

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

ПОХМУРСЬКА АННА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 678-13:678.744:678.046

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**Розроблення основ технології наповнення кополімерів полівінілпіролідону  
хімічно осадженими металами**

05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів  
технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

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

 А. В. Похмурська

Науковий керівник

Гриценко Олександр Миколайович

доктор технічних наук, доцент

Ідентичність всіх примірників дисертації

**ЗАСВІДЧУЮ:**

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



Б. Ж. Дзіняк/

Львів – 2020

## АНОТАЦІЯ

*Похмурська А. В.* Розроблення основ технології наповнення кополімерів полівінілпіролідону хімічно осадженими металами. – Кваліфікаційна наукова праця 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”, Львів, 2020.

Дисертація присвячена розробленню основ технології одержання композиційних металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) та гідрогельних матеріалів на їх основі методом полімеризації з хімічним осадженням частинок металу-наповнювача. Полімерні гідрогелі на основі кополімерів ПВП з (мет)акриловими естерами гліколів, зокрема з ГЕМА – один з найбільш перспективних представників рідкоструктурованих гідрофільних матеріалів. Введення до структури таких матеріалів частинок металів відкриває додаткові можливості для надання їм нових властивостей, наприклад, бактерицидних, антифунгальних, флуоресцентних, оптичних, каталітичних, струмопровідних, магнітосприйнятливих, які мають здатність змінюватись у потрібному напрямку. Характерними особливостями розробленої технології є суміщення процесів полімеризації та хімічного відновлення йонів металів в одну стадію, а також використання екзотермії процесу полімеризації для забезпечення необхідних температурних умов реакції відновлення.

У першому розділі «Металонаповнені гідрогелі. Аналіз і перспективи розвитку в умовах сучасних технологій» подано критичний аналіз літературних джерел, присвячених дослідженням в галузі синтезу та використання композиційних металонаповнених гідрофільних полімерів та гідрогелів на їх основі. Наведені сучасні уявлення про основні принципи створення композиційних гідрогелів. Розглянуто вплив природи металу-наповнювача та полімерної матриці, методів синтезу частинок  $Me(0)$  та полімеру, а також методу наповнення на одержання композиційних полімерних гідрогелів з

прогнозованими властивостями для конкретних галузей використання. На основі порівняння найбільш поширених полімерних матриць, які використовуються 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 ґрунтовного огляду сучасної науково-технічної літератури обґрунтовано мету та завдання дисертаційної роботи

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

У третьому розділі «Особливості синтезу Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів методом полімеризації з одночасним осадженням металу» представлені 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 окисно-відновних систем та технологічні умови здійснення реакції відновлення залежно від природи металу-наповнювача. Як прекурсори для одержання частинок нікелю та міді використовували їх сульфати, Ag<sup>+</sup> відновлювали з нітрату. Відновлення йонів нікелю та міді здійснювали гіпофосфітом натрію, йони срібла – етиловий спиртом.

Віскозиметричними дослідженнями розчинів ПВП в присутності мономеру та солей металів-учасників окисно-відновного процесу підтверджено комплексоутворення в системі ПВП/Me<sup>n+</sup>/ГЕМА. Присутність такої взаємодії

забезпечує фіксацію йонів металів у полімерній матриці з наступною стабілізацією частинок металу, підвищення швидкості реакції відновлення під час полімеризації, рівномірний розподіл осаджених частинок  $Me(0)$  в об'ємі гідрогелевого композиту.

