

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"**



**Похмурська Анна Володимирівна**

УДК 678-13:678.744:678.046

**РОЗРОБЛЕННЯ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ НАПОВНЕННЯ  
КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПРОЛІДОНУ ХІМІЧНО ОСАДЖЕНИМИ  
МЕТАЛАМИ**

05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Львів-2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному університеті «Львівська політехніка»  
Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, доцент  
**Гриценко Олександр Миколайович**,  
Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри хімічної технології переробки пластмас

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Ващенко Юрій Миколайович**  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», професор кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів

кандидат технічних наук, доцент  
**Тарнавський Андрій Богданович**  
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, доцент кафедри цивільного захисту та комп'ютерного моделювання екогеофізичних процесів

Захист відбудеться “29” березня 2021 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, VIII навчальний корпус, аудиторія 339.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. Професорська,1)

Автореферат розісланий “\_\_\_” лютого 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.07,

д.т.н., професор



Дзіняк Б.О.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Металонаповнені полімери є об'єктом активного вивчення в науці та практиці. Металонаповнені полімерні гідрогелі викликають найбільше зацікавлення серед таких матеріалів. Унікальність металонаповнених гідрогелів полягає у тому, що вони поєднують у собі властивості гідрогелевої матриці та металу-наповнювача. Наповнення гідрогелів металами забезпечує появу нових властивостей, наприклад: флуоресцентних, оптичних, каталітичних, струмопровідних, магнітосприйнятливих, бактерицидних, які мають здатність змінюватись у відповідному напрямку.

Гідрогелеві матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП), зокрема з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА), є однією з найбільш перспективних груп високогідрофільних селективносорбційноздатних матеріалів, які характеризуються біотолерантністю і тромборезистивністю. Наповнення кополімерів ПВП з ГЕМА частинками металів забезпечує появу унікальних властивостей та значно розширює можливості їх застосування в біотехнології та медицині як різного роду біосенсорів, пов'язок для лікування ран та опіків, магнітокерованих та термочутливих носіїв ліків цілеспрямованого транспортування і пролонгованого виділення лікарських засобів, деталей мікроелектроніки, в оптиці та оптоелектроніці, у хімічному каталізі та у інших галузях.

Під час одержання таких матеріалів основною проблемою є вибір оптимального методу наповнення полімерної матриці частинками металу. Метод наповнення визначає дисперсність та розподіл частинок металу-наповнювача в об'ємі гідрогелю, а, отже, впливає на його структуру і властивості.

Найбільш поширеними методами одержання металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА є полімеризаційне наповнення порошками металів та осадження частинок металу *in situ* безпосередньо в порах полімерної матриці. Однак, проблеми, які виникають під час реалізації даних методів, унеможливають одержання композитів з ізотропними властивостями, процеси формування є багатостадійними, тривалими в часі, супроводжуються перевитратою реагентів.

У зв'язку з цим, дослідження в напрямку розроблення нових, спрощених у технологічному виконанні та високопродуктивних методів одержання металонаповнених гідрогелевих композиційних матеріалів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА є актуальними і представляють як теоретичний, так і практичний інтерес. Для одержання металонаповнених гідрогелів пропонується метод з об'єднаною стадією синтезу полімерної матриці та осадження частинок металу-наповнювача. Такий метод не описаний в літературі і є перспективним у галузі технології полімерних та композиційних матеріалів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційні дослідження виконані відповідно до наукового напряму кафедри хімічної технології переробки пластмас «Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення і переробки функціоналізованих (ко)полімерів, полімерних (нано)композитів, гідрогелів; розроблення технологій одержання виробів (литтєвих, конструкційних, ізоляційних, оптичних, плівкових, мембран, імплантатів, лікарських форм, клейових, адгезивів, синтетичних волокон, тканин і технологічних

рідин) зі спеціальними властивостями» і в межах науково-дослідних робіт: «Створення технології одержання конструкційних дисперснонаповнених полімерних (нано)композитів» (№ держреєстрації 0116U004410), «Наукові основи синтезу нових полімерних гідрогелевих (нано)композитів спеціального призначення» (№ держреєстрації 0117U004452) та Гранта Президента України докторам наук для здійснення наукових досліджень Ф84/206-2019 «Розроблення перспективних технологій формування вискоефективних гідрогелевих пов'язок медичного призначення» (№ держреєстрації 0119U103388), у яких авторка дисертації приймала безпосередню участь і була однією із виконавців.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є розроблення основ технології наповнення кополімерів ПВП з ГЕМА хімічно осадженими металами з одночасним утворенням металічної поверхні під час полімеризації.

Для досягнення поставленої мети сформульовані основні завдання роботи:

–встановити технологічні умови хімічного відновлення йонів металів різної природи та їх вплив на кінетичні закономірності утворення та структурні характеристики частинок металів, як наповнювачів полімерних гідрогелів;

–дослідити вплив складу вихідної полімер-мономерної композиції (ПМК) та умов полімеризації за присутності окисно-відновної системи (ОВС) на екзотермічні ефекти кополімеризації ПВП з ГЕМА і встановити технологічні параметри реакції відновлення йонів металів;

–встановити вплив ефектів полімеризації та процесу осадження металів на структуру одержаних металонаповнених композитів;

–дослідити взаємний вплив процесів формування полімерної матриці та хімічного осадження металів на фізико-механічні, електричні та магнітні властивості досліджуваних композиційних матеріалів та на цій основі розробити режими синтезу матеріалів із заданими властивостями;

–розробити принципову технологічну схему одержання Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів методом полімеризації з одночасним осадженням металу, одержати експериментальні зразки та дослідити їх властивості;

–здійснити експериментальні випробування і визначити напрямки використання одержаних металонаповнених гідрогелів.

**Об'єкт дослідження:** закономірності синтезу та технології одержання Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів методом полімеризації з одночасним осадженням металів-наповнювачів, їх структура та властивості.

**Предмет дослідження:** металонаповнені кополімери ПВП з ГЕМА та гідрогелеві матеріали на їх основі.

**Методи дослідження:** рентгено-структурний (РСА), термогравіметричний (ТГ), диференційний термічний (ДТА), волюмометричний, термометричний та седиментаційний аналізи, скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), інфрачервона спектроскопія (ІЧ), включаючи ІЧ з Фур'є перетворенням. Оптимізацію технологічних режимів одержання металонаповнених гідрогелів проводили методом математичного планування експерименту. Опрацювання результатів досліджень здійснювали з використанням спеціалізованих комп'ютерних програм.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Розроблено фізико-хімічні основи

одержання нових композиційних металонаповнених гідрогелевих композитів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА методом полімеризації з одночасним відновленням йонів  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  та  $Ag^{+}$ .

- Вперше встановлено закономірності одержання металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА під час кополімеризації в присутності пероксиду бензоїлу (ПБ) за початкової температури  $50^{\circ}C$ , екзотермічний ефект якої забезпечує одночасне хімічне відновлення йонів металів.

- Вперше виявлено, що під час кополімеризації ПВП з ГЕМА за використання системи ПБ/ $FeSO_4$  досягається температура екзотермії  $70-85^{\circ}C$ , яка забезпечує умови відновлення йонів  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  та  $Ag^{+}$  за початкової температури  $20-25^{\circ}C$ .

- Вперше встановлено синергетичний ефект впливу процесів синтезу полімерної матриці та осадження металу-наповнювача на формування структури одержаних металонаповнених композитів та їх властивості. Показано, що під час одночасного здійснення процесів полімеризації та відновлення йонів металів, осаджуються частинки  $Me(0)$ , розмір яких, залежно від технологічного режиму синтезу та природи ОВС, знаходиться в межах  $100-500$  нм.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблено основи нової енергоощадної технології одержання композиційних нікель-, мідь- та сріблоразповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів і їх гідрогелів методом полімеризації з одночасним осадженням металу за кімнатної температури.

Вперше показано, що комплексне використання окисно-відновних систем, які містять  $AgNO_3$  як активатор відновлення, у слаболужному середовищі сприяє пониженню ефективної температури відновлення йонів нікелю гіпофосфітом натрію до  $60-70^{\circ}C$  із збереженням високої швидкості ( $V_p^{max}=3-5$  ммоль/л·с) та мінімального індукційного періоду ( $\tau_i=15-25$  хв).

Одержані за встановленими технологічними режимами матеріали, характеризуються унікальним комплексом властивостей. Поєднання полімерної та металічної фази забезпечує широкий діапазон сорбційних ( $W_{H_2O}=50\div 74\%$ ,  $k_H=1,20\div 1,34$ ), міцнісних та пружних характеристик в набряклому ( $H=27\div 106$  кПа,  $E=47\div 89\%$ ,  $\sigma_{пр}=0,12\div 0,3$  МПа,  $\epsilon_{пр}=212\div 515\%$ ) і твердому ( $F=115\div 258$  МПа) станах, надає їм електропровідності ( $\rho_v=453$ кОм $\div 1,2$ МОм) та магнітної сприйнятливості з невеликими значеннями коерцитивної сили ( $H=3\div 5,6$  кА·м $^{-1}$ ).

Методом математичного планування одержані рівняння регресії основних параметрів осадження металів залежно від вихідного складу ПМК та отримані лінії рівних значень параметрів, які суттєво скорочують пошук композиційних складів з прогнозованими параметрами екзотермії.

Розроблено технологічну схему синтезу металонаповнених гідрогелів, розраховані коефіцієнти технологічних втрат по стадіях технологічного процесу та норми витрат сировини.

Згідно розробленого тимчасового технологічного регламенту на ТзОВ «Галвокс» (м. Львів) одержано експериментальну партію  $Ni(0)$ - та  $Ag(0)$ -наповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів та плівкових гідрогелевих матеріалів на їх основі.

У ході досліджень, що були проведені у лабораторії Відділу хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, виявлено

каталітичну активність Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів, зокрема, у процесі гідролізу борогідриду натрію, що підтверджено актом випробувань.

На кафедрі мікробіології Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького виконані медико-біологічні дослідження одержаних Ag(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів, завдяки яким встановлено, що плівкові вироби на їх основі проявляють бактеріцидні та антифунгальні властивості.

Результати виконаних досліджень впроваджені у навчальний процес підготовки студентів за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» (спеціалізація «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів») у НУ «Львівська політехніка».

Практичне значення одержаних результатів підтверджено двома патентами України.

