМА композицій та можливість полімеризації на металічній поверхні;

- змішування ПМК з металевим наповнювачем;
- приготування водного розчину феруму сульфату (II);
- змішування металонаповненої ПМК з водним розчином FeSO₄;
- вакуумування композиції – здійснюється для в'язких композицій з метою видалення бульбашок повітря, які захоплюються під час перемішування.

Завантаження композиції у форму. Приготовлена металонаповнена полімер-мономерна композиція переноситься у завантажувальну камеру форми, звідки, за допомогою тиску поршня, передавлюється через ливникові канали у формувальні порожнини форми.

Формування виробу. Відбувається у зімкненій формі протягом розрахованого часу формування.

Видалення виробу з форми. Після затвердження ПМК форму розмикають і за допомогою виштовхувачів видаляють готові вироби з формувальних гнізд. Ливники, які самостійно не відділились від виробів, відтинають.

Принципова технологічна схема одержання металонаповнених кополімерів та гідрогелів на їх основі подана на рисунку 3.52. (позначення в описі за текстом).

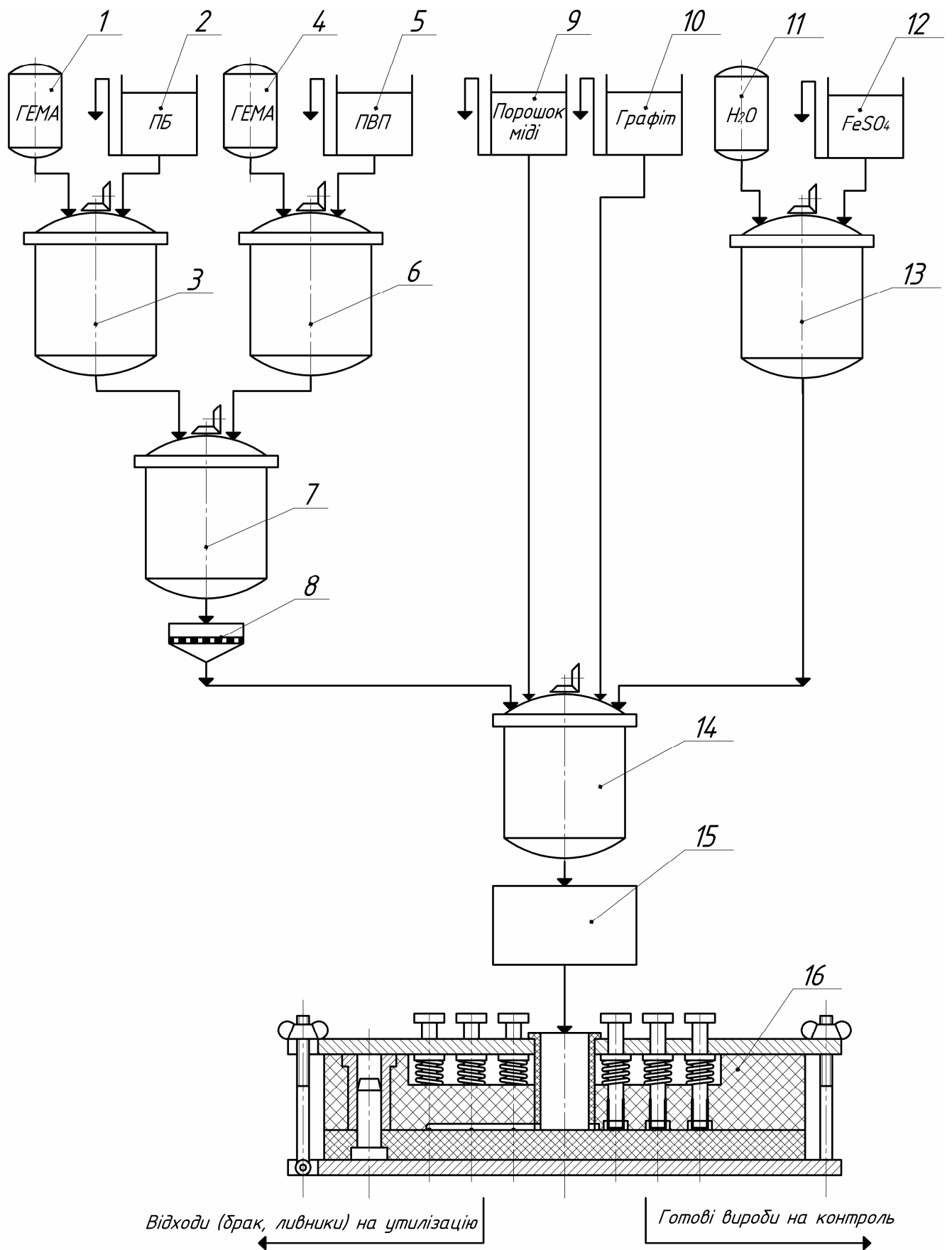


Рис. 3.52. Принципова технологічна схема одержання виробів з металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів та гідрогелів на їх основі

Під час здійснення технологічного процесу за розробленою схемою передбачено одержання кополімерів у масі та розчині, з комбінованим наповненням, а також з можливим додаванням додаткових ініціаторів.

Змішують компоненти полімер-мономерної композиції безпосередньо перед завантажуванням у форму. З об'ємного мірника 1 та вагового дозатора 2 у змішувач 3 подають, відповідно, ГЕМА та ПБ. З об'ємного мірника 4 та вагового дозатора 5 у змішувач 6 подають, відповідно, ГЕМА та ПВП. Отримані розчини ПБ та ПВП у мономері із змішувачів, відповідно, 3 та 6 поступають у змішувач 7, після чого, отриману ПМК фільтрують через фільтр 8. Відфільтровану ПМК подають у змішувач 14 для змішування з наповнювачами – порошком міді та графітом, які дозують, відповідно, за допомогою вагових дозаторів 9 та 10. Одночасно у змішувачі 13 готують водний розчин FeSO_4 . Розчинник (H_2O) та FeSO_4 поступають у змішувач 13, відповідно, з об'ємного мірника 11 та вагового дозатора 12. Приготовлений розчин FeSO_4 подають у змішувач 14 після змішування наповнювачів з полімер-мономерною композицією. Однорідна маса із змішувача 14 поступає на вакуумування в деаератор 15 для повного видалення бульбашок повітря, після чого подається у завантажувальну камеру зімкненої форми 16. У зімкнутій формі композиція витримується протягом встановленого часу формування. Після затвердження композиції форму 14 розмикають, видаляють готові вироби, які відділяють від ливників. Вироби поступають на контроль, відходи (брак та ливники) – на утилізацію.

Для формування виробів з металонаповнених композиційних гідрогелевих матеріалів методом заливання розроблено литтєву дванадцятигніздну форму, зображену на рис. 3.53, а. Форма складається з двох півформ – верхньої (I) та нижньої (II) (рис. 3.53., б). Залежно від виконуваних функцій, групи деталей з яких складається форма утворюють функціональні системи:

- система формувальних деталей – об'єднує деталі форми, які мають поверхні, що стикаються з формувальною композицією і беруть участь у формуванні виробу (матриця верхня 1, матриця нижня 2, виштовхувачі 5);

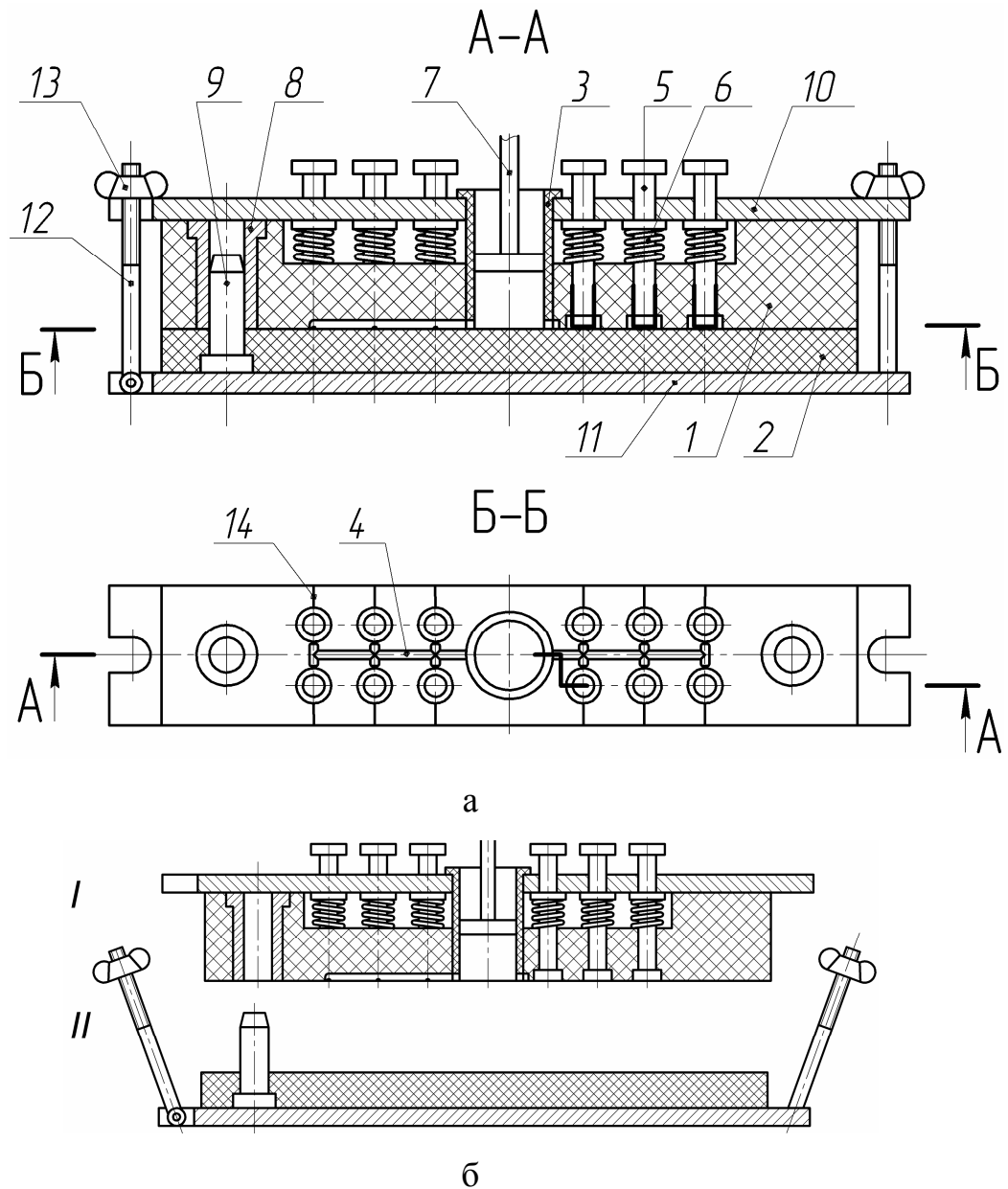


Рис. 3.53. Конструкція дванадцятигніздної форми для виготовлення виробів з

металонаповнених гідрогелів методом заливання

а – форма в зімкненому стані; б – форма в розкритому стані

I - верхня півформа; II - нижня півформа

1 - матриця верхня; 2 - матриця нижня; 3 - завантажувальна камера;

4 - система ливникових каналів 5 - виштовхувач; 6 - пружина; 7 - поршень;

8 - направляюча втулка; 9 - направляюча колонка; 10 - плита кріплення верхня; 11

- плита кріплення нижня; 12 - відкидний гвинт; 13 - кріпильна гайка;

14 - вентиляційний канал

- ливникова система об'єднує деталі форми, які беруть участь у створенні транспортного шляху для композиції до оформляючих гнізд (завантажувальна камера 3, поршень 7, система ливникових каналів 4, вентиляційні каналали 14);

- система центрування складається з деталей, які забезпечують співвісність верхньої та нижньої півформ (направляючі втулки 8 та колонки 9);

- система видалення виробів (система виштовхування) об'єднує виштовхувачі 5, пружини 6, які забезпечують виштовхування виробів;

- система кріплення деталей та частин форми між собою (плита кріплення верхня 10, плита кріплення нижня 11, відкидні гвинти 12 з кріпильними гайками 13, а також гвинти, які кріплять плити 1 і 10, та 2 і 11 між собою).

Для виготовлення елементів форми, які контактують з формувальною композицією вибрано фторопласт-4Т ГОСТ 10007-80, оскільки до даного матеріалу ПВП-ГЕМА кополімери мають найменшу адгезію, матеріал легко обробляється з досягненням високої якості поверхні, на відміну від інших полімерів існує у вигляді блоків різної товщини. Матеріал плит кріплення – лист дюралевий ($\delta=5\text{мм}$) марки Д16Т ГОСТ 4784-97. Елементи системи центрування – стандартизовані: колонка направляюча 1030-1856 ГОСТ 17385-72 та втулка направляюча 1032-1351 У8А ГОСТ 17387-72.

Робота форми полягає у наступному. Форма знаходиться у розібраному стані. Арматура (мідні електроди) встановлюється у формувальну порожнину в отвори, виготовлені по твірних виштовхувачів. Частини форми I та II змикаються за допомогою відкидних гвинтів 12 та кріпильних гайок 13. Необхідна кількість формувальної композиції, відібрана з врахуванням об'єму ливників, дозується у завантажувальну камеру 3. Штоком 7 створюється тиск, під дією якого композиція із завантажувальної камери 3 через ливникову систему 4 попадає у формувальні порожнини форми. З метою видалення повітря з оформляючих порожнин під час їх заповнення композицією передбачені вентиляційні канали 14. Після проходження часу формування форму розмикають. За допомогою підпружинених виштовхувачів 5 вироби видаляють з оформляючих порожнин.

Будова форми забезпечує легкість її експлуатації та обслуговування. Форма

виготовлена у вигляді прямокутного паралелепіпеда для забезпечення можливості її встановлення між полюсами електромагніта та здійснення полімеризації у магнітному полі.

На основі експериментальних даних був вибраний композиційний склад матеріалу (табл. 3.24.) та оптимальні технологічні параметри (табл. 3.25.) виготовлення вологочутливих давачів вологомірів.

Таблиця 3.24.

Склад вихідної композиції для синтезу вологочутливих давачів

№ з/п	Назва сировини	Нормативний документ	Склад вихідної композиції,	
			мас.ч.	мас.%
1.	2-гідроксіетилметакрилат	ТУ 6-01-1240-80	70±0,5	
2.	Полівінілпіролідон	ТУ 64-9-03-86	30±0,5	
3.	Вода дистильована	ГОСТ 6709-72	10±0,5	
*4.	Мідь (порошок)	ТУ 24.4-31785134-001: 2013		50±0,5
*5.	Графіт ГЛС-3	ГОСТ 5420-74		25±0,5
**6.	Пероксид бензоїлу	ГОСТ 14888-78		0,3±0,01
*7.	Сульфат феруму (II)	ГОСТ 9485-80		0,05±0,001

* від маси ПМК; ** від маси мономеру.

Таблиця 3.25.

Технологічний режим синтезу матеріалу вологочутливих давачів

Склад композиції							Умови формування		
[ГЕМА], мас.ч.	[ПВП], мас.ч.	[H ₂ O], мас.ч.	[Мідь], мас.%	[Графіт], мас.%	[ПБ], мас.%	[FeSO ₄], мас.%	t _ф , °C	τ _ж , хв	τ _ф , хв
70±0,5	30±0,5	10±0,5	50±0,5	25±0,5	0,3±0,01	0,05±0,001	22±2	12±2	35±5

Для встановленого складу композиції визначені коефіцієнти технологічних втрат на стадіях синтезу (табл. 3.26.) та норми витрат вихідної сировини для розрахунку матеріального балансу процесу (табл. 3.27.). Під час роботи

досліджені і опробувані технологічні особливості стадій приготування композицій, їх дозування і полімеризація.

Таблиця 3.26.

Коефіцієнти технологічних втрат за стадіями

№ з/п	Стадія процесу	Коефіцієнти технологічних втрат*
1.	**Підготовка сировини: а) перегонка ГЕМА б) перекристалізація ПБ в) сушіння ПВП	0,35 0,22 0,1
2.	Приготування формувальної композиції (загальні втрати): а) дозування б) розчинення та змішування в) фільтрування полімер-мономерної композиції	0,02 0,01 0,04
3.	Завантаження композиції у форму	0,01
4.	Формування виробу.	0,05

* з експериментальних даних; ** сульфат феруму (II), порошок міді та графіт використовували без додаткового очищення

З використанням розробленого композиційного складу (табл. 3.24.) синтезовані експериментальні зразки композиційних кополімерів, наповнених комбінованими наповнювачами мідь/графіт, які характеризуються добрими фізико-механічними та електричними властивостями (табл. 3.28.).

Використовуючи синтезовані мідь- і цинкнаповнені матеріали спроектовано та сконструйовано тензодатчик тиску (рис. 3.54.), який досліджено та запатентовано [398] спільно з працівниками кафедри автоматизації теплових і хімічних процесів НУ «Львівська політехніка». Перебування у воді і набрякання забезпечує композиційному матеріалу високі пружні властивості та електропровідність.

Таблиця 3.27.

Норми витрат матеріалів на 1 кг матеріалу вологочутливих давачів
(з врахуванням втрат)

№ з/п	Назва сировини	Нормативний документ	Витрата на 1 кг, г
1	2	3	4
1.	2-гідроксіетилметакрилат	ТУ 6-01-1240-80	608,90
2.	Полівінілпіролідон	ТУ 64-9-03-86	212,30
3.	Вода дистильована	ГОСТ 6709-72	60,63
4.	Мідь (порошок)	ТУ 24.4-31785134-001: 2013	303,36
5.	Графіт ГЛС-3	ГОСТ 5420-74	151,70
6.	Пероксид бензоїлу	ГОСТ 14888-78	1,70
7.	Сульфат феруму (II)	ГОСТ 9485-80	0,31

Таблиця 3. 28.

Властивості матеріалу вологочутливих давачів

№ з/п	Параметр	Величина
1	Поверхнева твердість, МПа	375±5
2	Теплостійкість за Віка, °С	92±2
3	Водовміст, %	58±1
4	Питомий об'ємний електричний опір, Ом×м	825±15

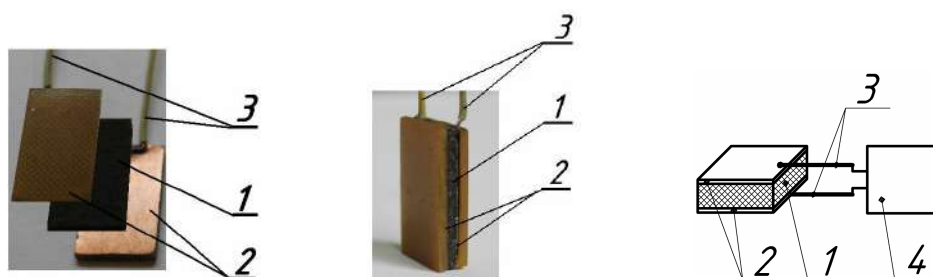


Рис. 3.54. Тензодатчик тиску

1 – плоский тензочутливий елемент; 2 – металеві електроди; 3 – відвідні контакти; 4 – реєструючий пристрій

Це призводить до більш суттєвої зміни електричного опору під час навантаження, що значно підвищує чутливість датчика та його функціональні властивості. Доцільне використання датчика для вимірювань у вологих середовищах, таких як застигаючі бетони, цементи та інші будівельні суміші. Датчик також можна використовувати для вимірювання гідростатичних тисків у воді.

Поєднання здатності поглинати вологу зі зміною електропровідності відкриває можливість використання металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів як чутливих елементів вологомірів, у тому числі, деревини [391]. Однією з переваг використання розроблених матеріалів як кондуктометричних давачів є можливість дослідження кінетики сушіння, а також здатність фіксування критичної вологості деревини за зміною опору матеріалу. Розроблений матеріал можливо використовувати для визначення вологості деревини під час атмосферного сушіння, конденсаційного сушіння, в сонячних сушильних камерах або сушіння за невисоких температур, оскільки зростання температури поза 50°C , як показали дослідження (п. 3.4.1.), впливає на електропровідність матеріалу давача.

На базі відділу інструментально-лабораторного контролю Державної екологічної Інспекції у Львівській області здійснені випробування розробленого матеріалу на можливість його використання як давача для дистанційного контролю вологості ґрунту (додаток В.). Конструктивно вологомір ґрунту (рис. 3.55, а) виконаний таким чином, що основна його частина – давач вологи (рис. 3.55, б) виготовляється з металонаповненого ПВП-ГЕМА кополімеру 1 у якому знаходяться два ізольовані електричні контакти 3, під'єднані до вимірювача опору. Давач з електродами кріпиться у захисному полімерному корпусі 4. Робоча частина давача захищена від пошкоджень полімерною захисною сіткою 2. Робота давача полягає у сорбуванні вологи з ґрунту із одночасною зміною електропровідності, яка ідентифікується зміною опору пористого матеріалу давача. Як еталон для вимірювань використано гравіметричний метод (ГОСТ 5180–84. ҐРУНТИ. Методи лабораторного визначення фізичних характеристик).

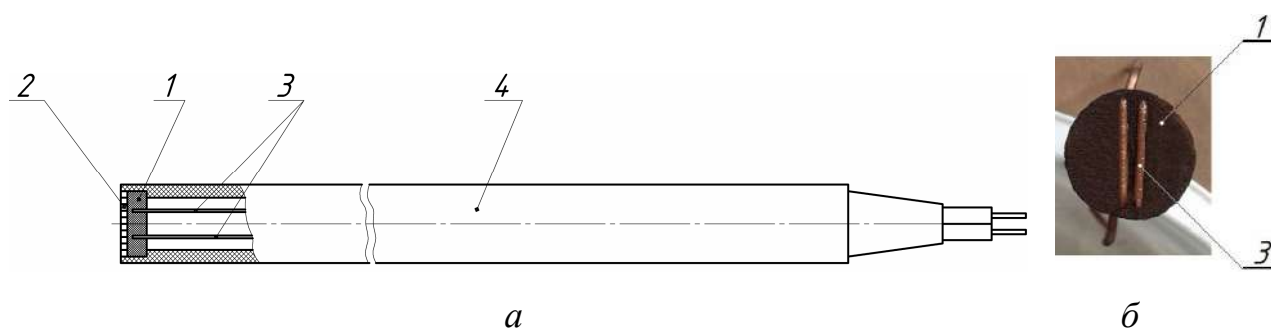


Рис. 3.55. Конструкція вологоміра ґрунту: а – вологомір; б – давач вологості
1 – вологочутливий елемент; 2 – захисна сітка; 3 – електроди; 4 – захисний корпус.

Внаслідок випробувань встановлено, що розроблений композиційний матеріал придатний для вимірювання вологості ґрунту кондуктометричним методом, середня абсолютна похибка вимірювання відносно даних гравіметричного методу становить 2,2%. Запропоновано прискорений стаціонарний спосіб визначення вологості ґрунту значно зменшує витрати часу, праці під час його застосування порівняно з еталоном, зокрема – відсутнє довготривале сушіння вологого зразка в термостаті та необхідність багаторазового зважування зразків ґрунту до постійної маси, існує можливість оперативного визначення вологості ґрунту у будь-яку пору дня та року без використання громіздкого лабораторного обладнання.

Висновки до розділу 3.

1. Вперше методом полімеризаційного наповнення одержані нові металонаповнені композити на основі ПВП-ГЕМА кополімерів та їх гідрогелів, які відзначаються широким спектром фізико-механічних, електричних та хімічних властивостей. Характерним для таких композитів є поєднання властивостей полімерної матриці – сорбційна здатність, міцність, еластичність, біосумісність з живим організмом і металу-наповнювача – електропровідність та теплостійкість.

2. Розроблені швидкотверднучі металонаповнені композиції на основі ПВП та ГЕМА. Дослідженням закономірностей полімеризації композицій ГЕМА-ПВП-метал визначено вплив основних чинників – природи, концентрації та

дисперсності Me, композиційного складу, природи та кількості розчинника, температури на кінетичні закономірності полімеризації, на основі яких обґрунтовані основні технологічні параметри одержання металонаповнених кополімерів та гідрогелів. Встановлено, що полімеризаційне наповнення відбувається з високою швидкістю за кімнатної температури, на повітрі без введення у систему додаткових ініціаторів. За результатами ІЧ- і ЯМР-спектроскопії, аналізу поверхневих явищ, які відбуваються на поверхні металу, встановлені топологія і хімізм полімеризації металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій. Доведено присутність фізичної взаємодії в системі ГЕМА-ПВП-метал, яка залежить від природи та активності металу.

3. Методами хімічного аналізу, ІЧ спектроскопії, СЕМ, фотоколориметрії, підтверджено перебіг прищепленої полімеризації ГЕМА на ПВП в присутності металічної поверхні з утворенням сітчастого кополімеру. Досліджено вплив металів на склад кополімерів, розраховані ефективності і ступені прищеплення та визначені можливі напрямки синтезу полімерів заданого складу. Встановлено взаємозв'язок фізико-механічних та теплофізичних властивостей синтезованих кополімерів з їх структурою. На основі досліджень визначені можливі напрямки застосування металонаповнених гідрогелів.

4. Досліджені електропровідні характеристики гідрогелевих композитів залежно від складу кополімеру, природи та вмісту МН та розчинника, умов навколишнього середовища. Виявлено зміну об'ємного електричного опору матеріалів від вологості, температури, рН середовища, присутності низькомолекулярних речовин, що відкриває перспективу їх використання у давачах електровимірювальних приладів.

5. Розроблено метод одержання металонаповнених електропровідних гідрогелевих матеріалів в магнітному полі з, порівняно, невеликими кількостями феромагнетика, що сприяє орієнтації його частинок та створення однонаправленої електропровідності. Встановлено, що одержані композиційні гідрогелі володіють анізотропією електропровідності, яку можна змінювати в заданому напрямку змінюючи природу, кількість металу та напруженість магнітного поля.

6. З використанням здійснених досліджень розроблені основи технології формування методом полімеризаційного наповнення малотоннажних виробів з композиційних ПВП-ГЕМА кополімерів, яку можна здійснити безпосередньо в лабораторних умовах. Синтезовані експериментальні зразки на основі кополімерів та гідрогелів та доведено можливість їх використання як чутливих елементів давачів тиску та вологомірів. На базі відділу інструментально-лабораторного контролю Державної екологічної Інспекції у Львівській області здійснені випробування розробленого матеріалу на можливість його використання як давача вологості вологовимірювальних приладів. Запропоновано прискорений стаціонарний спосіб визначення вологості ґрунту, який значно зменшує витрати часу та праці під час його застосування. Встановлено, що розроблений гідрогелевий композиційний матеріал придатний для вимірювання вологості ґрунту кондуктометричним методом, середня абсолютна похибка вимірювання відносно даних гравіметричного методу становить 2,2%. Цей показник є на рівні, а в деяких випадках і кращим серед існуючих на даний час вологомірів.

7. Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях [360, 361, 364, 371, 373, 374, 377, 381-384, 386, 387, 389, 391, 395-405].

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБЛЕННЯ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ВІДЦЕНТРОВОГО ФОРМУВАННЯ ПЛІВКОВИХ ГІДРОГЕЛІВ, НАПОВНЕНИХ ПОРОШКАМИ МЕТАЛІВ

Композиційні металонаповнені гідрогельні матеріали в багатьох випадках під час експлуатації використовуються у вигляді плівок, в медицині це – різного роду мембрани, трансдермальні препарати, імпланти, елементи медичної апаратури, призначені для встановлення її надійного контакту з організмом людини, в приладобудуванні – елементи різних давачів (вологи, температури, тиску, концентрації газоподібних та рідких продуктів) і т.п.

Однією з галузей медицини, де особливо гостро відчувається потреба у розробленні металонаповнених гідрогелевих матеріалів та малотоннажних технологій одержання плівкових виробів на їх основі, які можна здійснити безпосередньо в амбулаторних або клінічних умовах, є металотерапія та магнітотерапія [406-411]. Зокрема, гідрогелеві плівки, наповнені металами та стопами різної природи завдяки своїм специфічним характеристикам є перспективними у виготовленні магнітофорних та металевих плівкових аплікаторів. Сорбційна здатність металонаповнених гідрогелів на основі ПВП-ГЕМА кополімерів забезпечує можливість здійснювати одночасно з магнітотерапією магніто- та електрофорез лікарських препаратів [409].

Однак під час одержання композиційних металогідрогелевих плівок постають дві проблеми – пошук та вибір методу одержання плівок прогнозованої товщини та методу їх наповнення металами. На даний час найпоширенішими методами одержання гідрогелевих плівок є формування з розчинів полімерів та полімеризація в розчиннику. Для одержання плівок використовують способи формування між двома скляними пластинами [412, 413], поливу на скляну поверхню за допомогою формувального ножа [414] та мокання [415]. Найпростішими, з технологічної точки зору, є полив та мокання. Однак формуванням поливом важко отримати плівки заданої та однакової товщини з якісною поверхнею. Моканням можливо одержати ультратонкі покриття, проте існує проблема рівнотовщинності плівок. Для плівок, виготовлених у формах,

характерна підвищена якість поверхні та відсутність різнотовщинності. Однак у цьому випадку виникають труднощі в заповненні формувальної порожнини форми композицією без повітряних включень, що ускладнюється зі збільшенням розмірів форми, зменшенням товщини плівки, а також із підвищенням в'язкості композиції. Перелічені проблеми значно посилюються під час виготовлення наповнених, армованих та багатошарових плівок. Водночас використання ПВП-ГЕМА композицій супроводжується високою адгезією плівки до формотворних скляних поверхонь. Вирішення цієї проблеми вимагає використання антиадгезивних речовин, що не завжди є бажаним, оскільки це впливає на чистоту плівок і вимагає подальшої їх обробки. Тому актуальною є проблема розроблення нових, простих у виконанні, продуктивних та технологічних методів одержання плівкових гідрогелевих матеріалів, зокрема, металонаповнених.

Описаними у попередньому розділі дослідженнями, встановлені закономірності кополімеризації ПВП з ГЕМА в присутності дрібнодисперсних порошоків металів. Дані закономірності відображають вплив композиційного складу, природи та вмісту металевого наповнювача, умов реакції на швидкість процесу, вихід полімеру, структуру та властивості кополімерів. Використання, як ініціувальної системи, комплексу ПВП- Me^{n+} дало змогу здійснювати синтез кополімерів з високою швидкістю (час тверднення композицій – від 2 до 30 хв.) за кімнатної температури на повітрі. Висока реакційна здатність та технологічність ПВП-ГЕМА композицій створює передумови їх використання для одержання плівкових виробів відцентровим формуванням. Відцентрове формування є одним із методів виготовлення виробів з пластмас у вигляді тіл обертання заливанням матеріалу, який знаходиться у в'язкотекучому стані, у форму, що обертається в одній площині. Під дією відцентрових сил матеріал рівномірно розподіляється на внутрішній поверхні форми суцільним шаром, утворюючи під час затвердження необхідну конфігурацію. Метод використовується переважно для виготовлення труб, втулок, підшипників ковзання, шестерень та різноманітних заготовок [75].

Відцентровим формуванням переробляють композиції (компаунди) на основі поліестерних, епоксидних та інших зв'язних, капролактаму, поліакрилатів,

поліетилену низької густини, поліамідів, а також пастоподібні формувальні композиції (пластизолі) на основі полівінілхлориду. Цим методом можуть також перероблятися тонкодисперсні сипкі полімерні матеріали у вигляді порошків та гранул. Аналіз процесу відцентрового формування вказує на можливість використання даного методу для переробки композицій ПВП-ГЕМА в присутності йонів металів змінного ступеня окиснення та виготовлення композиційних матеріалів на їх основі. Крім того цьому сприяє висока реакційна здатність та можливість в широких межах регулювати час перебування у рідкому стані таких композицій[352, 354]. У зв'язку з цим в роботі було поставлено завдання розробити обладнання та технологію для виготовлення гідрогелевих плівок методом відцентрового формування.

4.1. Конструювання обладнання та оснащення для відцентрового формування гідрогелевих плівок

Обладнання для відцентрового формування класифікується за технологічними та конструктивними ознаками. Існують спеціалізовані відцентрові установки для переробки компаундів, пластизолей та порошкових композиційних матеріалів, які відрізняються конструкцією пристроїв для дозування та формування (залежно від конфігурації виробу) [75]. Довгі труби та гільзи виготовляються у формах, які обертаються навколо горизонтальної осі. Для виготовлення виробів, діаметр яких є більшим за висоту, використовують форми, які обертаються навколо вертикальної осі. Установка та оснащення для відцентрового формування гідрогелевих плівок повинні задовольняти наступні вимоги:

- простота конструкції, яка би забезпечила малий час її монтажу та налагодження, співмірний з часом життєздатності композицій;
- легкість регулювання технологічних параметрів переробки та видалення готового виробу;
- можливість виготовлення плівок різних габаритних розмірів та складу.

Враховуючи ці вимоги, прототипом для конструювання установки для

відцентрового формування плівок з полімерних гідрогелів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА було обрано установку з механізмом обертання форми від валу центрифуги, який приводиться в рух ремінною передачею [416]. Проектована форма представляє собою пустотілий циліндр з горизонтальною віссю обертання [417, 418]. Існуючі установки та форми для широко використовуються для переробки полімерних матеріалів, які характеризуються певними значеннями усадки, завдяки якій сформований виріб легко видаляється з форми. Матеріали, які мають малі значення усадки, або характеризуються високою адгезією до поверхні форми, наприклад, композиції на основі епоксидних та поліестерних смол, переробляються з використанням опорних рідин (гексанат свинцю, ртуть і т.п.) [419]. Завдяки присутності в структурі ПВП-ГЕМА кополімеру великої кількості полярних груп, отримані покриття характеризуються високою адгезією до різних поверхонь, навіть під час набрякання у воді. Однак використання антиадгезійних рідин, в цьому випадку, є неможливим через високу поверхневу енергію і реакційну здатність рідких ПВП-ГЕМА композицій (можливе змішування як із солями, так і з ртуттю). Для вирішення цієї проблеми пропонується в циліндричній формі додатково передбачити трубчасту вставку до поверхні якої гідрогелевий матеріал має низьку адгезію [418]. Це забезпечить можливість безперешкодного видалення вставки з відформованим виробом з подальшим його зняттям, що виключає можливість руйнування або пошкодження, а також підвищує якість поверхні плівки. Тому з метою вибору матеріалу для виготовлення трубчастої вставки необхідно було дослідити адгезійну міцність зв'язку між ПВП-ГЕМА кополімером та деякими матеріалами (табл. 4.1.). Одержані результати свідчать про те, що ПВП-ГЕМА кополімери володіють найбільшою адгезією до металів та скла, внаслідок чого видалення виробу з металевих та скляних форм без його руйнування є неможливим [417]. І навпаки, до фторопласту, поліетилену та поліпропілену адгезія відсутня. Передбачаючи можливість здійснення полімеризації за підвищених температур ($\sim 100^{\circ}\text{C}$), а також, враховуючи еластичність та вартість матеріалу, для виготовлення трубчастої вставки вибираємо поліетилен високої густини.

Таблиця 4.1.

Міцність адгезійного зв'язку (σ_{ad} , МПа) матеріалу на основі кополімеру ПВП з ГЕМА до поверхонь різної природи (ГЕМА: ПВП = 80:20 мас.ч.)

№ з/п	Матеріал поверхні	σ_{ad} , МПа
1	скло	>5,00
2	сталь	3,72
3	алюміній	2,10
4	полістирол	0,27
5	поліпропілен	відсутня
6	поліетилен	відсутня
7	фторопласт	відсутня

Основним вузлом спроектованої установки (позначення в описі за текстом) є циліндрична форма 1 для відцентрового формування, яка приводиться в рух через ремінну передачу 22 електродвигуном 20 (рис. 4.1.). В циліндричний корпус форми 1 перед збиранням установки вставляється поліетиленова вставка 4, яка представляє собою розрізану по довжині трубу. Форма з обох боків закривається торцевими кришками 2 та 3 з ущільнюючими прокладками 13. По центру кришок виконані отвори для з'єднання їх з привідним валом 7 та пустотілим валом 8. Привідний вал 7 з'єднаний ремінною передачею 22 з електродвигуном 20. Через вал 8 виготовлено циліндричний канал для завантаження композиції та можливості створення вакууму в формі та, за потреби, заповнення її інертним газом. Відкривається та перекривається канал гвинтом 15. На валах 7 та 8 кріпляться радіальні однорядні підшипники 21, які поміщаються у відповідні гнізда опор 5 та 6. Фіксуються підшипники гвинтами 16. Опора 6 монтується на станині 11 за допомогою болтів 19. Для опори 6 передбачена можливість регулювання її висоти, а, відповідно, і осі форми, відносно станини 11. Регулювання висоти здійснюється за допомогою пазів, виконаних у кутнику 9. Рівень установки встановлюється за допомогою регулювальних гвинтів 17 та фіксується бульбашковим пристроєм 12.

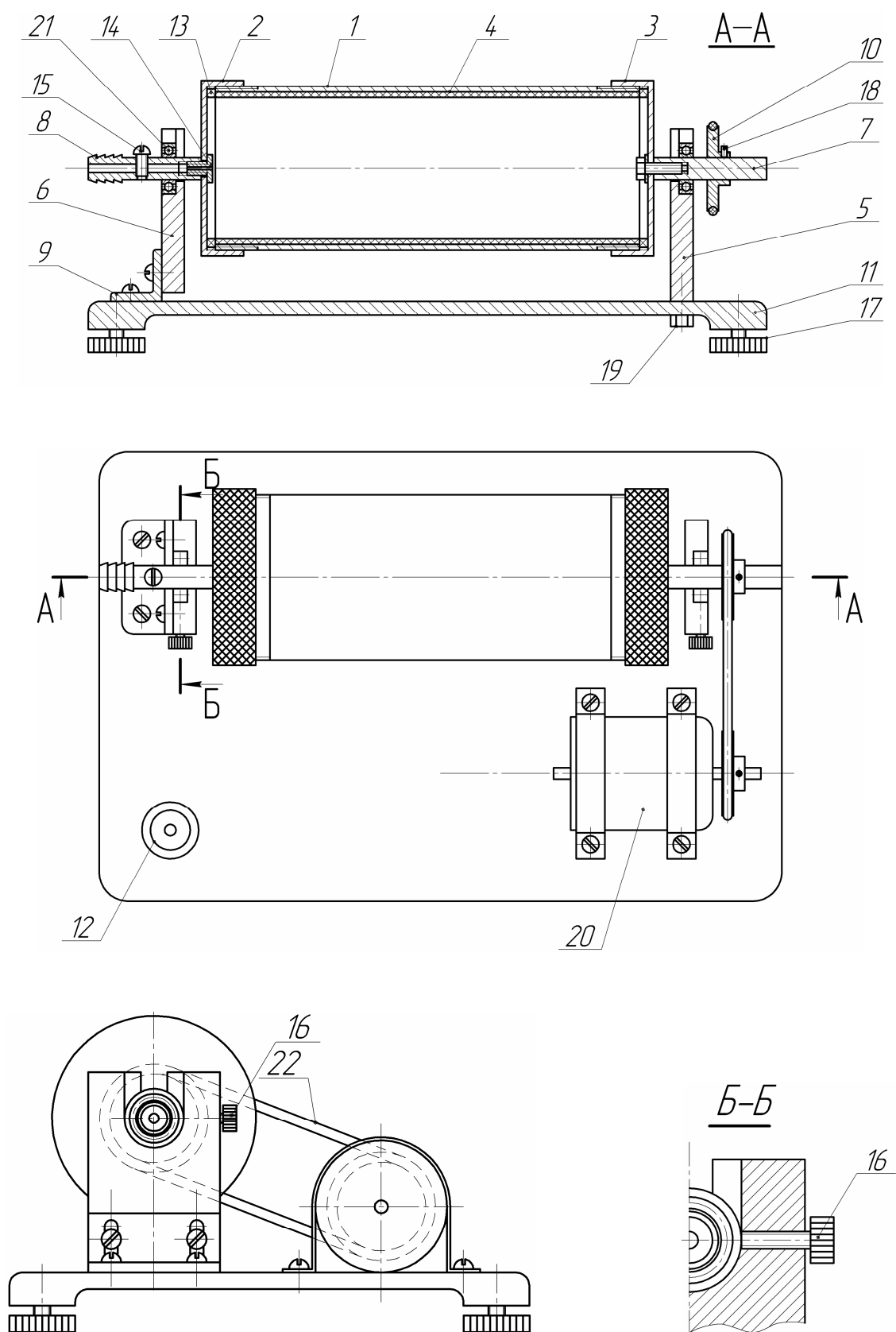


Рис. 4.1. Установка для виготовлення плівок відцентровим методом

Перед початком роботи форму 1 встановлюють горизонтально. Змішування компонентів полімерної композиції відбувається поза формою, безпосередньо перед завантаженням. Приготовану дозу ПВП-ГЕМА композиції завантажують у форму 1. Вмикають двигун 21 для надання обертового руху формі 1, частоту обертання якої регулюють за допомогою регулятора швидкості. Залежно від фізико-механічних та реологічних характеристик полімерної композиції та товщини виробу задають частоту обертання форми (500-2000 об/хв). Для в'язких композицій використовують режими з високими частотами обертання, оскільки за таких умов більш інтенсивно відбувається видалення газових включень та бульбашок повітря. Після необхідного часу формування, який залежить від ступеня полімеризації або тверднення композиції, вмикають електродвигун 21, знімають форму з опор і відкручують кришки 2 та 3. Після цього виштовхують з форми 1 полімерну вставку 4 з трубчастим гідрогелевим виробом. Використовуючи еластичність вставки, розводять краї розрізу вставки, вилучають готовий виріб у вигляді трубчастої гідрогелевої плівки (рис. 4.2.).

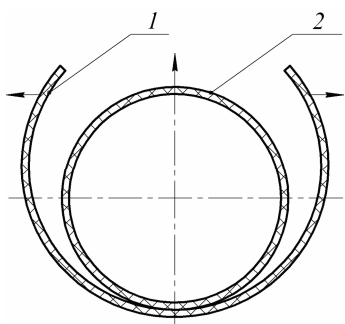


Рис. 4.2. Схема видалення гідрогелевого виробу із полімерної вставки: 1 – вставка; 2 – виріб

За необхідності виріб розрізають по довжині. Після цього цикл повторюють. Одержані гідрогелеві плівки характеризуються рівнотовщинністю та високою якістю поверхні.

Залежно від в'язкості та природи композиції можливі наступні способи заповнення форми 1 та роботи установки [421]:

1. У випадку використання рідких високореакційноздатних композицій, які не потребують вакуумування, форму 1 заповнюють полімерною композицією через отвір валу. Після цього вмикають електродвигун 21.

2. В'язкі композиції завантажують у зняту форму 1, встановлену вертикально. Для цього знімають ремінь 23 зі шківів 10, знімають форму 1, відкручують кришку

2, завантажують композицію в порожнину форми, збирають та встановлюють форму у зворотному порядку.

3. Композиції, які потребують вакуумування та здійснення полімеризації у середовищі інертного газу, завантажують як описано у 1 або 2 випадку. До штуцера валу 6 під'єднують шланг, через який створюють розрідження та нагнітають інертний газ. Після цього від'єднують шланг та вмикають електродвигун 21.

4. Для одержання армованих плівок перед складанням установки необхідно вкласти армувальний матеріал у вставку 4, помістити вставку у форму і здійснити дозування композиції одним із перелічених способів.

На основі типової установки для відцентрового формування сконструйована лабораторна установка з діаметром циліндричної форми $D=45$ мм та площею формувальної поверхні $S=224$ см² (рис. 4.3.).

З метою підвищення продуктивності відцентрової установки розроблено конструкцію двогніздної форми (рис. 4.4.). За потреби, гнізdnість можливо збільшувати. Таке виконання циліндричної форми підвищує її продуктивність, оскільки забезпечує одночасне формування декількох виробів (можливо з композицій різного складу) за один технологічний цикл.

У деяких випадках, наприклад, під час полімеризації ПВП-ГЕМА композицій в присутності ініціаторів радикального типу, є необхідність здійснення процесу відцентрового формування за підвищених температур. З цією метою для обігрівання циліндричної форми в будові установки передбачено нагрівальну камеру (рис. 4.5.). Нагрівальна камера складається з двох частин. В нижній нерухомій частині 2 розміщені омичні нагрівачі 4. Інерційність у передаванні тепла через полімерну вставку, а також постійне перемішування повітря в нагрівальній камері внаслідок обертання форми, забезпечують в ній відмінні термостатуючі умови. Монтаж відцентрової форми відбувається за відкинутої верхньої частини 1 нагрівальної камери. Після закріплення форми закривається верхня частина камери, вмикається електродвигун та нагрівачі, які працюють у автоматичному режимі.

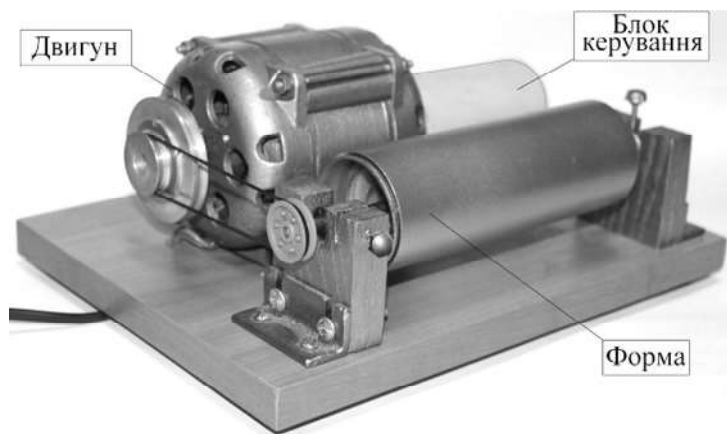


Рис. 4.3. Лабораторна установка для відцентрового формування плівок з полімерних гідрогелів

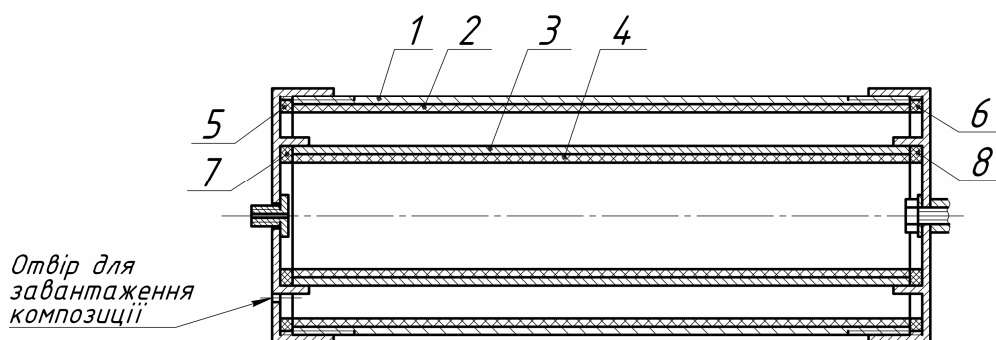


Рис. 4.4. Конструкція двогніздної відцентрової форми

1, 3 – циліндрична форма; 2, 4 – полімерна вставка; 5, 6, 7, 8 – ущільнювальні прокладки

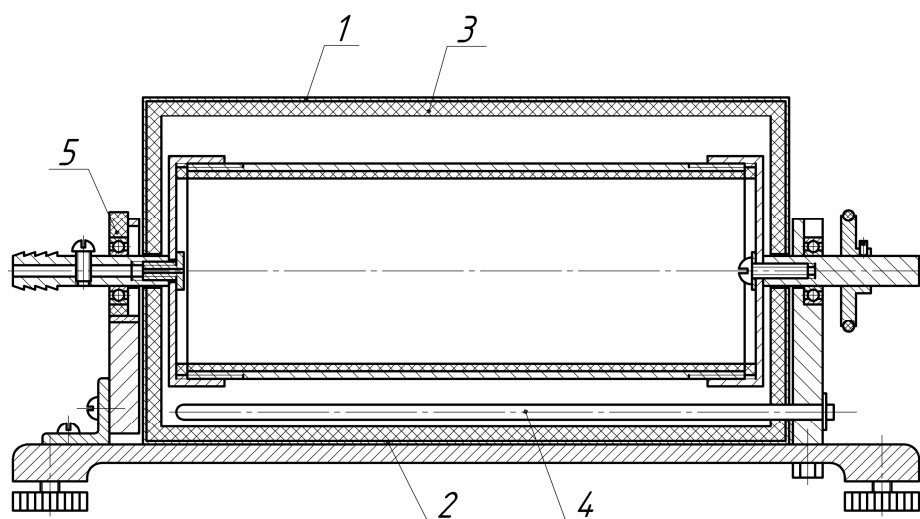


Рис. 4.5. Відцентрова форма з нагрівальною камерою

1 – верхня частина камери; 2 – нижня частина камери; 3 – теплоізолюючий матеріал; 4 – нагрівачі; 5 – компенсатор теплового розширення форми

Однак оснащення відцентрової установки нагрівальною камерою знижує її працездатність через додаткові осьові зусилля, які виникають через теплове розширення форми по довжині. Особливо це буде відчутно для форм більших розмірів. Внаслідок нагрівання форми відбувається термічне видовження корпусу, що є причиною виникнення додаткових осьових зусиль, які через кришки та вали передаються на опори та вузли обертання установки, що призводить до перекосів та перевантаження вузлів обертання і, як наслідок, до бракованого полотна гідрогелевої плівки. Для усунення даного недоліку в конструкції форми передбачено компенсатор теплового розширення форми (рис. 4.6.). Компенсатор складається з металевої циліндричної втулки 1 у якій вмонтована фторопластова вставка 2. З'єднання – посадка з зазором, яка повинна забезпечити вільний поступальний рух вставки 2 у втулці 1. Для запобігання обертанню вставки 2 у її конструкції передбачений прямокутний виступ, який із зазором встановлюється у прямокутному пазі втулки 1. Довжина паза втулки 1 становить $\frac{2}{3}$ її ширини.

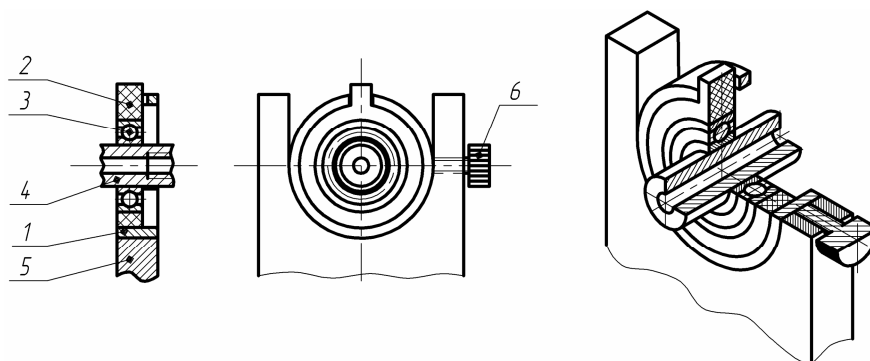


Рис. 4.6. Будова компенсатора теплового розширення циліндричної форми:

1 - металева втулка; 2 - тефлонова вставка; 3 - кульковий підшипник; 4 - вал циліндричної форми; 5 - опора; 6 - кріпильний гвинт.

У вставку 2 з натягом кріпиться кульковий підшипник 3, який монтується на валі 4. Нерухоме з'єднання втулки 1 з опорою 5 забезпечується кріпильним гвинтом 6. Під час нагрівання та поздовжнього розширення форми вал 4 з підшипником 3 та вставкою 2 може вільно рухатись поступально у втулці 1 без створення осьових зусиль. Після закінчення процесу формування нагрівачі та електродвигун вимикаються. Під час охолодження форми відбувається

зменшення її розмірів по довжині та переміщення вставки 2 у втулці 1 у зворотному напрямку. Таким чином вали з підшипниками, закріплені в опорах з використанням компенсаторів теплового розширення, не відчувають знакоперемінних радіальних навантажень, завдяки чому не зменшується працездатність установки та не погіршуються властивості гідрогелевих плівок.

4.2. Встановлення та обґрунтування технологічних параметрів переробки металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій у плівки відцентровим формуванням

З метою суміщення стадій синтезу кополімеру і подальшого його набрякання кополімеризацію ГЕМА і ПВП рекомендується здійснювати у розчиннику (воді). Полімеризація таких систем відбувається через стадію комплексоутворення між мономером і полімерною матрицею ПВП за участі йонів металів змінного ступеня окиснення [356-420] та металічної поверхні наповнювача, внаслідок чого спостерігається висока швидкість реакції та глибокий ступінь конверсії. Одержані кінетичні результати обґрунтували можливість полімеризації досліджуваних металонаповнених композицій за кімнатної температури, в присутності кисню повітря, без додаткового вакуумування (розділ 3).

Не дивлячись на технологічно прості умови одержання полімеру, простоту конструкції форми та принцип дії відцентрової установки, під час одержання гідрогелевих плівок виникає необхідність вирішення ряду завдань, до яких належить обґрунтування та встановлення технологічних параметрів процесу. Від коректності вибору технологічних параметрів переробки залежить як технологічна ефективність роботи відцентрової установки, так і властивості та якість готового виробу. На основі експериментальних досліджень полімеризації ПВП-ГЕМА композицій та аналізу типового технологічного процесу відцентрового формування [75] встановлено, що основними технологічними параметрами методу відцентрового формування плівок з полімерних гідрогелів є: тривалість змішування та дозування композиції у форму ($\tau_{з.д.}$), температура формування (T_{ϕ}), період форполімеризації ($\tau_{\phi п}$), тривалість формування (τ_{ϕ}) і

частота обертання форми (n), від якої залежить величина відцентрової сили (F_B) та тиск формування (P_Φ) – тиск, який діє на зовнішню поверхню плівки [421]. Такі технологічні параметри, як тривалість змішування та дозування композиції у форму, температура та тривалість формування встановлюються аналогічно до відповідних технологічних параметрів процесу формування виробів з металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів методом заливання у форму (п. 3.6.2.)

Період форполімеризації – час витримування композиції за межами відцентрової форми з метою отримання маси з підвищеною в'язкістю. Цей час входить у час життєздатності (п. 3.6.1.). Дослідним методом встановлено залежність між періодом форполімеризації та часом життєздатності композиції:

$$\tau_{\text{фп}} \leq \tau_{\text{ж}} - 0,2 \div 0,3 \text{ хв}$$

Тривалість формування визначається на основі даних дослідження кінетики полімеризації металонаповнених композицій. Тривалість формування приймали як час, коли ступінь конверсії становить 98-99%.

Частота обертання форми.

Від робочої частоти обертання форми залежить якість та фізико-механічні властивості плівки. Частота обертання впливає на величину відцентрової сили, а відповідно, на тиск формування плівки і щільність плівки. В роботі встановлені залежності, які дають можливість визначити дані параметри та зв'язок між ними [378, 422]. Зв'язок між параметрами руху досліджуваного тіла та силами, що діють на це тіло, математично описується II законом Ньютона [423]:

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a}, \quad (4.1)$$

де: \vec{F} – сумарний добуток усіх сил, що діють на тіло; m – маса тіла; \vec{a} – прискорення тіла.

Під час рівномірного обертання матеріальної точки по колу, її прискорення визначається як:

$$a = \frac{V^2}{R}, \quad (4.2)$$

де: V – лінійна швидкість, м/с; R – радіус кола, м.

Тоді, для розрахунку відцентрової сили F_b , яка діє у циліндричній формі на полімер-мономерну композицію використаємо рівняння:

$$F_b = \frac{mV^2}{R}, \quad (4.3)$$

де: m – маса композиції, завантаженої у форму, кг; R – внутрішній радіус форми (зовнішній радіус виробу), м (рис.4.7.);

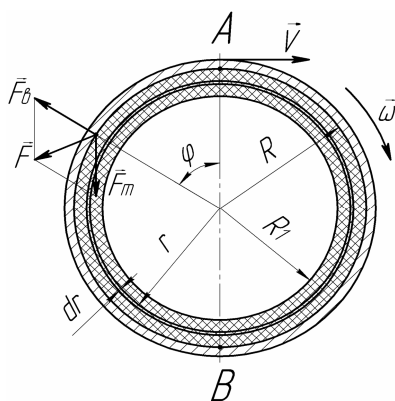


Рис.4.7. Поперечний переріз циліндричної форми з полімер-мономерною композицією та схема діючих сил під час відцентрового формування.

Лінійна швидкість визначається через кутову швидкість із залежності:

$$V = \omega \cdot R, \quad (4.4)$$

де: ω – кутова швидкість, c^{-1} ;

Кутова швидкість пов'язана із частотою обертів n (c^{-1}):

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot n. \quad (4.5)$$

Використовуючи (4), (5) та (3) отримаємо:

$$F_b = 4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot n^2 \cdot R \quad \text{або} \quad F_b = 2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot n^2 \cdot D \quad (4.6)$$

З рівняння (4.6) випливає, що відцентрова сила, яка діє на композицію в циліндричній формі, залежить від частоти обертання та діаметру формувальної порожнини. Оскільки відцентрова сила є основним чинником, який впливає на якість виробів під час відцентрового формування, то характер заповнення форми, а саме розподіл матеріалу на формувальній поверхні форми, залежить від частоти її обертання, тобто від кутової швидкості. Так, у випадку недостатньої швидкості обертання композиція буде підніматись на деяку висоту в пристінному шарі в напрямку обертання і стікати по стінці донизу (рис.4.8, а). Із збільшенням частоти обертів форми висота піднімання композиції зростає. За деякої кількості обертів композиція досягає певної точки, а потім падає донизу (рис.4.8, б). Формування

плівки в такому випадку також буде неможливим.

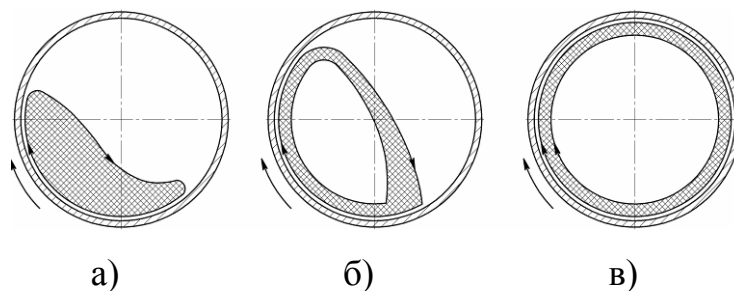


Рис. 4.8. Схема руху композиції за різних швидкостей обертання форми

В умовах подальшого збільшення кутової швидкості обертання форми відцентрова сила, що діє на матеріал, набуває значення за якого композиція починає обертатись разом із формою, не відриваючись від її внутрішньої поверхні (рис.4.8, в). Частота обертання форми в такому випадку називається критичною $n_{кр}$ [419]. Для формування плівок з якісною поверхнею робоча частота обертання форми $n_{роб}$ повинна бути більшою за критичну:

$$n_{роб} > n_{кр} \quad (4.7)$$

На рис.4.7. показані сили, які діють на композицію під час формування виробу. Вектор відцентрової сили направлений вздовж радіуса від центра, вектор сили тяжіння, яка діє на матеріал – вниз перпендикулярно до осі обертання форми. Використовуючи теорему косинусів [424], отримаємо:

$$F^2 = (mR\omega^2)^2 + (mg)^2 - 2m\omega^2 R \cdot mg \cdot \cos\varphi \quad (4.8)$$

У випадку $\varphi=0^0$ (точка А) $\cos\varphi=1$, тоді:

$$F_g = \sqrt{(mR\omega^2 - mg)^2} = mR\omega^2 - mg \quad (4.9)$$

У випадку $\varphi=180^0$ (точка В) $\cos\varphi=-1$, тоді:

$$F_g = \sqrt{(mR\omega^2 + mg)^2} = mR\omega^2 + mg \quad (4.10)$$

Отже, коли полімер-мономерна композиція знаходиться в точці В, на неї діє більша сила ніж в точці А. Це примушує матеріал розподілятися рівномірно по внутрішній поверхні горизонтальної форми. З рівняння (4.9) випливає, що композиція почне рухатись разом з поверхнею форми за певного значення (критичного) відцентрової сили, яке буде більшим за величину сили тяжіння:

$$F_e > F_m, \text{ тобто } mR\omega_{кр}^2 > mg \quad (4.11)$$

Враховуючи, що $\omega = 2 \cdot \pi \cdot n$:

$$4\pi^2 n_{кр}^2 mR > mg, \\ n_{кр} > \sqrt{\frac{g}{4\pi^2 R}}, \quad (4.12)$$

Одержане рівняння свідчить про те, що критична частота обертання відцентрової форми залежить лише від її геометричних параметрів, а саме – від діаметра. У нашому випадку за $D = 45$ мм частота обертання форми повинна бути більшою за 198 об/хв [417, 421]. Звичайно, що якість поверхні плівки в першу чергу буде залежати від сили притискання плівки до формотвірної поверхні. Тиск, який буде спричинювати відцентрова сила на шар композиції буде рівний:

$$P = \frac{F_e}{S} = \frac{F_e}{2\pi Rl}, \quad (4.13)$$

де $S = 2\pi Rl$ – площа поверхні шару композиції, m^2 ; l – робоча довжина формувальної порожнини форми, м.

Масу елементарного шару dm можна розрахувати, як

$$dm = \rho \cdot 2\pi \cdot r \cdot l \cdot dr, \quad (4.14)$$

де ρ – густина композиції, $кг/м^3$; r – радіус елементарного шару композиції, м; dr – товщина елементарного шару композиції, м.

Тоді, величину відцентрової сили, яка діє на елементарний шар з радіусом r та товщиною dr (рис. 4.7.) можна представити як:

$$dF_e = \frac{\rho \cdot 2\pi \cdot r \cdot l \cdot dr \cdot \omega^2 \cdot r^2}{r} = 2\pi \cdot l \cdot \rho \cdot \omega^2 \cdot r^2 \cdot dr \quad (4.15)$$

Інтегруючи рівняння (4.15) від R_1 до R , отримаємо рівняння для визначення відцентрової сили, яка діє на композицію:

$$F_e = 2\pi l \rho \omega^2 \int_{R_1}^R r^2 dr = \frac{2\pi l \rho \omega^2 (R^3 - R_1^3)}{3}, \quad (4.16)$$

де R – зовнішній радіус плівки, м; R_1 – внутрішній радіус плівки, м.

З рівняння (4.13), використовуючи (4.16) визначаємо тиск, який діє на зовнішню поверхню плівки:

$$P_{\phi} = \frac{\rho\omega^2(R^3 - R_1^3)}{3R} \quad \text{або} \quad P_{\phi} = \frac{4\rho\pi^2 n^2 (R^3 - R_1^3)}{3R} \quad (4.17)$$

Однією з переваг розробленого методу формування плівкових гідрогелів є можливість одержання плівок із заданою товщиною. З цією метою отримані залежності, використання яких дасть можливість одержувати плівки контрольованої товщини через зміну об'єму завантажуваної у форму композиції V_{κ} (см³). Для матеріалів з відомою усадкою [421, 422]:

$$V_{\kappa} = \frac{\pi \cdot \delta \cdot l}{4} (1 + 0,01Y)(2D - \delta(1 + 0,01Y)), \quad (4.18)$$

де: δ – товщина плівки, см; D – діаметр формувальної порожнини циліндричної форми, см; Y – усадка полімерного матеріалу, %.

Для визначення товщини плівок, які формуються з реакційноздатних мономерних композицій з одночасною полімеризацією (поліконденсацією) запропонована залежність [421, 422]:

$$V_{\kappa} = \frac{\pi \cdot \delta \cdot l}{4} \cdot \frac{\rho_n}{\rho_m} \cdot (2D - \delta), \quad (4.19)$$

де: ρ_n, ρ_m – відповідно густини полімеру та вихідної композиції, г/см³.

4.3. Дослідження впливу умов формування на якість та структуру плівкових виробів

Під час одержання якісних металонаповнених плівок відцентровим методом поруч з їх механічними, фізичними та хімічними характеристиками важливе місце займають технологічні властивості вихідної формувальної композиції (наприклад, час життєздатності, час затвердження, здатність до розшарування) та готового виробу (наприклад, якість поверхні). Здатність до розшарування композицій з порошками МН, та якість поверхні плівкових виробів потребують уваги через сам принцип формування плівок відцентровим методом, визначальним чинником якого є присутність відцентрової сили та її величина, що залежить від густини.

4.3.1. Дослідження процесу ліквації наповнювача

Відцентрова сила, яка виникає під час обертання гетерогенної композиції призводить до її розшарування – ліквації компонентів, яка відбувається через різницю їх густин. Явище ліквації є головним чинником під час відцентрового формування наповнених порошками металів ПВП-ГЕМА композицій і впливає на появу анізотропії властивостей плівкових виробів. Очевидно, що частинки наповнювача під дією відцентрової сили будуть мігрувати у в'язкотекучій композиції до внутрішньої поверхні форми, тобто у зовнішні шари плівки. Як бачимо з отриманих рівнянь (6-15) величина відцентрової сили головним чином залежить від частоти обертів циліндричної форми, діаметру форми та густини композиції. Інтенсивність розшарування можна спостерігати у сформованій структурі композиційної плівки. На рис. 4.9. представлено характер розподілу металевого порошкового наповнювача залежно від частоти обертання відцентрової форми. Як бачимо, найбільш рівномірно наповнювач розподілений за товщиною плівки у випадку найменших швидкостей обертання (рис. 4.9., а). І, цілком закономірно, що розшарування композиції посилюється з підвищенням частоти обертання циліндричної форми. Зменшення діаметру форми призводить до зменшення відцентрової сили (4.6.), що проявляється на послабленні явища ліквації (рис. 4.10.).

Крім зазначених кінематичних та фізичних чинників на структуру металонаповненої плівки буде впливати в'язкість та швидкість полімеризації вихідної композиції, які залежать від її складу. На інтенсивність зростання в'язкості впливає швидкість полімеризації, яка підвищується зі збільшенням у складі композиції вмісту ПВП (рис. 3.5., а) і зменшується у випадку розведення композиції розчинником (рис. 3.6., б). Зміна складу композиції відображається на структурі одержаних матеріалів. Підвищення в'язкості внаслідок введення більшої кількості ПВП суттєво впливає на характер ліквації наповнювача (рис. 4.11.), однак, цей вплив є значно меншим ніж вплив присутності в композиції розчинника (рис. 4.12.).

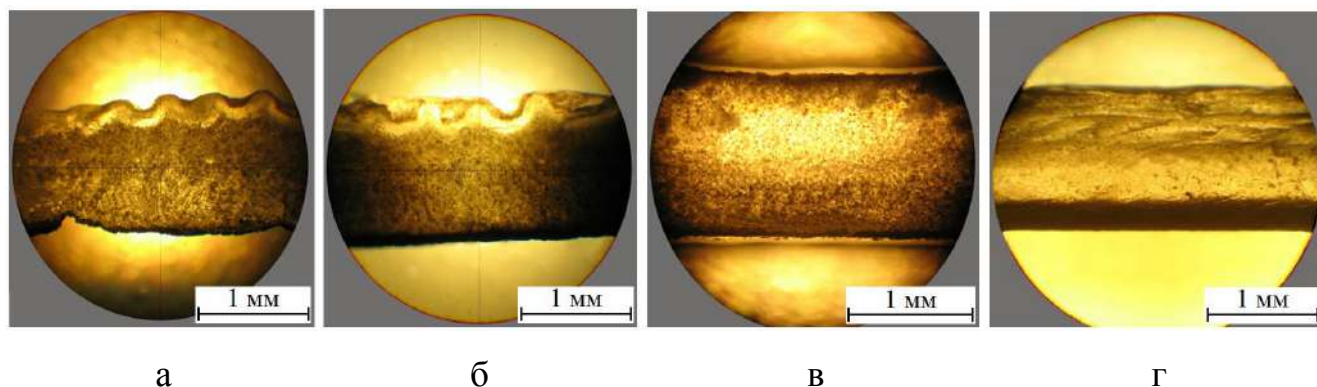


Рис. 4.9. Вплив частоти обертання циліндричної форми на ліквідацію наповнювача (ГЕМА:ПВП:Н₂О = 70:30:50 (мас.ч.), [Zn] = 20 мас.%):
а – 250 об/хв.; б – 700 об/хв.; в – 1350 об/хв.; г – 2000 об/хв.

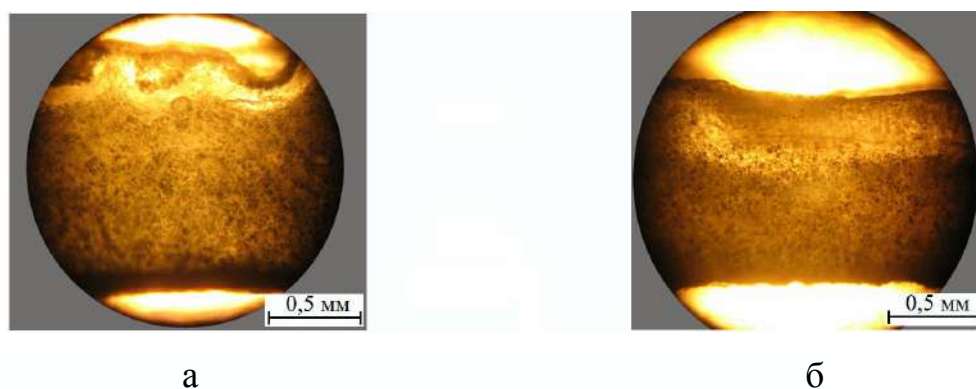


Рис. 4.10. Залежність інтенсивності розшарування компонентів композиції від діаметру циліндричної форми (ГЕМА:ПВП:Н₂О = 70:30:50 (мас.ч.), [Zn] = 20 мас.%, n = 700 об/хв.): а – 45 мм; б – 30 мм.

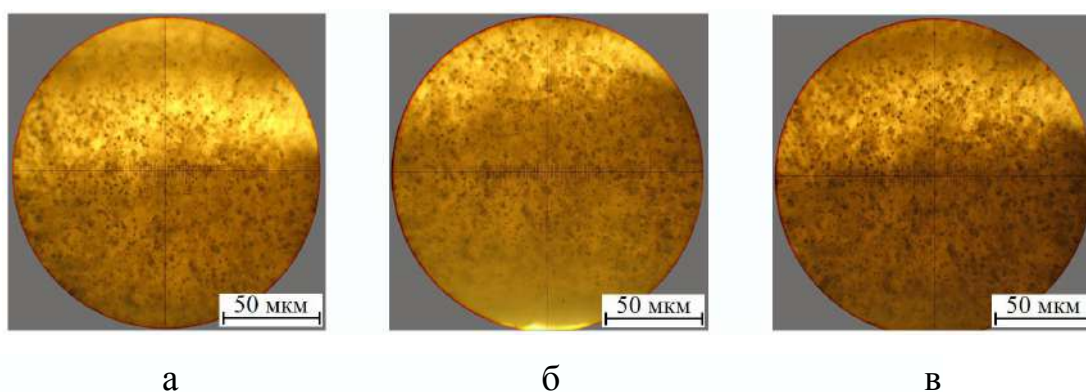


Рис. 4.11. Вплив композиційного складу на характер наповнення плівок за товщиною (К:Р (вода) = 2:1, n = 700 об/хв., [Zn] = 20 мас.%.) [ГЕМА:ПВП]: а – 90:10 мас.ч.; б – 80:20 мас.ч.; в – 70:30 мас.ч.

Зразок, одержаний без розчинника характеризується найбільш рівномірним розподілом наповнювача за товщиною (рис. 4. 12., а). З розведенням композиції розчинником відбувається розшарування композиції та перерозподіл більшої кількості наповнювача у зовнішні шари (рис. 4. 12., б).

Встановлено характер розподілу металевого наповнювача за товщиною зразка. Частинки наповнювача в об'ємі плівки розподілені в межах внутрішнього шару (вид А) та об'єму плівки (вид Б) рівномірно без особливих скупчень (Рис. 4.13.). Зовнішній шар (вид В) відрізняється утворенням з металевого порошку агломератів, розділених між собою плівкою зв'язного. Величина та площа агломератів збільшується з підвищенням частоти обертання форми (рис. 4.14.). Аналогічна закономірність спостерігається під час розведення композиції розчинником – із збільшенням вмісту розчинника формується зовнішній шар плівки з найбільшим вмістом металу.

4.3.2. Якість поверхні композиційних плівок, одержаних відцентровим формуванням

Дослідження розподілу наповнювача за товщиною композиційних плівок є цікавим з огляду на конкретне їх призначення. Наприклад, для покращення електропровідності зовнішнього шару або використання плівкових виробів як матеріалів для метало- та магнітотерапії необхідно формувати плівки з найбільш вираженим явищем ліквіації. Водночас для використання металонаповнених плівок як антикорозійних засобів чи сорбентів необхідні матеріали з рівномірним розподілом наповнювача в об'ємі. З технологічної точки зору більшого значення має якість поверхні плівки. Для зручності аналізу характеристик плівок, особливо якості поверхні, введемо поняття «зовнішня поверхня плівки» – поверхня, яка контактує з внутрішньою поверхнею відцентрової форми, та «внутрішня поверхня плівки», направлена у порожнину форми. Отримані методом відцентрового формування зразки гідрогелевих плівок як ненаповнених, так і наповнених привернули до себе увагу малою різнотовщинністю, яка не перевищує 1% та високою якістю поверхні [361].

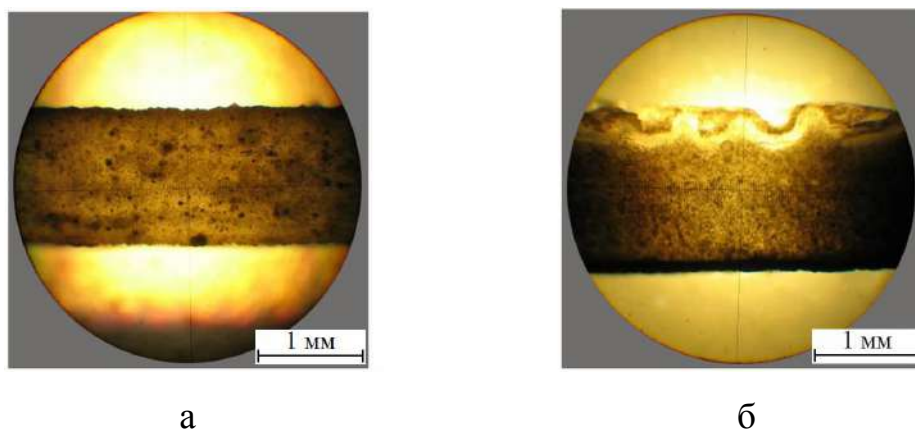


Рис. 4.12. Вплив вмісту розчинника на характер наповнення плівок за товщиною (ГЕМА:ПВП=70:30 (мас.ч); $[Zn] = 20$ мас.%. $n=700$ об/хв).

Вміст розчинника (H_2O): а – 0 мас.ч.; б – 50 мас.ч.

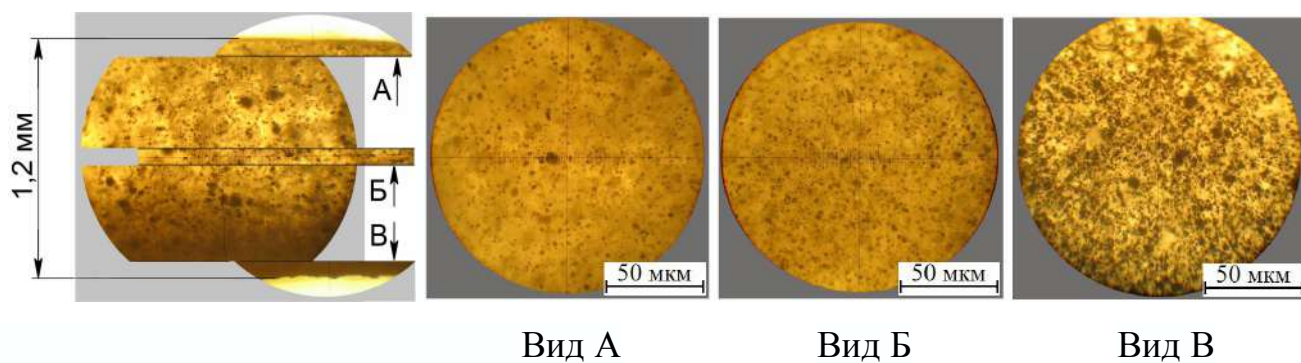


Рис. 4.13. Зміна структури композиційного матеріалу за товщиною зразка (ГЕМА:ПВП: H_2O = 70:30:50 (мас.ч.), $[Zn] = 20$ мас.%. $n = 700$ об/хв).

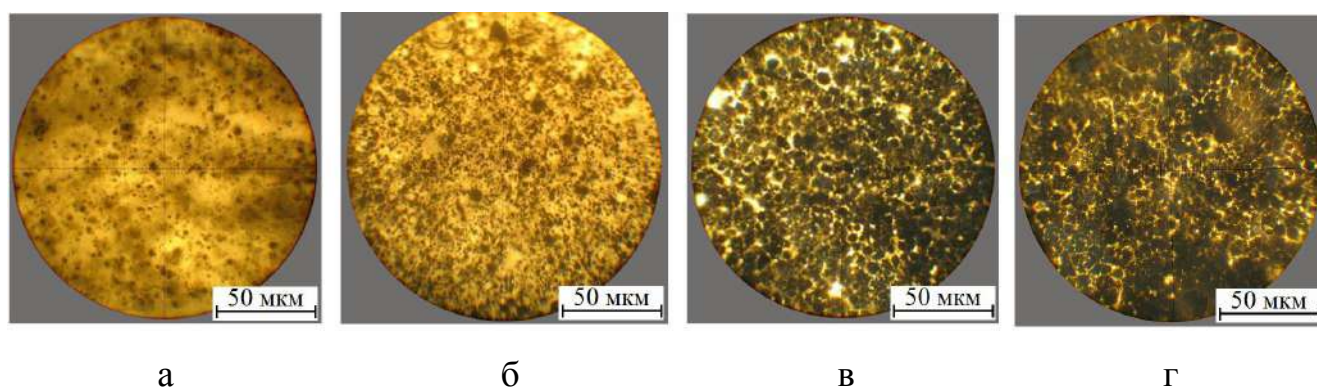


Рис. 4.14. Вплив частоти обертання циліндричної форми на розподіл наповнювача у зовнішньому шарі плівки (ГЕМА:ПВП: H_2O =70:30:50 (мас.ч.), $[Zn]=20$ мас.%.):

а – 250 об/хв; б – 700 об/хв; в – 1350 об/хв; г – 2000 об/хв.

Для порівняння, представлено поверхню наповненого порошком цинку гідрогелевого зразка, одержаного у формі між двома поліетиленовими пластинами (рис. 4.15., а) та методом відцентрового формування (зовнішня поверхня) (рис. 4.15., б). Висока реакційна здатність та в'язкість металонаповненої ПВП-ГЕМА композиції є причиною поганого заповнення формувальної порожнини та ускладненого видалення бульбашок повітря з композиції (рис. 4.15., а). Ці проблеми усуваються переробкою даної композиції відцентровим методом – високі оберти форми та відцентрова сила є основними чинниками, які сприяють формуванню регульованої якості поверхні плівки та видаленню бульбашок повітря з об'єму композиції (рис. 4.15, б).

З метою порівняння впливу різних чинників на якість зовнішньої та внутрішньої поверхонь плівки формували однакової товщини – $1,3 \pm 0,1$ мм. Якість поверхні плівки, особливо, внутрішня, яка не контактує з поверхнею відцентрової форми, значно залежить від швидкості її обертання (рис. 4.16.). Виріб, виготовлений з частотою обертання форми, близької до критичної (критична частота для використовуваної форми становить 198 об/хв) характеризується найгіршою якістю – плівка різнотовщинна, з видимими впадинами та виступами (рис. 4.16., а). За частоти обертів у 700 об/хв поверхня плівки має деяку хвилястість у напрямку обертання (рис. 4.16., б). Найкращою якістю внутрішньої поверхні характеризуються вироби, одержані з частотою обертів 1350 об/хв і вище [417, 378].

Крім швидкості обертання форми відчутний вплив на формування внутрішньої поверхні чинить присутність розчинника у вихідній композиції (рис. 4.17.). Аналіз одержаних результатів вказує на різносторонній вплив кінетичних та фізичних чинників на формування зовнішньої та внутрішньої поверхні металонаповнених плівкових виробів. З метою порівняльної характеристики якості одержаних плівок досліджували шорсткість (R_z^r , мкм) та хвилястість (W_z^r , мкм) зовнішньої та внутрішньої поверхонь, відповідно (методика 2.2.24.).

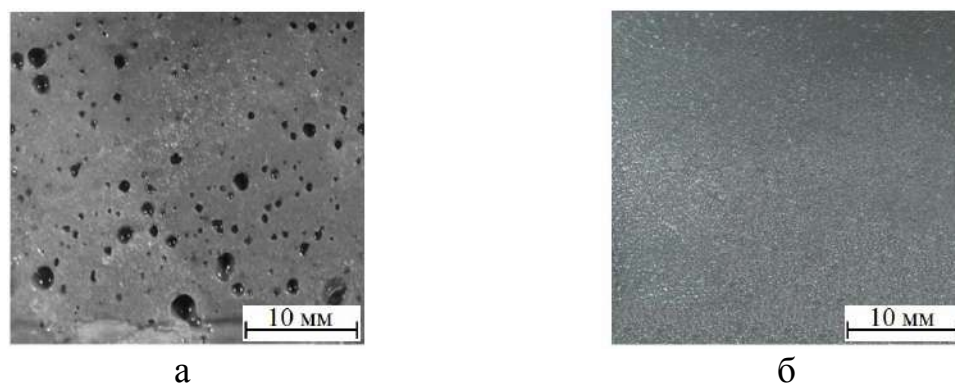


Рис. 4.15. Вплив методу формування на якість поверхні композиційних плівок (ГЕМА:ПВП: $H_2O = 70:30:50$ (мас.ч.), $[Zn] = 20$ мас.%;): а – метод заливки у форму; б – відцентрове формування (зовнішня поверхня, $n = 700$ об/хв)

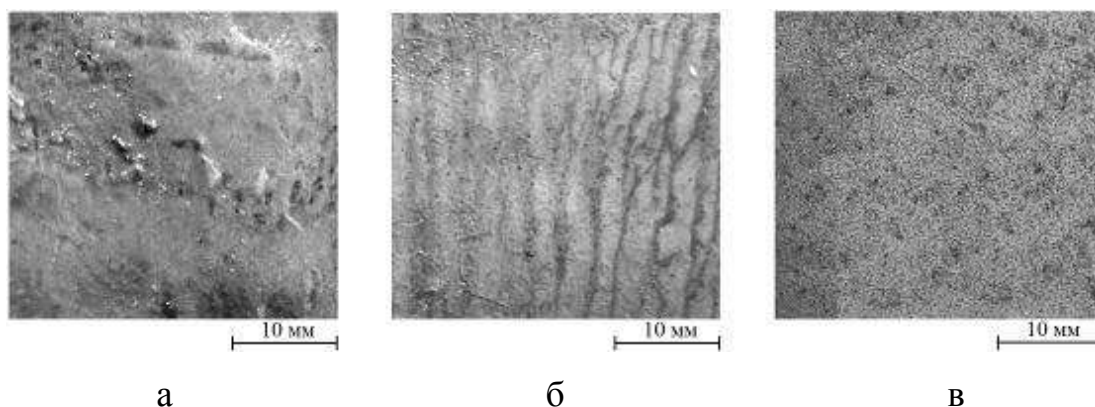


Рис. 4.16. Вплив частоти обертання відцентрової форми на якість внутрішньої поверхні плівок (ГЕМА:ПВП: $H_2O = 70:30:50$ (мас.ч.), $[Zn] = 20$ мас.%;): а – 250 об/хв; б – 700 об/хв; в – 1350 об/хв.