На прикладі нікелю та міді досліджено кінетичні параметри реакції відновлення йонів металів в об'ємі розчину залежно від складу окисно-відновної системи, температури та рН. Відчутне підвищення швидкості реакції відбувається за концентрації окисника більше 0,55 моль/л. Використання активатора відновлення  $AgNO_3$  та присутність ПВП у слаболужному середовищі забезпечує осадження монодисперсних частинок металів з високою швидкістю та малим індукційним періодом вже за температури  $60^{\circ}C$ . Досліджено залежність структурних характеристик одержаних порошків нікелю та міді від умов процесу відновлення їх йонів. На прикладі нікелю встановлено, що частинки осадженого металу мають чітко виражену сферичну форму діаметр яких, залежно від рН середовища та температури становить 0,1-1 мкм. Частинки менших розмірів формуються у лужному середовищі та за вищих температур. Підтверджено, що вміст фосфору у порошках, одержаних з кислих розчинів є значно вищим ніж у порошках, синтезованих у лужному середовищі. Одночасно, в структурі нікелю, відновленого у лужних розчинах, присутній кисень, що свідчить про наявність на поверхні частинок оксиду нікелю.

Термометричним методом досліджені кінетичні параметри гель-ефекту кополімеризації ПВП з ГЕМА з одночасним осадженням частинок металів залежно від складу полімер-мономерної композиції, природи ініціувальної системи, вмісту розчинника, початкової температури полімеризації та концентрації прекурсорів відновлення. Встановлено, що композиції з ініціувальною системою  $PB/FeSO_4$  відзначаються високою реакційною здатністю і можуть отверджуватись на повітрі за кімнатної температури протягом 10 – 40 хв з максимальною температурою екзотермії  $70-100^{\circ}C$ , яка є достатньою для перебігу хімічної реакції відновлення  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  та  $Ag^+$ . Запропонований метод одержання металонаповнених гідрогелів забезпечує осадження частинок металів

без попереднього нагрівання полімер-мономерної композиції. Експериментально доведено різносторонній вплив складу вихідної композиції на основні параметри процесу екзотермії 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 полімер-мономерної композиції. Отримані лінії рівних значень параметрів дають можливість значно скоротити експериментальний пошук композиційних складів з наперед заданими параметрами екзотермії процесу полімеризації залежно від природи осаджуваного металу.

На основі отриманих експериментальних даних та результатів оптимізації складу реакційної композиції обґрунтовані оптимальні умови хімічного відновлення йонів нікелю, міді та срібла як наповнювачів ПВП-пр-пГЕМА кополімерів.

У четвертому розділі «Особливості формування структури та властивості Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів та гідрогелів на їх основі» встановлено синергізм впливу процесів полімеризації і хімічного відновлення йонів металів на формування структури Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА композиційних матеріалів. Методами ІЧ спектроскопії, ТГ та ДТА підтверджено перебіг прищепленої полімеризації ГЕМА на ПВП з утворенням сітчастого кополімеру. Досліджені структурні параметри полімерної сітки залежно від складу полімер-мономерної композиції, вмісту окисника в окисно-відновній системі та початкової температури полімеризації. Під час наповнення кополімерів Ni(0), Cu(0) та Ag(0), із збільшенням ПВП у полімер-мономерній композиції та окисника в окисно-відновній системі, ступінь зшивання полімерної сітки зменшується у кожному випадку. Підвищення початкової температури полімеризації викликає зменшення  $M_c$  та утворення більш зшитого полімеру.

За допомогою СЕМ та ЕДА досліджено вплив умов полімеризації та відновлення на структуру частинок осаджуваних металів-наповнювачів. На основі

отриманих експериментальних даних обґрунтовані оптимальні умови одержання композитів методом полімеризації з одночасним хімічним відновленням йонів металів та одержані композиційні металонаповнені матеріали, які відзначаються гомогенністю структури та монодисперсністю відновлених частинок металу.

Одержані композити володіють порівняно високими міцнісними та пружними характеристиками, які залежать від вмісту ПВП у вихідній композиції та концентрації одержаного наповнювача. Незалежно від природи металу-наповнювача збільшення вмісту ПВП та розчинника у полімер-мономерній композиції понижує міцнісні та пружні характеристики гідрогелів, водночас, покращуючи їх еластичність. Найвищими міцнісними характеристиками володіють зразки, наповнені сріблом, що пояснюється вищим ступенем зшивання полімерної сітки. Підвищення вмісту наповнювача 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.