**Особистий внесок здобувача** полягає в самостійному аналізі науково-дослідної та технічної літератури, опрацюванні методик експерименту, виконанні експериментальних досліджень, аналізі та математичній обробці отриманих результатів. Формулювання мети та завдань роботи, обговорення результатів досліджень, формування основних висновків та положень дисертації здійснено спільно з науковим керівником – д.т.н., доц. О. М. Гриценком.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи було викладено та обговорено на: II Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин», м. Львів, 2015 р.; IX, X, XI Українських наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, 2016, 2017, 2018 pp.); VIII, IX НТК «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2016, 2018 pp.); VIII відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук (м. Київ, 2016 р.); I, II Міжнародних науково-технічних конференціях «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів» (м. Львів, 2016, 2019 pp.); I, II, III Міжнародних науково-практичних конференціях «Прикладні науково-технічні дослідження» (м. Івано-Франківськ, 2017, 2018, 2019 pp.); XVI Науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2017 р.); Міжнародній НТК «EastWest Chemistry» (м. Львів, 2018 р.); Міжнародній НТК «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (м. Харків, 2019 р.)

**Публікації.** Основні положення дисертації відображені у 27-ми друкованих працях, серед яких: 6 статей у фахових виданнях України (з яких 5 статей у виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз даних); 1 розділ у англійській монографії; 2 патенти України на корисну модель, 18 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5-ти розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та додатків. Робота викладена на 128-ми сторінках основного тексту, містить 82 рисунки, 15 таблиць, 260 посилань на роботи вітчизняних та світових авторів, 10 додатків. Загальний обсяг дисертації, включаючи анотацію, таблиці, ілюстрації, список літературних джерел та додатки – 250 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено дані щодо публікацій за результатами досліджень, структури та обсягу дисертації, а також відзначено особистий внесок авторки.

У **першому розділі** подано критичний аналіз літературних джерел, присвячених дослідженням у галузі синтезу та використання композиційних металонаповнених гідрофільних полімерів та гідрогелів на їх основі. Наведені сучасні уявлення про основні принципи створення композиційних гідрогелів. На основі порівняння найбільш поширених полімерних матриць, які використовують для синтезу металонаповнених гідрогелів на даний час, показані переваги та перспективність використання для наповнення металами гідрогелів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА. Представлено характеристику сучасних методів одержання металонаповнених гідрогелів, проаналізовано їх переваги, недоліки та обґрунтовано доцільність здійснення додаткових досліджень, направлених на підвищення їх технологічності, ефективності та економічності. На підставі огляду сучасної науково-технічної літератури обґрунтовано мету та завдання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** представлено основні характеристики вихідних речовин, які використовували у дослідженнях, описані методики синтезу металонаповнених гідрогелів, здійснення експериментів та обробки одержаних результатів.

У **третьому розділі відображено** результати досліджень технологічних особливостей одержання металонаповнених гідрогелів. Аргументовано вибір металів-наповнювачів для створення композиційних кополімерів ПВП-пр-пГЕМА та гідрогелів на їх основі методом полімеризації з одночасним осадженням металів. Враховуючи електропровідні, магнітні, бактерицидні та антифунгальні властивості, для наповнення кополімерів вибрані метали Ni(0), Cu(0) та Ag(0). Обґрунтовано склад ОВС та технологічні умови здійснення реакції відновлення, залежно від природи металу-наповнювача. Як прекурсори для осадження частинок Ni(0) та Cu(0)

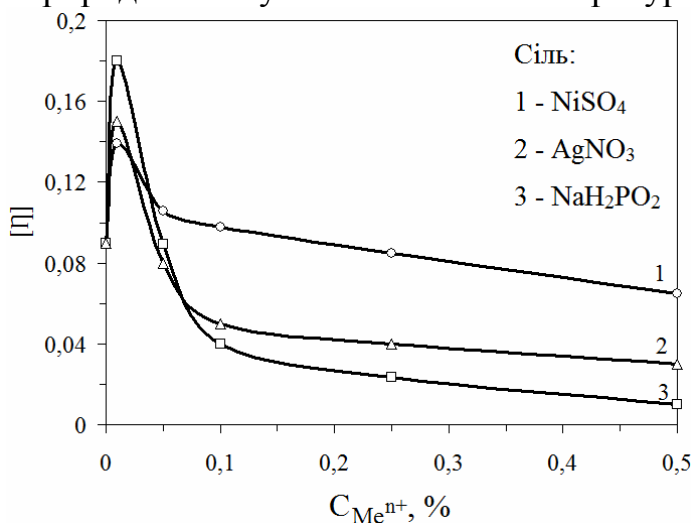


Рис. 1. Залежність  $[\eta]$  розчинів ПВП у воді від природи та вмісту йонів металів ( $T=296K$ ,  $MM_{ПВП}=12 \times 10^3$ )

використано їх сульфати,  $Ag^+$  відновлювали з нітрату. Відновлення йонів  $Ni^{2+}$  та  $Cu^{2+}$  здійснювали гіпофосфітом натрію, йони срібла – етиловим спиртом.

Для дослідження міжмолекулярної взаємодії в системі ПВП/ $Me^{n+}$ , яка можлива під час здійснення процесу полімеризації з одночасним хімічним відновленням  $Me^{n+}$ , проведені віскозиметричні дослідження водних розчинів ПВП у присутності йонів  $Ni^{2+}$ ,  $Na^+$  та  $Ag^+$  (рис. 1). Екстремальний характер залежності  $[\eta]$  розчинів ПВП підтверджує зовнішньо- та внутрішньо-

молекулярну взаємодію ПВП з  $\text{Me}^{n+}$ . Така взаємодія забезпечує фіксацію  $\text{Me}^{n+}$  у полімерній матриці з наступною стабілізацією частинок металу та рівномірний розподіл осаджених частинок  $\text{Me}(0)$  в об'ємі гідрогелевого композиту.

Відновлення йонів  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  гіпофосфітами здійснюють за  $T=70\text{--}95^\circ\text{C}$ . Водночас, в таких умовах, з високою швидкістю відбувається і полімеризація ПВП/ГЕМА композицій, яка, крім того, є екзотермічним процесом. Встановлено, що висока швидкість полімеризації та інтенсивне виділення водню під час відновлення йонів металів гіпофосфітами є причиною спінення матеріалу або утворення газових раковин. Тому створення умов, за яких процеси полімеризації та відновлення відбувалися б за нижчих температур, було першочерговим завданням роботи.

Волюмометричним методом, на прикладі нікелю та міді, досліджено кінетичні параметри реакції відновлення йонів металів (максимальної швидкості реакції відновлення, тривалості індукційного періоду, тривалості відновлення) в об'ємі розчину залежно від складу ОВС, температури та рН. Доведено, що використання активатора відновлення  $\text{AgNO}_3$ , слаболужного середовища (рН 7,5-8) (рис. 2) в присутності ПВП (рис. 3) забезпечує осадження частинок  $\text{Ni}(0)$  з високою швидкістю вже за температури  $60^\circ\text{C}$ .

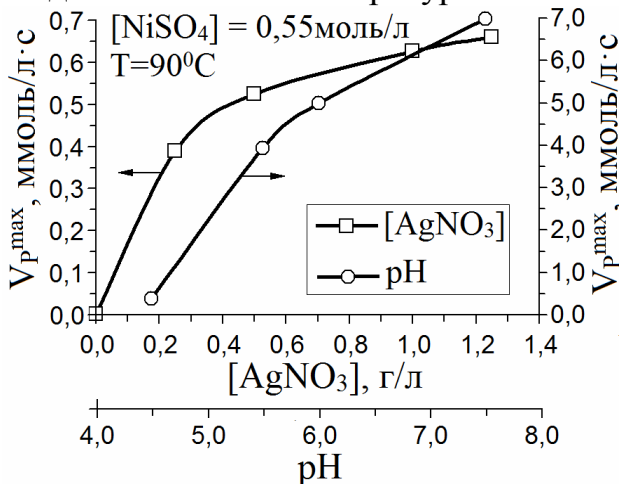


Рис. 2. Залежність максимальної швидкості реакції відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  від вмісту активатора  $\text{AgNO}_3$  (рН=4,5) та рН ( $[\text{AgNO}_3] = 0,25 \text{ г/л}$ )

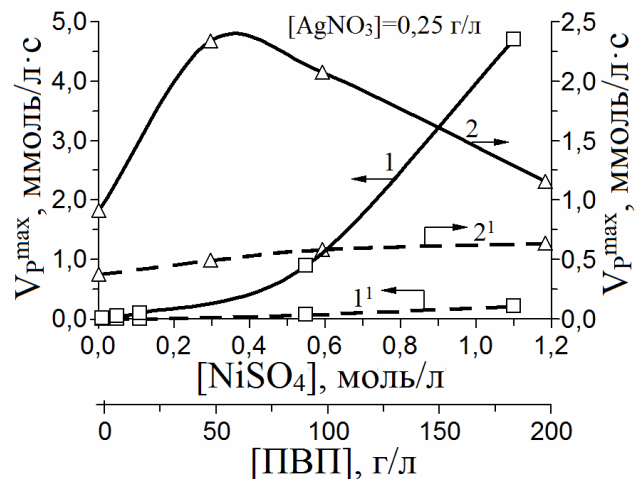


Рис. 3. Залежність максимальної швидкості реакції відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  від концентрації  $\text{NiSO}_4$  (1) та вмісту ПВП (2) ( $[\text{NiSO}_4] = 0,55 \text{ моль/л}$ ): 1, 2 –  $T=60^\circ\text{C}$ , рН=7,5; 1', 2' –  $T=90^\circ\text{C}$ , рН=4,5

Відчутне підвищення швидкості реакції відбувається за концентрації окисника більше  $0,55 \text{ моль/л}$  (рис. 3). Відновлення йонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ag}^+$  з високою швидкістю здійснюється вже за  $70^\circ\text{C}$ .

На прикладі нікелю, досліджено залежність структурних характеристик одержаних порошків від умов процесу відновлення їх йонів. Встановлено, що частинки осадженого металу мають чітко виражену сферичну форму, діаметр яких, залежно від рН середовища та температури становить  $0,1\div 1 \text{ мкм}$ . Частинки менших розмірів формуються у лужному середовищі (рис. 4, а). Діаметр частинок  $\text{Ni}(0)$ , одержаних в присутності ПВП за  $T=60^\circ\text{C}$  (рис. 4, в), є дещо більшим, у порівнянні з порошком, який отриманий без ПВП за  $T=80^\circ\text{C}$  (рис. 4 а) і в середньому має значення  $0,5 \text{ мкм}$ .