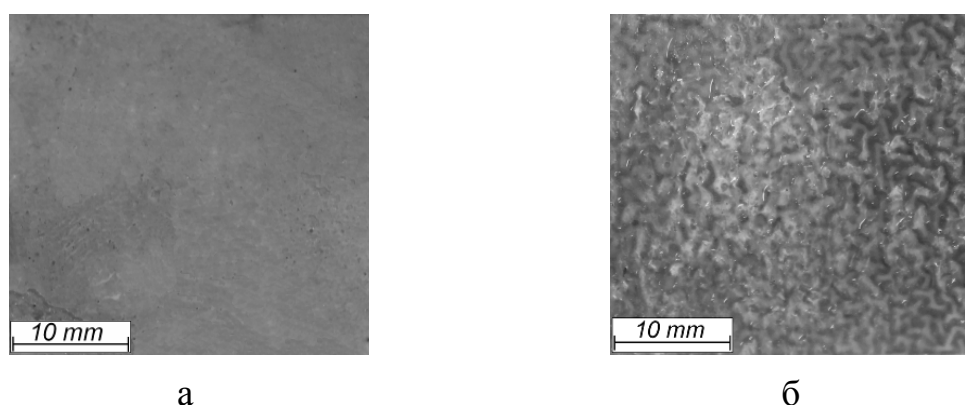


Рис. 4.17. Залежність якості внутрішньої поверхні металонаповнених гідрогелевих плівок від вмісту розчинника (H_2O) (ГЕМА:ПВП = 70:30 (мас.ч.), $[Zn] = 20$ мас.%; $n=700$ об/хв): а – 25 мас.ч.; б – 100 мас.ч.

Встановлено, що якість готового продукту, насамперед, залежить від складу формувальної композиції – співвідношення ГЕМА:ПВП, вмісту розчинника, вмісту та природи порошку металу-наповнювача. Доведено, що з підвищенням вмісту ПВП у композиції якість внутрішньої поверхні зростає, зовнішньої – дещо погіршується (рис. 4.18.).

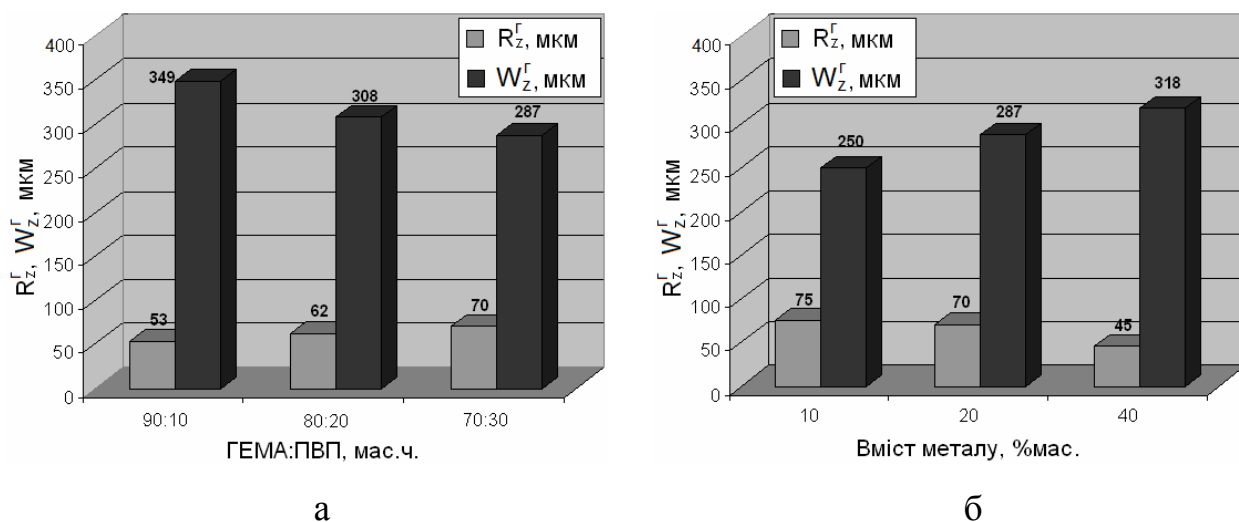


Рис. 4.18. Вплив складу ПМК (а) та вмісту у композиції МН (б) на чистоту зовнішньої (R_z^r) та внутрішньої (W_z^r) поверхонь плівок ($n=700$ об/хв): а – К:Р=2:1 (мас.ч.), $[Zn] = 20$ мас.%; б – ГЕМА:ПВП:Н₂О = 70:30:50 (мас.ч.)

Однією з причин такого впливу може бути різна інтенсивність міграції наповнювача у зовнішні шари плівки через різницю в'язкості системи, яка зростає із підвищенням вмісту ПВП. Композиція ГЕМА:ПВП=90:10 характеризується найбільшою текучістю, а тому частинки наповнювача в більшій мірі зосереджуються у зовнішніх шарах. Металева поверхня наповнювача, одночасно, є каталізатором процесу полімероутворення, тому швидкість затвердження композиції у зовнішньому та внутрішньому шарах, через різну кількість активних центрів, буде різною. Різний вміст наповнювача за товщиною плівки буде впливати і на формування різної структури кополімеру (табл. 3.14.). Через утворення більш щитої структури полімерної сітки відбувається зростання внутрішніх напружень в об'ємі композиту, які сприяють нерівномірній орієнтації зв'язного та зростанню шорсткості на внутрішній поверхні плівок.

Із збільшення вмісту ПВП у композиції підвищується її в'язкість через

зростання міжмолекулярної взаємодії, зменшується розшарування наповнювача, особливо дрібнодисперсної фракції та вирівнюється швидкість полімеризації за висотою зразка і, як наслідок, зменшується W_z^r внутрішньої поверхні. Доказом даного припущення може бути різниця якості внутрішньої поверхні для плівок різної товщини (рис. 4.19.). Водночас встановлено, що із збільшенням вмісту ПВП у композиції дещо зростає R_z^r зовнішньої поверхні (рис. 4.18.). Підвищення шорсткості в даному випадку відбувається через зростання енергії когезії та погіршення змочуваності композицією поверхні циліндричної форми.

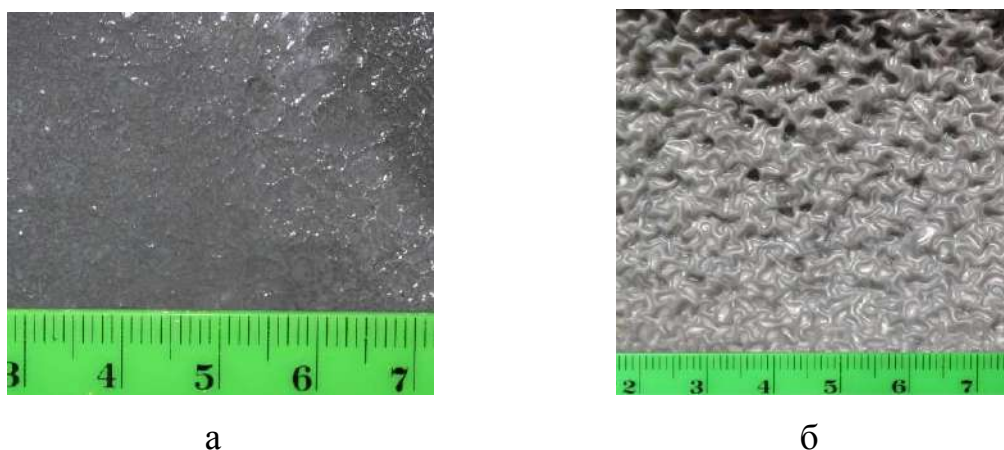


Рис. 4.19. Вплив товщини плівки на якість її внутрішньої поверхні (ГЕМА:ПВП: H_2O = 70:30:100 (мас.ч.), $[Zn] = 20$ мас.%; $n=700$ об/хв), товщина плівки: а – 1 мм, б – 4мм.

Протилежна залежність спостерігається у випадку різного вмісту в композиції металевого наповнювача. Шорсткість зовнішньої поверхні, яка контактує з формотвірною поверхнею циліндричної форми, під час збільшення вмісту наповнювача зростає незначно і відчутно зменшується після вмісту порошку металу більше 20 мас.%. (рис. 4.18., б). Зростання хвилястості внутрішньої поверхні супроводжується, завдяки ліквідації наповнювача, зменшенням активних центрів у внутрішніх шарах гідрогелевої плівки та їх збільшення у зовнішніх. З підвищенням концентрації металу зростає швидкість полімеризації у зовнішніх шарах, внаслідок чого підвищуються в'язкість композиції, її гетерогенність і, як наслідок, орієнтаційні внутрішні напруження.

Розведення композиції розчинником (водою), крім підвищення її текучості,

Серед металів, які досліджувались в роботі, поверхня цинку є найбільш активною в процесі полімеризації ПВП-ГЕМА композицій (рис. 3.1., 3.3., а), тому цинкнаповнені композиції характеризуються найменшим часом життєздатності та часом формування. Також встановлено, що каталітична активність металів щодо полімеризації ПВП-ГЕМА композицій зростає в ряду $Ag - Cu - Ni - Co - Fe - Zn$. Для одержання гідрогелевих плівок, наповнених іншими металами, та з метою зменшення в цьому випадку часу життєздатності і часу формування, були одержані композиції на основі суміші металевих порошоків з цинком (рис. 4.21.).

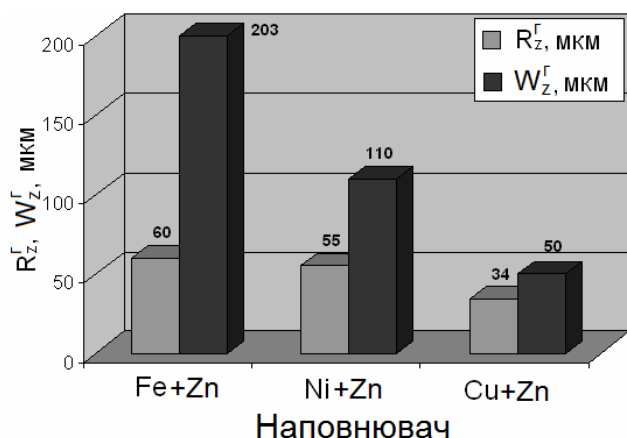


Рис. 4.21. Залежність якості зовнішньої (R_z^r) та внутрішньої (W_z^r) поверхонь композиційних плівок від природи комбінованого наповнювача (10 мас.% Me + 10 мас.% Zn)

ГЕМА:ПВП:Н₂О=7:3:5мас.ч., n=700 об/хв

Як видно з результатів досліджень, найкращою якістю як зовнішньої, так і внутрішньої поверхні характеризуються плівкові вироби, наповнені порошком міді (10%) в суміші з порошком цинку (10%). Для такого матеріалу значення параметру хвилястості W_z^r наближається до значення шорсткості поверхні R_z^r .

Аналізуючи отримані результати можна відзначити, що характер розподілу металевого наповнювача за товщиною плівки та якість її зовнішньої та внутрішньої поверхонь, крім кінетичних параметрів, в значній мірі залежить від реакційної здатності формувальної композиції та швидкості зміни її в'язкісних характеристик. Враховуючи ці чинники, для покращення якості поверхні металонаповнених плівок за підвищених швидкостей обертання форми використано додаткову стадію форполімеризації та формування з поетапним підвищенням частоти обертів форми. Стадія форполімеризації полягає у витримуванні формувальної композиції за межами форми протягом періоду форполімеризації ($\tau_{фп}$). $\tau_{фп}$ встановлювали з розрахунку часу, який є меншим за

час життєздатності композицій (стор. 218.).

Після стадії форполімеризації та завантаження композиції форма із композицією обертається на першому етапі з частотою $n=100-150$ об/хв, яка є меншою за критичну (для використовуваної установки $n_{кр}=198$ об/хв), протягом часу, який дорівнює часу життєздатності $\tau_{ж}$. Завдяки малій швидкості обертання форми забезпечується однорідність наповненої композиції внаслідок додаткового її перемішування (рис. 4.8., а, б.). Після досягнення $\tau_{ж}$ швидкість обертів форми підвищували до 1350 об/хв.

Плівки, виготовлені за таким способом, відзначаються найвищою якістю поверхонь ($R_z^r=24$ мкм, $W_z^r=55$ мкм) та найбільш гомогенним розподілом наповнювача за товщиною (рис. 4.22.).

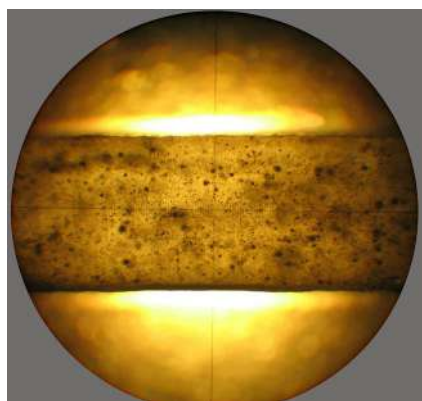


Рис. 4.22. Зразок металонаповненої плівки, отриманої за способом форполімеризації та поетапного підвищення частоти обертання форми.

(ГЕМА:ПВП:Н₂О = 7:3:5(мас.ч.), [Zn] = 20 мас.%,
 $n_1 = 100$ об/хв., $n_2 = 1350$ об/хв)

4.4. Властивості металонаповнених плівок

В роботі встановлені деякі закономірності одержання металонаповнених гідрогелевих плівок відцентровим формуванням. Отримані результати покладені в основу розроблення технології одержання композиційних плівкових виробів. Обґрунтовані та досліджені технологічні властивості плівок, які визначають структуру та якість їх поверхонь. Однак для повної характеристики та визначення галузей використання плівкових виробів, крім якості поверхні необхідно знати їх експлуатаційні властивості. Беручи до уваги принцип відцентрового формування та гетерогенний склад досліджуваних композицій, можна передбачити появу анізотропії властивостей наповнених плівок, особливо фізико-механічних та електричних.

4.4.1. Фізико-механічні характеристики плівкових металонаповнених гідрогелів

Міцність досліджуваних металонаповнених гідрогелів характеризували руйнівним напруженням під час розтягу (σ_p , МПа), еластичність – відносним видовженням за розриву (ϵ_p , %), які досліджували за методикою 2.2.17. В першу чергу заслуговують уваги дослідження впливу на властивості композиційних плівок таких чинників, як склад полімер-мономерної композиції, вміст наповнювача та розчинника, частота обертів форми.

Отримані дані показують, що з підвищенням вмісту в композиції ПВП з 10 до 30 мас.ч. відчутно зменшується міцність під час розривання (рис. 4.23., а). Очевидно це пов'язано із зменшенням кількості ланцюгів макромолекул в одиниці об'єму набряклого полімеру, які протидіють руйнуванню, оскільки із підвищенням ПВП у вихідній композиції зменшується ефективність його прищеплення (табл. 3.6.). Значне зростання (у два рази) відносного видовження за розриву із збільшенням вмісту ПВП до 30 мас.% викликане одночасною дією двох чинників:

1) Вплив ПВП на склад та структуру кополімеру. Внаслідок введення, завдяки прищепленню з поліГЕМА, макромолекул ПВП в полімер утворюється сітка із збільшеними розмірами фрагментів ланцюгів між вузлами зшивання M_c (табл. 3.11.) із підвищеною здатністю до конфірмаційних змін. Також, частина вимитого під час гідратації ПВП, який не прийняв участі у реакції прищеплення (табл. 3.6.), сприяє підвищенню пористості полімеру, що зменшує просторові перешкоди конфірмаційним змінам. У випадку дії зусилля розтягу довші відрізки ланцюгів між вузлами зшивання здатні випрямлятися в більшій мірі ніж короткі, що і сприяє підвищенню ϵ_p .

2) Вплив вмісту ПВП на в'язкість початкової композиції від якої залежить інтенсивність ліквідації наповнювача та гетерогенність плівки за товщиною – із підвищенням однорідності матеріалу плівки, зростає її міцність та еластичність.

Однак дослідження на розтяг не дають можливості в повній мірі врахувати вплив на міцність плівок явища ліквідації наповнювача та виявити анізотропію

фізико-механічних властивостей. У зв'язку з цим додатково досліджували стійкість плівок на прорив, яку характеризували границею міцності під час прориву ($\sigma_{\text{пр}}$, МПа) та відносним видовженням під час прориву ($\epsilon_{\text{пр}}$, %), які вивчались за методикою 2.2.17. Дослідження на прорив дають можливість встановити міцнісні та еластичні характеристики гідрогелевих плівок залежно від поверхні прикладання зусилля. З цією метою здійснювали вимірювання, прикладаючи зусилля до зовнішньої та внутрішньої поверхонь і визначали границю міцності та відносне видовження під час прориву, відповідно, зовнішньої ($\sigma_{\text{пр}}^3$, $\epsilon_{\text{пр}}^3$) та внутрішньої ($\sigma_{\text{пр}}^B$, $\epsilon_{\text{пр}}^B$) поверхонь. Як свідчать дані рис. 4.23., б характер залежності параметрів $\sigma_{\text{пр}}$, $\epsilon_{\text{пр}}$ на прорив від вмісту у формувальній композиції ПВП є аналогічним зміні σ_p , ϵ_p .

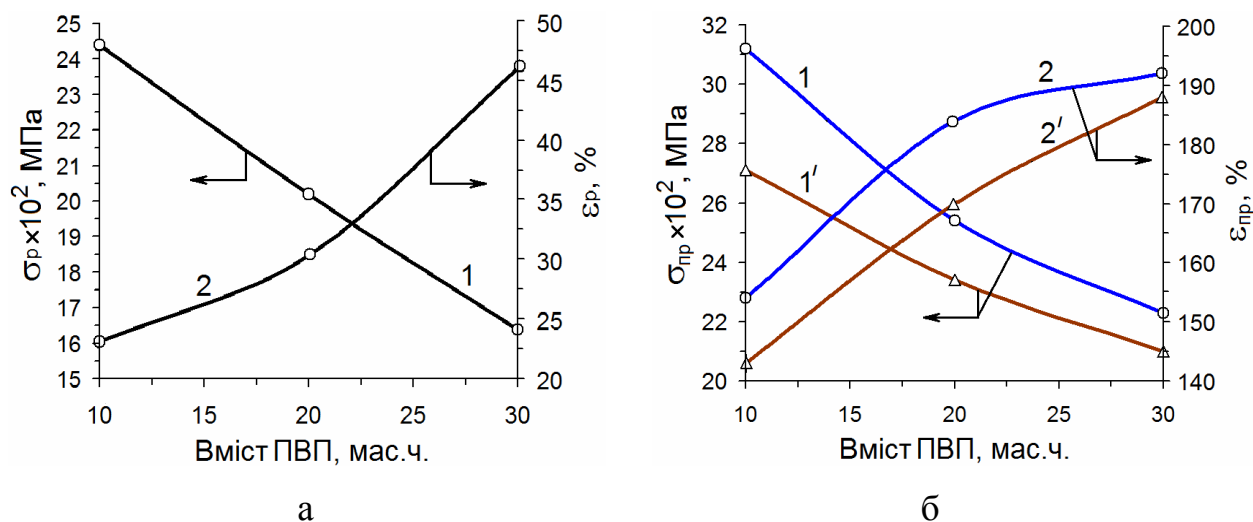


Рис. 4.23. Вплив вмісту ПВП у композиції на фізико-механічні властивості металонаповнених гідрогелевих плівок (К:Р=2:1, [Zn]=20 мас.%, $n=700$ об/хв):

під час розтягу (а): 1 – руйнівне напруження; 2 – відносне видовження;

під час прориву (б): 1, 1' – границя міцності; 2, 2' – відносне видовження
(1, 2 – внутрішня поверхня, 1', 2' – зовнішня поверхня)

Як і було передбачено, на величину $\sigma_{\text{пр}}$ та $\epsilon_{\text{пр}}$ впливає тип поверхні, до якої прикладається зусилля. Встановлено, що параметри $\sigma_{\text{пр}}^B$, $\epsilon_{\text{пр}}^B$ за своїми значеннями переважають значення $\sigma_{\text{пр}}^3$, $\epsilon_{\text{пр}}^3$ (рис. 4.23., б). Ця різниця залежить від гомогенності матеріалу та інтенсивності розшарування наповнювача за товщиною плівки (п. 4.3.1.). Введення в полімер порошоків металів підвищує поверхневу

твердість наповнених ПВП-ГЕМА кополімерів у твердому стані (табл. 3.18.). Однак у випадку набряклих зразків, збільшення вмісту металу у вихідній композиції призводить до зменшення міцності та видовження матеріалу відносно ненаповненого як під час розтягу, так і під час прориву (рис. 4.24.). Відчутний вплив порошку металу спостерігається за його вмісту більше 20 мас.%.

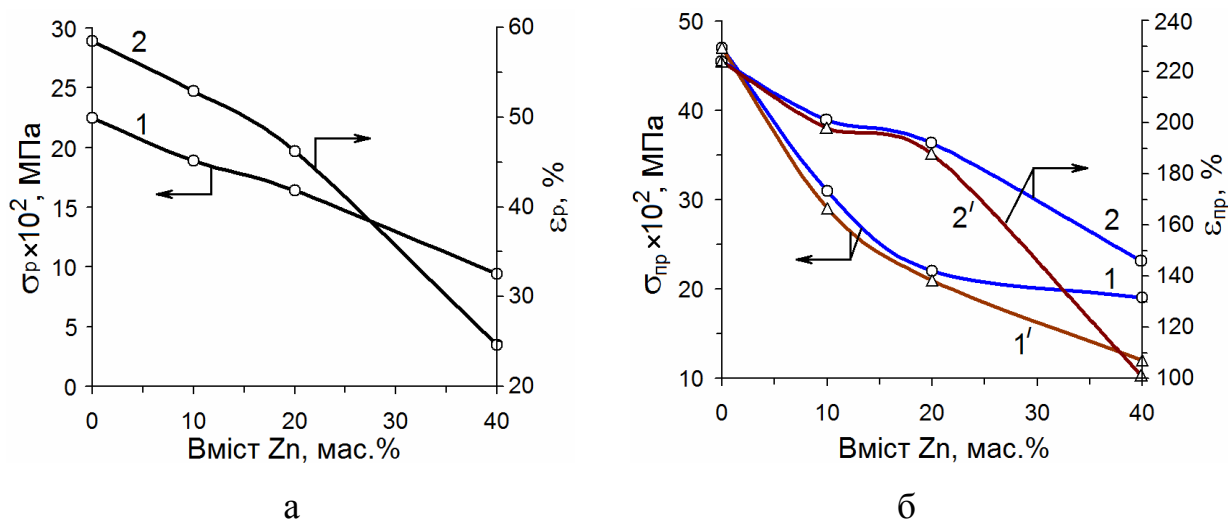


Рис. 4.24. Залежність фізико-механічних властивостей композиційних плівок від вмісту порошку цинку (ГЕМА:ПВП:Н₂О=70:30:50 мас.ч., n =700 об/хв): під час розтягу (а): 1 – руйнівне напруження; 2 - відносне видовження; під час прориву (б): 1, 1' – границя міцності; 2, 2' – відносне видовження (1, 2 – внутрішня поверхня, 1', 2' – зовнішня поверхня)

Отримані дані є додатковим підтвердженням фізичної взаємодії між поверхнею металу та полімером. Тому частинки МН, а особливо їх агломерати, які утворюються у зовнішньому шарі плівки, відіграють роль концентраторів напружень та є центрами розвитку тріщин під час прикладання навантаження, наслідком розвитку яких і є руйнування зразка (рис. 4.25.).

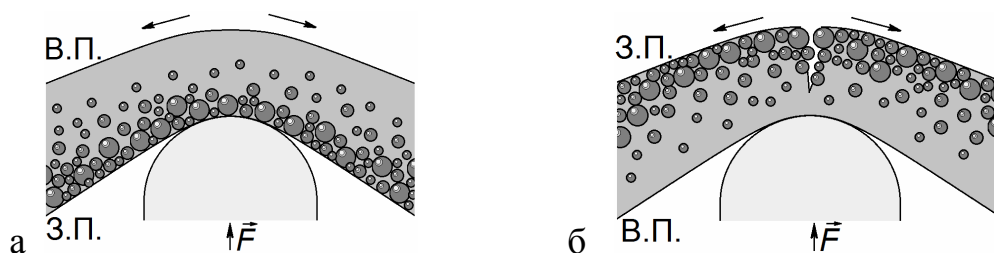


Рис. 4.25. Характер поведінки плівки під час прориву внутрішньої (а) та зовнішньої (б) поверхонь (В.П. – внутрішня поверхня, З.П. – зовнішня поверхня)

З підвищенням частоти обертання відцентрової форми зростає інтенсивність міграції наповнювача до зовнішньої поверхні плівки (рис. 4.19.). Із збільшенням вмісту наповнювача у зовнішніх шарах збільшується кількість концентраторів напружень, зростає розмір агломератів (рис. 4.14.) та зменшується між ними товщина полімерного зв'язного, внаслідок чого зменшуються міцність та еластичність композиційних плівок (рис. 4.26., а, б) та зростає анізотропія їх властивостей по товщині (рис. 4.26., б).

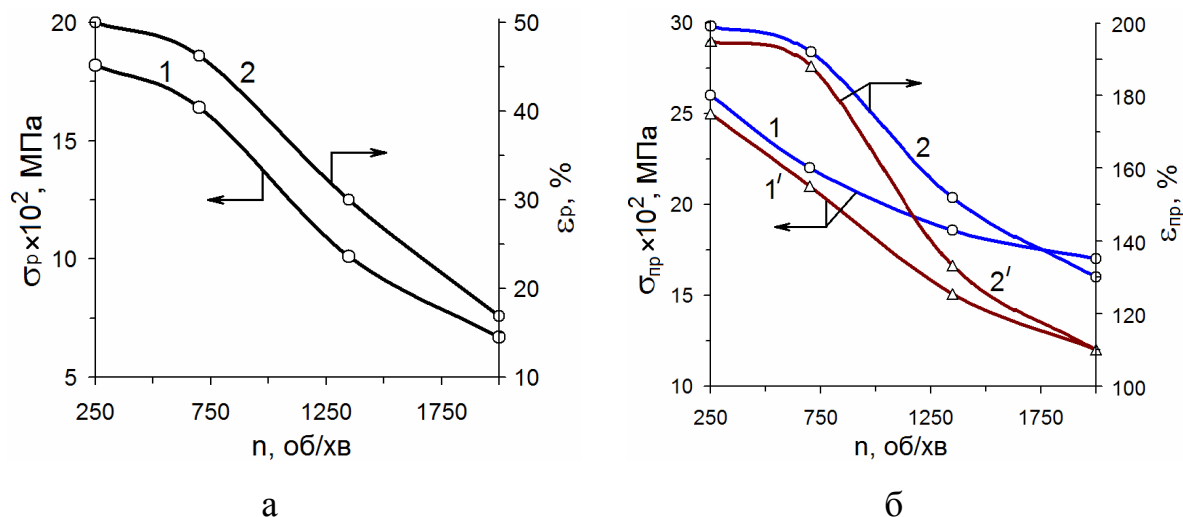


Рис. 4. 26. Залежність фізико-механічних властивостей металонаповнених гідрогелевих плівок від частоти обертів форми (n, об/хв) (ГЕМА : ПВП : H₂O = 70 : 30 : 50 мас.ч., [Zn]=20 мас.%)
 під час розтягу (а): 1 – руйнівне напруження; 2 - відносне видовження;
 під час прориву (б): 1, 1' – границя міцності; 2, 2' – відносне видовження
 (1, 2 – внутрішня поверхня, 1', 2' – зовнішня поверхня)

Аналогічним чином можна пояснити зменшення міцності плівок (зменшення як σ_p , так і $\sigma_{пр}^3$ з $\sigma_{пр}^B$) внаслідок розведення композиції розчинником (рис. 4.27.). Одночасно спостерігається підвищення еластичності плівок. Зростання ϵ_p відбувається через зменшення ефективності прищеплення ПВП в гідрогелевій матриці (табл. 3.8.) та зменшення ступеню зшивання полімерної сітки [420].

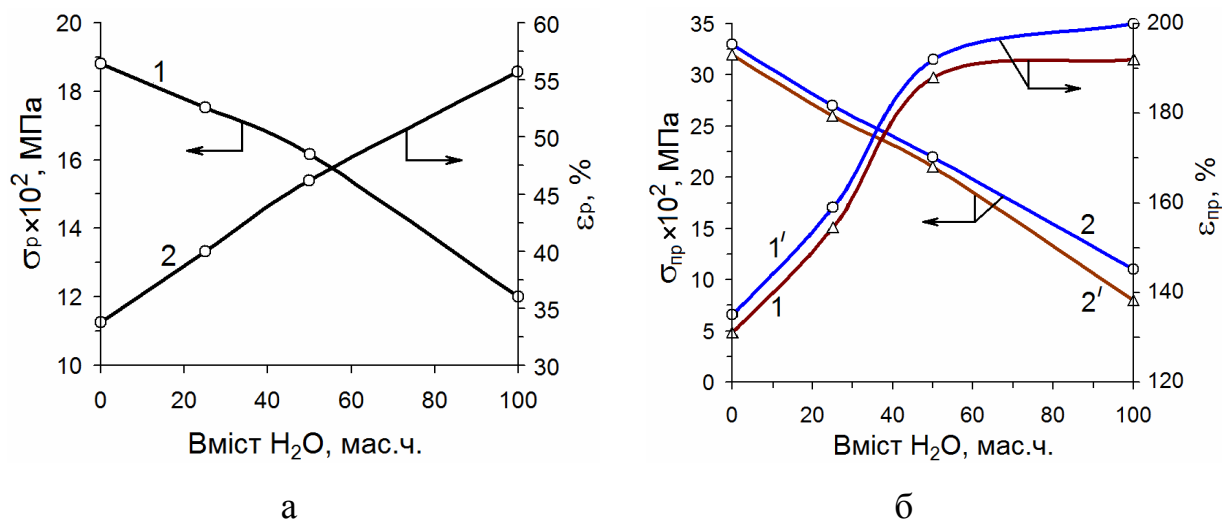


Рис. 4. 27. Залежність фізико-механічних властивостей металонаповнених гідрогелевих плівок від вмісту розчинника

(ГЕМА : ПВП = 70 : 30 мас.ч., [Zn]=20 мас.%, $n=700$ об/хв):

під час розтягу (а): 1 – руйнівне напруження; 2 - відносне видовження;

під час прориву (б): 1, 1' – границя міцності; 2, 2' – відносне видовження

(1, 2 – внутрішня поверхня, 1', 2' – зовнішня поверхня)

Підтвердженням вкладу структурних характеристик матриці на властивості плівок є результати дослідження σ_{pr}^3 , ϵ_{pr}^B та σ_{pr}^B , ϵ_{pr}^3 . Як свідчать дані рис. 4.27., б внутрішній шар плівки переважає за міцністю та еластичністю зовнішній.

4.4.2. Дослідження електропровідності металонаповнених кополімерів

Через можливий нерівномірний розподіл МН внаслідок явища ліквідації досліджувані матеріали набувають анізотропії електропровідності протилежних поверхонь. Електричні властивості досліджуваних плівкових виробів оцінювали за питомим електричним поверхневим опором (ρ_s , Ом) та питомою поверхневою електропровідністю (γ_s , Ом⁻¹). Опір вимірювали як внутрішньої, так і зовнішньої поверхні плівок [378, 417]. Дослідженнями встановлено, що незалежно від складу та умов здійснення експерименту, внутрішня поверхня композиційних плівок проявляє властивості діелектрика [397, 417]. Тому, представлені результати електропровідних властивостей відносяться до зовнішньої поверхні.

В табл. 4.18 наведені результати визначення питомого поверхневого опору ρ_s та поверхневої електропровідності γ_s для композицій з металами різної природи.

Дослідженнями встановлено, що електропровідність металонаповнених полімерів зростає в кожному випадку, порівнюючи з ненаповненим (табл. 4.18 поз. 1).

Таблиця 4.18

Вплив природи наповнювача на питомий поверхневий електричний опір (ρ_s) та електропровідність (γ_s) композиційних плівок*, отриманих відцентровим формуванням (ГЕМА:ПВП:Н₂О = 70:30:50 мас.ч.; n = 700 об/хв)

№ з/п	Наповнювач (вміст у композиції)	ρ_s , Ом	γ_s , Ом ⁻¹
1	-	$34,0 \times 10^{10}$	$29,4 \times 10^{-13}$
2	Zn (10 мас.%)	$15,2 \times 10^9$	$65,8 \times 10^{-12}$
3**	Zn (20 мас.%)	$11,6 \times 10^8 / 41 \times 10^8$	$86,2 \times 10^{-11} / 32,3 \times 10^{-11}$
4	Zn (40 мас.%)	$18,6 \times 10^6$	$53,810^{-9}$
5	Ni (10 мас.%) + Zn (10 мас.%)	$26,5 \times 10^7$	$37,7 \times 10^{-10}$
6	Fe (10 мас.%) + Zn (10 мас.%)	$22,1 \times 10^7$	$45,3 \times 10^{-10}$
7	Cu (10 мас.%) + Zn (10 мас.%)	$18,4 \times 10^6$	$54,4 \times 10^{-9}$

*у висушеному стані; **в знаменнику – електричні характеристики композиту, одержаного методом заливання у форму

Дані, які зведені в таблиці 4.18., показують відчутну залежність електричних властивостей від типу МН. Питома поверхнева електропровідність металонаповнених кополімерів, одержаних методом заливання у форму (із статистичним розподілом частинок металу) є значно меншою (табл. 4.18 поз. 3) за поверхневу електропровідність матеріалів, одержаних відцентровим формуванням. Як і у випадку дослідження об'ємного електричного опору, питомий поверхневий опір пліткових виробів закономірно зростає із підвищенням у композиції вмісту МН (табл. 4.18., поз. 1-4.)

Можна передбачити, що характер електропровідності залежить не тільки від природи металу, (від його електропровідних властивостей) але й від частоти обертів відцентрової форми під час формування плівки. Як показали дослідження, затверджений методом заливання у форму полімерний композит, який містить 20

мас.%. порошку Zn в нормальних умовах характеризується питомим електричним опором $\rho_s = 41 \times 10^8$ Ом. Зразок, одержаний відцентровим формуванням з частотою обертів форми $n = 700$ об/хв, характеризується вже у три рази меншим питомим опором зовнішньої поверхні. Із збільшенням частоти обертів форми до $n = 2000$ об/хв поверхневий опір зменшується до $5,1 \times 10^5$ Ом (табл. 4.19.).

Таблиця 4.19.

Залежність поверхневого електричного опору (ρ_s) та електропровідності (γ_s)

металонаповнених плівок* від частоти обертів форми

(ГЕМА:ПВП:H₂O = 70:30:50 мас.ч.; [Zn] = 40 мас.%, $n = 700$ об/хв)

№ з/п	n, об/хв	ρ_s , Ом	γ_s , Ом ⁻¹
1**	0	$41,2 \times 10^8$	$32,3 \times 10^{-11}$
2	250	$25,1 \times 10^8$	$65,4 \times 10^{-11}$
3	700	$11,6 \times 10^8$	$86,2 \times 10^{-11}$
4	1350	$7,5 \times 10^7$	$13,3 \times 10^{-9}$
5	2000	$5,1 \times 10^5$	$19,6 \times 10^{-7}$

*у висушеному стані; **електричні характеристики композиту, одержаного методом заливання у форму

Зростання електропровідності зовнішньої поверхні композиційних плівок внаслідок підвищення частоти обертання форми є закономірним явищем причиною якого є збільшення кількості та величини агломератів металевих частинок та їх контактів у зовнішніх шарах плівки в умовах зростання відцентрової сили (рис. 4.16.).

4.5. Розроблення технологічної схеми відцентрового формування плівок, наповнених порошками металів

В основу розроблення принципової технологічної схеми процесу виготовлення гідрогелевих плівок були покладені дослідження кінетичних закономірностей полімеризації композицій на основі ГЕМА з ПВП в присутності FeSO₄ [352, 354, 356, 420] та дрібнодисперсних порошоків металів (розділ 3), структури та властивостей ненаповнених та наповнених гідрогелевих матеріалів

та типова технологічна схема відцентрового формування. Висока реакційна здатність ПМК, а також суть процесу відцентрового формування дають можливість створення компактної технологічної лінії, яка забезпечить отримання плівок різного складу (ненаповнених, наповнених, армованих, багатошарових) та призначення.

Технологічний процес складається з наступних стадій:

- 1) підготовка речовин та матеріалів;
- 2) приготування реакційної композиції;
- 3) стадія форполімеризації;
- 4) формування гідрогелевої плівки;
- 5) промивання одержаної плівки;
- 6) додаткова обробка та сушіння плівок (або гідратація);
- 7) дефектоскопія та пакування.

Призначення та характер здійснення стадій 1 та 2 є аналогічним до відповідних стадій технологічного процесу формування виробів з металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій методом заливання у форму (п. 3.6.3.).

Стадія форполімеризації. Полягає у витримуванні ПМК за межами відцентрової форми протягом часу, який не перевищує час життєздатності композиції з метою отримання маси з підвищеною в'язкістю.

Формування гідрогелевої плівки. Одержана композиція заливається у циліндричну форму. Завдяки високій реакційній здатності вихідної композиції формування плівки здійснюється за кімнатної температури, на повітрі. Формування відбувається з поетапним підвищенням частоти обертання циліндричної форми. Товщина плівки залежить від об'єму завантаженої композиції, а габаритні розміри – від розмірів форми. У випадку виготовлення армованих виробів здійснюється попереднє армування. Внаслідок формування одержується рукавна плівка, яку необхідно видалити з форми та відправити на промивання.

Промивання плівки. Здійснюється з метою видалення непрореагованого мономеру та неприщепленого ПВП. Тривалість промивання залежить від

композиційного складу ПМК, товщини плівки і становить 24-48 год.

Додаткова обробка та сушіння плівок. Перед сушінням, для запобігання усадки та збереження еластичності, плівки можливо наситити нелеткими рідинами (пластифікаторами), наприклад, гліцерином, диетиленгліколем (ДЕГ) або їх водними розчинами. Після цього плівки висушують. Сушіння плівок здійснюють гарячим повітрям. Для запобігання короблення плівку під час висушування закріплюють у сітчастій полімерній рамі. Тривалість сушіння залежить від температури, складу кополімеру, товщини плівки і становить $4 \div 12$ год.

Дефектоскопія та пакування. Завершальним етапом отримання гідрогелевих плівок є їх дефектоскопія – перевірка на наявність дефектів, обтинання кромek і пакування. Можливе нарізання на шматки потрібної ширини. Після цих операцій полотно плівки пакується в поліетиленову тару. Технологічні відходи ($2 \div 3\%$) – нетоксичний продукт, який вивозиться на загальне звалище.

Спроектована принципова технологічна схема виготовлення гідрогелевих плівок зображена на рис. 4.28. Залежно від поставленого завдання, розроблена технологія та обладнання дають можливість виготовляти ненаповнені плівки (спосіб 1), наповнені порошками-наповнювачами різної природи (органічні, мінеральні, металеві) (спосіб 2) та армовані (спосіб 3) [421, 425].

За *способом 1* процес відбувається наступним чином. З об'ємного мірника 1 та вагового дозатора 2 у змішувач 6 поступають відповідно ГЕМА та ПВП, розчинник та каталізатор відповідно з об'ємного мірника 3 та вагового дозатора 4 – у змішувач 7. Одержані розчини змішуються у змішувачі 8 з якого поступають на фільтр 10. Після фільтрування формувальна композиція завантажується у форму відцентрової установки 11. Сформована плівка поступає на промивання розчинником від залишків непрореагованого мономеру, на додаткову обробку та пакування.

За *способом 2*, одержана за способом 1 ПМК, подається у змішувач 9 для змішуванням із наповнювачем, який поступає у змішувач 9 з вагового дозатора 5. Далі, одержана суміш переробляється у готовий виріб аналогічно способу 1.

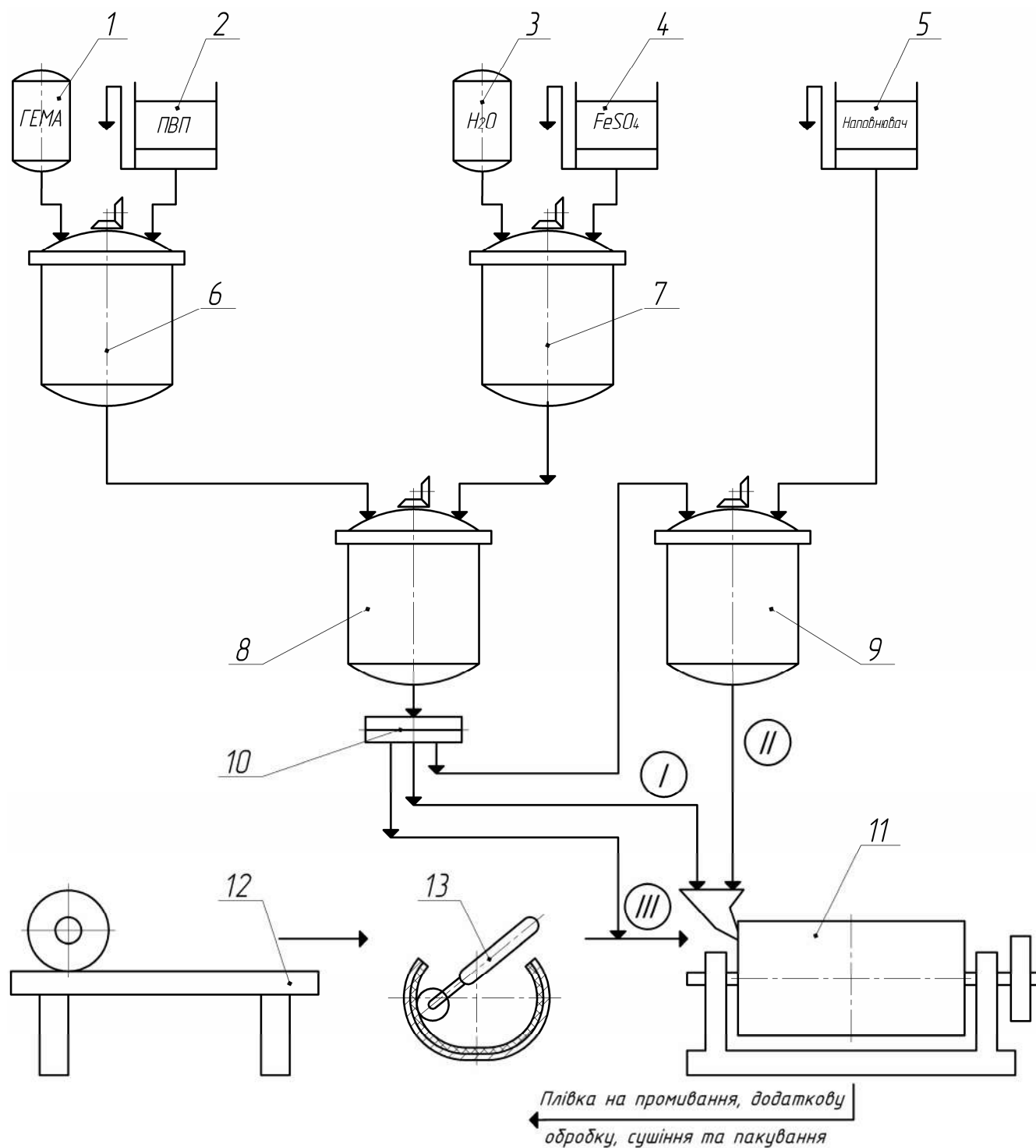


Рис. 4.28. Принципова технологічна схема одержання гідрогелевих плівок відцентровим формуванням (I – одержання ненаповненої плівки, II – одержання наповненої плівки, III – одержання армованої плівки): 1, 3 – об'ємний мірник; 2, 4, 5 – ваговий дозатор; 6-9 – змішувач; 10 – фільтр; 11 – відцентрова установка; 12 – стіл підготовки армувальних матеріалів; 13 – вирівнювальний валик

Спосіб 3 дає можливість одержати армовані гідрогелеві плівки. Для цього, армувальний матеріал після стадії підготовки на столі 12, вкладається валиком 13 в полімерну вставку, яка поміщається у циліндричну форму відцентрової установки 11. Після цього відбувається завантаження відфільтрованої полімер-мономерної композиції із змішувача 8 у відцентрову форму.

Перспективність розробленої технології, обладнання та оснащення для відцентрового формування плівкових матеріалів з полімерних гідрогелів підтверджена дослідно-промисловою апробацією методу на ТзОВ «Галвокс» (Додаток Г).

4.6. Встановлення практичного використання плівкових композиційних гідрогелевих матеріалів, наповнених порошками металів

Одним з основних можливих напрямків використання синтезованих композиційних гідрогельних матеріалів є магнітотерапія – виготовлення магнітофорних аплікаторів. Магнітотерапія – фізіотерапевтичний метод лікування, в основі якого лежить вплив на організм магнітних полів. Існує багато публікацій, присвячених доцільності використання в медицині знеболювального, протизапального, седативного, симпатолітичного та трофікорегенераторних ефектів магнітотерапії [406-411]. Один із механізмів здійснення впливу на організм людини магнітного поля є місцева магнітотерапія – через активні зони поверхні шкіри. Принцип магнітоакупунктури полягає у тому, що мікромагніти розміщують на хворобливій ділянці за допомогою клейкої плівки. Встановлюють магніти кожного дня на 20-30 хв, рекомендують носити 7-8 діб, змінюючи через 2-3 дні на нові та очищаючи шкіру в місцях лікування. Носіями постійного магнітного поля є різноманітні магнітофори (аплікатори листові, еластичні, феромагнітні таблетки і т.д.). Тверді аплікатори забезпечують поганий контакт магнітофору з поверхнею шкіри, особливо на рельєфних ділянках. На даний час з еластичних магнітоносіїв використовують ферокомпозити на основі каучуків. Такі магнітофори призначені для лікування у стаціонарних, амбулаторних та домашніх умовах [409]. Важливою для практики особливістю сучасної

магнітотерапії є можливість поєднання її з електрофорезом, оскільки під час додаткового електрофорезу міграція в тканині медикаментозної форми значно покращується під впливом магнітного поля. В цьому випадку кількість йонів збільшується завдяки дисоціації [409]. Однак, введення ліків вимагає виготовлення в аплікаторі додаткових каналів для транспортування ліків до поверхні шкіри. Аналіз сучасних традиційних матеріалів, які використовуються для магнітотерапії, дає можливість виділити у їх технологічних та експлуатаційних характеристиках ряд недоліків:

- складність виготовлення в лабораторних умовах;
- недостатній контакт з поверхнею шкіри людини;
- складність покриття рельєфних ділянок;
- ускладнена підготовка аплікаторів та необхідність очищення поверхні шкіри після їх використання;
- проблема підведення лікарських форм до поверхні шкіри через аплікатор.

Перелічені недоліки можна усунути, використовуючи для магнітотерапії металонаповнені композиційні гідрогелеві плівки, виготовлені з використанням розробленої технології відцентрового формування. Як показують результати досліджень, вибираючи, залежно від потреби та поставленого завдання, природу металу-наповнювача, можливо отримати якісні плівкові композиційні матеріали з необхідними властивостями – електропровідними, магнітними, сорбційними та їх поєднанням. Використання відцентрового методу забезпечує одержання металонаповнених плівок з високою продуктивністю в лабораторних умовах, без використання складного устаткування, за кімнатної температури (табл. 4.21.).

Полімеризаційним наповненням самарій-кобальтовим порошковим феромагнетиком на основі ПВП-ГЕМА кополімерів одержані сорбційноздатні композиційні гідрогелеві плівкові вироби, які після зонного намагнічування за допомогою профільних індукторів володіють магнітними властивостями (рис. 4.29.). Залежно від вмісту самарій-кобальтового наповнювача, гідрогелеві магніти характеризуються коерцитивною силою $200 \text{ кА} \times \text{м}^{-1}$ та індукцією магнітного поля на полюсах відповідно $4 \div 5 \text{ мТл}$ та $10 \div 15 \text{ мТл}$.

Технологічні умови синтезу металонаповнених гідрогелевих плівок

Склад композиції, мас.ч.			[FeSO ₄], мас. %	Me	[Me], мас.%	Умови формування*			
ГЕМА	ПВП	H ₂ O				T, °C	τ _ж , хВ	τ _ф , хВ	n, об/хВ
70	30	25÷50	0,01	Zn, Co, Ni, Fe, SmCo ₅ , FeCo	20÷80	20±2	5÷15	15÷35	700÷1350

*діаметр формувальної порожнини циліндричної форми $D = 45$ мм

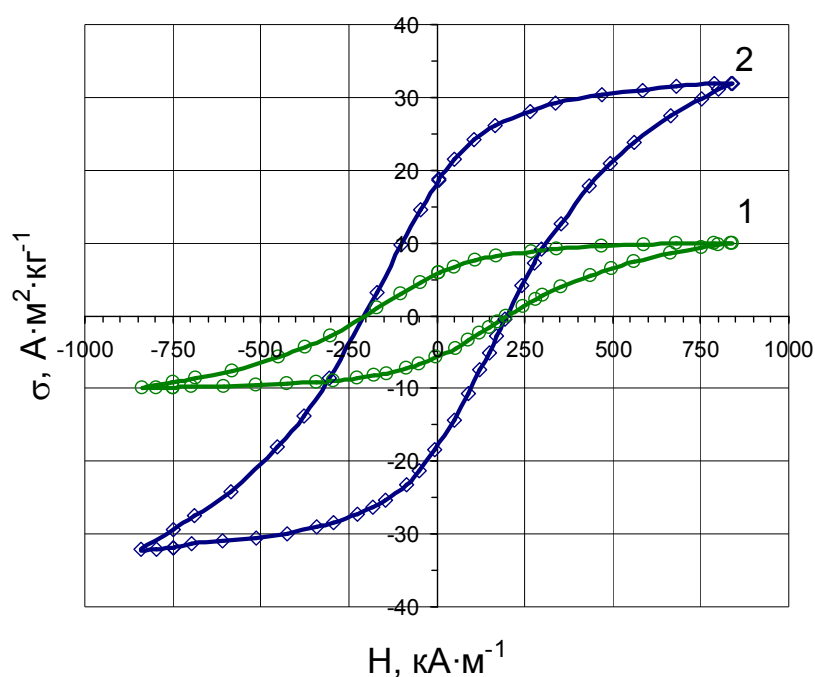


Рис. 4. 29. Вплив вмісту SmCo₅ на магнітні властивості кополімерів ПВП

(Склад композиції, мас.ч.: ГЕМА:ПВП=70:30):

1 – 20 мас.%; 2 – 80 мас.%.

Технологічні режими синтезу та властивості магнітів представлені у табл. 4.22. На базі хірургічного відділенні Львівської клінічної лікарні ПАТ «Українська залізниця» здійснено дослідну апробацію магнітогідрогелевих плівок на можливість їх використання як магнітофорів для місцевої магнітотерапії (Додаток Д.).

Технологічні режими синтезу та експлуатаційні властивості магнітного
гідрогелевого матеріалу

Склад композиції, мас.ч.			[FeSO ₄], %	[SmCo ₅], мас.%	Умови формування*				Експлуатаційні властивості				
ГЕМА	ПВП	H ₂ O			T, °C	τ _ж , хв	τ _ф , хв	n, об/хв	W, %	R ^r _z , мкМ	W ^r _z , мкМ	σ _p , МПа	ε _p , %
70	30	50	0,01	60	20	5	25	700	52	57	115	0,15	43

*діаметр формувальної порожнини циліндричної форми $D = 45$ мм

У результаті випробувань встановлено:

- 1) концентрація феромагнетика на поверхні гідрогелевої плівки є достатньою для використання металогідрогелевих плівок як магнітних аплікаторів;
 - 2) синтезовані матеріали відзначаються необхідними міцнісними та еластичними характеристиками з можливістю їх використання на рельєфних ділянках тіла людини;
 - 3) структура матеріалу забезпечує тісний контакт аплікатора з поверхнею шкіри;
 - 4) матеріал характеризується пористою структурою, високою сорбційною здатністю щодо лікарських форм, що дає можливість використовувати його з одночасним магніто- або електрофорезом;
 - 5) очищення матеріалу відбувається гідратацією у водно-спиртових розчинах;
- Крім того, зміною природи та вмісту феромагнітного наповнювача можливо регулювати магнітні характеристики аплікатора.

Здійснені випробування підтвердили доцільність використання полімерних композиційних гідрогелевих магнітних плівкових виробів як матеріалів для магнітотерапії із знеболювальною, протизапальною, седативною, симпатолітичною та трофікорегенераторною дією.

На основі ПВП-ГЕМА кополімерів (одержаних за використання першої і третьої фракцій очищення ГЕМА і проміжних фракцій ПВП), наповнених самарій-кобальтовим порошком, створено магнітні плівки, призначені для

очищення сталевих поверхонь від корозії. Антикоровійної здатності композиційні плівки набували після витримання їх у розчині-перетворювачі іржі (ортофосфорна кислота – 60,0 мас.%, жовта кров'яна сіль – 3,0 мас.%, алюміній азотнокислий – 2,5 мас.%, вода – 34,5 мас.% [425]). Після набрякання матеріал розміщали на кородованій сталевій поверхні (рис. 4.30.). Процес очищення ґрунтується на тісному контакті (завдяки магнітним властивостям) плівкового матеріалу із кородованою поверхнею з одночасним здійсненням хімічної реакції перетворення іржі та сорбування продуктів реакції пористим гідрогелевим матеріалом.

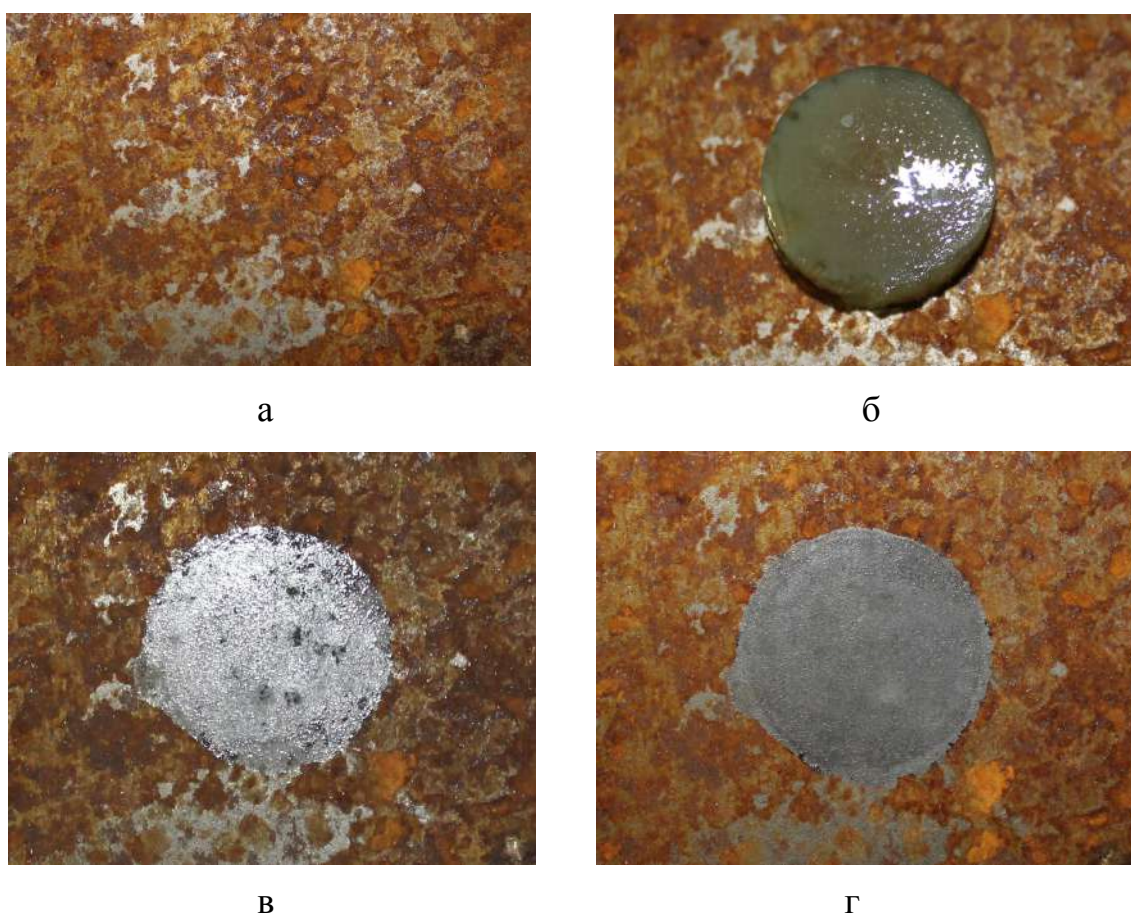


Рис. 4.30. Очищення кородованої сталевій поверхні магнітним гідрогелем:
 а – кородована сталеві поверхня; б – встановлений гідрогель на поверхні;
 в – стан поверхні через 10 хв; г – стан поверхні через 40 хв.

На ТзОВ "ЛАМЕЛА" здійснено випробування сорбційноздатних магнітних плівкових гідрогелів на можливість їх використання як антикорозійних матеріалів для очищення елементів формувального оснащення (Додаток Е).

Випробуваннями встановлено:

1. Використання досліджуваних матеріалів дає можливість швидко та якісно здійснювати очищення від корозії елементи литєвих форм.
2. Процес очищення кородованих поверхонь не ускладнений в умовах виробництва і здійснюється без додаткових змін виробничого процесу (без демонтажу форми).
3. Магнітні властивості матеріалу забезпечують встановлення антикорозійних плівок на вертикальних та відвислих поверхнях.
4. Розміщення плівок без перешкод здійснюється на поверхнях різної форми – плоских, циліндричних, конічних, а також зовнішніх та внутрішніх.
5. Сорбційна здатність досліджуваних матеріалів сприяє одночасному видаленню продуктів реакції з очищуваної поверхні.
6. Високі фізико-механічні властивості, стійкість до агресивних середовищ та сорбційна здатність антикорозійного гідрогелевого матеріалу забезпечують тривале багаторазове його використання.

Висновки по розділу 4

1. Вперше розроблено технологію принципово нового методу одержання гідрогелевих плівок на основі кополімерів ПВП з ГЕМА відцентровим формуванням, який відзначається простотою конструкції обладнання, технологічністю, універсальністю, забезпечує формування плівок із заданою товщиною, багат шарових, армованих, наповнених.
2. Обґрунтовані основні технологічні параметри відцентрового формування гідрогелевий плівок – час життєздатності композиції, температура формування, тривалість формування, частота обертання форми, відцентрова сила, тиск формування. Аналітичним методом встановлено, що відцентрова сила та тиск притискання композиції до формувальної поверхні головним чином залежить від частоти обертів та габаритних розмірів циліндричної форми, товщини плівки, густини композиції.
3. Доведено, що відцентрове формування композиційних гідрогелевих плівок

з металонаповнених композицій супроводжується явищем розшарування порошкового наповнювача, інтенсивність якого посилюється із підвищенням частоти обертів циліндричної форми та зменшенням в'язкості вихідної композиції – зменшення вмісту ПВП та розведенням розчинником. Встановлено, що через явище розшарування композиції металонаповнені плівки, одержані відцентровим формуванням, характеризуються анізотропією фізико-механічних, електричних властивостей та якості поверхонь. Враховуючи підвищення в'язкості вихідної композиції під час полімеризації, запропоновано спосіб відцентрового формування із стадією форполімеризації та з поетапним підвищенням частоти обертання циліндричної форми.

4. Синтезовані експериментальні зразки металонаповнених гідрогелевих плівок, здійснено їх випробування та підтверджена придатність до використання у магнітотерапії, а також як антикорозійних матеріалів.

5. Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях [361, 397, 417, 418, 421, 422, 425].

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ПВП ХІМІЧНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ МЕТАЛУ В СІТЦІ ПОЛІМЕРУ

Описані в попередніх розділах дослідження закономірностей полімеризації ПВП-ГЕМА композицій, наповнених дрібнодисперсними частинками металів, виявили можливість створення нових полімерних матеріалів із специфічними характеристиками. Особливо цінними властивостями металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів та їх гідрогелів є сорбційна здатність та нетоксичність у поєднанні з електропровідністю, яка є чутливою до зміни рН, температури, навантаження, вмісту низькомолекулярних речовин (рідин, газів). Однак, для отримання таких матеріалів із високими електропровідними показниками до вихідної композиції необхідно вводити велику кількість порошкового МН, що значно збільшує масу матеріалу, а також понижує міцнісні характеристики. Крім того, через явище седиментації під час полімеризаційного наповнення виникають труднощі в одержанні матеріалів з рівномірним розподілом металевого порошкового наповнювача в об'ємі зразка. Ці недоліки можуть бути усунені одержанням композитів, наповнених нано- та мікрочастинками металів за допомогою хімічних методів їх синтезу. З аналізу літературних джерел слідує, що одним з методів одержання металонаповнених композитів, який супроводжується синтезом частинок хімічними методами, є наповнення пористих полімерних матеріалів відновленням металів у сітці полімеру [7]. Синтез металів в пористих полімерних системах дає можливість одержувати стабільні та активні частинки із заданими характеристиками. В таких композитах полімерна матриця відіграє роль реактора для синтезу металічних частинок. Розмір та структура пор в даному випадку є основними чинниками, які визначають стабілізуючу здатність полімерної матриці під час формування металічної фази. Використання гідрогелів ПВП як матриць для синтезу металічних частинок викликає особливу зацікавленість, оскільки вони характеризуються розвинутою пористою

структурою (умовною пористістю). Завдяки своїм специфічним властивостям, зокрема високій сорбційній здатності, кополімери ПВП з ГЕМА можуть бути перспективними у використанні як матриць для хімічного відновлення металів. На даний час в літературі відсутні відомості з використання ПВП-ГЕМА гідрогелів як матриць для відновлення металів та одержання композиційних металонаповнених матеріалів на їх основі. У зв'язку з цим, одним із поставлених у роботі завдань було встановлення закономірностей наповнення ПВП-ГЕМА кополімерів та їх гідрогелів хімічним відновленням металів у вільному об'ємі. Метод хімічного відновлення вибрано з огляду на його економічність та просте апаратне оформлення. Полягає у відновленні металів до нульвалентного стану з розчинів їх солей в об'ємі пористої полімерної матриці.

У гідрогелевих плівках здійснювали відновлення таких металів як нікель, мідь та срібло. Вибір саме цих наповнювачів пов'язаний з особливим до них інтересом, оскільки одержання Ni-, Cu- та Ag-вмісних металогідрогелів надасть останнім магнітних та електропровідних властивостей. Крім того, як показали результати описаних у попередніх розділах досліджень, одержання ПВП-ГЕМА кополімерів, наповнених порошками міді та срібла є проблематичним через низьку реакційну здатність полімер-мономерних композицій у присутності цих металів. Водночас композиційні матеріали, які містять Cu- та Ag є цінними через бактерицидні та фунгіцидні властивості, що дасть можливість забезпечити тривалий час зберігання виробів на основі ПВП-ГЕМА гідрогелів та розширити галузі їх використання.

5.1. Встановлення технологічних умов одержання ПВП-ГЕМА кополімерів як пористої матриці для відновлення металів

Пористу полімерну матрицю для відновлення металів використовували у вигляді плівок, одержаних методом відцентрового формування, технологія якого описана у попередньому розділі. Склад вихідної композиції, з огляду на її технологічність [427], використовували в межах ГЕМА : ПВП : H₂O = 90÷60 : 10÷40 : 0÷100 мас.ч.

З метою встановлення реальних умов синтезу та придатності ПВП-ГЕМА кополімерів як матриць для хімічного відновлення металів необхідно вирішити наступні завдання:

1. Обґрунтувати вибір ініціювальної системи для полімеризації ПВП-ГЕМА композицій, природа і склад якої забезпечили б практичні час життєздатності композицій та швидкість полімеризації, які впливають на процес одержання плівкових матеріалів – тривалість підготовчих стадій процесу та стадію формування плівки. Водночас ініціювальна система впливає на характер перебігу полімеризації, а, отже і на формування структури полімерної матриці та її властивості.

2. Дослідити структуру одержаних ПВП-ГЕМА кополімерів та встановити взаємозв'язок структурних параметрів сітки полімеру з сорбційною та дифузійною здатністю щодо води та розчинених у ній низькомолекулярних речовин, оскільки саме ці характеристики забезпечують транспортування йонів окисника і відновника в пори полімерної матриці.

3. Визначити стійкість одержаних кополімерів до агресивних середовищ, з якими полімерна матриця контактує під час процесів хімічного відновлення металів.

5.1.1. Вплив природи ініціювальної системи на структуру та властивості гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону

Вдосконалення методів синтезу та структури гідрогельних матеріалів багато в чому залежить від способів одержання (в масі, в розчині) та природи ініціювальної системи. Вибір ініціювальної системи є необхідною умовою одержання полімерів, оскільки ініціатор впливає на характер перебігу полімеризації, тим самим впливаючи на структуру полімерної матриці, а отже і на властивості. Структурні характеристики полімерної сітки значною мірою впливають на проникність та сорбційну здатність щодо розчинених низькомолекулярних сполук – учасників окисно-відновних процесів, а також на швидкість відновлення та розмір металевих частинок. Тому, в роботі одним із

завдань було дослідним методом встановити оптимальну ініціювальну систему, використання якої забезпечило би поєднання високої швидкості полімеризації ПВП-ГЕМА композицій, сорбційних, міцнісних та пружно-деформаційних характеристик утворених кополімерів. Від ефективності ініціювальної системи, безумовно, крім формування структури та експлуатаційних характеристик кополімерів, насамперед, буде залежати швидкість процесу полімеризації, яка, в свою чергу, буде визначати технологічні властивості ПВП-ГЕМА композицій, а саме – час життєздатності, тобто час перебування у в'язко-текучому стані, та тривалість одержання гідрогелевих матеріалів [427]. Встановлено, що кополімеризація ПВП з ГЕМА в присутності йонів металів змінного ступеня окиснення відбувається за комплексно-радикальним або йонним механізмом [354]. Найефективнішими відносно швидкості полімеризації з досліджуваних солей металів є солі феруму (II, III). Залежно від композиційного складу, вмісту, природи розчинника та концентрації солі металу час життєздатності таких композицій можна змінювати в широких межах – від 5 до 90 хв, тривалість одержання (з граничним виходом полімеру 98-99%) – від 15 до 150 хв [354]. Найвищою швидкістю полімеризації характеризуються композиції з більшим вмістом ПВП та з мінімальним вмістом розчинника або ж отримані полімеризацією в масі. Встановлено, що зі збільшенням вмісту ПВП більше 20 мас.ч. композиції стають нетехнологічними – характеризуються підвищеною в'язкістю, з'являються труднощі з видаленням бульбашок повітря, що вимагає додаткового їх вакуумування [354]. Полімеризація ж в розчині у більшості випадків є необхідною умовою з декількох причин: гідрогельні матеріали під час відновлення металів повинні перебувати у набряклому стані, крім того, присутність розчинника підвищує текучість композицій з більшим вмістом ПВП та пористість гідрогелів. Водночас, розведення полімер-мономерної композиції розчинником супроводжується зменшенням швидкості полімеризації, а, відповідно, зростанням часу життєздатності та часу формування.

З метою інтенсифікації процесу полімеризації ПВП-ГЕМА композицій, враховуючи йон-радикальний механізм реакції, для її ініціювання в роботі було

використано двокомпонентну ініціювальну систему – сіль металу змінного ступеня окиснення (феруму сульфат (II)) з традиційними радикальними ініціаторами полімеризації – пероксид бензоїлу (ПБ), персульфат калію (ПСК) та динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК) [427]. Вміст FeSO_4 вибирали на основі попередніх кінетичних досліджень [352, 354]. Встановлено, що збільшення вмісту FeSO_4 до 0,1 мас.% сприяє зростанню швидкості полімеризації ПВП-ГЕМА композицій в масі, а у випадку полімеризації у розчині – має екстремальний характер з максимальним значенням для $[\text{FeSO}_4] = 0,01$ мас.% Таку ж залежність має і зміна часу життєздатності від вмісту солі (Рис. 5.1.). Тому, для досліджень вибрано концентрацію FeSO_4 – 0,01 мас.% від складу вихідної композиції, ініціатор радикальної полімеризації – 0,1 мас.%

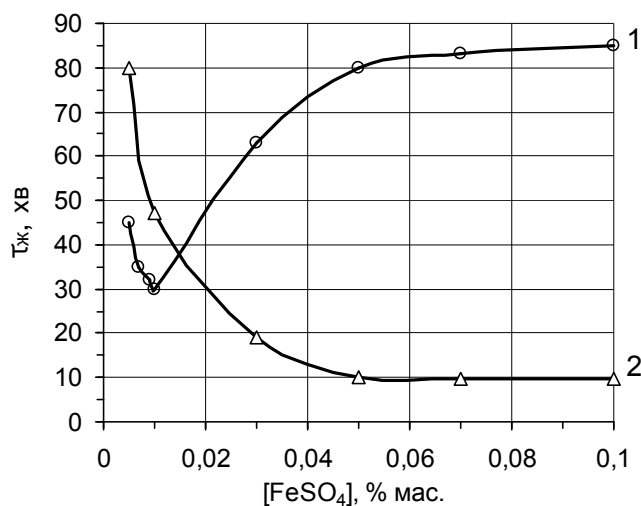


Рис. 5.1. Залежність часу життєздатності $\tau_{ж}$ ПВП-ГЕМА композицій від вмісту FeSO_4 ($T=298$ К, $M_{ПВП} = 28$ тис.):
 1 – ГЕМА:ПВП:Н₂О=80:20:10 мас.ч.;
 2 – ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.

Дослідженнями кінетики полімеризації на початкових стадіях в присутності двокомпонентної ініціювальної системи встановлено, що під час використання ініціаторів радикального типу – ПБ, ПСК та ДАК, в кожному випадку швидкість полімероутворення зростає порівняно із FeSO_4 (Рис. 5.2., а), причому, швидкість процесу зростає у ряду $\text{FeSO}_4 < \text{FeSO}_4 + \text{ДАК} < \text{FeSO}_4 + \text{ПБ} < \text{FeSO}_4 + \text{ПСК}$. Закономірно, що за аналогічною залежністю змінюється і час життєздатності композицій (Рис. 5.2., б). Результати кінетичних досліджень показали, що додавання ініціаторів радикального типу підвищує швидкість полімеризації ПВП-ГЕМА композицій, що є додатковим підтвердженням йон-радикального механізму, запропонованого у попередніх роботах [352, 354].

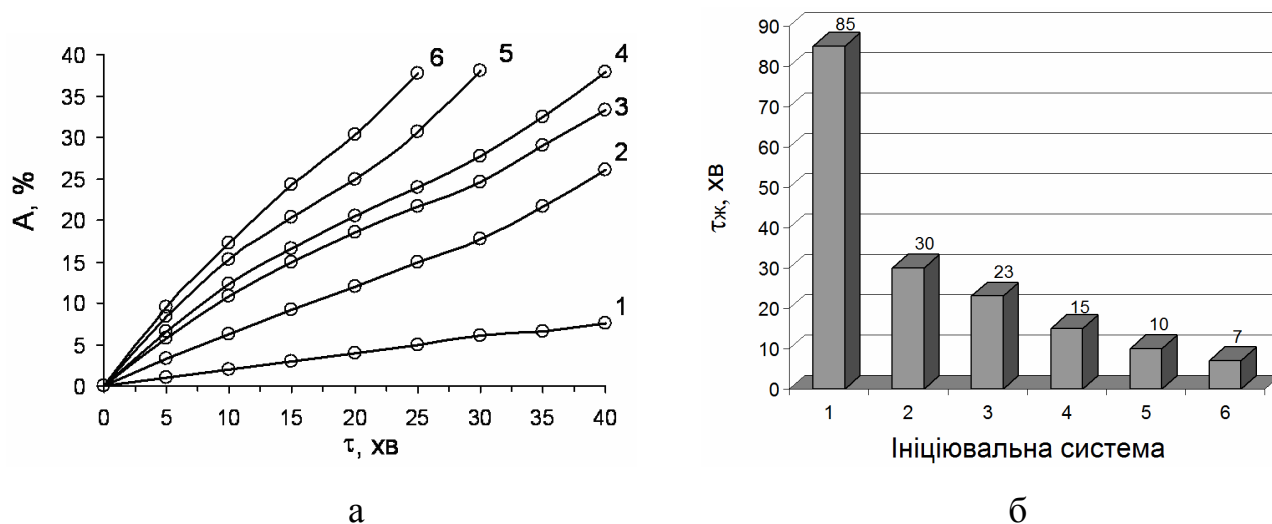


Рис. 5.2. Вплив складу ініціювальної системи на конверсію мономеру (а) та час життєздатності композиції (б)

($T=298$ К. Склад композиції, мас.ч.: ГЕМА:ПВП: H_2O = 80:20:10):

- | | |
|--|---|
| 1 – $FeSO_4$ (0,1мас.%) | 2 – $FeSO_4$ (0,01мас.%) |
| 3 – $FeSO_4$ (0,1мас.%) + ПБ (0,1мас.%) | 4 – $FeSO_4$ (0,01мас.%) + ДАК (0,1мас.%) |
| 5 – $FeSO_4$ (0,01мас.%) + ПБ (0,1мас.%) | 6 – $FeSO_4$ (0,01мас.%) + ПСК (0,1мас.%) |

Висока гідрофільність та сорбційна здатність ПВП-вмісних гідрогелів щодо розчинених у воді низькомолекулярних сполук визначається як здатністю ПВП утворювати різного роду комплекси з багатьма сполуками, так і утвореною структурою просторовозшитого кополімеру, який містить ланки ПВП. Утворення КПЗ між ГЕМА, ПВП та йонами Fe^{n+} , перебігу прищепленої полімеризації та формування просторово зшитого ПВП-ГЕМА кополімеру підтверджено ІЧ спектроскопічними, кондуктометричними, ДТА та ТГ аналізами [351, 354]. Однак, як було зазначено ([351, 352]), не весь ПВП приймає участь у прищепленій полімеризації і під час гідратації до рівноважного стану може вимиватися, що впливає на такі фізико-механічні властивості гідрогелів як водовміст, сорбційна та проникна здатність. Тому, практичний інтерес представляють дослідження впливу природи ініціювальної системи на кількість ПВП, що вступив в реакцію утворення кополімеру. Як видно з одержаних результатів (табл. 5.1.), присутність ініціаторів радикального типу призводить до зменшення ефективності (f) та ступеня прищеплення (p) ПВП та його вмісту у складі кополімеру [427].

Таблиця 5.1.

Вплив природи ініціатора на ефективність, ступінь прищеплення ПВП та склад кополімерів (ГЕМА:ПВП:Н₂О = 80:20:100; [FeSO₄]=0,01 мас.%; [In]=0,1 мас.%)

№ з.п.	Ініціювальна система	f, %	p, %	M _c , кг/моль	Склад кополімеру, мас.%	
					поліГЕМА	ПВП
1	FeSO ₄	90,6	18,5	25,9	81,5	18,5
2*	FeSO ₄ +ПБ	86,6	17,8	28,8	82,2	17,8
3	FeSO ₄ +ДАК	86,3	17,7	29,8	82,3	17,7
4	FeSO ₄ +ПБ	85,9	17,7	30,1	82,3	17,7
5	FeSO ₄ +ПСК	83,6	17,3	31,3	82,7	17,3

* [FeSO₄]=0,1 мас.%

Різниця в параметрах кополімерів, синтезованих у присутності двокомпонентних ініціювальних систем, виявлена також і в структурних характеристиках їх сітки, ступінь зшивання якої характеризує молекулярна маса міжвузлового фрагмента (M_c) (табл. 5.1.).

Можливість практичного використання гідрогельних композиційних матеріалів, наповнених методом хімічного відновлення металів в сітці гідрогелю значною мірою визначається експлуатаційними властивостями полімерної матриці. Для порівняння впливу складу ініціювальної системи на властивості гідрогелів досліджували такі їх фізико-механічні характеристики, як міцність під час розтягу (σ), число твердості (Н), число пружності (Е), число пластичності (Р), вміст (W) та коефіцієнт набрякання (k) (табл. 5.2.).

Як засвідчили результати досліджень, додавання до композиції додаткових ініціаторів радикального типу у кожному випадку викликає зміну властивостей гідрогельних матеріалів [427]. Водночас спостерігається покращення сорбційної здатності кополімерів щодо води та зниження фізико-механічних властивостей після рівноважного набрякання – зменшення міцності на розрив, твердості, пружності зразків та підвищення їх пластичності.

Таблиця 5.2.

Вплив природи ініціювальної системи на властивості кополімерів
(ГЕМА:ПВП:Н₂О=80:20:100 мас.ч., [FeSO₄]=0,01 мас.%, [In]=0,1 мас.%; Т=298К)

№ з.п.	Ініціювальна система	σ^* , МПа	$H \times 10^2$, МПа	P, %	E, %	W, %	k
1.	FeSO ₄	0,19	9,9	13	87	51,8	1,27
2.	FeSO ₄ +ДАК	0,15	8,5	17	83	52,6	1,28
3.	FeSO ₄ +ПБ	0,14	8,2	18	82	52,1	1,28
4.	FeSO ₄ +ПСК	0,14	8,0	19	81	53,8	1,33

*для плівкових зразків (товщина $\delta=2$ мм)

Це, очевидно, викликано змінами як у складі, так і в структурі кополімерів. Дослідження структурних параметрів кополімерів (табл. 5.1.) показали, що у випадку використання подвійних ініціювальних систем зменшується ефективність прищеплення ПВП та зменшується ступінь зшивання кополімеру, що і є причиною зростання водовмісту та коефіцієнту набрякання. Одночасно, більш розрихлений полімер характеризується меншою кількістю вузлів зшивання, які сприймають навантаження, через що відбувається пониження міцнісних та пружних властивостей.

На основі отриманих результатів для затвердження ПВП-ГЕМА композицій, з метою одержання на їх основі матриць для відновлення металів, вибираємо ініціювальну систему складу FeSO₄ (0,01мас.%) + ПБ (0,1мас.%) для полімеризації в присутності розчинника та FeSO₄ (0,1мас.%) + ПБ (0,1мас.%) для полімеризації в блоці. Вибрані експериментально склади ініціювальних систем для композиції ГЕМА:ПВП=90÷60:10÷40(мас.ч.) є найбільш технологічними, оскільки забезпечують оптимальні часи життєздатності та отвердження вихідної композиції, як під час полімеризації в блоці, так і у присутності розчинника.

5.1.2. Дослідження структури і властивостей кополімерів ПВП-ГЕМА як матриць для хімічного відновлення металів

ПВП-ГЕМА кополімери здатні набрякати у воді та у полярних розчинниках і, завдяки своїй зшитій структурі, не розчиняються. Під час контакту з розчинником сегменти макромолекул гідрогелю здатні змінювати конформацію – «розсуватися», утворюючи вільний простір, у якому можливе осадження металу з його солі. Інформацію про пористість ПВП-ГЕМА гідрогелів надають фотографії їх макроструктури, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопу (Рис. 3.22, б). Як бачимо, зразок гідрогелю з композиційним складом ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч. містить макропори з розмірами, які лежать в межах 5÷20 мкм, що в поєднанні з високою комплексотвірною здатністю функційних груп як ГЕМА, так і ПВП (розділ 3) є сприятливою умовою для сорбції і утримування низькомолекулярних речовин, зокрема води і розчинених у ній солей металів [428]. На кількість та величину пор в структурі гідрогелю впливає кількість вимитого непрореагованого ПВП, оскільки ПВП, який вводиться до вихідної композиції, як було показано попередніми дослідженнями [352], не весь вступає в реакцію прищепленої полімеризації (табл. 5.3.).

Таблиця 5.3.

Вплив композиційного складу на структурні характеристик кополімерів

($T=298K$, $K:P=1:1$; $[FeSO_4]=0,01\text{мас.}\%$; $[PB]=0,1\text{мас.}\%$)

№ п/п	Склад композиції, мас.ч.		f, %	p, %	M _c , кг/моль	Склад кополімеру, мас.%		W, %	k
	ГЕМА	ПВП				поліГЕМА	ПВП		
1	90	10	90	10	24	90	10	50	1,22
2	80	20	86	18	30	82	18	52	1,28
3	70	30	77	25	32	75	25	65	1,34
4	60	40	62	29	39	71	29	70	1,36

Зі збільшенням кількості ПВП у вихідній композиції ефективність

прищеплення (f) в кополімері зменшується, а ступінь прищеплення (p) – зростає [429]. Збільшення вмісту ПВП також впливає на структурні характеристики сітки кополімерів (M_C) – прослідковується тенденція до зменшення густоти сітки зі збільшенням вмісту ПВП. Ці чинники сприяють утворенню більш розвинутої пористої структури, що супроводжується покращенням проникності гідрогелю і, відповідно, зростанням водовмісту (W , %) та коефіцієнта набрякання (k).

У випадку хімічного відновлення металів у сітці гідрогелю, йонопроникність є чи не найголовнішим чинником, який залежить від його сорбційної здатності щодо низькомолекулярних сполук [428, 430].

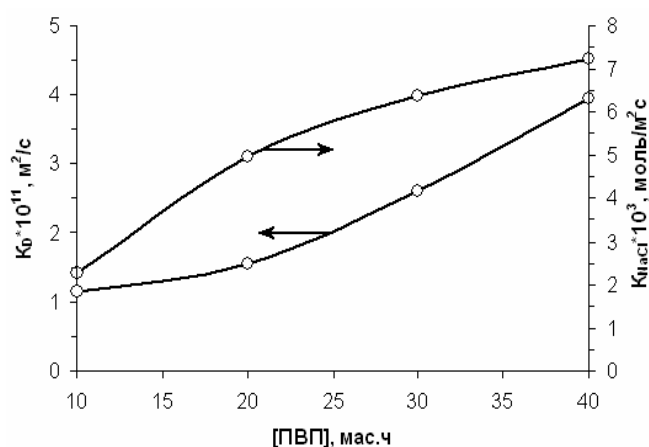


Рис. 5.3. Залежність коефіцієнтів дифузії (K_D) та йонопроникності (K_{NaCl}) від вмісту ПВП у вихідній композиції (K:P=1:1)

Проникність щодо низькомолекулярних сполук досліджували на прикладі NaCl. Результати вивчення впливу складу композиції на йонопроникність кополімерів подані на рис. 5.3. Як бачимо, йонопроникність гідрогелів суттєво залежить від складу вихідної композиції. Із збільшенням вмісту ПВП в кополімері коефіцієнт дифузії K_D та коефіцієнт йонопроникності K_{NaCl} помітно зростають, що пояснюється розрихлюючим ефектом, викликаним прищепленням 2-ГЕМА до ПВП, а також збільшенням вільного об'єму полімеру внаслідок вимивання ПВП під час гідратації полімеру. Зростанню дифузії сприяє збільшення водовмісту зразків і збільшення його набрякання [428].