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, які, у свою чергу, характеризуються магнітними властивостями. Електропровідність одержаних композитів є значно вищою за меншої кількості металу-наповнювача ніж композитів, одержаних полімеризаційним наповненням ПВП/ГЕМА композицій порошками металів, що є наслідком розвинутої поверхні відновлених частинок малих розмірів.

У п'ятому розділі «Розроблення основ технології одержання металогідрогелів методом полімеризації з хімічним осадженням металів» вперше запропоновано і розроблено принципово нову технологію одержання металонаповнених гідрогелів на основі методу полімеризації з одночасним

відновленням іонів металу. Особливістю розробленого методу є використання екзотермії процесу полімеризації для забезпечення необхідних температурних умов реакції відновлення. Представлена принципова технологічна схема одержання металонаповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів та гідрогелів. На основі експериментальних досліджень розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання композиційних нікельнаповнених гідрогелевих плівок відцентровим формуванням.

Розроблена технологія проста у впровадженні у виробництво, 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.

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

У лабораторії Відділу хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України виконано випробування Ni-наповненого композиційного 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 Ag-наповнених 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 диплоїдного грибка *Candida albicans*. Прийнято рішення про перспективу дослідження композиційних гідрогелевих плівок, одержаних з використанням розробленої технології, на

можливість використання як медичних лікувальних пов'язок.

Результати досліджень також впроваджені у навчальний процес кафедри хімічної технології переробки пластмас для вдосконалення циклу лабораторних робіт з дисциплін «Технологія переробки пластмас» та «Сучасні технологічні процеси перероблення полімерних і композиційних матеріалів» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та дослідницької роботи студентів магістерського рівня навчання, що підтверджено актами впроваджень.

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

### ABSTRACT

Pokhmurska A.V. Development of technology basics for filling the polyvinylpyrrolidone copolymers with chemically precipitated metals. – Qualified scientific work with the status of manuscript.

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

The dissertation develops the bases of the technology for the production of composite metal-filled copolymers of polyvinylpyrrolidone (PVP) with 2 - hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and hydrogel materials that are based on them by the method of polymerization with chemical precipitation of metal particle filler. One of the most perspective representatives of liquid-structured hydrophilic materials is polymer hydrogels based on PVP copolymers with (meth) acrylic esters of glycols, in particular with HEMA. The introduction of metal particles into the structure of such materials opens up additional opportunities to give them the new properties, such as bactericidal, antifungal, fluorescent, optical, catalytic, conductive, magnetosensitive, which have the ability to change in the right direction. The developed technology is characterized by a combination of polymerization process and chemical reduction of metal ions into one stage, as well as the use of exotherm of the polymerization process



to provide the necessary temperature conditions for the reduction reaction.

In the first section of "Analysis of the current state of development of metal-filled polymer hydrogels", a critical analysis of literary sources is dedicated to the study of the synthesis field and use of composite metal-filled hydrophilic polymers and based on them hydrogels are conducted. The modern ideas regarding the basic principles of creation of the composite hydrogels are determined. The influence of the nature of the metal filler and polymer matrix, methods of the synthesis of Me(0) and polymer particles, as well as the method of filling on the production of composite polymer hydrogels with predicted properties for specific applications are considered. Based on the comparison of the most common polymer matrices currently used for the synthesis of metal-filled hydrogels, the advantages and prospects of using hydrogels based on PVP copolymers with HEMA for metal filling are shown. The description of modern methods of obtaining metal-filled hydrogels is provided, their advantages, disadvantages are analyzed and the expediency of additional research directed on increase of their manufacturability, efficiency and economy is substantiated.

Based on the thorough review of modern scientific and technical literature, the purpose and objectives of the dissertation are substantiated.

The second section "Starting materials and research methods" presents the main characteristics of the starting materials used in research, describes the methods of synthesis of metal-filled hydrogels, conducting the experiments and processing the results.