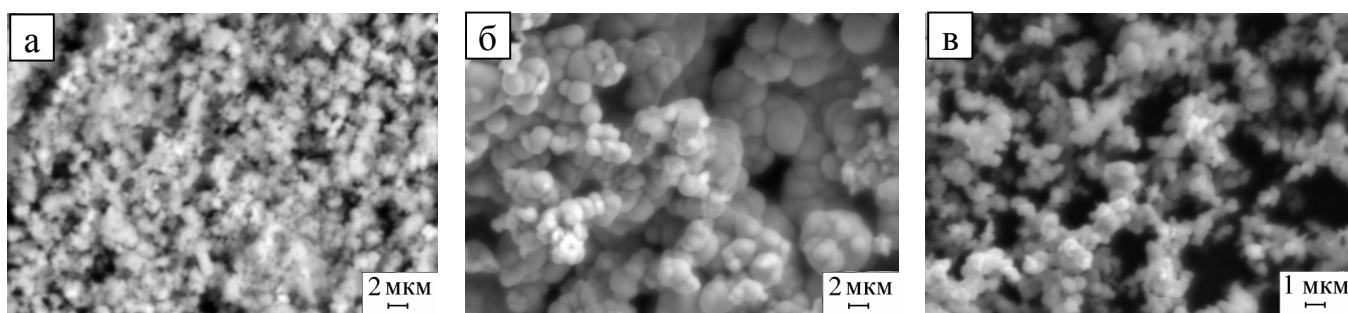


Рис. 4. СЕМ фотографії зразків порошків нікелю, одержаних за різних умов реакції відновлення:

**a** –  $T=80^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH}=8$ ; **б** –  $T=90^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH}=4,5$ ; **в** –  $T=60^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH}=8$ ;  $[\text{ПВП}] = 50 \text{ г/л}$

На основі результатів енергодисперсійного аналізу підтверджено, що одночасно з нікелем, як у лужному, так і у кислому середовищах, осаджується і фосфор. Встановлено, що вміст фосфору у порошках, одержаних з кислих розчинів є вищим, ніж у порошках, синтезованих у лужному середовищі.

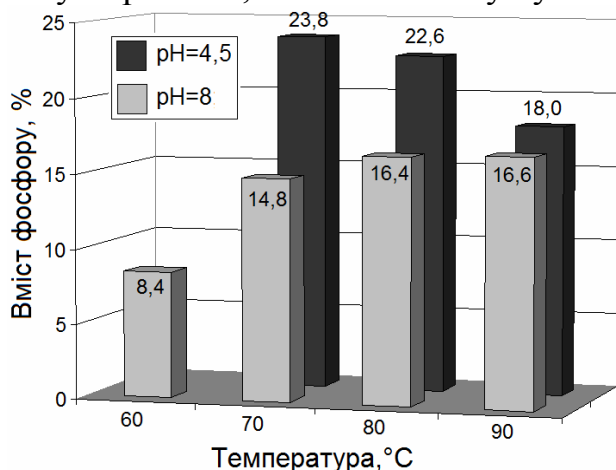


Рис. 5. Вплив температури на вміст фосфору у структурі осажденного  $\text{Ni}(0)$

Для порошків, одержаних у кислому середовищі зростання температури відновлення викликає зменшення вмісту фосфору, натомість у лужному середовищі вплив температури є протилежним (рис. 5).

Виявлено, що в структурі нікелю, осажденного за  $\text{pH}=7,5-8$ , присутній кисень, що свідчить про наявність на поверхні частинок оксиду нікелю. За допомогою рентгеноструктурного аналізу ідентифіковано фазу нуль-валентного нікелю в осаджених порошках.

На формування структури, властивості та технологічні особливості одержання металонаповнених гідрогелів впливають також кінетичні закономірності синтезу полімерної матриці. У випадку проведення одночасно двох процесів – полімеризації та осадження металу, через багатокомпонентність вихідної реакційної суміші та наявність у реакційній системі прекурсорів і продуктів реакції відновлення, точне встановлення кінетичних характеристик полімеризації ускладнене. ГЕМА в присутності ПВП полімеризується за радикальним механізмом через стадією утворення комплексу з перенесенням заряду. Така полімеризація є екзотермічним процесом і відбувається з геле-ефектом, що спричинює саморозігрівання системи. Тому, оцінку кінетичних закономірностей кополімеризації ПВП з ГЕМА здійснювали термометричним методом за розробленою методикою. На основі одержаних термометричних кривих було виділено наступні характерні параметри: час початку гелеутворення ( $\tau_{\text{п.г.}}$ ), час області геле-ефекту ( $\tau_{\text{о.г.}}$ ), час досягнення максимальної температури екзотермії ( $\tau_{\text{max.t.}}$ ), температуру максимальної екзотермії ( $T_{\text{макс}}$ ) та початкову температуру полімеризації ( $T_0$ ). Полімеризацію здійснювали в присутності ПБ, який широко використовується для радикальної полімеризації,

зокрема, і під час одержання ПВП-пр-пГЕМА кополімерів. Встановлено, що полімеризація композиції ПВП/ГЕМА в присутності ПБ відбувається вже за  $T=50^{\circ}\text{C}$ , при чому її швидкість є високою, навіть після розведення ПМК водою (рис. 6). На основі цього за початкову температуру полімеризації було прийнято  $T_0 = 50^{\circ}\text{C}$ .

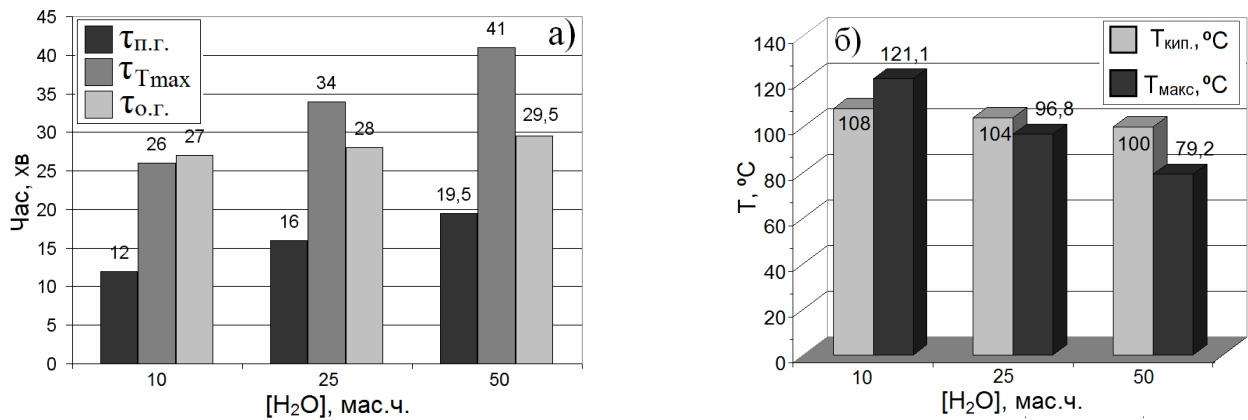


Рис. 6. Залежність часових параметрів гель-ефекту (а), максимальної температури екзотермії полімеризації та кипіння (б) ПВП/ГЕМА композицій від вмісту  $\text{H}_2\text{O}$  (ГЕМА:ПВП=8:2 мас.ч.;  $T_0=50^{\circ}\text{C}$ ; [ПБ]=0,3 мас.%;  $V_k=5\text{мл}$ )

Доведено, що екзотермія реакції полімеризації може бути також використана як додаткове джерело тепла в хімічній реакції відновлення йонів металу – з його допомогою можна понизити температуру відновлення, а також початкову температуру полімеризації. Таке використання теплоти реакції полімеризації забезпечує зменшення енергетичних витрат на виготовлення композитів і підвищення ефективності процесу.

Аналізуючи отримані дані, встановлено, що найбільш технологічною, щодо часових та температурних параметрів гель-ефекту, є композиція складу ПВП:ГЕМА: $\text{H}_2\text{O}$ =80:20:25 мас.ч. Температура кипіння такої композиції становить  $104^{\circ}\text{C}$  і є вищою за максимальну температуру екзотермії під час її полімеризації (рис. 6, б.).

На швидкість полімеризації значний вплив має присутність навіть незначного вмісту ОВС. Наслідком одночасного здійснення реакцій полімеризації та хімічного відновлення йонів металу є зростання  $\tau_{\text{T,max}}$ ,  $\tau_{\text{п.г.}}$ ,  $\tau_{\text{о.г.}}$  та зниження  $T_{\text{макс}}$  (рис. 7).

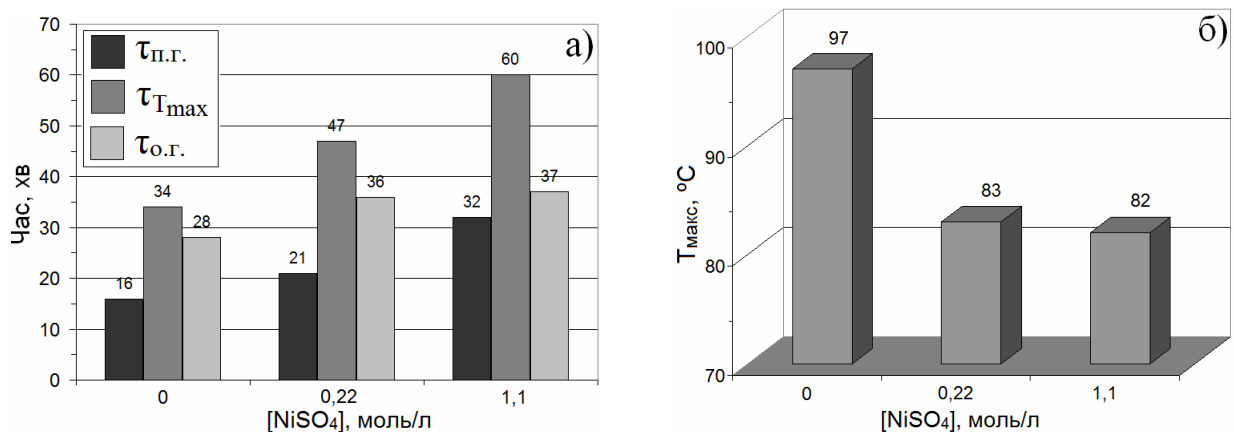


Рис. 7. Залежність параметрів гель-ефекту полімеризації ПВП/ГЕМА композицій від вмісту прекурсорів відновлення (ГЕМА:ПВП: $\text{H}_2\text{O}$ =80:20:25 мас.ч.,  $V_k=5\text{мл}$ ; [ПБ]=0,3 мас.%,  $T_0=50^{\circ}\text{C}$ )

У процесі дослідження кінетичних параметрів гель-ефекту кополімеризації ПВП з ГЕМА в присутності ОВС різної природи (рис. 8.) виявлено, що найбільша швидкість полімеризації характерна для композиції з відновленням  $\text{Ag}^+$ .