Під час насичення гідрогелів йонами металів було відмічено значне зростання їх електропровідності, яка не зникає після висушування [430]. Здійснені дослідження здатності ПВП-ГЕМА кополімері до поглинання та проникності розчинів низькомолекулярних речовин були використані для одержання електропровідних гідрогелів методом їх насичення йонами металів. Досліджували вплив концентрації розчину солі на електропровідність гідрогелів на основі

кополімерів ПВП з ГЕМА, одержаних в масі та у присутності розчинника. Для цього попередньо гідратовані та висушені зразки кополімерів занурювали у розчини солей CuCl_2 та NaCl різних концентрацій. Питомий опір зразків визначали після їх рівноважного набрякання і після висушування (Рис. 5.4.).

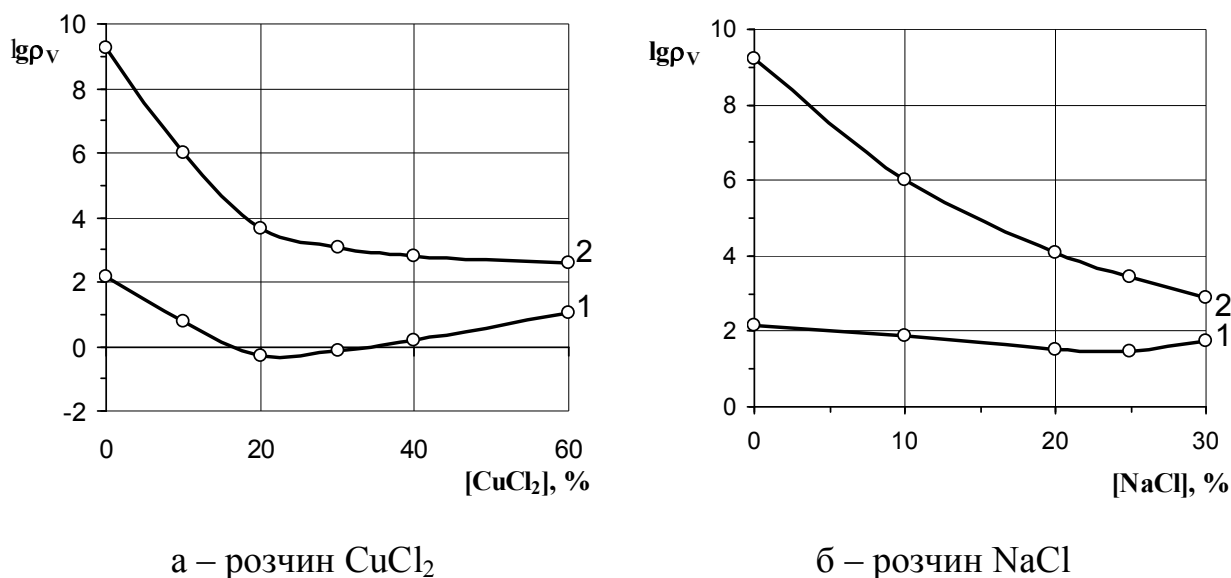


Рис. 5.4. Напівлогарифмічна залежність питомого опору гідрогелів від концентрації розчину солі ([ГЕМА : ПВП] = 80 : 20 мас.ч.): 1 – матеріал після набрякання в розчині; 2 – сухий матеріал.

Як видно з представлених результатів, витримування зразків у розчинах солей CuCl_2 (рис. 5.4., а) та NaCl (рис. 5.4., б) закономірно викликає суттєве зменшення ρ_v . Криві залежності $\lg\rho_v$ від концентрації розчину солі, як у випадку (а) так і у випадку (б), мають однаковий характер – із підвищенням концентрації йонів металу у розчині $\lg\rho_v$ спочатку зменшується, проходить через мінімум з подальшим незначним зростанням. Ймовірно, це пов'язано із утворенням КПЗ йонів металу з функційними групами поліГЕМА та карбаматними групами ПВП. За певного вмісту солі в розчині, а відповідно і йонів в структурі кополімеру, утворюються КПЗ, в присутності яких відбувається донорно-акцептна взаємодія, яка і спричинює різке підвищення йонної складової електропровідності. Збільшення ж кількості йонів металу на кожну групу екранує ці групи і викликає підвищення ρ_v . У випадку висушених зразків з підвищенням концентрації солі

I_{grV} асимптотично зменшується. Для підтвердження припущення того, що на електропровідність зразків, насичених йонами металів, впливає присутність КПЗ, були здійснені дослідження електропровідності зразків, одержаних з різним вмістом ПВП та різними способами (в блоці та у присутності розчинника) [430]. Зразки екстрагувались в розчинах однакової концентрації. Як бачимо з результатів таблиці 5.4., збільшення вмісту ПВП у вихідній композиції викликає підвищення електропровідності гідрогелів.

Таблиця 5.4.

Вплив складу вихідної композиції на питомий опір ПВП-ГЕМА кополімерів насичених розчином хлориду купруму (II) ($[CuCl_2]=20$ мас.%)

№ п/п	Склад композиції, мас.ч.			$[FeSO_4]$ [ПБ] мас.%	ρ_v , Ом·м		γ_v , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	
	ГЕМА	ПВП	H ₂ O		в набряклому стані	в сухому стані, $\times 10^{-3}$	в набряклому стані	в сухому стані, $\times 10^{-5}$
1	90	10	-	$\frac{0,1}{0,1}$	9,42	10,2	0,12	9,8
2	80	20	-	$\frac{0,1}{0,1}$	6,03	29,0	0,17	3,5
3	70	30	-	$\frac{0,1}{0,1}$	1,25	5,8	0,80	17,3
4	90	10	100	$\frac{0,01}{0,1}$	8,41	1,6	0,12	61,0
5	80	20	100	$\frac{0,01}{0,1}$	2,10	16,9	0,48	5,9
6	70	30	100	$\frac{0,01}{0,1}$	0,46	5,9	2,18	16,8

Електропровідність кополімерів, одержаних в розчині (позиції 4-6) значно перевищує електропровідність блочних кополімерів (позиції 1-3). Очевидно це пов'язано із більш рихлою структурою кополімерів, одержаних в розчині і, відповідно, більшою відкритістю для йонів металів функційних груп.

Під час відновлення металу в сітці гідрогелю, у більшості випадків, гідрогель контактує з агресивними середовищами, наприклад, C₂H₅OH, розчинами солей, продуктами реакції відновлення – H₂SO₄, HNO₃. Тому, необхідною вимогою до

гідрогелів є їх стійкість до агресивних середовищ, яка представляє інтерес як одна з основних експлуатаційних характеристик гідрогельного матеріалу, як матриці для відновлення металічних частинок. Хімічну стійкість вивчали за зміною маси зразків у відсотках (ΔM , %) після витримки їх в різних середовищах протягом 24 та 100 годин з наступним промиванням і доведенням до $pH=7$ (рис. 5.5.). Як агресивні середовища вибрані 0,1N розчини HNO_3 , H_2SO_4 , $NaOH$, C_2H_5OH [428].

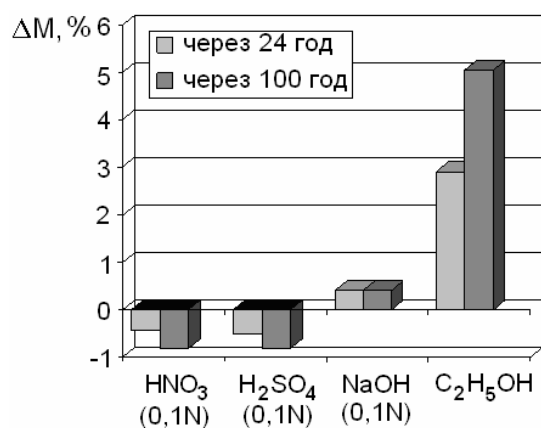


Рис. 5.5. Зміна маси зразків ПВП-ГЕМА кополімерів (ΔM ,%) під час витримування в різних середовищах (ГЕМА:ПВП: $H_2O=8:2:10$, $[FeSO_4]=0,01\%$, $[ПБ]=0,1$ мас.%)

Як видно з отриманих даних, маса досліджених зразків матеріалу в гідратованому стані незначно змінюється в розчинах кислот та лугу через 24 години, тобто матеріал є хімічностійкий відносно цих середовищ. В кислому середовищі спостерігається втрата маси зразків та зміна кольору з жовтого на прозорий безбарвний. Втрата забарвлення свідчить про руйнування КПЗ між ГЕМА та ПВП, а втрата маси – про вивільнення непрореагованих фізичнозв'язаних компонентів (ГЕМА, ПВП), які перебували в структурі комплексів [428]. Витримування зразка в лужному середовищі викликає зростання його маси, що можливо пояснити руйнуванням фізичних вузлів, яке збільшує ступінь його набрякання. Значне зростання маси матеріалу в середовищі C_2H_5OH відбувається внаслідок інтенсивної гідрофобно-гідрофільної взаємодії з макромолекулами завдяки водневим зв'язкам.

Таким чином, на основі аналізу отриманих результатів можна зробити висновок, що кополімери ПВП з ГЕМА та їх гідрогелі за своїми структурними характеристиками, здатністю поглинати воду та інші розчинники, проникністю для низькомолекулярних речовин та хімічною стійкістю, можуть бути використані як матриці для відновлення металів.

5.1.3. Дослідження сорбційної здатності та пористості ПВП-ГЕМА кополімерів

Тривалість набрякання та висушування є одними з основних технологічних параметрів процесу одержання металонаповнених гідрогелів методом відновлення металів у сітці полімеру. Присутність у структурі ПВП-ГЕМА кополімерів системи взаємопов'язаних пор (рис. 3.21., б.) забезпечує гідрогелям на їх основі високу питому поверхню, доступ функційних груп для взаємодії з лігандами різної природи, відсутність дифузійних перешкод під час сорбції та десорбції низькомолекулярних речовин та інші унікальні властивості, які забезпечують широкий спектр можливих сфер використання таких матеріалів.

Кополімери ПВП з ГЕМА характеризуються просторово зшитою структурою, утвореною блоками ГЕМА, прищепленого на ПВП, і містять гідрофільні групи: гідроксильну, карбонільну гідроксіалкілметакрилата і пептидну ПВП. Саме кількість таких груп у структурі, а також ступінь розвинутості її пористості і визначають сорбційну здатність гідрогелю. Пориста структура сприяє швидкій сорбції розчинника завдяки капілярним силам, що обумовлює набрякання ПВП-ГЕМА кополімерів. На рис. 5.6. та 5.7. представлено зміну в часі, відповідно, ступеня водопоглинання (висушування) і криві швидкості водопоглинання (висушування) ПВП-ГЕМА кополімерів залежно від складу вихідної композиції. Для досліджень використовували зразки товщиною $1,3 \pm 0,1$ мм. Як показують результати досліджень, ступінь (рис. 5.6.) і швидкість набрякання (рис. 5.7., а) закономірно зростають зі збільшенням вмісту у вихідній композиції ПВП, тобто із зростанням кількості гідрофільних груп у структурі кополімеру. Крім того, ступінь набрякання залежить від ефективності прищеплення ПВП – неприщеплений ПВП під час гідратації вимивається, утворюючи порожнини, які покращують сорбцію розчинника. Максимальний ступінь набрякання зразків різного композиційного складу настає через 24 год. Найвища швидкість водопоглинання спостерігається за перші 4 години гідратації.

Поряд із здатністю до набрякання важливим технологічним параметром в

процесах формування виробів з гідрогелевих матеріалів є швидкість вивільнення розчинника, в даному випадку – води.

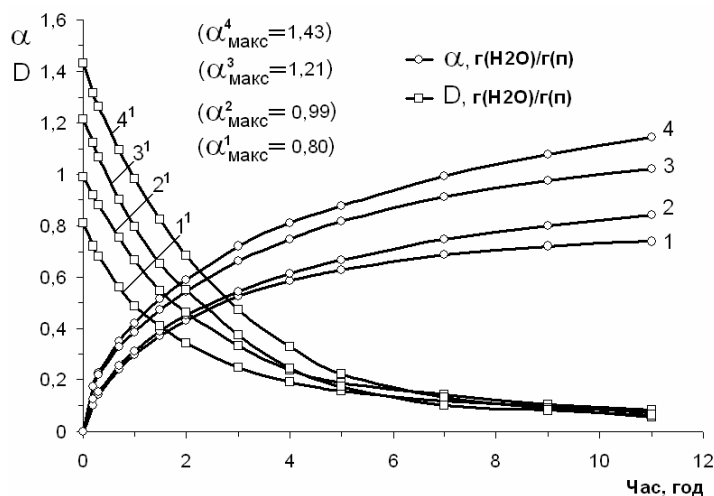
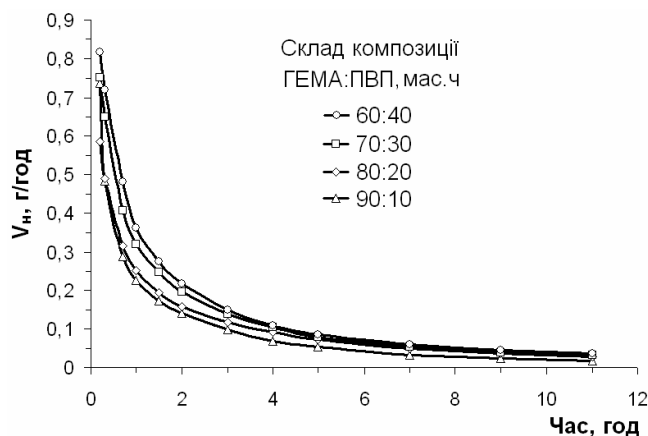
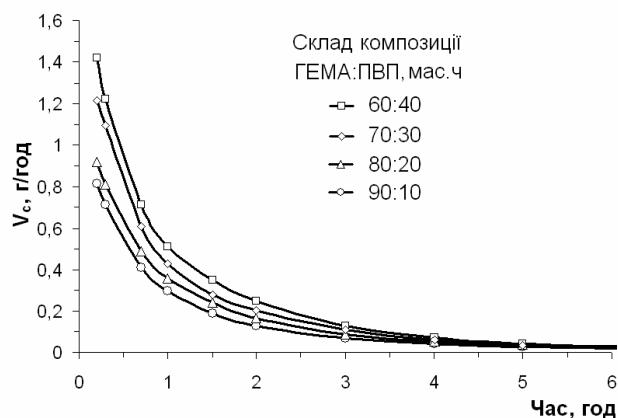


Рис. 5.6. Вплив складу вихідної композиції на кінетику зміни ступеня набрякання α (криві 1-4) та висушування D (криві 1¹-4¹) ПВП-ГЕМА кополімерів. $T=298$ К. Склад композицій ГЕМА:ПВП, мас.ч.: 1, 1¹ – 90:10; 2, 2¹ – 80:20; 3, 3¹ – 70:30; 4, 4¹ – 60:40.

В одних випадках постає завдання швидкого видалення вологи із об'єму гідрогелю, в інших – необхідно забезпечити якомога довший час перебування матеріалу у набряклому стані. Характер кінетики втрати вологи з ПВП-ГЕМА гідрогелів, аналогічно швидкості сорбції води, залежить від вмісту ПВП у вихідній композиції (рис. 5.6., рис. 5.7., б), а саме, від вмісту в об'ємі гідрогелю пор, які лишаються після його вимивання.



а



б

Рис. 5.7. Вплив складу вихідної композиції на швидкість водопоглинання V_n (а) та висушування V_c (б) ПВП-ГЕМА кополімерів. $T=298$ К.

Якщо для максимального водопоглинання зразкам різного композиційного складу необхідно 12-24 год (рис. 5.9., криві 1, 2, 3, 4), то під час висушування

навіть за 25 °С значна частина вологи втрачається вже через 7-8 год (рис. 5.6, криві 1¹, 2¹, 3¹, 4¹), а через 4 год швидкість втрати вологи, незалежно від складу кополімеру, вирівнюється і є мінімальною (рис. 5.7., б).

Неоднозначний вплив на кінетику набрякання та висушування гідрогелів чинить температура (рис. 5.8., а). На початкових етапах сорбції води з підвищенням температури швидкість водопоглинання зростає та, закономірно, зменшується тривалість граничного набрякання, водночас, граничний ступінь набрякання зменшується. Енергія фізичної взаємодії макромолекул з молекулами розчинника є набагато меншою, ніж енергія взаємодії макромолекул між собою. З підвищенням температури зменшується зв'язування води через зростання енергії руху, що і обумовлює стискання гідрогелю. Таким чином, під час одержання металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів методом відновлення металів у полімерній матриці набрякання в розчинах окисника та відновника необхідно здійснювати за кімнатної температури, що дасть можливість забезпечити максимально можливий ступінь водопоглинання і, відповідно, максимальну концентрацію окисно-відновної системи (ОВС) в об'ємі кополімеру. Під час висушування набряклих гідрогелів підвищення температури сприяє зростанню швидкості втрати води (Рис. 5.8., а, криві 1¹, 2¹, 3¹, 4¹). Вода у структурі кополімеру є двох типів – вільна і фізичнозв'язана. На інтенсивність висушування під час зростання температури впливає саме швидкість випаровування вільної води. Важливим з технологічної точки зору є дослідження кінетики водопоглинання та висушування залежно від товщини гідрогелевого зразка (Рис. 5.8, б.). Знаючи залежність зміни кінетики набрякання (сушіння) на 1мм товщини виробу можливо наперед розраховувати тривалість гідратації та сушіння виробів з різною товщиною. По різному впливає на процес набрякання ПВП-ГЕМА кополімерів рН середовище (Рис. 5.9., а). Як середовища для набрякання використовували дистильовану воду та водні розчини НСІ і NaOH. Досліджено поведінку гідрогельного матеріалу у широкому діапазоні рН - від 3 до 11,5. Вигляд кінетичних кривих водопоглинання за різних рН мають однаковий характер і рівноважний ступінь водопоглинання досягається за один і той самий час.

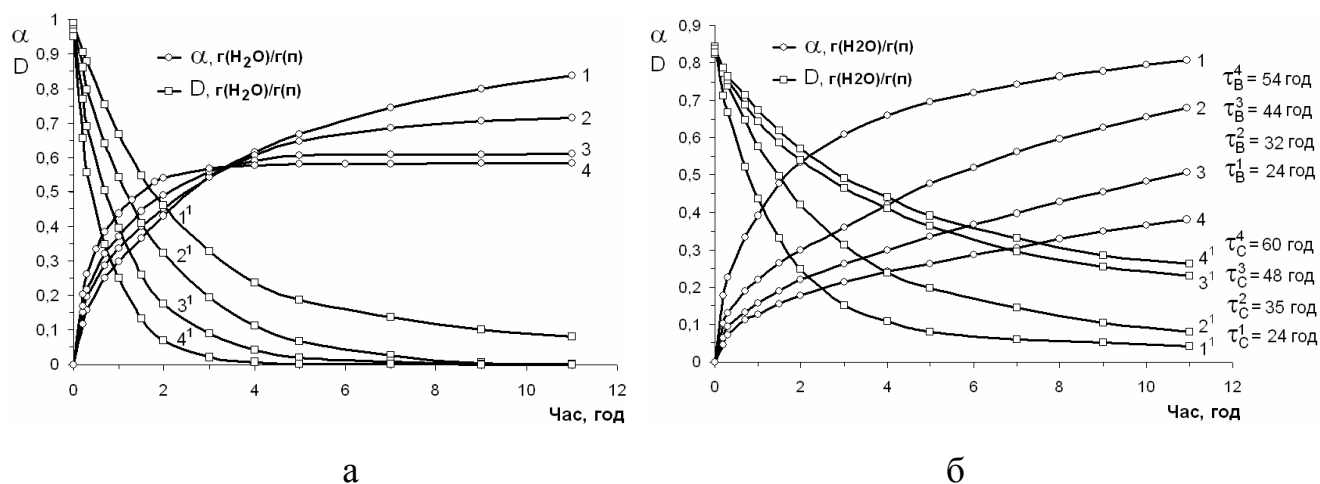


Рис. 5.8. Вплив температури (а) та товщини зразка (б) на кінетику зміни ступеня набрякання (α) та висушування (D) кополімерів (ГЕМА:ПВП=80:20, мас.ч):

а: 1 – 298К; 2 – 313К; 3 – 333К; 4 – 353К;

б: 1 – 1 мм; 2 – 2 мм; 3 – 3 мм; 4 – 4 мм

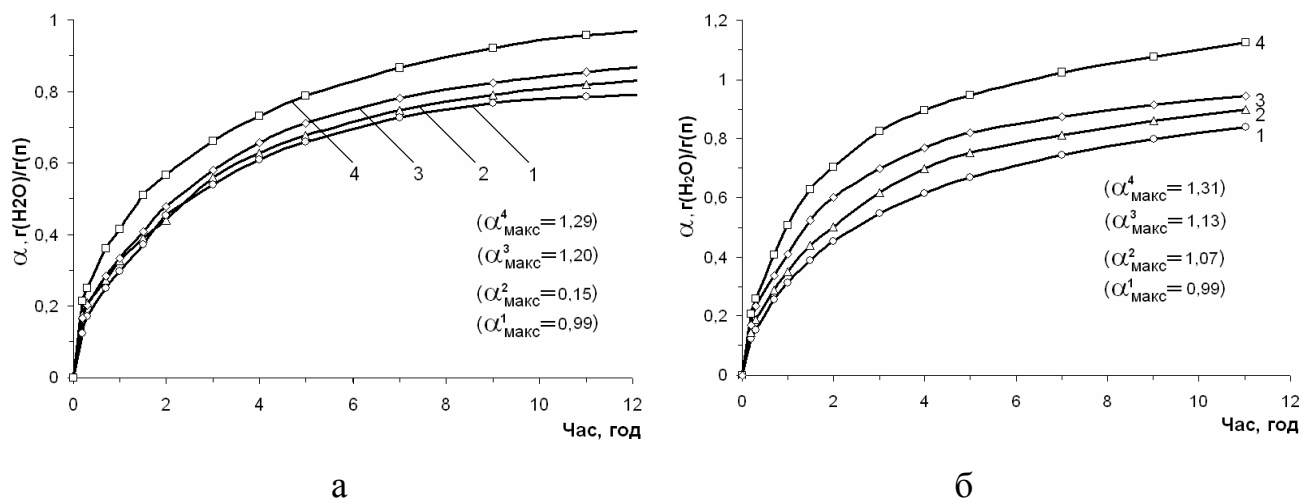


Рис. 5.9. Вплив рН середовища (а) та вмісту розчинника (H_2O) у вихідній композиції (б) на кінетику набрякання ПВП-ГЕМА кополімерів

(ГЕМА:ПВП=80:20, мас.ч):

а: 1 – рН=6,7; 2 – рН=3; 3 – рН=9; 4 – рН=11,5.

б: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100 (мас.ч.)

Однак, залежність водопоглинання гідрогелів від рН середовища має екстремальний характер, і за рН середовища, близького до нейтрального (Рис. 5.9., а, крива 1) гідрогель знаходиться у максимально стисненому стані (ступінь водопоглинання – найменший). В кислому середовищі (крива 2) ступінь водопоглинання є дещо вищим ніж у нейтральному, а у лужному – вищий ніж у кислому і зростає зі збільшенням рН (криві 3, 4).

Поряд з композиційним складом, вміст розчинника у вихідній композиції є важливим чинником, який визначає структуру отриманих гідрогелів. Збільшення вмісту розчинника сприяє зменшенню густоти зшивання кополімерів [357], а, отже, і зростанню швидкості водопоглинання (рис. 5.9., б.).

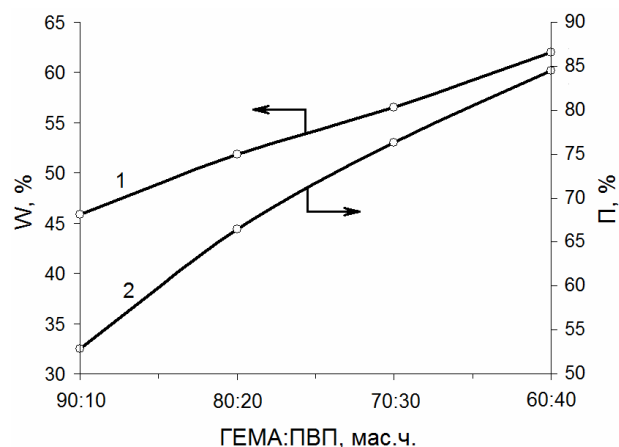


Рис. 5.10. Вплив складу вихідної композиції на водовміст (W, %) та умовну пористість (П, %) ГЕМА:ПВП гідрогелів

На основі отриманих результатів досліджень кінетики водопоглинання та сушіння можливо розрахувати такі характеристики гідрогельних матеріалів як водовміст (W, %) та пористість (П, %). Аналіз отриманих результатів показує, що швидкість та здатність до сорбції розчинника залежить від пористості матеріалу – чим більша пористість, тим вищий водовміст гідрогелю (Рис. 5.10.).

5.2. Обґрунтування технологічних умов одержання металів методом хімічного відновлення в полімерній сітці

Основною стадією технологічного процесу одержання металонаповнених гідрогелів відновленням металів у сітці полімеру є синтез частинок металу-наповнювача. Від технологічних параметрів відновлення залежать дисперсність, структура металічних частинок і, відповідно, властивості композиту.

Відновлення Ni та Cu здійснювали з їх сульфатів, Ag – з нітрату, що пояснюється їх доступністю та, відносно, невисокою вартістю. Щодо відновників,

то на даний час використовується широкий спектр різних речовин, які відрізняються за шкідливістю, доступністю, технологічними параметрами відновлення [431]. Найбільшого поширення в процесах хімічного відновлення металів набули борогідрид, боразотні відновники, гідразин. Однак ці відновники є надто токсичними, особливо їх водні розчини. Тому для роботи як відновник для Ni та Cu було вибрано хоча і менш активний але нетоксичний гіпофосфіт натрію, як відновник для Ag – етиловий спирт [42]. Крім того, гіпофосфіти дають можливість здійснювати відновлення як у кислому, так і у лужному середовищі. Процес характеризується високою продуктивністю, технологічністю, можливістю в широких межах регулювати швидкість одержання, склад, властивості та дисперсність порошків МН, не вимагає складного апаратного оформлення. Крім того, використання нікель-гіпофосфітних розчинів з органічними лігандами дає можливість одержувати метал з найвищою корозійною стійкістю [431].

За основу для досліджень використали наступні склади гіпофосфітних розчинів для хімічного нікелювання, моль/л [432, 433]:

нікелю сульфат	0,11	0,11
натрію гіпофосфіт	0,24	0,29
pH	5,2 (98% CH ₃ COOH)	8-9 (25% NH ₄ OH)
температура, °C	92	75-92

Аналогічне співвідношення окисник : відновник використовували і для відновлення міді. Для одержання порошків срібла обрано спосіб відновлення [42] з наступним складом розчину:

аргентуму нітрат	25 г/л
спирт етиловий	300 мл/л
температура, °C	70

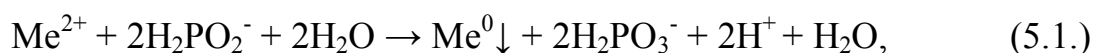
Даний спосіб відновлення достатньо опрацьований. Процес здійснюють за м'яких умов без використання складного апаратного оформлення з забезпеченням одержання частинок срібла нано- та ультрарозмірів без сторонніх домішок. Водночас більш проблемною є ситуація з відновленням йонів нікелю та міді гіпофосфітами. Характер реакції, швидкість відновлення, а також структура

та властивості відновленого металу в значній мірі залежать від температури, рН середовища, вмісту у розчині додаткових реагентів – стабілізаторів, активаторів, буферних речовин. З огляду на існуючі труднощі, які супроводжують процес одержання порошків нікелю та міді, в роботі одним з основних завдань було встановити умови їх синтезу які, безперечно, будуть впливати на склад, структуру, дисперсність порошків, а, отже, на властивості наповненого композиту і технологічний режим наповнення полімерів.

5.2.1. Встановлення кінетичних закономірностей одержання частинок металів

Експериментальні відомості про кінетику хімічного відновлення металів гіпофосфітами, в основному, стосуються одержання різного роду покриттів [431, 433] і, практично, відсутні відомості про кінетичні закономірності хімічного осадження металу в об'ємі розчину.

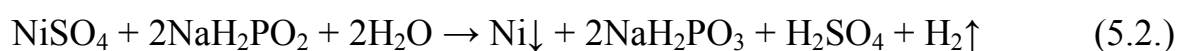
Сумарну реакцію відновлення йонів металів гіпофосфіт-йонами можна представити рівнянням [433]:



де Me – Ni або Cu.

Відновлення йонів нікелю у водному розчині здійснювали за температур 60-90⁰С. Як окисник використовували сульфат нікелю (NiSO₄·7H₂O), як відновник – гіпофосфіт натрію (NaH₂PO₂·H₂O). Окисно-відновну систему одержували додаванням до води у певному співвідношенні сульфату нікелю (0,011-1,1 моль/л), ацетату натрію (20 г/л) та гіпофосфіту натрію (0,024-2,4 моль/л). Величину рН розчину корегували концентрованою оцтовою кислотою та 25% розчином аміаку. Для підвищення активності відновника до окисно-відновної системи вводили активатор відновлення, зокрема, 2%-ний розчин AgNO₃ [434].

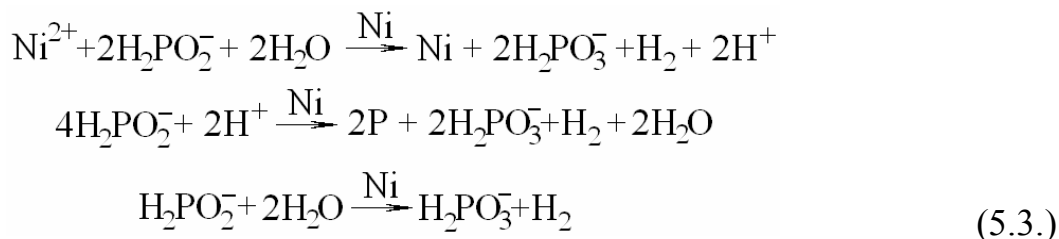
Процес хімічного осадження нікелю гіпофосфітами представляє собою окисно-відновну реакцію, продуктом якої є металічний нікель [42]:



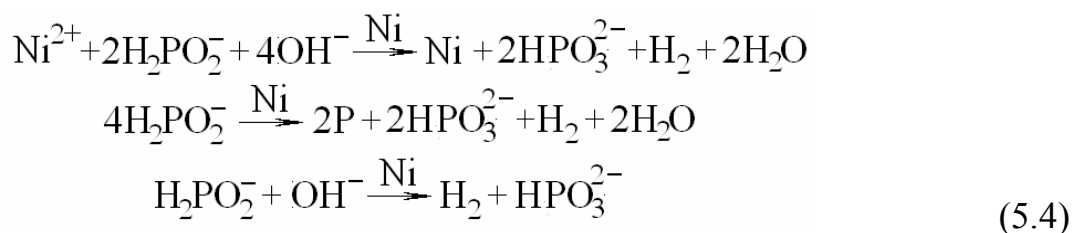
Процес може відбуватися як у кислому, так і у лужному середовищі. Залежно

від природи середовища на каталітичній поверхні металу можуть відбуватися наступні процеси:

- у кислому середовищі:



- у лужному:



Аналіз результатів дослідження хімічного відновлення нікелю гіпофосфітами, отриманих різними авторами [431], показує, що механізм процесу є більш складним, ніж представлений рівняннями (5.2.-5.4.), і склад продукту реакції залежить від багатьох чинників. Тому існує ряд проблем, які значно ускладнюють вибір оптимального методу та дослідження кінетики відновлення металу. Під час вирішення конкретних практичних завдань використовують різні кінетичні характеристики реакцій хімічного відновлення металів. В нашому випадку, коли поставлено завдання одержання композиційних металогідрогелів, важливими кінетичними параметрами відновлення є тривалість індукційного періоду, швидкість реакції та час її завершення.

Суттєве значення має той чинник, що під час процесу хімічного відновлення нікелю спостерігається виділення водню у стехіометричному співвідношенні (рівняння 5.2.-5.4.). Дослідження показали, що припинення виділення водню супроводжується одночасною втратою забарвлення розчину, що свідчить про повну витрату окисника (NiSO_4) та завершення реакції. Тому у роботі кінетичні параметри процесу відновлення нікелю оцінювали волюмометричним методом [435] за об'ємом водню, який виділявся під час реакції.

Індукційний період реакції відновлення – початкова стадія, яка

характеризується кінетичною загальмованістю. Саме в цей період реакції в розчині формуються стійкі частинки твердої фази, які, в подальшому, проявляють автокаталітичну дію. Однією з умов перебігу реакції відновлення Ni з одержанням дрібнодисперсного порошку є її автокаталітичний характер, який є можливим в умовах введення у систему активаторів [431, 434]. Як показують результати досліджень, за відсутності активатора AgNO_3 реакція, практично, не відбувається або відбувається з дуже малою швидкістю (Рис. 5.11, а). Із збільшенням вмісту AgNO_3 в реакційному середовищі, швидкість реакції зростає. Також можна відзначити значне зменшення індукційного періоду реакції та тривалості відновлення. Протилежні результати отримані для лужного середовища. За концентрації активатора до 0,25 г/л забезпечується перебіг процесу відновлення з високою швидкістю [434].

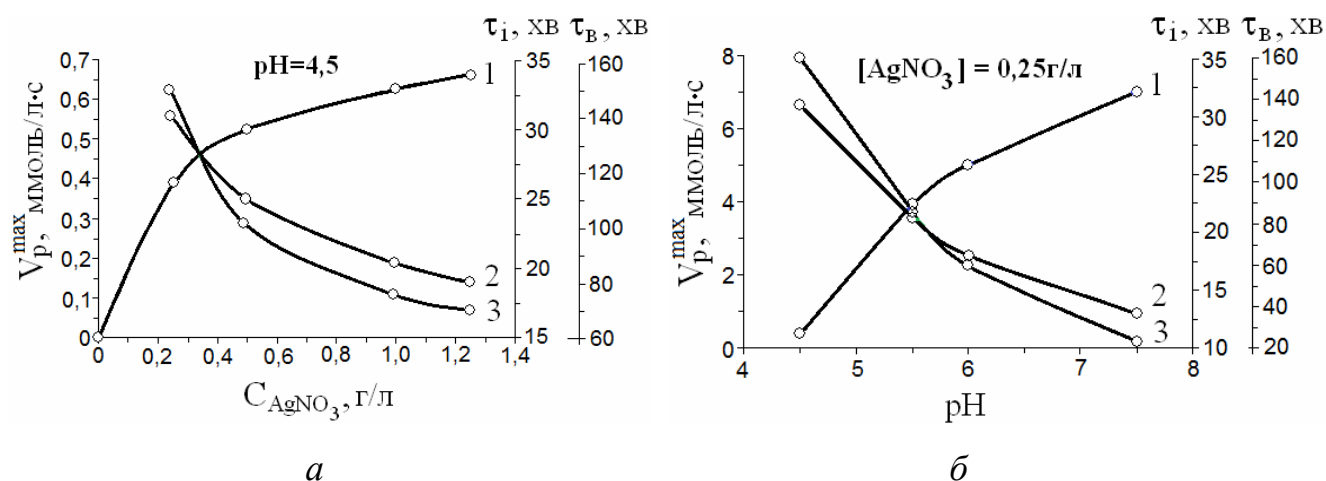


Рис. 5.11. Вплив вмісту активатора (а) та рН розчину (б) на максимальну швидкість реакції відновлення нікелю (1), тривалість індукційного періоду (2) та тривалість відновлення (3): $T=90^{\circ}\text{C}$; $[\text{NiSO}_4] = 0,55 \text{ моль/л}$; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2 \text{ моль/л}$

Із збільшенням концентрації активатора метал не утворюється, відбувається хімічна реакція без виділення водню з утворенням бурого осаду. Однак, на відміну від кислого середовища, використання активатора відновлення у лужному середовищі забезпечує здійснення реакції за температури $60-70^{\circ}\text{C}$. Результати, представлені на рис. 5.11, б., показують, що в міру зростання рН зростає швидкість, зменшується час індукційного періоду та час завершення реакції.

Підвищення швидкості відновлення у лужному середовищі, порівняно з кислим, можливо пояснити різним вмістом фосфору у поверхневому шарі металевих частинок, що, закономірно, викликає зниження каталітичної активності частинок Ni, а, отже, сповільнення їх росту.

Аналіз стехіометричних рівнянь (1-3) показує, що відновлення Ni^{2+} супроводжується зменшенням рН. Згідно літературних даних [431, 432] найменший вміст фосфору у продукті відновлення характерний для розчинів з рН=4,5-6,5 та рН>10. Під час відновлення в сітці, переважно, відсутня можливість підтримування рН середовища у необхідних межах. У зв'язку з цим, для здійснення реакції відновлення для досліджень у кислому середовищі вибрано початкове рН=4-4,5, у лужному – рН=7,5-8, з передбаченням зниження рН під час реакції. Основною вимогою до складу розчинів, які використовуються для виготовлення нікелевих покриттів є забезпечення гранично малої швидкості відновлення металу та запобігання утворенню частинок металу в об'ємі розчину. У такому випадку концентрація солі металу є доволі малою і складає 0,08-0,13 моль/л [431]. Така концентрація окисника в малих об'ємах не забезпечить отримання композиту з необхідним вмістом металевого наповнювача, а отже, і з необхідними характеристиками. Під час відновлення металу в сітці полімеру відсутня можливість корегування концентрації окисника та відновника. Тому, вміст відновленого металу у полімері можливо регулювати лише початковою концентрацією компонентів окисно-відновної системи.

Як показують результати, представлені на рис. 5.12., з підвищенням концентрації у реакційному середовищі йонів нікелю зростає швидкість процесу відновлення та зменшується індукційний період. Дана закономірність спостерігається як у кислому, так і у лужному середовищі. Зміна концентрації солі нікелю в межах 0,01-0,05 моль/л незначно впливає на швидкість процесу.

Підвищення температури спричинює зростання швидкості більшості хімічних реакцій. Тому, закономірно, постає завдання дослідити, як на кінетичні параметри процесу відновлення у вибраній окисно-відновній системі впливає температура (табл. 5.5.).

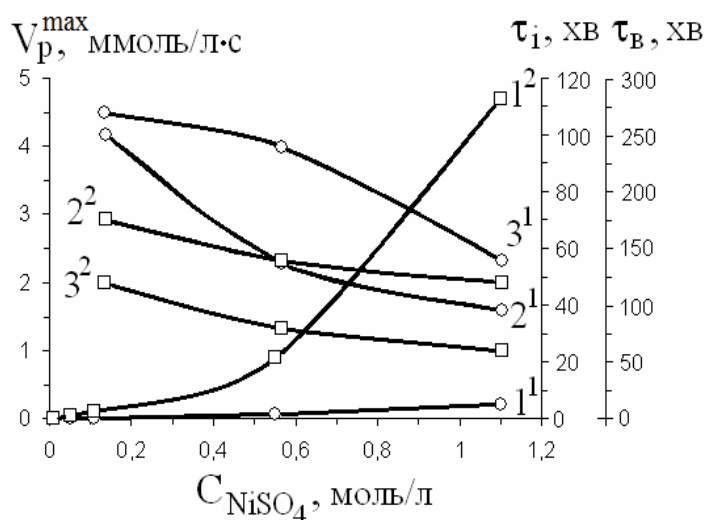


Рис. 5.12. Вплив концентрації NiSO_4 на максимальну швидкість реакції відновлення нікелю, V_p^{\max} (1), тривалість індукційного періоду, τ_i (2) та тривалість відновлення, τ_B (3):
 $1^1, 2^1, 3^1 - T=80^\circ\text{C}, \text{pH}=4,5$;
 $1^2, 2^2, 3^2 - T=60^\circ\text{C}, \text{pH}=7,5$

Виявлено, що у лужному середовищі вплив температури на кінетичні параметри відновлення є відчутнішим ніж у кислому. На відміну від лужного середовища, за температури 60°C у кислому середовищі реакція відбувається з дуже повільною швидкістю, значно більшим індукційним періодом та тривалістю процесу відновлення. За кімнатної температури відновлення нікелю не спостерігається навіть в умовах значно збільшеної концентрації окисника. Цей чинник вказує на можливість об'єднання стадій почергового витримування полімерної матриці у розчинах окисника та відновника і здійснення насичення кополімерів розчином ОВС з наступним відновленням.

Таблица 5.5.

Вплив температури на кінетичні параметри відновлення нікелю
 ($[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л; $[\text{AgNO}_3] = 0,25$ г/л)

№	Температура, $^\circ\text{C}$	V_p^{\max} , ммоль/л·с		τ_i , хв		τ_B , хв	
		pH=4,5	pH=7,5	pH=4,5	pH=7,5	pH=4,5	pH=7,5
1	60	0,005	0,92	90	53	430	83
2	70	0,013	3,85	74	25	320	39
3	80	0,066	7,63	55	15	240	27
4	90	0,389	12,32	30	12	165	23

На даний час в літературі існує достатньо експериментальних даних щодо досліджень відновлення металів у присутності водорозчинних полімерів, зокрема полівінілпіролідону [436-438]. Переважно ПВП використовують у невеликих

кількостях, як стабілізатор металевих частинок. У нашому випадку ПВП присутній у структурі кополімеру. Дослідження впливу полівінілпіролідону на кінетику відновлення Ni є важливими і для подальших досліджень полімеризації з одночасним відновленням, де ПВП виконує роль компонента реакційної суміші та бере участь у реакції кополімеризації. Тому необхідно було дослідити, як ПВП у кількостях, які використовуються для кополімеризації, буде впливати на кінетику реакції відновлення. Як у кислому, так і у лужному середовищі введення до окисно-відновної системи ПВП незначно впливає на швидкість відновлення, хоча з підвищенням вмісту ПВП скорочується індукційний період (табл. 5.6.).

Таблиця 5.6.

Вплив вмісту ПВП на кінетичні параметри відновлення

(Склад розчину: $[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л; $[\text{AgNO}_3] = 0,25$ г/л)

№	[ПВП], г/л	V_p^{\max} , ммоль/л·с		τ_i , хв		τ_b , хв	
		pH=4,5	pH=7,5	pH=4,5	pH=7,5	pH=4,5	pH=7,5
		T=90 ⁰ C	T=60 ⁰ C	T=90 ⁰ C	T=60 ⁰ C	T=90 ⁰ C	T=60 ⁰ C
1	0	0,39	0,92	30	53	165	83
2	50	0,50	2,35	23	64	128	79
3	100	0,59	2,05	17	58	99	70
4	200	0,64	1,17	15	15	85	34

У лужному середовищі за вмісту ПВП у розчині 200 г/л тривалість індукційного періоду становить 14 хв за температури 60⁰C. Очевидно, що ПВП, внаслідок високої комплексотвірної здатності [438], в нашому випадку є додатковим стабілізатором і сприяє утворенню зародків відновлення. Завдяки комплексоутворенню відбувається притягування та концентрація йонів нікелю на ланцюгах ПВП, що сприяє утворенню більшої кількості активних центрів і перешкоджає їх укрупненню.

Досліджуючи вплив різних чинників на швидкість окисно-відновної реакції, встановлено, що процес у будь-якому випадку супроводжується індукційним періодом – стадією утворення частинок металічного нікелю, які володіють

каталітичною активністю. Під час одержання у водних розчинах порошків нікелю було відзначено, що одержані порошки за величиною частинок характеризуються широким фракційним складом. Частинки найбільшого діаметру осідають протягом декількох секунд. Однак, в розчині існує фракція металевих частинок, які знаходяться у завислому стані протягом 4-6 годин, що вказує на нано- та ультрадисперсний їх розмір. Логічно було перевірити можливість активування реакції відновлення Ni з використанням як активатора відновлення гідрозолів – колоїдних розчинів з нано- та ультрадисперсними частинками металів (табл. 5.7.).

Таблиця 5.7.

Вплив температури та природи активатора на кінетичні параметри відновлення

(Склад розчину: $[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л, $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л; $\text{pH}=7,5$)

№	Активатор	Температура, °C	V_P^{\max} , ммоль/л·с	τ_i , хв	τ_B , хв
1	AgNO_3	60	0,92	53	83
2	Гідрозоль Ni	60	0,18	21	136
3	Гідрозоль Ni	70	0,50	13	106
4	Гідрозоль Ni	80	1,29	7	52

З використанням як активатора вже готових колоїдних розчинів та підвищенням температури, кінетична крива наближається до осі ординат, індукційний період зменшується, а реакція відновлення відбувається з високою швидкістю вже на самому початку. В такому випадку відновлення починається самовільно на поверхні введеного активатора і наступне зростання швидкості реакції пов'язане з її автокаталітичною природою.

Для відновлення йонів міді у водному розчині як окисник використовували сульфат купруму ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), відновник, як і у випадку з нікелем – гіпофосфіт натрію. Встановлено, що відновлення міді гіпофосфітами в об'ємі розчину забезпечується відсутністю будь-яких комплексоутворювачів та активаторів [431]. Тому окисно-відновну систему одержували додаванням до води у певному співвідношенні лише сульфату купруму (0,011-1,1 моль/л) та гіпофосфіту натрію

(0,024-2,4 моль/л). Дослідження показали, що відновлення міді з високою швидкістю відбувається вже за 70°C у відсутності додаткових активаторів та буферних доданків (табл. 5.8.).

Таблиця 5.8.

Вплив температури на кінетичні параметри відновлення міді
 ([CuSO₄] = 0,55 моль/л; [NaH₂PO₂] = 1,2 моль/л)

№	Температура, °C	V _p ^{max} , ммоль/л·с	τ _i , хв	τ _b , хв
1	70	2,01	32	47
2	80	3,56	23	32
3	90	8,12	15	22
4*	60	3,57	9	20

* відновлення у присутності [ПВП] = 200г/л

5.2.2. Структурні характеристики хімічно відновлених металів як наповнювачів полімерних гідрогелів

Під час реакцій хімічного осадження, залежно від умов їх здійснення, не завжди одержується метал у вигляді порошку. Отриманий порошок не завжди представляє собою чистий метал. У випадку відновлення нікелю гіпофосфітами одержується сплав нікелю з фосфором, співвідношення яких залежить від рН середовища та умов проведення процесу відновлення [431, 432, 439].

Аналогічно до кінетичних закономірностей відновлення Ni експериментальні відомості про структурні характеристики відновленого металу, в основному, стосуються одержання різного роду покриттів [431, 436]. Практично, відсутня інформація про структуру осадженого металу в об'ємі розчину та у полімерній матриці. Під час відновлення нікелю з водних розчинів його солей було відзначено, що одержані порошки за величиною частинок характеризуються широким фракційним складом [440]. Поряд з частинками, що осідають за декілька хвилин присутні фракції, які знаходяться у завислому стані протягом декількох годин, що вказує на полідисперсність таких систем та присутність нано- та ультрадисперсних частинок металу. У зв'язку з цим, одним із завдань роботи було

встановлення характеру розподілу елементів дисперсної фази за розмірами. Контроль дисперсності отриманих порошків здійснювали за допомогою електронної мікроскопії та седиментаційного аналізу за методиками, відповідно, 2.2.16. та 2.2.3. На рис. 5.13. представлені мікрофотографії порошків нікелю, одержаних за різних температур та початкового рН середовища. Аналізуючи отримані результати, встановлено, що незалежно від умов відновлення одержані частинки характеризуються сферичною формою [440].

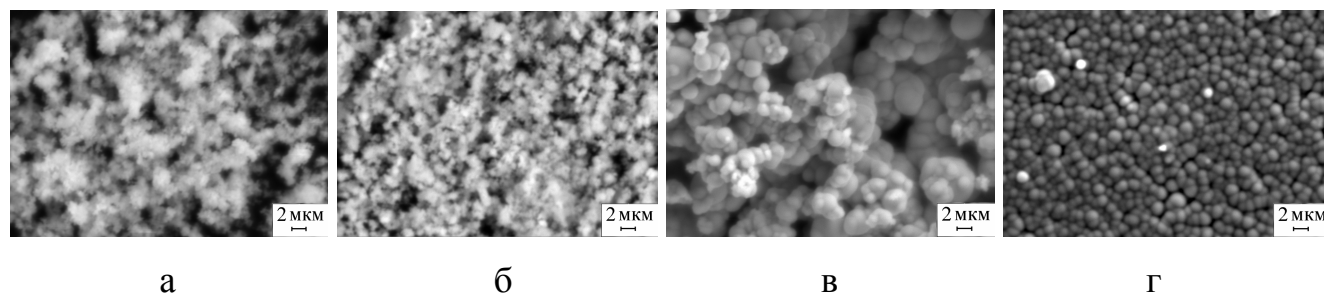


Рис. 5.13. Мікрофотографії зразків порошків нікелю, одержаних за різних умов реакції відновлення:

а – $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=8$; **б** – $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=8$; **в** – $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=4,5$; **г** – $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=4,5$;

Однак можна відмітити, що умови відновлення значною мірою впливають на розмір частинок відновленого металу. Частинки, одержані у лужному середовищі (рис. 5.13, а, б) характеризуються розмірами на порядок меншими порівняно з частинками, синтезованими у кислому середовищі (рис. 5.13, в, г). Із зростанням температури реакції відновлення розмір частинок зменшується як у лужному, так і у кислому середовищі, причому за високих температур одержується порошок з найменшою полідисперсністю. Як бачимо, не у кожному випадку на основі результатів СЕМ можливо зробити висновок про величину частинок отриманого металу. Особливо це стосується нанодисперсних порошків, одержаних у лужному середовищі. Середній розмір частинок, одержаних у лужному середовищі можливо оцінити приблизно в 0,1-0,2 мкм, у кислому – 1-3 мкм.

Як вже згадувалося, існує велика кількість наукових праць, присвячених використанню водорозчинних полімерів, у т.ч. полівінілпіролідону, як стабілізаторів частинок у процесах хімічного відновлення металів [437, 438].

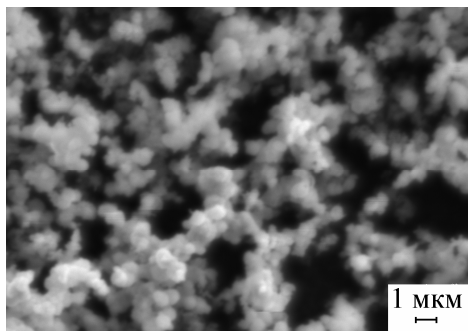


Рис. 5.14. Мікрофотографія порошку нікелю, одержаного у присутності ПВП.

[ПВП] = 50 г/л; рН=8, T=60⁰С

Під час одержання композитів на основі ПВП - ГЕМА кополімерів полівінілпіролідон виконує роль компонента реакційної суміші, бере участь у реакції кополімеризації та використовується в кількості 10–50 мас.ч. Осадження нікелю в присутності ПВП дало можливість одержати порошок з мінімальною полідисперсністю (рис. 5.14.), хоча діаметр частинок нікелю в даному випадку є дещо більшим, порівняно з порошком, одержаним у його відсутності (рис. 5.13, а) і становить в середньому 0,5 мкм.

У реальних колоїдних системах частинки, що утворюють дисперсну фазу, за своїми розмірами не бувають однаковими – це, як правило, полідисперсні системи. У зв'язку з цим, завданням дисперсного аналізу є знаходження закону розподілу елементів дисперсної фази за розмірами. В усіх дисперсних системах, де відсутня здатність частинок до броунівського руху, буде відбуватися їх поступове осідання через вплив сили тяжіння до тих пір, поки ці частинки повністю не випадуть в осад. Для визначення розмірів частинок та фракційного складу дисперсних систем використовують один з методів, що базується на вивченні процесу осідання частинок під дією сили тяжіння – седиментації.

Під час хімічного відновлення для частинок металів властиве їх об'єднання [441]. Агломерація частинок, очевидно, відбувається вже в процесі синтезу. Утворення агрегатів нікелю може також посилюватись через його магнітні властивості. Об'єднання відновлених частинок Ni у агломерати підтверджено на основі даних седиментаційного аналізу [440]. Дослідження та обробку результатів здійснювали за методикою 2.2.3. На основі отриманих результатів будували інтегральні та диференційні криві розподілу залежно від умов отримання нікелевих порошоків. Інтегральна крива розподілу характеризує вміст фракції у відсотках від будь-якого даного розміру до максимального розміру частинок у системі. Більш наочне уявлення про розподіл частинок за розмірами дає

диференційна крива розподілу. Вона представляє собою залежність маси частинок (у відсотках від усієї маси речовини), величина частинок яких лежить в інтервалі $d_{n+1} - d_n$ [329].

Отримані результати вказують на значну залежність фракційного складу та величини металевих частинок від температурного режиму процесу відновлення (рис. 5.15.). Слід відмітити, що підвищення температури призводить до утворення агломератів з більшими розмірами. За низьких (60°C) температур одержуються порошки нікелю у складі яких переважає фракція з частинками, які характеризуються діаметром в межах 0,3-1,5 мкм. Фракційний розподіл за розміром металевих частинок, отриманих за 70°C та 80°C має полідисперсний характер (рис. 5.15.). У випадку відновлення металу в присутності ПВП полідисперсний порошок одержується за умови додавання до окисно-відновної системи великих кількостей полімеру (рис. 5.16.). За вмісту ПВП 50 г/л у реакційному середовищі одержуються порошки з мінімальною полідисперсністю та найменшого діаметру.

Експериментально встановлено, що додавання до окисно-відновної системи розчину нітрату срібла дає можливість отримати порошки з розміром частинок в інтервалі 0,3-1,5 мкм, в той же ж час, за використання як активатора колоїдного розчину частинок нікелю одержуються полідисперсні порошки (рис. 5.17.).

Процес хімічного осадження нікелю гіпофосфітами представляє собою окисно-відновну реакцію, продуктом якої є металічний нікель. Як у кислому, так і у лужному середовищі під час відновлення Ni одночасно відновлюється і фосфор. Присутність фосфору, а саме його вміст, значно впливає на властивості відновленого нікелю, а отже і на властивості полімерних композитів на його основі. Відомо, що фосфор погіршує електропровідні та магнітні властивості Ni, однак, покращує стійкість його до окиснення [432]. Встановлено [431], що вміст фосфору у продукті Ni-P залежить від умов здійснення процесу відновлення і коливається від 3 до 25%. Високий вміст фосфору одержують, як правило, з кислих розчинів.

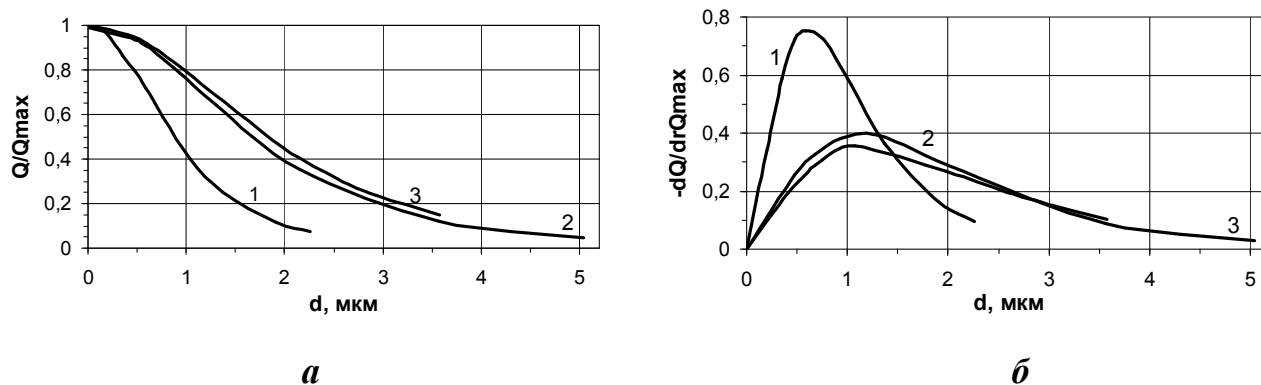


Рис. 5.15. Інтегральні (а) та диференціальні (б) криві розподілу частинок нікелю за розмірами залежно від температури відновлення ($\text{pH}=8$; $[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л): 1 – 60°C ; 2 – 70°C ; 3 – 80°C

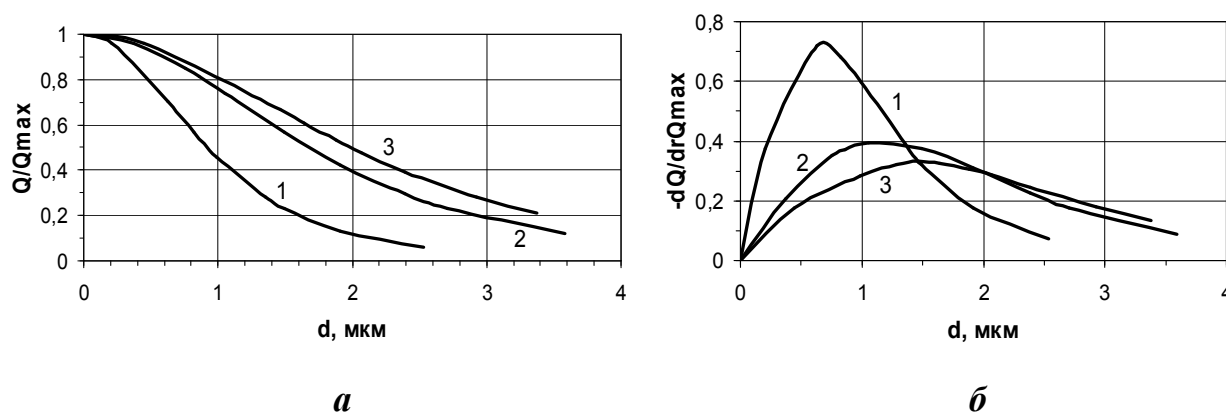


Рис. 5.16. Інтегральні (а) та диференціальні (б) криві розподілу частинок Ni за розмірами залежно від вмісту ПВП ($\text{pH}=8$; $[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л): 1 – 50г/л; 2 – 100г/л; 3 – 200г/л

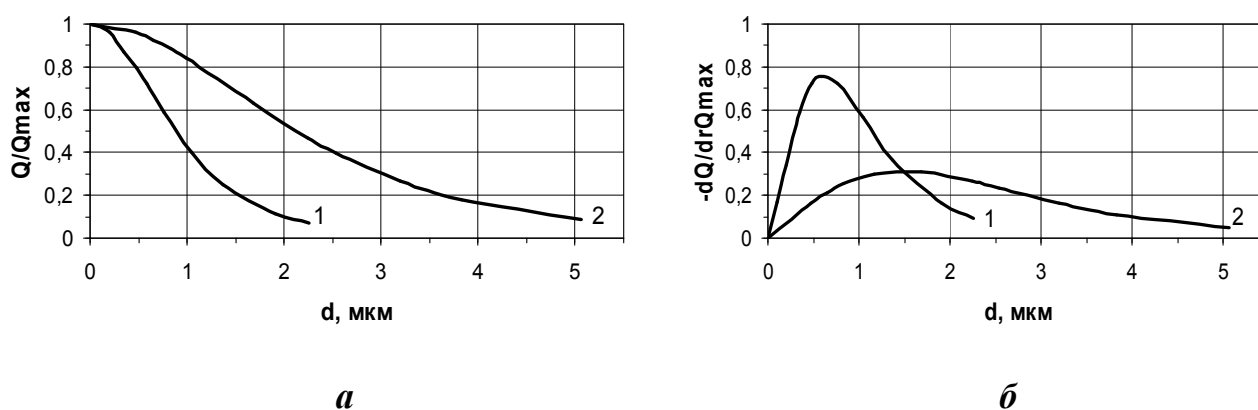


Рис. 5.17. Інтегральні (а) та диференціальні (б) криві розподілу частинок нікелю за розмірами залежно від природи активатора ($\text{pH}=8$; $[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л): 1 – AgNO_3 ; 2 – гідрозоль Ni

Вміст фосфору в отриманих зразках порошків нікелю аналізували на основі результатів енергодисперсійного аналізу (ЕДА). На рис. 5.18. зображено енергодисперсійні рентгенівські спектри порошків нікелю, синтезованих за різних початкових рН розчинів. В спектрах присутні лінії, характерні для нікелю та фосфору.

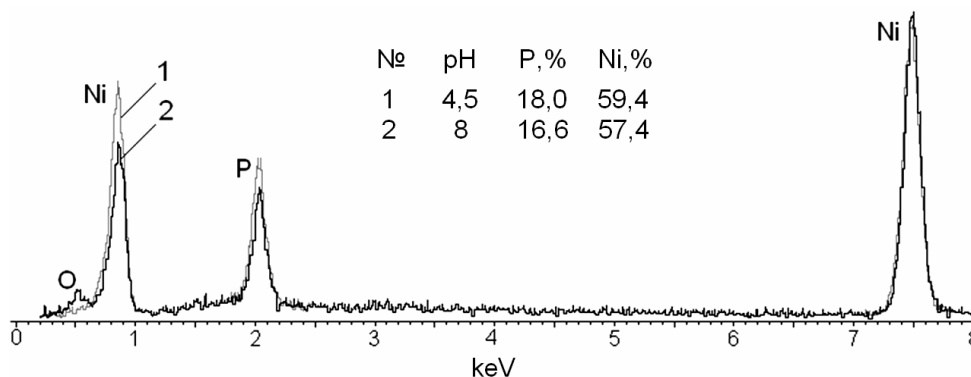


Рис. 5.18. Енергодисперсійні рентгенівські спектри порошків нікелю

Підтверджено, що кількість фосфору у порошках, одержаних з кислих розчинів є вищим ніж у порошках, синтезованих у лужному середовищі.



Рис. 5.19. Прояв магнітних властивостей порошками відновленого нікелю

Одночасно, в структурі нікелю, відновленого у лужних розчинах, присутній кисень, що свідчить про наявність на поверхні частинок оксиду нікелю. Під час внесення порошків, одержаних у лужному середовищі, у магнітне поле, встановлено, що вони складаються з двох фракцій, одна з яких є феромагнетиком (рис. 5.19.), інша не проявляє магнітних властивостей. Різниця у магнітних властивостях пояснюється зміною рН під час реакції відновлення, а, отже і різним вмістом фосфору на поверхні нікелевих частинок.

Зменшення вмісту фосфору забезпечує підвищення вмісту фракції магнітного нікелю. Вплив температури на вміст фосфору у нікелевих порошках представлено на рис. 5.20, а. Для порошків, одержаних у кислому середовищі зростання температури відновлення викликає зменшення вмісту фосфору, у лужному

середовищі вплив температури є протилежним. Залежність вмісту фосфору від концентрації NiSO_4 представлена на рис. 5.20, б. За $T=60^\circ\text{C}$ та початкового $\text{pH}=8$ вплив концентрації нікелю сульфату на вміст у порошку металу фосфору є незначним – підвищення концентрації окисника в межах $0,01 \div 1,1$ моль/л супроводжується зменшенням вмісту фосфору з 8,7 до 8,4 мас. %.

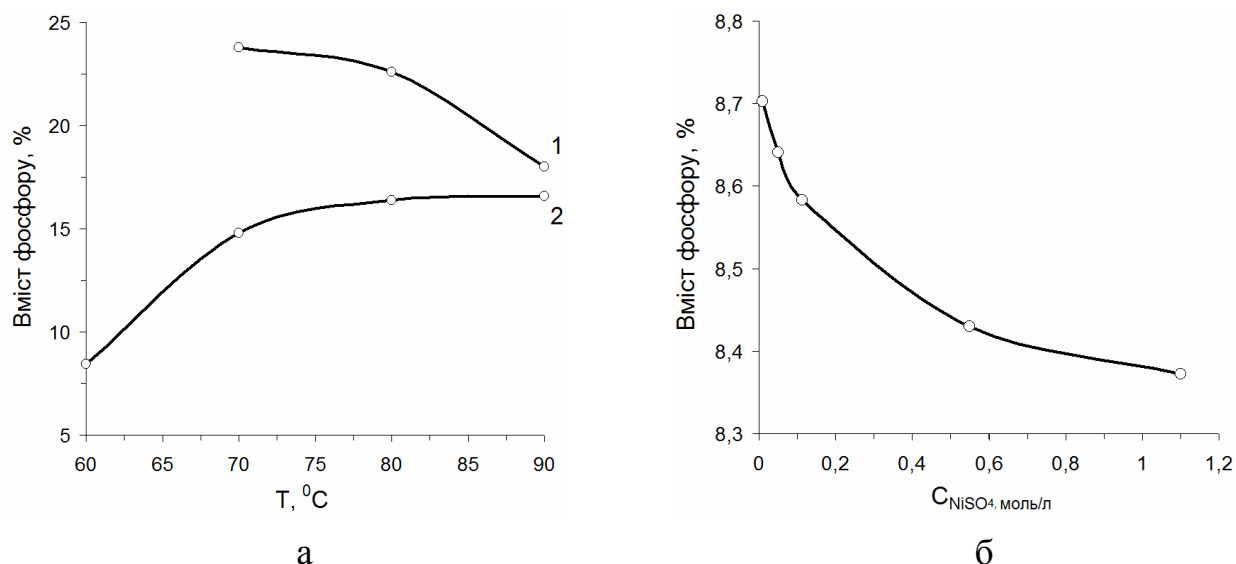


Рис. 5.20. Вплив температури (а) та концентрації окисника (б) на вміст фосфору у порошках нікелю: а:1 – $\text{pH}=4,5$; 2 – $\text{pH}=8$; б: $\text{pH}=8$; $T=60^\circ\text{C}$

Отримані результати не дають можливості переконливо стверджувати про утворення металічного Ni під час реакції відновлення. Для підтвердження відновлення нуль-валентного нікелю здійснено рентгеноструктурні дослідження одержаних порошків. Дані рентгеноструктурного аналізу дозволили ідентифікувати фазу нікелю в отриманих порошках (Рис. 5.21.). На отриманих дифрактограмах прослідковується один розширений пік в області $2\Theta = 44$ (Рис. 5.21., крива 1). Відсутність інших піків, які повинні проявлятися у випадку відновлення нуль-валентного нікелю можливо пояснити утворенням рентгеноаморфного металу. Доказом цього є рентгенограми порошку, одержані після його термічної обробки (Рис. 5.21, крива 2). Термообробку здійснювали в атмосфері повітря за температури 773K , яка є значно нижчою за температуру топлення нікелю, але достатньою для рекристалізації в його частинках. Як показують отримані результати, після рекристалізації на дифрактограмі

з'являються піки, які характерні міжплощинним відстаням металічного нікелю для $2\Theta = 44, 51, 76, 93$ кутових градусів.

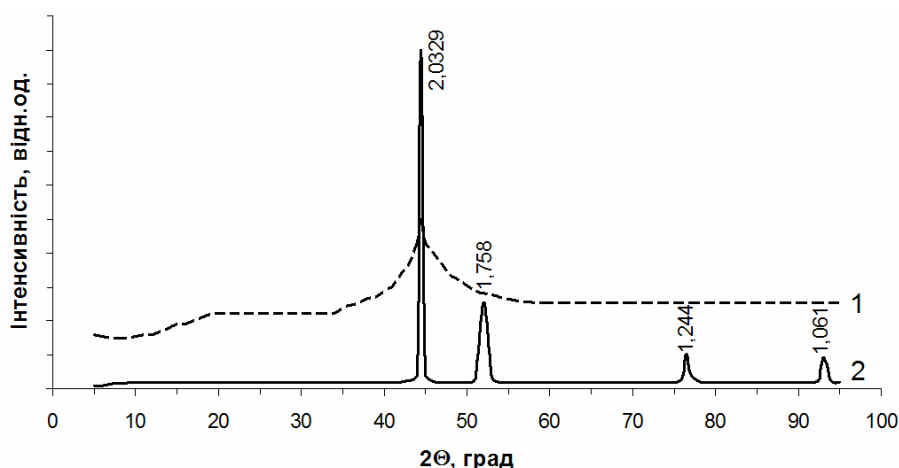


Рис. 5.21. Дифрактограми порошоків нікелю:

1 – порошок після відновлення; 2 – відновлений порошок після термообробки

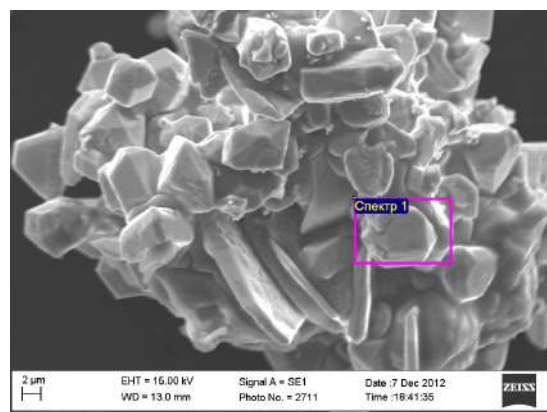
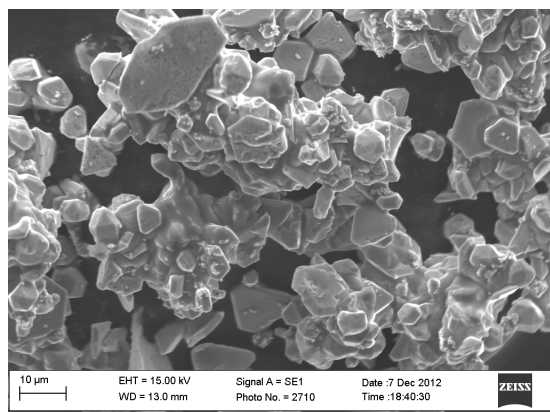
Дослідження показали, що, на відміну від нікелю, до агломерації в більшій мірі здатні новоутворені частинки міді (рис. 5.22., а). Для одержання дрібнодисперсного порошку міді під час відновлення використали як стабілізатор ПВП. Аналіз даних електронної мікроскопії показує, що розмір частинок металу, отриманого в розчині з ПВП, знаходиться в межах $0,5 \div 1,5$ мкм (рис. 5.22, б), в той час як в аналогічних умовах під час відновлення міді без ПВП утворюються агломерати розміром 50 – 80 мкм. Припинення росту частинок металу в присутності ПВП пояснюється екрануванням їх поверхні полімером [36].

За результатами ЕДС аналізу встановлено, що поверхня одержаних частинок міді характеризується мінімальним вмістом оксиду міді, про що свідчить інтенсивність піку, характерного для атому кисню на кривих ЕДА (рис. 5.23.).

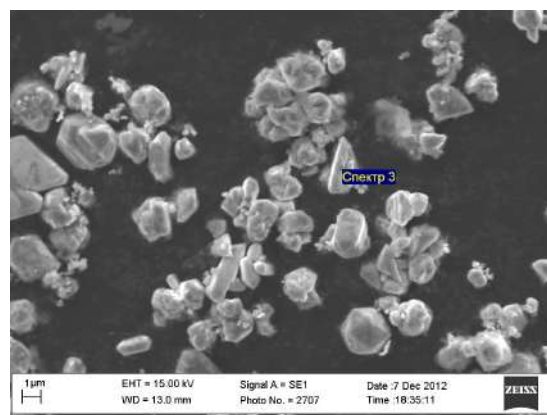
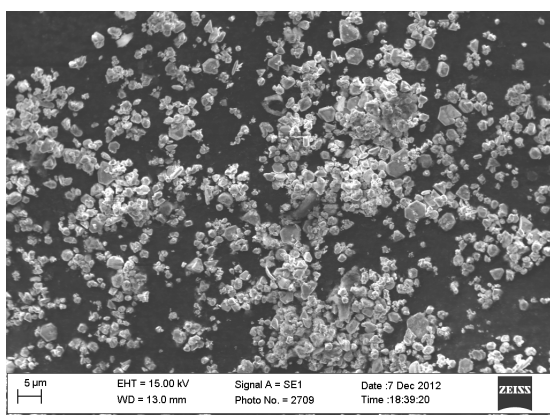
5.3. Відновлення металів у сітці ПВП-ГЕМА кополімерів

У процесі одержання металонаповнених гідрогелів відновленням металів у сітці ПВП-ГЕМА кополімерів можливо виділити чотири стадії:

- 1) формування плівки на основі ПВП-ГЕМА кополімерів відцентровим методом;
- 2) насичення плівки окисником;



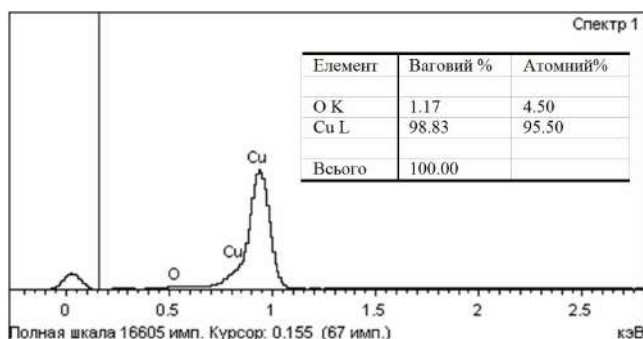
а



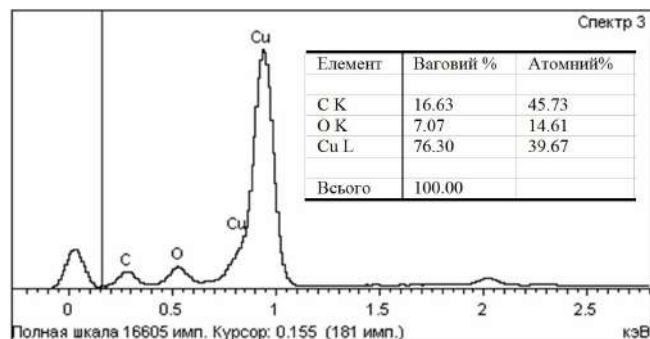
б

Рис. 5.22. СЕМ фотографії відновлених порошків міді ($T=343\text{K}$, $pH=6,2$):

а – без ПВП; б – стабілізовані ПВП



а



б

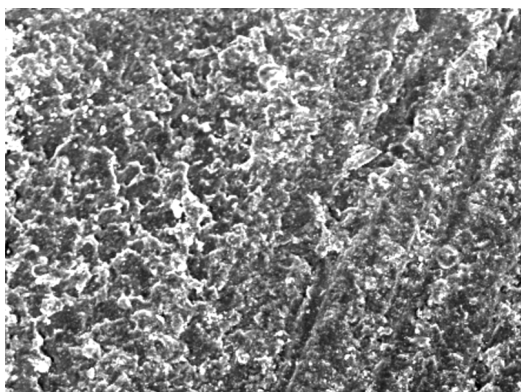
Рис. 5.23. Енергодисперсійні рентгенівські спектри порошків міді:

а – відновлені без ПВП; б – стабілізовані ПВП

- 3) насичення плівки відновником;
- 4) відновлення металу в сітці полімеру.

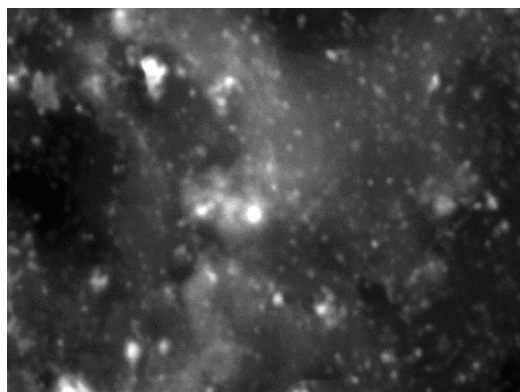
Відновлення кожного конкретного металу здійснювали методами, описаними в методиках 2.2.2. та 2.2.4. На мікрофотографіях одержаних зразків (рис. 5.24.) добре помітна присутність утвореної металічної фази. Характерною особливістю є те, що формування частинок Ni, Cu і Ag відбувається як на поверхні, так і в об'ємі зразків [428, 429]. На поверхні зразка формуються мікроагломерати величиною в межах 1÷30 мкм, а фотографії зрізу зразка свідчать про утворення ультрадисперсних частинок металів, розмір яких у випадку срібла сягає 0,05 мкм. Представлені результати енергодисперсійного аналізу (ЕДА) дають можливість розрахувати вміст металу в композиті (рис. 5.25.). Вміст Ag розраховували відносно атомів вуглецю ГЕМА та ПВП, враховуючи кількість неприщепленого ПВП та склад кополімеру (табл. 5.9.). Паралельно було розраховано теоретичний вихід срібла. Було прийнято, що в умовах рівноважного набрякання відбувається вирівнювання концентрацій окисника та відновника у розчині та у порах гідрогелю. Аналізуючи дані ЕДА можливо припустити, що на кількість відновленого металу впливає структура полімеру, яка залежить від складу вихідної композиції – вмісту ГЕМА та ПВП. Як свідчать результати досліджень впливу композиційного складу на властивості ПВП-ГЕМА кополімерів, можна зауважити, що зменшення вмісту ПВП у вихідній композиції супроводжується погіршенням йонопроникності (рис. 5.3.), зменшенням водовмісту та умовної пористості (рис. 5.10.). Водночас за найменшого вмісту у композиції ПВП спостерігається максимальний вихід відновленого металу (рис. 5.25., а). Отримані результати можливо трактувати, аналізуючи в комплексі структуру кополімерів та їх здатність до комплексоутворення з йонами металів. Схематично процес відновлення металів в порах гідрогелю представлено на прикладі рис. 5.26. Умовна піра гідрогелю зображена у вигляді квадрата. Для аналізу використано моделі гідрогелю з меншою (зразок 1) та більшою (зразок 2) умовною пористістю.

На *стадії I* відбувається дифузія розчиненого окисника в пори гідрогелю, відмитого попередньо від залишкового мономеру та неприщепленого ПВП.



80:20 200x 24.7.2012 WHZ-IfP 100 μm

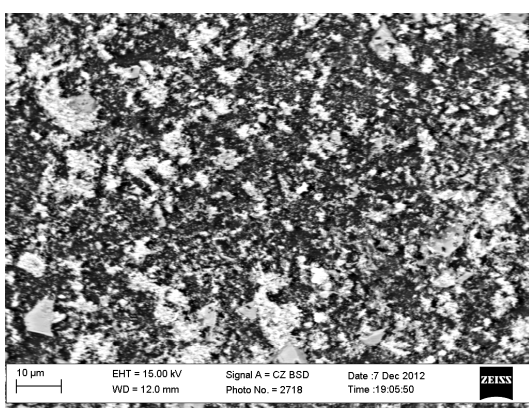
а



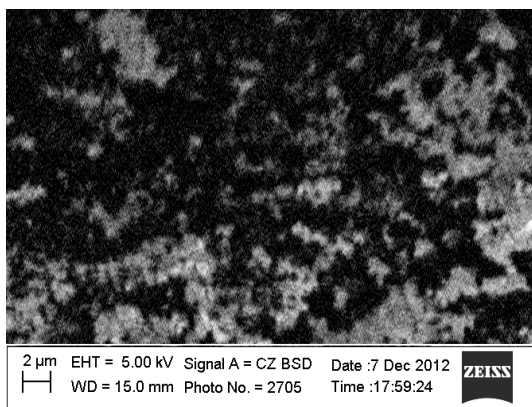
80:20 7000x 24.7.2012 WHZ-IfP 2 μm

б

Наповнювач – срібло

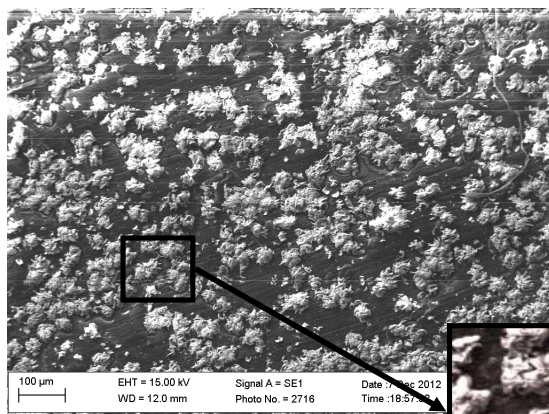


а

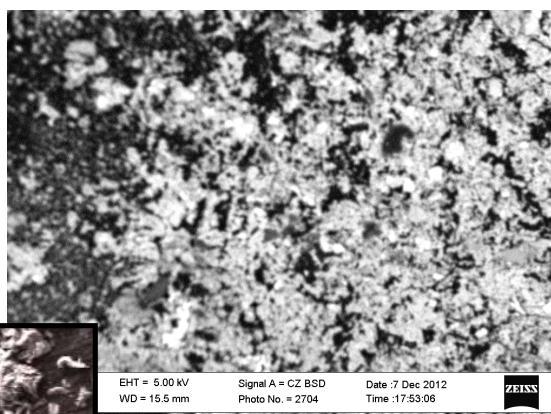


б

Наповнювач – мідь



а



б

Наповнювач – нікель

Рис. 5.24. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхонь (а) та зламів (б) одержаних металонаповнених гідрогелів (ГЕМА : ПВП = 80 : 20 мас.ч.)