In the third section "Features of the synthesis of Me(0)/PVP-gr-pHEMA composites by polymerization method with simultaneous deposition of metal" presents the results of researches of technological features of obtaining metal-filled hydrogels. The choice of metal-fillers for the creation of composite copolymers of PVP-gr-pHEMA and based on them hydrogels by the method of the polymerization with simultaneous deposition of metals is argued. Due to the electrically conductive, magnetic, bactericidal and antifungal properties, the metals Ni(0), Cu(0) and Ag(0) were selected for filling the copolymers. The composition of redox systems and technological conditions of the reduction reaction, depending on the nature of the metal filler are substantiated. As

precursors for obtaining the nickel and copper particles were used their sulfates,  $\text{Ag}^+$  was reduced from nitrate. Reduction of nickel and copper ions was carried out with sodium hypophosphite, silver ions - with ethanol.

Viscosimetric studies of PVP solutions in the presence of monomers and salts of metals-participants of the redox process confirmed the complexation in the PVP/  $\text{Me}^{n+}$ / HEMA system. The presence of such interaction provides fixation of metal ions in the polymer matrix with subsequent stabilization of metal particles, increasing the rate of the reduction reaction during polymerization, uniform distribution of deposited particles of  $\text{Me}(0)$  in the volume of the hydrogel composite.

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. A significant increase in the reaction rate occurs at an oxidant concentration greater than 0.55 mol/l. Using of  $\text{AgNO}_3$  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  $60^\circ\text{C}$ . The dependence of the structural characteristics of the obtained nickel and copper powders on the conditions of the process of reduction of their ions has been researched. On the example of nickel, it was established that the deposited metal particles have a pronounced spherical shape whose diameter depending on the pH and temperature is 0.1-1  $\mu\text{m}$ . Smaller particles are formed in an alkaline environment and at higher temperatures. It has been confirmed that the phosphorus content in powders obtained from acidic solutions is much higher than in powders synthesized in an alkaline medium. At the same time, oxygen is present in the structure of nickel reduced in alkaline solutions, which indicates on the presence of nickel oxide particles on the surface.

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. It was established that the compositions with the

initiating system BP/FeSO<sub>4</sub> are highly reactive and can be cured in air at room temperature during 10 – 40 min with a maximum exotherm temperature of 70-100°C, which is sufficient for the chemical reaction of reduction of Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup>. The proposed method of obtaining metal-filled hydrogels provides deposition of metal particles without preheating the polymer-monomer composition. Multifaceted impact of the initial composition on the main parameters of the process of exotherm of copolymerization of PVP with HEMA, which constitute the technological mode of chemical deposition of metals, has been experimentally proved. The regression equations of the main parameters of the gel effect of polymerization are obtained by the Scheffe's simplex-lattice planning method, which allow to analytically establish the relationship between the parameters of exothermic processes with the technological conditions of metal ion reduction, as well as with the polymer-monomer composition. The obtained lines of equal values of parameters make it possible to significantly reduce the experimental search for composite structure with predetermined parameters of the exotherm of the polymerization process depending on the nature of the deposited metal.

Based on the obtained experimental data and the results of optimizing the structure of the reaction composition, the optimal conditions for chemical reduction of nickel, copper and silver ions as fillers of PVP-gr-pHEMA copolymers are substantiated.

In the fourth section "Features of the structure formation and properties of Me(0)/PVP-gr-pHEMA copolymers and based on them hydrogels", the synergism of the impact of the polymerization processes and chemical reduction of metal ions on the formation of the structure of Me(0)/PVP-gr-pHEMA composite materials is established. IR-spectroscopy, TG and DTA confirmed the course of graft polymerization of HEMA on PVP to form crosslinked copolymer. The structural parameters of the polymer grid depending on the composition of the polymer-monomer composition, the oxidant content in the redox system and the initial polymerization temperature were investigated. During the filling of the copolymers Ni(0), Cu(0) and Ag(0), with increasing the PVP in the polymer-monomer composition and the oxidant in the redox system, the degree of crosslinking of the polymer mesh decreases in each case. Increasing the initial polymerization temperature causes a decrease in Ms and the

formation of a more crosslinked polymer.