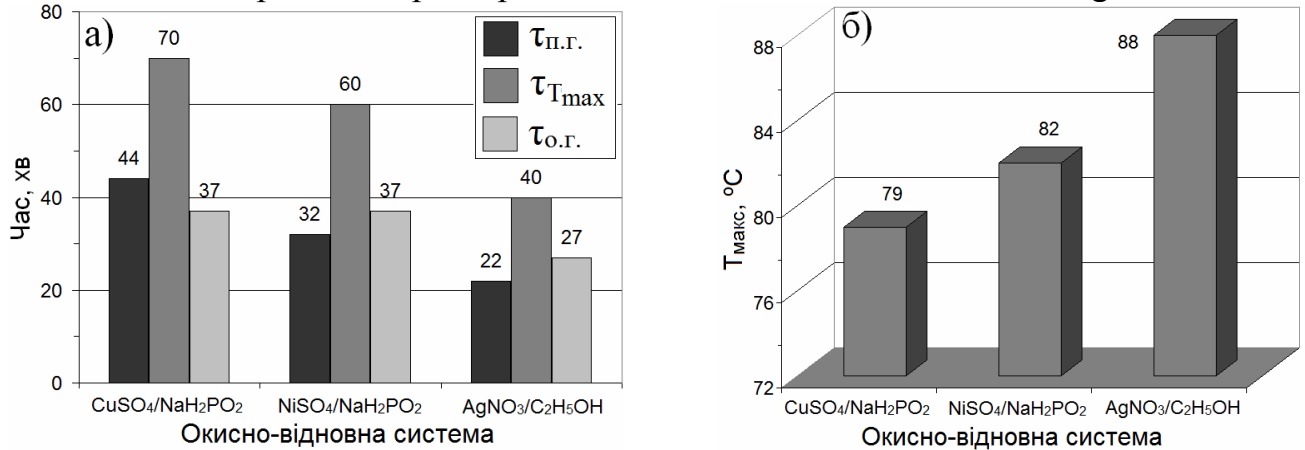


Рис. 8. Вплив природи ОВС на параметри гель-ефекту реакції кополімеризації ПВП з ГЕМА (ГЕМА:ПВП:  $\text{H}_2\text{O}=8:2:2,5$  мас.ч.,  $[\text{ПВ}]=0,3$  мас.%;  $V_k=5$ мл;  $[\text{Відновник}]=1,1$  моль/л;  $T_0=50^\circ\text{C}$ )

Експериментально доведено різносторонній вплив складу вихідної композиції на основні параметри екзотермії процесу кополімеризації ПВП з ГЕМА, які складають технологічний режим хімічного осадження металів. Методом симплекс-градкового планування Шеффе одержані рівняння регресії основних параметрів гель-ефекту полімеризації, які дозволяють аналітично встановити взаємозв'язок параметрів екзотермічних процесів з технологічними умовами відновлення йонів металів, а також зі складом ПМК:

$$\tau_{n.z.} = 123,44 + 63,75[\text{ПВП}] - 71,25[\text{H}_2\text{O}] - 203,13[\text{ПВП}][\text{H}_2\text{O}] - 445,31[\text{ПВП}]^2 - 117,19[\text{H}_2\text{O}]^2;$$

$$\tau_{o.z.} = 33,13 - 184,38[\text{ПВП}] + 7,5[\text{H}_2\text{O}] + 109,38[\text{ПВП}][\text{H}_2\text{O}] + 312,5[\text{ПВП}]^2 - 15,63[\text{H}_2\text{O}]^2;$$

$$T_{max} = 40,39 - 50,63[\text{ПВП}] + 28,75[\text{H}_2\text{O}] - 234,38[\text{ПВП}][\text{H}_2\text{O}] - 62,5[\text{ПВП}]^2 - 23,44[\text{H}_2\text{O}]^2.$$

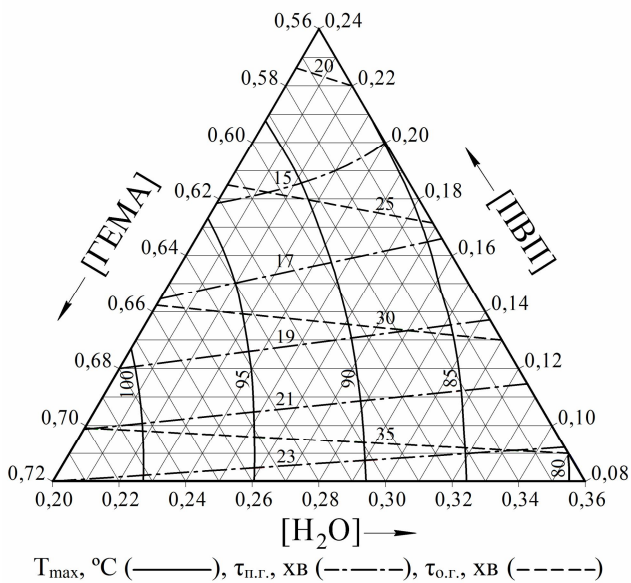


Рис. 9. Лінії рівних значень параметрів процесу екзотермії

Отримані лінії рівних значень параметрів (рис. 9) дають можливість значно скоротити експериментальний пошук композиційних складів з наперед заданими параметрами екзотермії процесу полімеризації, залежно від природи осаджуваного металу.

Водночас, як свідчать результати досліджень, температура реакційного середовища, залежно від композиційного складу, вмісту ПВ та розчинника, може зростати вище  $100^\circ\text{C}$ , що є небажаним під час формування полімерної матриці – відбувається теплове розширення та виникнення внутрішніх напружень, що є причиною появи тріщин в об'ємі зразка.

Одним із методів полімеризації ПВП/ГЕМА композицій за низьких температур є здійснення процесу в присутності  $\text{FeSO}_4$ . Вплив  $\text{Fe}^{2+}$  сприяє тому, що полімеризація може відбуватися з високою швидкістю на відкритому повітрі, за кімнатної температури і є екзотермічним процесом (рис. 10, крива 2).

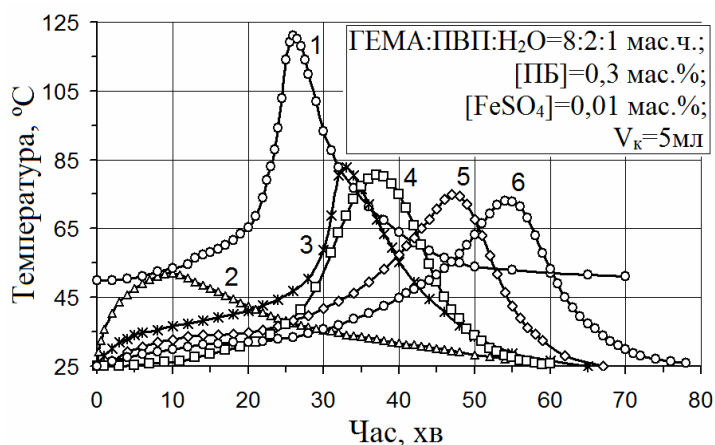


Рис. 10. Залежність  $T_{\text{макс}}$  полімеризації від виду ІС: 1 – ПБ; 2 –  $\text{FeSO}_4$ ; 3-6 – ПБ/ $\text{FeSO}_4$ ; природи ОВС:

1-3 – без ОВС; 4 –  $\text{AgNO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  
5 –  $\text{NiSO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ; 6 –  $\text{CuSO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_2$

результатів оптимізації параметрів процесу екзотермії, встановлені оптимальні технологічні умови синтезу композиційних металонаповнених гідрогелів полімеризацією з одночасним осадженням частинок металу (таблиця 1).

Встановлено, що композиції з ініціувальною системою (ІС) ПБ/ $\text{FeSO}_4$  відзначаються високою реакційною здатністю і можуть отверджуватись на відкритому повітрі за кімнатної температури протягом 20-60 хв з максимальною температурою екзотермії  $70\text{-}85^\circ\text{C}$ , яка є достатньою для перебігу хімічної реакції відновлення  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ag}^+$  (рис. 10, криві 4-6). На основі аналізу отриманих результатів дослідження кінетики відновлення  $\text{Me}^{n+}$ , термометричних даних полімеризації ПВП/ГЕМА композицій у присутності ОВС, а також

Таблиця 1.

Технологічні умови синтезу композиційних металонаповнених гідрогелів полімеризацією з одночасним осадженням частинок металу

Вміст композиції та параметри процесу	Наповнювач			
	Ni(0)		Cu(0)	Ag(0)
	Режим I	Режим II		
Полімер-мономерна композиція				
[ГЕМА], мас.ч.	80	80	80	80
[ПВП], мас.ч.	20	20	20	20
[ $\text{H}_2\text{O}$ ], мас.ч.	10÷50	10÷50	10÷50	10÷100
[ПБ], мас. %	0,3	0,3	0,3	0,3
[ $\text{FeSO}_4$ ], мас. %	-	0,01	0,01	0,01
Окисно-відновна система				
[Окисник], моль/л	$\text{NiSO}_4(0,11\div 2,2)$	$\text{NiSO}_4(0,11\div 2,2)$	$\text{CuSO}_4(0,55\div 1,1)$	$\text{AgNO}_3(0,11\div 1,1)$
[Відновник], моль/л	$\text{NaH}_2\text{PO}_2(0,29\div 4,8)$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2(0,29\div 4,8)$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2(1,2\div 2,9)$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(6,5)$
[ $\text{AgNO}_3$ ], г/л	1,0	0,25	-	-
Технологічні параметри				
pH (початковий)	4÷4,5	7,5÷8	6,2÷6,5	6,2÷6,5
$T_0$ , °C	70	25	25	25
$T_{\text{макс}}$ , °C	90÷120	70÷85	70÷79	70÷88
$\tau_{\text{ф}}$ , хв	50÷90	30÷60	40÷70	30÷60

У четвертому розділі встановлено взаємний вплив процесів полімеризації і хімічного відновлення йонів металів на формування структури  $\text{Me}(0)/\text{ПВП}$ -пр-



пГЕМА композиційних матеріалів.

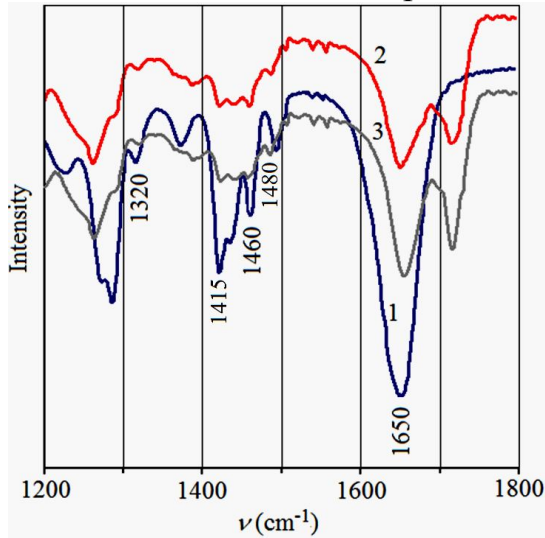


Рис. 11. ІЧ спектри ПВП (1), Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА композиту (2) та Ag(0)/ПВП-пр-пГЕМА композиту (3)

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 Ni<sup>2+</sup> були отримані і проаналізовані ІЧ спектри ПВП, та Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів, екстрагованих водою до повного видалення непрореагованого ПВП (рис. 11.). Аналіз ІЧ спектрів показує, що в спектрі Me(0)-наповнених кополімерів присутні характеристичні смуги ПВП в областях 1650 см<sup>-1</sup>, 1480 см<sup>-1</sup>, 1415 см<sup>-1</sup>, 1320 см<sup>-1</sup>. Цей факт вказує на наявність у кополімері ланок ПВП.