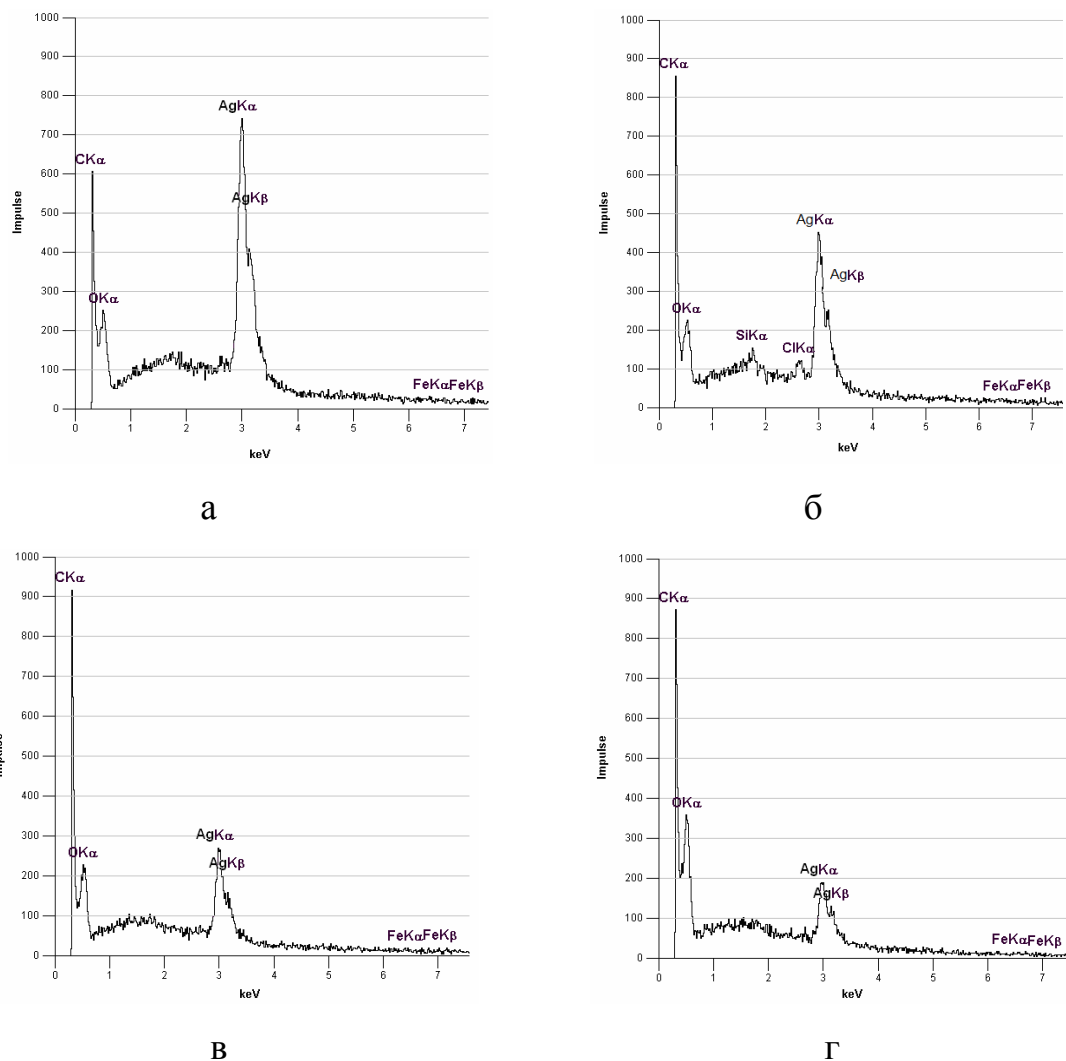


Рис. 5.25. Спектри ЕДА кополімерів, наповнених сріблом (початковий вміст $[AgNO_3]=18\text{г/л}$): Склад композиції, мас.ч.: а - 90:10; б - 80:20; в - 70:30; г - 60:40

Таблица 5.9.

Вплив вихідного композиційного складу на відновлення срібла в сітці гідрогелю
($T=313\text{K}$, $[AgNO_3]=18\text{г/л}$)

№ п/п	Склад вихідної композиції, мас.ч.		$W_{Ag}^{теор}$, мас.%	$W_{Ag}^{ЕДА}$, мас.%
	ГЕМА	ПВП		
1	90	10	8,5	7,7
2	80	20	11,7	3,4
3	70	30	14,7	1,9
4	60	40	16,7	1,3

$W_{Ag}^{теор}$ - теоретичний вихід срібла в зразку; $W_{Ag}^{ЕДА}$ - вихід срібла за даними ЕДА.

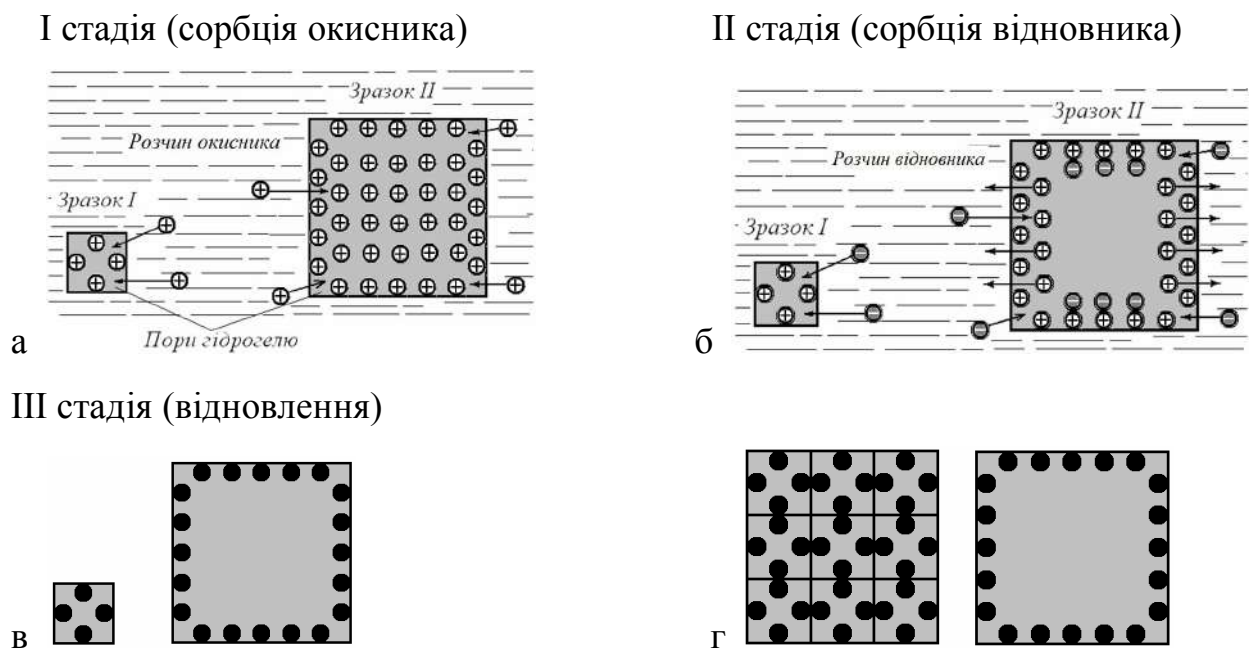


Рис. 5.26. Можлива схема процесу хімічного відновлення металів в порах гідрогелів різних розмірів

а – сорбування розчину окисника; б – сорбування розчину відновника;
в – відновлення металу; г – співвідношення кількості відновленого металу у рівних об'ємах гідрогелів з різною величиною умовної пористості

Кополімер містить функційні групи ГЕМА та ПВП, які характеризуються високою комплексотвірною здатністю, особливо до йонів металів [6], внаслідок чого окисник вибудовується на поверхні пор (Рис. 5.26.а). У випадку із зразком II через блокування функційних груп надлишком йонів металу частина окисника буде знаходитись в об'ємі пори.

На *стадії II* зразки із сорбованим окисником витримуються у розчині відновника (Рис. 5.26, б). Під час цієї стадії, через різницю концентрацій окисника і відновника у розчині та в об'ємі пор гідрогелю, відбуваються два процеси – сорбція зразком відновника і, одночасно, десорбція йонів окисника, які знаходяться в об'ємі пор.

На *стадії III* (Рис. 5.26, в.) за необхідної температури відбувається процес хімічного відновлення та формування металічних частинок. Якщо розглянути однакові об'єми гідрогелів з різною пористістю, можливо передбачити відновлення різної кількості металу (Рис. 5.26, г.). Підтвердженням

запропонованого припущення утворення металу на внутрішніх стінках пор гідрогелю є результати СЕМ кополімеру ПВП-ГЕМА, наповненого відновленим сріблом (рис. 5.27.).

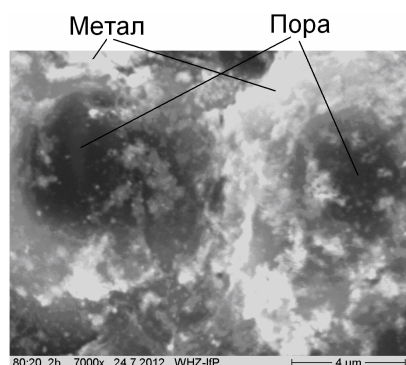


Рис. 5.27. Розподіл металу на поверхні пор ПВП-ГЕМА кополімеру
Склад композиції: ГЕМА:ПВП=8:2, мас.ч.,
метал-наповнювач – срібло

5.4. Вплив синтезованих в полімерній матриці частинок металу-наповнювача на електропровідність композитів

Під час досліджень отриманих металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА методом хімічного відновлення металів у сітці полімеру встановлено, що присутність частинок металу-наповнювача суттєво не впливає на сорбційні, міцнісні та еластичні характеристики полімерної матриці. Оскільки наповнення гідрогелевих плівок здійснювали електропровідними металами, то в першу чергу, одним з завдань було дослідити вплив наповнення на електропровідні властивості одержаних композитів та порівняти з електропровідністю ПВП-ГЕМА кополімерів, одержаних полімеризаційним наповненням (розділ 3). Електропровідні властивості гідрогелів оцінювали на основі питомої об'ємної електропровідності (γ_V , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$), яку визначали згідно методики 2.2.19. за питомим об'ємним опором композитів (ρ_V , $\text{Om}\cdot\text{m}$).

Оскільки, відновлення металу відбувається в сітці полімерної матриці, доцільно встановити вплив складу вихідної композиції на електропровідність металонаповнених кополімерів та їх гідрогелів. Для дослідження використовували зразки, наповнені Cu. Об'ємний питомий опір зразків визначали одразу після відновлення, з наступним відмиванням дистильованою водою та після висушування до постійної маси [428]. Результати досліджень представлені у таблиці 5.10.

Вплив складу кополімеру на електропровідність металогідрогелів

([CuSO₄]=1,2 моль/л; [NaH₂PO₂]=2,4 моль/л; T_{відн.}=343К)

№	Склад вихідної композиції, мас.ч.		Вміст Cu, мас.%	Зразки після відновлення		Зразки після відмивання		Зразки після висушування	
	ГЕМА	ПВП		ρ_v , кОм·м	$\gamma_v \times 10^3$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	ρ_v , кОм·м	$\gamma_v \times 10^6$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	ρ_v , кОм·м	$\gamma_v \times 10^6$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
1	90	10	5,19	1,20	0,8	26,6	37,6	274,3	3,6
2	80	20	3,98	1,12	0,9	22,3	44,8	249,5	4,0
3	70	30	2,85	0,79	1,3	13,1	76,3	225,8	4,4
4	60	40	1,94	0,71	1,4	11,5	86,9	118,5	8,4

Кількість відновленого металу, крім концентрації вихідних розчинів окисника і відновника, в значній мірі залежить від складу вихідної композиції, яка визначає структуру кополімеру – чим більша густина зшивання полімерної сітки, тим більший вміст відновленого металу у гідрогелі (табл. 5.10.).

Як бачимо, із збільшенням вмісту ПВП у складі композиції та молекулярної маси фрагмента ланцюга ПВП між вузлами зшивання (табл. 5.3.) зменшується опір зразків та зростає їх електропровідність. Водночас, згідно результатів ЕДА аналізу, із зростанням вмісту ПВП зменшується кількість відновленого металу. Таким чином, на зростання електропровідності металонаповнених гідрогелів більший вклад вносить не вміст металевих наповнювача, а структура кополімеру – густина зшивання полімерної сітки та пористість гідрогелю. Гідрогелі із більшим вмістом ПВП характеризуються полімерною сіткою з меншою густиною зшивання (табл. 5.3.) та більшою умовною пористістю (рис. 5.10.) і, відповідно, меншою кількістю полімерних прошарків між електропровідними ланцюгами з металевих частинок, що обумовлює вищу електропровідність. Після промивання зразків дистильованою водою, опір зразків різко збільшується, що пояснюється вимиванням надлишку відновника та продуктів відновлення. Необхідно

відзначити, що сумарна електропровідність у досліджуваних матеріалах складається з електронної та йонної провідності. Електронна забезпечується утвореними ланцюгами з металевих частинок, йонна – внаслідок комплексоутворення між функційними групами ГЕМА, ПВП та з металевими частинками. Після висушування промитих зразків спостерігається додаткове пониження електропровідності через зменшення вкладу йонної складової, а також утворення полімерної оболонки на частинках МН внаслідок зміни конформації ланцюгів і ущільнення полімерної матриці. Однак тенденція зменшення опору зразків із збільшенням в композиції ПВП зберігається.

В табл. 5.11. зведені величини питомого об'ємного опору та об'ємної електропровідності для композицій з металами різної природи. Отримані результати показують закономірну залежність електричних властивостей композитів від типу металу – найменшим питомим опором володіють кополімери, які наповнені сріблом, а найменшою електропровідністю характеризуються композити, що містять нікель.

Таблиця 5.11.

Вплив природи відновленого металу на електропровідність композитів
(ГЕМА:ПВП=80:20, мас.ч.)

№ п/п	Метал	Вміст Me, мас.%	Зразки після відновлення		Зразки після промивання		Зразки після висушування	
			ρ_v , кОм·м	$\gamma_v \times 10^3$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	ρ_v , кОм·м	$\gamma_v \times 10^6$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	ρ_v , кОм·м	$\gamma_v \times 10^6$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
1	Ag	4,16	0,87	1,2	15,9	62,9	109,9	9,1
2	Cu	3,98	1,12	0,9	22,3	44,8	249,5	4,0
3	Ni	4,02	3,19	0,3	50,2	19,9	420,0	2,4

З метою встановлення впливу вмісту відновленого металу на електропровідність гідрогелів, зразки витримували у розчинах з різною концентрацією окисника та відновника. В табл. 5.12. на прикладі відновлення нікелю представлено залежність електропровідності композитів, екстрагованих та

висушених до постійної маси, з різним вмістом металу. Закономірно, що для наповнених композиційних матеріалів однакового композиційного складу із підвищення вмісту металу електропровідність зростає.

Таблиця 5.12.

Залежність електропровідності металогідрогелів від вмісту металу
(ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч., pH=4,5)

№ з/п	[NiSO ₄], моль/л	Вміст Ni, мас.%	ρ_V , кОм·м	$\gamma_V \times 10^6$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
1	0	-	$>10^6$	$<10^{-3}$
2	0,012	0,07	2997	0,3
3	0,12	0,63	1560	0,6
4	1,2	4,02	420	2,4

Отримані результати досліджень (розділ 3) наповнених гідрогелів порошками металів, свідчать, що для отримання композитів з γ_V в межах $10^{-5} \div 10^{-6}$ Ом⁻¹·м⁻¹ необхідно до складу композиції додавати не менше 50 мас.% порошку МН. Наповнення ж гідрогелів методом хімічного відновлення металів у полімерній сітці дає можливість отримати такі ж результати за умови вмісту менш як 10 мас.% наповнювача.

5.5. Опрацювання основ технології одержання металонаповнених плівкових матеріалів методом хімічного відновлення металів у сітці гідрогелю

На основі аналізу отриманих результатів для одержання плівкових гідрогелевих матеріалів, призначених для використання як матриць для відновлення металів вибрано склад вихідної композиції [442], представлений у табл. 5.13. Перспективним та оптимальним методом одержання гідрогелевих плівок є відцентрове формування [425], технологічні особливості якого обґрунтовані у розділі 4. У табл. 5.13. також наведені, встановлені на основі виконаних досліджень, основні технологічні параметри стадії відцентрового формування (для розробленої у розділі 4 лабораторної відцентрової установки).

Склад вихідної композиції та технологічні параметри формування гідрогелевих плівок відцентровим формуванням

Склад композиції, мас.ч.			Ініціювальна система, мас.% $\frac{[\text{FeSO}_4]}{[\text{ПБ}]}$	Середо- вище	$T_{\text{ф}}$, °C	$\tau_{\text{ж}}$, хв	$\tau_{\text{ф}}$, хв	n^* , об/хв	δ , мм
ГЕМА	ПВП	H ₂ O							
80	20	100	$\frac{0,01 \pm 0,001}{0,1 \pm 0,01}$	на повітрі	22±2	10±1	40±2	700÷ 1000	0,5÷1,5
		-	$\frac{0,1 \pm 0,001}{0,1 \pm 0,01}$			3±1	20±2		

*діаметр формувальної порожнини циліндричної форми $D = 45$ мм; $T_{\text{ф}}$ – температура формування плівки; $\tau_{\text{ж}}$ – час життєздатності композиції; $\tau_{\text{ф}}$ – тривалість формування плівки; n – частота обертів відцентрової форми; δ – товщина плівки.

Одержані за вибраними технологічними параметрами плівкові вироби характеризуються задовільними експлуатаційними властивостями (табл. 5.14.) Плівки наповнювали хімічновідновленими металами в технологічних умовах, обґрунтованих на основі результатів досліджень структури та кінетики відновлення металів внаслідок послідовного насичення полімерної матриці розчинами окисника та відновника (табл. 5.15.). Як свідчать результати досліджень, послідовне витримання полімерної матриці у розчинах окисника та відновника з наступною стадією відновлення, за встановлених температури та тривалості формування, супроводжується одержанням гідрогелевої композиційної плівки з нерівномірним розподілом МН в об'ємі матеріалу (рис. 5.28.).



Рис. 5.28. Сріблонеповнена гідрогелева плівка, одержана способом почергової сорбції окисника та відновника

Фізико-механічні властивості плівкових виробів на основі ПВП-ГЕМА
гідрогелів*

№ з/п	Склад композиції, мас.ч.			σ_p , МПа	$H \times 10^2$, МПа	P, %	E, %	W, %	k	П, %
	ГЕМА	ПВП	H ₂ O							
1	80	20	-	0,23	9,9	13	87	51,0	1,30	66
2	80	20	100	0,14	8,2	18	82	52,1	1,28	85

* після рівноважного набрякання; σ_p – руйнівне напруження під час розтягу;

H – число твердості; P – число пластичності; E – число пружності;

W – водовміст; k – коефіцієнт набрякання; Π – умовна пористість

Умови відновлення металів у полімерних матрицях
(ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч.)

Відновлення нікелю					
Склад окисно-відновної системи			Технологічні параметри відновлення		
[NiSO ₄], моль/л	[NaH ₂ PO ₂], моль/л	[AgNO ₃], г/л	$T_{\text{відн.}}$, °C	$\tau_{\text{відн.}}$, хв	pH
0,11-1,1	0,24-2,4	1,25	90±2	81±2	4,5-5
		0,25	60±2	83±2	7,5-8
Відновлення міді					
[CuSO ₄], моль/л	[NaH ₂ PO ₂], моль/л		70±2	22±2	6,2-6,5
1,2	2,4				
Відновлення срібла					
[AgNO ₃], г/л	[C ₂ H ₅ OH], мл/л		70±2	20±2	6,4
18-50	300				

$T_{\text{відн.}}$ – температура відновлення; $\tau_{\text{відн.}}$ – тривалість відновлення;

Водночас через процеси сорбції-десорбції окисника та відновника важко регулювати вміст металу в гідрогелі та одержувати матеріали з наперед заданим ступенем наповнення. Враховуючи той чинник, що хімічна реакція відновлення металів в досліджуваних системах не відбувається за кімнатної температури, з метою покращення якості композиційних плівок, а також скорочення стадій технологічного процесу їх одержання, сухі плівки витримували до рівноважного набрякання в розчині окисно-відновної системи. Після насичення плівки розчином окисника та відновника за кімнатної температури, здійснювали відновлення металу в сітці полімеру за необхідної температури (табл. 5.15.). Внаслідок об'єднання стадії витримування плівки в окиснику та стадії витримування у розчині відновника отримані плівкові вироби, які відзначаються високою якістю наповнення. Як видно з рис. 5.29. (б-г) металевий наповнювач рівномірно розподілений по всій площині плівки.

Здійснені дослідження дали можливість запропонувати наступну технологію одержання композиційних гідрогелевих плівкових матеріалів методом хімічного відновлення металів у сітці полімеру. Технологічний процес одержання металонаповнених плівок складається з наступних основних стадій (рис. 5.30.):

- 1) підготовка вихідних матеріалів;
- 2) підготовка оснащення;
- 3) дозування компонентів;
- 4) приготування реакційної композиції;
- 5) формування гідрогелевої плівки;
- 6) промивання плівки;
- 7) висушування плівки;
- 8) насичення плівки окисно-відновною системою;
- 9) температурна обробка та відновлення металу в структурі плівки;
- 10) промивання плівки;
- 11) додаткова обробка та сушіння плівок;
- 12) дефектоскопія та пакування.

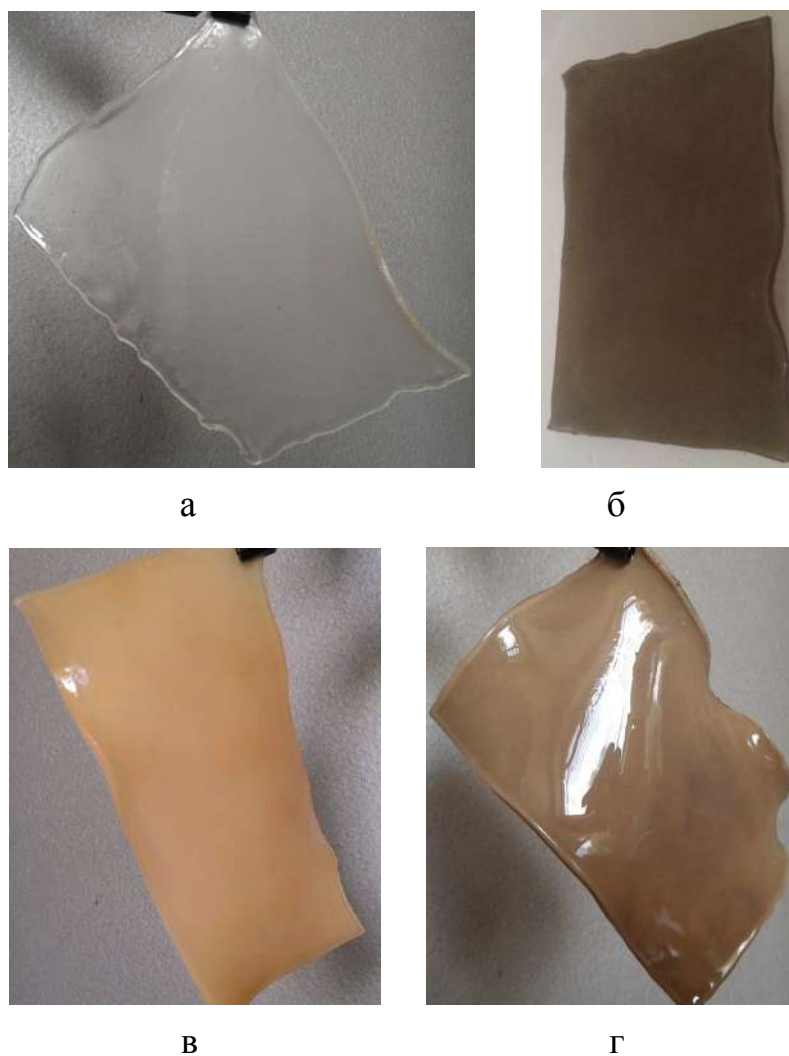


Рис 5.29. Гідрогелеві плівкові матеріали (ГЕМА:ПВП=80:20):

а – ненаповнена плівка;

б – наповнювач нікель ($[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л, $T = 90^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,5$);

в – наповнювач срібло ($[\text{AgNO}_3] = 18$ г/л, $T = 50^\circ\text{C}$);

г – наповнювач срібло ($[\text{AgNO}_3] = 50$ г/л, $T = 70^\circ\text{C}$)

Вказані стадії передбачають в технологічній лінії наявність декількох блоків, в яких можливо суміщати одночасно декілька операцій.

Технологічна лінія повинна містити:

- блок приготування вихідної композиції,
- установку для формування плівки,
- блок промивання плівок,
- блок термічної обробки та сушіння плівок;

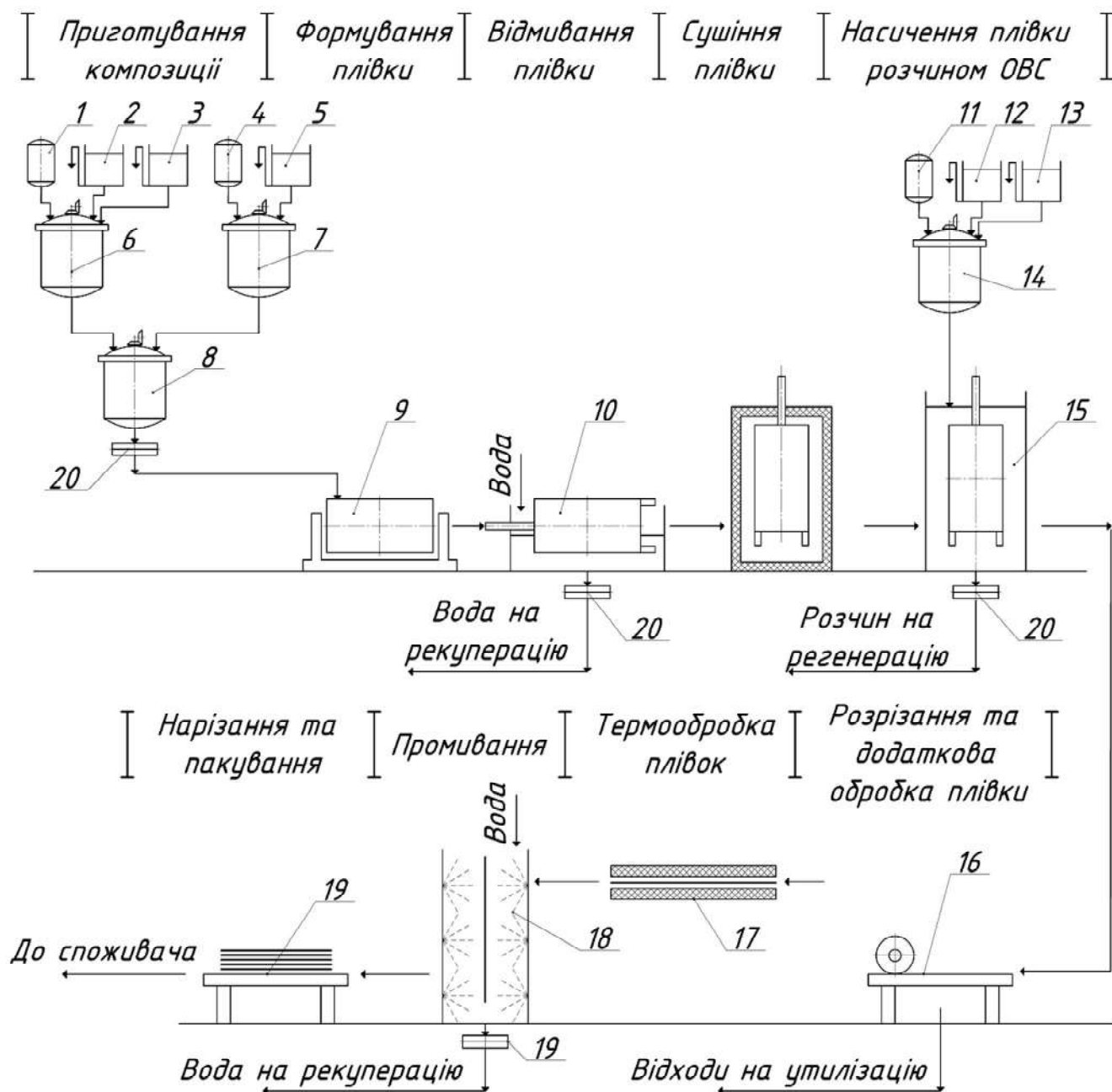


Рис. 5.30. Принципова технологічна схема одержання композиційних гідрогелевих плівок з хімічним відновленням металу в сітці полімеру:

1 – об’ємний мірник ГЕМА; 2 – ваговий мірник ПВП; 3 – ваговий мірник ПБ;
 4, 11 – об’ємний мірник H_2O ; 5 – ваговий мірник $FeSO_4$; 6, 7, 8, 14 – змішувач;
 9 – відцентрова установка; 10 – ванна для відмивання плівки; 12 – ваговий мірник окисника; 13 – ваговий мірник відновника; 15 – ємність для розчину ОВС;
 16 – стіл підготовки плівки; 17 – пристрій термообробки; 18 – ванна для промивання плівки; 19 – стіл пакування; 20 – фільтр; 21 – шафа сушильна

Стадії 1-7, 10-12, які пов'язані з приготуванням полімер-мономерної композиції, формуванням гідрогелевої плівки, її промиванням, сушінням та пакуванням здійснюються аналогічно до стадій технологічних процесів одержання наповнених гідрогелів порошками металів та металонаповнених плівок відцентровим формуванням (див. розділ 3 та 4).

Стадія насичення плівки розчином окисника та відновника

Для одержання металів в сітці полімеру хімічним відновленням використовують або метод прямої дифузії, або почергове занурення полімеру в розчин окисника і в розчин відновника. Для спрощення технології формування, витримання гідрогельних плівок пропонується здійснювати у розчині ОВС, яка містить окисник, відновник, а також, залежно від процесу відновлення, буферні речовини, активатор відновлення. Тривалість витримання лімітується рівноважним набряканням плівки і залежить від її товщини та складу вихідної композиції (див. п 5.1.3.). Плівка занурюється у розчини окисно-відновної системи на тримачі, що забезпечує її двосторонній контакт з розчином. Для забезпечення перемішування розчину ОВС, рекомендується здійснювати обертання тримача з плівкою.

Стадія температурної обробки та відновлення металу в об'ємі плівки

Після витримання плівки у розчині ОВС, плівку слід зняти з тримача, розрізати по довжині – отримаємо полотно плівки, яке необхідно помістити у поліетиленовий пакет та у пристрій для температурної обробки. Температурна обробка (60-90⁰С) необхідна для здійснення реакції відновлення металу у структурі гідрогелю. Тривалість температурної обробки залежить від температури, рН середовища та вмісту активатора відновлення.

Переробка відходів

Відходи – вироби, що використовуються для досліджень, технологічний брак, кромки плівок є нетоксичним продуктом, який вивозиться на загальне звалище. Вода після промивання плівок подається на рекуперацію (дистиляцію) і повертається у виробництво. Розчин окисника-відновника регенерують (доводять до необхідної концентрації) і повертають у виробництво.

Використовуючи розроблені установку для відцентрового формування і технологію одержання металонаповнених гідрогельних плівкових матеріалів, у дослідній лабораторії ТзОВ "ГАЛВОКС" (м.Львів) здійснено виготовлення партії сорбційноздатних композиційних сріблоразповнених плівкових гідрогелевих матеріалів (Додаток Ж).

На основі виконаних випробувань зроблені наступні висновки:

1) метод одержання сріблоразповнених композиційних гідрогелевих плівок з відновленням металу у сітці полімеру є технологічними, виготовлення плівкових матеріалів за встановленими режимами є не ускладненим.

2) відформовані плівки – якісні, без повітряних включень, рівнотовщинні, без видимих дефектів з рівномірним розподілом срібла в об'ємі.

3) одержані плівки відзначаються високими міцнісними, пружними та сорбційними характеристиками.

Прийнято рішення про дослідження сріблоразповнених гідрогелевих плівок на можливість їх використання як плівкових сорбційноздатних матеріалів для протиранеких та протиопікових покриттів з наступним впровадженням у виробництво на ТзОВ «ГАЛВОКС».

Одержані зразки плівкових гідрогелів, наповнених сріблом, пройшли медико-біологічні випробування на бактерицидні та антифунгальні властивості у лабораторних умовах кафедри мікробіології Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького. Отримані результати показали, що досліджувані матеріали володіють антибактеріальною дією (наприкладі *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus viridans*, *Escherichia coli* НВ 101, а також інактивують хвороботворні грибки (наприкладі диплоїдного грибка *Candida albicans*) (Додаток З).

У хірургічному відділенні Львівської клінічної лікарні ЗТ філії ЦОЗ ПАТ «Українська залізниця» здійснено впровадження розроблених сорбційноздатних гідрогелевих сріблоразповнених плівкових матеріалів у практичну роботу для консервативного лікування пацієнтів з трофічними виразками нижніх кінцівок (Додаток К.). У процесі впровадження встановлено, що

використання сріблонеповнених гідрогелевих плівкових матеріалів значно покращує результати лікування, пришвидшує очищення, грануляцію та загоєння трофічних виразок, зменшує тривалість перебування пацієнтів у стаціонарі. Матеріали відзначаються необхідною еластичністю з можливістю їх використання на рельєфних ділянках шкіри нижніх кінцівок. Розроблені матеріали за експлуатаційними властивостями та технологією виготовлення значно перевищують відомі матеріали аналогічного призначення.

Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що гідрогелі на основі кополімерів ПВП з ГЕМА за своїми структурними характеристиками, здатністю поглинати воду та інші розчинники, проникністю для низькомолекулярних речовин та хімічною стійкістю, можуть використовуватись як матриці для відновлення металів та одержання на їх основі композиційних металогідрогелів.

2. Використовуючи отримані результати, для затвердження ПВП-ГЕМА композицій, з метою одержання на їх основі матриць для відновлення металів, вибрано ініціювальну систему складу FeSO_4 (0,01мас.%) + ПБ (0,1мас.%) для полімеризації в присутності розчинника та FeSO_4 (0,1мас.%) + ПБ (0,1мас.%) для полімеризації в блоці. Вибрані експериментально складі ініціювальних систем для композиції ГЕМА:ПВП=90÷60:10÷40 (мас.ч.) є технологічними, оскільки забезпечують оптимальні часи життєздатності та отвердження вихідної композиції, як під час полімеризації в блоці, так і у присутності розчинника.

3. Досліджено, що ПВП-ГЕМА кополімери характеризуються високими значеннями рівноважного ступеня набрякання та умовної пористості, які знаходяться, залежно від композиційного складу та температури, відповідно, в межах 0,4-1,4 г/г та 53-85%.

4. За допомогою волюметричного методу досліджено кінетичні параметри реакції відновлення нікелю та міді гіпофосфітами в об'ємі розчину залежно від умов та складу розчину. Встановлено, що у слаболужному середовищі процес хімічного осадження нікелю характеризується високою швидкістю та малим

індукційним періодом вже за температури 60-70⁰С. Виявлено, що присутність ПВП у розчині зменшує тривалість індукційного періоду та збільшує швидкість реакції відновлення. Доведено, що використання як активатора попередньо одержаних гідрозолів нікелю дає можливість значно скоротити тривалість індукційного періоду реакції відновлення за низьких температур.

5. Досліджено вплив умов процесу відновлення нікелю та міді з їх сульфатів гіпофосфітом натрію на структурні характеристики одержаних порошків металів. Встановлено, що розмір відновлених частинок металів, залежно від умов відновлення становить 0,1-1 мкм. Виявлено, що після відновлення частинки металу здатні об'єднуватись в агломерати з розмірами 0,5-3мкм. Величина таких утворень зростає із підвищенням температури відновлення. Використання полівінілпіролідону як стабілізатора частинок металу дає можливість одержувати порошки монодисперсного складу.

6. Встановлені оптимальні технологічні параметри одержання Ni-, Cu- та Ag-наповнених плівкових гідрогелів методом відновлення металу у сітці полімеру. Запропоновано здійснювати набрякання гідрогелевих матеріалів у сумісному розчині окисника та відновника, що значно покращило якість виробів та продуктивність технологічного процесу їх виготовлення.

7. На основі здійснених досліджень розроблені основи технології одержання металонаповнених гідрогелевих плівкових матеріалів неускладненим методом, який можна здійснити безпосередньо в амбулаторних умовах. Синтезовані експериментальні зразки сріблонаповнених гідрогелевих плівок, виконані їх випробування та підтверджена придатність як матеріалів для консервативного лікування трофічних виразок нижніх кінцівок.

8. Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях [425, 427, 428-430, 434, 440, 442].

РОЗДІЛ 6

ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ГІДРОГЕЛІВ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛУ НА СТАДІЇ ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ

Розроблена технологія одержання металонаповнених гідрогелевих матеріалів методом хімічного відновлення в плівці полімеру відзначається наступними перевагами – зменшення розмірів та вмісту частинок МН, рівномірність його розподілу в об'ємі композиту для забезпечення необхідних експлуатаційних, в першу чергу, електропровідних властивостей, а також проста технологія здійснення, яка не потребує складного апаратного оформлення. Водночас під час виконання досліджень виявлено певні проблеми та недоліки розробленого методу наповнення. Насамперед – труднощі з отриманням композиту з наперед заданим вмістом металевого наповнювача. Метод наповнення відновленням металів в сітці полімеру потребує використання великих кількостей розчину ОВС, що вимагає додаткової стадії їх регенерації та супроводжується перевитратою реагентів. Крім того, даний метод, як і інші, існуючі на даний час методи одержання металонаповнених полімерів, є, як мінімум, двостадійним і містить стадію синтезу полімерної матриці та стадію одержання частинок металу-наповнювача.

Вирішення цих проблем можливе завдяки одержанню наповнених ПВП-ГЕМА гідрогелів методом суміщення процесів полімеризації ПВП-ГЕМА композицій та хімічного відновлення металу. Цей підхід є особливо привабливим як з практичної, так і з наукової точки зору, оскільки частинки металу утворюються одночасно під час формування полімерної матриці, що дає можливість досягнути кращого, рівномірного їх розподілу та одержання матеріалу з ізотропними властивостями. Передумовою здійснення даного методу є висока реакційна здатність ПВП-ГЕМА композицій у присутності йонів металів, які одночасно впливають на процес полімероутворення, можливість здійснення полімеризації у присутності розчинника з досягненням високої пористості

полімерної матриці, яка забезпечує виведення продуктів реакції відновлення з об'єму композиту. Водночас необхідні температурні умови відновлення МН можна забезпечити завдяки екзотермічному ефекту полімеризації. З огляду на це, з метою встановлення закономірностей одержання композиційних гідрогелів методом хімічного відновлення металу на стадії формування полімерної матриці, необхідно було вирішити наступні завдання: дослідити взаємодію між ПВП, ГЕМА, йонами металів, а також вплив присутності мономеру і йонів металів змінного ступеня окиснення на структурні параметри макромолекул ПВП в розчині; встановити закономірності синтезу і формування структури металонаповнених кополімерів, дослідити фізико-механічні, електричні та магнітні властивості, а також розробити основи технології одержання нових композиційних гідрогелевих матеріалів методом суміщення процесів полімеризації та хімічного відновлення металу-наповнювача, використовуючи теплові ефекти полімеризації.

Досліджувались ПВП-ГЕМА композиції, які містять ПВП в межах від 10 до 30 мас.ч. Як було зазначено, нижня межа вмісту ПВП викликана тим, що за меншого його вмісту суттєво (до 24 год.) збільшується час тверднення композицій. Верхня межа зумовлена технологічними ускладненнями – за більшого вмісту ПВП зростає тривалість його розчинення в акрилатах, підвищується в'язкість композиції, яка важко дозується та деаерується. Тобто композиції з вищим вмістом ПВП є нетехнологічними. Наповнення композицій здійснювали такими металами як нікель, мідь та срібло. Для відновлення металів використовували рецептури ОВС, розроблені у розділі 5.

6.1. Вплив присутності мономеру та йонів металів змінного ступеня окиснення на структурні параметри макромолекул ПВП в розчині

Існування потрійного комплексу між ПВП, ГЕМА та йоном металу було встановлено у попередніх працях [351, 356]. Комплексоутворення між компонентами вихідної композиції супроводжується утворенням міжмолекулярних контактів між мономером, йоном металу та карбаматними

групами ланцюга ПВП, що викликає зміну внутрішньомолекулярної рухливості та конформації макромолекул ПВП. Такі зміни, звичайно, впливають на швидкість реакції полімеризації і відповідають за формування структури утвореного полімеру, а отже, і за весь комплекс його фізико-механічних та хімічних властивостей. Крім того, комплексоутворення в системах ГЕМА- Me^{n+} , ПВП- Me^{n+} та структурні параметри ПВП в розчинах значною мірою будуть визначати дисперсність, структуру поверхні та характер розподілу відновлених металевих частинок в процесі полімеризації, а також, як було встановлено у розділі 5 і швидкість відновлення металу.

Одним із методів вивчення міжмолекулярної взаємодії є віскозиметричні дослідження розчинів ПВП у присутності мономеру та йонів металів, якими можна не тільки підтвердити існування взаємодії в реакційній системі, а й встановити чинники регулювання реакційної здатності ПВП-ГЕМА композицій у заданому напрямку.

В роботі здійснені віскозиметричні дослідження розчинів ПВП в присутності мономеру – ГЕМА та солі металу змінного ступеня окиснення – $FeSO_4$ з метою встановлення їх впливу на зміну конформації та структурні параметри макромолекул ПВП. Як джерело йонів металів вибрано сульфат феруму (II) з огляду на його найвищу комплексотвірну здатність щодо ГЕМА і ПВП та активуючу дію як ініціатора їх кополімеризації [351, 356].

В'язкість розчинів полімерів залежить насамперед від чинників, які визначають об'єм, що займає макромолекула в розчині: від величини молекулярної маси, характеру взаємодії розчинника з полімером, від будови полімеру (наприклад, розгалуженості) та від концентрації розчину. Зміна в'язкості буде залежати від структури макромолекули, яку вона прийме в тому чи іншому середовищі [335].

Для порівняння в'язкісних характеристик розчинів ПВП в присутності низькомолекулярних речовин, досліджена характеристична в'язкість $[\eta]$ розчинів чистого ПВП. Як розчинники використовували воду та диметилсульфоксид. Вибір ДМСО був обумовлений його апротонною будовою. Крім $[\eta]$ для

характеристики впливу розчинника розраховані структурні параметри макромолекул – коефіцієнт набрякання макромолекулярного клубка (α_n), який показує у скільки разів змінюються розміри макромолекул в умовах зміни взаємодії полімер – розчинник, відстань між кінцями ланцюга макромолекул ($h^{1/2}$), за зміною якої можна характеризувати зміну розмірів макромолекулярного клубка, константу Флорі (Φ), яка є коефіцієнтом пропорційності між $[\eta]$ та об'ємом макромолекулярних клубків. Для характеристики гнучкості макромолекул (здатності до конформаційних перетворень) розраховували довжину статистичного термодинамічного сегменту (b) та кількість ланок в сегменті (n_s) [443].

Як бачимо з результатів досліджень (табл. 6.1.), невисокі молекулярні маси ПВП та природа розчинника незначно впливають на характеристичну в'язкість його розчинів.

Таблиця 6.1.

Вплив $MM_{\text{ПВП}}$ на характеристичну в'язкість розчинів та структурні параметри макромолекул ПВП

№ з/п	Розчинник	$MM_{\text{ПВП}} \times 10^{-4}$	$[\eta]$	α_n	$\Phi \cdot 10^{-21}$, м	$(h^2)^{1/2} \cdot 10^8$, м	$b \cdot 10^9$, м	n_s
1	Вода * ДМСО	1,2	$\frac{0,08}{0,23}$	$\frac{0,73}{1,15}$	$\frac{3,55}{1,92}$	$\frac{0,72}{1,14}$	$\frac{3,10}{9,07}$	$\frac{11}{36}$
2			2,8	$\frac{0,10}{0,22}$	$\frac{0,80}{1,02}$	$\frac{2,61}{2,07}$	$\frac{1,04}{1,44}$	$\frac{3,38}{6,50}$
3		36		$\frac{0,72}{0,05}$	$\frac{0,98}{0,40}$	$\frac{2,14}{2,24}$	$\frac{4,95}{1,20}$	$\frac{6,01}{3,60}$

*в чисельнику – значення $[\eta]$ та структурних параметрів макроланцюгів ПВП у воді, в знаменнику – у ДМСО

Однак, для ПВП з $MM=36 \times 10^4$ $[\eta]$ у ДМСО у 15 разів є меншою за $[\eta]$ у воді, причому кінематична в'язкість ДМСО є більшою за кінематичну в'язкість води. Більша в'язкість водного розчину ПВП свідчить про збільшення макромолекулярного клубка, тобто до його набрякання та покращення якості розчинника. Із зростанням $MM_{\text{ПВП}}$ у воді зростають α_n , $h^{1/2}$, b та n_s його

макромолекул. Це вказує на зростання геометричних розмірів макромолекулярного клубка ПВП, погіршення гнучкості макромолекул та зменшення їх рухливості, тобто на покращення проникності розчинника у клубок [443].

Протилежні результати одержані для розчинів ПВП у ДМСО, що свідчить про суттєво меншу взаємодію ДМСО як розчинника з ПВП. Причиною збільшення гнучкості макромолекул ПВП у ДМСО є відсутність взаємодії ПВП-розчинник, яка у випадку води є дуже високою.

Конформацію та гнучкість макромолекул полімерів в розчині можна охарактеризувати також за допомогою коефіцієнтів K та α з рівняння Марка–Куна–Хаувінка. З цією метою були побудовані логарифмічні залежності характеристичної в'язкості розчинів ПВП від його молекулярної маси (рис. 6.1.). Як бачимо, природа розчинника суттєво впливає на характер зміни K та α , а отже, і на конформацію макромолекул. Коефіцієнт α для ПВП у воді має значення ($\alpha=0,57$), характерне для гнучких макромолекул в хороших розчинниках [335], однак у ДМСО макромолекули ПВП характеризуються вищою гнучкістю ($\alpha=0,49$). Зростання коефіцієнта K у ДМСО ($K=16,96 \times 10^{-4}$), порівняно з водою ($K=4,31 \times 10^{-4}$), свідчить про зменшення конформаційної жорсткості макромолекул ПВП. Таким чином, гнучкість макромолекул ПВП значно залежить від природи розчинника, зміною якої можливо впливати на конформацію макромолекул ПВП – скручування чи розпрямлення полімерного ланцюга. З метою додаткового підтвердження існування міжмолекулярної взаємодії між ПВП та ГЕМА досліджували поведінку макромолекул ПВП за присутності в розчині молекул мономеру – ГЕМА [443]. Для водного розчину суміші ГЕМА-ПВП з $MM_{\text{ПВП}}=1,2 \times 10^4$ і $MM_{\text{ПВП}}=2,8 \times 10^4$ спостерігається зменшення $[\eta]$ зі збільшенням кількості ПВП у розчині відносно ГЕМА (рис. 6.2.), тобто відбувається концентрування ГЕМА в об'ємі клубка ПВП, що зменшує його взаємодію з водою. Для ПВП з $MM=36 \times 10^4$ зміна $[\eta]$ та структурних параметрів макромолекул (табл. 6.2.) має екстремальний характер з мінімумом за умови співвідношення ГЕМА:ПВП=80:20.

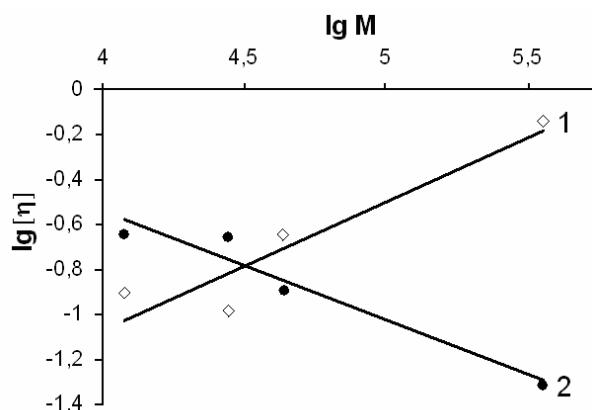


Рис. 6.1. Логарифмічна залежність характеристичної в'язкості від молекулярної маси ПВП ($T=296\text{K}$)

Розчинник:

1 – вода ($\alpha=0,57$, $K=4,31 \times 10^{-4}$);

2 – ДМСО ($\alpha=0,49$, $K=16,96 \times 10^{-4}$)

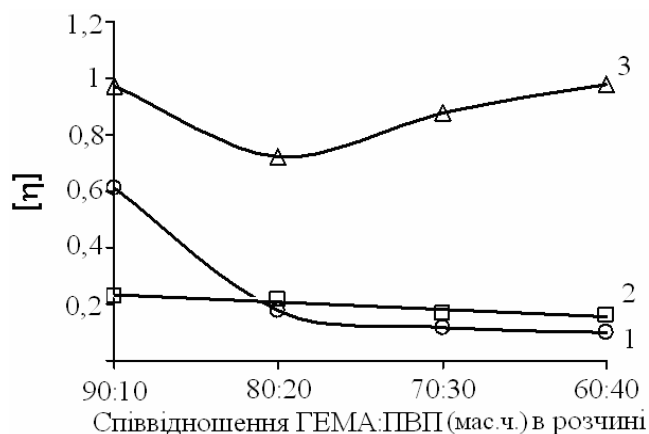


Рис. 6.2. Вплив $MM_{\text{ПВП}}$ та співвідношення ГЕМА:ПВП на характеристичну в'язкість водних розчинів ПВП ($T=296\text{K}$)

1 – $M_{\text{ПВП}}=1,2 \times 10^4$, 2 – $M_{\text{ПВП}}=2,8 \times 10^4$,

3 – $M_{\text{ПВП}}=36 \times 10^4$

У випадку з $MM_{\text{ПВП}}=36 \times 10^4$ зростання концентрації мономеру супроводжується спочатку стисненням клубка ПВП, після чого – збільшення його об'єму і зростання міжмолекулярних взаємодій.

Таблиця 6.2.

Структурні параметри макромолекул ПВП в присутності ГЕМА
($T=296\text{K}$, розчинник – вода, $MM_{\text{ПВП}}=36 \times 10^4$)

№	Співвідношення ГЕМА:ПВП	α_n	$\Phi \cdot 10^{-21}$, м	$(h^2)^{1/2} \cdot 10^8$, м	$b \cdot 10^9$, м	n_S
1	90:10	1,08	2,00	5,59	7,66	31
2	80:20	0,98	2,14	4,94	5,99	24
3	70:30*	1,04/1,07	2,04/2,01	5,38/5,51	7,11/7,24	29/29
4	60:40	1,08	1,99	5,61	7,71	31

*в знаменнику – значення структурних параметрів для $MM_{\text{ПВП}}=2,8 \times 10^4$

Для співвідношення ГЕМА:ПВП=80:20 спостерігається найменше значення коефіцієнту набрякання (табл. 6.2.) але, разом з тим, найменше значення $(h^2)^{1/2}$.

Значно зросла гнучкість макромолекул ПВП, на що вказує зменшення b та n_S . Очевидно, що у випадку такого співвідношення в розчині будуть утворюватись найбільш ущільнені клубки макромолекул ПВП з $MM=36 \times 10^4$. Можна зробити висновок, що зменшення розмірів макромолекулярних клубків відбувається не завдяки взаємодії полімер-розчинник, а через утворення комплексу між ГЕМА та ПВП, існування якого доведено попередніми дослідженнями [368]. Запропоновану структуру утвореного комплексу з перенесенням заряду підтверджено ІЧ спектроскопічними дослідженнями та квантово-механічними розрахунками [351, 368]. Молекулярна маса ПВП (табл. 6.2.), незначно впливає на структурні характеристики макромолекул, тобто утворення комплексу між ГЕМА та ПВП в даному випадку не залежить від довжини макромолекул ПВП.

Встановлено, що на в'язкість та структурні параметри макромолекул ПВП в присутності ГЕМА впливає природа та полярність розчинника (табл. 6.3).

Таблиця 6.3.

Вплив природи розчинника на характеристичну в'язкість водних розчинів та структурні параметри макромолекул ПВП в присутності ГЕМА

($T=296K$, $MM_{ПВП}=2,8 \times 10^4$, ГЕМА:ПВП=90:10)

№	Розчинник	$[\eta]$	α_H	$\Phi \cdot 10^{-21}$, м	$(h^2)^{1/2} \cdot 10^8$, м	$b \cdot 10^9$, м	n_S
1	Вода	0,21	1,01	2,08	5,42	6,36	25
2	ДМСО	0,33	1,17	1,91	5,69	8,98	36

Поведінка комплексу ГЕМА-ПВП в ДМСО виявляє суттєву відмінність від його поведінки у воді – спостерігається підвищення в'язкості розчинів, збільшення α_H та $(h^2)^{1/2}$ (табл. 6.3.), що є наслідком «розгортання» макромолекул ПВП, підвищення їх жорсткості та зменшення рухливості, що можна пояснити зростанням взаємодії ДМСО з утвореним комплексом ГЕМА – ПВП.

З метою встановлення характеру взаємодії між макромолекулами ПВП та йонами феруму (II) здійснені віскозиметричні дослідження водних розчинів ПВП в присутності Fe^{2+} . Як показують представлені в табл. 6.4. результати досліджень, наявність малих концентрацій $FeSO_4$ у розчині ПВП спричинює зміну його

в'язкості та структурних параметрів макромолекул [444].

Таблиця 6.4.

Вплив FeSO_4 на характеристичну в'язкість $[\eta]$ водних розчинів та структурні параметри макромолекул ПВП ($T=296\text{K}$, $\text{MM}_{\text{ПВП}}=36 \times 10^4$)

№	$[\text{FeSO}_4]$, мас. %	$[\eta]$	α_H	$\Phi \cdot 10^{-21}$, м	$(h^2)^{1/2} \cdot 10^8$, м	$b \cdot 10^9$, м	n_S
1	0	0,72	0,97	2,14	4,95	6,01	24
2	0,01	0,94	1,066	2,01	5,52	7,48	230
3	0,05	0,92	1,059	2,02	5,48	7,36	29
4	0,1	0,91	1,056	2,02	5,45	7,30	29

Введення в розчин ПВП 0,01% FeSO_4 (максимум на графіку $V_n=f([\text{Fe}^{2+}])$ [356]), підвищує його характеристичну в'язкість з 0,72 до 0,94, яка, у випадку подальшого збільшенні концентрації солі, зменшується. Невеликі домішки йонів феруму (II) викликають «спрямлення» макромолекул ПВП, збільшення розмірів клубків та зменшення їх гнучкості та рухливості внаслідок міжмолекулярної взаємодії йонів металу і макромолекул ПВП (рис. 6.3, а), що сприяє утворенню містків між ланцюгами різних макромолекулярних клубків і, як наслідок, зростанню в'язкості розчину. Виникнення такої взаємодії супроводжується зміною внутрішньої рухливості полімерних ланцюгів [443, 444, 445]. Під час зростання концентрації йонів в розчині більша їх кількість приймає участь у внутрішньомолекулярній взаємодії Fe^{2+} з ПВП, яка і є результатом стиснення клубка (рис. 6.3, б).

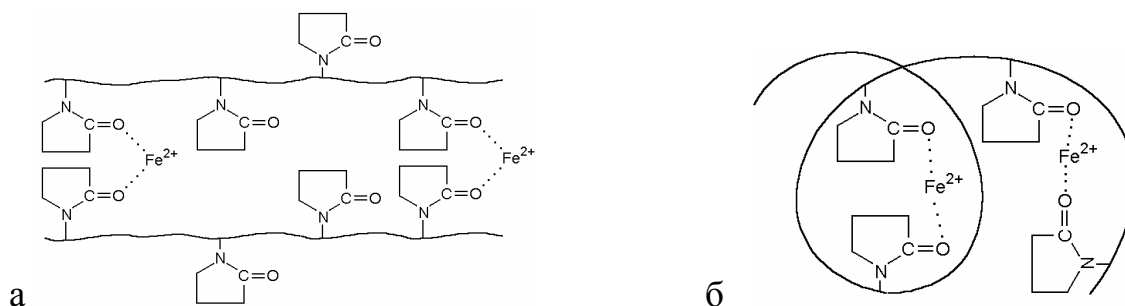


Рис. 6.3. Утворення міжмолекулярної (а) та внутрішньомолекулярної (б) взаємодії між йонами металу та макромолекулами ПВП.

На основі спектральних вимірювань встановлено, що взаємодія між ПВП та йонами металу відбувається за типом донорно-акцепторних зв'язків через кисень карбонільної групи [368]. Збільшення молекулярної маси ПВП в присутності FeSO_4 обумовлює зростання $[\eta]$ та об'єму макромолекулярного клубка (табл. 6.4.), що є наслідком міжмолекулярної взаємодії.

Цікаві дані з дослідження взаємодії у водних розчинах ПВП, які містять одночасно ГЕМА та Fe^{2+} , були отримані завдяки вивченню впливу концентрації солі на в'язкісні характеристики розчинів та структурні параметри ПВП. Як показують результати табл. 6.5., характер залежності $[\eta]$ системи вода-ГЕМА-ПВП та структурних параметрів макромолекул ПВП в присутності FeSO_4 дещо відрізняється від впливу Fe^{2+} на в'язкісні характеристики розчинів чистого ПВП (табл. 6.4.) – із введенням у розчини невеликих кількостей FeSO_4 $[\eta]$ системи вода-ГЕМА-ПВП зменшується.

Таблиця 6.5.

Залежність характеристичної в'язкості водних розчинів ПВП+ГЕМА та структурних параметрів макромолекул ПВП в присутності FeSO_4
($T=296\text{K}$, $\text{MM}_{\text{ПВП}}=36 \times 10^4$, ГЕМА:ПВП=90:10 мас.ч.)

№	$[\text{FeSO}_4]$, мас. %.	$[\eta]$	α_H	$\Phi \cdot 10^{-21}$, м	$(h^2)^{1/2} \cdot 10^8$, м	$b \cdot 10^9$, м	n_S
1	0	0,97	1,08	2,00	5,59	7,67	31
2	0,01	0,95	1,07	2,01	5,54	7,53	30
3	0,05	0,89	1,05	2,03	5,40	7,16	29
4	0,1	0,88	1,04	2,04	5,38	7,09	28

Також зменшуються геометричні розміри клубків ПВП $(h^2)^{1/2}$, b та n_S та коефіцієнт набрякання α_H , що свідчить про «стиснення» макромолекулярного клубка ПВП внаслідок взаємодії між ГЕМА, ПВП та Fe^{2+} . Такий характер залежності $[\eta]$ та структурних характеристик макромолекул ПВП свідчить про те, що комплексоутворення має внутрішньомолекулярний характер, що і призводить до «стиснення» клубків внаслідок координації йонів металу донорними групами

макромолекул ПВП. Внаслідок насичення полімерних клубків йонами металу залежність характеристичної в'язкості ПВП від вмісту металу послаблюється, а також може зростати роль міжмолекулярних взаємодій.

Таким чином, в роботі досліджено конформаційні зміни макромолекул ПВП в присутності ГЕМА та йонів феруму (II). Встановлено, що в'язкість розчинів та структурні параметри макромолекулярних клубків ПВП, а також утворення та інтенсивність як міжмолекулярної, так і внутрішньомолекулярної взаємодії, залежать від молекулярної маси полімеру, природи розчинника, концентрації мономеру і йонів металу змінного ступеня окиснення.

6.2. Термометричні дослідження кополімеризації ПВП з ГЕМА з одночасним відновленням металів

Як вже згадувалося (розділ 3), від кінетичних закономірностей будь-якого полімеризаційного процесу залежить формування структури, властивості, а також технологічні особливості одержання полімерів, в тому числі і металонаповнених. Особливо важливим є вивчення закономірностей полімеризації, яка відбувається одночасно з хімічним відновленням металів та встановлення взаємного впливу двох різних за природою хімічних процесів. Однак, через багатокomпонентність вихідної реакційної композиції, виділення газоподібних продуктів під час хімічного відновлення металу, присутність у реакційній системі хімічних реагентів та продуктів окисно-відновних реакцій конкретне визначення кінетичних параметрів полімеризації є утрудненим. Беручи до уваги наявність тепловиділення під час екзотермічної реакції полімеризації, для оцінки кінетичних закономірностей кополімеризації ПВП з ГЕМА в присутності ОВС була розроблена методика [446] на основі термометричного методу (методика. 2.2.7.). Водночас, відомо, що кінетичні параметри полімеризації, розраховані на основі термометричних кривих, є напівкількісними, а іноді лише ілюстративними і використовуються для порівняльної характеристики мономерних або ініціювальних систем [447]. Оскільки дослідження в нашому випадку є порівняльними і необхідні для розроблення технології одержання

металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА та їх гідрогелів, використання термометричного методу для характеристики кінетичних параметрів гель-ефекту є достатньо обґрунтованим. З цією метою, на отриманих термометричних кривих (додаток Л.) були виділені характерні параметри, які відповідають часу початку гелеутворення ($\tau_{п.г.}$), часу досягнення максимальної температури екзотермії ($\tau_{max.t.}$), області гель-ефекту ($\tau_{o.g.}$), початковій температурі полімеризації (T_0) та максимальній температурі екзотермії (T_{max}) (методика 2.2.7.).

Відновлення металів гіпофосфітами інтенсивно відбувається за температури 90-95⁰С [432]. Використання каталізатора відновлення у лужному середовищі дає можливість здійснювати реакцію за 60-70⁰С (розділ 5). Тому, для дослідження кінетичних закономірностей полімеризації з одночасним відновленням нікелю, використовували ОВС з активатором відновлення – нітратом срібла ($[AgNO_3]=0,25$ г/л) у лужному середовищі з початковим рН=7,5-8 який регулювали 25% розчином аміаку. Водночас полімеризація ГЕМА в присутності ПВП відбувається за радикальним механізмом через стадію комплексоутворення [368] і є процесом екзотермічним – відбувається з гель-ефектом, що викликає саморозігрівання системи [448]. Можливо передбачити, що тепло, яке виділяється в процесі полімеризації може бути джерелом енергії, необхідної для хімічного відновлення металу і, таким чином, значно зменшити температуру відновлення, а, отже, і початкову температуру полімеризації. Зменшення температури полімеризаційних та окисно-відновних процесів є ефектом технологічним, оскільки зменшуються енергетичні витрати на одержання композиту. Тому, доцільним є дослідити екзотермічні ефекти, які супроводжують полімеризацію ПВП-ГЕМА композицій, що дасть можливість відкорегувати температурний режим синтезу полімерів з одночасним відновленням металу з метою створення енергозберігаючої технології одержання металонаповнених гідрогелів.

Як ініціатор полімеризації використовували ініціатор радикального типу – пероксид бензоїлу (ПБ), вибір якого обумовлений його широким використанням для синтезу ПВП-ГЕМА кополімерів [448]. Пероксид бензоїлу є ініціатором "гарячого отвердження" і використовується за температур 80-90⁰С [449]. Однак,

встановлено [448], що у випадку ПВП-ГЕМА композицій полімеризація в присутності ПБ відбувається з високою швидкістю вже за температури 50°C. Тому за початкову температуру полімеризації приймаємо $T_0=50^\circ\text{C}$.

На основі результатів попередніх робіт [349, 352] для досліджень вибрано композицію складу ГЕМА:ПВП=90÷70:10÷30 мас.ч. з використанням 10÷50 мас.ч. розчинника (H_2O). Необхідність присутності розчинника у вихідній композиції обумовлена розчиненням у ньому окисника та відновника. Концентрація ініціатора під час досліджень становила 0,1÷0,5 мас.%. За початкової температури 50°C та вмісту ініціатора 0,1 мас.% спостерігається тривалий індукційний період з наступним гель-ефектом, який проявляється через 67 хв (табл. 6.6.). Максимальна температура екзотермії в даному випадку становить $116,8^\circ\text{C}$ і досягається через 86 хв. У випадку збільшення концентрації ініціатора до 0,3мас. % та 0,5мас. % $T_{\text{макс}}$ зростає, відповідно, до $121,1^\circ\text{C}$ та $124,5^\circ\text{C}$ із зменшенням $\tau_{\text{макс.т}}$ – до 26 хв та 23 хв. Значно скорочується і час настання гель-ефекту. На основі аналізу та порівняння отриманих кінетичних параметрів полімеризації за різних концентрацій ПБ, для подальших досліджень вибираємо вміст ініціатора 0,3 мас.%.

Зменшення концентрації мономеру внаслідок розведення композиції розчинником закономірно спричинює падіння початкової швидкості полімеризації, про що свідчить зростання часу початку гель-ефекту та досягнення максимальної температури екзотермії із значним її зменшенням (табл.6.7.). Збільшення вмісту води від 10 мас.ч. до 50 мас.ч. викликає пониження $T_{\text{макс}}$ від 121°C до 79°C , а $\tau_{\text{T.макс.}}$, відповідно, з 22 хв до 40 хв. Водночас необхідно відмітити, що область гель-ефекту змінюється незначно. Експериментально встановлено [446], що присутність навіть невеликого вмісту ОВС чинить значний вплив на швидкість перебігу процесу полімероутворення – одночасне здійснення реакцій хімічного відновлення металу та полімеризації викликає зростання $\tau_{\text{п.г.}}$, $\tau_{\text{T.макс.}}$, $\tau_{\text{о.г.}}$ та зменшення $T_{\text{макс}}$ (табл. 6.8., поз. 1, 2). За подальшого зростання вмісту компонентів окисно-відновної системи у полімер-мономерній композиції суттєво сповільнюється полімеризація на початковій стадії (зростають $\tau_{\text{п.г.}}$ та $\tau_{\text{T.макс.}}$), одночасно, майже не впливаючи на тривалість гель-ефекту та $T_{\text{макс}}$ (поз. 3.).

Таблиця 6.6.

Залежність параметрів гель-ефекту полімеризації ПВП-ГЕМА композицій* від вмісту ініціатора ПБ (ГЕМА:ПВП:H₂O=80:20:10 мас.ч.; T₀=50°C)

№ з/п	[ПБ], мас. %.	$\tau_{п.г.}$, хв	$\tau_{Т.мах.}$, хв	$\tau_{о.г.}$, хв	T _{макс.} , °C
1	0,1	67	86	28	116,8
2	0,3	12	26	27	121,1
3	0,5	8	23	24	124,5

* об'єм композиції V_к=5мл

Таблиця 6.7.

Вплив вмісту розчинника (H₂O) на параметри гель-ефекту полімеризації ПВП-ГЕМА композицій* від (ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч.; [ПБ]=0,3 мас.%; T₀=50°C)

№ з/п	[H ₂ O], мас.ч.	$\tau_{п.г.}$, хв	$\tau_{Т.мах.}$, хв	$\tau_{о.г.}$, хв	T _{макс.} , °C
1	10	12	26	27	121,1
2	25	16	34	28	96,8
3	50	19,5	41	30	79,2

* об'єм композиції V_к=5мл

Таблиця 6.8.

Вплив процесу хімічного відновлення металу на параметри гель-ефекту полімеризації ПВП-ГЕМА композицій*

(ГЕМА:ПВП: H₂O=80:20:25 мас.ч., [ПБ]=0,3 мас.%, T₀=50°C)

№	Окисно-відновна система				$\tau_{п.г.}$, хв	$\tau_{Т.мах.}$, хв	$\tau_{о.г.}$, хв	T _{макс.} , °C
	Окисник	Вміст окисника	Відновник	Вміст відновника				
1	NiSO ₄	-	NaH ₂ PO ₂	-	16	34	28	97
2	NiSO ₄	0,22 моль/л	NaH ₂ PO ₂	0,58 моль/л	21	47	36	83
3	NiSO ₄	1,1 моль/л	NaH ₂ PO ₂	2,9 моль/л	32	60	37	82
4	AgNO ₃	1,1 моль/л	C ₂ H ₅ OH	6,5 моль/л	22	40	27	88
5	CuSO ₄	1,1 моль/л	NaH ₂ PO ₂	2,9 моль/л	44	70	37	79

* об'єм композиції V_к=5мл

Можливо підвищення тривалості $\tau_{п.г.}$, $\tau_{Т.макс.}$, $\tau_{о.г.}$ та зменшення $T_{макс}$ пов'язано із стеричними чинниками через зростання у реакційному середовищі кількості катіонів та аніонів окисника та відновника, які блокують активні центри ПВП, перешкоджаючи утворенню КПЗ між ПВП та ГЕМА. Аналізуючи отримані за допомогою термометричного методу кінетичні параметри кополімеризації ПВП-ГЕМА композицій в присутності окисно-відновних систем різної природи (табл. 6.8., поз. 3-5), можна зауважити, що найбільша швидкість полімеризації спостерігається у випадку відновлення срібла з $AgNO_3$ етиловим спиртом (поз. 4.). Найменша швидкість полімеризації з мінімальною екзотермією характерна для композицій, в яких відбувається відновлення нікелю та міді з окисно-відновних систем $NiSO_4/NaH_2PO_2$ та $CuSO_4/NaH_2PO_2$ (поз. 3, 5).

Крім природи та вмісту окисно-відновної системи у вихідній композиції на швидкість полімеризації великий вплив чинить склад полімер-мономерної суміші – зі збільшенням у композиції вмісту ПВП зростає її полімеризаційна здатність – зменшується час початку гелеутворення (табл. 6.9.).

Таблиця 6.9.

Залежність параметрів гель-ефекту полімеризації від складу композиції*

(К:Р_{ОВС}=4:1 мас.ч.; [ПВ]=0,3 мас.%; $[NiSO_4] = 0,22$ моль/л, $[NaH_2PO_2] = 0,58$ моль/л; $T_0=50^\circ C$)

№	Склад композиції, мас.ч.		$\tau_{п.г.}$ хв	$\tau_{Т.макс.}$ хв	$\tau_{о.г.}$ хв	$T_{макс}$, °C
	ГЕМА	ПВП				
1	90	10	20	61	50	87,3
2	80	20	12	47	45	83,0
3	70	30	12	34	26	70,2

* об'єм композиції $V_k=5$ мл

Збільшення у вихідній композиції кількості ПВП прискорює початок настання екзотермії, однак, викликає зменшення $T_{макс}$. Зменшення $T_{макс}$ в даному випадку можна пояснити зменшенням вмісту у вихідній композиції мономеру, який і викликає інтенсивне тепловиділення. Якщо під час полімеризації

композиції складу ГЕМА:ПВП=90:10 максимальна температура екзотермії спостерігається через 61 хв і досягає значення 87,3 °С, то в композиції, яка містить 30 мас.ч. ПВП, максимальна температура настає через 34 хв і становить 70,2 °С. Оптимальною в цьому відношенні є композиція із вмістом ПВП 20 мас.ч. для якої $T_{\text{макс}} = 83^{\circ}\text{C}$, а $\tau_{T_{\text{макс}}} = 47\text{хв}$. Залежно від початкової температури полімеризації, $T_{\text{макс}}$ системи закономірно збільшується у випадку зростання T_0 . Гель-ефект в даному випадку настає значно швидше і виділення тепла реакційною системою є інтенсивнішим – екзотермічний ефект проявляється на більш ранній стадії (табл. 6.10.). Так, для композиції ГЕМА:ПВП:Н₂О=80:20:25 (мас.ч.) за $T=50^{\circ}\text{C}$ максимальна температура полімеризації рівна 96,8 °С, яка встановлюється через 34хв після початку полімеризації, а за $T_{\text{поч}}=70^{\circ}\text{C}$ максимальна температура полімеризації має місце через 11,5 хв і становить 127,3°С. Значно скорочується і область гель-ефекту. Аналогічна закономірність спостерігається і для композицій, в об'ємі яких одночасно з полімеризацією відбувається відновлення металу, хоча в присутності ОВС швидкість полімеризації завжди є меншою.

Таблиця 6.10.

Вплив початкової температури (T_0) на параметри гель-ефекту полімеризації ПВП-

ГЕМА композицій* (ГЕМА:ПВП: Н₂О=80:20:25 мас.ч.; [NiSO₄] = 0,22 моль/л, [NaH₂PO₂] = 0,58 моль/л; [ПБ]=0,3 мас.%)

№ з/п	$T_0, ^{\circ}\text{C}$	$\tau_{\text{п.г.}}, \text{хв}$	$\tau_{T_{\text{макс.}}}, \text{хв}$	$\tau_{\text{о.г.}}, \text{хв}$	$T_{\text{макс}}, ^{\circ}\text{C}$
1	50	16/21**	34/47	29/36	96,8/83
2	60	13/13	20,5/26	31/36	116,1/108
3	70	6/9	11,5/16	21/22	127,3/115,2

* $V_{\text{к}}=5\text{мл}$; **в знаменнику – кінетичні параметри для полімеризації без ОВС; в чисельнику – параметри для полімеризації з одночасним відновленням;

Підвищення початкової температури полімеризації звичайно сприяє зростанню швидкості процесів полімероутворення та металовідновлення. Однак, через високу швидкість тепловиділення та погану теплопровідність полімеру відбувається теплове розширення та виникнення внутрішніх напружень, що є

причиною появи тріщин в об'ємі зразка (рис. 6.4.).

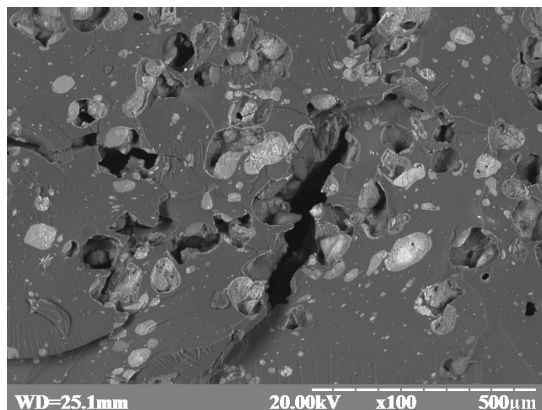


Рис. 6.4. Характер виникнення мікротріщин в структурі нікель-наповненого ПВП-ГЕМА кополімеру ($T_0=353\text{K}$)

Вплив зростання температури на монолітність кополімерів можна спостерігати на прикладі прозорих, ненаповнених кополімерів (рис. 6.5.). Одержані результати дають можливість зробити висновок про те, що полімеризацію необхідно здійснювати в більш «м'яких» умовах, що дасть можливість знизити ймовірність виникнення внутрішніх напружень та зменшити неоднорідність синтезованого матеріалу.

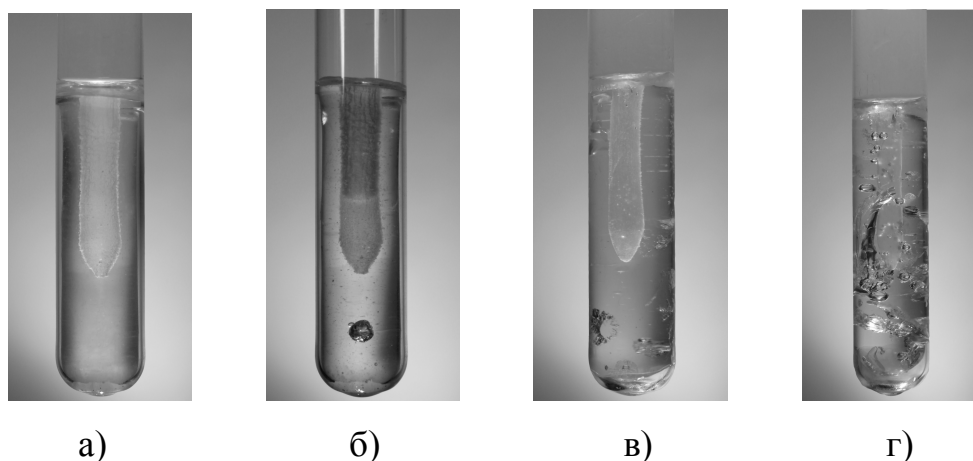


Рис. 6.5. Вплив початкової температури полімеризації (T_0) на якість зразків ПВП-ГЕМА кополімерів (ГЕМА:ПВП: H_2O = 80:20:25, мас.ч.)

а – 50°C ; б – 60°C ; в – 70°C ; г - 80°C

Одним із методів здійснення полімеризації ПВП-ГЕМА композицій за низьких температур є полімеризація в присутності FeSO_4 [452]. Під дією йонів металів змінного ступеня окиснення процес відбувається з високою швидкістю за кімнатної температури, на повітрі і завершується через 5-10хв.

Дослідженнями кінетики кополімеризації ПВП з ГЕМА в присутності йонів металів змінного ступеня окиснення встановлено, що процес відбувається за йон-

радикальним механізмом з чітко вираженим гель-ефектом та мінімальним індукційним періодом [356]. Теплові ефекти реакції не досліджувались, хоча, очевидно, що радикальна складова механізму полімеризації буде супроводжуватись виділенням реакційним середовищем тепла. Тому, цікаво було дослідити кінетику тепловиділення під час полімеризації та встановити величину і початок настання $T_{\text{макс}}$. Результати досліджень, представлені в додатку I та в табл. 6.11., підтверджують екзотермічну природу полімеризації ПВП-ГЕМА композицій під дією йонів феруму (II) (табл. 6.11., поз.1.). Однак максимальна температура екзотермії становить 52°C , хоча і настає через 10 хв. Водночас попередніми дослідженнями встановлена можливість полімеризації ПВП-ГЕМА композицій за кімнатної температури в присутності комбінованої ініціювальної системи FeSO_4 - ПБ (розділ 5). Встановлено (табл. 6.11., поз.2.), що полімеризація ГЕМА в присутності ПВП під дією ПБ за температури 50°C характеризується максимальною температурою екзотермії 118°C , яка настає через 27 хв від її початку. Використанням комбінованої ініціювальної системи FeSO_4 +ПБ для полімеризації ГЕМА-ПВП композицій досягнуто $T_{\text{макс}}=83^{\circ}\text{C}$ за, порівняно, короткий проміжок часу 33 хв та в умовах початкової кімнатної температури (табл. 6.11., поз. 3.).

Таблиця 6.11.

Залежність параметрів гель-ефекту* полімеризації від типу ініціювальної системи (ГЕМА:ПВП: H_2O =80:20:10 мас.ч., $T_0=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{FeSO}_4]=0,01$ мас.%, $[\text{ПБ}]=0,3$ мас.%;)

№	Ініціювальна система	ОВС	$\tau_{\text{п.г.}}$, хв	$\tau_{\text{T.макс.}}$, хв	$\tau_{\text{о.г.}}$, хв	$T_{\text{макс}}$, $^{\circ}\text{C}$
1	FeSO_4	-	0,3	10	22,7	52
2**	ПБ	-	12	26	27	121
3	FeSO_4 +ПБ	-	2	33	44	83
4	FeSO_4 +ПБ	$\text{NiSO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_2$	5	47	51	76
5	FeSO_4 +ПБ	$\text{CuSO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_2$	10	54	54	73
6	FeSO_4 +ПБ	$\text{AgNO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18	37	29	81

* об'єм композиції $V_{\text{к}}=5\text{мл}$; ** $T_0=50^{\circ}\text{C}$

Отриманий ефект використано для полімеризації ПВП-ГЕМА композиції у присутності ОВС (табл. 6.11., поз.4.). Максимальна температура екзотермії в цьому випадку становить 76°C. Аналогічним чином, використовуючи комбіновану ініціювальну систему FeSO₄+ПБ, здійснено кополімеризацію ПВП з ГЕМА з одночасним відновленням міді (табл. 6.11., поз.5.) та срібла (табл. 6.11., поз.6.) за кімнатної температури з досягненням максимальної температури екзотермії 73°C та 81°C, відповідно.

Таким чином термометричні дослідження полімеризації ПВП-ГЕМА композицій з одночасним хімічним відновленням металів дали можливість визначити часові та температурні параметри полімеризації, а також основні чинники від яких ці параметри залежать, що дасть можливість обґрунтувати технологічні умови одержання металонаповнених кополімерів та їх гідрогелів.

На основі аналізу отриманих термометричних даних полімеризації ПВП-ГЕМА композицій у присутності ОВС та результатів дослідження кінетики відновлення металів, отриманих у розділі 5, встановлені технологічні режими одержання металонаповнених композитів методом полімеризації з одночасним відновленням металу-наповнювача (табл.6.12 .).

Таблиця 6.12.

Технологічні режими одержання металонаповнених композитів методом полімеризації з одночасним відновленням

Склад формувальної композиції та умови процесу	Метал-наповнювач			
	Нікель		Мідь	Срібло
	Режим I	Режим II		
1	2	3	4	5
ПКМ:				
[ГЕМА], мас.ч.	80	80	80	80
[ПВП], мас.ч.	20	20	20	20
[H ₂ O], мас.ч.	10÷50	10÷50	10÷50	10÷100
[ПБ], мас. %	0,3	0,3	0,3	0,3
[FeSO ₄], мас. %	-	0,01	0,01	0,01
ОВС:				
[Окисник], моль/л	(NiSO ₄) 0,11÷2,2	(NiSO ₄) 0,11÷2,2	(CuSO ₄) 0,55÷1,1	(AgNO ₃) 0,11÷1,1
[Відновник], моль/л	(NaH ₂ PO ₂) 0,29÷4,8	(NaH ₂ PO ₂) 0,29÷4,8	(NaH ₂ PO ₂) 1,2÷2,9	(C ₂ H ₅ OH) 6,5

Продовження табл. 6.12

1	2	3	4	5
[AgNO ₃], г/л	1,0	0,25	-	-
*рН	4÷4,5	7,5÷8	6,2÷6,5	6,2÷6,5
T ₀ , °C	70	25	25	25
T _{макс.} , °C	115÷120	75÷83	70÷79	70÷88
τ _ф , ХВ	50÷90	30÷60	40÷70	30÷60

*початкове значення рН композиції; T₀ – початкова температура полімеризації;

T_{макс.} – максимальна температура екзотермії; τ_ф – час формування

В усіх рекомендованих режимах забезпечується, завдяки термоефекту полімеризації, необхідна швидкість відновлення металів, навіть за початкової температури 25°C.

6.3. Вплив процесу хімічного відновлення металів на формування структури композиційних кополімерів ПВП-ГЕМА

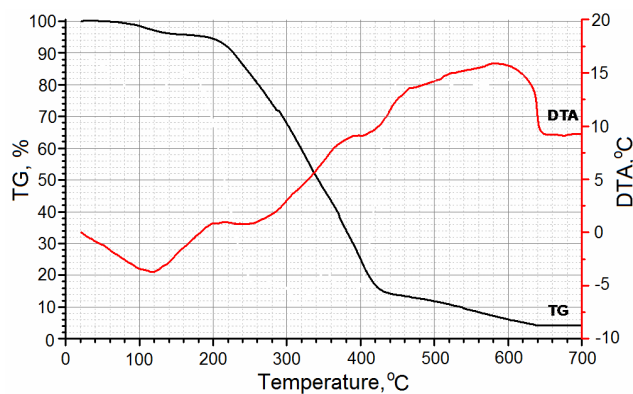
Як показали результати дослідження полімеризації композицій ПВП з ГЕМА, яка відбувається з одночасним хімічним відновленням металів, перебіг двох хімічних процесів різної природи обумовлює взаємний вплив на швидкість даних реакцій. Крім впливу на швидкість полімеризації, відновлення металу, безперечно, вплине і на формування структури полімерної матриці і, відповідно, на властивості металонаповненого гідрогелю.