The influence of polymerization and reduction conditions on the structure of the deposited metal-fillers particles was investigated by using SEM and EDA. Based on the obtained experimental data, the optimal conditions for obtaining composites by polymerization method with simultaneous chemical reduction of metal ions are substantiated. The composite metal-filled materials are obtained, which are characterized by homogeneity of structure and monodispersity of reduced metal particles. The obtained composites have relatively high strength and elastic characteristics, which depend on the content of PVP in the original composition and the concentration of the obtained filler. Regardless of the nature of the metal-filler, increasing the content of PVP and solvent in the polymer-monomer composition reduces the strength and elastic characteristics of the hydrogels, while improving their elasticity. The highest strength characteristics have samples filled with silver, due to the higher degree of crosslinking of the polymer mesh. Increasing the filler content in each case is characterized by the same effect on the physical and mechanical properties of hydrogels – in the swollen state the strength, elasticity and resilience are reduced, however, in the solid state there is an increase in surface hardness and water absorption capacity.

In terms of electrical conductivity, the obtained materials belong to conductors. The electrical conductivity of composites increases for fillers in the series Ni(0)-Cu(0)-Ag(0) and with increasing PVP content in the composite. Specific volume resistance of nickel-filled materials, obtained in an acidic environment is in the range of  $10^3 \text{ Ohm}\times\text{m}$  which is  $10^4$  times higher than the resistance of samples obtained in alkaline, which, in turn, are characterized by magnetic properties. The electrical conductivity of the obtained composites is much higher for less amount of metal-filler than composites, obtained by polymerization filling of PVP/HEMA compositions with metal powders, which is a consequence of the developed surface of reduced particles of small size.

In the fifth section "Technology basics of composite metal hydrogels obtaining by chemical deposition of metals in the polymerization process" for the first time a fundamentally new technology of metal-filled hydrogels obtaining based on the

polymerization method with simultaneous reduction of metal ions was proposed and developed. The feature of the developed method is the use of exotherm of the polymerization process to provide the necessary temperature conditions for the reduction reaction. The basic technological scheme of obtaining the metal-filled PVP-gr-pHEMA copolymers and hydrogels is presented. Based on the experimental researches the temporary technological regulations for obtaining composite nickel-filled hydrogel films by centrifugal formation is developed.

The developed technology is easy to implement in production, as it doesn't require complex hardware design. One of the advantages of the method is the minimum amount of waste and no disposal of the redox system solution. Technological characteristics of molding compositions provide the possibility of their processing by centrifugal formation and pouring into molds.

The experimental batches of composite nickel-filled and silver-filled hydrogel materials and film products were manufactured by using the developed technology in the research laboratory Ltd. "Halvoks" (Lviv).

The tests of nickel-filled composite material based on Ni(0)/PVP-gr-pHEMA copolymer were performed in the laboratory of chemical oxidation processes of the department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of National Academy of Sciences of Ukraine. Its efficiency in the process of catalytic hydrolysis of sodium borohydride was established.

The medical and biological researches of the obtained silver-filled composites were performed in the laboratory of the Department of Microbiology of Danylo Halytskyi Lviv National Medical University. It was investigated that hydrogel films based on Ag(0)/PVP-gr-pHEMA copolymers exhibit bactericidal and antifungal properties against *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus viridans* and diploid fungus *Candida albicans*. A decision was made on the prospect of research of composite hydrogel films obtained with using the developed technology for the possibility of use as medical bandages.

The research results are also implemented in the educational process of the

Department of Chemical Technology of Plastics Processing to improve the cycle of laboratory work in the disciplines "Technology of Plastics Processing" and "Modern Technological Processes of Polymer and Composite Materials Processing" for students majoring in 161 "Chemical Technology and Engineering" and student's research work of master's level of education, which is confirmed by the acts of implementation.

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

## **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 (**А. В. Похмурська**) // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – №1/6(79). – С. 26-31. (Scopus).
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).
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).
4. Похмурська А. В. Термометричні дослідження полімеризації 2-гідроксіетилметакрилату в присутності полівінілпіролідону з одночасним відновленням іонів нікелю / **А. В. Похмурська**, О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, Н. Є. Горбенко // Науковий вісник НЛТУ України. – 2019. – Т. 29, № 3. – С. 99-103. (Index Copernicus).