Прищеплення ГЕМА до ПВП з утворенням сітчастого кополімеру та вплив вмісту осажденного металу на підвищення термічної стійкості композиційних полімерів підтверджено порівнянням результатів термогравіметричного та диференціально термічного аналізів суміші гомополімерів пГЕМА та ПВП з попередньо отриманим порошком Ni(0), та композитів Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА з різним вмістом осаженного металу. Одним з основних структурних параметрів просторово зшитих полімерів є густина зшивання полімерної сітки, яку оцінювали на основі середньої молекулярної маси міжвузлового фрагмента сітки (M<sub>C</sub>, кг/моль) та ступеня зшивання (ν, моль/кг). На рис. 12 наведено результати досліджень впливу складу ПМК на M<sub>C</sub> композиційних кополімерів Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА залежно від природи осаженного металу-наповнювача.

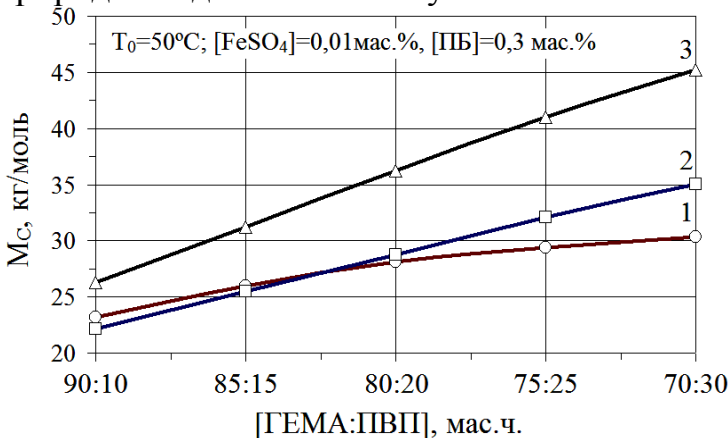


Рис. 12. Вплив складу вихідної композиції на M<sub>C</sub> наповнених кополімерів.

Наповнювач:

- 1 – Ag (K:P<sub>ОВС</sub>=1:1, [AgNO<sub>3</sub>]=0,11 моль/л)
- 2 – Ni (K:P<sub>ОВС</sub>=2:1, [NiSO<sub>4</sub>]=0,55 моль/л)
- 3 – Cu (K:P<sub>ОВС</sub>=4:1, [CuSO<sub>4</sub>]=0,55 моль/л)

Проаналізувавши дані наведені вище, можемо зробити висновок, що зі збільшенням у вихідній композиції концентрації ПВП збільшується M<sub>C</sub> – ступінь зшивання полімерної сітки зменшується. Макромолекули ПВП є своєрідними розпушувачами структурної сітки кополімеру, що є одним з чинників зменшення її густоти зшивання. Серед досліджуваних композитів, наповнених частинками Ni(0), Cu(0) та Ag(0), полімерна сітка Ag(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів характеризується найменшим значенням M<sub>C</sub>. Слід зазначити, що представлені результати отримано

для Ag(0)-наповнених зразків, які одержані на основі вихідних композицій, розведених водою у співвідношенні  $K : H_2O = 1 : 1$ . Однак, встановлено, що  $M_C$  у тих самих межах для Ni(0)-наповнених гідрогелів досягається за співвідношення  $K : H_2O = 2 : 1$ , а у випадку наповнення міддю – за співвідношення  $K : H_2O = 4 : 1$ . Отримані результати можна трактувати утворенням додаткових мікропор внаслідок виділення водню під час відновлення сульфатів гіпофосфітом натрію. Водночас відновлення іонів срібла етиловим спиртом проходить без виділення газоподібних продуктів.

Кількість металевого наповнювача в кінцевому гідрогелевому композиті можна регулювати зміною концентрації прекурсорів відновлення у початковій формульній композиції. Однак, збільшення концентрації окисника та відновника вимагає використання більших об'ємів розчинника – води. Зі збільшенням вмісту розчинника у гідрогелі  $M_C$  зростає, при цьому характер залежності  $M_C=f([H_2O])$  є ідентичним для ОВС різної природи.

Аналіз мікрофотографій Ni(0)-наповнених зразків, які представлені на рис. 13 та рис. 14, показує, що структура та розподіл частинок металу-наповнювача залежить від умов здійснення процесів полімеризації та осадження металу. На рис. 13 представлено мікрофотографії Ni(0)-наповненого зразка кополімеру, який одержаний в кислому середовищі. Аналізуючи отримані результати, можна зауважити, що частинки Ni(0) відзначаються сферичною формою, вузьким розподілом за розмірами з середнім діаметром близько 0,5 мкм (рис. 13, в) і рівномірним розподілом на поверхні пор.

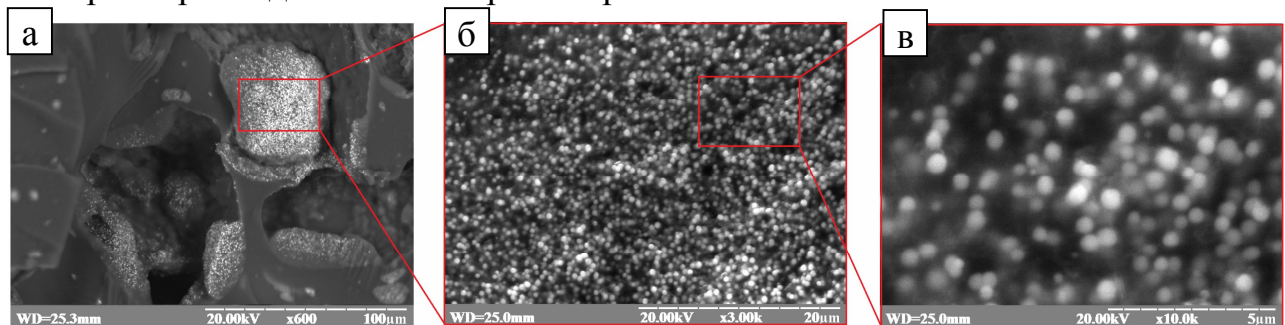


Рис. 13. СЕМ фотографії Ni(0)-наповненого композиту  
(ГЕМА:ПВП:Р<sub>ОВС</sub>=80:20:25 мас.ч.; T<sub>0</sub>=70°C; рН=4,5; [NiSO<sub>4</sub>]= 1,1 моль/л)

Наслідком високої швидкості полімеризації і, відповідно, інтенсивного відновлення іонів металу за T<sub>0</sub>=70°C, є формування макроструктури полімеру з величиною пор в межах 10-70 мкм (рис. 13, а).

Структуру наповнених зразків, отриманих у лужному середовищі, зображено на рис. 14. Для представлених зразків характерна різна концентрація окисника та відновника в ОВС і, відповідно, різна кількість осадженого металу у композиті.

У випадку підвищення T<sub>0</sub> полімеризації з одночасним відновленням Ni<sup>2+</sup> в лужному середовищі до 50°C, спостерігається збільшення розмірів частинок Ni(0), їх полідисперсність та посилюється їх схильність до агломерації.

Результати, отримані за допомогою СЕМ, свідчать, що для Cu(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів основним чинником, від якого залежить їх макроструктура, є температура.

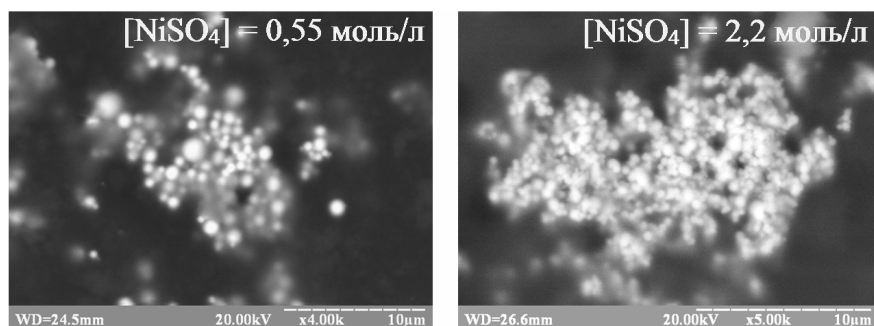


Рис. 14. СЕМ фотографії зразків  $Ni(0)$ -наповнених кополімерів, одержаних з різною концентрацією прекурсорів відновлення (ГЕМА:ПВП: $P_{OBC}$ =8:2:5 мас.ч.;  $T_0 = 25$  °C;  $pH=8$ )

Підвищення температури впливає на зростання швидкості процесів полімеризації та відновлення йонів міді, в результаті чого, час, необхідний для затвердження композиції, зменшується. Водночас зростання температури сприяє більш інтенсивному виділенню водню під час реакції відновлення, у результаті чого утворюються пори макророзміру у композиті. Під час полімеризації ПВП/ГЕМА композицій з одночасним осадженням міді отримуємо частинки  $Cu(0)$  з розміром  $0,1 \div 0,5$  мкм. Зразки кополімерів, одержані з відновленням йонів срібла, характеризуються найвищою якістю поверхні та гомогенною структурою полімерної матриці. В таких зразках не спостерігається утворення макропор, осаджені частинки  $Ag(0)$  є монодисперсними, з діаметром  $0,1$  мкм.