6.3.1. Експериментальні підтвердження утворення прищепленого кополімеру

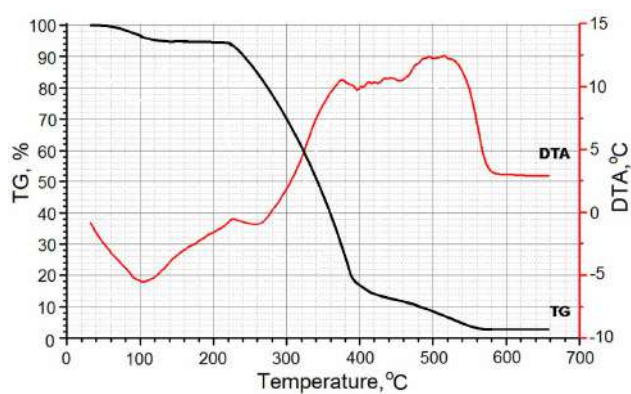
З метою підтвердження перебігу реакції з передачею кінетичного ланцюга на макромолекулу ПВП і утворення прищепленого кополімеру під час полімеризації ГЕМА в присутності ПВП з одночасним хімічним відновленням металів були отримані і проаналізовані ІЧ спектри ПВП, металонаповненого кополімеру ПВП з ГЕМА та металонаповненого кополімеру ПВП з ГЕМА, екстрагованого водою до повного видалення непрореагованого ПВП. ІЧ спектр ПВП характеризується смугами поглинання в області 650 см⁻¹, 1320 см⁻¹, 1415 см⁻¹, 1480 см⁻¹[450]. По місцю приєднання піролідонного кільця до вуглецевого ланцюга відбувається

відтягування електронної густини на електрофільний атом азоту, яке посилюється ефектом спряження з карбонільною групою, що викликає послаблення зв'язку C-N, можливість відщеплення водню та здійснення реакції прищеплення (розділ 3). Це підтверджується ІЧ-спектроскопічними дослідженнями за зміною смуги поглинання в області 1320 см^{-1} , яка є характерною для деформаційних коливань $\equiv\text{C}-\text{H}$ групи [451]. Аналіз ІЧ спектрів показує, що характеристичні смуги ПВП в областях 650 см^{-1} , 1415 см^{-1} , 1480 см^{-1} присутні в спектрі кополімеру, екстрагованого водою. Цей чинник вказує на наявність у кополімері ланцюгів ПВП. Водночас, інтенсивність смуги в області 1320 см^{-1} суттєво зменшується у випадку переходу від ПВП до екстрагованого кополімеру, що підтверджує взаємодію ПВП з ГЕМА по третинному вуглецю останнього, тобто перебіг реакції прищеплення. На зменшення інтенсивності смуги впливає також вимивання з кополімеру частини неприщепленого ПВП. Смуга в області 1320 см^{-1} спектру під час полімеризації не зникає завдяки присутності у кополімері непрореагованих груп $\equiv\text{C}-\text{H}$, які містяться у зв'язаних в полімерну сітку ланцюгах ПВП.

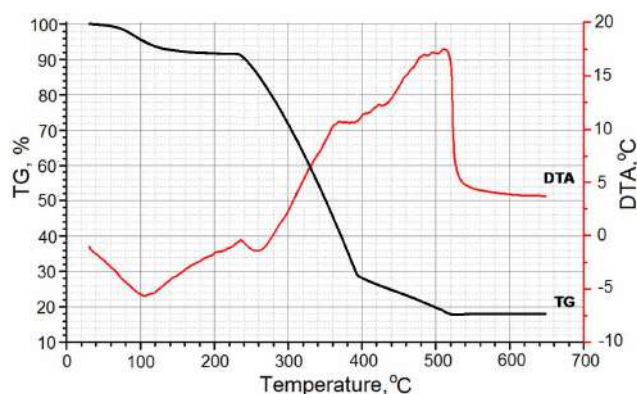
Прищеплення ГЕМА до ПВП з утворенням сітчастого кополімеру та вплив вмісту відновленого металу на термічну стійкість композиційних полімерів підтверджено порівнянням результатів термогравіметричного (ТГ) та диференціально термічного (ДТА) аналізів суміші гомополімерів поліГЕМА та ПВП у співвідношенні 80:20 з попередньо отриманим хімічним відновленням порошку металу у кількості 1,5 мас.% (зразок 1), кополімерів із співвідношенням вихідної композиції ГЕМА: ПВП : ОВС = 80 : 20 : 100, одержаних полімеризацією з одночасним відновленням – зразок 2 (ОВС: $[\text{NiSO}_4] = 0,55\text{ моль/л}$, $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2\text{ моль/л}$) та зразок 3 (ОВС: $[\text{NiSO}_4] = 2,32\text{ моль/л}$, $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 5,1\text{ моль/л}$) (Рис. 6.6.). Як видно з отриманих кривих ТГ аналізу на першому етапі відбувається незначна втрата маси зразків, пов'язана з випаровуванням фізично зв'язаної вологи (до 200°C). Інтенсивна втрата маси суміші гомополімерів (зразок 1) починається приблизно за температури 200°C , тоді як зразки кополімерів 2 та 3 починають втрачати масу за 220°C та 235°C відповідно.



а



б

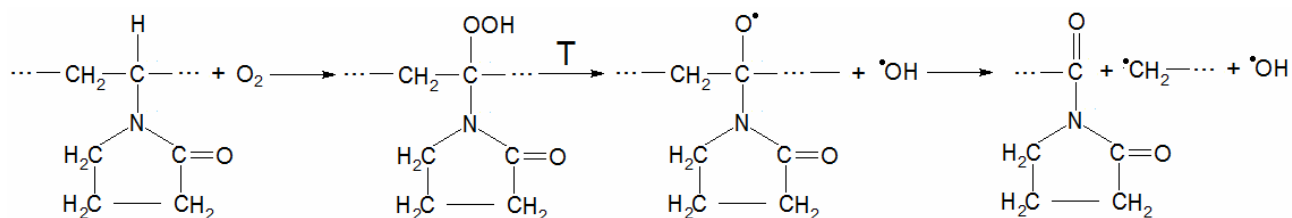


в

Рис. 6.6. Термогравіметричний (TG) і диференційно-термічний (DTA) аналіз (ко)полімерів:

- а - суміш полі-ГЕМА, ПВП, Ni (полі-ГЕМА : ПВП = 8:2 мас.ч., [Ni] = 1,5 мас.%)
- б - ПВП-пр-п-ГЕМА (ГЕМА:ПВП:ОВС= 8:2:1 мас.ч. (ОВС: [NiSO₄]=0,55 моль/л, [NaH₂PO₂] = 1,2 моль/л)
- в - ПВП-пр-п-ГЕМА (ГЕМА:ПВП:ОВС= 8:2:12 мас.ч. (ОВС: [NiSO₄] = 2,32 моль/л, [NaH₂PO₂] = 5,1 моль/л)

Втрата основної маси зразків відбувається в температурному інтервалі 200-440°C. В даному температурному інтервалі зразок 1 (рис. 6.6., а) втрачає 81 мас.% маси, зразки 2 та 3 – 81 мас.% та 67 мас.%, відповідно (рис. 6.6, б, в). Найменша втрата маси під час деструкції зразка 3 та найвища температура початку деструктивних процесів свідчить про вплив більшого вмісту відновленого металу на формування густої фізичної сітки з металом в вузлах. Водночас на кривій ДТА зразка 1 в інтервалі температур 180-220°C спостерігається пік екзоэффекту з наступним незначним поглинанням тепла. Екзотермічний ефект, який проявляється в температурному інтервалі 180-220°C, відповідає процесу термоокиснення слабозв'язаних з полімерним ланцюгом груп з наступною деструкцією та виділенням летких. Термоокиснення полімеру в межах 180-220°C відбувається за місцем третинних гідрогенів ПВП – очевидно, утворюється пероксидна група, яка розкладається з утворенням радикалів та виділенням тепла [452]:



Разом з тим, на кривих ДТА кополімерів екзотермічний пік в інтервалі 180-220°C зміщений на 40°C в область 220-260°C. Екзоэффект окиснення на кривій ДТА, а також початок інтенсивної втрати маси за вищих температур свідчать про вищу термостійкість металонаповнених кополімерів у порівнянні із сумішшю гомополімерів. Отримані результати можна пояснити меншим вмістом атомів третинного гідрогену у фрагментах ланцюга ПВП у складі кополімеру, порівняно із вмістом атомів третинного гідрогену в макромолекулах ПВП, а також участю утвореного металу в утворенні стійкої фізичної сітки.

Ендоефект в інтервалі температур 220-280°C зразків 2 та 3, порівняно з зразком 1, є більш глибоким і зміщеним в область вищих температур. Це свідчить про утворення більш зшитої структури кополімеру за участі окиснених $\equiv\text{C}-\text{N}$ груп. Для суміші поліГЕМА і ПВП характерне найменше значення ендоефекту, який зміщений в область нижчих температур (рис. 6.6, б) і максимальний екзоэффект згорання.

Стійкість до нагрівання кополімерів ПВП-ГЕМА, отриманих з одночасним відновленням металів (зразки 2 та 3) та суміші поліГЕМА з ПВП (зразок 1) – не однакова внаслідок відмінності утвореної їх структури. Як бачимо, деструкція зразків з відновленим металом відбувається з дещо більшою швидкістю та вищим значенням втрати маси порівняно з зразком 1. Одержані дані є доказом того, що гомополімер поліГЕМА, одержаний за участі Fe^{2+} характеризується просторовою сіткою з вищим ступенем зшивання, що підтверджено дослідженнями молекулярної маси міжвузлового фрагмента ланцюга полімерів. Водночас, порівнюючи швидкість втрати маси зразків з різним вмістом відновленого металу, бачимо, що кополімер з більшим вмістом нікелю (зразок 3) характеризується вищою термічною стійкістю. Тому, можна стверджувати, що частинки відновленого металу впливають на структурування кополімеру, очевидно,

внаслідок локалізації молекул мономера у полі поляризованого комплексу Ме-ПВП, а також участь металу в утворенні фізичної стійкої сітки.

На кривих ДТА кополімерів присутні екзотермічні піки в інтервалі температур 360-400°C. Оскільки, в даному інтервалі температур не спостерігається зростання маси зразків, ці екзоефекти можливо віднести до горіння органічної фази, а також процесу кристалізації нікелю [439]. Зміна нахилу кривої ДТА зразка 3 після згаданого екзоефекту викликана фазовим переходом другого роду і пов'язана з втратою феромагнітних властивостей нікелю (точка Кюрі). Для нікелю точка Кюрі становить $T_K=358^\circ\text{C}$ [439].

Підвищення температури вище 400 °C супроводжується появою на кривій ДТА екзоефекту в інтервалі температур 460-520°C, який свідчить про окиснення нікелю поряд з горінням органічної маси. За шириною температурного інтервалу та глибиною екзотермічного ефекту можна зробити висновок, що окиснення металу залежить від типу зразка і вмісту частинок металу у зразку. Так, нікель, одержаний в структурі полімеру під час його полімеризації (зразки 2, 3) окиснюється швидше і за меншої температури ніж порошковий нікель, який додавали до суміші поліГЕМА та ПВП (зразок 1). Можливою причиною швидкого окиснення частинок, відновлених під час полімеризації є їх значно менші розміри та менший вміст оксиду на поверхні частинок, порівняно із зразком 1. Цей чинник є додатковим підтвердженням стабілізуючої дії полімерної матриці на величину та структуру відновлених частинок металу.

Таким чином, ІЧ-спектроскопічні дослідження, дані термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів підтверджують кополімеризацію ГЕМА і ПВП з утворенням прищепленого просторово зшитого кополімеру в умовах одночасного хімічного відновлення металу.

6.3.2. Дослідження структурних параметрів сітки синтезованих кополімерів

Здатність набрякати і не розчинятись у воді та інших розчинниках, а також результати термогравіметричних досліджень свідчать про формування сітчастої просторово зшитої структури у композиційних металонаповнених ПВП-ГЕМА

кополімерів, одержаних полімеризацією з одночасним відновленням. Властивості таких композитів, як і інших полімерних матеріалів, залежать від їх структури. Для просторово зшитих полімерів одним з основних структурних параметрів є густина зшивання. Знання закономірностей формування структури металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів дасть можливість отримувати сітчасті полімери із наперед заданою густиною зшивки і, відповідно, регульованими властивостями. Ступінь зшивання сітки ν (моль/кг) оцінювали за молекулярною масою фрагмента ланцюга між вузлами зшивки (M_C , кг/моль), яку визначали згідно методики 2.2.11. З метою встановлення умов формування структури, яка б забезпечила оптимальний комплекс механічних властивостей, досліджували вплив складу композиції, природи, вмісту та концентрації ОВС (вмісту солей окисника та відновника) на структурні параметри полімерної сітки. Досліджували структуру полімерів, отриманих в присутності води, яка є необхідною для розчинення компонентів ОВС та здійснення реакції хімічного відновлення металів. Результати досліджень впливу складу ПМК на M_C композиційних кополімерів ПВП-ГЕМА залежно від природи відновленого металу-наповнювача наведені на рис. 6.7.

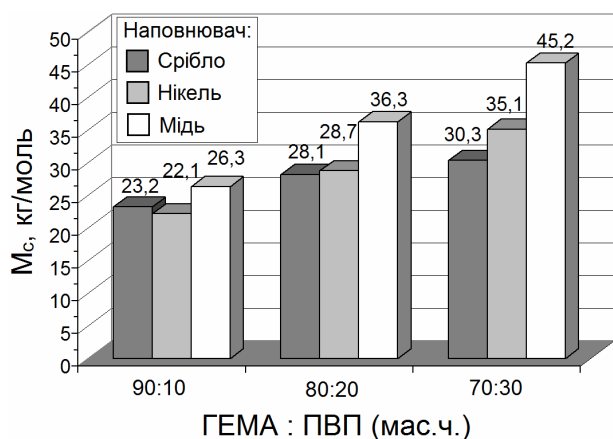


Рис. 6.7. Залежність M_C наповнених кополімерів від складу вихідної композиції ($T_0=70^\circ\text{C}$;
 $[\text{FeSO}_4]=0,01\text{мас.}\%$, $[\text{ПВ}]=0,3\text{мас.}\%$):
 Ag – К:ОВС=1:1, $[\text{AgNO}_3]=0,11\text{ моль/л}$,
 Ni – К:ОВС=2:1, $[\text{NiSO}_4]=0,55\text{ моль/л}$,
 Cu – К:ОВС=4:1, $[\text{CuSO}_4]=0,55\text{ моль/л}$

Як видно з отриманих даних зі збільшенням вмісту ПВП у вихідній композиції M_C збільшується, що сприяє зменшенню ступеня зшивання полімерної сітки. Зменшення густоти структурної сітки кополімеру пов'язане з впливом ПВП, макромолекули якого в сітці відіграють роль своєрідних розпушувачів [453]. Крім того, частина ПВП, яка не приймає участі в реакції прищеплення під час гідратації вимивається, утворюючи мікропустоти в сітці полімеру.

Аналізуючи отримані результати, слід відзначити значно менший ступінь зшивання кополімерів, одержаних полімеризацією з одночасним відновленням, порівняно з параметрами сітки композитів, одержаних полімеризаційним наповненням (дрозділ 3.) та ненаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів, одержаних в присутності ініціуювальної системи $\text{FeSO}_4 + \text{ПБ}$ (табл.5.3.). Дане явище пояснюється утворенням додаткових пустот в композиті після вимивання непрореагованих компонентів ОВС та продуктів реакції. З досліджуваних металів найбільша густина зшивання полімерної сітки спостерігається для срібла, навіть з найбільшим вмістом розчинника – композити, наповнені нікелем містять у два рази менше розчинника, наповнені міддю – в чотири (рис. 6.7.). Додаткове збільшення M_c у випадку відновлення нікелю та міді, на відміну від срібла, пояснюється утворенням додаткових мікропор воднем, який виділяється під час реакції відновлення металу. Під час відновлення срібла етиловим спиртом газоподібні продукти не утворюються. Доказом впливу на формування сітчастої структури полімеру процесу одночасного відновлення металу є дослідження структурних параметрів сітки з різним вмістом окисника та відновника в окисно-відновній суміші (рис. 6.8., а). Підвищення вмісту компонентів ОВС, а також об'єму виділеного водню під час реакції відновлення нікелю та міді обумовлює зростання M_c (рис. 6.8., а, криві 2, 3). У випадку відновлення срібла M_c змінюється незначно (рис. 6.8, крива 1).

Поряд зі зміною концентрації компонентів ОВС (окисник, відновник), вміст МН в гідрогелевому композиті можливо регулювати вмістом ОВС у формувальній композиції. Збільшуючи вміст розчинника, можливо збільшувати вміст окисника та відновника, тим самим, збільшуючи вміст відновленого металу. Для дослідження впливу кількості розчинника на величину міжвузлового фрагмента сітки вивчали композиції з різним вмістом води. Як бачимо з отриманих результатів (рис. 6.8.,б), кількість розчинника поряд з композиційним складом є важливим чинником, що визначає структуру отриманих композиційних гідрогелів. Тобто, змінюючи кількість розчинника, додатково можна регулювати густоту зшивання, а отже, і властивості полімеру.

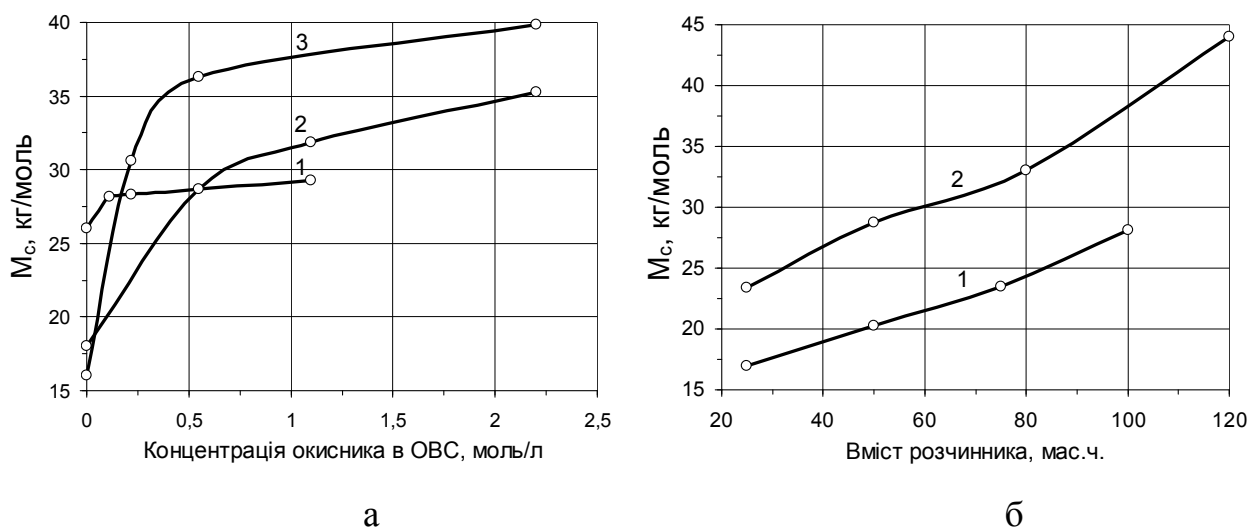


Рис. 6.8. Залежність M_c наповнених гідрогелів від концентрації окисника в ОВС (а) та вмісту розчинника у композиції (б)

($T_0=70^\circ\text{C}$; ГЕМА:ПВП=80:20, мас.ч.; $[\text{FeSO}_4]=0,01\text{мас.}\%$; $[\text{ПБ}]=0,3\text{мас.}\%$):

а: 1 – AgNO_3 (К:Р_{ОВС}=1:1), 2 – NiSO_4 (К: Р_{ОВС} =2:1), 3 – CuSO_4 (К: Р_{ОВС} =4:1);

б: 1 – $[\text{AgNO}_3] = 0,11$ моль/л; 2 – $[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л

На прикладі відновлення частинок міді досліджено вплив температури на структурні параметри композиційних кополімерів, одержаних полімеризацією з одночасним відновленням (рис. 6.9.).

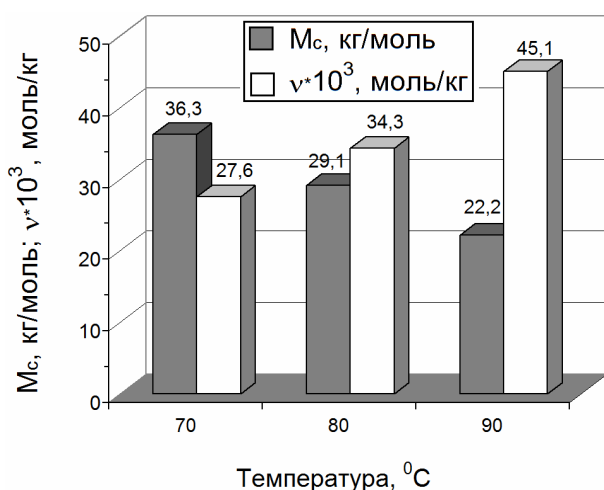


Рис. 6.9. Вплив температури полімеризації з одночасним відновленням міді на структурні параметри сітки ПВП-ГЕМА кополімерів (ГЕМА:ПВП: Р_{ОВС} = 80:20:25 мас.ч.; $T_0=70^\circ\text{C}$; $[\text{FeSO}_4]=0,01\text{мас.}\%$; $[\text{ПБ}]=0,3\text{мас.}\%$ $[\text{CuSO}_4]=0,55$ моль/л)

На відміну від ненаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів, одержаних в присутності FeSO_4 , для яких M_c зростає внаслідок підвищення температури [357], здійснення процесу відновлення металу одночасно з полімеризацією викликає зменшення M_c і зростання ступеня зшивання полімерної сітки.

6.3.3. Вплив суміщення процесів хімічного відновлення металу та синтезу полімерної матриці на морфологію та структуру наповнених гідрогелів

Макроструктуру металонаповнених матеріалів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА вивчали за допомогою СЕМ в режимі низького вакууму. Аналізуючи мікрофотографії зразків, наповнених Ni, можна зауважити, що характер розподілу МН та його структура в значній мірі залежить від умов здійснення полімеризації та відновлення металу (рис. 6.10. – 6.12.). Так, на рис. 6.10. наведені фотографії зразка Ni-наповненого кополімеру, одержаного у кислому середовищі за І режимом (табл. 6.12.). Як видно з рисунків, на темному фоні пористої полімерної матриці присутні світлі частинки відновленого металу. Розподіл частинок за розміром є досить вузьким. За формою усі частинки є сферичними з середнім діаметром 0,5 мкм [454].

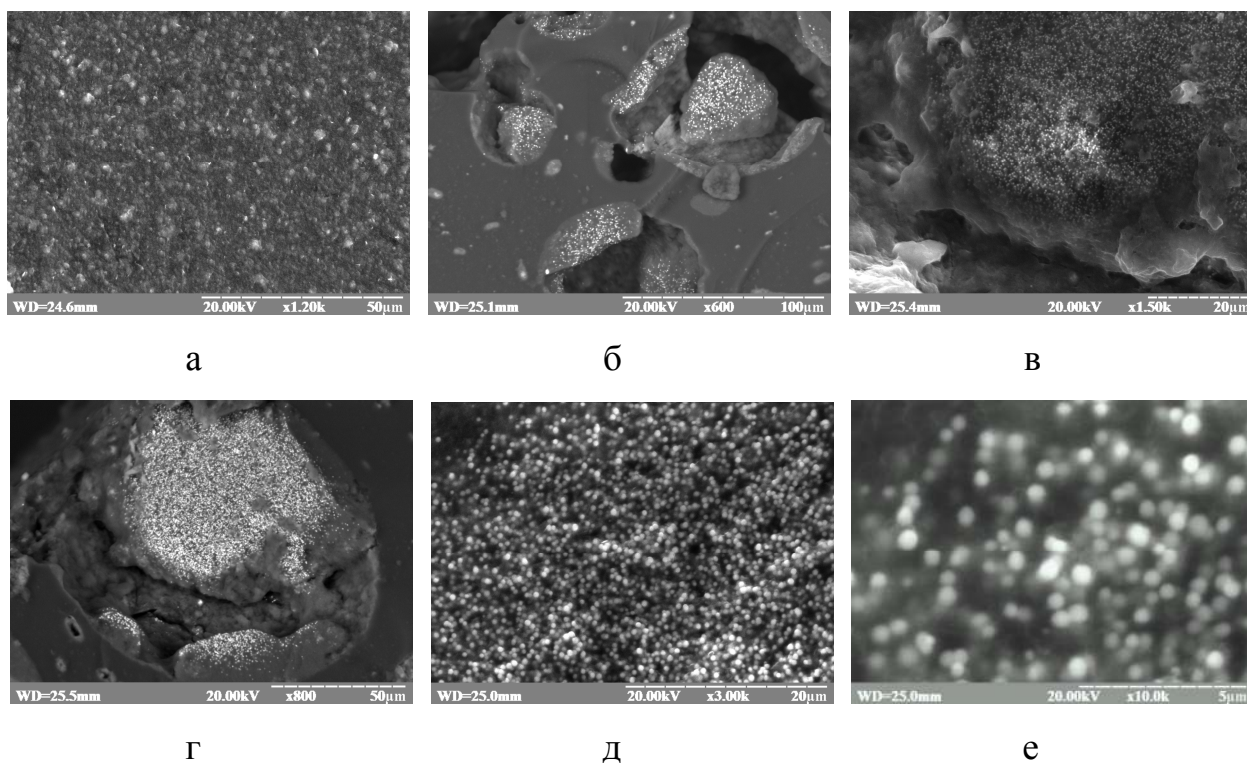


Рис. 6.10. Мікрофотографії наповненого композиту (ГЕМА:ПВП: $P_{\text{OBC}}=80:20:25$ мас.ч.; $[\text{NiSO}_4]=1,1$ моль/л, $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]=2,9$ моль/л; $\text{pH}=4,5$; $T_0=70^\circ\text{C}$)

На рис. 6.10., (а) представлено поверхню зразка, на рис. 6.10., (б-г) – його пористу структуру. З рис. 6.10., (д, е) можна зробити висновок про розмір частинок відновленого нікелю та характер його розподілу на поверхні пори. Слід

відзначити характерну рівномірність металічного покриття, гомогенність розподілу МН на поверхні пор та монодисперсність одержаних частинок. Зростання швидкості полімеризації та інтенсивності відновлення металу за I режимом викликає утворення пористої структури полімерної матриці з розміром пор в межах 10-70 мкм. За допомогою ЕДА встановлено якісний склад поверхні одержаного МН (рис. 6.11. а). Отримані дані показують, що на спектрі ЕДА крім Ni присутні лінії характерні для фосфору та кисню. За інтенсивністю лінії кисню можна стверджувати про мінімальний вміст оксиду на поверхні відновленого Ni. Додатковим доказом синтезу наповнювача з мінімальною оксидною плівкою є колір композиту (рис. 6.11., б), який за інтенсивністю наближається до кольору металічного нікелю. Водночас композит, одержаний у лужному середовищі за II режимом (табл .6.12.) є чорного кольору (рис. 6.11., б), що вказує на присутність оксиду, доказом чого можуть бути результати ЕДА (рис. 6.11., а).

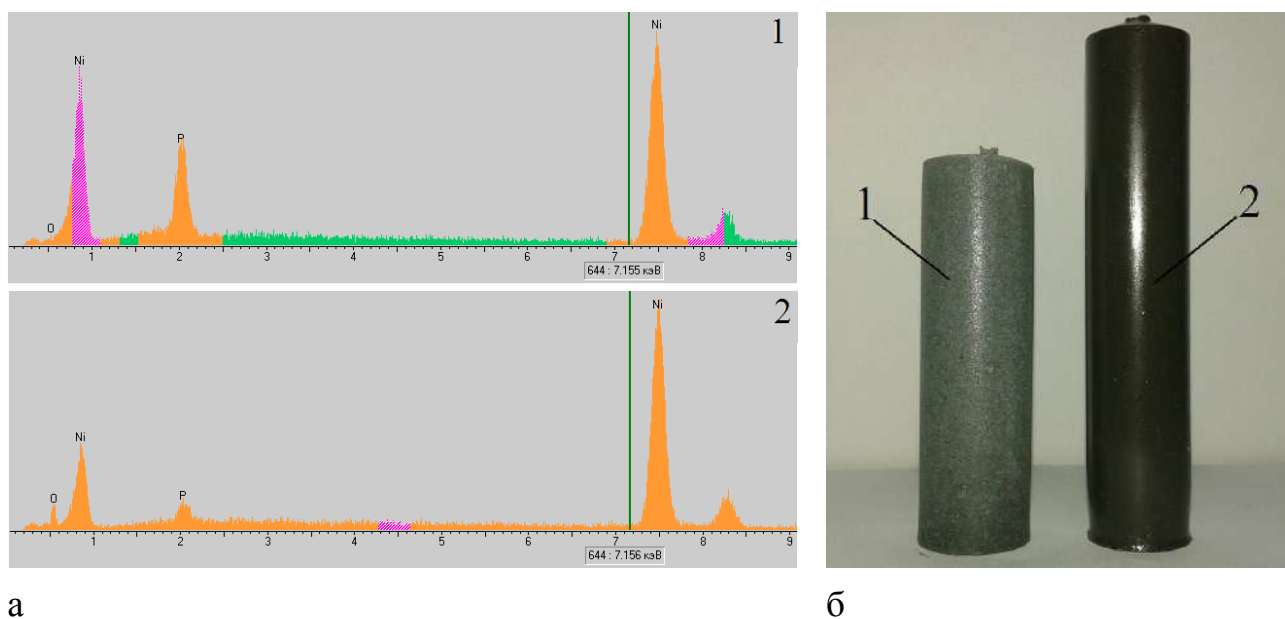


Рис. 6.11. ЕДА поверхні МН (а) та зразки Ni-наповнених композитів (б) залежно від умов одержання (ГЕМА:ПВП:Р_{ОВС}=80:20:25 мас.ч.; [NiSO₄]=1,1 моль/л, [NaH₂PO₂]=2,9 моль/л.): 1 – рН=4,5; T₀=70°C; 2 – рН=8; T₀=25°C

Рис. 6.12. та рис. 6.13. характеризують структуру наповнених зразків, отриманих у лужному середовищі за II режимом з різною концентрацією окисника та відновника в ОВС і, відповідно, різним вмістом відновленого металу.

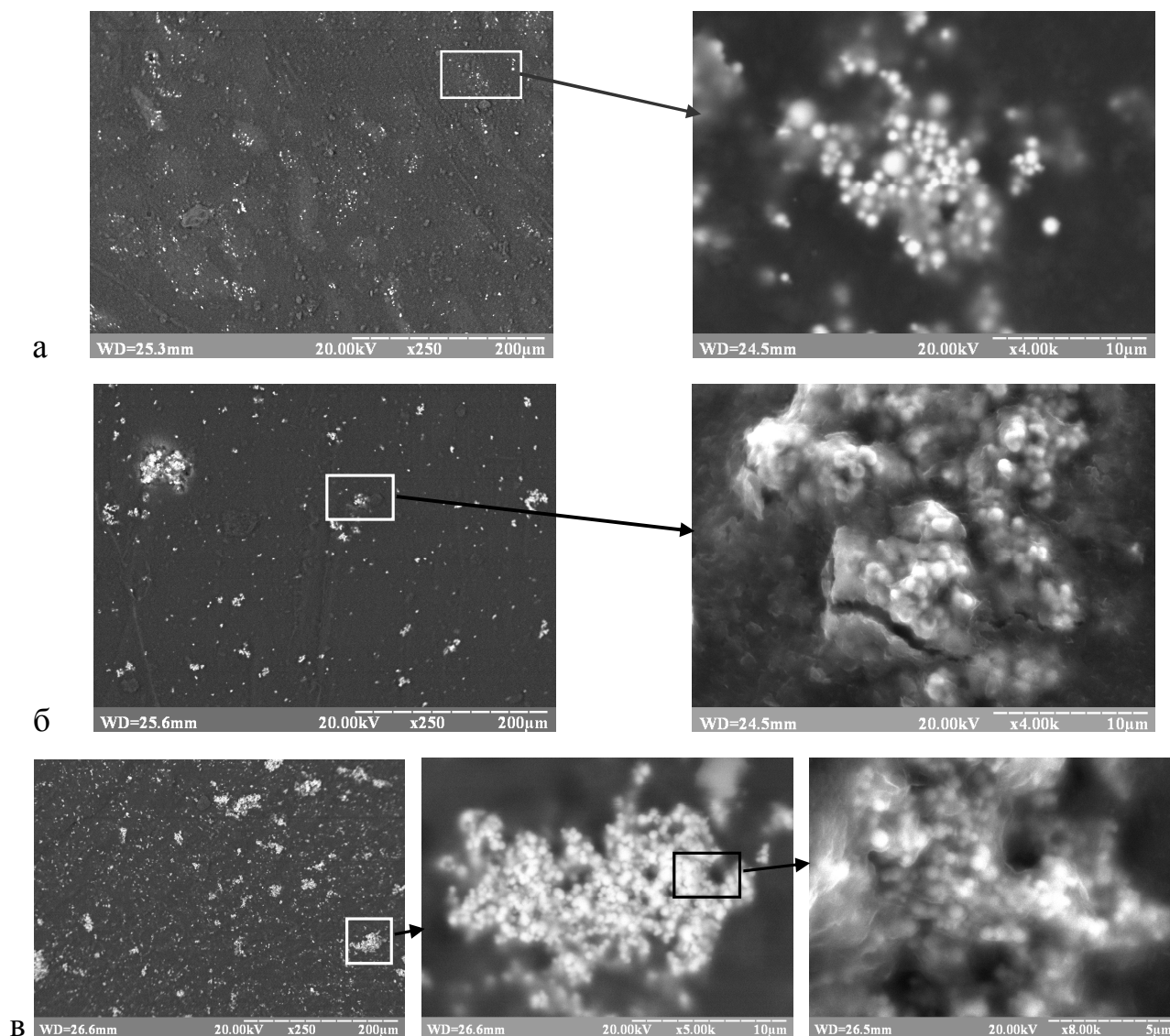


Рис. 6.12. Мікрофотографії поверхні зразка, наповненого нікелем залежно від вмісту окисника та відновника в ОВС (ГЕМА:ПВП: $P_{\text{ОВС}}=80:20:50$ мас.ч.; $\text{pH}=8$; $T_0=25^\circ\text{C}$):
 а – $[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л, $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л;
 б – $[\text{NiSO}_4] = 1,1$ моль/л, $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 2,4$ моль/л;
 в – $[\text{NiSO}_4] = 2,2$ моль/л, $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 4,8$ моль/л.

Такі умови відновлення вибрані на основі аналізу результатів дослідження структури нікелевих порошків (розділ 5). Закономірно, з підвищенням концентрації окисника зростає кількість відновленого металу, підтвердженням чого є мікрофотографії поверхні зразків. Мікрофотографії зламів зразків показують, що розмір частинок МН становить від 0,5 до 1 мкм. Отримані спектри ЕДА (рис. 6.13.) вказують на те, що характер зміни вмісту фосфору на поверхні

Ni, одержаного з одночасною полімеризацією, аналогічний результатам, отриманим під час одержання порошків Ni хімічним відновленням – з підвищення концентрації окисника та відновника у ОВС вміст фосфору зростає. Водночас, можна відзначити значно менший, більш ніж у два рази, вміст фосфору під час відновлення нікелю з одночасною полімеризацією за аналогічних умов.

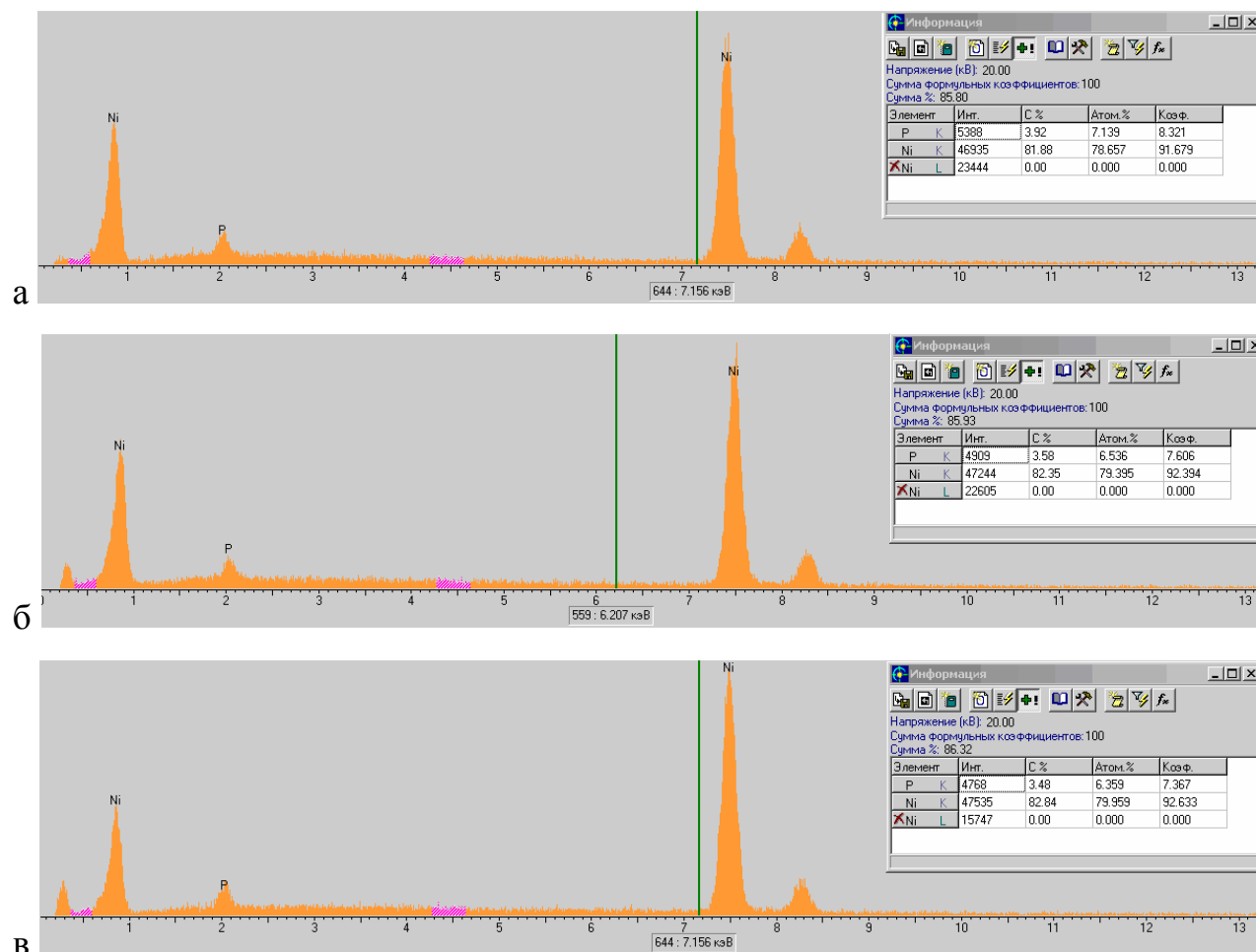


Рис. 6.13. Спектри ЕДА поверхонь наповнювачів у металонаповнених ПВП-ГЕМА композитах, зображених на рис. 6.12.

Підвищення початкової температури відновлення у лужному середовищі до 50°C викликає збільшення розмірів частинок відновленого Ni, його полідисперсності та утворення між ними агломератів мікронного розміру (рис. 6.14.). Аналіз отриманих даних, в поєднанні з результатами дослідження структури відновленого МН, показує, що для одержання частинок з найменшими розмірами, полідисперсністю та рівномірним розподілом в полімерній матриці процес відновлення необхідно здійснювати у кислому середовищі за початкової

температури $T_0=70^\circ\text{C}$, у лужному – за 25°C .

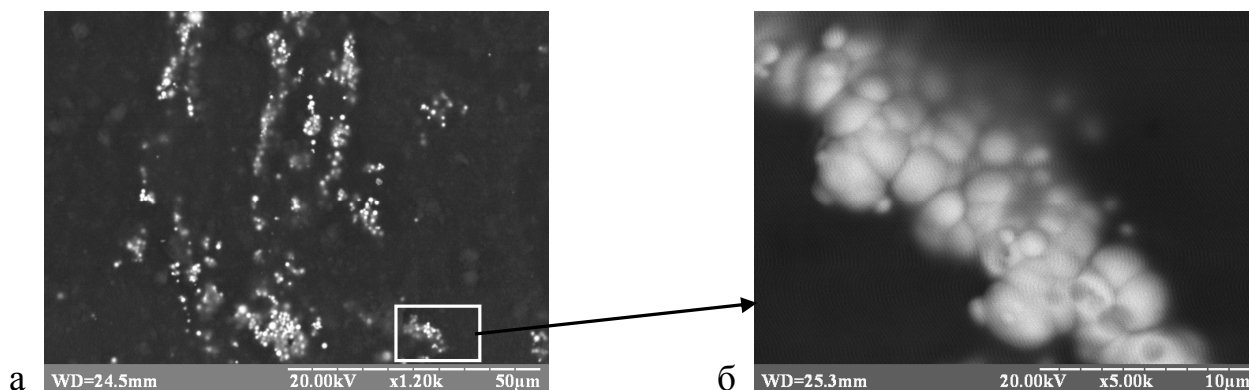


Рис. 6.14. Мікрофотографії поверхні зразка, наповненого нікелем (ГЕМА:ПВП: $P_{\text{OBC}}=80:20:25$ мас.ч.; $[\text{NiSO}_4] = 1,1$ моль/л, $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 2,4$ моль/л; $\text{pH}=8$; $T_0=50^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}}=85^\circ\text{C}$)

На основі результатів СЕМ встановлено, що макроструктура композиційних кополімерів, наповнених міддю, головним чином залежить від температурного режиму. З підвищенням температури зростає швидкість процесів полімеризації та відновлення Cu^{2+} , наслідком чого є зменшення часу затвердження композиції, посилення інтенсивності виділення водню та утворення макропор (рис. 6.15.).

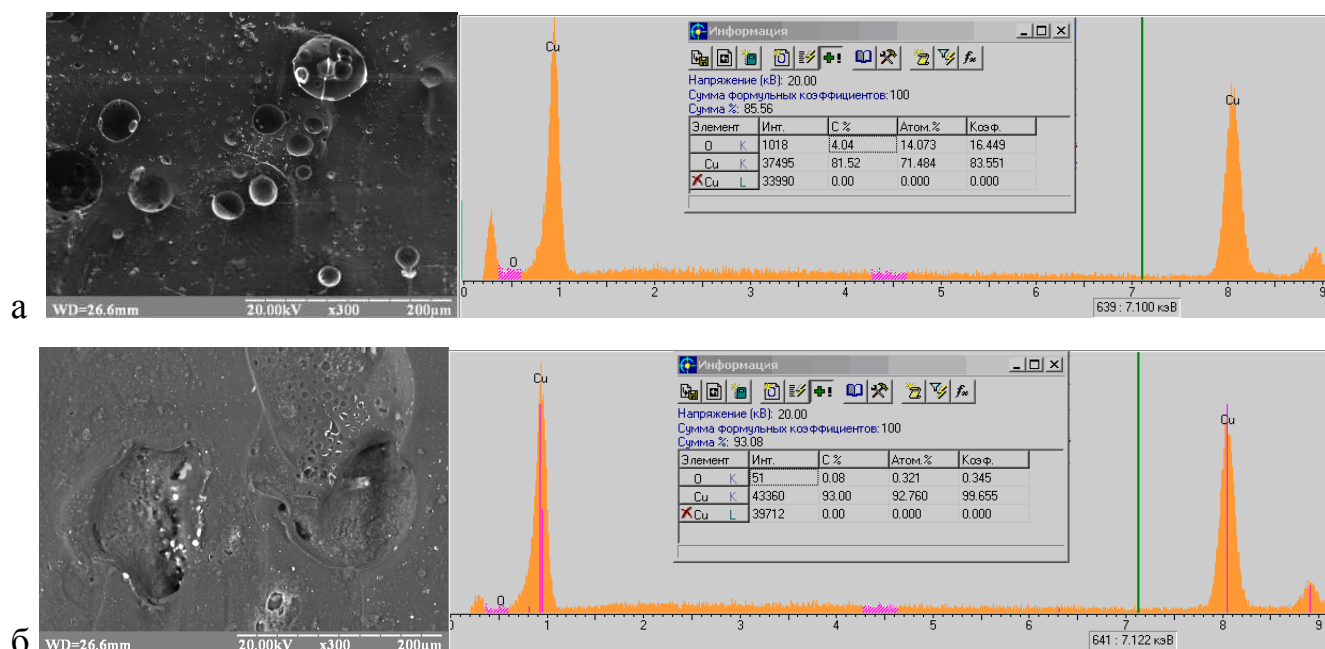
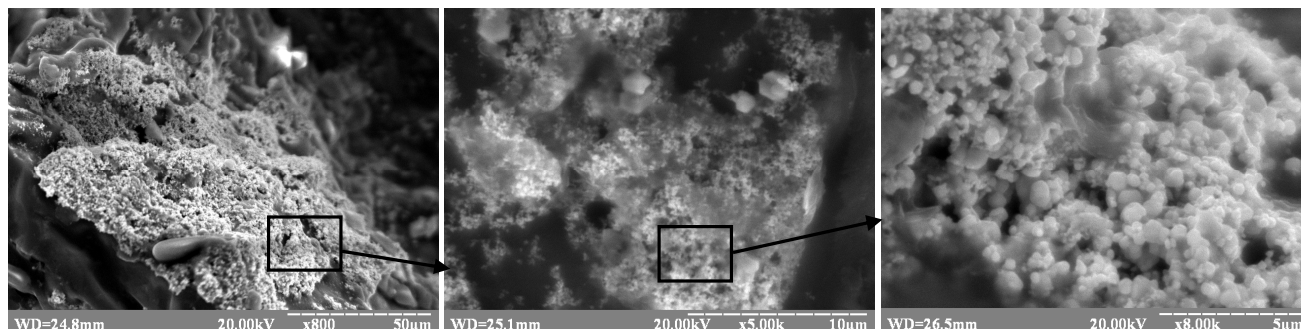


Рис. 6.15. Мікрофотографії поверхні зразків, наповнених міддю та спектри ЕДА поверхонь наповнювача за $T_0=70^\circ\text{C}$ (а) та $T_0=25^\circ\text{C}$ (б) (ГЕМА:ПВП: $P_{\text{OBC}}=80:20:25$ мас.ч.; $[\text{CuSO}_4] = 0,55$ моль/л)

Процес відновлення міді під час полімеризації ПВП-ГЕМА композицій характеризується одержанням частинок металу від 0,1 до 0,5 мкм (рис. 6.16., а-в). Водночас, на поверхні пор спостерігається присутність поодиноких кристалів розміром до 1,5 мкм (рис. 6.16., б).



а

б

в

Рис. 6.16. Мікрофотографії поверхні зразків, наповнених міддю (ГЕМА:ПВП: $P_{\text{OBC}}=80:20:25$ мас.ч.; $[\text{CuSO}_4] = 0,55$ моль/л, $T_0=25^\circ\text{C}$)

Під час відновлення срібла одержуються зразки які відрізняються найбільшою якістю поверхні та гомогенною структурою полімерної матриці. В даному випадку не спостерігається виникнення макропор, частинки срібла є однакового розміру в межах 0,1 мкм (рис. 6.17.).

Результати, отримані за допомогою СЕМ та енергодисперсійний аналіз не дають можливості стверджувати про одержання нуль-валентних металів внаслідок хімічного відновлення з їх солей під час полімеризації. Для додаткового підтвердження утворення металічного наповнювача здійснено рентгеноструктурний аналіз одержаних композитів, наповнених металами різної природи – Ni, Cu, Ag. Однак, аналізуючи отримані рентгенограми, можна зауважити, що на кривих відсутні піки, які відповідають нуль-валентним металам (рис. 6.18., криві 1). Хоча, підтвердженням відновлення металічного нікелю є магнітні властивості одержаних композитів. Можна припустити, що під час відновлення з одночасною полімеризацією утворюються рентгеноаморфні метали, які не проявляються на рентгенограмах. Для підтвердження висунутого припущення проведено рентгеноструктурний аналіз зразків після їх термообробки (рис. 6.18., криві 2).

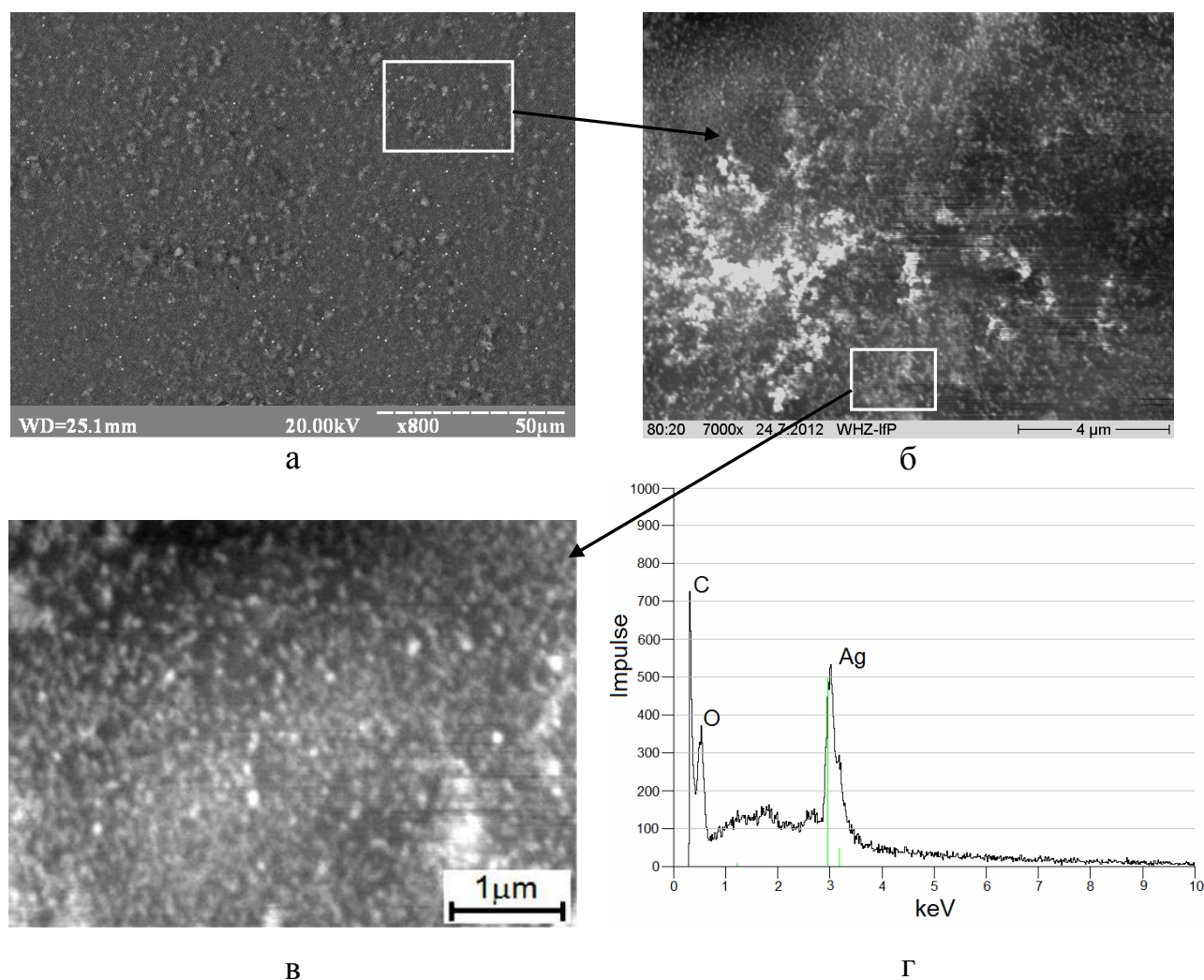
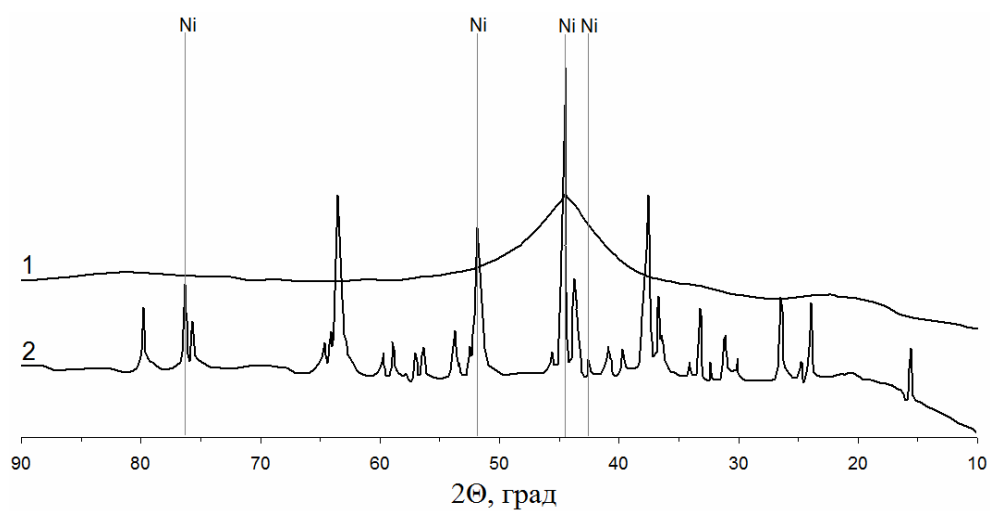
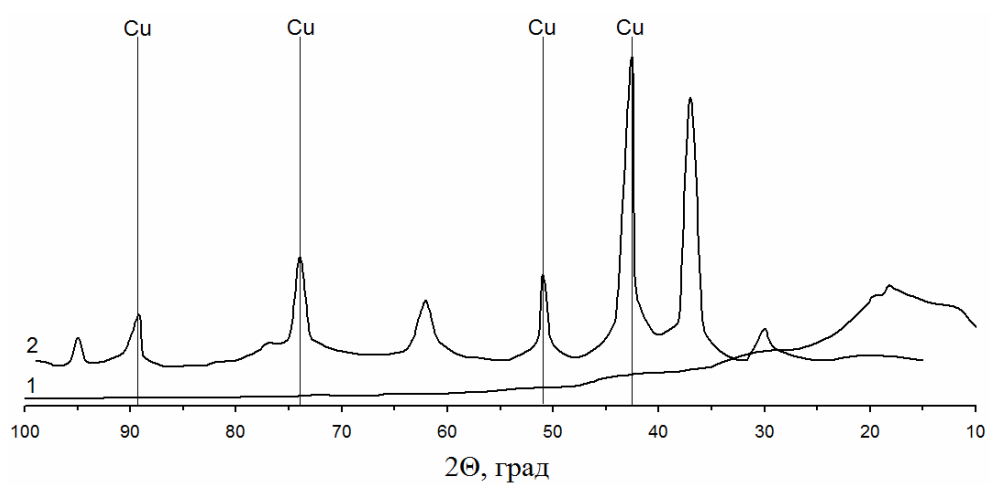


Рис. 6.17. Мікрофотографії поверхні (а) та зламу (б, в) зразка, наповненого сріблом та спектр ЕДА поверхні наповнювача (г)
(ГЕМА:ПВП: $P_{\text{OBC}}=80:20:100$ мас.ч.; $[\text{AgNO}_3] = 0,11$ моль/л, $T_0=25^\circ\text{C}$)

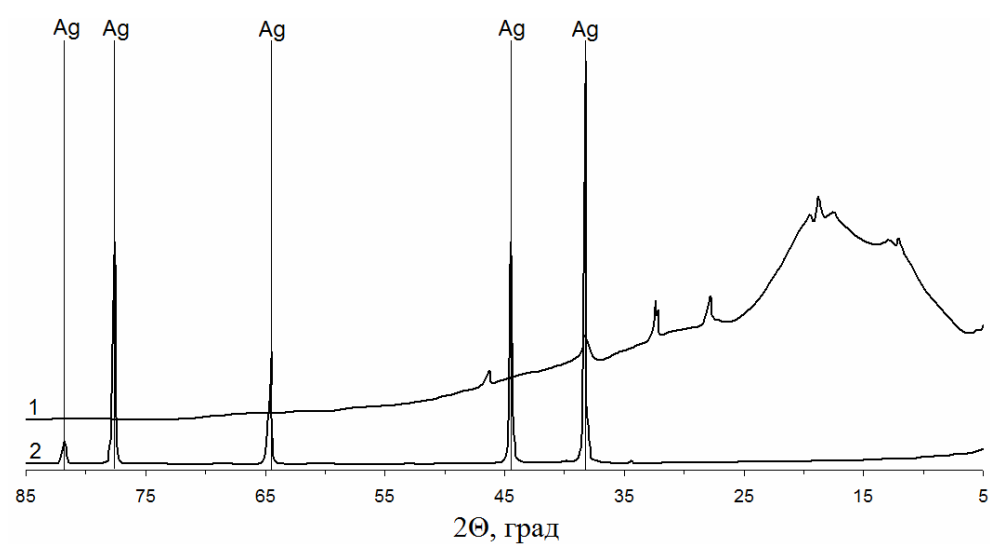
Термообробку здійснювали протягом 2 год за температури 500°C . Як видно з отриманих рентгенограм, після рекристалізації з'являються піки, характерні відповідним нуль-валентним металам (рис. 6.18., криві 2). Враховуючи той факт, що зразки для аналізу використовувалися відмиті від залишків окисників, відновників та продуктів реакції відновлення, можна зробити стверджувальний висновок, що піки (табл. 6.13.), характерні нуль-валентним металам [455], з'явилися після рекристалізації відповідних рентгеноаморфних металів, одержаних хімічним відновленням під час процесу полімеризації ПВП-ГЕМА композицій.



а



б



в

Рис. 6.18. Дифрактограми металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів:

1 – до термообробки; 2 – після термообробки

Наповнювач: а – нікель; б – мідь; в – срібло

Таблиця 6.13.

Міжплощинні відстані та інтенсивності металів у композитах

№	Міжплощинна відстань, нм	2 Θ , град	Інтенсивність, %
Нікель			
1	1,244	76,32	32
2	1,76	51,82	50
3	2,03	44,46	100
4	2,124	42,56	8,5
Мідь			
5	2,08	42,55	100
6	1,81	50,96	53
7	1,277	74,10	33
8	1,089	89,15	33
Срібло			
9	2,36	38,13	100
10	2,04	44,44	53
11	1,445	64,43	27
12	1,232	77,54	53
13	1,179	81,70	5

6.4. Властивості металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів

Особливої уваги на даний час заслуговують композиційні гідрогелеві матеріали, полімерна матриця яких містить частинки неорганічної природи – метали та їх оксиди. Зацікавленість композиційними гідрогелями, наповненими металами, обумовлена поєднанням властивостей полімерної матриці та металічного наповнювача. У розділі 3 розроблено основи технології одержання композиційних гідрогелів, наповнених порошками металів. Специфічні характеристики таких матеріалів відкривають перспективу їх використання у багатьох галузях. Гідрогелеві металонаповнені композити одержані одностадійним методом полімеризації з одночасним відновленням металу також містять полімерну гідрогелеву матрицю з розподіленим у ній металевим

наповнювачем. Різниця полягає у способі наповнення, величині, структурі та властивостях частинок наповнення, їх вмісту. Здійснення одночасно двох процесів – полімеризації та відновлення металу, очевидно проявляє взаємний вплив на властивості металевого наповнювача та полімерної матриці і композиту в цілому. Оскільки в літературі відсутні дані про дослідження такого роду матеріалів, постає завдання встановлення взаємозв'язку властивостей полімеру і композиційного складу та умов синтезу, визначення оптимального складу композиції, який би забезпечив високі фізико-механічні та експлуатаційні характеристики матеріалу, і на цій основі встановити режими одержання металонаповнених гідрогелів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА.

Зразки композитів отримували у вигляді блоків, заливанням у полімеризаційну форму, та у вигляді плівок методом відцентрового формування.

6.4.1. Фізикомеханічні властивості металонаповнених кополімерів

Полімерні гідрогелі відрізняються від інших матеріалів тим, що вони є обмежено набряклі у воді та водних розчинах різних речовин. Але без доступу вологи ці матеріали перебувають в склоподібному стані. Тому, дослідження властивостей металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів здійснювали, відповідно, у твердому (сухому) та еластичному (набряклому) стані. Експериментальні зразки металонаповнених гідрогелів одержували за умов, описаних у табл. 6.12. У набряклому стані вивчали такі фізико-механічні властивості, як число твердості (H , МПа), пружності (E , %), пластичності (P , %), для плівкових зразків – границю міцності під час прориву ($\sigma_{пр}$, кгс/мм²) і відносне видовження під час прориву ($\epsilon_{пр}$, %). Для твердих зразків досліджували поверхневу твердість (F , МПа), водовміст (W , %) та коефіцієнт набрякання (k). Результати дослідження впливу композиційного складу на фізико-механічні властивості металонаповнених кополімерів представлені в табл. 6.14.-6.16. У табл. 6.14. подані результати дослідження фізико-механічних властивостей нікельнаповнених кополімерів одержаних у кислому (режим I) та лужному (режим II) середовищі.

Таблиця 6.14.

Вплив композиційного складу на властивості нікельнаповнених кополімерів
(Склад ОБС: $[\text{NiSO}_4]=0,55$ моль/л; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л)

№ п/п	Склад композиції, мас.ч		В набряклому стані												В сухому стані			
	ГЕМА	ПВП	H ₂ O		H×10 ² , МПа		E, %		P, %		*σ _{пр} ×10 ² , МПа		*ε _{пр} , %		F, МПа		W, %	
			режим I**	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II
1	90	10	10	50	4,1	8,4	62	89	38	11	24	29	361	212	115	212	62	50
2	80	20	10	50	3,9	7,2	65	84	35	16	21	28	423	258	192	233	67	55
3	70	30	10	50	3,4	6,2	67	81	33	19	16	19	463	272	243	258	71	65
4	80	20	25		3,6	8,0	58	85	42	15	20	30	465	155	176	241	60	60
5	80	20	50		3,3	7,2	52	84	48	16	17	28	468	258	143	233	67	63
6	80	20	100		2,7	6,1	47	82	53	18	13	12	515	438	116	175	74	72

* для плівкових гідрогелів; **режим I, режим II див. табл. 6.12.

Як видно з отриманих даних, зразки композитів, синтезованих за рН=7,5-8 характеризуються значно кращими міцнісними властивостями, водночас меншим водовмістом. Очевидно це пов'язано із формуванням менш пористої структури кополімерів у лужному середовищі і розвинутою системою пор композитів, одержаних у кислому (рис. 6.10.) Аналізуючи вплив на властивості металонаповнених кополімерів композиційного складу залежно від природи металу (табл. 6.14.-6.16.), видно, що в кожному випадку прослідковується спільна закономірність – збільшення вмісту ПВП понижує міцнісні (число твердості, границю міцності під час прориву) та пружні характеристики кополімерів, водночас, покращуючи їх еластичність – відносне видовження під час прориву зростає. Це, очевидно, викликано тим, що під час гідратації частина макромолекул ПВП вимивається з кополімеру і не сприймає прикладене навантаження, а внаслідок збільшення вільного об'єму зростає можливість конформаційних змін ланцюгів під дією зовнішніх механічних сил. Завдяки

цьому, чим більше макромолекул ПВП міститься в одиниці об'єму кополімеру, тим він є більш розрихленим а його твердість та пружність у гідратованому стані зменшується. Збільшення вмісту ПВП у вихідній композиції підвищує поверхневу твердість сухих зразків та їх здатність до набрякання.

Таблиця 6.15.

Вплив композиційного складу на властивості мідьнаповнених кополімерів у гідратованому стані

(К:Р_{ОВС} =4:1 мас.ч., Склад ОВС: [CuSO₄]=0,55 моль/л, [NaH₂PO₂] = 1,2 моль/л)

№ п/п	Склад композиції, мас.ч.		Н×10 ² , МПа	Е, %	Р, %	W, %	k
	ГЕМА	ПВП					
1	90	10	8,12	91,1	8,9	64,0	1,24
2	80	20	7,61	83,5	16,5	67,6	1,26
3	70	30	5,49	79,0	21,0	73,2	1,32

Як видно з представлених у таблиц 6.16. результатів, найвищою міцністю характеризуються зразки, наповнені сріблом, що пояснюється вищим ступенем зшивання полімерної сітки (рис. 6.7.).

Таблиця 6.16.

Вплив композиційного складу на властивості сріблonaповнених кополімерів у гідратованому стані (К: Р_{ОВС}=1:1 мас.ч., [AgNO₃]=0,11 моль/л)

№ п/п	Склад композиції, мас.ч.		Н×10 ² , МПа	Е, %	Р, %	W, %	k
	ГЕМА	ПВП					
1	90	10	9,5	88,7	11,3	49,2	1,20
2	80	20	8,7	86,7	13,3	55,7	1,29
3	70	30	7,5	86,0	14,0	64,9	1,34
4*	80	20	10,6	89,5	10,5	49,8	1,22
5**	80	20	9,9	88,2	11,8	51,4	1,27

* вміст H₂O - 50 мас.ч.; ** вміст H₂O - 75 мас.ч.;

Аналізуючи вплив кількості розчинника на властивості композиційних гідрогелів (табл. 6.14., поз. 4-6, табл. 6.16., поз. 2, 4, 5), можна зауважити, що

збільшення вмісту води у складі композиції в кожному випадку викликає пониження міцнісних та пружних характеристик, одночасно, підвищує еластичність.

Практичний інтерес представляє дослідження впливу вмісту МН на фізико-механічні характеристики композиційних гідрогелів. Вміст наповнювача, який встановлювали за методикою 2.5.5., регулювали зміною концентрації окисника та відновника (табл. 6.17.-6.19.).

Таблиця 6.17.

Вплив початкового вмісту NiSO_4 на властивості нікельнаповнених кополімерів (ГЕМА:ПВП:Р_{ОВС}=80:20:50 мас.ч.)

№ п/п	[NiSO ₄], моль/л	Вміст Ni, %		В набряклому стані										В сухому стані			
				H×10 ² , МПа		E, %		P, %		σ _{пр} ×10 ² , МПа		ε _{пр} , %		F, МПа		W, %	
		режим I*	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II
1	0,55	1,5	1,1	5,3	7,2	65	82	35	18	21	28	423	258	192	233	55	67
2	1,10	3,1	2,8	4,8	6,9	58	81	42	19	17	22	361	230	215	237	57	67
3	2,20	4,1	3,5	3,9	6,2	51	81	49	19	12	18	232	211	284	252	57	68

*режи I, режим II див. табл. 6.12.

Таблиця 6.18.

Вплив початкового вмісту CuSO_4 на властивості мідьнаповнених кополімерів у гідратованому стані (ГЕМА:ПВП:Р_{ОВС}=80:20:25 мас.ч.)

№ п/п	[CuSO ₄], моль/л	Вміст Cu, %	H×10 ² , МПа	E, %	P, %	W, %	k
1	0,24	0,65	8,6	83,5	16,5	67,6	1,26
2	0,44	1,11	8,0	86,1	13,9	67,9	1,27
3	2,20	5,40	7,6	89,4	10,6	68,1	1,27

Аналізуючи результати дослідження структури металонаповнених гідрогелів (рис. 6.8.), можна зауважити, що на зміну фізико-механічних властивостей

більший вплив чинить не вміст відновленого металу, а вміст в ОВС окисника та відновника.

Таблиця 6.19.

Вплив початкового вмісту AgNO_3 на властивості сріблонापвнених кополімерів (ГЕМА:ПВП:Р_{ОВС}=80:20:100 мас.ч.)

№ п/п	$[\text{AgNO}_3]$, моль/л	Вміст Ag, %	$H \times 10^2$, МПа	E, %	P, %	W, %	k
1	0,11	0,49	8,7	87,1	12,9	55,7	1,29
2	0,22	1,11	8,7	86,7	13,3	56,0	1,29
3	1,1	5,20	7,5	86,2	13,8	56,4	1,30

Підвищення початкової концентрації окисника в кожному випадку характеризується однаковим впливом на фізико-механічні властивості гідрогелів – у набряклому стані міцність, пружність та еластичність зменшуються. Однак, у твердому стані відбувається підвищення поверхневої твердості та здатності до водопоглинання (W, %).

6.4.2. Вплив наповнення на електро- та теплопровідні характеристики композиційних кополімерів ПВП з ГЕМА

Новоутворена поверхня МН, а також зміна методу введення його у полімерну гідрогелеву матрицю вимагає додаткового дослідження впливу наповнення на електро- та теплопровідні властивості металонаповнених матеріалів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА. Здатність композитів проводити електричний струм характеризували питомою електропровідністю (γ_v , $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), яку оцінювали за питомим об'ємним опором (ρ_v , $\text{Om} \cdot \text{m}$) (методика 2.2.19.), здатність проводити тепло – теплопровідністю (λ , $\text{Вт/м} \cdot \text{К}$), яку оцінювали за величиною теплового опору (R, К/Вт) (методика 2.2.18.). Результати дослідження впливу композиційного складу на електро- та теплопровідні характеристики для нікельнаповнених кополімерів подані у табл. 6.20. Аналізуючи одержані результати, можна зауважити, що композиційні кополімери, одержані з

одночасним відновленням у кислому середовищі, характеризуються на чотири порядки більшою електропровідністю відносно матеріалів, отриманих у лужному середовищі.

Таблиця 6.20.

Вплив композиційного складу на електро- та теплопровідність металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів

(Склад ОБС: $[\text{NiSO}_4]=0,55$ моль/л; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л)

№ п/п	Склад композиції, мас.ч.				ρ_v , Ом·м		γ_v , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹		R, К/Вт	$\lambda \times 10^3$, Вт/м·К
	ГЕМА	ПВП	H ₂ O		режим I	режим II	режим I	режим II	режим II	режим II
			режим I	режим II						
1	90	10	10	50	$20,3 \times 10^3$	453×10^6	$4,9 \times 10^5$	$2,2 \times 10^9$	53,7	215
2	80	20	10	50	$12,5 \times 10^3$	251×10^6	$7,9 \times 10^5$	$3,9 \times 10^9$	47,8	219
3	70	30	10	50	$12,2 \times 10^3$	162×10^6	$8,2 \times 10^5$	$6,2 \times 10^9$	47,8	220

*режим I, режим II див. табл. 6.12.

Встановлено, що електропровідність у будь-якому випадку зростає із збільшенням у початковій композиції вмісту ПВП. Зміна композиційного складу незначно впливає на теплопровідність композитів, порівняно з ненаповненим зразком (табл. 6.21., позиція 1).

Таблиця 6.21.

Вплив початкового вмісту окисника на електро- та теплопровідність металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів (ГЕМА:ПВП:Р_{ОБС}=80:20:50 мас.ч.)

№ п/п	[NiSO ₄], моль/л	Вміст Ni, %		ρ_v , Ом·м		γ_v , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹		R, К/Вт	$\lambda \times 10^3$, Вт/м·К
		режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II
1	-	-	-	10^9		10^{-9}		48,7	191
2	0,55	1,5	1,1	$12,5 \times 10^3$	251×10^6	$7,9 \times 10^5$	$3,9 \times 10^9$	47,8	219
3	1,10	3,1	2,8	$7,6 \times 10^3$	213×10^6	$13,1 \times 10^5$	$4,7 \times 10^9$	46,6	248
4	2,20	4,1	3,5	$1,2 \times 10^3$	138×10^6	$83,3 \times 10^5$	$7,2 \times 10^9$	39,5	280

*режим I, режим II див. табл. 6.12.

Водночас, підвищення в окисно-відновній системі концентрації окисника, що одночасно сприяє відновленню більшої кількості металу-наповнювача, викликає зростання електро- та теплопровідних характеристик металонаповнених кополімерів (табл. 6.21.). Згідно класифікації за електропровідністю дані композити є провідниками. Порівнюючи ρ_v одержаних матеріалів із вмістом $2\div 3\text{мас. \%}$ з матеріалами аналогічного складу, наповнених порошком нікелю, спостерігається відчутна різниця у кількості МН – для досягнення питомого опору одержаних композитів в межах $10^3\text{-}10^4$ Ом·м, необхідно у п'ять разів менше наповнювача у порівнянні з аналогічними полімерами, наповненими порошками металів.

6.4.3. Дослідження магнітних характеристик металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів

Встановлені технологічні режими одержання нікелевих порошків хімічним відновленням (розділ 5) дозволяють одержувати частинки металу з магнітними властивостями. Здійснення полімеризації з одночасним відновленням за встановленими технологічними режимами забезпечило одержання полімерних гідрогелів, наповнених феромагнітними частинками нікелю. Поєднання магнітних властивостей наповнювача та сорбційної здатності гідрогелевої матриці є передумовою створення актуальних на даний час нових матеріалів – магнітних сорбентів, які здатні зазнавати структурних змін під дією магнітного поля [248].

Для характеристики магнітних властивостей, та отримання основних магнітних параметрів досліджуваних матеріалів вивчали криві їх намагнічення. На основі аналізу отриманих кривих встановлювали такі характеристики, як намагніченість насичення, остаточну намагніченість та коерцитивну силу. На рис. 6.19. представлено криві намагнічення нікельнаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів з різним початковим вмістом окисника/відновника. Як показують результати, у кожному випадку на кривій намагнічення спостерігається петля гістерезису, присутність якої свідчить про те, що розмір частинок металу-наповнювача в синтезованому композиційному матеріалі є більшим за 10 нм, тобто частинки

нікелю є багатодоменими, додатковим підтвердженням чого є результати електронної мікроскопії (розділ 6.2.3.). З аналізу форми кривої та невеликої величини коерцитивної сили (в межах $1,4 \div 2,8 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$) можна зробити висновок, що досліджувані матеріали є магнітом'якими, тобто для них відсутня остаточна намагніченість за кімнатної температури. Це є важливо з огляду на те, що у змінному магнітному полі перетворення магнітної енергії в теплову є досить малим. Тому можна зробити висновок, що вироби на основі нікельнаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів у змінному магнітному полі будуть характеризуватися мінімальними втратами енергії за цикл.

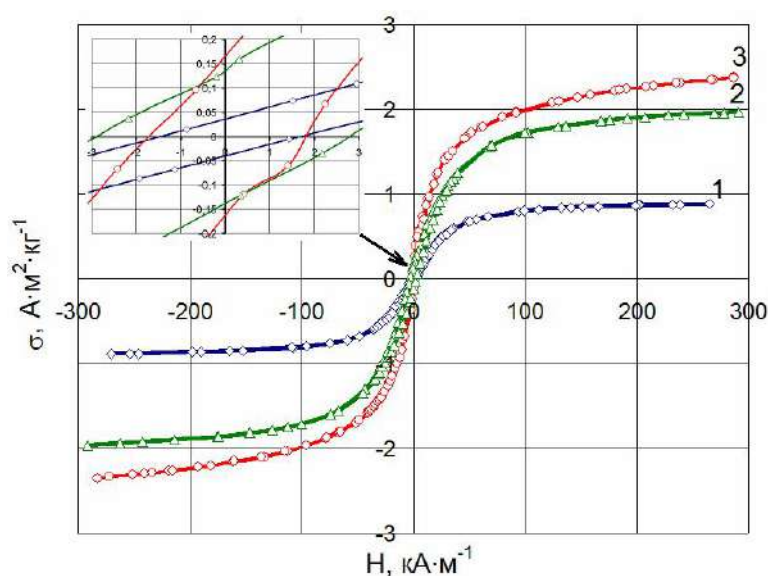


Рис. 6.19. Магнітні петлі гістерезису металонаповнених кополімерів ПВП з різною початковою концентрацією NiSO_4

(Склад композиції, мас.ч.: ГЕМА:ПВП=80:20):

1 – $[\text{NiSO}_4] = 0,55 \text{ моль/л}$ ($\text{К:Р}_{\text{ОВС}}=2:1$); 2 – $[\text{NiSO}_4] = 1,1 \text{ моль/л}$ ($\text{К:Р}_{\text{ОВС}}=2:1$);

3 – $[\text{NiSO}_4] = 2,32 \text{ моль/л}$ ($\text{К:Р}_{\text{ОВС}}=1:1,2$)

На характер кривих намагніченості впливає початковий вміст NiSO_4 , а саме, вміст відновлених магнітних частинок нікелю. Намагніченість зразків, в загальному випадку, є прямопропорційною величиною до концентрації магнітних частинок у зразку, оскільки є сумою намагніченостей окремих магнітних частинок. Знаючи намагніченість композиту, можна з високою точністю визначити вміст у ньому феромагнітного наповнювача [456].

На основі отриманих кривих намагніченості розраховані концентрації магнітного нікелю, одержаного в композитах (табл. 6.22.).

Таблиця 6.22.

Вміст фракції магнітного нікелю в ПВП-ГЕМА кополімерах
(ГЕМА:ПВП=80:20)

№ п/п	К:Р _{ОВС} , мас.ч.	[NiSO ₄], моль/л	σ_s , А·м ² ·кг ⁻¹	Ni, мас.% (теор)	Ni, мас.%
1	100:50	0,55	0,91	3,25	1,7
2	100:50	0,22	0,5	1,71	0,9
3	100:25	0,55	0,9	3,25	1,7
4	100:120	2,32	2,35	16,44	4,4
5	100:50	1,1	2,1	8,66	3,9

Як бачимо з отриманих даних, вміст магнітної фракції металічного нікелю значно відрізняється від теоретично розрахованого. Така відмінність пояснюється присутністю частинок нікелю з підвищеним вмістом фосфору (розділ 5), які не володіють магнітними властивостями.

6.5. Основи технології одержання композиційних металогідрогелів методом хімічного відновлення металів в процесі полімеризації

Завдяки присутності у складі вихідної композиції окисно-відновної суміші (10÷120 мас.ч.), внаслідок розведення розчинником, досліджувані композиції відрізняються підвищеною текучістю, через що покращується їх технологічність під час переробки за підвищеного вмісту ПВП (більше 20 мас.ч.). Водночас, як показали результати досліджень кінетичних параметрів гель-ефекту (розділ 6.1.), висока реакційна здатність полімер-мономерних композицій зберігається і за присутності у їх складі ОВС, яка суттєво не впливає на час життєздатності та тривалість формування. На основі аналізу умов кополімеризації ПВП з ГЕМА у присутності ОВС, структури та властивостей одержаних металонаповнених композитів, встановлені оптимальні технологічні параметри переробки формувальних композицій, залежно від природи МН, з можливістю розроблення енергоощадних технологій синтезу. Використання комбінованої ініціуювальної

системи FeSO_4 +ПБ забезпечує здійснення процесів формування полімерної матриці та хімічного відновлення металів за кімнатної температури. Крім того, розроблена технологія проста для впровадження у виробництво і не потребує складного апаратного оформлення. Однією з переваг методу є мінімальна кількість відходів та відсутність стадії утилізації або рекуперації розчину ОВС, яка є присутня під час наповнення методом відновлення металів у сітці полімеру. Технологічні властивості формувальних композицій дають можливість переробляти їх як заливанням у форми, так і відцентровим формуванням.

Для здійснення методу заливання використані литтєві форми, конструкція яких представлена у розділі 3. Оснащення для переробки формувальних композицій на основі ПВП-ГЕМА з наповненням нікелем та міддю відрізняється більшою кількістю вентиляційних каналів та фіксацією плунжера завантажувальної камери для запобігання його виштовхування тиском водню під час реакції відновлення. Плівкові матеріали на основі досліджуваних композицій, одержані відцентровим формуванням, характеризуються рівнотовщинністю, гомогенністю, відсутністю газових раковин та макропор, що забезпечується видаленням водню із зони реакції внаслідок відцентрової сили.

Виконані дослідження дають можливість запропонувати технологію одержання композиційних гідрогелевих матеріалів з наступними стадіями процесу:

- 1) підготовка вихідних матеріалів;
- 2) підготовка хімічного посуду та обладнання;
- 3) приготування формувальної композиції;
- 4) завантаження формувальної композиції у відцентрову (литтєву) форму;
- 5) формування плівки (виробу);
- 6) видалення виробу з форми;
- 7) промивання плівки (виробу);
- 8) механічна обробка та сушіння готового виробу;
- 9) дефектоскопія, пакування та зберігання.

Розроблена технологія за характером та змістом стадій технологічного

процесу переробки аналогічна до розроблених технологій лиття та відцентрового формування виробів з композиційних кополімерів, наповнених порошками металів (розділ 3). Здійснення стадії приготування формувальної композиції відрізняється присутністю операції одержання ОВС та її змішування з ПМК.

Враховуючи потребу, яка існує на сьогоднішній день, у гідрогелевих сорбційноздатних фунгібактерицидних плівкових виробках медичного призначення, в роботі розроблена технологія одержання сріблонаповнених плівок методом полімеризації з одночасним відновленням.

Приготування композиції для одержання сріблонаповнених плівок відцентровим формуванням

Об'єм композиції розраховується на основі заданої товщини плівки та даних матеріальних розрахунків. Дозування відбувається зважуванням вихідних речовин на лабораторних або аналітичних вагах (залежно від кількості). Кількість компонентів розраховується на основі вмісту їх у композиції. Рідкі речовини дозують об'ємним методом.

Послідовність операцій:

1. Дозують $2/3$ об'єму розрахованої кількості ГЕМА у скляну ємність, об'єм якої перевищує об'єм ГЕМА у 2 рази.
2. Дозують $1/3$ об'єму розрахованої кількості ГЕМА у скляну ємність, об'єм якої перевищує об'єм ГЕМА у 2 рази.
3. Дозують необхідну кількість дистильованої води у скляний стакан, об'єм якого перевищує об'єм води у 2 рази.
4. Мірним дозатором підготовляють розраховану кількість 96%-го етанолу.
5. У сухій посудині зважують розраховану кількість ПВП.
5. У сухій посудині зважують розраховану кількість ПБ.
6. У сухій посудині зважують розраховану кількість $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$.
7. У сухій посудині зважують розраховану кількість AgNO_3 .

Приготування формувальної композиції складається з етапів:

- приготування ПМК;
- приготування ОВС;

- змішування ПМК і ОВС.

Приготування ПМК містить операції, які є ідентичними під час приготування ПМК в технологічному процесі одержання композиційних ПВП-ГЕМА кополімерів полімеризаційним наповненням (розділ 3).

На основі експериментальних даних були встановлені композиційний склад (табл.6.23.) та технологічні параметри процесу одержання сріблонатованих ПВП-ГЕМА кополімерів відцентровим формуванням (табл. 6.24.).

Приготування ОВС

У стакан-змішувач з мішалкою переливають дозовану кількість дистильованої води. Вмикають мішалку і завантажують зважену кількість $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Перемішування здійснюють за кімнатної температури (не вище 25°C) до повного розчинення солі. Після того, у стакан-змішувач додають AgNO_3 і продовжують перемішувати за кімнатної температури до повного розчинення солі. Під час обертання мішалки у стакан-змішувач завантажують необхідну дозу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Контроль якості отриманої ОВС здійснюється візуально. Розчин повинен бути гомогеним, без нерозчинених агломератів і механічних домішок. Загальний час приготування розчину ОВС приблизно складає 5 хв.

Одержану ОВС із стакана-змішувача завантажують у ємність для змішування з полімер-мономерною композицією. Тривалість змішування ОВС та ПМК під час обертання мішалки з швидкістю 300 об/хв. становить 1хв. Після цього отримана композиція дозується у відцентрову форму. Композиція зберігає життєздатність (текучість) та є технологічною за кімнатної температури (не вище 25°C) протягом 5-6 хв. Тривалість формування композиційного гідрогелю встановленого складу (табл. 6.24.) становить 60 хв. Полімерна матриця формується за кімнатної температури без додаткового нагріву форми. Хімічне відновлення металу відбувається під дією тепла, яке виділяється внаслідок екзотермічної реакції полімеризації.