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).

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

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

#### **Статті в монографіях:**

1. Grytsenko O. Improved method of centrifugal formation of metal-filled hydrogel films with increased strength / O. Grytsenko, O. Suberlyak, Moravskii V., **A. Pohmurska**, Kh. Bedlovska // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites: monography. – Vol. V. – Lviv: Rastr-7. – 2017. – P. 139-159.

#### **Патенти України:**

1. Патент 125201 України на корисну модель; МПК C08L 33/10, C08F 2/04, C08F 4/42, C08F 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.

2. Патент 133823 України на корисну модель; C08F 2/04, C08F 4/42, C08L 33/10. Спосіб одержання композиційних металонаповнених гідрофільних кополімерів полівінілпіролідону / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, В. С. Моравський, А. В. Похмурська (**А. В. Похмурська**), Т. О. Гриценко; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – u201810999; заявл. 07.11.2018. Опубл. 25.04.2019, Бюл. №8.

**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. Гіщак, 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. Gaiduk A. Magnetic hydrogels on the basis of polyvinylpyrrolidone co-polymers / A. Gaiduk (**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. Т18.

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 polyvinylpirrolidone / 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 НТК «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів», 06-08 листопада. – Львів: Растр-7. – 2019. – P. 91.

## ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	22
Вступ.....	23
<b>РОЗДІЛ 1. МЕТАЛОНАПОВНЕНІ ГІДРОГЕЛІ. АНАЛІЗ І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ В УМОВАХ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ.</b>	<b>29</b>
1.1. Особливості створення композиційних полімерних гідрогелів .....	29
1.2. Технологічні закономірності одержання металонаповнених гідрогелів....	34
1.3. Властивості композиційних металонаповнених гідрогельних матеріалів..	43
1.4. Використання металонаповнених гідрогелів.....	50
Висновки до розділу 1.....	58
<b>РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....</b>	<b>61</b>
2.1. Вихідні речовини.....	61
2.2. Методики експериментів.....	62
2.2.1. Методика одержання порошків металів хімічним осадженням.....	62
2.2.2. Методика седиментаційного аналізу.....	63
2.2.3. Дослідження кінетики відновлення йонів металів волюмометричним методом.....	66
2.2.4. Методика віскозиметричних досліджень розчинів ПВП.....	68
2.2.5. Методика дослідження температури кипіння розчинів.....	68
2.2.6. Методика одержання металонаповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів методом полімеризації з одночасним осадженням металу.....	69
2.2.7. Методика термометричних досліджень полімеризації.....	70
2.2.8. Дослідження вмісту осадженого металу у композиті.....	71
2.2.9. Методика визначення структурних параметрів сітки полімеру .....	71
2.2.10. Стандартні методики інструментальних досліджень.....	72
2.2.11. Методики дослідження фізико-механічних властивостей полімерів....	73
2.2.12. Дослідження електропровідності композитів.....	74
2.2.13. Методика визначення магнітних властивостей,,,,,,.....	75
2.2.14. Методика дослідження сорбційних властивостей ПВП-пр-пГЕМА кополімерів.....	75