Обмежене набрякання полімерних гідрогелів у воді і водних розчинах є основною ознакою, яка відрізняє їх від інших речовин. Без доступу вологи такі матеріали знаходяться у склоподібному стані. Властивості одержаних  $Me(0)$ /ПВП-пр-пГЕМА кополімерів досліджували в двох станах: сухому (склоподібному) та набряклому (еластичному). Набряклі зразки характеризували за такими фізико-механічними властивостями, як число твердості ( $H$ , МПа), число пружності ( $E$ , %), число пластичності ( $P$ , %). Плівкові зразки додатково досліджували на границю міцності ( $\sigma_{np}$ , кгс/мм<sup>2</sup>) і відносне видовження ( $\varepsilon_{np}$ , %) під час прориву. Тверді зразки аналізували на водовміст ( $W$ , %), коефіцієнт набрякання ( $k$ ) та поверхневу твердість ( $F$ , МПа). Здійснення одночасно двох процесів – полімеризації та відновлення  $Me^{n+}$ , проявляє взаємний вплив на властивості металевого наповнювача та полімерної матриці і композиту загалом. На прикладі нікелю встановлено, що властивості композитів в значній мірі залежать від умов хімічної реакції відновлення. Аналізуючи одержані результати (рис. 15), можна зауважити, що для зразків композитів, одержаних в лужному середовищі за режимом II (табл. 1), порівняно із зразками, одержаними за режимом I, характерна значно краща міцність, однак, нижча здатність поглинати вологу (менший водовміст). Вивчаючи вплив складу ПМК на фізико-механічні властивості набряклих композитів, встановлено, що підвищення вмісту ПВП супроводжується зниженням їх міцнісних та пружних властивостей (рис. 15, а), однак, при цьому покращується еластичність, про що свідчить зростання відносного видовження під час прориву (рис. 15, б). Водночас підвищення концентрації ПВП у ПМК викликає зростання поверхневої твердості  $F$  зразків у твердому стані та їх здатність до набрякання –  $W$  зростає (рис. 15, в). Характер впливу вмісту ПВП у композиті на його властивості є аналогічним для металів-наповнювачів різної природи. Встановлено, що найвищими міцнісними характеристиками володіють зразки  $Ag(0)$ -наповнених кополімерів, що пояснюється утворенням полімерної сітки з більшою густиною зшивання.

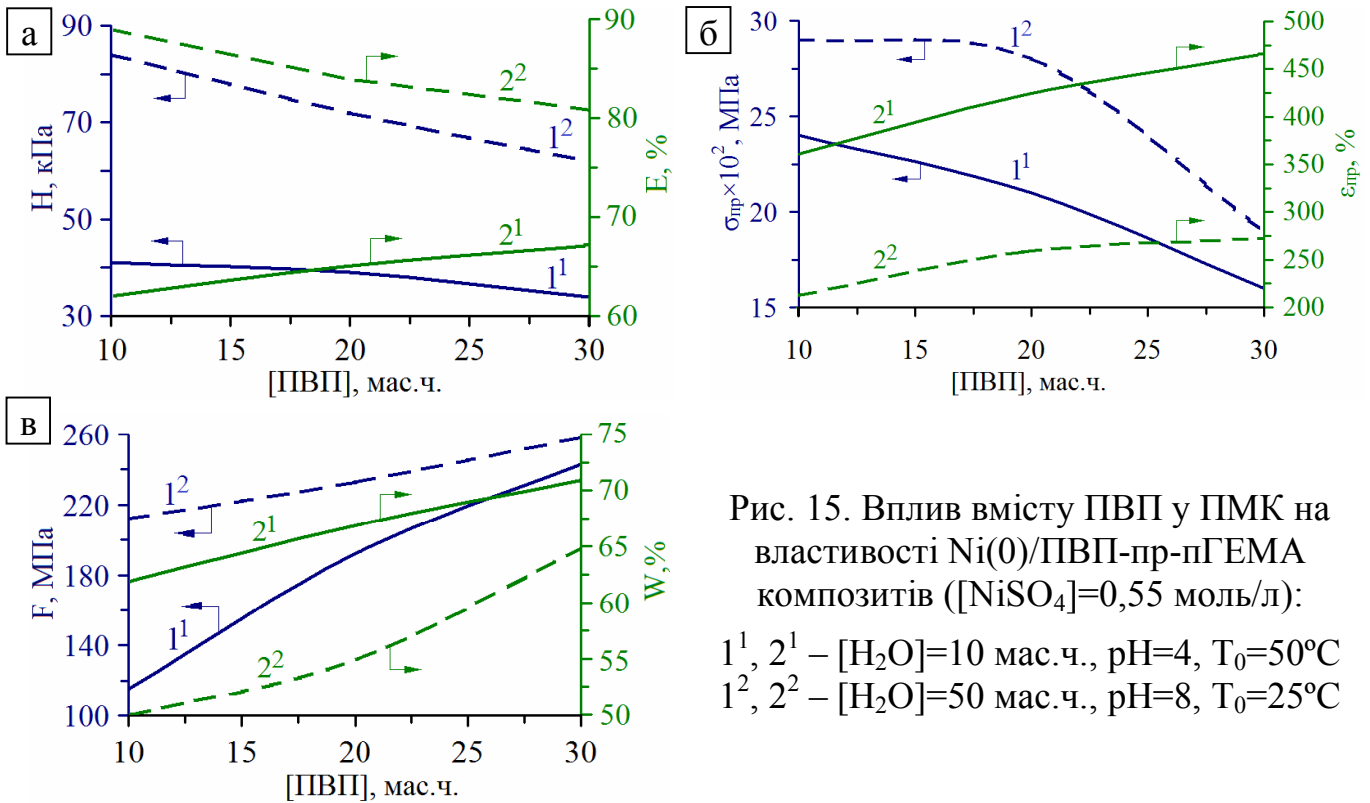


Рис. 15. Вплив вмісту ПВП у ПМК на властивості Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів ( $[\text{NiSO}_4]=0,55$  моль/л):

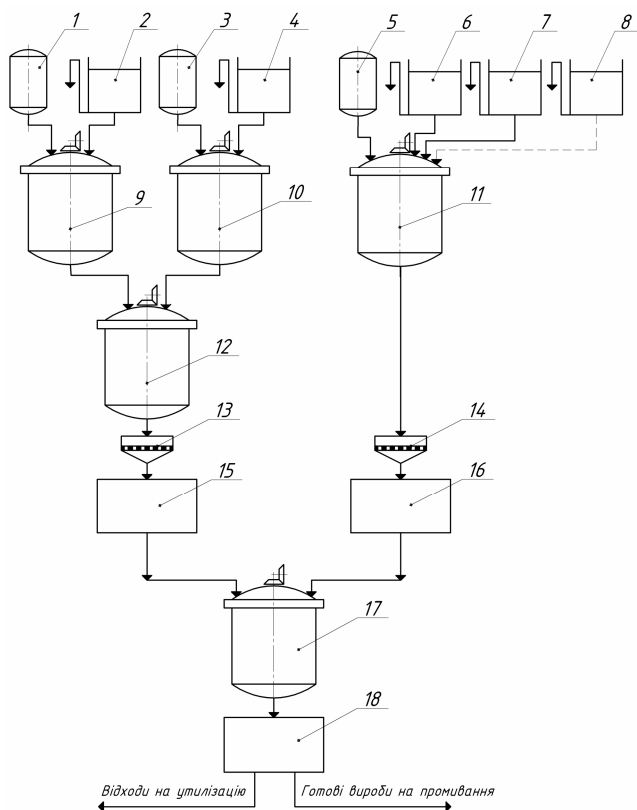
1<sup>1</sup>, 2<sup>1</sup> –  $[\text{H}_2\text{O}]=10$  мас.ч.,  $\text{pH}=4$ ,  $T_0=50^\circ\text{C}$   
 1<sup>2</sup>, 2<sup>2</sup> –  $[\text{H}_2\text{O}]=50$  мас.ч.,  $\text{pH}=8$ ,  $T_0=25^\circ\text{C}$

За електропровідністю одержані матеріали відносяться до провідників. Електропровідність композитів зростає для наповнювачів в ряду Ni(0)-Cu(0)-Ag(0) та з зростанням вмісту ПВП у композиті. Питомий об'ємний опір нікельнаповнених матеріалів, одержаних у кислому середовищі, знаходиться в межах  $10^3$  Ом·м, що у  $10^4$  разів перевищує опір зразків, одержаних у лужному середовищі, які, у свою чергу, характеризуються магнітними властивостями. Електропровідність одержаних композитів є на порядок вищою за меншої кількості металу-наповнювача ніж композитів, одержаних полімеризаційним наповненням ПВП/ГЕМА композицій порошками металів, що є наслідком розвинутої поверхні відновлених частинок нано- та мікророзмірів.

**П'ятий розділ** присвячено розробленню технології одержання композиційних металогідрогелів методом хімічного осадження металів під час полімеризації. Особливістю розробленого методу є використання екзотермії полімеризації для забезпечення необхідних температурних умов реакції відновлення. Спроектовано обладнання та оснащення для одержання металонаповнених гідрогелів методом заливання та відцентровим формуванням. Розроблено принципову технологічну схему одержання виробів на основі Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА гідрогелів (рис. 16). На основі експериментальних досліджень розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання композиційних нікельнаповнених гідрогелевих плівок відцентровим формуванням.

Представлена технологія проста для впровадження у виробництво та не потребує складного апаратурного оформлення. Однією з переваг методу є мінімальна кількість відходів та відсутність потреби в утилізації розчину ОВС. Технологічні характеристики формувальних композицій забезпечують можливість їх переробки методами відцентрового формування та заливанням у форми.





*Рис. 16. Принципова технологічна схема одержання виробів з металонаповнених гідрогелів: 1, 3 – об’ємні мірники для ГЕМА; 5 – об’ємний мірник для води; 2, 4, 6, 7, 8 – вагові мірники для ПБ, ПВП, окисника, відновника,  $FeSO_4$ ; 9, 10, 11, 12, 17 – змішувач; 13, 14 – фільтр; 15, 16 – термостат; 18 – форма*

Використовуючи розроблену технологію, в дослідній лабораторії ТзОВ «Галвокс» (м. Львів) здійснено виготовлення експериментальної партії композиційних Ni(0)- та Ag(0)-наповнених гідрогелевих матеріалів та плівкових виробів на їх основі.

У лабораторії Відділу хімії окислювальних процесів Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України виконано випробування матеріалу на основі Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімеру та встановлено його ефективність у процесі каталітичного гідролізу борогідриду натрію.

В лабораторних умовах кафедри мікробіології Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького виконані медико-біологічні дослідження одержаних сріблоразповнених композитів. Досліджено, що гідрогелеві плівки на основі Ag(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів проявляють бактерицидні та антифунгальні властивості щодо бактерій *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus viridans* і диморфного грибка *Candida albicans*.

## ВИСНОВКИ

Розроблено основи технології наповнення кополімерів ПВП з ГЕМА хімічно осадженими нікелем, міддю та сріблом. В основу методу покладено принцип хімічного відновлення йонів металів за температурних умов, які забезпечуються екзотермією полімеризації.

1. Віскозиметричними дослідженнями розчинів ПВП в присутності мономеру та солей металів-учасників окисно-відновного процесу підтверджено фізичну взаємодію в системі ПВП/ $Me^{n+}$ /ГЕМА, яка забезпечує фіксацію йонів металів у полімерній матриці з наступною стабілізацією частинок металу.

2. На прикладі нікелю та міді досліджено кінетичні параметри реакції відновлення йонів  $Me^{2+}$  в об’ємі розчину залежно від складу ОВС, температури та рН. Відчутне підвищення швидкості реакції відбувається за концентрації окисника більше 0,55 моль/л. Використання активатора відновлення  $AgNO_3$  та присутність ПВП за рН=7,5-8 забезпечує одержання монодисперсних сферичних частинок металів з мінімальним індукційним періодом та високою швидкістю реакції відновлення за  $T = 60^{\circ}C$ .