На основі встановленого складу композиції (табл. 6.23.) визначені коефіцієнти технологічних втрат на стадіях синтезу (табл. 6.25.) та норми витрат вихідної сировини для розрахунку матеріального балансу процесу (табл. 6.26.).

Таблиця 6.23.

Склад формувальної композиції для одержання сріблоразповнених композиційних
ПВП-ГЕМА кополімерів

№ п/п	Найменування сировини	ГОСТ або ТУ	Вміст в композиції	
			мас.ч.	г/л
Склад полімер-мономерної композиції (ПМК)				
1.	2-гідроксietилметакрилат (ГЕМА)	ТУ 6-01-1240-80, зм. 1, 2, 3	80±0,5	
2.	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86, прим. 2	20±0,1	
3.	Пероксид бензоїлу (ПБ)	ДСТУ 2768-94	0,3±0,01	
Склад окисно-відновної системи (ОВС)				
4.	Вода дистильована	ГОСТ 6709-72	10±0,2	
5.	Феруму сульфат (FeSO ₄ ×7H ₂ O)	ГОСТ 4148-78		1±0,01
6.	Аргентуму нітрат (AgNO ₃)	ГОСТ 1277-75		20±0,1
7.	Спирт етиловий (C ₂ H ₅ OH)	ГОСТ 18300-87		300±1,0

Таблиця 6.24.

Технологічні параметри одержання сріблоразповнених композиційних плівок
методом відцентрового формуванням

Стадія	Технологічний параметр	Величина параметра
Приготування ПМК	тривалість, хв	11±1
	температура, °С	23±2
Приготування ОВС	тривалість, хв	5±1
	температура, °С	23±2
Приготування формувальної композиції	тривалість, хв	1±0,2
	температура, °С	23±2
Формування плівки	тривалість, хв	60±3
	початкова температура, °С	23±2
	максимальна температура, °С	80±1
	частота обертів форми, об/хв	1500±100

Коефіцієнти технологічних втрат за стадіями

№ з/п	Стадія процесу	Коефіцієнти технологічних втрат*
1.	Підготовка сировини: а) перегонка ГЕМА б) перекристалізація ПБ в) сушіння ПВП	0,35 0,22 0,1
2.	Приготування ПМК (загальні втрати): а) дозування б) розчинення та змішування	0,02 0,01
3.	Фільтрування ПМК	0,04
4.	Приготування ОВС (загальні втрати)**: а) дозування б) розчинення та змішування	0,02 0,01
5.	Одержання формувальної композиції	0,01
6.	Завантаження композиції у форму	0,01
7.	Формування виробу.	0,01
8.	Механічна обробка виробу	0,06

* з експериментальних даних;

** компоненти ОВС використовували марки „х.ч” без додаткової очистки

Норми витрат матеріалів на 1 кг композиту (з врахуванням втрат)

№ з/п	Назва сировини	ГОСТ або ТУ	Витрата на 1 кг плівки, г
1	2	3	4
1.	ГЕМА	ТУ 6-01-1240-80, зм. 1, 2, 3	1097,60
2.	ПВП	ТУ 64-9-03-86, прим. 2	223,30
3.	ПБ	ДСТУ 2768-94	3,66
4.	Вода дистильована	ГОСТ 6709-72	71,30
5.	FeSO ₄ ·7H ₂ O	ГОСТ 4148-78	0,10
8.	AgNO ₃	ГОСТ 1277-75	2,00
9.	C ₂ H ₅ OH	ГОСТ 18300-87	30,56

На основі експериментальних досліджень розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання композиційних металонаповнених гідрогелевих (КМГ) плівок відцентровим формуванням (додаток М)

У дослідній лабораторії ТзОВ «ГАЛВОКС», використовуючи розроблену технологію, здійснено виготовлення дослідної партії сорбційноздатних композиційних сріблоразповнених плівкових гідрогелевих матеріалів (додаток Ж.). На основі виконаних випробувань зроблені наступні висновки:

1) Метод одержання сріблоразповнених композиційних гідрогелевих плівок методом полімеризації з одночасним хімічним відновленням металу є технологічними, виготовлення плівкових матеріалів за встановленими режимами є не ускладненим.

2) Відформовані плівки – якісні, без повітряних включень, рівнотовщинні, без видимих дефектів.

3) Одержані плівки відзначаються високими міцнісними та сорбційними характеристиками.

Прийнято рішення про дослідження сріблоразповнених гідрогелевих плівок на можливість їх використання як плівкових сорбційноздатних матеріалів для протираневого та протиопікового покриття з наступним впровадженням у виробництво на ТзОВ «ГАЛВОКС».

Дослідженнями, здійсненими на базі хірургічного відділення Львівської клінічної лікарні ЗТ філії ЦОЗ ПАТ «Українська залізниця», встановлено, що комплексне застосування сорбційноздатних гідрогелевих сріблоразповнених плівкових матеріалів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА у комбінації із медикаментозними засобами базової терапії (лімфотоніками) забезпечує позитивний ефект у лікуванні трофічних виразок нижніх кінцівок. Згідно з отриманим висновком випробувань, запропонований спосіб лікування дозволяє знизити лімфорею, зменшити перифокальний набряк навколо трофічної виразки, попередити нагноєння, пришвидшити процеси репарації ранового дефекту і тим самим покращити результати лікування, суттєво зменшити вартість терапії та скоротити тривалість госпіталізації хворих (додаток К.)

Висновки до розділу 6

1. Розроблено новий метод одержання металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів та композиційних гідрогелів на їх основі полімеризацією з одночасним хімічним відновленням металу-наповнювача у реакційному середовищі.

2. Для вивчення взаємодії між ГЕМА, ПВП та йонами металів здійснені віскозиметричні дослідження розчинів ПВП в присутності мономеру та солі металу змінного ступеня окиснення. За зміною конформаційних параметрів макромолекул ПВП підтверджено комплексоутворення в системі ПВП-ГЕМА-йон металу, причому, встановлено, що ступінь асоціації в основному залежить від співвідношення ГЕМА:ПВП, ПВП:Meⁿ⁺, ГЕМА:Meⁿ⁺ та природи розчинника.

3. За допомогою термометричного методу досліджено кінетику виділення тепла під час полімеризації ПВП-ГЕМА композицій, ініційованої пероксидом бензоїлу з одночасним відновленням нікелю, міді та срібла. Виявлено, що температура, до якої нагрівається реакційне середовище, може бути достатньою для перебігу хімічної реакції відновлення металу. Час настання гель-ефекту та максимальна температура екзотермії головним чином залежить від складу вихідної композиції, вмісту розчинника, початкової температури полімеризації, концентрації окисника та відновника. Доведено, що використання комплексного ініціатора, який складається з сульфату заліза (II) та пероксиду бензоїлу, дає можливість здійснювати полімеризацію ПВП-ГЕМА композицій за кімнатної температури та з максимальною температурою екзотермії, яка забезпечує хімічне відновлення металів.

4. Встановлено вплив присутності окисно-відновної системи у вихідній композиції на формування структури ПВП-ГЕМА кополімерів. Методами ІЧ спектроскопії, ТГ та ДТА підтверджено перебіг прищепленої полімеризації ГЕМА на ПВП з утворенням сітчастого кополімера. Досліджені структурні параметри полімерної сітки залежно від умов синтезу, визначені можливі напрямки синтезу полімерів заданого складу. Встановлено взаємозв'язок фізико-механічних, електричних та магнітних властивостей синтезованих композитів з їх структурою.

5. На основі розроблених складів полімер-мономерної композиції та окисно-відновної системи, структури та властивостей одержаних металонаповнених композитів, встановлено оптимальні технологічні параметри їх переробки та розроблено нову енергоощадну технологію синтезу металонаповнених гідрогельних матеріалів. Використання комбінованої ініціюючої системи FeSO_4 +ПБ дало можливість здійснювати процес формування за кімнатної температури в одну стадію. Розроблена технологія проста у впровадженні у виробництво, не потребує складного апаратурного оформлення. Однією з переваг методу є мінімальна кількість відходів та відсутність потреби утилізації або рекуперації розчину ОВС. Технологічні властивості формувальних композицій дають можливість переробляти їх як заливанням у форми, так і відцентровим формуванням.

6. Результати експериментальних досліджень, описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях [443-446, 454, 457-459].

ВИСНОВКИ

Вирішено важливу науково-прикладну проблему – створено наукові основи технологій одержання нових композиційних металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА та їх гідрогелів методами полімеризаційного наповнення, хімічного відновлення металів в сітці гідрогелю, полімеризацією з одночасним відновленням металів, що використано у науковому прогнозуванні одержання матеріалів багатofункційного призначення.

1. Встановлені закономірності кополімеризації ГЕМА з ПВП у присутності дисперсних металевих наповнювачів (Fe, Co, Ni, Pb, Zn, стопів SmCo₅, FeCo) без використання додаткових ініціаторів та за участі сульфату феруму (II), яка відбувається за кімнатної температури з різною швидкістю та формуванням структури кополімеру, залежно від активності металу.

2. Кополімеризація у присутності порошків металів використана для одержання композиційних полімерів і гідрогелів в лабораторних умовах за кімнатної температури, без попереднього очищення від кисню з регульованим часом формування в межах 0,5÷2 год, з широким діапазоном структури ($M_c=5\div35$ кг/моль) та властивостей – фізико-механічних в твердому (поверхнева твердість 240÷330 МПа) та набряклому (число твердості 0,06÷2,8 МПа, число пружності 75÷90%) станах, електричних (питомий опір $10^2\div10^8$ Ом·м), магнітних (індукція магнітного поля 4÷15 мТл), теплофізичних (теплостійкість за Віка 87÷122°C), сорбційних (ступінь набрякання 0,7÷1,6 г(H₂O)/г(п)).

2. Вперше визначена залежність електричних властивостей одержаних металонаповнених кополімерів ГЕМА з ПВП та гідрогелів на їх основі від кількості сорбованої води, температури, рН середовища, механічного навантаження. Показано, що питомий об'ємний електричний опір композитів зменшується від 10^8 до 10^2 Ом·м із зміною вологості від 0 до 50%; із зміною температури від 20°C до 175°C опір сухих зразків зменшується у 4,5 рази; в межах рН від 2 до 9 діапазон зміни опору становить від 2 до 170 кОм·м; із зміною навантаження від 0 кПа до 140 кПа опір набряклих зразків зменшується у 2-4 рази, що відкриває перспективу їх використання у давачах електровимірювальних приладів.

3. Розроблено метод одержання в магнітному полі металонаповнених гідрогеле-

левих матеріалів з підвищеною електропровідністю з, порівняно, невеликими кількостями феромагнетика (до 40 мас.%). Одержані композиційні кополімери володіють анізотропією електропровідності, яку можна змінювати в заданому напрямку, змінюючи природу, кількість феромагнетика та напруженість магнітного поля.

4. Вперше запропоновано і розроблено принципово нову технологію одержання гідрогелевих плівок на основі реакційноздатних ГЕМА-ПВП композицій відцентровим формуванням, яка за своїми технологічними характеристиками та якістю одержаних виробів, значно переважає існуючі на сьогоднішній день методи. Сконструйовано обладнання та оснащення для відцентрового формування плівок, яке відзначається простотою конструкції, технологічністю, універсальністю, з забезпеченням можливості одержання плівкових виробів наперед заданої товщини, багат шарових, армованих та наповнених. Плівки характеризуються високою якістю поверхні ($R_z=30\div 60\text{мкм}$) і малою різновтовщинністю, яка не перевищує 1%.

5. На основі результатів досліджень структурних характеристик, високої сорбційної здатності та проникності для низькомолекулярних речовин, а також стійкості до агресивних середовищ доведено можливість використання ГЕМА-ПВП кополімерів як матриць для хімічного відновлення металів. Вперше встановлені закономірності хімічного відновлення Ni, Cu та Ag в полімерній сітці на основі кополімерів ГЕМА-ПВП, що покладено в основу технології формування струмопровідних кополімерів і гідрогелів із значно меншою кількістю металу ніж у випадку використання дисперсних порошоків металів. Відновлення частинок металу відбувається як на зовнішній поверхні зразка (з розміром частинок $1\div 30\text{мкм}$), так і в його об'ємі на поверхні комірок полімерної сітки (з розміром наночастинок $50\div 300\text{нм}$). Встановлено, що для досягнення однакового рівня електропровідності одержаних композитів, необхідно у п'ять разів менше наповнювача у порівнянні з аналогічними полімерами, наповненими порошками металів.

6. Розроблено нову продуктивну, енергоощадну технологію одержання металонаповнених композиційних кополімерів ПВП методом хімічного відновлення металів в процесі полімеризації ГЕМА-ПВП композицій, основою якої є використання екзотермії процесу полімеризації для забезпечення необхідних

температурних умов реакції хімічного відновлення металу.

7. Вперше використано хімічне відновлення Ni, Cu та Ag під час полімеризації ГЕМА-ПВП композицій з ініціувальною системою пероксид бензоїлу (ПБ) – сульфат феруму (II) та встановлено, що з використанням ПБ разом з FeSO₄, без додаткового нагріву реакційної композиції, досягається температура екзотермії, за якої відбувається відновлення металів у вигляді нано- та ультрадисперсних частинок, розмір яких, залежно від природи МН та технологічних режимів синтезу, становить 100-500 нм.

8. ГЕМА-ПВП кополімери, одержані за розробленою технологією полімеризації з одночасним відновленням металу, із вмістом відновленого нікелю 1,5-4 мас.% характеризуються підвищеним водопоглинанням (водовміст становить 50-74%), магнітними властивостями (коерцитивна сила – 1,4÷2,8 кА·м⁻¹, намагніченість – 0,9÷2,35 А·м²·кг⁻¹), а також електропровідністю, аналогічне значення якої у випадку полімеризаційного наповнення забезпечується введенням до полімеру на порядок більшої кількості порошку нікелю.

9. Розроблена малотоннажна високопродуктивна технологія формування гідрогелевих плівкових матеріалів відцентровим методом пройшла успішне випробування у лабораторних та промислових умовах ТзОВ «Галвокс» (м. Львів); матеріали на основі ПВП-ГЕМА кополімерів, наповнених мікропорошком міді з графітом, використані для виготовлення давачів вологості, які випробувані у відділі інструментально-лабораторного контролю Державної екологічної інспекції у Львівській області (м. Львів) для дистанційного неперервного контролю вологості ґрунту; гідрогелеві плівки з самарій-кобальтовим наповнювачем, гідратовані у розчині перетворювача іржі, проявили ефективну дію у процесах очищення металевих поверхонь від корозії, що підтверджено актом випробувань у виробничих умовах ТзОВ «ЛАМЕЛА» (м. Новояворівськ); сріблonaповнені гідрогелеві плівки з антибактеріальними і фунгіцидними властивостями та магнітогідрогелеві аплікатори наповнені самарій-кобальтовим феромагнетиком апробовані у Львівській клінічній лікарні ПАТ «Українська залізниця», відповідно, як матеріали для консервативного лікування трофічних виразок нижніх кінцівок та місцевої магнітотерапії, що підтверджено актами клінічних випробувань.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Жмурова А. В. Оптические и магнитные свойства металлополимерных нанокompозитов, содержащих наночастицы благородных металлов // Вопросы естествознания. – 2014. – №2 (3). – С. 89–102.
2. Jean I.-Y. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles / I.-Y. Jean, J.-B. Baek // Materials. – 2010. – Vol. 3. – P. 3654–3674.
3. Hanemann T. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications / T. Hanemann, D. V. Szabo // Materials. – 2010. – № 3(6). – P. 3468–3517.
4. Hule R. A. Polymer nanocomposites for biomedical applications / R. A. Hule, D. J. Pochan // Mrs. Bulletin. – 2007. – Vol. 32. – P. 354–358.
5. Burris D. L. Polymeric Nanocomposites for tribological applications / D. L. Burris, B. Boesl, G. R. Bourne, W. G. Sawyer // Macromolecular Materials and Engineering. – 2007. – Vol. 292. – P. 387–402.
6. Folarin Q. M. Polymer-noble metal nanocomposites: review / Q. M. Folarin, E. R. Sadiku, A. Maity // International journal of the physical sciences. – 2011. – № 21. – P. 4869–4882.
7. Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000 – 672 с.
8. Романовский Б. В. Нанокompозиты как функциональные материалы / Б. В. Романовский, Е. В. Макшина // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, № 2. – С. 50–55.
9. Наполнители для полимерных композиционных материалов : справ. пособие / под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски; пер. с англ. под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
10. Кособудский И. Д. Наноразмерные металлические частицы в полимерных матрицах: I. Синтез, механизмы образования и стабилизации / И. Д. Кособудский // Известия высших учебных заведений. – 2000. – Т. 43 (4). – С. 3–18.
11. Бронштейн Л. М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц / Л. М. Бронштейн, С. Н. Сидоров,

- П. М. Валецкий // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 5. – С. 542–557.
12. Павлов А. В. Модификация каучука СКД-2 органозолями металлов, полученными электрохимическим методом / А. В. Павлов, Ю. М. Выморкова // Каучук и резина. – 2013. – № 1. – С. 20–23.
13. Ибраева Ж. Е. Наночастицы меди, кобальта, никеля, стабилизированные гидрофильными полимерами / Ж. Е. Ибраева, С. Е. Кудайбергенов, Е. А. Бектуров // Известия научно-технического общества «Кахак». – 2012. – № 2 (36). – С. 18–35.
14. Metal-polymer nanocomposites / edited by L. Nicolais, G. Carotenuto. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005. – 304 p.
15. Pandey Y. N. Polymer/Nanoparticle Interactions: Bridging the Gap / Y. N. Pandey, G. J. Papakonstantopoulos, M. Doxastakis // Macromolecules. – 2013. – V. 46, No. 13. – P. 5097–5106.
16. Jancar J. Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites / J. Jancar, J. F. Douglas, F. W. Starr, S. K. Kumar, P. Cassagnau, A. J. Lesser, S. S. Sternstein, M. J. Buehler // Polymer. – 2010. – V. 51. – P. 3321–3343.
17. Nicolas Jouault, Joseph F. Moll, Dong Meng, Kendra Windsor, Stacy Ramcharan, Clare Kearney, Sanat K. Kumar. Bound Polymer Layer in Nanocomposites // ACS Macro Letters. – 2013. – V. 2, No. 5. – P. 371–374.
18. Novakov I. A. On the stabilization and methods for modification of nanosize particles used for the preparation of polymer-inorganic nanocomposites / I. A. Novakov, N. K. Dang, M. A. Vaniev, N. V. Sidorenko // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2013. – Vol. 62, No. 2. – P. 276–284.
19. Ролдугин В. И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы / В. И. Ролдугин // Успехи химии. – 2000. – Т.69, № 10. – С. 899–923.
20. Спири́н М. Г. Использование обратных мицелл для получения наночастиц золота ультрамалого размера / М. Г. Спири́н, С. Б. Брички́н, В. Ф. Разумов // Российские нанотехнологии. – 2006 – Т.1., № 1–2. – С.121–126.
21. Товстун С. А. Получение наночастиц в обратных микроэмульсиях / С. А. Товстун, В. Ф. Разумов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 10. – P. 996–1012.
22. Киенская К. И. Синтез и применение металлического серебра в составе

косметических композиций / К. И. Киенская, К. Ю. Сигал // Микроэлементы в медицине. – 2001. – № 12 (1–2). – Р. 51–56.

23. Мурзагулова К. Б. Диспергирование и синтез «зеленой химии» наночастиц металлов / К. Б. Мурзагулова, З. Ж. Арипжанова, Б. Х. Мусабаева // Молодой ученый. – 2014. – №7. – С. 17–20.

24. Гордиенко Н. Гордиенко Н., Касымова Ж. Мусаба Б. Получение наночастиц металлов методом "зеленой химии" / Н. Гордиенко, Н. Гордиенко, Ж. Касымова, Б. Мусаба // Saarbruecken (Germany): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 52с.

25. Егорова Е. М. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах / Е. М. Егорова, А. А. Ревина, Т. Н. Ростовщикова, О. И. Киселева // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. Хим. – 2001. – Т.42. – С.332–338.

26. Hoppe C. E. One-step synthesis of gold and silver hydrosols using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent / C. E. Hoppe, M. Lazzari, I. Pardinias-Blanco, M. A. Lopez-Quintela // Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – P. 7027–7034.

27. Масимов Э. А. Ферромагнитный резонанс полиэтиленгликолевых пленок, содержащих наночастицы никеля / Э. А. Масимов, Э. Г. Исмаилов, Ч. Р. Фараджев // Химия твёрдого тела и современные микро и нанотехнологии. VIII Международная конференция. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ. – 14–19. 09. 2008. – С. 458.

28. Литманович О. Е. Дополнительная стабилизация зольей меди смесью поли-N-виниллактамов / О. Е. Литманович, Е. А. Елисеева, А. Г. Богданов, А. Г. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2003. – Т. 45. – № 3. – С. 507–510.

29. Широкова Л. Н. Радиационно-химический синтез наночастиц серебра в водном растворе производного хитина / Л. Н. Широкова, А. А. Ревина, В. А. Александрова, А. А. Фенин // Перспективные материалы. – 2016. – № 1. – С.40–48.

30. Jeong Lim. Preparation and Characterization of Gelatin Nanofibers Containing Silver Nanoparticles / Lim Jeong, Won Ho Park // International Journal of Molecular

Sciences. – 2014. – № 15(4). – P. 6857–6879.

31. Литманович О. Е. Каталитическая модификация полимерных цепей в золях меди, стабилизированных поли-N-винилпирролидоном / О.Е Литманович, Г.В. Мармузов, Е. А. Елисеева [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2003. – Т. 45. – № 3. – С. 476–485.
32. Hongshui Wang. Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method / Hongshui Wang, Xueliang Qiao, Jianguo Chen, Shiyuan Ding // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2005. – Volume 256, Issues 2-3. – P. 111–115.
33. Hongshui Wang. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles / Hongshui Wang, Xueliang Qiao, Jianguo Chen, Xiaojian Wang, Shiyuan Ding // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – Volume 94, Issues 2–3. – P. 449–453.
34. Джумадилов Т. К. Влияние молекулярной массы ПВПД на размеры микро- и наночастиц меди / Т. К. Джумадилов, О. Т. Торебеков, Е. А. Бектуров // Химический журнал Казахстана. – 2010. – № 2. – С.168
35. Литманович О. Е. Влияние длины макромолекул на размер частиц металла, восстановленного в полимерном растворе / О. Е. Литманович, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения, сер А. – 1999. – Т. 41. – № 11. – С. 1824 – 1830.
36. Литманович О. Е. Температурная устойчивость макромолекулярных экранов, стабилизирующих наночастицы металла, сформированные в растворе полимера / О. Е. Литманович, А. А. Литманович, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2000. – Т. 42., № 4. – С. 670–675.
37. Остаева Г. Ю. Амфифильные полимеры как псевдоматрицы при синтезе металлических зольей / Г. Ю. Остаева, А. Г. Богданов, И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения, сер. Б. – 2006. – Т. 48., № 4. – С. 720–722.
38. Литманович О. Е. Закономерности взаимодействий макромолекул с наночастицами металлов и псевдоматричный синтез зольей полимер-металлических нанокомпозитов // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Т.50., № 7. – С. 1370–1396.
39. Шмаков С. Н. Влияние растворителей на формирование наночастиц серебра

в композиционных материалах на основе поливинилпирролидона / С. Н. Шмаков, Т. А. Яговкина, Р. М. Искаков, Б. А. Жубанов, Е. А. Бектуров // Вестник КазНУ, Сер. хим. – 2008. – № 2. – С. 253–257.

40. Шмаков С. Н. Влияние природы соли на свойства композиционных материалов на основе поливинилпирролидона и наночастиц серебра / С. Н. Шмаков, Р. М. Искаков, Б. А. Жубанов, Е. А. Бектуров // Изв. НАН РК, Сер. хим. – 2008. – № 4. – С. 54–58.

41. Шмаков С. Н. Образование и свойства наночастиц серебра, меди и кобальта в растворах поливинилпирролидона / С. Н. Шмаков, Р. М. Искаков, Б. А. Жубанов, Е. А. Бектуров // Химич. журн. Каз. – 2008. – № 21. – С. 190–197.

42. Bekturov E. A. Investigation of copper, cobalt and nickel nanoparticles by electron transmission spectroscopy / E. A. Bekturov, R. M. Iskakov, S. Y. Shmakov // Science of Central Asia. – 2010. – № 2–3. – С.34–37.

43. Бектуров Е. А. Образование и свойства наночастиц серебра, меди, кобальта и никеля в растворах поливинилпирролидона / Е. А. Бектуров, Р.М. Искаков, С.Н. Шмаков // Известия НАН КР. – 2010. – № 4. – С.116.

44. Toshima N. in T. Sugimoto (Ed.) Fine particles: synthesis, characterization, and mechanisms of growth // Surfactant science series. – New York: Marcel Dekker. – 2000. – Vol.92. – 738p.

45. Vijayakumari G. Investigation on the Electrical Properties of Polymer metal Nanocomposites for Physiological Sensing Applications / G. Vijayakumari, N. Selvakumar, K. Jeyasubramanian, R. Mala // Physics Procedia. – 2013. – Volume 49. – P. 67–78.

46. Komarneni S. Microwave-polyol process for metal nanophases / S. Komarneni, H. Katsuki, Li D., A.S. Bhalla. // J.Phys-Condens.Mat. – 2004. – V.16. – P.1305–1312.

47. Temgire M. K. Optical and structural studies of silver nanoparticles / M. K. Temgire, S. S. Joshi // Radiat. Phys. Chem. – 2004. – Vol. 71. – P. 1039–1044.

48. Kaliammal P. Synthesis, Characterization and Applications of Polymer Protected Silver and Silver Iodide Nanoparticles / P. Kaliammal, M. J. Rosemary, M. Abdul Khadar // Indian Journal of Nanotechnology and Applications. – 2013. – V. 1. – № 1. –

P. 49–60.

49. Jit Kang Lim. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering / Jit Kang Lim, Swee Pin Yeap, Hui Xin Che, Siew Chun // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – V. 8:381. – P.1–14.

50. Семенюк Н. Б. Закономірності одержання та властивості срібловмісних пористих композитів на основі полівінілпіролідону / Семенюк Н. Б., Костів У. В., Дудок Г. Д., Суберляк О. В., Скорохода В. Й. // *Вопросы химии и химтехнологии*. – 2013. – № 5. – С. 77–80.

51. Philippova O. Magnetic polymer beads: Recent trends and developments in synthetic design and applications / O. Philippova, A. Barabanova, V. Molchanov, A. Khokhlov // *European Polymer Journal*. – 2011. – № 47. – P. 542–559.

52. Popkov O. V. Stabilization of nanoparticles on the surface of detonation nanodiamond // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures* / Ed. by V. Borisenko, S. Garonenko, V. Gurin. Singapore: World Scientific, 2009. – P. 394–397.

53. Иони Ю. В. Активность наночастиц палладия, нанесенных на оксид графена в реакции Сузуки – Мияура / Ю. В. Иони, С. Е. Любимов, А. А. Корлюков, М. Ю. Антипин, В. А. Даванкою, С. П. Губин // *Изв. Академии наук. Серия химическая*. – 2012. – № 9. – С. 1810–1812.

54. Gubin S. P. Magnetic nanoparticles fixed on the surface of detonation nanodiamond microgranules / S. P. Gubin, S. P. Popkov, G. Yu. Yurkov [and others] // *Diamond & Related Materials*. – 2007. – Vol. 16. – P. – 1924–1928.

55. Губин С. П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – № 6. – С. 539–574.

56. Кособудский И. Д. Введение в химию и физику наноразмерных объектов / И. Д. Кособудский, Н. М. Ушаков, Г. Ю. Юрков. – Саратов: СГТУ, 2007. – 182 с.

57. Юрков Г. Ю. Магнитные свойства композиционных материалов на основе полиэтилена низкого давления и наночастиц железа / Г. Ю. Юрков, И. Д. Кособудский, В. П. Севостьянов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2000. – Т. 43. – № 2. – С. 54–56.

58. Кособудский И. Д. Наноразмерные металлические частицы в полимерных матрицах: I. Синтез, механизмы образования и стабилизации / И. Д. Кособудский // Известия высших учебных заведений. – 2000. – Т. 43. – № 4. – С. 3–18.
59. Юрков Г. Ю. Наночастицы меди на поверхности наногранул ультрадисперсного политетрафторэтилена / Г. Ю. Юрков, Д. А. Баранов, А. В. Козинкин [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51. – № 2. – С. 212–219.
60. Хорошилов А. А. Структура композита медь-полистирол, чувствительного к ионам меди / А. А. Хорошилов, К. Н. Булгакова, Ю. Н. Сычев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43. – № 1. – С. 124–127.
61. Новаков И. А. Влияние высокодисперсных частиц меди и никеля на термостойкость эластомерных матриц / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А.Е. Михайлюк, Н.А. Сахарова // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып.10. / ВолгГТУ. – Волгоград. 2013.– №4. – С.145–148.
62. Songuel Sen. Novel Ni/Polypyrrole and Cu/Polypyrrole Composites Prepared in the Presence of Different Acids: Synthesis and Investigation of Thermal Stability / Songuel Sen, Ayëseguel Goek, Handan Gue // Journal of Applied Polymer Science.– 2007. – Vol. 106. – P.3852–3860.
63. Pan L. Conducting polymer nanostructures: template synthesis and applications in energy storage / L. Pan, H. Qiu, Ch. Dou, Y. Pu, J. Xu, Y. Shi // Int. J. Mol. Sci. – 2010. – №11. – P. 2636–2657.
64. Ullah M. H. In-Situ chemical synthesis of polypyrrole-Ag nanocomposite / M. H. Ullah, I. Kim, Ch.-S. Ha // Polymer Preprints. – 2007. – 48(2). – P. 613–614.
65. Pillalamarri S. K. Synthesis of gold nanoparticles attached to polypyrrole nanofibers / S. K Pillalamarri, F. D. Blum, M. F. Bertino // Polymer Preprints. – 2005. – 46(1). – P. 483–484.
66. Nanostructured conductive polymers / ed. A. Eftekhari. – Wiley, 2010. – 785 p.
67. Nandapure B. I. Magnetic and transport properties of conducting polyaniline/nickel oxide nanocomposites / B. I. Nandapure, S. B. Kondawar, M. Y.

- Salunkhe, A. I. Nandapure // *Adv. Mat. Lett.* – 2013. – 4(2). – P. 134–140.
68. Wankhede Y. B. Synthesis and characterization of silver nanoparticles embedded in polyaniline nanocomposites / Y. B. Wankhede, S. B. Kodawar, S. BR. Thakare, P. S. More // *Adv. Mat. Lett.* – 2013. – 4(1). – P. 89–93.
69. Сухов Б. Г. Нанокompозиты благородных металлов на основе арабиногалактана: получение и строение / Б. Г. Сухов, Г. П. Александрова, Л. А. Грищенко, Л. П. Феоктистова, А. Н. Сапожников, О. А. Пройдакова, А. В. Тьков, С. А. Медведева, Б. А. Трофимов // *ЖСХ.* – 2007. – № 5. – С. 979–984.
70. Bozanic D. K. «Green» synthesis and optical properties of silver-chitosan complexes and nanocomposites / D. K. Bozanic, L. V. Trandafilovic, A. S. Luyt, V. Djokovic // *Reactive and functional polymers.* – 2010. – 70. – P. 869–873.
71. Djokovic V. Structure and optical properties of noble metal and oxide nanoparticles dispersed in various polysaccharide biopolymers / V. Djokovic, D. K. Bozanic, V. V. Vodnik, R. M. Krsmanovic, L. V. Trandafilovic, S. Dimitrijevic-Brankovic // *Physical Chemistry of interfaces and nanomaterials X, Proc.of SPIE.* – 2011. – Vol. 8098. – P. 809816–1– 809816–8.
72. Панова Э. П. Нанокompозиты на основе серебра и пектиновых веществ / Э. П. Панова, Г. Н. Кацева // *Ученые записки Таврического национального университета им. Вернадского. Серия «Биология, химия».* – 2012. – Т. 25(64). – № 3. – С. 309–315.
73. Ибраева Ж. Е. Стабилизация наночастиц металлов гидрофильными полимерами / Ж. Е. Ибраева, С. Е. Кудайбергенов, Е. А. Бектуров. – Saarbruecken (Germany): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 376 с.
74. Ким В. С. Диспергирование и смешение в процессе производства и переработки пластмасс / В. С. Ким, В. В. Скачков. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
75. Суберляк. О. В. Технологія. переробки. полімерних. та. композиційних матеріалів / О. В.Суберляк, П. І. Баштанник. – Львів: Растр–7, 2015. – 456 с.
76. Тимків І. А. Технології металізації полівінілхлоридного пластику та одержання композиту з підвищеними фізико-механічними властивостями / І. А. Тимків, В. С. Моравський, І. В. Качмарчик, О. В. Суберляк // *Вісник НУ*

“Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2015. – № 812. – С. 414–418.

77. Moravskiy V. The development of polymer surface activation technology / V. Moravskiy, B. Duleba, I. Tymkiv // Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing”, 18-19 February, Lviv, Ukraine. – 2015. – P. 24.

78. Moravskiy V. Metal-containing thermoplastic polyvinylchloride composites / V. Moravskiy, I. Tymkiv, T. Garbacz, B. Duleba // W: Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Vol. 3, [Red:] Sikora Janusz , Greškovič František , Suberlyak Oleh – Lublin: Politechnka Lubelska, 2015, P. 113–126.

79. Тимків І. А. Основи технології хімічної металізації термопластів і одержання придатних до переробки композитів / І. А.Тимків, В. С. Моравський, І. В. Качмарчик, О. В. Суберляк // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених ”Хімія та сучасні технології”, 27–29 квітня, Дніпропетровськ. – 2015. – С. 136.

80. Анисимов Ю. А. Влияние наполнителей на кинетику формирования и свойства полимерных композитов на основе модифицированных эпоксидных смол / Ю. А. Анисимов, Ю. Н. Анисимов // Пластические массы. – 2007. – №2. – С.47–50.

81. Горшунов О. В. Граничні шари в металонаповнених епоксидних композиціях / О. В. Горшунов, Т. Г. Січкарь, М. І. Шут // Вісник Київського університету, Сер. фізико-математичні науки. – 2006. – № 1.– С. 345–354.

82. Шут Н. И. Влияние агрессивных сред на структуру металлосодержащих композиционных материалов на основе эпоксидного полимера / Н. И. Шут, О. В. Горшунов, Т. Г. Сичкарь // Пласт. массы. – 2006. – №11.– С. 15–19.

83. Vijayakumari G. Investigation on the electrical properties of polymer metal nanocomposites for physiological sensing applications / G. Vijayakumari, N. Selvakumar, K. Jeyasubramanian, R. Mala // Physics Procedia. – 2013. – V. 49. – P. 67–78.

84. Иванчев С. С. Полимеризационное наполнение методом радикальной полимеризации как способ получения композиционных материалов / С. С. Иванчев, А. В. Дмитренко // Успехи химии. – 1982. – Т. LI, Вып. 7. – С. 1178–1200.
85. Галашина Н. М. Полимеризационное наполнение как метод получения новых композиционных материалов / Н. М. Галашина // Высокомолекулярные соединения – 1994. – Т. 36, №4. – С. 640–650.
86. Помогайло А. Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой / А. Д. Помогайло // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI, №5. – С. 64–73.
87. Шевченко В. Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / В. Г. Шевченко // Учебное пособие. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 98с.
88. Каргин В. А. О химической прививке на кристаллических поверхностях / В. А. Каргин, Н. А. Платэ // Высокомолекулярные соединения – 1959. – Т. 1, № 2. – С. 330–331.
89. Григорьев Е. И. ГПП синтез поли-п-ксилилен-металл (полупроводник) нанокомпозиционных материалов для химических сенсоров / Е. И. Григорьев, С. А. Завьялов, С. Н. Чвалун // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1. – № 1–2. – С. 58–70.
90. Волынский А. Л. Крейзинг в жидких средах – основа для создания уникального метода модификации полимеров / А. Л. Волынский, А. Е. Микушев, Л. М. Ярышева, Н. Ф. Бакеев // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2005. – т. XLIX, №6. – С. 118–128.
91. Стаханова С. В. Получение металлсодержащих композитов на основе пористого поли пропилена / С. В. Стаханова, Н. И. Никонорова, В. Д. Занегин, Г. М. Луковкин, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1992. – Т. 34, № 2. – С. 133– 139.
92. Михаилиди А. М. Получение частиц никеля в матрице гидратцеллюлозной пленки, активированной рас творами щелочи / А. М. Михаилиди, Н. Е. Котельникова, Н. П. Новоселов // Химия растительного сырья. – 2010. – №3. – С. 21–28.

93. Kotelnikova N. Novel Approaches to Metallization of Cellulose by Reduction of Cellulose-Incorporated Copper and Nickel Ions / N. Kotelnikova, U. Vainio, K. Pirkkalainen, R. Serimaa // *Macromol. Symposia*. – 2007. – V. 254. – P. 74–79.
94. Mary G. Copper (II) Ions and Copper Nanoparticles-Loaded Chemically Modified Cotton Cellulose Fibers with Fair Antibacterial Properties / G. Mary, S. K. Bajpai, N. Chand // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – №113(2). – P. 757–766.
95. Котельникова Н. Е. Исследование матрицы целлюлозы в качестве нанореактора для получения наночастиц никеля и его оксидов с применением восстановителя гидразина дигидрохлорида / Н. Е. Котельникова, Е. Л. Лысенко, R. Serimaa, K. Pirkkalainen [и др.] // *Ж. прикладной химии*. – 2006. – Т. 79. – № 11. – С. 1924–1929.
96. Помогайло А. Д. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, Г. И. Джардималиева // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80, № 3. – С. 272–307.
97. Натансон Э. М. Коллоидные металлы и металлополимеры / Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг. – Киев: Наукова думка, 1971. – 348 с.
98. Сергеева О. В. Малые частицы с большими перспективами: Как их получают?/О.В. Сергеева // *Gamtamokslinis ugdymas*. – 2008. – № 1(21). – С. 51–60.
99. Таратанов Н. А. Молибденосодержащие наноматериалы на основе полиэтилена: получение и физические свойства. / Таратанов Н. А., Юрков Г. Ю., Фионов А. С., Кокшаров Ю. А., Попков О. В., Колесов В. В. // *Радиотехника и электроника*. – 2009. – Т.54, №8. – С. 986 – 995.
100. Таратанов Н. А. Поглотители электромагнитных волн на основе железо- и кобальтсодержащих наночастиц / Фионов А. С., Юрков Г. Ю., Колесов В. В., Таратанов Н. А., Петрова Н. Г. // *Перспективные материалы*. – 2008. – Т.6, №1. – С. 192–196.
101. Popkov O. V. Synthesis and magnetic properties of nanodiamond aggregates decorated by cobaltcontaining nanoparticles / O. V. Popkov, G. Yu.Yurkov, Ye. A. Ovchenkov, Yu. A. Koksharov [and others] // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2012. – Vol. 32, № 1. – P. 7–11.

102. Таратанов Н.А. Медьсодержащие композиционные наноматериалы. / Юрков Г. Ю., Таратанов Н. А., Кособудский И. Д., Науменко В. Ю. // Вестник Саратовского Государственного Технического Университета. – 2009. – Т. 39, № 2. Вып.2. – С.37–43.
103. Yurkov G. Yu. Copper Nanoparticles in a Polyethylene Matrix / G. Yu. Yurkov, A. V. Kozinkin, T. I. Nedoseikina, A. T. Shuvaev [and others] // Inorganic Materials. – 2001. – Vol. 37, No. 10. – P. 997–1001.
104. Кособудский И. Д. Наноразмерные металлические частицы в полимерных матрицах: II. Синтез, физико-химические свойства. Применение. / И. Д. Кособудский, Г. Ю. Юрков // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2000. – Т.43., № 5. – С. 3–19.
105. Mohapatra M. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review / M. Mohapatra, S. Anand // International Journal of Engineering, Science and Technology. – 2010. – V. 2. – № 8. – P. 127–146.
106. Баранов Д. А. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / Д. А. Баранов, С. П. Губин // Радиоэлектроника. Наносистемы. Инф. технологии. – 2009. – Т. 1., № 1–2. – С. 129–147.
107. Cushing, Brian L. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles / Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, Charles J. O'Connor // Chem. Rev. – 2004. V. 104. – P. 3893–3946.
108. The preparation of metal–polymer composite materials using ultrasound radiation: Part II. Differences in physical properties of cobalt–polymer and iron–polymer composites / S. Wizel, S. Margel, A. Gedanken, T. C. Rojas, A. Fernández, R. Prozorov // J. Mater. Res. – 1999. – V. 14. – №. 10. – P. 3913–3920.
109. Трахтенберг Л. И. Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах: синтез, структура и физикохимические свойства / Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, Е. И. Григорьев // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 32, № 2. – С.264–276.
110. Alexandrova L. The metal nature effects in cryopolymerized metalated poly-p-xylylene / L. Alexandrova, E. Sansores, E. Martinez, E. Rodriguez, G. Gerasimov //

Polymer. – 2001. – № 42(1). – P. 273–280.

111. Трахтенберг Л. И. Нанокпозиционные металлполимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства / Л. И.Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, В. К. Потапов [и др.] // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2001. – Т.42., №5. – С. 142– 153.

112. Смирнова Л. А. УФ-индуцированное формирование наночастиц золота в полимерной матрице полиметилметакрилата / А. П. Александров, Н. О. Якимович, Н. В. Сапогова [и др.] // Доклады академии наук. – 2005. – Т.400, №6. – С. 779–781.

113. Alexandrov A. UV-initiated Growth of Gold Nanoparticles in PMMA Matrix / A. Alexandrov, L. Smirnova, N. Yakimovich, N. Sapogova [and others] // Appl. Surf. Sci. – 2005. – V. 248. – P. 181–184.

114. Zezin A. A. Efficient size control of copper nanoparticles generated in irradiated aqueous solutions of star-shaped polyelectrolyte containers / A. A. Zezin, V. I. Feldman, S. S. Abramchuk, G. V. Danelyan [and others] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17. – P. 11490–11498.

115. Bakar Ayşe. Controlling the size and distribution of copper nanoparticles in double and triple polymer metal complexes by X-ray irradiation / Ayşe Bakar, Olgun Guven, Alexey A. Zezin, Vladimir I. Feldman // Radiation Physics and Chemistry. – 2014. – V. 94. – P. 62–65.

116. Feldman V. I. X-ray Induced Formation of Metal Nanoparticles from Interpolyelectrolyte Complexes with Copper and Silver Ions: The RadiationChemical Contrast / V. I. Feldman, A. A. Zezin, S. S. Abramchuk, E. A. Zezina // J. Phys. Chem. C. – 2013. – V. 117. – P. 7286–7293.

117. Bakar A. Spatial organization of a metal polymer nanocomposite obtained by the radiation-induced reduction of copper ions in the poly(allylamine)-poly(acrylic acid)- Cu^{2+} system / A. Bakar, V. V. De, A. A. Zezin [and others] // Mendeleev Communications. – 2012. – V. 22. (4) – P. 211–212.

118. Ершов Б. Е. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б. Е. Ершов // Российско-химический

журн. – 2001. – Т. 45. – № 3. – С. 20–30.

119. Щербатова Е. В. Оптические и адсорбционные свойства наночастиц железа, полученных в обратных мицеллах методом химического и радиационно-химического восстановления ионов / Е. В. Щербатова, Д. В. Чекмарь, А. А. Ревина // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX, № 6. – С. 30–32.

120. Пухова И. В. Влияние ионной имплантации на поверхностное сопротивление / И.В. Пухова // Доклады ТУСУРа. – 2015. – № 4 (38). – С. 79–82.

121. Popok V. N. Structure and Plasmonic Properties of Thin PMMA Layers with Ion-Synthesized Ag Nanoparticles / V. N. Popok, M. Hanif, A. Mackova, R. Mikšová // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2015. – V. 53, №9. – P. 664–672.

122. Popok V. N. Copper nanoparticles synthesized in polymers by ion implantation: Surface morphology and optical properties of the nanocomposites / V. N. Popok, V. I. Nuzhdin, V. F. Valeev, A. L. Stepanov // Journal of Materials Research. – 2015. – Vol. 30, № 1. – P. 86–92.

123. Kharchenko A. Correlation of electronic and magnetic properties of thin polymer layers with cobalt nanoparticles / A. Kharchenko, M. Lukashevich, V. Popok [and others] // Particle & Particle Systems Characterization. – 2013. – Vol. 30, № 2. – P. 180–184.

124. Popok V. Polymer Films with Ion-Synthesized Cobalt and Iron Nanoparticles: Conductance and Magnetism / V. Popok // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2014 – Vol. 36, № 1. – P. 1–12.

125. Popok V. N. Ion Implantation of Polymers / V. N. Popok // Reviews on Advanced Materials Science. – 2012. – Vol. 30, № 1. – P. 1–26.

126. Пухова И. В. Влияние ионной имплантации на поверхностное сопротивление / И. В. Пухова // Доклады ТУСУРа. – 2015. – № 4 (38). – С. 79–82.

127. Hanif M. Poly(methyl methacrylate) composites with size-selected silver nanoparticles fabricated using cluster beam technique / M. Hanif, R. R. Juluri, M. Chirumamilla, V. N. Popok // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. – 2016. – № 54. – P. 1152–1159.

128. Оджав В. Б. Ионная имплантация полимеров / В. Б. Оджав, И. П. Козлов, В. Н. Попок, Д. В. Свиридов. – Мн.: Белгосуниверситет, 1998. – 197с.
129. Помогайло А. Д. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты / Помогайло А. Д., Джардималиева Г. И. // Ин-т проблем хим. физики Рос. акад. наук. – М. : Наука, 2015. – 493с.
130. Липатов Ю. С. Структура, свойства наполненных полимерных систем и методы их оценки / Ю. С. Липатов // Пласт. массы. – 1967. – №11. – С. 6–21.
131. Pomogailo A. D. Metallopolymer Nanocomposites / A. D. Pomogailo, V. N. Kestelman. – Berlin: Springer, 2005. – 563 p.
132. Кособудский И. Д. Введение в химию и физику наноразмерных объектов / И. Д. Кособудский, Н. М. Ушаков, Г. Ю. Юрков. – Саратов : СГТУ, 2007. – 182 с.
133. Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В. Е. Гуль, Л. З. Шенфиль. – М: Химия, 1984.–240 с.
134. Гришин Б. С. Физическая модификация эластомеров / Б. С. Гришин, Т. И. Писаренко, В. Ф. Евстратов // Доклады Академии Наук СССР. – 1991. – Т. 321, № 2. – С. 321–325.
135. Губин С. П. Металлические кластеры в полимерных матрицах / С. П. Губин, И. Д. Кособудский // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, № 8. – С. 1350–1364.
136. Savelyev Yu. Novel biologically active polyurethane materials containing silver and copper nanoparticles / Yu. Savelyev, A. Gonchar, B. Movchan [and others] // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 3. – С. 255–259.
137. Ranga Reddy P. A review on Polymer nanocomposites: monometallic and Bimetallic nanoparticles for biomedical, optical and engineering applications / P. Ranga Reddy, K. MohanaRaju, N. Subbarami Reddy // Chemical Science. Review and letters. – 2013. – № 1(4). – P. 228–235.
138. Hanemann T. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications / T. Hanemann, D. V. Szabo // Materials. – 2010. – 3(6). – P. 3468–3517.
139. Burriss D. L. Polymeric Nanocomposites for tribological applications / D. L. Burriss, B. Boesl, G. R. Bourne, W. G. Sawyer // Macromolecular Materials and Engineering. – 2007. – № 292. – P. 387–402.

140. Ranga Reddy P. A review on Polymer nanocomposites: monometallic and Bimetallic nanoparticles for biomedical, optical and engineering applications / P. Ranga Reddy, K. MohanaRaju, N. Subbarami Reddy // *Chemical Science. Review and letters.* – 2013. – 1(4). – P. 228–235.
141. Петрюк И. П. Использование высокодисперсных металлических частиц в эластомерных композициях / Петрюк И. П., Новаков И. А., Каблов В. Ф., Михайлюк А. Е. // *Каучук и резина.* – 2010. – №5. – С. 27–32
142. Tavman I. H. Thermal and mechanical properties of copper powder filled poly(ethylene) composites / I. H. Tavman // *Powder Technology.* – 1997. – V. 91, No.1. – P. 63–67.
143. Rusu M. Mechanical and thermal properties of zinc powder filled high density polyethylene composites / M. Rusu, N. Sofian, D. Rusu // *Polymer Testing.* – 2001. – V. 20, No. 4. – P. 409–417.
144. Bishay K. Electrical, mechanical and thermal properties of polyvinyl chloride composites filled with aluminum powder / K. Bishay, S. L. Abd-El-Messieh, S. H. Mansour // *Materials and Design.* – 2011. – Vol. 32, Issue 1. – P. 62–68.
145. Mamunya Ye. P. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders / Ye. P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev // *European Polymer Journal.* – 2002. – №. 38. P. 1887–1897.
146. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
147. Левина З. Д. Электрические свойства систем, состоящих из полимеров и металлов / З. Д. Левина, К. П. Лобанова, Н. А. Платэ // *ДАН СССР.* – 1960. – Т. 132, № 5. – С. 1140–1143.
148. Сажин Б. И. Электропроводность полимеров // Л.: Химия, 1965. – 160 с.
149. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции // М.: Химия, 1984. – 240 с.
150. Луцейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров // М.: Химия, 1988. – 160 с.
151. Мамуня Є. П. Електроактивні полімерні матеріали / Є. П. Мамуня, М. В.

Юрженко, Є. В. Лебедєв [та ін.] – К.: Альфа Реклама, 2013. – 402с.

152. Мамуня Є. П. Теплопровідність і електропровідність полімер-металевих композитів з 1D структурою наповнювача, сформованою в магнітному полі / Є. П. Мамуня, В. В. Левченко, І. М. Паращенко, Є. В. Лебедєв // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 1. – С. 3–17.

153. Bishay K. Electrical, mechanical and thermal properties of polyvinyl chloride composites filled with aluminum powder /K. Bishay, S. L. Abd-El-Messieh, S. H. Mansour // *Materials & Design*. – 2011. – Volume 32, Issue 1. – P. 62–68.

154. Rozik N. N. Effect of aluminum and aluminum/nickel hybrid fillers on the properties of epoxy composites / N. N. Rozik, J. N. Asaad, S. H. Mansour, E. Gomaa // *Journal of Materials: Design and Applications* April.– 2016.– vol.230. №2.– P. 550–557.

155. Asaad J. N. Effect of Nickel Content on Mechanical, Electrical, Thermal and Free-Volume Properties of PVC Composites / J. N. Asaad, I. K. Bishay, E. Gomaa, S. L. Abd-El-Messieh // *KGK*. – 2013. – Vol. 66., Issue 3. – P. 45–50.

156. Jeong W. J. Electrical characteristics of a new class of conductive adhesive / W. J. Jeong, H. Nishikawa, D. Itou, T. Takemoto // *Materials Transactions*. – 2005. – Vol. 46. – P. 2276–2281.

157. Lee H-H. Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives / H-H. Lee, K-S. Chou, Z-W Shih // *International Journal of Adhesion & Adhesives*. – 2005. – Vol. 25. – P. 437– 441.

158. Thabet Y. A. Developing Characterization of Industrial Polymer Conducting Materials by using Nano-Metric Fillers / Y. A. Thabet, Y. A. Mobarak, M. A. Bakry // *Journal of Engineering Sciences*. – 2010. – № 38 (5). – P. 1227–1246.

159. Nanocomposites and polymers with analytical methods / ed. J. Cuppoletti. – InTech, 2011. – 404 p.

160. Wankhede Y. B. Synthesis and characterization of silver nanoparticles embedded in polyaniline nanocomposites / Y. B. Wankhede, S. B. Kondawar, S. R. Thakare, P. S. More // *Advanced Materials Letters*. – 2013. – № 4(1). – P. 89–93.

161. Pan L. Conducting polymer nanostructures: template synthesis and applications in energy storage / L. Pan, H. Qiu, Ch. Dou, Y. Pu, J. Xu, Y. Shi // *Int. J. Mol. Sci.* –

2010. – № 11. – P. 2636–2657.

162. Ullah M. H. In-Situ chemical synthesis of polypyrrole-Ag nanocomposite / M. H. Ullah, I. Kim, Ch.-S. Ha // *Polymer Preprints*. – 2007. – № 48(2). – P. 613–614.

163. Pillalamarri S. K. Synthesis of gold nanoparticles attached to polypyrrole nanofibers / S. K Pillalamarri, F. D. Blum, M. F. Bertino // *Polymer Preprints*. – 2005. – №46(1). – P. 483–484.

164. Пат. 6921780 США, МПК⁷ C 08 L 83/12, C 08 R 3/08 Non-silicone paste for the electrical industry, and its use: / Laird Technologies, Inc., Ducros Jean-Alek, Cadi Mohamed Ait El №10/008752; Заявл. 08.11.2001; Оpubл. 26.07.2005. Приор. 09.12.1999 №19959262 (Німеччина); НПК 523/137 Англія.

165. Szczublalka K. Photocrosslinkable smart terpolymers responding to pH, temperature, and ionic strength / K. Szczublalka, Moczek L., Blaszkiewicz S., Novakovska M. // *J. Polym. Sci, Part A. Polym. Chem.*– 2004.– Vol.42 – P. 3879–3886.

166. Dayananda K. Synthesis and characterization of pH/temperature-sensitive block copolymers via atom transfer radical polymerization // K. Dayananda // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48. – P. 758–762.

167. Заявка 1364984 ЕВП МПК⁷ C 08 J7/00 Resin composite material and method of forming / Leonard Japen Inc., Sieta Masaru, Tshuchida Hideki, Imarani Masaaki, Yomogida Koichi, Nawafune Hidemi.–№01999601.6; Заявл. 05.12.2001; Оpubл. 25.11.2003 Англ.

168. Войциховская С. А. Новые магнитные кобальтсодержащие нанокompозитные полимерные материалы / С. А. Войциховская, М. Е. Соколов, В. Т. Панюшкин // *Журнал прикладной химии*. – 2012. – Т. 85.– № 7. – С. 1186–1188.

169. Юрков Г. Ю. Магнитные свойства композиционных материалов на основе полиэтилена низкого давления и наночастиц железа / Г. Ю. Юрков, И. Д., Кособудский, В. П. Севостьянов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2000. – Т. 43, № 2. – С. 54 – 56.

170. Gubin, S. P. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties / S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Yu. Yurkov // *Russian Chemical Reviews*. – 2005. – V. 74. – № 6. – P. 489–520.

171. Victoria S. Coker. Harnessing the Extracellular Bacterial Production of Nanoscale Cobalt Ferrite with Exploitable Magnetic Properties / Victoria S. Coker, Neil D. Telling, Gerrit van der Laan [and others] // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3. – № 7. – P. 1922–1928.
172. Macanas J. Preparation and characterisation of metal–polymer nanocomposite membranes for electrochemical applications / J. Macanas, J. Parrondo, M. Munoz [and others] // *Phys. stat. sol.* – 2007. – Vol. 204. № 6. – P.1699–1705.
173. Yurkov G. Yu. New magnetic materials based on cobalt and iron-containing nanoparticles / G. Yu. Yurkov, D. A. Baranov, I. P. Dotsenko, S. P. Gubin // *Composites: Part B*. – 2006. – №37. – P. 413–417.
174. Кособудский И. Д. Полимерные композиционные материалы на основе полиметилметакрилата с наночастицами серебра, синтез и оптические свойства / И. Д. Кособудский, Д. М. Кульбицкий, П. А. Музалев, Н. М. Ушаков // *Материаловедение*. – 2011. – № 5. – С. 18–21.
175. Yurkov G. Yu. Polymer nanocomposites: synthesis and physical properties / G. Yu. Yurkov, A. S. Fionov, O. V. Popkov [and others] // *Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology*, Ed. by B. Attaf. Rijeka, Croatia: INTECH Education and Publishing. – 2011. – P. 343–364
176. Mary G. Copper(II) ions and copper nanoparticles-loaded chemically modified cotton cellulose fibers with fair antibacterial properties / G. Mary, S. K. Bajpai, N. Chand // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – № 113. – P.757–766.
177. Zhang W. A porous Cu/LDPE composite for copper-containing intrauterine contraceptive devices / W. Zhang, X. Xia, C. Qi, C. Xie, S. Cai // *Acta Biomater.* – 2012. – №8. – P. 897–903.
178. Palza H. Toward tailor-made biocide materials based on polypropylene/copper nanoparticles / H. Palza, S. Gutiérrez, K. Delgado // *Macromol. Rapid Commun.* – 2010. – № 31. – P. 563–569.
179. Delgado K. Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent / K. Delgado, R. Quijada, R. Palma, H. Palza // *Lett. Appl. Microbiol.* – 2011. – № 53. – P. 50–54.

180. Nazeruddin G. M. Synthesis of Cobalt Nanoparticles by Chemical Routes and its Antimicrobial Activity / G. M. Nazeruddin, Y. I. Shaikh // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. – 2014. – № 5(4). – P. 225–232.
181. Yang J. In situ deposition of platinum nanoparticles on bacterial cellulose membranes and evaluation of PEM fuel cell performance / J. Yang, D. Sun, J. Li [and others] // *Electrochim. Acta*. – 2009. – № 54(26). – P. 6300–6305.
182. Sonkaria S. Nanotechnology and its impact on food and nutrition: a review / S. Sonkaria, S.H. Ahn, V. Khare // *Recent Pat Food Nutr Agric*. – 2012. – № 4(1) – P. 8–18.
183. Siegrist M. Public acceptance of nanotechnology foods and food packaging: The influence of affect and trust / M. Siegrist, M-E. Cousin, H. Kastenholz, A. Wiek // *Appetit*. – 2007. – V. 49., № 2. – P. 459–466.
184. Barlow S. The potential risks arising from nanoscience and nanotechnologies on food and feed safety / S. Barlow, A. Chesson, J. D. Collins [and others] // *EFSA J*. – 2009. – V. 958. – P. 6–39.
185. Yam K. L. Intelligent packaging: Concepts and applications / K. L. Yam, P. T. Takhistov, J. Miltz // *J. Food Science*. – 2005. – V. 70., № 1. – P. 1–10.
186. Sorrentino A. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications / A. Sorrentino, G. Gorrasi, V. Vittoria // *Trends Food Sci. Technol*. – 2007. – V. 18. – P. 84–95.
187. Chaudhry Q. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector / Q. Chaudhry, M. Scotter, J. Blockburn [and others] // *Food Additives and Contaminants*. – 2008. – V. 25., № 3. – P. 241–258.
188. Pezzuto A. Food safety concerns deriving from the use of silver based food packaging materials / A. Pezzuto, C. Losasso, M. Mancin, F. Gallochio // *Front Microbiol*. – 2015. – V.6. – P. 1109–1115.
189. Malhotra B. Antimicrobial food packaging: potential and pitfalls / B. Malhotra, A. Keshwani, H. Kharkwal // *Front Microbiol*. – 2015. – V.6. – P. 611–619.
190. Belluco S. Silver As Antibacterial toward *Listeria monocytogenes* / S. Belluco, C. Losasso, I. Patuzzi, L. Rigo // *Front Microbiol*. – 2016. – V.7. – P. 307–316.
191. Enas M. Ahmed. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications / Enas

- M. Ahmed // *Journal of Advanced Research*. – 2015. – № 6. – P. 105–121.
192. Pal K. Polymeric hydrogels: characterization and biomedical applications (review) / K. Pal, A. K. Banthia, D. K. Majumdar // *Des. Monomers Polym.* – 2009. – V.12. – P. 197–201.
193. Shoichet M. S. Polymer scaffolds for biomaterials applications / M. S. Shoichet // *Macromolecules*. – 2010. – V. 43. – P. 581–591.
194. Slaughter B. V. Hydrogels in regenerative medicine / B. V. Slaughter, S. S. Khurshid, O. Z. Fisher // *Adv. Mater.* – 2009. V. – 21. P. – 3307–3329.
195. Hamidi M. Hydrogel nanoparticles in drug delivery / M. Hamidi, A. Azadi, P. Rafiei // *Adv. Drug Deliver. Rev.* – 2008. – V. 60. – P. 1638–1649.
196. Hoare T. R. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges / T. R. Hoare, D. S. Kohane // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – P. 1993–2007.
197. Bajpai A. K. Responsive polymers in controlled drug delivery / A. K. Bajpai, S. K. Shukla, S. Bhanu, S. Kankane // *Prog. Polym. Sci.* – 2008. V. – 33. P. 1088–1118.
198. Григорьева М. В. Полимерные системы с контролируемым высвобождением биологически активных соединений / М. В. Григорьева // *Биотехнология*. – 2011. – Т. 4, №2. – С. 9–23.
199. Manja Kurecic, Majda Sfiligoj Smole. Polymer Nanocomposite Hydrogels for Water Purification // *Nanocomposites - New Trends and Developments* / Edited by Farzad Ebrahimi – Publisher: InTech, 2012. – P. 161–185.
200. Shirsath S. R. Ultrasound assisted preparation of nanoclay Bentonite-FeCo nanocomposite hybrid hydrogel: A potential responsive sorbent for removal of organic pollutant from water / S. R. Shirsath, A. P. Hage, M. Zhou [and others] // *Desalination*. – 2011. – V. 281. – P. 429–437.
201. Dalaran M. Study on a novel polyampholyte nanocomposite superabsorbent hydrogels: Synthesis, characterization and investigation of removal of indigo carmine from aqueous solution / M. Dalaran, S. Emik, G. Güçlü [and others] // *Desalination*. – 2011. – V.297. – P. 170–182.
202. Haraguchi K. Nanocomposite hydrogels / K. Haraguchi // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2007. – V. 11. – P. 47–54.

203. Spanoudaki A. Nanostructured and nanocomposite hydrogels for biomedical applications / A. Spanoudaki, D. Fragiadakis, K. Vartzelinikaki [and others] // *Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science*: Springer, 2006. – P. 229–240.
204. Schexnailder P. Nanocomposite polymer hydrogels / P. Schexnailder, G. Schmidt // *Colloid and Polymer Science*. – 2009. – Vol. 287, Issue 1. – P. 1–11.
205. Павлюченко В. Н. Композиционные полимерные гидрогели / В. Н. Павлюченко, С. С. Иванчев // *Высокомолекулярные соединения*. – 2009. – Т. 51, №7. – С. 1075–1095.
206. Nicolais L. Metal-Polymer Nanocomposites / L. Nicolais, G. Carotenuto. – John Wiley & Sons, 2004. – 320 p.
207. Булатова Р. Р. Нанокompозитные гели / Р. Р. Булатова, И. В. Бакеева // *Вестник МИТХТ*. – 2011. – т. 6, № 1. – С.3–21.
208. Филиппова О. Е. “Восприимчивые” полимерные гели / О. Е. Филиппова // *Высокомолекулярн. соединения. Сер. С*. – 2000. – Т. 42., № 12. – С. 2328–2352.
209. Soppimath K. S. Stimulus-responsive «smart» hydrogels as novel drug delivery systems / K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. M. Dave // *Drug Develop. & Ind. Pharmacy*. – 2002. – V. 28., № 8. – P. 957–974.
210. Cai J., Guo J., Ji M., Yang W. Preparation and characterization of multiresponsive polymer composite microspheres with core–shell structure / J. Cai, J. Guo, M. Ji, W. Yang // *Colloid Polym. Sci.* –2007. – V. 285., № 14. – P. 1607–1615.
211. Чвалун С. Н. Полимерные нанокомпозиты // *Природа*. – 2000. – № 7. – С. 1–13.
212. Shiotani A. Stable incorporation of gold nanorods into N-isopropylacrylamide hydrogels and their rapid shrinkage induced by near-infrared laser irradiation / A. Shiotani, T. Mori, T. Niidome, Y. Niidome, Y. Katayama // *Langmuir*. – 2007. – V. 23., № 7. – P. 4012–4018.
213. Nayak S. Soft nanotechnology with soft nanoparticles / S. Nayak, L. A. Lyon // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2005. – V. 44., № 47. – P. 7686–7708.
214. Miravet J. F. Pyridine-functionalised ambidextrous gelators: Towards catalytic gels / J. F. Miravet, B. Escuder // *Chem. Commun.* – 2005. – V. 46. – P. 5796–5798.

215. Pong F. Y. Thermoresponsive behavior of poly- (n-isopropylacrylamide) hydrogels containing gold nanostructures / F. Y. Pong, M. Lee, J. R. Bell, N. T. Flynn // *Langmuir*. – 2006. – V. 22., № 8. – P. 3851–3857.
216. Zhang J. Photogeneration of fluorescent silver nanoclusters in polymer microgels / J. Zhang, S. Xu, E. Kumacheva // *Adv. Materials*. – 2005. – V. 17., № 19. – P. 2336–2340.
217. Albornoz C. Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluids / C. Albornoz, S. E. Jacobo // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – V. 305., № 1. – P. 12–15.
218. Jun-Hyun Kim. Thermo- and pH-responsive hydrogel-coated gold nanoparticles / Kim Jun-Hyun, T. R. Lee // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16., № 19. – P. 3647–3651.
219. Abhilash Sasidharan. Biomedical applications of gold nanomaterials: opportunities and challenges / Sasidharan Abhilash, Nancy A. Monteiro-Riviere // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*. – 2015. – Volume 7, Issue 6. – P. 779–796.
220. Кливенко А. Н. Синтез і свойства гидрогель-иммобилизованных наночастиц платины / А. Н. Кливенко, Б. Х. Мусабаева, Ж. Т. Лебаева // *Шәкәрім атындағы СМУ ХАБАРШЫСЫ*. – 2011. – № 3, (55). – С. 97–101.
221. Игнатъева Ю. А. Исследование сорбционных характеристик полимерных минерал-наполненных композитов для медицины / Ю. А. Игнатъева, М. В. Успенская, О. В. Борисов [и др.] // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2014. – № 5 (93). – С. 52–56.
222. Касанов К. Н. Модифицированный серебром монтмориллонит: получение, антимикробная активность и медицинское применение в биоактивных раневых покрытиях / К. Н. Касанов, В. А. Попов, Р. А. Евсеев [и др.] // *Научные ведомости. Серия Медицина. Фармация*. – 2013. – № 18 (161). Выпуск 23. – С. 188–196.
223. Mateescu A. Thin Hydrogel Films for Optical Biosensor Applications / A. Mateescu, Yi. Wang, J. Dostalek, U. Jonas // *Membranes*. – 2012. – V. 2(1). – P. 40–69.
224. Li H. Preparation of organic-inorganic multifunctional nanocomposite coating via sol-gel routes / H. Li, Yu. Chen, Ch. Ruan, W. Gao, X. Yu // *J. Nanoparticle Res.* – 2001. – V. 3. № 5–6. – P. 495–497.

225. Ray S. Smart oligopeptide gels: in situ formation and stabilization of gold and silver nanoparticles within supramolecular organogel networks / S. Ray, A. K. Das, A. Banerjee // *Chem. Commun.* – 2006. – № 26. – P. 2816–2818.
226. Singh N. Au nanoparticle templated synthesis of pNIPAm nanogels / N. Singh, L. A. Lyon // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19., № 4. – P. 719–726.
227. Serizawa T. Rapid and controlled deswelling of porous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by the templating of interpenetrated nanoporous silica particles / T. Serizawa, M. Uemura, T. Kaneko, M. Akashi // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 2002. – V. 40., № 20. – P. 3542–3547.
228. Serizawa T. Rapid deswelling of porous poly-(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by incorporation of silica particles / T. Serizawa, K. Wakita, M. Akashi // *Macromolecules.* – 2002. – V. 35., № 1. – P. 10–12.
229. Jun-Hyun Kim. Thermo- and pH-responsive hydrogel-coated gold nanoparticles / Kim Jun-Hyun, T. R. Lee // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16., № 19. – P. 3647–3651.
230. Tarnavchyk I. Reactive hydrogel networks for the fabrication of metal-polymer nanocomposites / I. Tarnavchyk, A. Voronov, A. Kohut, N. Nosova [and others] // *Macromol. Rapid Commun.* – 2009. – № 30(18). – P. 1564–1569.
231. De Paoli V. M. Effect of an oscillating magnetic field on the release properties of magnetic collagen gels / V. M. De Paoli, S. H. De Paoli Lacerda, L. Spinu [and others] // *Langmuir.* – 2006. – V. 22., № 13. – P. 5894–5899.
232. Самченко Ю. М. Гидрогелевые нанореакторы для получения высокодисперсных химических соединений / Ю. М. Самченко, П. А. Кондратенко, Н. А. Пасмурцева // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2008. – Т. 6., № 2. – С. 367–377.
233. Кондратенко П. О. Моделювання пористої структури сітчастих полімерів / П. О. Кондратенко, Ю. М. Самченко, Н. О. Пасмурцева, З. Р. Ульберг // *Полімерний журнал.* – 2007. – Т. 29., № 3. – С. 222–228.
234. Демченко В. Л. Мікрогетерогенна структура та термомеханічні властивості потрійних полімер–металевих систем / В. Л. Демченко, В. І. Штомпель, С. В. Рябов, С. М. Кобилінський, Ю. Ю. Керча. // *Доповіді Національної академії наук*

України. – 2013. – №4. – С. 116–122.

235. Demchenko V. L. Properties of triple polyelectrolyte-metal systems / V. L. Demchenko, V. I. Unrod, V. I. Shtompel [та ін.] // Вісник ЧДТУ. – 2015. – № 1. – С. 141–145.

236. Джумадилов Т. К. Изучение влияния микроструктуры полимерного геля на дисперсность и устойчивость наночастиц железа / Т. К. Джумадилов, Ж. У. Бекниязов, Е. А. Бектуров, М. А. Асаубеков // Известия НТО «КАХАК». – 2010. – № 4 (29). – С. 17–24.

237. Liu Jianjia. A thermosensitive hydrogel carrier for nickel nanoparticles / Jianjia Liu, Jie Wang, Yiming Wang, Chang Liu // Colloids and Interface Science Communications. – Volume 4, January. – 2015. – P. 1–4.

238. Варваренко С. М. Гідрогелі на основі поліакриламід у як матриці для синтезу наночастинок срібла / С. М. Варваренко, Н. В. Пузько, Р. С. Тарас [та ін.] // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2010. – № 667. – С. 395–400.

239. Кохтич Л. М. Утворення наночастинок срібла в полімерній матриці при формуванні періодичних структур голографічною метою / Л. М. Кохтич, Т. М. Смірнова, О. С. Куценко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, № 2. – С. 479–486.

240. Cai J. Preparation and characterization of multiresponsive polymer composite microspheres with core–shell structure / J. Cai, J. Guo, M. Ji, W. Yang and other // Colloid Polym. Sci. – 2007. – V. 285., № 14. – P. 1607–1615.

241. Li J. Controllable self-assembly of CdTe/poly(N-isopropylacrylamide–acrylic acid) microgels in response to pH stimuli / J. Li, B. Liu, J. Li and other // Langmuir. – 2006. – V. 22. № 2. – P. 528–531.

242. Das M. Microgels loaded with gold nanorods: Photothermally triggered volume transitions under physiological conditions / M. Das // Langmuir. – 2007. – V. 23., № 1. – P. 196–201.

243. Куліш В. В. Одноелектронні оптичні властивості металевих нанооболонки з неконцентричним ядром. Врахування квантування електронного спектра / В. В.

Куліш // Укр. фіз. журн. – 2011. – Т. 56., № 6. – С. 579–587.

244. Strong Laura E. Hydrogel-Coated Near Infrared Absorbing Nanoshells as Light-Responsive Drug Delivery Vehicles / Laura E. Strong, Jennifer L. West. // ACS Biomaterials Science & Engineering. – 2015. – Vol. 1, № 8. – P. 685–692.

245. Кливенко А. Н. Синтез и свойства гидрогель-иммобилизованных наночастиц платины / А. Н. Кливенко, Б. Х. Мусабаева, Ж. Т. Лебаева // Шәкәрім атындағы сәу хабаршысы. – 2011. – № 3, (55). – С. 97–101.

246. Gorelikov I. Hybrid microgels photoresponsive in the near-infrared spectral range / I. Gorelikov, L.M. Field, E. Kumacheva // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126., № 49. – P. 15938–15939.

247. Губин С. П. Магнитные наночастицы: методы получения, строения и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005. – № 74(6). – С. 539–574.

248. Liu T.-Yu. Magnetic-sensitive behavior of intelligent ferrogels for controlled release of drug / T.-Yu Liu, S.-H. Hu, Ts.-Y. Liu, D.-M. Liu, S.-Y. Chen // Langmuir. – 2006. – V. 22., № 14. – P. 5974–5978.

249. De Paoli V. M. Effect of an oscillating magnetic field on the release properties of magnetic collagen gels / V.M. De Paoli, S.H. De Paoli Lacerda, L. Spinu, B. Ingber [and others] // Langmuir. – 2006. – V. 22., № 13. – P. 5894–5899.

250. Mitsumata T. Magnetism and compressive modulus of magnetic fluid containing gels / T. Mitsumata, K. Ikeda, J.P. Gong, Y. Osada // Appl. Phys. – 1999. – V. 85., № 12. – P. 8451–8455.

251. Liu T.-Yu. Preparation and characterization of smart magnetic hydrogels and its use for drug release / T.-Yu. Liu, S.H. Hu, K.-H. Liu, D.-M. Liu, S.-Y. Chen // J. Magn. Mater. – 2006. – V. 304., № 1. – P. 397–399.

252. Gong P. Preparation and characterization of OH-functionalized magnetic nanogels under UV irradiation / P. Gong, J. Yu, H. Sun, J. Hong [and others] // Appl. Polym. Sci. – 2006. – V. 101., № 3. – P. 1283–1290.

253. Бакеева И.В. Наночастицы золота как структурирующие агенты при образовании гибридных нанокомпозитов / И. В. Бакеева, Ю. А. Колесникова, Н.

- A. Катаева [и др.]// Изв. АН. Сер. хим. – 2008. № 2. – С. 329–336.
254. Jun-Hyun Kim Thermo- and pH-responsive hydrogel-coated gold nanoparticles / Kim Jun-Hyun, T.R. Lee // Chem. Mater. – 2004. – V. 16., № 19. – P. 3647–3651.
255. Bhattacharya S. Modulation of viscoelastic properties of physical gels by nanoparticle doping: Influence of the nanoparticle capping agent / S. Bhattacharya, A. Srivastava, A. Pal // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V. 45., № 18. – P. 2934–2937.
256. Eman Mohammed Halawani. Nanomedicine Opened New Horizons for Metal Nanoparticles to Treat Multi-Drug Resistant Organisms // International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences. – 2016. – V.5, No.2. – P. 397–414.
257. Nigam Saumya. Magnetic Nanoparticles for Cancer Theranostics / Saumya Nigam, Lina Pradhan, D. Bahadur // Material Matters.– 2015.– Vol.10, No.1.– P. 29–32.
258. Karimi Z. Nano-magnetic particles used in biomedicine: Core and coating materials / Z. Karimi, H. Shokrollahi, L. Karimi // Materials Science and Engineering: C. – 2013. – Vol. 33, Issue 5. – P. 2465–2475.
259. Chandra S. Oxide and hybrid nanostructures for therapeutic applications / S. Chandra, K. C. Barick, D. Bahadur // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2011. – Vol. 63., Issues 14–15. – P. 1267–1281.
260. Bikram M. Temperature-sensitive hydrogels with SiO₂-Au nanoshells for controlled drug delivery / M. Bikram, A. M. Gobin, R. E. Whitmire, J. L. West, // J. Control. Release. – 2007. – V.123. P. 219–227.
261. Strong L. E. Hydrogel-nanoparticle composites for optically modulated cancer therapeutic delivery / L. E. Strong; S. N. Dahotre; J. L. West // J. Control. Release. – 2014. – № 178. – P. 63–68.
262. Sershen S. R. Temperature-sensitive polymernanoshell composites for photothermally modulated drug delivery / S. R. Sershen, S. L. Westcott, N. J. Halas, J. L. West // Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2000. – V.51. 293–298.
263. Hirsch L. R. Metal Nanoshells / L. R. Hirsch, A. M. Gobin, A. R. Lowery // Annals of Biomedical Engineering. – 2006. – Vol. 34, No. 1. – P. 15–22.
264. Utkarsha Shedbalkar. Microbial synthesis of gold nanoparticles: Current status and future prospects / Shedbalkar Utkarsha, Singh Richa, Wadhvani Sweety //

- Advances in Colloid and Interface Science. – 2014. – Vol. 209. – P. 40–48.
265. Noh M. S. Target-specific near-IR induced drug release and photothermal therapy with accumulated Au/Ag hollow nanoshells on pulmonary cancer cell membranes / M. S. Noh, S. Lee, H. Kang, J. K. Yang // *Biomaterials*. – 2015. – № 45. – P. 81–92.
266. Singhana B. Light-activatable gold nanoshells for drug delivery applications / B. Singhana, P. Slattery, A. Chen // *AAPS PharmSciTech*. – 2014. – Vol. 15, № 3. – P. 741–752.
267. Jin Y. Multifunctional compact hybrid Au nanoshells: a new generation of nanoplasmonic probes for biosensing, imaging, and controlled release / Y. Jin // *Acc. Chem Res*. – 2014. – Vol. 47, № 1. – P. 138–148.
268. Куліш В. В. Композитні наноструктури з металевими елементами / В. В. Куліш // *Ж. нано-електрон. фіз.* – 2011. – Т.3, №3. – С. 114–126.
269. Strong Laura E. Hydrogel-Coated Near Infrared Absorbing Nanoshells as Light-Responsive Drug Delivery Vehicles / Laura E. Strong, Jennifer L. West // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. – 2015. – Vol. 1, № 8. – P. 685–692.
270. Kennedy L. C. New Era for Cancer Treatment: Gold-Nanoparticle-Mediated Thermal Therapies / L. C. Kennedy, L. R. Bickford, N. A. Lewinski [and others] // *Small*. – 2011. – Vol. 7, № 2 – P. 169–183.
271. Akbarzadeh A. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine / A. Akbarzadeh, M. Samiei, S. Davaran // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – № 7:144. – P. 1–13.
272. Коротич О. І. Магнітні гідрогелі на основі акрилових мономерів / О. І. Коротич, Ю. М. Самченко, З. Р. Ульберг // *Доповіді Національної академії наук України*. – 2013. – №4. – С. 123–129.
273. DeNardo Sally J. Development of Tumor Targeting Bioprobes (¹¹¹In-Chimeric L6 Monoclonal Antibody Nanoparticles) for Alternating agnetic Field Cancer Therapy / Sally J. DeNardo, Gerald L. DeNardo, Laird A. Miers [and others] // *Clin Cancer Res*. – 2005. – № 11(19). – P. 7087s–7092s.
274. Palza Humberto. Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles / Humberto Palza // *Int. J. Mol. Sci*. – 2015. – 16(1). – P. 2099–2116.

275. Freudenberg U. A star-PEG-heparin hydrogel platform to aid cell replacement therapies for neurodegenerative diseases / U. Freudenberg, A. Hermann, P. B. Welzel [and others] // *Biomaterials*. – 2009. – № 30. – P. 5049–5060.
276. Schacht V. J. Effects of silver nanoparticles on microbial growth dynamics / V. J. Schacht, L. V. Neumann, S. K. Sandhi [and others] // *J. Appl. Microbiol.* – 2013. – №114(1). – P. 25–35.
277. Ghasemzadeh H. Antimicrobial alginate/PVA silver nanocomposite hydrogel, synthesis and characterization / H. Ghasemzadeh, F. Ghanaat // *J. Polym. Res.* – 2014. – № 21. – P. 355–269.
278. Pishbin F. Single-step electrochemical deposition of antimicrobial orthopaedic coatings based on a bioactive glass/chitosan/nano-silver composite system / F. Pishbin, V. Mouriño, J. B. Gilchrist [and others] // *Acta Biomater.* – 2013. – № 9. – P. 7469–7479.
279. Бакеева И. В. Наночастицы золота как структурирующие агенты при образовании гибридных нанокомпозитов / И. В. Бакеева, Ю. А. Колесникова, Н. А. Катаева // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2008. – № 2. – С. 329–336.
280. Коновалова В. В. Антимікробні мембрани на основі гідрогелевих нанореакторів / В. В. Коновалова, Ю. М. Самченко, Г. А. Побігай [та ін.] // *Доповіді Національної академії наук України*. – 2009. – № 10. – С. 123–129.
281. Fischer M. Multilayer hydrogel coatings to combine hemocompatibility and antimicrobial activity / M. Fischer, M. Vahdatzadeh, R. Konradi // *Biomaterials*. – 2015. – № 56. – P. 198–205.
282. Юданова Т. Н. Современные раневые покрытия: получение и свойства (обзор) / Т. Н. Юданова, И. В. Решетов // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2006. – Т. 40, № 2. – С. 24–31.
283. Sacco P. Silver-containing antimicrobial membrane based on chitosan-TPP hydrogel for the treatment of wounds / P. Sacco, A. Travan, M. Borgogna [and others] // *J Mater Sci Mater Med*. – 2015. – V. 26, № 3. – P. 128–140.
284. Kozicki M. Hydrogels made from chitosan and silver nitrate / M. Kozicki, M. Kołodziejczyk, M. Szyrkowska [and others] // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – V.

140, № 20. – P. 74–87.

285. Garcia-Astrain C. Biocompatible hydrogel nanocomposite with covalently embedded silver nanoparticles / C. Garcia-Astrain, Ch. Chen, M. Burón [and others] // *Biomacromolecules*. – 2015. – V. 16, № 4. – P. 1301–1310.

286. Franci G. Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. Review / G. Franci, A. Falanga, S. Galdiero [and others] // *Molecules*. – 2015. – V. 20, № 5. – P. 8856–8874.

287. Dos Santos C. A. Silver nanoparticles: Therapeutical uses, toxicity, and safety issues / C. A. Dos Santos, M. M. Seckler, A. P. Ingle [and others] // *J. Pharm. Sci.* – 2014. – № 103. – P. 1931–1944.

288. Prabhu S. Silver nanoparticles: Mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects / S. Prabhu, E. K. Poulouse // *Int. Nano Lett.* – 2012. – № 32. – P. 2–10.

289. Mijndonckx K. Antimicrobial silver: Uses, toxicity and potential for resistance / K. Mijndonckx, N. Leys, J. Mahillon [and others] // *Biometals*. – 2013. – № 26. – P. 609–621.

290. Lysakowska M. E. The activity of silver nanoparticles (Axonnite) on clinical and environmental strains of *Acinetobacter* spp / M. E. Lysakowska, A. Ciebiada-Adamiec, L. Klimek, M. Sienkiewicz // *Burns*. – 2015. – V. 41, № 2. – P. 364–371.