2.2.16. Методика математичної обробки результатів досліджень.....	76
<b>РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА КОМПОЗИТІВ МЕТОДОМ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ З ОДНОЧАСНИМ ОСАДЖЕННЯМ МЕТАЛУ.....</b>	<b>77</b>
3.1. Дослідження взаємодії між ПВП та йонами металів у розчинах.....	78
3.2. Дослідження закономірностей здійснення процесів хімічного осадження металів.....	83
3.2.1. Кінетичні закономірності процесів відновлення йонів металів.....	86
3.2.2. Структурні характеристики хімічно осаджених металів як наповнювачів полімерних гідрогелів.....	94
3.3. Термометричні дослідження закономірностей кінетики полімеризації ПВП/ГЕМА композицій.....	103
3.4. Прогнозування технологічних умов хімічного осадження металів оптимізацією складу реакційної композиції під час полімеризації.....	115
Висновки до розділу 3.....	124
<b>РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА КОПОЛІМЕРІВ ТА ГІДРОГЕЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....</b>	<b>126</b>
4.1. Синергізм впливу процесів полімеризації та хімічного відновлення $Me^{n+}$ на структуру Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів.....	126
4.1.1. Експериментальні підтвердження утворення прищепленого кополімеру.....	126
4.1.2. Дослідження структурних параметрів сітки металонаповнених кополімерів.....	131
4.1.3. Синергетичні ефекти впливу процесів полімеризації та осадження металу-наповнювача на морфологію наповнених гідрогелів.....	134
4.2. Дослідження властивостей композиційних Me(0)/пГЕМА-пр-ПВП кополімерів.....	143
4.2.1. Фізико-механічні властивості металонаповнених кополімерів.....	143
4.2.2. Електропровідність Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів.....	149

4.2.3. Дослідження магнітних характеристик металонаповнених кополімерів	150
Висновки до розділу 4.....	152
<b>РОЗДІЛ 5. РОЗРОБЛЕННЯ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОГІДРОГЕЛІВ МЕТОДОМ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ З ХІМІЧНИМ ОСАДЖЕННЯМ МЕТАЛІВ.....</b>	<b>153</b>
5.1. Розроблення принципової технологічної схеми одержання Me(0)/ПВП- пр-пГЕМА композитів.....	153
5.2. Встановлення практичного використання композиційних металонаповнених гідрогелевих матеріалів.....	161
Висновки до розділу 5.....	164
Висновки.....	165
Список використаних джерел.....	168
Додатки.....	197

## СПИСОК ПРИЙНЯТИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

ПВП – полівінілпіролідон;

ГЕМА – 2-гідроксіетилметакрилат;

ПБ – пероксид бензоїлу;

ПМК – полімер-мономерна композиція;

ОВС – окисно-відновна система;

МЧ – металічні частинки;

НЧ – наночастинки;

МГ – металонаповнений гідрогель;

$R_{ОВС}$  – розчин ОВС у воді;

R – розчинник;

K – композиція;

$[\eta]$  – характеристична в'язкість;

$M_C$  – молекулярна маса міжвузлового фрагмента полімерної сітки, кг/моль;

$\nu$  – ступінь зшивання, моль/кг;

H – число твердості, МПа;

E – число пружності, %;

P – число пластичності, %;

W – водовміст, %;

k – коефіцієнт набрякання;

$\sigma_{пр}$  – границя міцності під час прориву, МПа;

$\varepsilon_{пр}$  – відносне видовження під час прориву, %;

F – поверхнева твердість, МПа;

$\rho_v$  – питомий об'ємний електричний опір, Ом·м;

$\gamma_v$  – питома електропровідність, Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>;

R – тепловий опір, К/Вт;

$\lambda$  – коефіцієнтом теплопровідності, Вт/м·К;

$H_C$  – коерцитивна сила, кА·м<sup>-1</sup>;

$\sigma_s$  – намагніченість, А·м<sup>2</sup>·кг<sup>-1</sup>

## ВСТУП

**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 харак-теризуються 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 металонаповнювача. 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 напрямку 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 (литєвих, 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 дисперсонаповнених 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 вискоєфективних 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 іонів  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  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 іонів 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 іонів  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  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 іонів 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 іонів 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 ( $W_{H_2O}=50\div 74\%$ ,

$k_n=1,20\div 1,34$ ), 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 ( $\rho_v=453\text{кОм}\div 1,2\text{МОм}$ ) та магнітної сприйнятливості з невеликими значеннями коерцитивної сили ( $H=3\div 5,6$  кА·м<sup>-1</sup>).

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 вуглехімії 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 бактерицидні 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.