3. Термометричним методом досліджені кінетичні параметри гель-ефекту кополімеризації ПВП з ГЕМА (з температурою екзотермії  $T_{\text{екз}}=70-85^{\circ}\text{C}$ ) з одночасним осадженням частинок металів. Використання ініціувальної системи ПБ/ $\text{FeSO}_4$  дало можливість здійснювати процес протягом 20-60 хв, залежно від природи осаджуваного металу –  $\text{Ni}(0)$ ,  $\text{Cu}(0)$  та  $\text{Ag}(0)$ , без попереднього нагрівання вихідної реакційної композиції.

4. Доведено різносторонній вплив складу полімер-мономерної композиції на основні параметри екзотермії процесу кополімеризації ПВП з ГЕМА, які визначають технологічний режим хімічного осадження металів. Методом симплекс-градкового планування Шеффе одержані рівняння регресії основних параметрів осадження металів залежно від вихідного складу композиції та отримані лінії рівних значень параметрів, які дозволять значно скоротити експериментальний пошук композиційних складів з прогнозованими параметрами екзотермії процесу полімеризації відповідно до природи осаджуваного металу.

5. За допомогою ІЧ спектроскопії, ТГ, ДТА та рентгенографічного аналізу підтверджено перебіг прищепленої полімеризації ГЕМА на ПВП з утворенням металонаповнених сітчастих кополімерів. Встановлено закономірності формування структури композитів від синергетичних ефектів, викликаних одночасним перебігом процесів формування полімерної матриці та відновлення йонів  $\text{Me}^{n+}$ . Одержані матеріали характеризуються макропористою структурою, монодисперсністю осаджених нано- та ультрадисперсних  $\text{Me}(0)$  частинок, розмір яких, залежно від природи металу-наповнювача та технологічних режимів синтезу, становить 100-500 нм.

6. Одержані за обґрунтованими технологічними режимами матеріали характеризуються унікальним комплексом властивостей. Поєднання полімерної та металічної фази забезпечує широкий діапазон сорбційних ( $W=50\div 74\%$ ,  $k=1,20\div 1,34$ ), міцнісних та пружних характеристик в набряклому ( $H=27\div 106$  кПа,  $E=47\div 89\%$ ,  $\sigma_{\text{пр}}=0,12\div 0,3$  МПа,  $\varepsilon_{\text{пр}}=212\div 515\%$ ), твердому ( $F=115\div 258$  МПа) станах, надає їм електропровідності ( $\rho_V=453$  1,2 кОм $\div$ МОм) та магнітної сприйнятливості з невеликими значеннями коерцитивної сили ( $H=3\div 5,6$  кА $\cdot$ м $^{-1}$ ). Наповнення ПВП-пр-пГЕМА кополімерів з використанням розробленого методу забезпечує питомий об'ємний опір композитів в межах  $\rho_V=1,2\div 20,3$  кОм за вмісту наповнювача 1 $\div$ 4 мас.%, в той час, як аналогічні значення  $\rho_V$  для композитів, одержаних, наприклад, полімеризаційним наповненням порошками металів, досягаються за вмісту наповнювача 50 $\div$ 80 мас.%.

7. Розроблено принципову технологічну схему одержання металонаповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів. На основі експериментальних досліджень розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання  $\text{Ni}(0)$ -наповнених гідрогелевих плівок відцентровим формуванням. Відповідно до встановленого складу формувальної композиції визначені коефіцієнти технологічних втрат по стадіях технологічного процесу та норми витрат сировини. Технологія забезпечує виготовлення виробів з металонаповнених гідрогелів в одну стадію, є енергозберігаючою і не вимагає використання складного основного та допоміжного обладнання. Технологічні характеристики формувальних композицій забезпечують можливість їх переробки методами відцентрового формування та заливанням у форми.

8. На основі розробленого тимчасового технологічного регламенту одержано експериментальну партію композитів і досліджено їхні властивості. У лабораторії Відділу хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України встановлено, що композити на основі Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів проявляють каталітичну активність, зокрема, у процесі гідролізу борогідриду натрію. На кафедрі мікробіології Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького виконані медико-біологічні дослідження одержаних Ag(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів, завдяки яким встановлено, що плівкові вироби на їх основі мають бактерицидні та антифунгальні властивості.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті у наукових фахових виданнях, які включено до міжнародних наукометричних баз даних:

1. 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) *(Особистий внесок дисертанта полягає у дослідженні впливу температури, рН розчину, вмісту ПВП, окисника та активатора на кінетичні параметри реакції відновлення Ni<sup>2+</sup>, обговоренні результатів та формулюванні основних висновків).*

2. Grytsenko O. Technological features in obtaining highly effective hydrogel dressings for medical purposes / O. Grytsenko, A. Pokhmurska, S. Suberliak, M. Kushnirchuk, M. Panas, V. Moravskiy, R. Kovalchuk // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2018. – № 6/6(96). – С. 6-13. (Scopus) *(Особистий внесок дисертанта полягає у розробленні технології одержання плівкових сріблонатованих гідрогелів, дослідженні їх властивостей, обговоренні та впровадженні результатів).*

3. Похмурська А. В. Особливості синтезу та структура Ag(0)/пГЕМА-пр-ПВП нанокompозитів, одержаних полімеризацією з осадженням металу / А. В. Похмурська, О. М. Гриценко, Н. М. Баран, П. П. Волошкевич // Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: технічні науки. – 2019. – Т. 30 (69), ч. 2, № 2. – С. 118–124. (Index Copernicus) *(Особистий внесок дисертанта полягає в обґрунтуванні мети та завдань досліджень, у здійсненні термометричних досліджень полімеризації ПВП/ГЕМА композицій з одночасним осадженням срібла, дослідженні структури та властивостей одержаних композитів, формулюванні висновків).*

4. Похмурська А. В. Термометричні дослідження полімеризації 2-гідроксіетилметакрилату в присутності полівінілпіролідону з одночасним відновленням йонів нікелю / А. В. Похмурська, О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, Н. Є. Горбенко // Науковий вісник НЛТУ України: збірник науково-технічних праць. – 2019. – Т. 29, № 3. – С. 99–103. (Index Copernicus) *(Особистий внесок дисертанта полягає в обґрунтуванні мети та завдань досліджень, обробленні та*

узагальненні результатів термометричних досліджень полімеризації ПВП/ГЕМА композицій з одночасним відновленням іонів нікелю, формулюванні висновків).

5. Гриценко О. М. Прогнозування технологічних умов хімічного осадження металів оптимізацією складу реакційної композиції під час полімеризації / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, А. В. Похмурська, Н. М. Баран, Б. В. Бережний // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2019. – Vol. 2, No. 2. – С. 171-177. (Index Copernicus) (Особистий внесок дисертанта полягає у розробленні математичної моделі для оптимізації процесу кополімеризації ПВП з ГЕМА за технологічними параметрами екзотермії реакції, одержанні залежностей «склад-технологічні параметри», перевірки моделі на адекватність, формулюванні висновків).

#### **Статті у наукових фахових виданнях України:**

1. Гриценко О. М. Структурні характеристики хімічно відновленого нікелю як наповнювача полімерних гідрогелів / О. М. Гриценко, А. В. Гайдук, Х. М. Бедльовська, І. Гайдос // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2016. – № 841. – С. 351-357. (Особистий внесок дисертанта полягає в одержанні порошків нікелю хімічним осадженням та дослідженні їх структурних характеристик, залежно від умов синтезу, обробці та обговоренні результатів досліджень).

#### **Розділи в монографіях:**

1. Grytsenko O. Improved method of centrifugal formation of metal-filled hydrogel films with increased strength / O. Grytsenko, O. Suberlyak, Moravskii V., Pohmurska A., Kh. Bedlovska // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Volume V: Lviv: Rastr-7, 2017. – P. 213–230. (Особистий внесок дисертанта полягає у зборі літературних даних, проектуванні та вдосконаленні відцентрової установки та відцентрового оснащення, а також обговоренні результатів та формулюванні основних висновків).

#### **Патенти України:**

1. Патент 125201 України на корисну модель; МПК С08L 33/10, С08F 2/04, С08F 4/42, С08F 271/02. Спосіб одержання композиційних металонаповнених гідрофільних кополімерів полівінілпіролідону / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, В. С. Моравський, А. В. Гайдук (А. В. Похмурська), Х. М. Бедльовська; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 201702859; заявл. 27.03.2017. Опубл. 10.05.2018, Бюл. №9. (Особистий внесок дисертанта полягає у розробленні формули винаходу, отриманні експериментальних даних та формуванні заявки на патент).

2. Патент 133823 України на корисну модель; С08F 2/04, С08F 4/42, С08L 33/10. Спосіб одержання композиційних металонаповнених гідрофільних кополімерів полівінілпіролідону / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, В. С. Моравський, А. В. Похмурська, Т. О. Гриценко; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – u201810999; заявл. 07.11.2018. Опубл. 25.04.2019, Бюл. №8. (Особистий внесок дисертанта полягає у розробленні формули винаходу, отриманні експериментальних даних та формуванні заявки на патент).

**Публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних і вітчизняних наукових конференцій:**

1. Гриценко О. М. Технологічні основи одержання металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та гідрогелів на їх основі / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, Х. Я. Гішак, А. В. Гайдук (А. В. Похмурська) // II Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин», 5-7 листопада. – Львів. – 2015. – С. 50.
2. Гайдук А. В. (Похмурська А. В.) Дослідження кінетичних закономірностей хімічного відновлення нікелю / А. В. Гайдук (А. В. Похмурська), О. І. Бонковська, О. М. Гриценко, В. С. Моравський // Дев'ята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 29-30 березня, – Вінниця. – 2016. – С. 222.
3. Гайдук А. В. (Похмурська А. В.) Особливості технології одержання металонаповнених сорбційноздатних гідрогелів / А. В. Гайдук (А. В. Похмурська), О. М. Гриценко, Х. Я. Бедльовська, О. В. Суберляк // VIII науково-технічна конференція „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”, 16-21 травня. – Львів. – 2016. – С. 161.
4. Гайдук А. В. (Похмурська А. В.) Нові композиційні металонаповнені матеріали на основі полімерних гідрогелів / А. В. Гайдук (А. В. Похмурська), Х. М. Бедльовська, О. М. Гриценко // VIII відкрита Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук, 20-21 жовтня. – Київ. – 2016. – С. 54.
5. Gayduk A. (Pokhmurska A.) Energy-saving technology of metal-filled hydrogels obtaining / A. Gayduk (A. Pokhmurska), O. Grytsenko, O. Suberlyak O., Kh. Bedlovska, P. Voloshkevych // Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів», 21-23 вересня. – Львів: Растр-7. – С. 15.
6. Gayduk A. Magnetic hydrogels on the basis of polyvinylpyrrolidone co-polymers / A. Gayduk (A. Pokhmurska), O. Grytsenko, O. Syberlyak, A. Borysiuk // Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів», 21-23 вересня. – Львів: Растр-7. – 2016. – С. 42.
7. Гриценко О. М. Основи технології одержання гідрогелевих плівок відцентровим формуванням / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, А. В. Похмурська, Х. М. Бедльовська // Міжнародна науково-практична конференція «Прикладні науково-технічні дослідження», 5-7 квітня. – Івано-Франківськ. – 2017. – С. 115.
8. Похмурська А. В. Технологічні особливості хімічного відновлення нікелю як наповнювача полімерних гідрогелів / А. В. Похмурська, Х. М. Бедльовська, О. М. Гриценко, О. В. Суберляк // X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 27-29 березня. – Вінниця. – 2017. – С. 274.
9. Похмурська А. В. Технологічні аспекти одержання металонаповнених гідрогелів методом хімічного відновлення металу в процесі полімеризації / А. В. Похмурська, Х. М. Бедльовська, О. М. Гриценко, О. В. Суберляк // XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання», 28-31 травня. – Львів. – 2017. – С. T18.
10. Похмурська А. В. Особливості формування поверхні металонаповнених

гідрогелевих плівок, одержаних відцентровим формуванням / А. В. Похмурська, Х. М. Бедльовська, О. М. Гриценко, Н. М. Баран // I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 27-29 березня. – Вінниця. – 2018. – С. 325.

11. Grytsenko O. M. Sorption able films and coatings on the basis of metal-filled copolymers of polyvinylpyrrolidone / O. M. Grytsenko, O. V. Suberlyak, V. S. Moravskii, A. V. Pokhmurska // International scientific and practical conference «Applied scientific and technical research», 3-5 April. – Ivano-Frankivsk. – 2018. – P. 128.

12. Гриценко О. М. Нові технології одержання металонаповнених кополімерів ПВП та виробів на їх основі / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, А. В. Похмурська, Х. М. Бедльовська, Н. М. Баран // IX міжнародна науково-технічна конференція «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», 14-18 травня. – Львів. – 2018. – С. 414.

13. Grytsenko O. Metal filled hydrogel nanocomposites of multifunctional application / O. Grytsenko, O. Suberlyak, A. Pokhmurska, K. Bedlovska // EastWest Chemistry conference, October 10-12. – Lviv. – 2018. – P. 112.

14. Бедльовська Х. М. Технологічні особливості одержання сріблоразповнених плівкових виробів медичного призначення / Х. М. Бедльовська, А. В. Похмурська, О. М. Гриценко // Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт зі спеціальності «Хімічні технології та інженерія»: збірник тез доповідей підсумкової науково-практичної конференції, 10-12 квітня. – Дніпро: Редакційно-видавничий комплекс ДВНЗ УДХТУ. – 2019. – С. 73-76.

15. Grytsenko O. M. New technology of highly effective hydrogel films obtaining for medical purposes / O. M. Grytsenko, O. V. Suberlyak, A. V. Pokhmurska, M. I. Kushnirchuk, T. P. Kyryk, V. V. Vashchuk // III Міжнародна науково-практична конференція «Прикладні науково-технічні дослідження», 3-5 квітня. – Івано-Франківськ: Симфонія форте. – 2019. – С. 122.

16. Grytsenko O. The technological parameters optimization of the copolymerization 2-hydroxyethyl methacrylate with polyvinylpyrrolidone with simultaneous deposition of silver / O. Grytsenko, V. Krasinskyi, A. Pokhmurska, B. Berezhnyu // II Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів», 06-08 листопада. – Львів: Растр-7. – 2019. – P. 41.

17. Pokhmurska A. V. Synthesis and structure of silver-filled hydrogel nanocomposites obtained by polymerization with metal deposition / A. V. Pokhmurska, O. M. Grytsenko, B. V. Berezhnyu // Міжнародна науково-практична конференція, присвячена 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій», 7-8 листопада. – Харків. – 2019. – P. 113.

18. Pokhmurska A. Features of polyvinylpyrrolidone metal-filled copolymers structure formation during polymerization with simultaneous deposition of metals / A. Pokhmurska, O. Grytsenko, O. Suberlyak, L. Dulebova, I. Gajdos, N. Baran // II Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів», 06-08 листопада. – Львів: Растр-7. – 2019. – P. 91.

## АНОТАЦІЯ

**Похмурська А. В. Розроблення основ технології наповнення кополімерів полівінілпіролідону хімічно осадженими металами.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів. – Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, Львів, 2020.

Дисертація присвячена розробленню основ технології наповнення кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) методом суміщення процесів полімеризації та хімічного осадження частинок Ni(0), Cu(0) та Ag(0). Досліджено вплив синергетичних ефектів, викликаних одночасним перебігом різних за природою процесів, а також природи осадженого металу, температури, рН середовища, складу полімер-мономерної композиції на особливості синтезу, формування структури та властивості композитів та на цій основі обґрунтовані технологічні режими одержання матеріалів з прогнозованими властивостями. Одержані за встановленими режимами матеріали, володіють унікальним комплексом властивостей. Характерною особливістю розробленої технології є використання екзотермії процесу полімеризації для забезпечення необхідних температурних умов реакції відновлення. Розроблено принципову технологічну схему одержання металонаповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів. На підставі розробленого тимчасового технологічного регламенту одержано експериментальну партію зразків композитів і досліджено їхні властивості.

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

## АННОТАЦИЯ

**Похмурская А.В. Разработка основ технологии наполнения сополимеров поливинилпирролидона химически осажденными металлами.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – технология полимерных и композиционных материалов. – Национальный университет "Львовская политехника" МОН Украины, Львов, 2020.

Диссертация посвящена разработке основ технологии наполнения сополимеров поливинилпирролидона (ПВП) с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) методом совмещения процессов полимеризации и химического осаждения частиц Ni(0), Cu(0) и Ag(0). Исследовано влияние синергетических эффектов, вызванных одновременным протеканием различных по природе процессов, а также природы осажжденного металла, температуры, рН среды, состава полимер-мономерной композиции на особенности синтеза, формирование структуры и свойства композитов, и на этой основе обоснованы технологические режимы получения материалов с прогнозируемыми свойствами. Полученные материалы владеют уникальным комплексом свойств. Характерной особенностью разработанной технологии является использование экзотермии процесса полимеризации для обеспечения необходимых температурных условий реакции восстановления. Разработана принципиальная технологическая схема получения

металлонаполненных ПВП-пр-пГЭМА сополимеров. На основании разработанного временного технологического регламента получено экспериментальную партию образцов композитов и исследованы их свойства.

Ключевые слова: поливинилпирролидон, 2-гидроксиэтилметакрилат, сополимер, металлонаполненный гидрогель, композиционный гидрогель, полимеризационное наполнение, химическое восстановление металлов.

## SUMMARY

**Pokhmurska A.V. Development of technology basics for filling the polyvinylpyrrolidone copolymers with chemically deposited metals.** – On the rights of the manuscript.

Dissertation for the Candidate of Technical Sciences degree in specialty 05.17.06 – technology of Polymer and Composite Materials". – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

The dissertation is devoted to the development of the technology basics of filling polyvinylpyrrolidone (PVP) copolymers with 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) by the method of combining polymerization processes and chemical deposition of Ni(0), Cu(0) and Ag(0) particles.

The choice of metal-fillers for the creation of composite copolymers of PVP-pr-pHEMA and based on them hydrogels by the method of the polymerization with simultaneous deposition of metals is argued. The composition of redox systems and technological conditions of the reduction reaction, depending on the nature of the metal filler are substantiated. On the example of nickel and copper, the kinetic parameters of the reduction reaction of metal ions in the volume of the solution depending on the composition of the redox system, temperature and pH were researched. Using of AgNO<sub>3</sub> reduction activator and the presence of PVP in a weakly alkaline medium ensures the deposition of monodisperse metal particles with a high speed and a small induction period at a temperature of 60°C.

Viscosimetric studies of PVP solutions in the presence of monomers and salts of metals-participants of the redox process confirmed the physical interaction in the PVP/Me<sup>n+</sup>/HEMA system that provides fixation of metal ions in the polymer matrix with subsequent stabilization of metal particles.

The kinetic parameters of the gel effect of copolymerization of PVP with HEMA with simultaneous deposition of metal particles depending on the composition of the polymer-monomer composition, the nature of the initiation system, solvent content, initial polymerization temperature and concentration of reduction precursors were investigated by thermometric method. Multifaceted impact of the polymer-monomer composition on the main parameters of the process of exotherm of copolymerization of PVP with HEMA, which determine the technological mode of chemical deposition of metals, has been proved. The regression equations of regression of the main parameters of metal deposition depending on the initial composition of the composition by the Scheffe's simplex-lattice planning method, and the lines of equal values of parameters are obtained, which will allow significantly reduce the experimental search for composite structure with predicted parameters of the exotherm of the polymerization process depending on the nature of the deposited metal. The use of the PB/FeSO<sub>4</sub> initiation system made it possible to carry out



the process without preheating the initial reaction composition for 20-60 minutes, depending on the nature of the precipitated metal - Ni(0), Cu(0) and Ag(0). The proposed method of obtaining metal-filled hydrogels provides deposition of metal particles without preheating the polymer-monomer composition.

IR spectroscopy, TG and DTA confirmed the formation of grafted mesh copolymers and investigated the structural parameters of the polymer grid. The influence of synergetic effects caused by the simultaneous course of different processes on the peculiarities of synthesis, formation of structure and properties of composites is investigated and on this basis the technological modes of obtaining materials with predicted properties are substantiated. The materials obtained according to the established modes are characterized by a unique set of properties. The combination of polymer and metal phase provides a wide range of sorption, strength, elastic, bactericidal and antifungal characteristics, gives them electrical conductivity and magnetic susceptibility.

The basic technological scheme of obtaining metal-filled PVP-gr-pHEMA copolymers is developed. An experimental batch of composites was obtained on the basis of the developed temporary technological regulations.

Established that composites based on Ni(0)-filled copolymers show catalytic activity in the process of hydrolysis of sodium borohydride. Medical and biological researches of the obtained Ag(0)-filled composites have shown that film products based on them exhibit bactericidal and antifungal properties. A decision was made on the prospect of research the obtained materials for the possibility of their use as medical bandages.

Key words: polyvinylpyrrolidone, 2-hydroxyethylmethacrylate, co-polymer, metal-filled hydrogel, composite hydrogel, metal ions chemical reduction, chemical deposition of metals.