291. Muhsin T. M. Mycosynthesis and characterization of silver nanoparticles and their activity against some human pathogenic bacteria / T. M. Muhsin, A. K. Hachim // *World J. Microbiol. Biotechnol.* – 2014. – V. 30, № 2. – P. 2081–2090.

292. Schacht V. J. Effects of silver nanoparticles on microbial growth dynamics / V. J. Schacht, L. V. Neumann, S. K. Sandhi [and others] // *J. Appl. Microbiol.* – 2013. – V. 114, № 1. – P. 25–35.

293. Foldbjerg R. Global Gene Expression Profiling of Human Lung Epithelial Cells After Exposure to Nanosilver / R. Foldbjerg, E. S. Irving, Y. Hayashi [and others] // *Arch. Toxicol.* – 2012. – 130 (1). – P. 145–57.

294. Skorokhoda V. Mineral filled porous composites based on polyvinylpyrrolidone copolymers with bactericidal properties / V. Skorokhoda, N. Semenyuk, I. Dziaman and

- O. Suberlyak // *Chemistry & Chemical Technology*.—2016.—Vol.10, № 2. — P. 187–192.
295. Семенюк Н.Б. Технологічні особливості одержання пористих полімерних композитів на основі кополімерів полівінілпіролідону / Н. Б. Семенюк, І. З. Дзяман, В. Й. Скорохода // *Науковий вісник НЛТУ України*. — 2016. — № 26.4. — С. 290–295.
296. Paladini F. Metal-based antibacterial substrates for biomedical applications / F. Paladini, M. Pollini, A. Sannino, L. Ambrosio // *Biomacromolecules*. — 2015. — 16 (7). — P. 1873–1885.
297. Gupta I. Nano-Silver Toxicity: Emerging Concerns and Consequences in Human Health / I. Gupta, L. Duran, M. Rai // *Nanoantimicrobials Progress and Prospects*, 1st ed.; Cioffi, N, Rai, M, Eds.; Springer: Heidelberg, Dordrecht, London, and New York. — 2012. — p. 525–548.
298. De Lima R. Silver nanoparticles: A brief review of cytotoxicity and genotoxicity of chemically and biogenically synthesized nanoparticles / R. De Lima, A.B. Seabra, N. Durán // *J. Appl. Toxicol.* — 2012. — 32. — P. 867–879.
299. Ivask A. DNA melting and genotoxicity induced by silver nanoparticles and graphene / A. Ivask, N.H. Voelcker, S.A. Seabrook [and others] // *Chem. Res. Toxicol.* — 2015. — 28 (5). — P. 1023–35.
300. Gliga A. R. Size-dependent cytotoxicity of silver nanoparticles in human lung cells: the role of cellular uptake, agglomeration and Ag release / A. R. Gliga, S. Skoglund, I. O. Wallinder [and others] // *Part Fibre Toxicol.* — 2014. — 11. — P. 11–28.
301. Milić M. Cellular uptake and toxicity effects of silver nanoparticles in mammalian kidney cells / M. Milić, G. Leitinger, I. Pavičić [and others] // *J. Appl. Toxicol.* — 2015. — 35 (6). — P. 581–592.
302. AshaRani P. V. Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells / P. V. AshaRani, Low Kah Mun G., M. P. Hande, S. Valiyaveetil // *ACS Nano*. — 2009. — 3(2). — P. 279–290.
303. Mateescu A. Thin Hydrogel Films for Optical Biosensor Applications / A. Mateescu, Y. Wang, J. Dostalek, U. Jonas // *Membranes*. — 2012. — 2(1). — P. 40–69.
304. Guenther M., Gerlach G. Hydrogels for chemical sensors. In *Hydrogel Sensors*

and Actuators, 1st ed.; Urban, G.A., Ed.; Springer: Berlin, Germany. – 2009. – V.6. – P. 165–196.

305. Andersson O. Gradient hydrogel matrix for microarray and biosensor applications: An imaging SPR study / O. Andersson, A. Larsson, T. Ekbald, B. Liedberg // *Biomacromolecules*. – 2009. – № 10. – P. 142–148.

306. Guenther M. Chemical sensors based on multiresponsive block copolymer hydrogels / M. Guenther, D. Kuckling, C. Corten, G. Gerlach [and others] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2007. – Vol. 126, Issue 1. – P. 97–106.

307. Wang Y. Biosensor based on hydrogel optical waveguide spectroscopy / Y. Wang, C. J. Huang, U. Jonas [and others] // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2010. – 25(7). – P. 1663–1668.

308. Matsui J. SPR sensor chip for detection of small molecules using molecularly imprinted polymer with embedded gold nanoparticles / J. Matsui, K. Akamatsu, N. Hara [and others] // *Anal. Chem.* – 2005. – № 77. – P. 4282–4285.

309. Endo T. Stimuli-responsive hydrogel-silver nanoparticles composite for development of localized surface plasmon resonance-based optical biosensor / T. Endo, R. Ikeda, Y. Yanagida, T. Hatsuzawa // *Anal. Chim. Acta.* – 2008. – № 611. – P. 205–211.

310. Tokarev I. Specific biochemical-to-optical signal transduction by responsive thin hydrogel films loaded with noble metal nanoparticles / I. Tokarev, I. Tokareva, V. Gopishetty [and others] // *Adv. Mater.* – 2010. – Volume 22, Issue 12. – P. 1412–1416.

311. Stuart M. A. C. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials / M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer [and others] // *Nature Materials*. – 2010. – 9(2). – P. 101–113.

312. Endo T. Stimuli-responsive hydrogel-silver nanoparticles composite for development of localized surface plasmon resonance-based optical biosensor / T. Endo, R. Ikeda, Y. Yanagida, T. Hatsuzawa // *Analytica Chimica Acta*. – 2008. – Volume 611, Issue 2. – P. 205–211.

313. Vezouviou E. A near infrared holographic glucose sensor / E. Vezouviou, Ch. R. Lowe. // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2015. – Volume 68. – P. 371–381.

314. Polshettiwar V. Green chemistry by nano-catalysis / V. Polshettiwar, R. S. Varma // *Green Chem.* – V. 12. – 2010. – P. 743–754.
315. Попов Ю. В. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, И. И. Будко. // *ИЗВЕСТИЯ ВолгГТУ.* – 2014. – Выпуск 12, № 7(134). – С. 5–44.
316. Rodrigues M. In situ template synthesis of gold nanoparticles using a bis-imidazolium amphiphile-based hydrogel / M. Rodrigues, A. Genc, J. Arbiol [and others] // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2015. – Volume 446. – P. 53–58.
317. Chen Y. B. Preparation of polyvinylidene fluoride–nickel hollow fiber catalytic membranes for hydrogen generation from sodium borohydride / Y. B. Chen, Y. Shi, X. J. Liu, Y. F. Zhang // *Fuel.* – 2015. – Volume 140. – P. 685–692.
318. Cai Haokun. Robust nickel–polymer nanocomposite particles for hydrogen generation from sodium borohydride / Haokun Cai, Ping Lu, Jian Dong // *Fuel.* – 2016. – Volume 166. – P. 297–301.
319. Sagbas S. A novel p(AAm-co-VPA) hydrogel for the Co and Ni nanoparticle preparation and their use in hydrogel generation from NaBH_4 / S. Sagbas, N. Sahiner // *Fuel Process Technol.* – 2012. – Volume 104. – P. 31–36.
320. Seven F. Enhanced catalytic performance in hydrogen generation from NaBH_4 hydrolysis by super porous cryogel supported Co and Ni catalysts / F. Seven, N. Sahiner // *Journal of Power Sources.* – 2014. – Vol. 272. – P. 128–36.
321. Yan J. M. Synthesis of longtime water/airstable Ni nanoparticles and their high catalytic activity for hydrolysis of ammonia-borane for hydrogen generation / J. M. Yan, X. B. Zhang, S. Han [and others] // *Inorg. Chem.* – 2009. – 48 (15). – P. 7389–7393.
322. Zinchenko A. DNA hydrogel as a template for synthesis of ultrasmall gold nanoparticles for catalytic applications / A. Zinchenko, Y. Miwa, L.I. Lopatina [and others] // *ACS Applied Materials and Interfaces.* – 2014. – Volume 6, Issue 5. – P. 3226–3232.
323. Che Yuxin. Control of a catalytic activity of gold nanoparticles embedded in

DNA hydrogel by swelling/shrinking the hydrogel's matrix / Yuxin Che, Anatoly Zinchenko, Shizuaki Murata // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – № 445. – P. 364–370.

324. Ramtenkia V. Gold nanoparticle embedded hydrogel matrices as catalysts: Better dispersibility of nanoparticles in the gel matrix upon addition of N-bromosuccinimide leading to increased catalytic efficiency / V. Ramtenkia, V. D. Anumonb, V. Manohar [and others] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2012. – Volume 414. – P. 296–301.

325. Siegrist M. Public acceptance of nanotechnology foods and food packaging: The influence of affect and trust / M. Siegrist, M.-E. Cousin, H. Kastenholtz, A. Wiek // *Appetite*. – 2007. – Volume 49, Issue 2. – P. 459–466.

326. Barlow S. The potential risks arising from nanoscience and nanotechnologies on food and feed safety / S. Barlow, A. Chesson, J. D. Collins, [and others] // *The EFSA Journal*. – 2009. – V. 958. – P. 6–39.

327. Yam K. L. Intelligent packaging: Concepts and applications / K. L. Yam, P. T. Takhistov, J. Miltz // *J. Food Science*. – 2005. – V. 70., № 1. – P. 1–10.

328. Chaudhry Q. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector / Q. Chaudhry, M. Scotter, J. Blackburn, [and others] // *Food Additives and Contaminants*. – 2008. – V. 25., № 3. – P. 241–258.

329. Чумак В. Л. Оброблення результатів седиментаційного аналізу з використанням методу Ньютона / В. Л. Чумак, М. Р. Максимюк, О. І. Косенко // *Вісник НАУ*. – 2010. – № 4. – С.153–160.

330. Торопцева А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко // Л: Химия, 1972. – 416с.

331. Морозов Л. А. Методы анализа акрилатов и метакрилатов (практическое руководство) / Л. А. Морозов, Ю. А. Кашеварова, О. М. Слепцова (Ред.) // М: Химия – 1972. – 232 с .

332. Суберляк О. В. Термометрические исследования блочной трехмерной полимеризации композиций на основе 2-гидроксиэтилметакрилата / О. В.

- Суберляк, М. С. Курило, М. Л. Шекета // Вестник ЛПИ. – 1982. – № 163: Химия, технология веществ и их применение. – С. 41–43.
333. Лебедева М. И. Аналитическая химия: учебное пособие / М. И. Лебедева. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 160 с.
334. Суберляк О. Фотоколориметрические исследования в реакциях привитой полимеризации на поливинилпирролидон / О. Суберляк, В. Скорохода, М. Порецкая // Рук. деп. в УкрНИИНТИ 30.05.85 N 1165 Ук–85 Деп. 8с.
335. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул (вискозиметрический метод оценки). – М.: Химия, 1981. – 284 с.
336. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 335 с.
337. Shape-Memory Polymers / Volume Editor A. Lendlein // Advances in Polymer Science. – London, New York: Springer, 2010. – Vol. 226. – P.104–105.
338. Савченко Ю. М. Гідрофільність гелів на основі акриламідів та акрилонітрилу / Ю. М. Савченко, А. І. Баранова, З. Р. Ульберг // Доповіді Академії наук України. – 1992. – №2. – С. 108–111.
339. Практикум по высокомолекулярным соединениям / под ред. В. А. Кабанов – М.: Химия, 1985. – 224 с.
340. Суберляк О. В. Про механічні властивості прищеплених співполімерів полівинілпіролідону / О. В. Суберляк, І. Г. Тхір, В. Й. Скорохода // Вісн. Львів. політехн. ін-ту. – 1992. – № 260: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 57–59.
341. Галишин О. З. Наповнені гідрогелеві плівки для систем контрольованого вивільнення речовин / О. З. Галишин, Ю. Я. Мельник, А. Р. Ємець, В. Й. Скорохода // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2010. – № 667: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 408–411.
342. Васильківський І. С. Температурометричні мостові схеми для вимірювання теплофізичних характеристик / І. С. Васильківський, Я. П. Юсик // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2008. – № 617: Теплоенергетика. Інженерія довкілля.

Автоматизація. – С. 108–118.

343. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия. – 1984. – 240 с.

344. Кондир А. І. Застосування вібраційного магнітометра для фазового аналізу спеціальних сталей та сплавів / А. І. Кондир, А. К. Борисюк, І. П. Паздрій, С. Г. Швачко // Вибрации в технике и технологиях. – 2004. – № 2, (34). – С. 41–43.

345. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. – М.: Химия. – 1981. – 232с.

346. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высш. шк. – 1978. – 319 с.

347. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. – М.: Наука, 1964. – 576с.

348. Гриценко О. М. Еластогелеві кополімери полівінілпіролідону з (оліго)ефірметакрилатами / О. М. Гриценко, Н. Б. Семенюк, В. Й. Скорохода // Вісник ДУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування.– Львів, 1998. – №339. – С.92–95.

349. Гриценко О. М. Одностадійний метод формування виробів на основі полімерних гелів / О. М. Гриценко, В. Й. Скорохода, Н. Б. Семенюк // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 1998. – № 4. – С. 77–78.

350. Гриценко О. М. Оптимізація композиційних складів еластогелів / О. М. Гриценко, Ю. О. Клим, В. Й. Скорохода // Вісник ДУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування.– Львів, 1999. – № 361. – С.37–40.

351. Гриценко О. М. Дослідження прищепленої полімеризації на ПВП, ініційованої солями металів змінної валентності // В. Й. Скорохода., П. Й. Шаповал, І. В. Бухвак // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – 2000. – № 414. – С. 82–85.

352. Суберляк О. В. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП / О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, О. М. Гриценко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2000. – № 1. – С. 236–238.

353. Гриценко О. М. Йон-радикальний механізм матричної полімеризації ПВП-(мет)акрилатних композицій, що містять Me^{n+} / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк,

- В. Й. Скорохода // XIX Укр. конф. з орг. хімії. Львів.–2001.–Тези доп.– с.324.
354. Гриценко О. М. Дослідження полімеризації ПВП-(мет)акрилатних композицій, ініційованої Fe^{n+} / О. М. Гриценко, І. І. Гавло, В. Й. Скорохода, О. В. Суберляк // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування.– 2001. – № 426. – С. 68–70.
355. Суберляк О. В. Ефект каталізу системи полівінілпіролідон-йон металу в полімеризації (мет)акрилатів./ О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, О. М. Гриценко, І. В. Бухвак // Симпозіум «Сучасні проблеми каталізу» Донецьк.–2000. Тези доп.– с.19.
356. Skorokhoda V. Complex PVP- Me^{n+} – active catalyst of vinyl monomers polymerization / V. Skorokhoda, O. Suberlyak, O. Grytsenko // 15th International Congress of Chemical and Process Engineering. – Praga.–2002. Summaries. – P.179.
357. Гриценко О. М. Технологічні закономірності синтезу кополімерів на основі полівінілпіролідон-олігомерних композицій в присутності йонів металів змінної валентності: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук: спец. 05.17.06 “Технологія полімерних та композиційних матеріалів” / О. М. Гриценко.– Львів, 2002. – 20с.
358. Суберляк О. В. Особенности полимеризации 2-оксиалкилен(мет)акрилатов в полярных растворителях в присутствии поливинилпирролидона // О.В. Суберляк, С. С. Гудзера, В. И. Скорохода // Докл. АН УССР. Сер.Б. Геол., хим. и биол. науки. – 1986. – №7. – С. 49–51.
359. Суберляк О. В. Особенности безынициаторной полимеризации 2-оксиэтилен(мет)акрилата в присутствии поливинилпирролидона // О. В. Суберляк, М. Ш. Порецкая, Г. М. Яремко // Укр.хим.журн. – 1988.–Т. 54, № 10. – С. 1109–1111.
360. Suberlyak O. Researching influence the nature of metal on mechanism of synthesis polyvinilpyrrolidone metal copolymers / O. Suberlyak, O. Grytsenko, Kh. Nischak, N. Hnatchuk // Chemistry & chem. tecnology. – 2013. – Vol. 7, No. 3. – P. 289–294.
361. Гриценко О. М. Закономірності формування металонаповнених гідрогелів та плівкових матеріалів / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, Х. Я. Гішак // Вопросы

химии и химической технологии. – 2015. – № 1. – С.20–25.

362. Суберляк О. В. Блочна полімеризація композицій на основі оксиетиленакрілату в магнітному полі // В. Й. Скорохода, Н. Б. Бенедик, С. К. Яремкевич // Хімічна промисловість України. – 2001. – №6. – С. 32–36.

363. Суберляк О. В. Реакционная способность фоточувствительных поливинилпирролидон – 2 – оксиэтилметакрилатных композиций // О.В. Суберляк, М.Л. Шекета // Укр.хим.журн. – 1993.– Т. 59, № 12. – С. 48–50.

364. Суберляк О. В. Дослідження полімеризації полівінілпіролідон-(мет)акрилатних композицій в присутності дрібнодисперсних порошків металів / О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, А. І. Остапчук // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 283–289.

365. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ / М.Т. Брык . – Киев: Наукова думка, 1981.– 288 с.

366. Крылов О. В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах / О.В. Крылов, В. Ф. Киселев.– М: Химия, 1981. – 288 с.

367. Глінка Л. М. Загальна хімія / Л.М. Глінка. – Київ: Вища школа, 1976. – 622с.

368. Суберляк О. В. Влияние комплексообразования на полимеризацию 2-ОЭМА в присутствии поливинилпирролидона / О. В. Суберляк, В. И. Скорохода, И. Г. Тхир // Высокомолек. соед. – 1989. – Т. 31, № 5. – С. 336 – 340.

369. В. А. Кабанов. Комплексно-радикальная полимеризация / Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. – М: Химия, 1987. – 256 с.

370. Гриценко О.М. Дослідження комплексоутворення в системі полівінілпіролідон-метакрилат-йон металу// Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2006. – № 553. – С.295–298.

371. Гриценко О. М. Структурні характеристики металовмісних гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону / О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, Х. І. Ікава // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2008. – № 609: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 395–399.

372. Гриценко О. М. Квантово-механічні розрахунки комплексів ПВП-(мет)акрилат / О. М. Гриценко, П. Й. Шаповал, В. Й. Скорохода, О. В. Суберляк //

I Наук.конф. інституту прикл.математики та фунд.наук. – Львів. –2002. – Тези доп. – С.121.

373. Grytsenko O. Sorption capable film coatings with variable conductivity / O. Grytsenko, E. Spišak, L. Dulebová, V. Moravskii, O. Suberlyak // Materials Science Forum. – 2015. – № 818. – С. 97–101.

374. Гіщак Х. Я. Дослідження абсорбції для ПВП-метакрилатних композицій на поверхні металів / Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, О. В. Суберляк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2010. – № 667: Хімія, технологія речовин та їх застосування – С. 431–434.

375. Мельникова О.А. ИК-спектроскопическое изучение химической структуры полимерных комплексов лекарственных веществ на основе поливинилпирролидона / О. А. Мельникова, И. А. Самкова, М. Ю. Мельников [and others] // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 8. – С. 42–49;

376. Суберляк О. В. Особенности безынициаторной полимеризации 2-оксиэтилен(мет)акрилата в присутствии поливинилпирролидона / О. В. Суберляк, М. Ш. Порецкая, Г. М. Яремко // Укр. хим. журн. – 1988. – Т. 54. – №10. – С. 1109–1111.

377. Суберляк О. В. Вплив металічної поверхні порошкового наповнювача на структуру та властивості композиційних матеріалів на основі кополімерів метакрилатів з полівінілпіролідом / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2015. – Т. 52., № 2. – С. 14–23.

378. Липатов Ю.С. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Полимерные смеси и сплавы / Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, В. Ф. Росовицкий – Киев: Наукова думка, 1986. – 384 с.

379. Мамуня Е. П. Электропроводимость и теплопроводимость металонаполненных полимерных композиций / Е. П. Мамуня, Е. В. Лебедев // Матер., технол., инструм.– 1999.– Т.4, №1.– С.56–61.

380. Чмутин И. А. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия / И. А. Чмутин, С. В. Летягин, В. Г. Шевченко, А. Т. Пономаренко // Высокомолекулярные соединения, сер. А. – 1994.– Т. 36, № 4.– С. 699–713.

381. Suberlak O. The Perspectives of high hydrophilic filled polymers with specific characteriscits formation / O. Suberlak, O. Hrytsenko, K. Hishchak, V. Skorohoda. // *Postę w przetworstwie materiałów polimerowzch*. Częstochowa – 2006. – P. 258–262.
382. Suberlyak O. Synthesis of new conducting materials on the basis of polymer hydrogels / O. Suberlyak, O. Hrytsenko, Kh. Hishchak // *Chemistry & Chemical Technology*. – Vol. 2, No 2. – 2008. – P. 99–104.
383. Суберляк О. В. Перспективи одержання високогідрофільних наповнених полімерів із специфічними властивостями / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак // *Український хімічний журнал*. – 2008. – № 10, т. 74. – С. 117–121.
384. Гіщак Х. Я. Сорбційні та електропровідні властивості композиційних металогідрогелів полівінілпіролідону залежно від умов набрякання / Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, А. С. Глушик // *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. – 2013. – № 761 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С.369–373.
385. Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. – Москва: Химия, 1984.–240 с.
386. Суберляк О. В. Металовмісні полімерні гідрогелі. Формування в магнітному полі / О. В. Суберляк, Х. Я Гіщак, О. М. Гриценко, А. І. Остапчук // *Хімічна промисловість України*. – 2009. – № 3. – С. 35–38.
387. Патент 98187 України на корисну модель, МПК В29С 44/00, F16С 13/00. Спосіб одержання композиційних кополімерів полівінілпіролідону / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Гіщак Х. Я.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № u 2014 09834; заявл. 08.09.2014; опубл. 27.04.2015; Бюл. №8.
388. Чмутин И. А. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия. / И. А. Чмутин, С. В. Летягин, В. Г. Шевченко, А. Т. Пономаренко // *Высокомолекулярные соединения*. – 1994. – № 4. – С. 699–713.
389. Гнатчук Н. М. Вплив металічної поверхні на здатність до водопоглинання просторовозшитих металогідрогелів полівінілпіролідону / Н. М. Гнатчук, О. М. Гриценко, Х. Я Гіщак, Х. І. Фещур, О. В. Суберляк // *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. – 2011. – № 700: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 413–417.

390. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов – М.: Химия, 1977. – 301с.
391. Гриценко О. М. Використання металонаповнених полімерних гідрогелів для кондуктометричних вологомірів / О. М. Гриценко, Н. Є. Горбенко, А. В. Гайдук, О. В. Суберляк // Науковий вісник НЛТУ України. – 2016. – Вип. 26.1. – С. 223–229.
392. Липатов Ю. С. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Полимерные смеси и сплавы / Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, В. Ф. Росовицкий – Киев: Наукова думка, 1986. – Т.2. – 384 с.
393. Чмутин И. А. Электрические и электрохимические свойства композитов на основе полисопряженных полимеров и электропроводящего наполнителя / И. А. Чмутин [и др.] // ВМС. – 2001 – Серия А, том 43, № 45. – С. 861–86.
394. Недорезова П. М. Полимеризационно наполненные электропроводящие композиции полипропилен-графит, полученные с использованием высокоэффективных металлоценовых катализаторов / П. М. Недорезова // ВМС. – 2004. – Серия А, 2004, том 46, № 3. – С. 426–436.
395. Патент 85656 України на винахід; МПК С08F 271/00, С08 L 33/00, С 01В 31/04. Спосіб одержання електропровідних графітонаповнених полімерів / Суберляк О. В., Скорохода В. Й., Гриценко О. М. Гіщак Х. Я.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 200806875; заявл. 19.05.2008; опубл. 10.02.2009.; Бюл. № 3.
396. Патент 87567 України на корисну модель, МПК С 08 F 2/00, С 08 L 33/10. Спосіб одержання гідрофільних кополімерів / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Гіщак Х. Я., Гнатчук Н. М.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № u 2013 10940; заявл. 12.09.2013; опубл. 10.02.2014; Бюл. №3.
397. Grytsenko O. The features of film composite hydrogel materials obtaining technology by centrifugal molding / O. Grytsenko, O. Suberlak, I. Gajdoš, D. Fedasiuk // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Volume II: Kosice, 2014. – P. 213–230.
398. Пат. 102991 України на корисну модель; МПК G01L 9/04. Датчик тиску /

Суберляк О. В., Гриценко О. М., Олексюк Х. Я., Васильківський І. С.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № у 2015 05656; заявл. 08.06.2015. опубл. 25.11.2015; Бюл. № 22.

399. Суберляк О. В. Особливості синтезу та властивості наповнених кополімерів ГЕМА з ПВП / О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, О. М. Гриценко // X Українська конференція з ВМС. Київ, 12–14.10. 2004.– С.176.

400. Suberlyak O. The Development of composition hydrogel materials of special application / O. Suberlyak, O. Grytsenko, H. Gishchak // IV Українсько-Польська наукова конференція „Полімери спеціального призначення”. – Дніпропетровськ – 2006. – С. 71.

401. Суберляк О. В. Особливості полімеризації акрилових мономерів на комплексі метал-полівінілпіролідон / О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко // XI Українська конференція з ВМС. – Дніпропетровськ. – 1–5. 10. 07. – С. 191.

402. Гнатів І. І. Електропровідні металогідрогелі з анізотропними властивостями / І. І. Гнатів, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, О. В. Суберляк // Тези доп. Дванадцята наукова конференція „Львівські хімічні читання–2009”. – (1–4 червня 2009р.). – Львів. – Т2.

403. Суберляк О.В. Дослідження взаємодії в системі полівінілпіролідон-метакрилат за участю металевої поверхні / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, Х. І. Фещур // Тези доп. XII укр. конф. з високомолекулярних сполук „ВМС–2010”. – Київ. – 18–21.10.2010. – С. 170.

404. Фещур Х. І. Гетерогенна кополімеризація (мет)акрилатів з полівінілпіролідонем в присутності порошків металів / Х. І. Фещур, Н. М. Гнатчук, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко // Тези доп. XIII наукової конференції „Львівські хімічні читання–2011”. – Львів . – 28.05.–1.06.2011. – Т35.

405. Hrytsenko O. The structural characteristics of polyvinylpyrrolidone metal-containing co-polymers / O. Hrytsenko, O. Suberlyak, K. Hishchak, N. Gnatchuk // Abstracts of V International Conference «Modern problems of physical chemistry» (5-8, September, 2011). – Donetsk. – 2011. – P.143.

406. Сысоева И. В. Современное представление о биологическом действии магнитных полей и их применение в медицине / И. В. Сысоева // Медицинские

новости. – 2005. – № 4. – С. 21–28.

407. Mert T. Regenerative effects of pulsed magnetic field on injured peripheral nerves / T. Mert // *Alternative Therapies in Health & Med.* – 2006. – Vol. 12, No 5. – P. 42–49.

408. Гишинская Н. Ю. Магнитотерапия заболеваний нервной системы / Н. Ю. Гишинская // *Альманах клинической медицины.* – 1998. – №1. – С. 224–231.

409. Суворов А. П. Использование магнитного поля при лечении больных воспалительными заболеваниями мочеполовой сферы / А. П. Суворов, В. А. Волнухин // *Альманах клинической медицины.* – 2007. – №15. – С. 98–104.

410. Белясова Е. М. Использование магнитотерапии в многофакторной профилактике и лечении болезней пародонта / Е. М. Белясова, В. И. Урбанович, Л. В. Белясова // *Медицинский журнал.* – 2009. – № 3. – С. 99–101.

411. Веремей Э. И. Магнитотерапия при переломе трубчатых костей у собак / Э. И. Веремей // *Ветеринария.* – 1990. – № 10. – С. 61.

412. Fernando Yanez. Macromolecule release and smoothness of semiinterpenetrating PVP–pHEMA networks for comfortable soft contact lenses / Fernando Yanez, Angel Concheiro, Carmen Alvarez-Lorenzo // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics.* – 2008. – V. 69(3). – С. 1094–1103.

413. Мельник Ю. Я. Гідрогелеві мембрани на основі кополімерів полівінілпіролідону. Особливості технології формування / Ю. Я. Мельник, О. З. Галишин, В. Й. Скорохода, О. В. Суберляк // *Хім. пром. України.* – 2009. – № 4. – С. 26–30.

414. Вакулюк П. В. Композитні мембрани на основі флуоровмісних полімерів для мембранної дистиляції / П. В. Вакулюк, В. В. Петрук, Н. О. Манжос, М. Я. Вортман, С. І. Лобок, А. Ф. Бурбан // *Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології.* – 2012. – Т. 131. – С. 33–39.

415. Мельник Ю. Я. Тонкоплівкові полімерні композити мембранного типу з підвищеними фізико-механічними властивостями / Ю. Я. Мельник, Г. В. Яцульчак, Н. В. Гіль, О.В. Суберляк // *Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування».* – 2010. – № 667 – С. 433–436.

416. Пат. 546484 СССР, М.Кл. В29С5/04. Установка для центробежного

формования полых изделий / Середин Д.Г.; – № 2067071/05; заявл. 15.10.74; опубл. 15.02.77, Бюл. № 6.

417. Grytsenko O. Development of equipment for the production of hydrogel films by centrifugal molding / O. Grytsenko, T. Jachowicz, O. Suberlyak, V. Krasinskyi // Advanced technologies in designing, engineering and manufacturing research problems. Monography. Lublin, 2015. – P.29–42.

418. Патент 106952 України на винахід, МПК C08F271/02, C08L33/10. Установка для відцентрового формування трубчастих виробів з полімерних матеріалів / Суберляк О. В., Гриценко О. М.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2013 14383; заявл. 09.12.2013; опубл. 27.10.2014; Бюл. №20.

419. Энциклопедия полимеров. [Текст] / Ред. коллегия: В.А. Кабанов (глав. ред.) [и др.]. – М.: Советская энциклопедия, 1977.– Т.3. – 1152с.

420. Гриценко О.М. Технологічні закономірності синтезу кополімерів на основі полівінілпіролідон-олігомерних композицій в присутності йонів металів змінної валентності: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук: спец. 05.17.06 “Технологія полімерних та композиційних матеріалів” / О. М. Гриценко.– Львів, 2002.–20с.

421. Суберляк О. В. Металонаповнені гідрогелеві плівки. Закономірності технології одержання відцентровим формуванням / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Ю. Б. Коваль, П. П. Волошкевич // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 5. – С. 33–39.

422. Гриценко О. М. Розрахунок та обґрунтування технологічних параметрів одержання плівкових гідрогелевих матеріалів відцентровим формуванням / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, П. П. Волошкевич, Ю. Б. Коваль // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2014. – № 787: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 458–464.

423. Савельев И.В. Курс физики / И.В. Савельев – М.: Наука, 1989. – 352с.

424. Выгодский М.Я. Справочник по элементарной математике / М. Я. Выгодский. – М.: Наука, 1964. – 420с.

425. Пат. 104863 України на корисну модель; МПК C08F 2/02, C08L 33/10. Спосіб одержання композиційної гідрогелевої плівки / Суберляк О. В., Гриценко

О. М., Олексюк Х. Я.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № у 2015 07501; заявл. 27.07.2015. опубл. 25.02.2016; Бюл. №4.

426. Пат. RU 2001131135/02, МПК C23C22/20. Преобразователь ржавчины / Алмазова Э.А., Фреймарк М.В.; заявник і власник Алмазова Э.А., Фреймарк М.В. заявл. 20.11.2001; опубл. 10.06.2003.

427. Гриценко О. М. Вплив ініціувальної системи на структуру та властивості гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону / О. М. Гриценко, Н. М. Гнатчук, О. В. Суберляк // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 5/8(65). – С.59–63.

428. Гнатчук Н. М. Гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону як матриці для хімічного відновлення металів / Н. М. Гнатчук, О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, В. В. Фіняк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2013. – № 761 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 363–369.

429. Суберляк О. В. Гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону як матриці для хімічного відновлення металів / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Н. М. Гнатчук, Н. М. Баран // XIII Українська конференція з ВМС, 7–10 жовтня. – Київ. – 2013. – С.402–404.

430. Суберляк О. В. Закономірності синтезу йонопрониких та електропровідних ПВП-вмісних гідрогелів / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, В. Й. Скорохода // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2007. – № 590: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 371–376.

431. Свиридов В. В. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова. – Минск: Университетское, 1987. – 267 с.

432. Яворський В. Т. Електрохімічне напилення металевих, конверсійних та композиційних покриттів / В. Т. Яворський, О. І. Кунтий, М. С. Хома. – Львів: Львівська політехніка, 2000. – 216 с.

433. Петрова Т. П. Химические покрытия / Т. П. Петрова // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 11. – С. 57–62.

434. Гриценко О. М. Дослідження кінетичних закономірностей хімічного осадження нікелю / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, В. С. Моравський, А. В.

- Гайдук // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – № 1/6(79). – С. 26–31.
435. Перепелкин К. Е. Газовые эмульсии / К. Е. Перепелкин. – Л.: Химия, 1979. – 200 с.
436. Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом / К. М. Вансовская. – Л.: Машиностроение, 1985. – 103 с.
437. Manish Kumar. Fabrication of Langmuir–Blodgett film from Polyvinylpyrrolidone stabilized NiCo alloy nanoparticles / Manish Kumar, Anjali Pathak, Mandeep Singh, M.L. Singla // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 519, Issue 4. – P. 1445–1451.
438. Rodriguez G. Synthesis and Characterization of Metallic Nanoparticles Stabilized with Polyvinylpyrrolidone / G. Rodriguez, G. Gonzalez, P. Silva // Microscopy and Microanalysis. – 2005. – Vol. 11. – P. 1944–1945.
439. Семко Л. С. Перетворення в наноструктурних порошках нікелю і нанокompозиті нікель/декстран / Л. С. Семко, О. І. Кручек, Л. С. Дзюбенко, П. П. Горбик, О. І. Оранська // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2008. – Т. 6, № 1. – С. 137–146.
440. Гриценко О. М. Структурні характеристики хімічновідновленого нікелю як наповнювача полімерних гідрогелів / О. М. Гриценко, А. В. Гайдук, Х. М. Бедльовська, І. Гайдос // Вісник НУ «Львівська політехніка» – 2016. – № 841: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 351–357.
441. Дзидзигури Э. Л. Закономерности формирования дисперсности нанопорошков металлов в процессе восстановления / Э. Л. Дзидзигури, В. В. Левина, Е. Н. Сидорова, Д. В. Кузнецов // Физика металлов и материаловедение. – 2001. – Т. 91, № 6. – С. 51–57.
442. Мартин Є. В. Геометричні засоби оптимізації композиційних складів полімерних гідрогелів / Є. В. Мартин, П. П. Волошкевич, О. М. Гриценко // Праці Таврійського державного агротехнологічного університету. – 2008. – Т. 38. – С.52–58.
443. Фещур Х. Я. Вплив присутності мономеру та йонів металів змінного ступеня окиснення на структурні параметри полівінілпіролідону в розчині / Х. Я.

Фещур, Н. М. Гнатчук, О. М. Гриценко, В. С. Моравський, О. В. Суберляк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2012. – № 726: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 422–427.

444. Suberlyak O. The role of FeSO_4 in the obtaining of polyvinylpyrrolidone copolymers / O. Suberlyak, O. Grytsenko, V. Kochubei // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – Vol. 9, No 4. – P. 429 – 434.

445. Гриценко О. М. Дослідження комплексоутворення в системі полівінілпіролідон-метакрилат-йон металу // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2006. – № 553: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 295–298.

446. Коваль Ю. Б. Встановлення температурного режиму одержання металогідрогелів полівінілпіролідону на стадії полімеризації / Ю. Б. Коваль, О. М. Гриценко, Суберляк О. В., Волошкевич П. П. // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2015. – №812: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 372–378.

447. Королев Г. В. Термометрия как метод изучения кинетики полимеризации / Г. В. Королев, Б. В. Павлов, А. А. Берлин // Высокомолек. соед. – 1959. – Т.1, №9. – С. 1396 – 1402.

448. Суберляк О. В. Термометрические исследования блочной трехмерной полимеризации композиций на основе 2-ОЭМА / О. В. Суберляк, М. С. Курило, М. Л. Шекета // Вестник львов. политех. ин-та. "Химия, технология веществ и их применение". – 1982. – №163. – С. 41–43.

449. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе: М.: Химия. – 1974. – 784с.

450. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Пер.с немецкого В.Архангельского. По ред. Э. Олейника, М.: Химия. – 1976. – 472 с.

451. Хаслам Д. Идентификация и анализ полимеров / Д. Хаслам, Г. А. Виллис; пер. с англ.: А. Я. Лазарис . – М. : Химия, 1971 . – 432 с.

452. Суберляк О. В. Сополимеры метакриловых эфиров гликолей с ПВП для получения диализных мембран / О. В. Суберляк, В. И. Скорохода, И. Г. Тхир // Журн. прикл. химии. – 1989. – № 6. – С. 1330–1333.

453. Суберляк О. В. Мембраны на основе преполимерметакрилатных сополимеров в процессах ультрафильтрации растворов электролитов / О. В. Суберляк, О. С. Заїкіна, Ю. Я. Мельник // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17, № 15.– С. 508–516.
454. Патент 109738 України на винахід; МПК C08L 33/10, C08F 2/04, C08F 4/42, C01G 53/00, C08L 39/06. Спосіб одержання композиційних металовмісних гідрофільних кополімерів полівінілпіролідону / Суберляк О. В., Гриценко О. М. Коваль Ю. Б.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2014 05437; заявл. 21.05.2014; опубл. 25.09.2015; Бюл. № 18.
455. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. проф. Я.С. Уманского // М.: Физматгиз, 1961. – 455 с.
456. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / пер. с англ. – М.: Наука, 1978. – 769с.
457. Koval Y. Formation of nickel-containing hydrogels on the basis of polyvinylpyrrolidone by chemical reduction of metal on the polymerization stage / Y. Koval, O. Grytsenko, O. Suberlyak // 16th JCF- Fruhjahrssymposium, March 26–29, – Jena, Germany. – 2014. – P.175.
458. Grytsenko O. Obtaining of metal composites by chemical reduction of metal on the stage of polymer matrix formation / O. Grytsenko, O. Suberlyak, Yu. Koval, P. Voloshkevych // Scientific-Practical International Conference «Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing», February 18-19, – Lviv, Ukraine. – 2015. – P.28.
459. Koval Yu. New composite metal-filled materials on the basis of polymer hydrogels / Yu. Koval, O. Grytsenko, O. Suberlyak // 17th JCF- Fruhjahrssymposium, March 25–28, – Münster, Germany. – 2015. – P.84.

Додаток А

Технологічні умови та методики очищення ГЕМА, ПВП та ПБ

Очищення ГЕМА

Неочищений ГЕМА, який містить домішки метакрилової кислоти, диметакрилового ефіру, води та інгібіторів, очищують перегонкою у вакуумі.

Для перегонки використовують високий дефлегматор ректифікаційний (40-80 см) (може бути замінений насадкою Кляйзена), прямий холодильник типу ХПТ-400 (ГОСТ 25336-82), відгінний куб (тригорла круглодонна колба типу КГУ-ЗКШ (ГОСТ 25336-82) ($V=3000\text{мл}$)), термометри і колби-приймачі типу КП (ГОСТ 25336-82), або приймач-павук (ГОСТ 25336-82). Для нагріву використовують електропіч типу ЕПШ-1-0.8/220М (ГОСТ 14919-83). Вакуум створюють за допомогою масляного вакуум-насоса типу 2НВР-5ДМ (ТУ 28-04-604-79). Крім того, використовуються охолоджуючі установки (термокамери ТК-500 (ТУ 6-5К1.331.003ТУ-81) або сухий лід) – для охолодження приймача і вловлювачів. Перед перегонкою до ГЕМА додають $0,3\div 0,5\%$ гідрохінону (ГОСТ 19627-74), або безводного хлориду міді марки «ч» (ГОСТ 4164-79).

Перегонка здійснюється на масляній бані (силіконове масло марки ПМС-100 (ГОСТ 13032-77)) в металічній ємності об'ємом до 5л) з температурою $90\text{-}110^\circ\text{C}$ (у відгонному кубі $70\div 90^\circ\text{C}$) і вакуумі $15\div 20$ мм.рт.ст. ($2,0\times 10^{-2}\div 2,6\times 10^{-2}$ атм) за температури парів $60\div 72^\circ\text{C}$. Після досягнення температури парів $72\text{-}74^\circ\text{C}$ змінюють приймач і підвищують вакуум до $5\div 1$ мм.рт.ст. ($0,7\times 10^{-2}\div 0,1\times 10^{-2}$ атм); температура бані $100\div 120^\circ\text{C}$, у відгонному кубі – $90\div 110^\circ\text{C}$. За таких умов збирають фракцію з температурою в парах до $72\div 76^\circ\text{C}$. За досягнення даної температури приймач змінюють повторно і збирають головну фракцію ГЕМА, який переганяється за температури $76\div 86^\circ\text{C}$ та $5\div 1$ мм.рт.ст. ($0,7\times 10^{-2}\div 0,1\times 10^{-2}$ атм). Під час перегонки основної фракції приймач бажано охолоджувати в бані з льодом. Вихід чистого дистиляту складає $55\div 70\%$ від кількості завантаженого ГЕМА. Очищений ГЕМА містить $98,5\%$ основної речовини і представляє собою за температури 20°C прозору, безбарвну рухливу рідину з показником заломлення $n_{\text{д}}^{20}=1,4514\div 1,4520$ та вмістом метакрилової кислоти не більше $0,25\%$,

диметакрилату етиленгліколю не більше 0,2% і води не більше 0,1%.

Порядок виконання операцій

Для роботи використовується чистий та сухий скляний посуд. З'єднувальні шліфи змащуються вакуумною змазкою (ГОСТ 15975-70).

1. У плоскодонну колбу типу П (ГОСТ 25336-82), об'ємом 2÷3л завантажують необхідну кількість інгібітора (гідрохінон або безводний хлорид міді). Додають 1,5÷2л ГЕМА, який потребує очищення. Колбу встановлюють на магнітну мішалку типу ММ-5 (ТУ 25-11.834-80) і перемішують за кімнатної температури до остаточного розчинення інгібітора.

2. Складають установку для перегонки та під'єднують її до вакуум-насоса через вловлювач, встановлений у охолоджувальній пристрій, увімкнений через випрямляч ВСП-33.

3. Заливають у відгінний куб приготовлений розчин ГЕМА та інгібітора.

4. Подають холодоагент (охолоджена до $-7 \div -15^{\circ}\text{C}$ водопровідна вода) у холодильник установки та охолодження вловлювача.

5. Встановлюють у відгінний куб капіляр та термометр зі шліфом з шкалою від 0 до 150°C (ГОСТ 28498-90). Затискач на капілярі частково перекривають.

6. Після досягнення температури вловлювача $-15 \div -30^{\circ}\text{C}$ (контроль температури здійснюється скляним термометром типу Б-3 (ГОСТ 28498-90) із шкалою $-30 \div +25^{\circ}\text{C}$) вмикають вакуум-насос. Редукційним клапаном на насосі встановлюють необхідний вакуум, затискачем на капілярі – нормальне «кипіння» у колбі (спокійне барботування повітрям).

7. Після встановлення вакууму вмикають нагрів бані. Перегонку здійснюють за вказаним вище режимом. Під час перегонки приймачі бажано охолоджувати у бані з льодом.

Очищений ГЕМА зберігають у скляних ємностях з різьбовими корками у холодильнику за температури $-5 \div +5^{\circ}\text{C}$ не більше місяця.

Підготовка ПВП

Полівінілпіролідон (ТУ 64-9-03-86, прим. 2) перед використанням необхідно сушити. З цією метою насипають в сухі чашки Петрі марки ЧБН-2 (ГОСТ 25336-

82) невисоким шаром, приблизно 1,5 норми ПВП, необхідної для приготування композиції і поміщають на 1 год у термошафу марки 2В-151 (ТУ 64-1-909-80) з температурою $50\div 60^{\circ}\text{C}$. Сухий ПВП бажано зберігати у ексікаторі типу 2-150, 2-180 або 2-240 (ГОСТ 25336-82) над кальцієм хлористим “ч” (ГОСТ 450-77) або силікагелем (ГОСТ 3956-76).

Очищення ПБ

ПБ очищають від домішок перекристалізацією. Перекристалізацію здійснюють з гарячого етилового спирту-ректифікату ($50-60^{\circ}\text{C}$).

Порядок виконання операцій

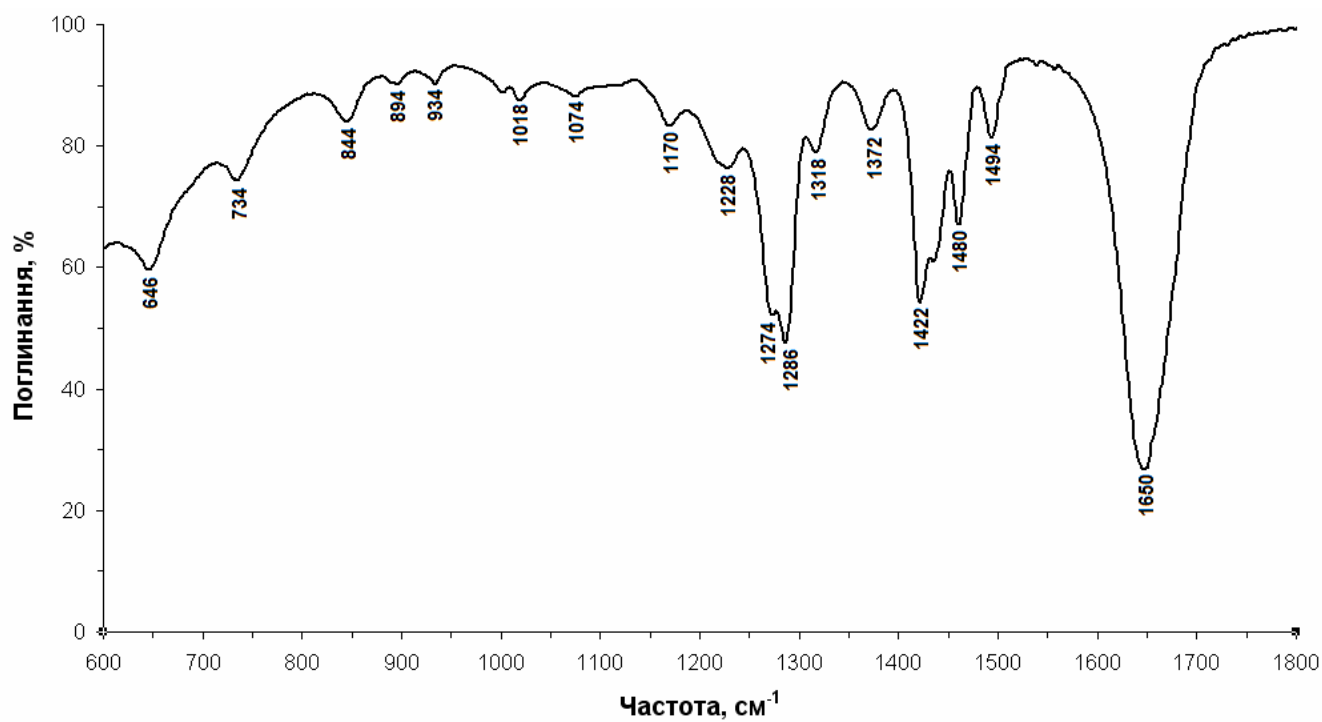
Для роботи необхідні: колба Бунзена (ГОСТ 25336-82), водоструминний насос (ГОСТ 25336-82), фільтр Шота або фільтрувальна лійка (ГОСТ 25336-82) з беззольним паперовим фільтром, термостійкі стакани (ГОСТ 25336-82) ємністю $0,15\div 0,5$ дм³. Для перекристалізації використовують 5г ПБ.

Розчиняють ПБ до насичення в гарячому (50°C) спирті-ректифікаті. Фільтрують від нерозчинних пероксидів через нагрітий в термошафі до 50°C фільтр Шота №1 з використанням вакууму ($15,8\times 10^{-2}\div 13,2\times 10^{-2}$ атм) від водоструминного насосу. Переливають фільтрат з колби Бунзена в стакан і охолоджують на водяній бані з льодом. Отримані кристали відфільтровують і сушать у термошафі за $45\pm 3^{\circ}\text{C}$ до постійної маси. Фільтр промивають холодним етанолом і зливають у маточний розчин, після чого повторюють стадію кристалізації і фільтрування. Кристали, які утворились після повторного охолодження розчину, відфільтровують і сушать у термошафі за $45\pm 3^{\circ}\text{C}$ до постійної маси. Після очищення ПБ представляє собою порошок з дрібних безбарвних кристалів без запаху за температури 20°C та з температурою плавлення $99\div 101^{\circ}\text{C}$.

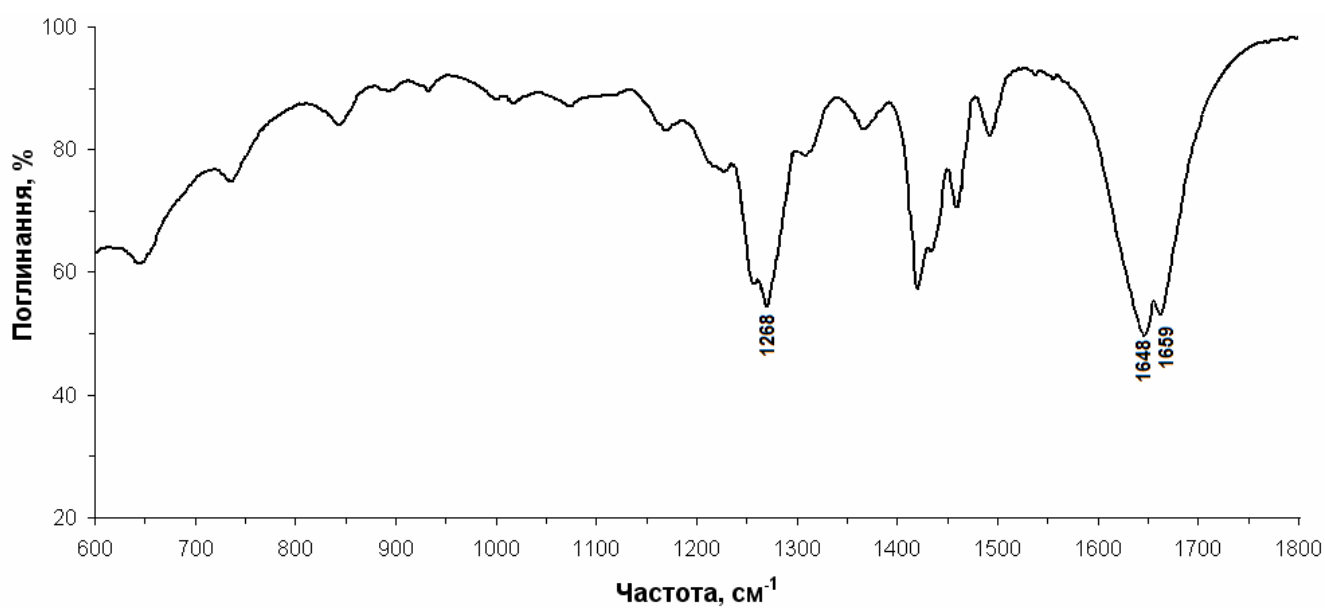
Додаток Б

ІЧ спектроскопічні дослідження металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів
та компонентів вихідної композиції

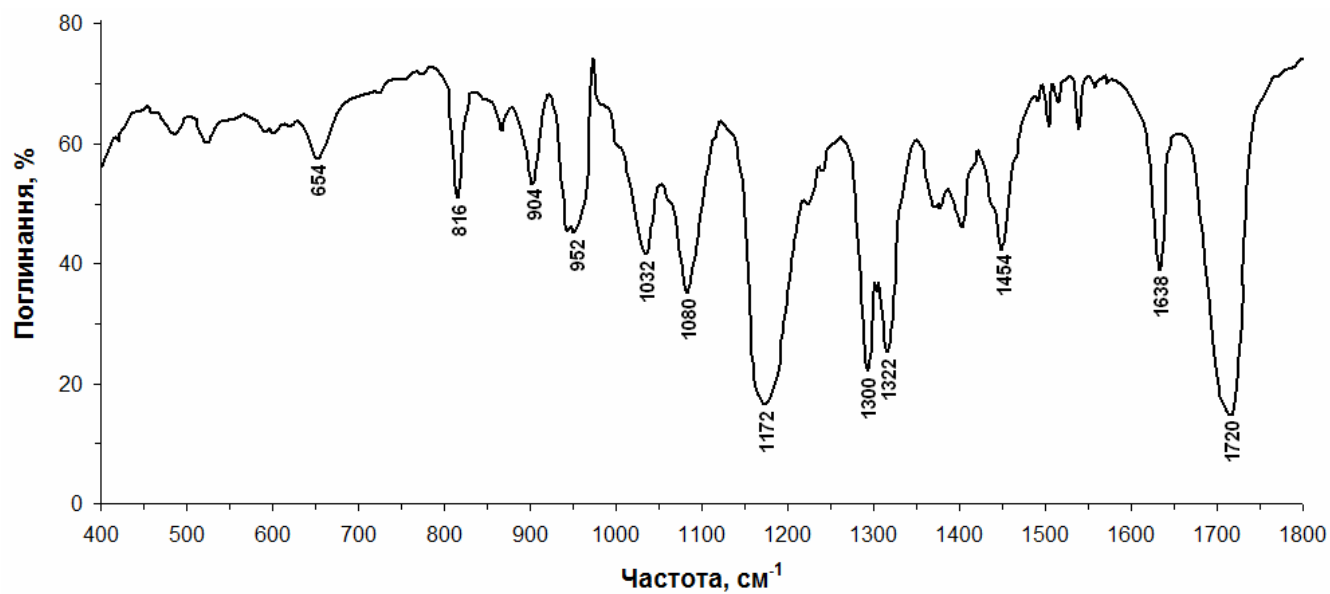
Б1. Інфрачервоний спектр ПВП



Б2. Інфрачервоний спектр комплексу Zn-ПВП

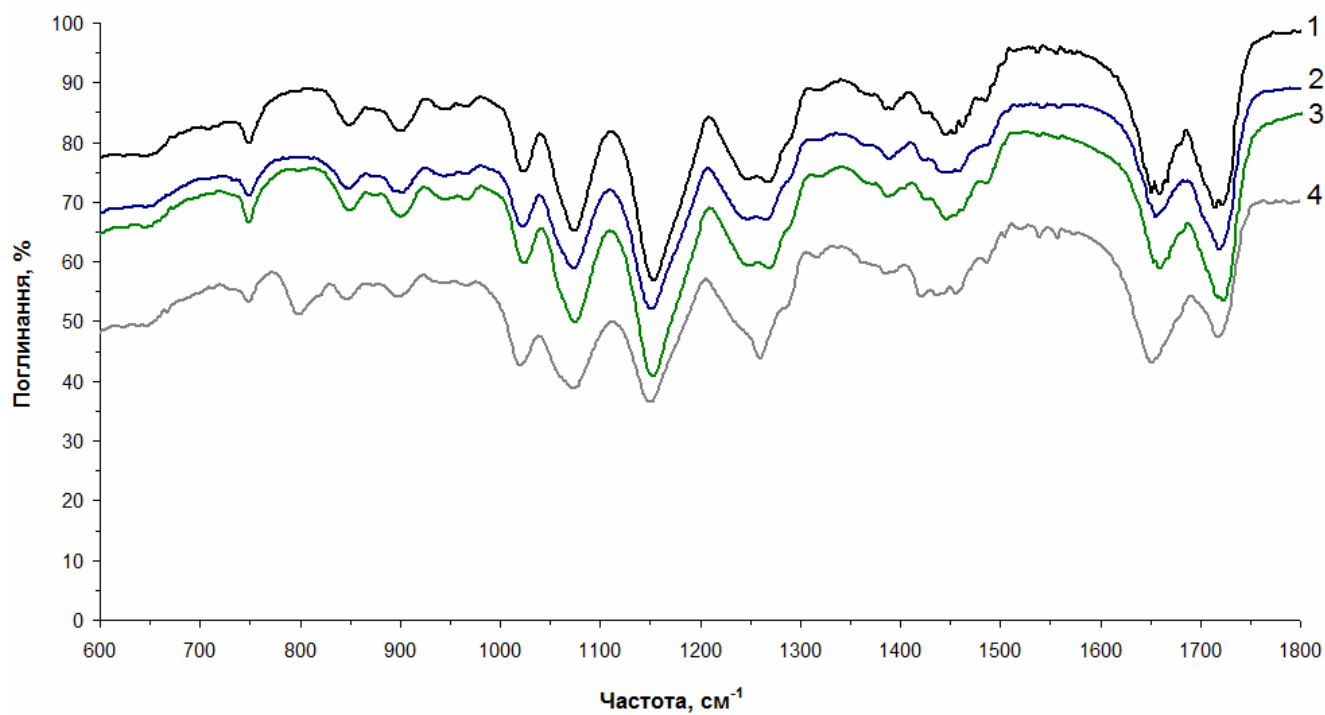


Б3. Інфрачервоний спектр ГЕМА



Б4. Інфрачервоні спектри кополімерів

(ГЕМА-ПВП=80:20 мас.ч.; [Me]=10 мас.%)



1 – без Me (ініціатор – ПБ); 2 – Co; 3 – Zn; 4 – Ni

Додаток В



АКТ

дослідної апробації композиційних металонаповнених гідрогелевих матеріалів для давачів вологості ґрунтів

Комісією у складі:

від Державної екологічної інспекції – начальника відділу інструментально-лабораторного контролю, к.г.н., Боднарчук Тетяни Василівни, головного спеціаліста відділу інструментально-лабораторного контролю Довган Оксани Петрівни, від НУ «Львівська політехніка» – завідувач кафедри хімічної технології переробки пластмас (ХТПП), т.х.н., проф. Суберляка О.В., к.т.н., доцента кафедри ХТПП Гриценка О.М., аспіранта кафедри ХТПП Гайдук А.В., складено даний акт в тому, що за період з 23 травня 2016 р. по 27 травня 2016 р. проведено експерименти з використання полімерних металонаповнених гідрогелів як матеріалів давачів вологості ґрунту.

Давач призначений для дистанційного контролю вологості ґрунту. Конструктивно виконаний таким чином, що основна частина давача виготовляється з гідрофільного пористого металонаповненого матеріалу, у якому знаходяться два ізольовані електричні контакти, під'єднані до вимірювача опору. Робота давача полягає у сорбуванні вологи з ґрунту із одночасною зміною електропровідності, яка ідентифікується зміною опору пористого матеріалу давача.

Як еталон для вимірювань використано термогравіметричний метод (ГОСТ 5180–84. ГРУНТИ. Методи лабораторного визначення фізичних характеристик), за яким визначали абсолютну вологість зразків ґрунту W_0 .

Робота давача складається з трьох етапів: 1) підготовка давача до роботи; 2) визначення коефіцієнту кореляції; 3) визначення вологості ґрунту.

1. Підготовка давача до роботи (на базі кафедри ХТПП).

1.1. Матеріал із вбудованими електродами витримували 24 год у дистильованій воді для встановлення повної рівноваги набрякання.

1.2. Перед використанням здійснили висушування матеріалу до постійної маси за температури 80°C протягом 24 год.

1.3. Для здійснення вимірювання попередньо виконували побудову градуовального графіка $R=f(W)$.

2. Визначення коефіцієнта кореляції k . Приймається постійним для серії експерименту з умовою, що солевий склад ґрунту в зоні дослідження є постійним.

$$k = \frac{W_0^1}{W_\partial^1}, \text{ де}$$

W_0^1 – абсолютна вологість першого зразка ґрунту, %

W_∂^1 – вологість ґрунту першого експерименту, визначена з градуовального графіка кондуктометричним методом, %

3. Визначення вологості ґрунту (безпосереднє вимірювання).

3.1. Встановлення зонда з сухим кондуктометричним давачем у ґрунт на глибину 10 см

3.2. Вимірювання опору давача кожного дня протягом тижня.

3.3. За допомогою градуовального графіка переведення значення опору у вологість за умов експерименту.

3.4. Встановлення дослідної вологості:

$$W_i = k \cdot W_0^i$$

Результати досліджень представлені у таблиці.

Результати досліджень вологості ґрунту

№	Дата	$T_{\text{пов}}$, °C	$U_{\text{пов}}$, %	P, мм.рт.ст.	W_0^i , %	W_δ^i , %	δ , %
1	23.05.2016.	17	68	733	21,16	-	-
2	24.05.2016.	20	51	728	19,42	19,11	1,6
3	25.05.2016.	14	72	727	15,75	15,29	2,9
4	26.05.2016.	15	82	731	18,47	18,09	2,1
5	27.05.2016.	14	96	735	17,57	17,19	2,2

$T_{\text{пов}}$ – температура повітря на момент експерименту, °C; $U_{\text{пов}}$ – відносна вологість повітря на момент експерименту, %; P – атмосферний тиск, мм.рт.ст., W_0^i – абсолютна вологість зразка ґрунту, визначена термогравіметричним методом, %; W_δ^i – вологість ґрунту експериментальна, визначена кондуктометричним методом, %; δ – відносна похибка вимірювань, %

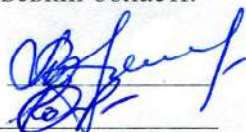
За результатами випробувань можна зробити наступні висновки:

- представлений гідрогелевий композиційний матеріал цілком придатний для вимірювання вологості ґрунту кондуктометричним методом за умови введення коефіцієнта кореляції, середня абсолютна похибка вимірювання відносно даних термогравіметричного методу становить 2,2%;
- впровадження розробленого матеріалу для давачів вологості можливе за умови використання у вимірювальному блоці цифрового рідинно-кристалічного індикатора і методу вимірювання, який би дозволив одержувати значення вологості ґрунту на цифровому табло у кінцевому вигляді без додаткових обчислень;
- запропоновано прискорений стаціонарний спосіб визначення вологості ґрунту значно зменшує витрати часу, праці під час його застосування порівняно з еталоном, а саме – відсутнє довготривале сушіння вологого зразка в термостаті та необхідність багаторазового зважування зразків ґрунту до постійної маси, існує можливість оперативного визначення вологості ґрунту у будь-яку пору дня та року без використання громіздкого лабораторного обладнання.

Комісія констатує, що проведені випробування підтверджують можливість використання полімерних металонаповнених гідрогелів, розроблених на кафедрі хімічної технології переробки пластмас як матеріалів кондуктометричних давачів вологості ґрунту.

Від відділу інструментально-лабораторного контролю Державної екологічної інспекції у Львівській області:

нач. відділу Боднарчук Т.В.
гол. спец. Довган О.П.



Від Національного університету «Львівська політехніка»:

проф. Суберляк О.В.
доц. Гриценко О.М.
асп. Гайдук А.В.



Додаток Г

«Затверджую»
Директор ТзОВ "ГАЛВОКС"
Топчак Р.В.
«18» березня 2016р.



АКТ

дослідно-промислової апробації технології, обладнання та оснащення для відцентрового формування плівкових матеріалів з полімерних гідрогелів

Ми, що нижче підписалися: головний технолог ТзОВ "ГАЛВОКС" Кобзар Т.М., завідувач кафедри хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка», д.х.н., проф. Суберляк О.В., к.т.н., доцент кафедри хімічної технології переробки пластмас Гриценко О.М., склали даний акт про те, що в дослідній лабораторії ТзОВ «ГАЛВОКС» в період з 14 березня 2016 р. по 18 березня 2016 р. проведено відтворення технології та апробацію обладнання з оснащенням для виготовлення гідрогелевих плівок методом відцентрового формування.

Для формування використано відцентрову установку з формою, яка зконструйована та виготовлена на кафедрі ХТПП.

Плівкові гідрогелеві матеріали одержували полімеризацією композицій на основі полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом в присутності солей металів змінного ступеня окиснення (FeSO_4) або металічної поверхні дисперсних порошків.

Процес плівкоутворення ґрунтується на полімеризації полімер-мономерної композиції з одночасним формуванням полімерного шару завдяки відцентровій силі, яка виникає під час обертання циліндричної форми.

Технологічні параметри відцентрового формування гідрогелевих плівок відпрацьовані експериментально на кафедрі ХТПП і конкретизовані у співпраці з працівниками ТзОВ «ГАЛВОКС».

Технологічні параметри одержання гідрогелевих плівок відцентровим формуванням

№	Параметр	Величина	
		Ненаповнена плівка	Наповнена плівка
1.	Склад композиції 1. Полівінілпіролідон, мас.ч 2. 2-Гідроксіетилметакрилат, мас.ч. 3. Вода дистильована, мас.ч. 4. FeSO ₄ ×7H ₂ O, % мас. 5. Наповнювач (металевий порошок), мас.%	10...50 90...50 10...100 0,01...0,05 -	10...30 90...70 10...100 - 5...350 %
2.	Температура формування, °С	15...25	15...25
3.	Час життєздатності композиції, хв	5...60	5...60
4.	Час затвердження, хв	15...90	15...90
5.	Частота обертів форми, об/хв Діаметр форми – 24 мм Робоча довжина – 200 мм	700...1350	700...1350

Випробуваннями встановлено:

1. Технологія відцентрового формування плівок з гідрогелевих матеріалів не ускладнена в умовах виробництва.

2. Спосіб одержання гідрогелевих плівок забезпечує одержання рівнотовщинних якісних плівок, в одну стадію, за спрощеною технологією з можливістю направленою регулювання їх геометричних параметрів з різнотовщинністю, яка не перевищує 1%.

3. Запропонована технологія, устаткування та форма дає можливість одержувати якісні плівкові матеріали з наперед заданою товщиною, з композицій з різною в'язкістю, а також наповнених дисперсними порошковими наповнювачами органічної та неорганічної природи.

4. Використання відцентрового формування забезпечує отримання плівок без повітряних включень, через що відпадає потреба у стадії вакуумування вихідної полімер-мономерної композиції, що значно спрощується процес одержання та скорочення часу виготовлення гідрогелевих плівок.

Постановили:

Рекомендувати розробку до впровадження.

Головний технолог ТзОВ "ГАЛВОКС"

Професор кафедри ХТПП, д.х.н.

Доцент кафедри ХТПП, к.т.н.

 Кобзар Т.М.
 Суберляк О.В.
 Гриценко О.М.

Додаток Д

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Головний лікар

Львівської клінічної лікарні ЗТ

філії ЦОЗ ПАТ «Українська залізниця»

Палій Ольга Іванівна

Керівник установи, в якій впроваджена пропозиція

“ 03 ” 2017 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

1. Найменування пропозиції впровадження: застосування сорбційноздатних композиційних гідрогелевих магнітних плівкових матеріалів у комплексі лікування запальних інфільтратів у хірургічних пацієнтів.

2. Метод одержання: полімеризаційне наповнення композицій на основі полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) порошками SmCo_5 методом відцентрового формування. Після зонного намагнічування за допомогою профільних індукторів характеризуються індукцією магнітного поля на полюсах 10-20 мТл.

3. Комісія: від НУ «Львівська політехніка» – завідувач кафедри хімічної технології переробки пластмас, д.х.н., проф. Суберляк О.В., доцент кафедри хімічної технології переробки пластмас, к.т.н. Гриценко О.М.; від Львівської Клінічної лікарні – асистент кафедри загальної хірургії ЛДНМУ ім. Д. Галицького, канд. мед. н. Кушнірчук М.І.

4. Джерела інформації: 1. Олексюк-Нехамес А.Г. Аналіз ефективності дії магнітного поля при деяких захворюваннях. Огляд результатів практичного застосування. <http://www.miograf.lviv.ua/?tag=магнітотерапія>; 2. А.Gayduk, О.Grytsenko, О.Suberlyak, А. Borysiuk. Magnetic hydrogels on the basis of polyvinylpyrrolidone co-polymers / Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів»: зб. тез доповідей. – Львів: Растр-7, 2016. – С. 42.

5. Впроваджено в: практичну роботу хірургічного відділення ЛКЛ м. Львова, як матеріали магнітофорів для місцевої магнітотерапії.

6. Термін впровадження: з вересня 2016 р. до лютого 2017р.

7. Загальна кількість спостережень: 54 випадки.

8. Ефективність впровадження у відповідності з критеріями, викладеними у джерелі інформації. Випробування підтверджують доцільність використання полімерних композиційних гідрогелевих магнітних плівкових матеріалів, розроблених на кафедрі хімічної технології переробки пластмас, як матеріалів для магнітотерапії із протизапальною та трофікорегенераторною дією.

9. Зауваження, пропозиції: полімерні композиційні гідрогелеві магнітні плівкові матеріали відзначаються необхідними міцнісними та еластичними характеристиками з можливістю їх використання на рельєфних ділянках тіла людини, пористою структурою, високою сорбційною здатністю щодо лікарських форм, що дає можливість використовувати їх з одночасним магнітотерапією та електрофорезом. Зміною вмісту феромагнітного наповнювача можливо регулювати магнітні характеристики аплікатора.

Відповідальні за впровадження:

К.мед.н., асистент кафедри загальної
хірургії ЛДНМУ ім. Д. Галицького



Кушнірчук М.І.

Д.х.н., Проф. зав. кафедри ХТПП
НУ «Львівська політехніка»

Суберляк О. В.

К.т.н, доцент кафедри ХТПП,
НУ «Львівська політехніка»

Гриценко О. М.

“ 03 ” 03 2017 р.

Додаток Е



Товариство з обмеженою відповідальністю
«ЛAMEЛА»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор
ТзОВ "ЛAMEЛА"

Дац Р.Є.

«11» грудня 2015р.



АКТ

проведення випробувань антикорозійного матеріалу на основі сорбційноздатних полімерних гідрогелів

Комісією в складі:

від ТзОВ «ЛAMEЛА» – технічний директор Слімаковський І.В., головний технолог Гусар В.В., головний інженер Капій О.І.; від НУ «Львівська політехніка» – завідувач кафедри хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка», д.х.н., проф. Суберляк О.В., к.т.н., доцент кафедри хімічної технології переробки пластмас Гриценко О.М., складено даний акт в тому, що за період з «2» грудня 2015р. по «11» грудня 2015р. здійснено випробування сорбційноздатних магнітних гідрогелевих плівкових матеріалів на можливість їх використання як антикорозійних матеріалів для очищення елементів формувального оснащення.

Сорбційноздатні магнітні гідрогелеві плівки представляють собою високопористі матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом, наповнених феромагнітним матеріалом та насичених ортофосфорною кислотою.

Процес очищення ґрунтується на тісному контакті плівкового матеріалу із корою поверхнею з одночасним здійсненням хімічної реакції перетворення ржавчини та сорбування продуктів реакції пористим гідрогелевим матеріалом.

Випробування показали, що:

1. Використання досліджуваних матеріалів дає можливість швидко та якісно здійснювати очищення від корозії елементи литевих форм.
2. Процес очищення кородованих поверхонь не ускладнений в умовах виробництва і здійснюється без додаткових змін виробничого процесу (без демонтажу форми).
3. Магнітні властивості матеріалу забезпечують встановлення антикорозійних плівок на бічних та відвислих поверхнях.



Товариство з обмеженою відповідальністю
«ЛAMEЛА»

4. Розміщення плівок без перешкод здійснюється на поверхнях різної форми – плоских, циліндричних, конічних, а також зовнішніх та внутрішніх.

5. Сорбційна здатність досліджуваних матеріалів сприяє одночасному видаленню продуктів реакції з очищеної поверхні.

6. Високі фізико-механічні властивості, стійкість до агресивних середовищ та сорбційну здатність антикорозійного гідрогелевого матеріалу забезпечують тривале багаторазове його використання.

Комісія констатує, що проведені дослідження вказують на можливість використання розробленого на кафедрі ХТПП НУ «Львівська політехніка» антикорозійного гідрогелевого матеріалу для очищення металічних поверхонь від корозії.

Прийнято рішення про використання даного матеріалу на ТзОВ «ЛAMEЛА» для очищення від корозії деталей литтєвих форм.

Технічний директор ТзОВ «ЛAMEЛА»

Головний технолог

Головний інженер

Професор кафедри ХТПП

Доцент кафедри ХТПП

Слімаковський І.В.

Гусар В.В.

Капій О.І.

Суберляк О.В.

Гриценко О.М.

Додаток Ж



АКТ

про виготовлення дослідної партії сорбційноздатних композиційних срібловмісних плівкових гідрогелевих матеріалів

Ми, що нижче підписалися: головний технолог ТзОВ "ГАЛВОКС" Кобзар Т.М., завідувач кафедри хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка», д.х.н., проф. Суберляк О.В., к.т.н., доцент кафедри хімічної технології переробки пластмас Гриценко О.М., склали даний акт про те, що в дослідній лабораторії ТзОВ «ГАЛВОКС» в період з 14 березня 2016 р. по 18 березня 2016 р. виготовлена партія гідрогелевих плівок, розроблених на кафедрі ХТПП НУ «Львівська політехніка».

Плівкові гідрогелеві матеріали одержували методом відцентрового формування з реакційно-здатних композицій на основі полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом. Для введення срібла у структуру гідрогелю використовували наступні способи:

1. Одержання ненаповненої плівки відцентровим формуванням з наступним відновленням срібла з його солі етиловим спиртом в об'ємі гідрогелю.
2. Одержання ненаповненої плівки відцентровим формуванням з наступним витриманням у «Аргенвіті» (колоїдний розчин металевих наночастинок срібла в демінералізованій воді – продукція ТзОВ «ГАЛВОКС»).
3. Введення «Аргенвіту» у склад вихідної композиції з наступним відцентровим формуванням плівки.
4. Відцентрове формування плівки з поєднанням процесів полімероутворення та відновлення срібла.

На основі проведених випробувань зроблені наступні висновки:

1. Усі способи одержання сріблорозповнених композиційних гідрогелевих плівок з використанням відцентрового формування є високотехнологічними, виготовлення плівкових матеріалів за встановленими режимами є не ускладненим.
2. Відформовані плівки є якісними, без повітряних включень, рівнотовщинними, без видимих дефектів з рівномірним розподілом срібла в об'ємі.
3. Вироби формуються з різною, наперед заданою, товщиною, з можливістю армування.
4. Одержані плівки відзначаються високими міцнісними та сорбційними характеристиками.

Прийнято рішення про дослідження срібловмісних гідрогелевих плівок на можливість їх використання як плівкових сорбційноздатних матеріалів для протиранеких та протиопікових покриттів з подальшим впровадженням у виробництво в умовах ТзОВ «ГАЛВОКС».

Головний технолог ТзОВ "ГАЛВОКС"
 Професор кафедри ХТПП, д.х.н.
 Доцент кафедри ХТПП, к.т.н.

Кобзар Т.М.
 Суберляк О.В.
 Гриценко О.М.

Додаток 3



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи Львівського
національного медичного університету
імені Данила Галицького

Т.І. Негрич
д.мед.н., проф. Т.І. Негрич

«13» 07 2017 р.

АКТ

медико-біологічних випробувань сріблонановнених гідрогелевих плівок

У лабораторних умовах кафедри мікробіології Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького у період з 20.01.2016р. до 14.07.2017р. виконані дослідження бактерицидних та антифунгальних властивостей сріблонановнених гідрогелевих плівок на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА), розроблених кафедрою хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка». Зразки композитів у формі плівкових виробів 20×20 мм та товщиною 1мм надані кафедрою ХТПП НУ «Львівська політехніка». Композиційні плівки одержані двома методами:

1 метод – відновлення йонів срібла у матриці ГЕМА-ПВП кополімеру. Склад вихідної композиції – ГЕМА:ПВП:Н₂О=80:20:100 (мас.ч). Відмита плівка насичена за кімнатної температури водно-спиртовим (Н₂О:С₂Н₅ОН=3:1) розчином AgNO₃ (18 г/л) з наступним витримуванням за температури 70 °С.

2 метод – формування плівки відповідного складу з одночасним відновленням йонів срібла. Композиція ГЕМА-ПВП (ГЕМА:ПВП=80:20 (мас.ч)) та водно-спиртовий (Н₂О:С₂Н₅ОН=3:1) розчин AgNO₃ (20 г/л) змішані у співвідношенні 10:1.

Проміті плівки поміщені у дистильовану воду.

Бактерицидні та антифунгальні властивості зразків сріблонановнених гідрогелевих плівок досліджували на тест-культурах бактерій *Escherichia coli* (*E. coli*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Staphylococcus epidermidis* (*S. epidermidis*), *Streptococcus viridans* (*S. viridans*) і диморфного грибка *Candida albicans* (*C. albicans*) за стандартною методикою дифузії діючої речовини в агар на твердому поживному середовищі (м'ясо-пептонний агар – *E. coli*, жовтково-сольовий агар Чистовича – для стафілококів, 5% кров'яний агар – стрептококів, агаризоване середовище Сабуро – для грибів). Як посівний матеріал використовували 16-24-годинні агарові культури, доведені до густини $3,0 \times 10^8$ КУО/см³, що при візуальному контролі відповідає стандарту мутності 1,0 за McFarland. Визначали діаметр зон затримки росту мікроорганізмів навколо пластин, враховуючи діаметр самих пластин. Відсутність зони затримки росту мікробів навколо вказувало на резистентність до даної плівки.

Згідно проведених досліджень встановлено, що серед використовуваних плівок найбільш ефективними є зразки №1 та №2. Рівень затримки росту для *S. aureus* склав для №1 – 11мм, 12мм та 10 мм; для №2 – 12мм, 10 мм, 9 мм; для №4 – 7мм, 6мм, 3мм та для №5 – 5 мм, 4 мм, 8 мм. Для *S. epidermidis* рівень затримки росту становив №1 – 9мм, 10мм та 10 мм; для №2 – 12мм, 8 мм, 9 мм; для №4 – 10мм, 8мм, 8мм та для №5 – 5 мм, 4 мм, 5 мм, для *S. viridans* №1 – 14мм, 12мм та 12 мм; для №2 – 11мм, 11 мм, 9 мм; для №4 – 12мм, 10мм, 9мм та для №5 – 11 мм, 8 мм, 8 мм.

Мінімальна інгібувальна активність плівок проявилась до *E. coli*: №1 – 4мм, 2мм та 2 мм; для №2 – 3мм, 3 мм, 0 мм; для №4 та №5 – відсутність затримки росту.

Для грибів роду *C. albicans* рівень затримки росту: №1 – 11мм, 12мм та 9 мм; для №2 – 11мм, 11 мм, 7 мм; для №4 – 6мм, 7мм, 4мм та для №5 – 0 мм, 4 мм, 2 мм.

Результати досліджень подані в таблиці.

Таблиця

Бактерицидна та антифунгальна активність сріблонатованих гідрогелевих плівок, одержаних на основі кополімерів ГЕМА з ПВП

Метод отримання гідрогелевої сріблонатованої плівки	Величина зони затримки росту, мм				
	<i>S. aureus</i>	<i>S. epidermidis</i>	<i>Str. viridans</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
Відновлення Ag^+ у матриці полімеру (№1/№4)	<u>11,12,10</u>	<u>9,10,10</u>	<u>14,12,12</u>	<u>4,2,2</u>	<u>11,12,9</u>
	7,6,3	10,8,8	12,10,9	–	6,7,4
Формування плівки з одночасним відновленням Ag^+ (№2/№5)	<u>12,10,9</u>	<u>12,8,9</u>	<u>11,11,9</u>	<u>3,3,0</u>	<u>11,11,7</u>
	5,4,8	5,4,5	11,8,8	–	0,4,2

* у чисельнику – результати досліджень після зберігання плівки 30 днів, у знаменнику – результати досліджень після зберігання плівки 1,5 роки

Внаслідок порівняльного аналізу бактерицидних та антифунгальних властивостей ненаповнених плівок та пліткових виробів на основі композиційних сріблонатованих гідрогелів, одержаних методами відновлення металу у полімерній матриці та відновлення металу з одночасним формуванням полімерної матриці щодо використаних мікроорганізмів було встановлено, що гідрогелеві плівки без срібла не проявляють бактерицидних та антифунгальних властивостей. Плівкові вироби наповнені сріблом блокують ріст бактерій та грибів (додаток). Встановлено, що бактерицидні та антифунгальні властивості сріблонатованих гідрогелевих плівок за умови зберігання у дистильованій воді з часом погіршуються, і зникають відносно бактерій *Escherichia coli*.

Від НУ «Львівська політехніка»:

д.х.н., проф.  Суберляк О.В.

к.т.н., доц.  Грищенко О.М.

аспірант  Похмурська А.В.

Від Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького:

д.мед.н., проф.  Корнійчук О.П.

к.мед.н., ас.  Панас М.А.

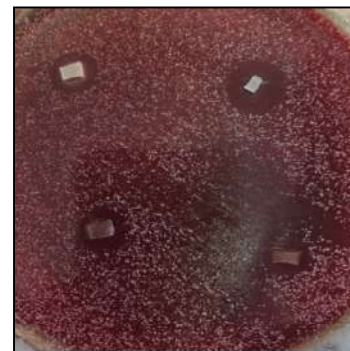
Медико-біологічні випробування сріблonaповнених гідрогелевих плівок



I



II



III



IV



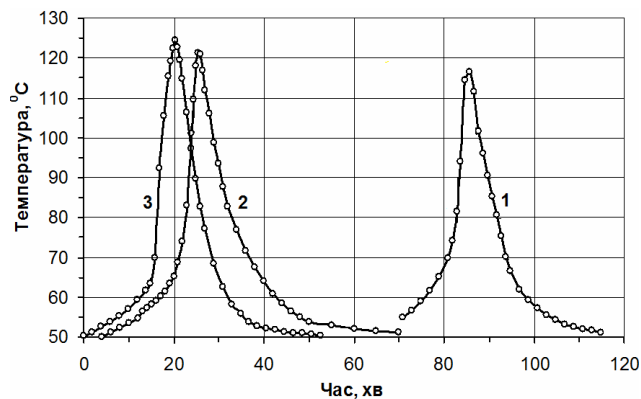
V

Області затримки росту бактерій *Staphylococcus aureus* (I), *Staphylococcus epidermidis* (II), *Streptococcus viridans* (III), *Escherichia coli* HB 101 (IV), і диплоїдного грибка *Candida albicans* (V) для сріблonaповнених гідрогелевих плівок:

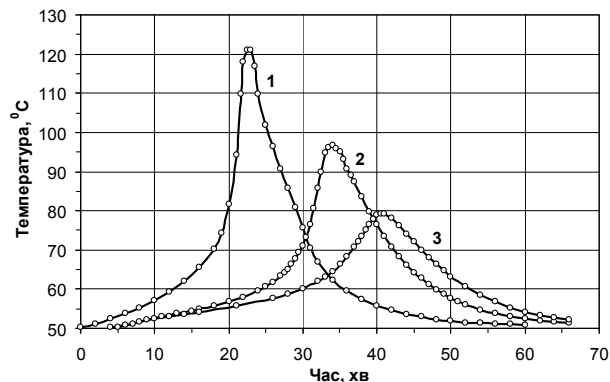
- 1, 4 – плівки, наповнені за методом відновлення Ag^+ у матриці полімеру;
- 2, 5 – наповнення за методом формування плівки з одночасним відновленням Ag^+ ;
- 1, 2 – результати досліджень після зберігання плівки 30 днів;
- 4, 5 – результати досліджень після зберігання плівки 1,5 роки.

Додаток Л

Термометричні криві полімеризації композицій ПВП-ГЕМА

I.1. Термометричні криві полімеризації залежно від вмісту ініціатора ПБ (а) та розчинника H₂O (б) (T₀=50°C)

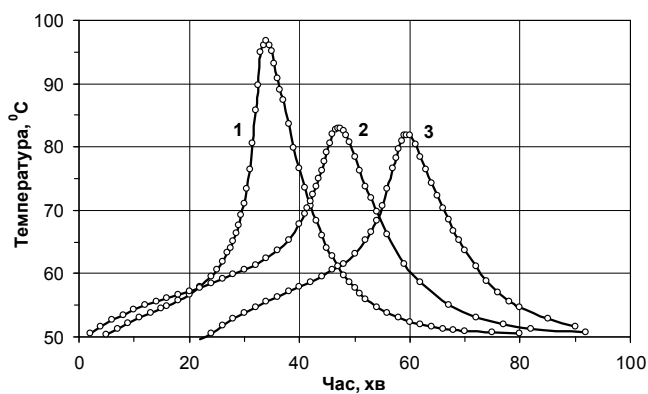
а



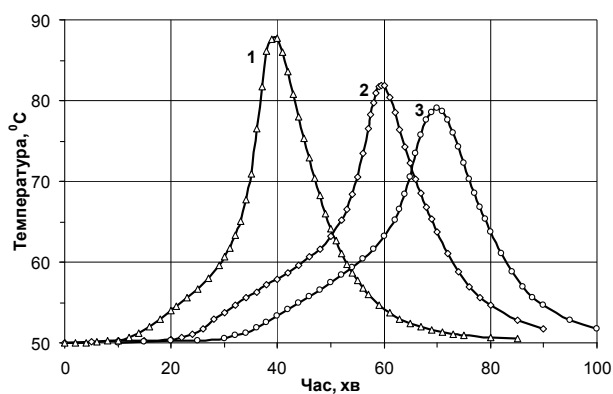
б

а: 1 - 0,1 мас.%; 2 - 0,3 мас.%; 3 - 0,5 мас.% (ГЕМА:ПВП:H₂O=80:20:10 мас.ч.);

б: 1-10 мас.ч; 2-25 мас.ч; 3-50 мас.ч (ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч., [ПБ]=0,3 мас.%)

I.2. Термометричні криві полімеризації залежно від складу ОВС (а) та природи ОВС (б) (ГЕМА:ПВП: P_{ОВС}=80:20:25 мас.ч., [ПБ]=0,3 мас.%, T₀=50°C)

а



б

а: 1 – без ОВС; 2 – [NiSO₄] = 0,22 моль/л, [NaH₂PO₂] = 0,58 моль/л;

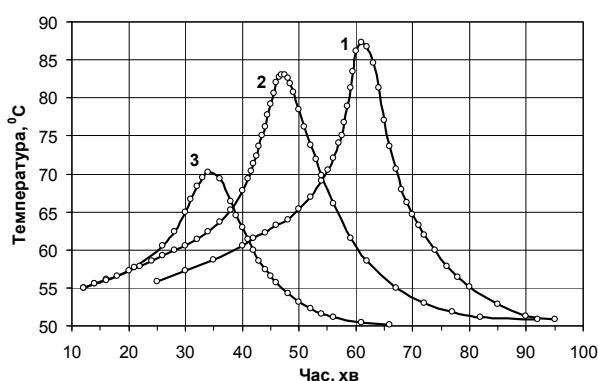
3 – [NiSO₄] = 1,1 моль/л, [NaH₂PO₂] = 2,9 моль/л;

б: 1 – [AgNO₃] = 1,1 моль/л, [C₂H₅OH] = 300 г/л; 2 – [NiSO₄] = 1,1 моль/л,

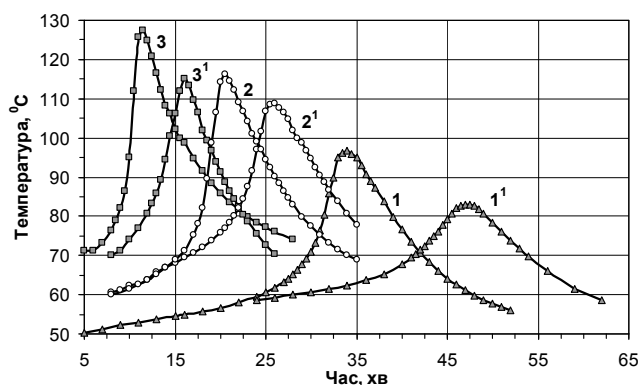
[NaH₂PO₂] = 2,9 моль/л; 3 – [CuSO₄] = 1,1 моль/л, [NaH₂PO₂] = 2,9 моль/л;

І.3. Термометричні криві полімеризації залежно від складу вихідної композиції ГЕМА:ПВП: P_{OBC} (а) та початкової температури T_0 (б)

(P_{OBC} : 0,22 моль/л $NiSO_4$, 0,58 моль/л NaH_2PO_2)



а



б

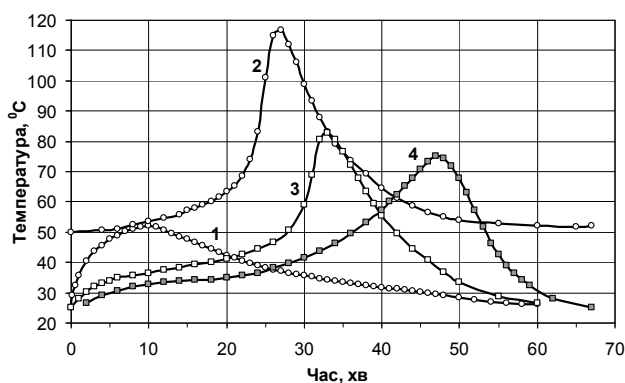
а: 1 – 90:10:25 (мас.ч.); 2 – 80:20:25 (мас.ч.); 3 – 70:30:25 (мас.ч.)

б: 1 – $T_0=50^\circ C$, 2 – $T_0=60^\circ C$, 3 – $T_0=70^\circ C$ (ГЕМА:ПВП: $H_2O=80:20:25$ мас.ч.);

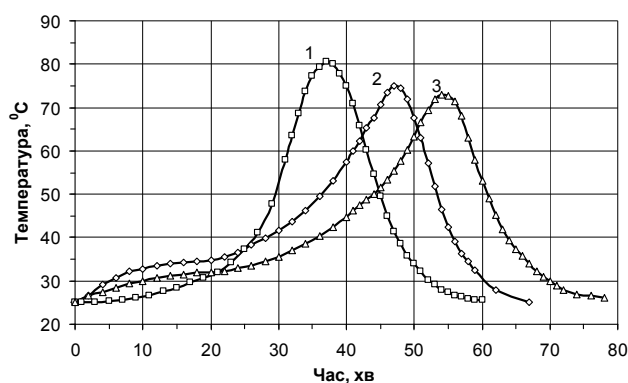
1¹ – $T_0=50^\circ C$, 2¹ – $T_0=60^\circ C$, 3¹ – $T_0=70^\circ C$ (ГЕМА:ПВП: $P_{OBC}=80:20:25$ мас.ч.)

І.4. Термометричні криві полімеризації залежно від природи ініціувальної системи (а) та природи ОВС (б) (ГЕМА:ПВП: $H_2O=80:20:10$ (мас.ч.), $T_0=25^\circ C$,

$[FeSO_4]=0,01$ мас.%, $[ПБ]=0,3$ мас.%)



а



б

а: 1 – $FeSO_4$; 2 – ПБ, $T_0=50^\circ C$; 3 – $FeSO_4$ + ПБ; 4 – $FeSO_4$ + ПБ + ОВС: $NiSO_4$ (0,55 моль/л) + NaH_2PO_2 (1,2 моль/л);

б: 1 – $[AgNO_3] = 0,55$ моль/л, $[C_2H_5OH] = 300$ г/л;

2 – $[NiSO_4] = 0,55$ моль/л, $[NaH_2PO_2] = 1,2$ моль/л;


3 – $[CuSO_4] = 0,55$ моль/л, $[NaH_2PO_2] = 1,2$ моль/л;

Додаток М

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ „ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

„ЗАТВЕРДЖУЮ”

Технічний директор ТзОВ „АЛВОКС”


Гопчак В.“08”  2016р.

„ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор з наукової роботи

проф. Чухрай Н.І.

“9”  2016р.ТИМЧАСОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ
на виготовлення експериментальної партії КМГ-плівок

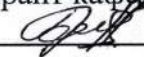
„РОЗРОБЛЕНО”

зав. кафедри хімічної технології
переробки пластмас, професор Суберляк О.В.

доцент кафедри ХТПП

 Гриценко О.М.

аспірант кафедри ХТПП





 Гайдук А.В.

Термін дії регламенту до 31 грудня 2016 р.



ЗМІСТ

1. Характеристика продукції, вихідних речовин та матеріалів.	3
2. Опис технологічного процесу.	5
3. Норми технологічного режиму.	15
4. Можливі несправності технологічного процесу, їх причини і способи усунення.	16
5. Загальні положення роботи технологічної лінії за нормальних умов.	17
6. Аналітичний контроль виробництва.	18
7. Матеріальний баланс процесу.	19
8. Основні правила безпеки ведення технологічного процесу.	20
9. Правила аварійної зупинки виробництва.	21
10. Відходи виробництва, стічні води і викиди в атмосферу.	21
Додаток 1. Інструкція з техніки безпеки під час виготовлення КМГ-плівок.	23
Додаток 2. Інструкція з протипожежної безпеки під час виготовлення КМГ-плівок.	28
Додаток 3. Перелік ГОСТ, ТУ використаних реактивів та матеріалів.	28

Зм	Арк	№ докум	Підп	Дата				
Розробив		Гриценко О.М. Гайдук А.В.	 		Тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії КМГ-плівок	Літ	Лист	Листів
Перевірив		Суберляк О.В.					2	30
Н.контр.		Мельник Ю.Я.				НУ «Львівська політехніка», кафедра ХТПП		
Затвердив								

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦІЇ, ВИХІДНИХ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ

1.1. Характеристика продукції, яка виготовляється.

Композиційні металонаповнені гідрогелеві плівки (КМГ-плівки) представляють собою полімерні мікропористі плівкові матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА), наповнені дрібнодисперсними частинками срібла. Отримують металонаповнені гідрогелі полімеризацією з одночасним хімічним відновленням металу з аргентуму нітрату спиртом етиловим. Формувальна композиція одержується змішуванням попередньо приготовлених полімер-мономерної композиції (ПМК) та окисно-відновної системи (ОВС). Полімерна матриця формується за кімнатної температури в присутності комплексної ініціувальної системи FeSO_4 +ПБ без додаткового нагріву форми. Хімічне відновлення металу відбувається під дією тепла, яке виділяється внаслідок екзотермічної реакції полімеризації. Переробку формувальної композиції у плівки здійснюють відцентровим методом.

Склад формувальної композиції повинен відповідати вимогам, наведеним в табл.1.1 даного технологічного регламенту. Представлений склад формувальної композиції забезпечує вміст металічного срібла у композиті в межах $0,09 \pm 0,11\%$.

Таблиця 1.1.

Склад КМГ-плівок

№ п/п	Найменування сировини	ГОСТ або ТУ	Вміст в композиції	
			мас.ч.	г/л
Склад полімер-мономерної композиції (ПМК)				
1.	2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА)	ТУ 6-01-1240-80, зм. 1, 2, 3	80±0,5	
2.	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86, прим. 2	20±0,1	
3.	Пероксид бензоїлу (ПБ)	ДСТУ 2768-94	0,3±0,01	
Склад окисно-відновної системи (ОВС)				
4.	Вода дистильована	ГОСТ 6709-72	10±0,2	
5.	Феруму сульфат ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$)	ГОСТ 4148-78		1±0,01
6.	Аргентуму нітрат (AgNO_3)	ГОСТ 1277-75		20±0,1
7.	Спирт етиловий ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	ГОСТ 18300-87		300±1,0

1.2. Характеристика вихідної сировини, матеріалів та реагентів

Таблиця 1.2.

№ з/п	Назва сировини	ГОСТ або ТУ	Показники за ГОСТ або ТУ	Показники, обов'язкові для перевірки
1	2	3	4	5
1.	ГЕМА	ТУ 6-01-1240-80, зм. 1, 2, 3	1. Зовнішній вигляд – безбарвна прозора рідина. 2. Вміст основної речовини, %, не менше 98,5 3. Полімер – відсутній. 4. Показник заломлення $n_d^{20} = 1,4514 \div 1,4520$ 5. Кислотність на МАК, %, не більше 0,25. 6. Вміст ДМЕГ, %, не більше 0,35. 7. Вміст МДЕГ, %, не більше 3,0. 8. Вміст води, %, не більше 0,1. 9. Вміст інгібітора, %, не більше 0,003.	Зовнішній вигляд. Показник заломлення.
2.	ПВП	ТУ 64-9-03-86, прим. 2	1. Зовнішній вигляд – білий або жовтуватий порошок з характерним запахом. 2. Розчиняється у воді, спирті. 3. Густина в $г/см^3$, 1,190 4. Температура розм'якшення, °С, в межах 140-160.	Зовнішній вигляд. Розчинність.
3.	ПБ	ДСТУ 2768-94	1. Зовнішній вигляд – білі або жовтуваті гранули. 2. Масова частка пероксиду бензоїлу в сухому продукті, %, не менше 98,2. 3. Температура плавлення сухого ПБ, °С, не нижче 101(1 сорт), 99(2 сорт)	Зовнішній вигляд
4.	*Феруму сульфат (II)	ГОСТ 4148-78	1. Зовнішній вигляд – зеленувато-блакитні кристали. 2. Масова частка сульфату заліза (II), %, не менше 52 (1 сорт), 47 (2 сорт) 3. Масова частка вільної сірчаної кислоти, %, не більше 0,3 (1 сорт), 1,0 (2 сорт) 4. Масова частка нерозчинних у воді речовин, %, не більше 0,2 (1 сорт), 1,0 (2 сорт)	Зовнішній вигляд
5.	*Аргентуму нітрат	ГОСТ 1277-75	1. Зовнішній вигляд – безбарвні кристали. 2. Масова частка $AgNO_3$, %, не менше 99,9. 3. Масова частка нерозчинних у воді речовин, %, не більше 0,003.	Зовнішній вигляд

Продовження табл. 1.2.

1	2	3	4	5
6.	Вода дистильована	ГОСТ 6709-72	1. Зовнішній вигляд – прозора рідина. 2. Питома електропровідність в мкСм/см, 5.	Зовнішній вигляд
7.	Спирт етиловий	ГОСТ 18300-87	1. Зовнішній вигляд – прозора, безбарвна рідина, з характерним запахом без сторонніх включень. 2. Об'ємна частка етилового спирту, %, не менше 96. 3. Температура кипіння, °С, 78,37 4. Густина, кг/м ³ , 789	Зовнішній вигляд

* Показники за ГОСТ або ТУ для марок «х.ч.»

2. ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Технологічний процес одержання КМГ-плівки ґрунтується на суміщенні процесів полімеризації полімер-мономерної композиції та хімічного відновлення металу з одночасним формуванням полімерного шару завдяки відцентровій силі, яка виникає під час обертання циліндричної форми.

Процес одержання КМГ-плівки є періодичним і складається з наступних стадій:

- 1) підготовка вихідних матеріалів;
- 2) підготовка хімічного посуду та обладнання;
- 3) приготування композиції;
- 4) завантаження композиції у відцентрову форму;
- 5) формування плівки;
- 6) видалення виробу з форми;
- 7) промивання плівки;
- 8) механічна обробка та сушіння плівки;
- 9) дефектоскопія, пакування та зберігання.

2.1. Підготовка вихідних матеріалів

Під час одержання КМГ-плівки допускається використання сировини за наявності паспорту якості.

ГЕМА зберігають в скляних затемнених бутлях в холодильнику за температури не вище 5°C. Зберігання мономерів понад 1 місяця дозволяється лише у присутності розчиненого інгібітора (гідрохінона) в кількості від 0,02 до

0,03 %.

Транспортування і зберігання ПВП здійснюють згідно ТУ 64-9-03-86 прим.2.

Ініціатор ПБ технічний зберігається у зволоженому стані з вмістом води не менше 20 мас.% подалі від опалювальних приладів і відкритих джерел вогню за температури, не вище $+5^{\circ}\text{C}$. Перекристалізований ПБ зберігають в холодильнику за температури нижче 5°C в кількості, що не перевищує тижневий запас. Забороняється контакт ПБ з мінеральними кислотами та речовинами, які легко спалахують.

Транспортування і зберігання $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ здійснюють згідно ГОСТ 6981-94. Транспортування і зберігання AgNO_3 здійснюють згідно ГОСТ 1277-75. Транспортування і зберігання $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ здійснюють згідно ГОСТ 18300-87.

2.1.1. Очищення 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА)

Неочищений ГЕМА, який містить домішки метакрилової кислоти, диметакрилового ефіру, води та інгібіторів, очищують перегонкою у вакуумі.

Для перегонки використовують високий дефлегматор ректифікаційний (40-80 см) (може бути замінений насадкою Кляйзена), прямий холодильник типу ХПТ-400 (ГОСТ 25336-82), відгінний куб (трьохгорла круглодонна колба типу КГУ-ЗКШ (ГОСТ 25336-82) ($V=3000\text{мл}$)), термометри і колби-приймачі типу КП (ГОСТ 25336-82), або приймач-павук (ГОСТ 25336-82). Для нагріву використовують електричний нагрівач типу ЕПШ-1-0.8/220М (ГОСТ 14919-83). Вакуум створюють за допомогою масляного вакуум-насоса типу 2НВР-5ДМ (ТУ 28-04-604-79). Крім того, використовуються охолоджуючі установки (термокамери ТК-500 (ТУ 6-5К1.331.003ТУ-81) або сухий лід) – для охолодження приймача і вловлювачів. Перед перегонкою до ГЕМА додають $0,3 \div 0,5\%$ гідрохінону (ГОСТ 19627-74), або безводного хлориду міді марки «ч» (ГОСТ 4164-79).

Перегонка здійснюється на масляній бані (силіконове масло марки ПМС-100 (ГОСТ 13032-77)) в металічній ємності об'ємом до 5л) з температурою $90-110^{\circ}\text{C}$ (у відгонному кубі $70 \div 90^{\circ}\text{C}$) і вакуумі $15 \div 20$ мм.рт.ст. ($2,0 \times 10^{-2} \div 2,6 \times 10^{-2}$ атм) за температури парів $60 \div 72^{\circ}\text{C}$. Після досягнення температури парів $72-74^{\circ}\text{C}$ змінюють приймач і підвищують вакуум до $5 \div 1$ мм.рт.ст. ($0,7 \times 10^{-2} \div 0,1 \times 10^{-2}$ атм); температура бані $100 \div 120^{\circ}\text{C}$, у відгонному кубі – $90 \div 110^{\circ}\text{C}$. За таких умов

збирають фракцію з температурою в парах до $72\div 76^{\circ}\text{C}$. За досягнення даної температури приймач змінюють повторно і збирають головну фракцію ГЕМА, який переганяється за температури $76\div 86^{\circ}\text{C}$ та $5\div 1$ мм.рт.ст. ($0,7\times 10^{-2}\div 0,1\times 10^{-2}$ атм). Під час перегонки основної фракції приймач бажано охолоджувати в бані з льодом. Вихід чистого дистиляту складає $55\div 70\%$ від кількості завантаженого ГЕМА. Очищений ГЕМА містить $98,5\%$ основної речовини і представляє собою за температури 20°C прозору, безбарвну рухливу рідину з показником заломлення $n_{\text{д}}^{20}=1,4514\div 1,4520$ та вмістом метакрилової кислоти не більше $0,25\%$, диметакрилату етиленгліколю не більше $0,2\%$ і води не більше $0,1\%$.

Порядок виконання операцій

Для роботи використовується чистий та сухий скляний посуд. З'єднувальні шліфи змащуються вакуумною змазкою (ГОСТ 15975-70).

1. У плоскодонну колбу типу П (ГОСТ 25336-82), об'ємом $2\div 3$ л завантажують необхідну кількість інгібітора (гідрокінон або безводний хлорид міді). Додають $1,5\div 2$ л ГЕМА, який потребує очищення. Колбу встановлюють на магнітну мішалку типу ММ-5 (ТУ 25-11.834-80) і перемішують за кімнатної температури до остаточного розчинення інгібітора.

2. Складають установку для перегонки та під'єднують її до вакуум-насоса через вловлювач, встановлений у охолоджувальний пристрій, увімкнений через випрямляч ВСП-33.

3. Заливають у відгінний куб приготовлений розчин ГЕМА та інгібітора.

4. Подають холодоагент (охолоджена до $-7\div -15^{\circ}\text{C}$ водопровідна вода) у холодильник установки та охолодження вловлювача.

5. Встановлюють у відгінний куб капіляр та термометр зі шліфом з шкалою від 0 до 150°C (ГОСТ 28498-90). Затискач на капілярі частково перекривають.

6. Після досягнення температури вловлювача $-15\div -30^{\circ}\text{C}$ (контроль температури здійснюється скляним термометром типу Б-3 (ГОСТ 28498-90) із шкалою $-30\div +25^{\circ}\text{C}$) вмикають вакуум-насос. Редукційним клапаном на насосі встановлюють необхідний вакуум, затискачем на капілярі – нормальне «кипіння» у колбі (спокійне барботування повітрям).

7. Після встановлення вакууму вмикають нагрів бані. Перегонку здійснюють за вказаним вище режимом. Під час перегонки приймачі бажано охолоджувати у

бані з льодом.

Очищений ГЕМА зберігають у скляних ємностях з різьбовими корками у холодильнику за температури $-5 \div +5^{\circ}\text{C}$ не більше місяця.

2.1.2. Підготовка полівінілпіролідону (ПВП)

Полівінілпіролідон (ТУ 64-9-03-86, прим. 2) перед використанням необхідно сушити. З цією метою насипають в сухі чашки Петрі марки ЧБН-2 (ГОСТ 25336-82) невисоким шаром, приблизно 1,5 норми ПВП, необхідної для приготування композиції і поміщають на 1 год у термошафу марки 2В-151 (ТУ 64-1-909-80) з температурою $50 \div 60^{\circ}\text{C}$. Сухий ПВП бажано зберігати у ексікаторі типу 2-150, 2-180 або 2-240 (ГОСТ 25336-82) над кальцієм хлористим “ч” (ГОСТ 450-77) або силікагелем (ГОСТ 3956-76).

2.1.3. Очищення пероксиду бензоїлу (ПБ)

ПБ очищають від домішок перекристалізацією. Перекристалізацію здійснюють з гарячого етилового спирту-ректифікату ($50-60^{\circ}\text{C}$).

Порядок виконання операцій

Для роботи необхідні: колба Бунзена (ГОСТ 25336-82), водоструминний насос (ГОСТ 25336-82), фільтр Шота або фільтрувальна лійка (ГОСТ 25336-82) з беззольним паперовим фільтром, термостійкі стакани (ГОСТ 25336-82) ємністю $0,15 \div 0,5 \text{ дм}^3$. Для перекристалізації використовують 5г ПБ.

Розчиняють ПБ до насичення в гарячому (50°C) спирті-ректифікаті. Фільтрують від нерозчинних пероксидів через нагрітий в термошафі до 50°C фільтр Шота №1 з використанням вакууму ($15,8 \times 10^{-2} \div 13,2 \times 10^{-2} \text{ атм}$) від водоструминного насосу. Переливають фільтрат з колби Бунзена в стакан і охолоджують на водяній бані з льодом. Отримані кристали відфільтровують і сушать у термошафі за $45 \pm 3^{\circ}\text{C}$ до постійної маси. Фільтр промивають холодним етанолом і зливають у маточний розчин, після чого повторюють стадію кристалізації і фільтрування. Кристали, які утворились після повторного охолодження розчину, відфільтровують і сушать у термошафі за $45 \pm 3^{\circ}\text{C}$ до постійної маси. Після очищення ПБ представляє собою порошок з дрібних безбарвних кристалів без запаху за температури 20°C та з температурою

плавлення 99÷101°C.

2.2. Підготовка хімічного посуду та обладнання

2.2.1. Підготовка скляного посуду

Хімічний посуд та обладнання, яке використовується для роботи, необхідно ретельно вимити та висушити. Для миття посуду використовують 10-15% водні розчини кальцинованої соди (ГОСТ 5100-85) або поверхнево-активні речовини (ПАР), хромову суміш, органічні розчинники (ацетон марки «ч» (ГОСТ 2768-84), оцтову кислоту (ГОСТ 61-75)) та дистильовану воду (ГОСТ 6709-72).

Посуд промивають підігрітим розчином ПАР, після чого змивають водопровідною і ополіскують дистильованою водою. Органічні домішки, нерозчинні в ПАР і воді, змивають ацетоном чи оцтовою кислотою з подальшим виконанням вищевказаних операцій.

Посуд, забруднений неорганічними смолами і органічними речовинами, замочують на 1-2 години в хромовій суміші. Після цього хромову суміш зливають в колбу для зберігання, а посуд промивають великою кількістю водопровідної води і ополіскують дистильованою водою.

Нерозчинні полімери і смоляні плівки видаляють кип'ятінням протягом 1 години в 10% розчині лугу. Після кип'ятіння промивають великою кількістю води, обов'язково 5% розчином соляної кислоти марки «хч» (ГОСТ 4204-77), водопровідною і дистильованою водою. Вимитий посуд сушать в термошафі (ТУ 64-1-909-80) за температури (90±10)°C. Посуд вважається чистим, якщо після ополіскування дистильованою водою на стінках не залишається краплин.

2.2.2. Підготовка обладнання для формування КМГ-плівок

Плівки на основі композиційних металонаповнених гідрогелів одержують відцентровим методом, використовуючи установку для відцентрового формування (рис. 2.1.) з горизонтальною віссю обертання (Пат. 106952 Укр., МПК C08F271/02, C08L33/10. Установка для відцентрового формування трубчастих виробів з полімерних матеріалів / Суберляк О.В., Гриценко О.М.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». - № а 201314383; заявл. 09.12.2013; опубл. 27.10.2014, Бюл. №20.)

Установка для відцентрового формування містить станину 5 із змонтованими на ній опорами 4, на яких встановлена форма 1 у вигляді пустотілого циліндра з двома торцевими кришками 2.

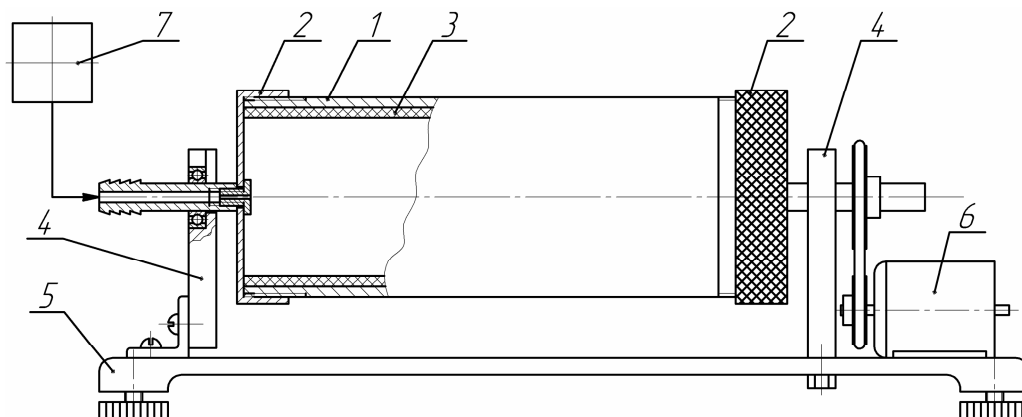


Рис. 2.1. Відцентрова установка

У формі 1 встановлено трубчасту вставку 3, виконану з розрізом по твірній з полімеру, до якого матеріал виробу має низьку адгезію (поліетилен марки ПЕНГ 20908-024 (ГОСТ 16338-85)). Це забезпечує можливість безперешкодного видалення вставки та вилучення готового виробу 8, що виключає можливість його руйнування або пошкодження, а також підвищує якість поверхні плівки та продуктивність виробництва через скорочення тривалості стадії вилучення виробу з форми (рис.2.2.).

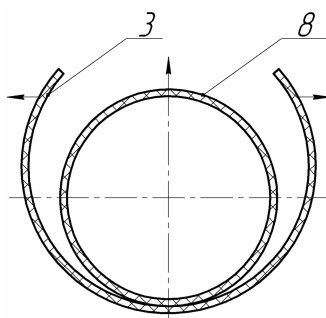


Рис. 2.2. Принцип видалення готового виробу з полімерної вставки

Перед формуванням плівки відцентрова форма знаходиться у розібраному стані. Трубчасту втулку форми перевіряють на відсутність залишків матеріалу від попереднього циклу формування.

Перед використанням форми необхідно ретельно промити трубчасту вставку. Промивання здійснюється в підігрітій до $40 \div 50^\circ\text{C}$ розчині ПАР (наприклад, 10-

15%-ний розчин прального порошку у дистильованій воді). Потім трубчасту вставку ретельно промивають дистильованою водою, після чого сушать у термошафі за 60-70°C протягом 0,5 год.

Сушу та охолоджену трубчасту вставку поміщають у відцентрову форму. Форму збирають та встановлюють на відцентрову установку. Перевіряють за вказівником рівня горизонтальне положення форми.

2.3. Приготування композиції

Кількість композиції розраховується на основі заданої товщини плівки та даних матеріальних розрахунків. Дозування відбувається зважуванням вихідних речовин на лабораторних або аналітичних вагах (залежно від кількості). Кількість кожного компонента розраховується на основі вмісту їх у композиції (табл.1.1.). Рідкі речовини дозують об'ємним методом.

Послідовність операцій:

1. Дозують 2/3 об'єму розрахованої кількості ГЕМА у скляну ємність, об'єм якої перевищує об'єм ГЕМА у 2 рази.
2. Дозують 1/3 об'єму розрахованої кількості ГЕМА у скляну ємність, об'єм якої перевищує об'єм ГЕМА у 2 рази.
3. Дозують необхідну кількість дистильованої води у скляний стакан, об'єм якого перевищує об'єм води у 2 рази.
4. Мірним дозатором підготовляють розраховану кількість 96%-го етанолу.
5. У сухій посудині зважують розраховану кількість ПВП.
5. У сухій посудині зважують розраховану кількість ПБ.
6. У сухій посудині зважують розраховану кількість $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$.
7. У сухій посудині зважують розраховану кількість AgNO_3 .

2.3.1. Приготування полімер-мономерної композиції (ПМК)

В одну ємність для змішування, оснащену пропелерною мішалкою, переливають 1/3 частини необхідної для полімеризації кількості ГЕМА. Вмикають мішалку і завантажують зважену кількість ПБ. Перемішування здійснюють за кімнатної температури (не вище 25°C) до повного розчинення ініціатора, що приблизно складає 6÷7 хв. В іншу ємність для змішування,

оснащену пропелерною мішалкою, переливають 2/3 частини необхідної для полімеризації кількості ГЕМА. Вмикають мішалку з швидкістю 300 об/хв і завантажують зважену кількість ПВП. Швидкість обертання підвищують до 600 об/хв. і перемішують до повного розчинення ПВП. Тривалість розчинення ПВП – 10÷13 хв. Одержані розчини ПБ в ГЕМА та ПВП в ГЕМА змішують. ПМК повинна бути гомогенною, без нерозчинних агломератів і механічних включень, після чого композиція є готовою до фільтрування.

Приготовлену композицію слід протягом 0,2 год відфільтрувати за методикою п. 2.3.2. за кімнатної температури.

Короткочасне зберігання ПМК (до 1,5 год) у стакані-змішувачі допускається лише в холодильнику за температури $-5 \div +5^{\circ}\text{C}$.

2.3.2. Фільтрування полімер-мономерної композиції

Приготовлену ПМК фільтрують на установці МФО-2 через плівковий фільтрувальний матеріал з діаметром пор 1 мкм у чистий стакан.

Контроль якості відфільтрованої композиції здійснюється візуально. Композиція повинна бути гомогенною, без нерозчинних агломератів і механічних домішок. Тривалість фільтрації – не більше 0,2 год.

2.3.3. Приготування окисно-відновної системи (ОВС)

У стакан-змішувач з мішалкою переливають дозовану кількість дистильованої води. Вмикають мішалку і завантажують зважену кількість $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Перемішування здійснюють за кімнатної температури (не вище 25°C) до повного розчинення солі. Під час обертання мішалки у стакан-змішувач завантажують необхідний об'єм $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (відновник). Після того, у стакан-змішувач додають AgNO_3 (окисник) і продовжують перемішувати за кімнатної температури до повного розчинення солі. Контроль якості отриманої ОВС здійснюється візуально. Розчин повинен бути гомогенним, без нерозчинних агломератів і механічних домішок. Загальний час приготування розчину ОВС приблизно складає 5 хв.

2.3.4. Одержання формувальної композиції

Одержаний за методикою п.2.3.3. розчин ОВС із стакан-змішувача завантажують у ємність для змішування з ПМК, одержану за методикою п.2.3.2. Тривалість змішування ОВС та ПМК під час обертання мішалки з швидкістю 300 об/хв. становить 1хв.

Отримана формувальна композиція зберігає життєздатність (текучість) та є технологічною за кімнатної температури (не вище 25°C) протягом 5-6 хв.

2.4. Завантаження композиції у відцентрову форму

Приготовленою формувальною композицією заповнюють шприц-дозатор (наприклад TS700 або 55CC). За допомогою шприца-дозатора композицію через отвір валу відцентрової установки завантажують у зібрану та встановлену на відцентровій установці циліндричну форму. Тривалість завантаження – не більше 1хв. Після завантаження композиції у відцентрову форму одразу, протягом 5 хвилин, промивають ємність для змішування та дозатор великою кількістю дистильованої води.

2.4. Формування плівки

Після завантаження формувальної композиції у відцентрову форму, вмикають обертання форми. Для одержання якісної поверхні плівки частота обертів циліндричної форми повинна становити 1500 ± 100 об/хв. Кополімеризація ГЕМА з ПВП та формування полімерної матриці завдяки присутності в системі феруму сульфату (II) та ПБ відбувається за кімнатної температури. Завдяки екзотермічній природі реакції кополімеризації ГЕМА з ПВП температура в системі піднімається до 80 ± 1 °C, що забезпечує хімічне відновлення срібла в реакційному середовищі. Тривалість формування КМГ-плівки – 60 ± 3 хв.

2.6. Видалення виробу з форми

Після полімеризації, вмикають обертання циліндричної форми, знімають її з відцентрової установки та розбирають. Видаляють з корпусу циліндричної форми полімерну трубчасту вставку разом з гідрогелевих виробом – КМГ плівкою. Завдяки еластичності вставки, видаляють КМГ-плівку у вигляді трубчастого

виробу, як це описано у п. 2.2.1. За необхідності виріб розрізають по довжині.

2.7. Механічна обробка КМГ-плівок

Механічна обробка полягає у обрізанні нерівних країв плівки, утворення яких можливе по периметру контакту матеріалу з торцевими кришками циліндричної форми під час формування. Можливе також нарізання полотна плівки на шматки потрібних розмірів.

Одержаний плівковий виріб контролюється за якістю візуально. Брак (різновтовщинні, з неякісною поверхнею, неоднорідні за розподілом металу плівки), а також матеріал після механічної обробки направляється у відходи, якісні плівки – на промивання.

2.8. Промивання плівки

Метою стадії промивання є видалення з об'єму плівки непрореагованого мономеру та продуктів окисно-відновної реакції одержання частинок металу. Плівки витримують добу у дистильованій воді за кімнатної температури, після чого промивають етанолом.

2.9. Додаткове оброблення та сушіння плівки

Перед сушінням, за потреби, залежно від галузі використання КМГ-плівок, для запобігання усадки, їх можливо обробити нелеткими рідинами, наприклад, гліцерином, диетиленгліколем або їх водними розчинами. Після цього плівки висушують. Сушіння здійснюють в термошафі за температури $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$. Після просушування плівок від води здійснюють їх вакуум-сушіння за наступних умов: температура 80°C , залишковий тиск 0,2 МПа (див. норми технологічного режиму).

Для запобігання короблення плівок під час висушування, їх закріплюють у жорсткій сітчастій полімерній рамі.

2.10. Дефектоскопія, пакування та зберігання.

КМГ-плівки контролюються за зовнішнім виглядом візуально.

Після візуального контролю плівки пакують і направляють на зберігання.

Зберігання здійснюють в поліетиленових пакетах згідно ГОСТ 12302-83.

3. НОРМИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО РЕЖИМУ

Таблиця 3.1

№ з/п	Найменування операцій	Склад сировини	Тривалість операції, год	Температура, °С	Тиск, МПа (мм. рт. ст.)
1	2	3	4	5	6
1.	Очищення ГЕМА вакуумною перегонкою	ГЕМА			
а)	відбір першої фракції			температура парів 60-72	$1,2 \cdot 10^{-3}$ - $2,7 \cdot 10^{-3}$ (15-20)
б)	відбір другої фракції			температура парів 72-74	$0,7 \cdot 10^{-3}$ - $0,1 \cdot 10^{-3}$ (5-1)
в)	відбір третьої фракції			температура парів 76-86	$0,7 \cdot 10^{-3}$ - $0,1 \cdot 10^{-3}$ (5-1)
2.	Висушування ПВП	ПВП	1	50-60	атмосферний
3.	Очищення ПБ методом перекристалізації:	ПБ			
а)	розчинення ПБ			50	атмосферний
б)	фільтрування			50	$16 \cdot 10^{-3}$ - $13 \cdot 10^{-3}$ (120-100)
в)	сушіння			кімнатна	атмосферний
4.	Приготування композиції				
а)	Приготування полімер-мономерної композиції (ПМК):	ГЕМА ПБ ПВП			
- дозування			0,5	кімнатна	атмосферний
- розчинення та змішування			0,2	кімнатна	атмосферний
- фільтрування			0,2	кімнатна	0,098-0,15
б)	приготування окисно-відновної системи (ОВС)	Дистильована вода $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ AgNO_3 Спирт етиловий			
- дозування			0,25	кімнатна	атмосферний
- розчинення та змішування			0,1	кімнатна	атмосферний
в)	Одержання форму-вальної композиції	ПМК ОВС			
- змішування			0,02	кімнатна	атмосферний

Продовження табл. 3.1

1	2	3	4	5	6
5.	Завантаження композиції у відцентрову форму - набір композиції в дозатор - заповнення форми		0,02 0,02	кімнатна кімнатна	атмосферний атмосферний
6.	Формування плівки		1	кімнатна	атмосферний
7.	Видалення виробу з форми		0,05	кімнатна	атмосферний
8.	Промивання плівки		24	кімнатна	атмосферний
9.	Сушіння плівки		3 3	60 80	атмосферний 0,2
10.	Пакування			кімнатна	атмосферний

4. МОЖЛИВІ НЕСПРАВНОСТІ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ, ЇХ ПРИЧИНИ І СПОСОБИ УСУНЕННЯ

Таблиця 4.1.

№ п/п	Описання несправностей	Можливі причини виникнення несправностей	Способи усунення несправностей
1	2	3	4
1.	Очищення ГЕМА: а) не досягається температура парів 76-86°C; б) швидке збільшення в'язкості ГЕМА у відгінному кубі; в) зруйнувався один з елементів установки для перегонки; г) у перегнаному ГЕМА містяться домішки, кількість яких перевищує норму	Низька температура бані. Недостатня теплоізоляція ректифікаційного дефлегматора. Недостатній вміст інгібітора. Неякісний інгібітор. Наявність в ГЕМА полімерної фракції. Неякісне скло. Неправильно з'єднані елементи установки. Недотриманий режим перегонки.	Підвищити температуру бані. Покращити теплоізоляцію азбестовим шнуром. Очистити куб. Залити нову порцію ГЕМА із збільшеним вмістом інгібітора. Очистити куб. Залити нову порцію ГЕМА з якісним інгібітором. ГЕМА не використовувати у роботі Вимкнути вакуум. Забрати теплову баню. Замінити зруйнований елемент установки. Повторити перегонку.
2.	Очищення ПБ: Очищений пероксид не відповідає показникам.	Не витриманий режим очищення.	Повторити очищення.
3.	На промитій і висушеній посуді присутні плями забруднень	Неякісна промивка. Сушка в умовах запилення.	Промивку повторити. Сушити в обезпиленому середовищі.

Продовження табл. 4.1.

1	2	3	4
4.	Приготування композиції. Після фільтрування в ПМК присутні механічні включення	Надто великий розмір пор фільтрувальної тканини.	Використати фільтр з меншим розміром пор. Збільшити кількість шарів тканини.
5.	Завантаження композиції у відцентрову форму. Утруднене завантаження через високу в'язкість композиції.	Збільшений час завантаження. Підвищена концентрація ПБ або FeSO ₄ . Порушені умови зберігання ГЕМА.	Повторити приготування композиції із дотриманням технологічного режиму. Переганати новий ГЕМА.
6.	Формування плівки а) різна товщина плівки за довжиною; б) хвилястість поверхні плівки; в) надто висока пористість матеріалу плівки; г) в об'ємі плівки присутні бульбашки.	Порушено горизонтальний рівень форми. Недостатня дія відцентрової сили на матеріал у формі. Виділений водень лишається в об'ємі плівки. Швидкість полімеризації більша за швидкість відновлення металу. Підвищена концентрація ПБ або FeSO ₄ . Присутність полімеру в ГЕМА	Встановити форму горизонтально. Підвищити частоту обертання форми. Підвищити частоту обертання форми. Повторити приготування композиції із дотриманням технологічного режиму. Використати свіжо перегананий ГЕМА
7.	Видалення виробу з форми Адгезія матеріалу плівки до поверхні полімерної трубчастої вставки форми.	Неякісно підготовлена полімерна трубчаста вставка форми.	Повторити підготовку форми згідно п.2.2.2. даного регламенту.

5. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ РОБОТИ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ЛІНІЇ ЗА НОРМАЛЬНИХ УМОВ

Перед початком робіт необхідно перевірити наявність і стан хімічного посуду, справність хімічних установок, апаратів, електрообладнання, перевірити наявність сировини і відповідність її вимогам технічних умов.

Все обладнання повинно бути чистим і сухим. У приміщенні повинен бути відсутній пил, температура повітря 18÷25°C, вологість 60%. Вимоги безпеки з вмісту шкідливих речовин, температури і вологості в робочій зоні повинні відповідати ГОСТ 12.1.005-88 і ГОСТ 12.1.007-76; вимоги до вентиляційних систем – ГОСТ 12.4.021-75. Обслуговуючий персонал повинен працювати в чистому спецодязі. Вимоги до застосування засобів колективного і індивідуального захисту працюючих – згідно ДСТУ 7239:2011, вимоги спецодягу

– згідно ГОСТ 12.4.016-83 (зм.1), вимоги до засобів захисту рук – згідно ГОСТ 12.4.020-82.

Технологічний процес відбувається відповідно п.п. 2-3.

Аналітичний контроль виробництва здійснюється згідно таблиці 6.1.

6. АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ВИРОБНИЦТВА

Таблиця 6.1.

№ п/п	Найменування стадії процесу, місця відбору проб	Контрольовані параметри, ГОСТ або ТУ	Частота контролю	Норми або технологічні показники	Методи випробувань
1	2	3	4	5	6
ПІДРОТОВКА ВИХІДНИХ РЕАГЕНТІВ					
1.	Очищення ГЕМА.	1. Зовнішній вигляд 2. Показник заломлення за 20°C 3. Вміст ДМЕГ, %	кожна партія кожна партія кожна партія	Прозора безбарвна рідина 1,4515-1,4520 не більше 0,2	ГОСТ 189952-73
2.	Підготовка ПВП.	1. Зовнішній вигляд 2. Вологість	кожна партія кожна партія	Білий або ледь жовтуватий порошок з характерним запахом не більше 2%	ТУ 64-9-03-86, прим. 2
3.	Очищення ПБ.	1. Зовнішній вигляд 2. Температура плавлення	кожна партія кожна партія	Безбарвні ромбічні кристали без запаху 99-101 °C	ГОСТ 14888-95
ВИГОТОВЛЕННЯ ПРОДУКТУ					
1.	Підготовка скляного посуду.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Відсутність жирних плям, плівок, вологи, пилу	Візуально
2.	Підготовка обладнання для формування КМГ-плівок.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Відсутність жирних плям, плівок, змазки, вологи, пилу	Візуально
4.	Приготування ПМК	Зовнішній вигляд	кожна партія	Прозорий гомо генний розчин без грудок	Візуально
3.	Фільтрування ПМК	Зовнішній вигляд	кожна партія	Прозорий розчин без нерозчинних грудок та механічних домішок	Візуально
4.	Приготування ОВС	Зовнішній вигляд	кожна партія	Однорідний розчин	Візуально
5.	Одержання формувальної композиції.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Однорідний розчин	Візуально

Продовження табл. 6.1.

1	2	3	4	5	6
6.	Завантаження композиції у відцентрову форму.	Режим роботи дозатора	кожна партія	Рівномірне заповнення форми композицією	Візуально
7.	Формування плівки.	1. Час. 2. Частота обертів	кожна партія кожна партія	Згідно таб.2.1. Згідно таб.2.1.	Візуально
8.	Видалення виробу з форми.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Зовнішній вигляд	Візуально
ГОТОВИЙ ПРОДУКТ					
1.	КМГ-плівка	1. Зовнішній вигляд. 2. Різновтовщинність за довжиною плівки	кожна партія кожна партія	Однорідний матеріал без бульбашок, з гладкою поверхнею, рівними краями. Не більше 1 %	Візуально Візуально за допомогою штангенциркуля

7. МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ПРОЦЕСУ

Таблиця 7.1.

Коефіцієнти технологічних втрат за стадіями

№ з/п	Стадія процесу	Коефіцієнти технологічних втрат*
1.	**Підготовка сировини: а) перегонка ГЕМА б) перекристалізація ПБ в) сушіння ПВП	0,35 0,22 0,1
2.	Приготування полімер-мономерної композиції (загальні втрати): а) дозування б) розчинення та змішування	0,02 0,01
3.	Фільтрування полімер-мономерної композиції	0,04
4.	Приготування окисно-відновної системи (загальні втрати): а) дозування б) розчинення та змішування	0,02 0,01
5.	Одержання формувальної композиції	0,01
6.	Завантаження композиції у відцентрову форму	0,01
7.	Формування плівки.	0,01
8.	Механічна обробка плівки	0,06

* з експериментальних даних;

** компоненти ОВС використовували марки „х.ч” без додаткової очистки

**Норми витрат матеріалів на 1 кг КМГ-плівок
(з врахуванням втрат)**

№ з/п	Назва сировини	ГОСТ або ТУ	Витрата на 1 кг плівки, г
1	2	3	4
1.	ГЕМА	ТУ 6-01-1240-80, зм. 1, 2, 3	1097,60
2.	ПВП	ТУ 64-9-03-86, прим. 2	223,30
3.	ПБ	ДСТУ 2768-94	3,66
4.	Вода дистильована	ГОСТ 6709-72	71,30
5.	FeSO ₄ ×7H ₂ O	ГОСТ 6981-94	0,10
8.	AgNO ₃	ГОСТ 1277-75	2,00
9.	C ₂ H ₅ OH	ГОСТ 18300-87	30,56

8. ОСНОВНІ ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ВЕДЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

У виробництві КМГ-плівок використовують речовини, які відносять до пожежонебезпечних і мають ту чи іншу ступінь токсичності (мономер, пероксид бензоїлу, солі металів).

В технологічному процесі використовується обладнання з електронагрівом, електроприводом, ртутні манометри, скляний посуд, вакуум. Регулюється температура автоматично, вимірюється ртутним термометром.

Допуск обслуговуючого персоналу до апаратів дозволяється після проведення інструктажу, навчання на робочому місці і складання іспиту.

Виробничий процес одержання металонаповнених гідрогелевих плівок за протипожежними нормами відноситься до категорії Б, за санітарними нормами – до групи III б, за класифікацією ПУЕ – до класу II-I.

Причиною аварій, пожеж, нещасних випадків можуть бути порушення правил експлуатації обладнання, норм технологічного режиму і правил техніки безпеки.

Для запобігання таких випадків необхідно:

- витримувати норми технологічного режиму;
- експлуатувати обладнання згідно правил його експлуатації;

- слідкувати за справністю заземлення електрообладнання;
- працювати у відповідному спецодязі.

Для гасіння пожежі використовують вуглекислотні вогнегасники, пісок, ковдру.

Готовий продукт є невибухонебезпечний та нетоксичний. У відкритому полум'ї загоряється. Під час горіння КМГ-плівки гасять водою.

9. ПРАВИЛА АВАРІЙНОЇ ЗУПИНКИ ВИРОБНИЦТВА

Аварійну зупинку здійснюють в результаті тривалого припинення подачі електроенергії під час виробництва, води на стадії очищення ГЕМА, під час виходу з ладу вакуум-насосів, у випадку пожежі.

Для аварійної зупинки виробництва необхідно вимкнути все електрообладнання, стравити вакуум і прийняти заходи до усунення несправності або ліквідування пожежі.

Для запобігання аварії необхідно строго дотримуватися правил техніки безпеки і виробничої санітарії, виконувати інструкції з обслуговування обладнання, не допускати порушення встановлених норм технологічного режиму, слідкувати за станом обладнання і своєчасно усувати дефекти.

10. ВІДХОДИ ВИРОБНИЦТВА, СТІЧНІ ВОДИ І ВИКИДИ В АТМОСФЕРУ

Відходами виробництва є кубові залишки після перегонки ГЕМА, живильний спиртовий розчин після очищення пероксиду бензоїну, вода після промивання плівок. Ці відходи збираються в окрему ємність і знищуються або вивозяться на звалище.

Стічними водами є вода після миття хімічного посуду, елементів відцентрової форми і вода, що використовується у холодильниках установки для перегонки ГЕМА. Стічні води під час виробництва КМГ-плівок дозволяється зливати у каналізацію.

Викидів в атмосферу під час формування КМГ-плівок немає.

Відходи мономеру. ГЕМА (перша фракція і кубовий залишок після

перегонки) переносять у відкриту поліетиленову ємність. Додають 0,5 мас.% від загальної кількості відходів мономеру пероксиду бензоїлу, перемішують 10 хвилин вручну, після чого додають 15 ± 5 мл 10%-ного водного розчину FeSO_4 (ГОСТ 6981-94). Ємність залишають під витяжкою протягом 48 годин. Твердий поліГЕМА, що утворюється, є нетоксичним продуктом і вивозиться на загальне звалище.

Відходи спиртового розчину. У процесі очищення пероксиду бензоїлу отримується спиртова суміш. Розчин направляють на регенерацію методом фракційної розгонки в звичайних умовах. Очищення здійснюють на водяній бані в умовах атмосферного тиску. Основну фракцію етилового спирту збирають за температури $78,4^\circ\text{C}$. Очищений спирт повертають у виробництво.

Відходи КМГ-плівок (брак та обрізки) є нетоксичним продуктом, який вивозиться на загальне звалище.

ІНСТРУКЦІЯ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС ВИГОТОВЛЕННЯ КМГ-ПЛІВОК.

Загальні вимоги

Дана інструкція поширюється на усі види робіт, які здійснюються під час одержання КМГ-плівок: очищення мономеру та ініціатору, приготування полімер-мономерної композиції та окисно-відновної системи, полімеризація, фізико-хімічний аналіз мономерів.

Під час виготовлення КМГ-плівок використовують (мет)акриловий мономер – ГЕМА, полімер – полівінілпіролідон, ініціатор – пероксид бензоїлу, неорганічні солі, 25%-ний розчин аміаку. ГЕМА – токсична, легкозаймиста речовина. Пероксид бензоїлу – токсична, пожежо-вибухонебезпечна речовина, ПВП – нетоксична речовина, яка часто застосовується у медичній практиці.

Під час роботи використовують електроприлади, електронагрівні пристрої та установки, вакуум-установку.

До роботи в хімлабораторії допускаються особи, які пройшли інструктаж з техніки безпеки і склали іспит. У випадку нещасних випадків або появи небезпеки аварії необхідно негайно припинити роботу, знеструмити лабораторію, надати першу допомогу потерпілому і терміново повідомити керівництво.

Спеціальні вимоги.

Перед початком роботи. Перевірити:

- відсутність витoku газу в лабораторії;
- справність електрообладнання і заземлення;
- наявність і справність індивідуальних засобів захисту (гумові рукавиці, захисна маска і окуляри, респіратор, гумовий фартух);
- наявність індивідуальних засобів пожежегасіння (хімічний та вуглекислотний вогнегасник, ковдра, пісок).

Після перевірки лабораторії працівник вмикає витяжну вентиляцію, одягає спецодяг і приступає до роботи.

Під час роботи. В хімлабораторії можуть здійснюватись роботи з очищення мономерів, ініціаторів, з дослідження процесів полімеризації, синтезу та вивчення

властивостей полімерів. Всі роботи пов'язані з використанням легкозаймистих, горючих, токсичних речовин, електроприладів, вакууму.

Правила безпечної роботи з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА)

Роботи з ГЕМА необхідно виконувати з увімкненою витяжною вентиляцією, на відстані від відкритих джерел вогню.

Під час перегонки використовувати тільки обігрівальні прилади з закритими спіралями. Зберігати мономер необхідно в темних бутлях в холодильнику за температури $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Зливи збирати в спеціальні ємності для органічних зливів.

У випадку попадання ГЕМА в очі або на шкіру рук і лиця, необхідно промити ці частини тіла великою кількістю проточної води.

Правила безпечної роботи з пероксидом бензоїлу (ПБ)

Працювати з ПБ необхідно лише під витяжними шафами, у захисних окулярах, з кількостями, які не перевищують 50 г.

Під час роботи з ПБ попереджати його перегрів та удари.

Зберігати ПБ в темному, холодному місці в темних ємкостях без притертих шліфів, в місцях де відсутні концентровані мінеральні кислоти та аміак.

ПБ з масовою часткою води більше 20% є менш вибухо- та пожежонебезпечним, стійкий до ударів та тертя. Тому, усі роботи з ПБ необхідно здійснювати тільки з вмістом у ньому води не менше 20%, на відстані від нагрівних приладів та відкритого вогню. Транспортують ПБ лише у зволоженому вигляді.

Всі види робіт з ПБ необхідно здійснювати у спецодязі, гумових рукавицях і захисних окулярах. Всі приміщення повинні бути обладнані вентиляцією. ПБ має токсичну дію загального та місцевого характеру. У випадку попадання на шкіру та слизові оболонки викликає опіки.

Під час пожежі ПБ гасять великою кількістю води. На складах і виробничих приміщеннях з великою кількістю ПБ засоби пожежегасіння повинні бути стаціонарними.

Правила безпечної роботи із сульфатом заліза ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$)

Сульфат заліза (II) – кристалічна речовина. Високі концентрації пилу

речовини в повітрі викликають кашель і подразнення слизової оболонки носа. Викликає тривале подразнення очей та незначне подразнення шкіри. У випадку попадання у травну систему у невеликій кількості не викликає токсичної дії, у великих концентраціях – викликає нудоту, рвоту, діарею. За ступенем впливу на організм людини відноситься до речовин III класу небезпек. $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ є негорючою, пожежо- та вибухобезпечною речовиною. Під час роботи з сульфатом заліза (II) необхідно дотримуватись загальних вимог безпеки за ГОСТ 12.1.007-76. Працівники, які працюють з FeSO_4 , повинні бути оснащені спецодягом за ГОСТ 12.4.023-84 та спецвзуттям. Для захисту органів дихання використовують респіратори за ГОСТ 12.4.028-76.

Правила безпечної роботи з нітратом срібла (AgNO_3)

Нітрат срібла зберігають у щільно закритих ємностях з притертим корком в захищеному від світла місці. Нітрат срібла спричинює припікаючу та в'язучу дію на шкіру і слизові оболонки; з білком утворює нерозчинні сполуки.

Під час роботи з AgNO_3 слід застосовувати індивідуальні засоби захисту (марлеві пов'язки, респіратори, захисний спецодяг), не допускаючи потрапляння препарату на шкіру, слизові оболонки і всередину організму.

За ступенем впливу на організм за ГОСТ 12.1.005-88 відноситься до речовин II-го класу небезпеки. Приміщення, у яких здійснюються роботи з реактивом, повинні бути обладнані загальною витяжною вентиляцією, випробування препарату в лабораторіях – у витяжній шафі.

Правила безпечної роботи з етиловим спиртом

Правила одержання, зберігання та контролю використання спирту етилового затверджені постановою КМУ від 29.08.2002 р. № 1266. Етиловий спирт відноситься до вибухонебезпечних, легкозаймистих речовин. За фармакологічними властивостями належить до наркотичних речовин, має місцеву подразнюючу, рефлекторну і резорбтивну (розвивається внаслідок всмоктування у кров) дію. За ступенем впливу на організм людини етиловий спирт відноситься до четвертого класу небезпеки згідно з ГОСТ 12.1.005-88. ГДК парів у повітрі робочої зони 1000 мг/м^3 .

Резервуари, технологічне обладнання, трубопроводи та зливо-наливні

пристрої, пов'язані з прийманням і зберіганням етилового спирту, повинні бути захищені від статичної електрики відповідно до правил захисту від статичної електрики. Електрообладнання повинно бути вибухобезпечним.

В аварійних випадках за підвищеної концентрації етилового спирту в повітрі, а також у разі пожежі слід використовувати засоби індивідуального захисту органів дихання, протигази. Засоби пожежегасіння: вода, пісок, азбестова ковдра, всі види вогнегасників.

Під час роботи з етиловим спиртом слід застосовувати спеціальний одяг відповідно до галузевих норм.

Правила безпечної роботи із скляним посудом

Під час складання установок із скляного посуду, а також з'єднання окремих частин за допомогою гумових шлангів і інших роботах зі склом необхідно захищати руки рушником. Слідкувати, щоб кінці скляних трубок були оплавлені та зволожувати їх гліцерином.

Скляний та кварцовий посуд для використання під вакуумом необхідно попередньо випробувати в умовах максимального вакууму. Перед випробовуванням посуд необхідно обгорнути рушником або надіти чохол з металевої сітки.

Під час роботи з використанням вакууму необхідно надіти захисні окуляри або маску. Установку загородити від працівника захисним щитком.

У випадку змішування або розчинення речовин з виділенням тепла, а також для нагріву необхідно використовувати посуд з термостійкого скла.

Правила безпечної роботи з електрообладнанням

Працювати дозволяється тільки з робочим обладнанням, виготовленим згідно вимог ПУЕ для роботи у хімічній лабораторії. Підведення струму необхідно здійснювати лише гнучкими кабелями з гумовою ізоляцією. Всі прилади та електропристрої повинні бути заземленими неізольованим мідним або плетеним дротом із січенням не менше 1,5 мм². Електронагрівні пристрої встановлюють на азбестових підкладках або керамічній плитці. Після виявлення несправностей електрообладнання необхідно вимкнути та викликати електрика.

У випадку загоряння дротів або електроприладів, які перебувають під

напругою, необхідно негайно вимкнути струм та гасити вуглекислотним вогнегасником, сухим піском або ковдрою.

Заходи першої допомоги

У випадку ураження працівника електричним струмом необхідно вимкнути струм, винести потерпілого на повітря, за необхідності зробити штучне дихання. Про випадок повідомити керівництво.

Під час поранення склом краї рани змастити йодом і накласти стерильну пов'язку. У випадку поранення вен накладають джгут вище рани, прикріплюють записку з вказаним часом накладання джгута та викликають швидку.

У разі термічних опіків першого ступеня (почервоніння) на опік накладають спиртовий компрес, після чого змащують протиопіковим засобом. У випадку опіків другого ступеня (поява пухирів) накладають марлю, зволожену 5%-ним розчином перманганату калію і роблять пов'язку.

Під час хімічних опіків рану необхідно промити великою кількістю води протягом 10-15 хв, після чого обробити:

- а) опіки кислотами – слабким розчином питної соди (5%-ним);
- б) опіки лугами – слабким розчином оцтової або лимонної кислоти

Після попадання хімічних речовин в очі, їх необхідно промити великою кількістю проточної води. У випадку отруєння хімічними речовинами потерпілого виносять на свіже повітря, звільняють від тісного одягу, терміново викликають швидку допомогу. Про усі випадки аварій і нещасних випадків, що викликають травмування працівників, терміново повідомляють керівництво.

Після закінчення роботи.

В кінці робочого дня працівник прибирає робоче місце. Зливи та надлишки здає на склад. Вимикає електроприлади, газ, воду, освітлення та витяжну вентиляцію. Обов'язково миє руки. Засоби індивідуального захисту залишає у спеціально відведених місцях.

У випадку невиконання даної інструкції на працівника очікує дисциплінарне стягнення. В цьому випадку здійснюють повторний інструктаж на робочому місці з реєструванням у журналі, а також – повторне екзаменування знань з техніки безпеки.

ІНСТРУКЦІЯ З ПРОТИПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС ВИГОТОВЛЕННЯ КМГ-ПЛИВОК

1. До роботи допускаються особи, які пройшли інструктаж з протипожежної техніки.
2. Робота дозволяється тільки за наявності індивідуальних засобів пожежегасіння (пісок, ковдра, вогнегасники – вуглекислотний і хімічний), діючій вентиляції і наявності води.
3. Під час роботи з горючими речовинами дозволяється користуватись нагрівними приладами з закритими спіралями.
4. Запаси легкозаймистих рідин на ділянці не повинні перевищувати денної норми, але не більше 3 л. В кінці робочого дня залишки необхідно здати на склад. Всі горючі речовини необхідно зберігати в спеціальних металічних ящиках з азбестовим футеруванням та подушкою з піску.
5. У випадку виникнення пожежі слід терміново повідомити пожежну службу, вимкнути електричний струм та приступити до гасіння, використовуючи індивідуальні засоби пожежегасіння:
 - у разі займання ЛЗР та інших хімічних речовин використовувати пінний вогнегасник, пісок, ковдру, а також розпилену воду;
 - у разі займання електрообладнання або електродротів – вуглекислотний вогнегасник типу ОУ.

Перелік ГОСТ, ТУ використаних реактивів та матеріалів

№ з/п	ГОСТ, ТУ	Назва ГОСТ, ТУ	Номер пункту, у якому подано посилання
1	2	3	4
1	ТУ 6-01-1240-90	Монометакриловий ефір етиленгліколю.	1.1., 1.2., 2.1., 7
2	ТУ 64-9-03-86	Полівінілпіролідон з молекулярною масою від 7000 до 50000.	1.1., 1.2., 2.1., 7
3	ДСТУ 2768-94	Бензоїлу пероксид.	1.1., 1.2., 2.1. 7
4	ГОСТ 6709-72	Вода дистильована.	1.1., 1.2., 2.2.1.
5	ГОСТ 4148-78	Реактиви. Залізо (II) сірчаноокисле	1.1., 1.2., 2.1., 7
6	ГОСТ 1277-75	Реактиви. Срібло азотнокисле.	1.1., 1.2., 2.1., 7
7	ГОСТ 18300-87	Спирт етиловий ректифікований з харчової сировини. Технічні умови	1.1., 1.2., 2.1., 7.

Продовження табл. додатку 3

1	2	3	4
8	ГОСТ 25336-82	Посуд і обладнання лабораторні скляні. Типи, основні параметри та розміри.	2.1.1., 2.1.2., 2.1.3., 5
9	ГОСТ 14919-83	Електроплити, електроплитки і жарочні електрошафи побутові. Загальні технічні умови.	2.1.1.
10	ТУ 28-04-604-79	Насос вакуумний пластинчато-роторний 2НВР-5ДМ.	2.1.1.
11	ТУ 6-5К1.331.003ТУ-81	ГСП. Термокамера ТК-500.	2.1.1.
12	ГОСТ 19627-74	Гідрохінон. Технічні умови.	2.1.1.
13	ГОСТ 4164-79	Реактиви. Міді (I) хлорид. Технічні умови.	2.1.1.
14	ГОСТ 13032-77	Рідини поліметилсилоксанові. Технічні умови.	2.1.1.
15	ГОСТ 15975-70	Вазелін кремнійорганічний марки КВ-3/10Е. Технічні умови.	2.1.1.
16	ТУ 25-11.834-80	Мішалка магнітна ММ-5.	2.1.1.
17	ГОСТ 28498-90	Термометри рідинні скляні. Загальні технічні вимоги. Методи випробувань.	2.1.1.
18	ТУ 64-1-909-80	Шафи сушильно-стерилізаційні ШСС-80п.	2.1.2., 2.2.1.
19	ГОСТ 450-77	Кальцій хлористий технічний. Технічні умови.	2.1.2.
20	ГОСТ 3956-76	Силікагель технічний. Технічні умови.	2.1.2.
21	ГОСТ 5100-85	Сода кальцинована технічна. Технічні умови.	2.2.1.
22	ГОСТ 2768-84	Ацетон технічний. Технічні умови.	2.2.1.
23	ГОСТ 61-75	Реактиви. Кислота оцтова. Технічні умови.	2.2.1.
24	ГОСТ 4204-77	Реактиви. Кислота сірчана. Технічні умови.	2.2.1.
25	ГОСТ 16338-85	Поліетилен низького тиску. Технічні умови.	2.2.2.
26	ГОСТ 12302-83	Пакети з полімерних та комбінованих матеріалів. Загальні технічні умови.	2.10.
27	ГОСТ 12.1.005-88	Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони.	5., додаток1.
28	ГОСТ 12.1.007-76	ССБП. Шкідливі речовини. Класифікація і загальні вимоги безпеки.	5., додаток1.
29	ГОСТ 12.4.021-75	ССБП. Системи вентиляційні. Загальні вимоги.	5.
30	ДСТУ 7239:2011	ССБП. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація.	5.
31	ГОСТ 12.4.016-83	ССБП. Одяг спеціальний захисний. Номенклатура показників якості.	5.
32	ГОСТ 12.4.020-82	ССБП. Засоби індивідуального захисту рук. Номенклатура показників якості.	5.
33	ГОСТ 189952-73	Продукти хімічні рідкі. Метод визначення показника заломлення.	6.
34	ГОСТ 12.4.023-84	ССБП. Щитки захисні лицьові. Загальні технічні вимоги та методи контролю.	додаток1.
35	ГОСТ 12.4.028-76	ССБП. Респіратори ШБ-1. Технічні умови.	додаток1.

Додаток Н

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор

Національного університету

«Львівська політехніка»

Загородній А.Г.

2014р.



АКТ

про впровадження результатів держбюджетної НДР «Розроблення теоретичних основ створення та переробки композитів і нанокompозитів на основі модифікованих зв'язних» (шифр: ХТПП-9) у навчальний процес

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії і хімічних технологій Атаманюка В.М., доц. Ларук М.М., доц Дзіняк Б.О., проф. Суберляк О.В., докторанта Гриценка О.М. склала акт у тому, що результати науково-дослідної роботи «Розроблення теоретичних основ створення та переробки композитів і нанокompозитів на основі модифікованих зв'язних» (№ держреєстрації: 0110U006170) використовуються і впроваджені в навчальний процес у теоретичні та лабораторні заняття, а саме:

- результати досліджень закономірностей формування гідрогелевих, композиційних плівок методом відцентрового формування використані у лекційному курсі та у лабораторних заняттях з дисципліни «Спеціальні розділи технології переробки полімерних та композиційних матеріалів» для студентів спеціальності 05130107 «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів»;
- розроблені основи технології одержання композиційних плівкових гідрогелів використовуються у дипломному проектуванні та виконанні магістерських кваліфікаційних робіт студентів спеціальностей 05130107 «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів» та 05130108 «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

Голова науково-методичної
ради ІХХТ, проф.

Члени комісії: доц.

доц.

проф.

докторант

В.М. Атаманюк

М.М. Ларук

Б.О. Дзіняк

О.В. Суберляк

О.М. Гриценко

Додаток П



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор

Національного університету
«Львівська політехніка»

Давидчак О.Р.

серпень 2015р.

АКТ

про впровадження у навчальний процес результатів держбюджетної НДР
«Розроблення теоретичних основ створення та переробки композитів і
нанокомпозитів на основі модифікованих зв'язних»
(шифр: ХТПП-9)

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії і хімічних технологій Атаманюк В.М., доц. Ларук М.М., доц Дзіняк Б.О., проф. Суберляк О.В., докторанта Гриценка О.М. склала акт у тому, що результати науково-дослідної роботи «Розроблення теоретичних основ створення та переробки композитів і нанокомпозитів на основі модифікованих зв'язних» (№ держреєстрації: 0110U006170) використовуються і впроваджені в навчальний процес у теоретичні та лабораторні заняття, а саме:

- результати досліджень закономірностей формування гідрогелевих композиційних плівок методом відцентрового формування використані для вдосконалення циклу лабораторних робіт з дисципліни «Спеціальні розділи технології переробки полімерних та композиційних матеріалів» для студентів спеціальності 05130107 «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів» та дослідницької роботи студентів магістерського рівня навчання;
- вдосконалена технологія одержання композиційних плівкових гідрогелів використовується під час виконання магістерських кваліфікаційних робіт студентів спеціальностей 05130107 «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів» та 05130108 «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

Голова науково-методичної
ради ІХХТ, проф.

Члени комісії: доц.

доц.

проф.

докторант

В.М. Атаманюк

М.М. Ларук

Б.О. Дзіняк

О.В. Суберляк

О.М. Гриценко

Додаток Р**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ****Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації**

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Гриценко О. М. Структурні характеристики хімічновідновленого нікелю як наповнювача полімерних гідрогелів / О. М. Гриценко, А. В. Гайдук, Х. М. Бедльовська, І. Гайдос // Вісник НУ «Львівська політехніка» – 2016. – № 841 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 351–357.
2. Суберляк О. В. Вплив металічної поверхні порошкового наповнювача на структуру та властивості композиційних матеріалів на основі кополімерів метакрилатів з полівінілпіролідом / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2015. – Т. 52., № 2. – С. 14–23.
3. Коваль Ю. Б. Встановлення температурного режиму одержання металогідрогелів полівінілпіролідону на стадії полімеризації / Ю. Б. Коваль, О. М. Гриценко, Суберляк О. В., Волошкевич П. П. // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2015. – №812 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 372–378.
4. Гриценко О. М. Закономірності формування металонаповнених гідрогелів та пліткових матеріалів / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 1. – С.20–25.
5. Суберляк О. В. Металонаповнені гідрогелеві плівки. Закономірності технології одержання відцентровим формуванням / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Ю. Б. Коваль, П. П. Волошкевич // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 5. – С. 33–39.
6. Гриценко О. М. Розрахунок та обґрунтування технологічних параметрів одержання пліткових гідрогелевих матеріалів відцентровим формуванням / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, П. П. Волошкевич, Ю. Б. Коваль // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2014. – № 787 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 458–464.
7. Гнатчук Н. М. Гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону як

матриці для хімічного відновлення металів / Н. М. Гнатчук, О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, В. В. Фіняк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2013. – № 761 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 363–369.

8. Фещур Х. Я. Вплив присутності мономеру та йонів металів змінного ступеня окиснення на структурні параметри полівінілпіролідону в розчині / Х. І. Фещур, Н. М. Гнатчук, О. М. Гриценко, В. С. Моравський, О. В. Суберляк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2012. – № 726 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 422–427.

9. Гнатчук Н. М. Вплив металічної поверхні на здатність до водопоглинання просторовозшитих металогідрогелів полівінілпіролідону / Н. М. Гнатчук, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, Х. І. Фещур, О. В. Суберляк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2011. – № 700 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 413–417.

10. Гіщак Х. Я. Дослідження абсорбції для ПВП-метакрилатних композицій на поверхні металів / Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, О. В. Суберляк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2010. – № 667 : Хімія, технологія речовин та їх застосування – С. 431-434.

11. Суберляк О. В. Дослідження полімеризації полівінілпіролідон-(мет)акрилатних композицій в присутності дрібнодисперсних порошків металів / О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, А. І. Остапчук // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2009. – № 644 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 283–289.

12. Суберляк О. В. Металовмісні полімерні гідрогелі. Формування в магнітному полі / О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, А. І. Остапчук // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 3. – С. 35–38.

13. Suberlyak O. Synthesis of new conducting materials on the basis of polymer hydrogels / O. Suberlyak, O. Hrytsenko, Kh. Hishchak // Chemistry & Chemical Technology. – Vol. 2, No 2. – 2008. – P. 99–104.

14. Гриценко О. М. Структурні характеристики металовмісних гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону / О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, Х. І. Ікава

// Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2008. – № 609 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 395–399.

15. Суберляк О. В. Закономірності синтезу йонопроникних та електропровідних ПВП-вмісних гідрогелів / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гішак, В. Й. Скорохода // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2007. – № 590 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 371–376.

16. Гриценко О. М. Нові струмопровідні композиційні матеріали на основі полімерних гідрогелів / О. М. Гриценко, В. Й. Скорохода, Я. Т. Лозинський, О. І. Мількович // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2005. – № 536 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 255–258.

17. Гриценко О. М. Дослідження впливу наповнювачів на полімеризацію полівінілпіролідон-(мет)акрилатних композицій / О. М. Гриценко, В. Й. Скорохода, Р. Я. Ядушинський // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2004. – № 516: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 191–194.

Статті у фахових виданнях України, які входять до міжнародних наукометричних баз:

1. Гриценко О. М. Використання металонаповнених полімерних гідрогелів для кондуктометричних вологомірів / О. М. Гриценко, Н. Є. Горбенко, А. В. Гайдук, О. В. Суберляк // Науковий вісник НЛТУ України. – 2016. – Вип. 26.1. – С. 223–229. (Index Copernicus).

2. Гриценко О. М. Дослідження кінетичних закономірностей хімічного осадження нікелю / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, В. С. Моравський, А. В. Гайдук // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – № 1/6(79). – С. 26–31. (Scopus).

3. Гриценко О. М. Вплив ініціювальної системи на структуру та властивості гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону / О. М. Гриценко, Н. М. Гнатчук, О. В. Суберляк // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – №5/8(65). – С.59-63. (Index Copernicus).

4. Suberlyak O. Researching influence the nature of metal on mechanism of

synthesis polyvinylpyrrolidone metal copolymers / O. Suberlyak, O. Grytsenko, Kh. Hischak, N. Hnatchuk // Chemistry & chem. tecnology. – 2013. – Vol. 7, No. 3. – P. 289-294. (Scopus).

Статті у закордонних виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Grytsenko O. Sorption capable film coatings with variable conductivity / O. Grytsenko, E. Spišak, L. Dulebová, V. Moravskii, O. Suberlyak // Materials Science Forum. – 2015. – № 818. – С. 97–101. (Scopus).

Патенти на винахід:

1. Патент 85656 України на винахід; МПК C08F 271/00, C08 L 33/00, C 01B 31/04. Спосіб одержання електропровідних графітонаповнених полімерів / Суберляк О. В., Скорохода В. Й., Гриценко О. М. Гіщак Х. Я.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2008 06875; заявл. 19.05.2008; опубл. 10.02.2009.; Бюл. № 3.

2. Патент 106952 України на винахід, МПК C08F271/02, C08L33/10. Установа для відцентрового формування трубчастих виробів з полімерних матеріалів / Суберляк О. В., Гриценко О. М.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2013 14383; заявл. 09.12.2013; опубл. 27.10.2014; Бюл. №20.

3. Патент 109738 України на винахід; МПК C08L 33/10, C08F 2/04, C08F 4/42, C01G 53/00, C08L 39/06. Спосіб одержання композиційних металовмісних гідрофільних кополімерів полівінілпіролідону / Суберляк О. В., Гриценко О. М. Коваль Ю. Б.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2014 05437; заявл. 21.05.2014; опубл. 25.09.2015; Бюл. № 18.

Публікації у виданнях інших держав та інших наукових виданнях:

1. Grytsenko O. Development of equipment for the production of hydrogel films by centrifugal molding / O. Grytsenko, T. Jachowicz, O. Suberlyak, V. Krasinskyi // Advanced technologies in designing, engineering and manufacturing research

problems. Monography. Lublin, 2015. – P.29–42.

2. Grytsenko O. The features of film composite hydrogel materials obtaining technology by centrifugal molding / O. Grytsenko, O. Suberlak, I. Gajdoš, D. Fedasiuk // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Volume II: Kosice, 2014. – P. 213–230.

3. Suberlak, O. Hrytsenko, K. Hishchak, V. Skorohoda. The Perspectives of high hydrophilic filled polymers with specific characteristics formation // Postę w przetworstwie materiałów polimerowzch. Częstochowa – 2006. – P. 258–262.

4. Суберляк О. В. Перспективи одержання високогідрофільних наповнених полімерів із специфічними властивостями / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак // Український хімічний журнал. – 2008. – № 10, т. 74. – С. 117–121.

5. Гіщак Х. Я. Сорбційні та електропровідні властивості композиційних металогідрогелів полівінілпіролідону залежно від умов набрякання / Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, А. С. Глушик // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2013. – № 761 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С.369–373.

Патенти на корисну модель:

1. Патент 87567 України на корисну модель, МПК С 08 F 2/00, С 08 L 33/10. Спосіб одержання гідрофільних кополімерів / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Гіщак Х. Я., Гнатчук Н. М.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». - № u 2013 10940; заявл. 12.09.2013; опубл. 10.02.2014; Бюл. №3.

2. Патент 98187 України на корисну модель, МПК В29С 44/00, F16С 13/00. Спосіб одержання композиційних кополімерів полівінілпіролідону / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Гіщак Х. Я.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № u 2014 09834; заявл. 08.09.2014; опубл. 27.04.2015; Бюл. №8.

3. Пат. 102991 України на корисну модель; МПК G01L 9/04. Датчик тиску / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Олексюк Х. Я., Васильківський І. С.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № u 2015 05656; заявл. 08.06.2015. опубл. 25.11.2015; Бюл. № 22.

4. Пат. 104863 України на корисну модель; МПК C08F 2/02, C08L 33/10. Спосіб одержання композиційної гідрогелевої плівки / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Олексюк Х. Я.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № у 2015 07501; заявл. 27.07.2015. опубл. 25.02.2016; Бюл. №4.

Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних і вітчизняних наукових конференцій:

1. Суберляк О. В. Особливості синтезу та властивості наповнених кополімерів ГЕМА з ПВП / О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, О. М. Гриценко // X Українська конференція з ВМС. Київ, 12–14.10. 2004.– С.176.

2. Suberlyak O. The Development of composition hydrogel materials of special application / O. Suberlyak, O. Grytsenko, H. Gishchak // IV Українсько-Польська наукова конференція „Полімери спеціального призначення”. – Дніпропетровськ – 2006. – С. 71.

3. Суберляк О. В. Особливості полімеризації акрилових мономерів на комплексі метал-полівінілпіролідон / О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко // XI Українська конференція з ВМС. – Дніпропетровськ. – 1-5. 10. 07. – С.191.

4. Електропровідні металогідрогелі з анізотропними властивостями / І.І. Гнатів, Х.Я Гіщак, О. М. Гриценко, О.В. Суберляк // Тези доп. Дванадцята наукова конференція „Львівські хімічні читання-2009”. – (1-4 червня 2009р.). – Львів . – Т2.

5. Суберляк О.В. Дослідження взаємодії в системі полівінілпіролідон-метакрилат за участю металевої поверхні / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, Х. І. Фещур // Тези доп. XII укр. конф. з високомолекулярних сполук „ВМС-2010”. – Київ. – 18-21.10.2010. –С. 170.

6. Фещур Х. І. Гетерогенна кополімеризація (мет)акрилатів з полівінілпіролідонем в присутності порошоків металів / Х. І. Фещур, Н. М. Гнатчук, Х. Я Гіщак, О. М. Гриценко // Тези доп. XIII наукової конференції „Львівські хімічні читання-2011”. – Львів . – 28.05.-1.06.2011. – Т35.

7. Hrytsenko O. The structural characteristics of polyvinylpyrrolidone metal-containing co-polymers / O. Hrytsenko, O. Suberlyak, K. Hishchak, N. Gnatchuk // Abstracts of V International Conference «Modern problems of physical chemistry» (5-8, September, 2011). – Donetsk. – 2011. – P.143.

8. Суберляк О. В. Гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону як матриці для хімічного відновлення металів / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Н. М. Гнатчук, Н. М. Баран // XIII Українська конференція з ВМС, 7-10 жовтня. – Київ. – 2013. – С.402–404.

9. Koval Y. Formation of nickel-containing hydrogels on the basis of polyvinylpyrrolidone by chemical reduction of metal on the polymerization stage / Y. Koval, O. Grytsenko, O. Suberlyak // 16th JCF- Fruhjahrssymposium, March 26-29, – Jena, Germany. – 2014. – P.175.

10. Grytsenko O. Sorption capable film coatings with variable conductivity / O. Grytsenko, E. Spišak, L. Dulebova, V. Moravskii, O. Suberlyak // International Scientific Conference «Surface engineering-2014», October 23.-24, – High Tatras, Slovakia. – 2014. – P.25.

11. Grytsenko O. Obtaining of metal composites by chemical reduction of metal on the stage of polymer matrix formation / O. Grytsenko, O. Suberlyak, Yu. Koval, P. Voloshkevych // Scientific-Practical International Conference «Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing», February 18-19, – Lviv, Ukraine. – 2015. – P.28.

12. Koval Yu. New composite metal-filled materials on the basis of polymer hydrogels / Yu. Koval, O. Grytsenko, O. Suberlyak // 17th JCF- Fruhjahrssymposium, March 25-28, – Münster, Germany. – 2015. – P.84.

Апробація результатів дисертації

Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на: X, XI, XII, XIII українській конференції з ВМС (Київ, 2004, 2007, 2010, 2013); IV Українсько-Польській науковій конференції «Полімери спеціального призначення» (Дніпропетровськ, 2006); IV, V, VI, VII, VIII

Міжнародній НТК «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2007, 2009, 2012, 2014, 2016); XII, XIII науковій конференції «Львівські хімічні читання» (Львів, 2009, 2011); V International Conference «Modern problems of physical chemistry» (Donetsk, 2011); I, II Міжнародній науковій конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (Львів, 2012, 2015); XVI, XVII Scientific-Practical International Conference «JCF- Fruhjahrssymposium» (Jena, Münster, Germany, 2014, 2015); International Scientific Conference «Surface engineering-2014» (High Tatras, Slovakia, 2014); Scientific-Practical International Conference «Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing» (Lviv, 2015); VI Międzynarodowy Sympozjum Naukowy «Postęp w technikach wytwarzania i konstrukcji maszyn» (Nałęczów, Polska, 2015).