**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 рр.); VIII, IX НТК «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2016, 2018 рр.); 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 рр.); I, II, III Міжнародних науково-практичних конференціях «Прикладні науково-технічні дослідження» (м. Івано-Франківськ, 2017, 2018, 2019 рр.); 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.

## РОЗДІЛ 1

### МЕТАЛОНАПОВНЕНІ ГІДРОГЕЛІ. АНАЛІЗ І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ В УМОВАХ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

#### 1.1. Особливості створення композиційних полімерних гідрогелів

Протягом останніх десятиліть відбувся значний прогрес у розробленні та одержанні полімерних (нано)композитів та їх широкомасштабне використання в таких галузях, як автомобілебудування, будівництво, пакування, спортивне обладнання, медицина та біотехнологія [1]. Особливої уваги в науці і практиці заслуговують полімерні композиційні гідрогелеві матеріали [2-4].

Дослідження гідрогелів набули значного розвитку в 60-х роках ХХ століття. Саме тоді науковцями Лімом і Віхтерле були синтезовані перші штучні зшиті гідрогелі на основі 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) [5]. Слід зазначити, що на цей час використовується багато визначень матеріалу «гідрогель» з точки зору матеріалознавства, реології, фізики та колоїдної хімії. Однак, у більшості наукових публікацій «гідрогелями» називають просторовозшиті синтетичні і природні полімери здатні набрякати і не розчинятися у воді. Водовміст таких матеріалів становить в межах від 10-20% і може до тисячі разів переважати масу гідрогелю в сухому стані [6].

Через еластичність та стабільність форми у набряклому стані, сорбційну здатність та сумісність з різними біологічними системами гідрогелеві матеріали знайшли використання у різних галузях народного господарства – у сільському господарстві [7, 8], будівництві [9], у нафтопереробній промисловості [10, 11], для очищення води та повітря [12, 13], як елемент розчинів вогнегасників [14], каталізатори у хімічній технології [15], різного роду сенсори [16] тощо.

Особливого використання полімерні гідрогелі знайшли майже в усіх галузях медичної науки і практики – наприклад, як медичні пов'язки [17], контактні лінзи [18], системи для доставки лікарських препаратів [19], матеріали для імплантів [20], підкладки для регенерування живих тканин [21].

Під час синтезу гідрогелю з метою конкретного напрямку застосування, необхідно брати до уваги його властивості – здатність до набрякання, механічну

міцність, еластичність, швидкість дифузії і хімічну функційність, які залежать від природи полімерної матриці [22]. Гідрогелі одержують на основі як синтетичних (поліетиленгліколь (ПЕГ), полівініловий спирт (ПВС), ПВП, полі-N-ізопропілакриламід (пНІПАА), поліакрилова кислота (ПАК) тощо [23-26]), природніх (крохмаль, хітозан, декстрин, гіалуронан, целюлоза [27-31]) полімерів, а також їх поєднання [32-36]. Однак переважна частина використовуваних полімерних гідрогелів, зокрема і тих, які знайшли реальне практичне застосування, характеризуються певними недоліками [6]:

- низька механічна міцність;
- недостатня осмотична стійкість;
- здатність до синерезису під час зберігання;
- дифузійні проблеми під час сорбції та десорбції НМР і ін.

Вищеперелічені аспекти, безумовно, значно звужують спектр потенційних галузей застосування полімерних гідрогелів. Розширення сфер використання гідрогелевих матеріалів висуває додаткові вимоги до їх властивостей. Проблема може бути вирішена або за допомогою синтезу нових матеріалів із заданим комплексом властивостей або модифікацією вже існуючих. Зокрема, одним з методів модифікації, який забезпечує покращення експлуатаційних характеристик гідрогелів та забезпечення здатності реагувати на зовнішні подразники, є введення у їх структуру наповнювачів різної природи [37].

Роботи, які проводяться в даному напрямку, зосереджені на введенні у гідрогельну матрицю наповнювачів на основі вуглецю (вуглецеві нанотрубки, графен, наноалмази), полімерних (дендримери та гіперрозгалужені), неорганічних та керамічних (гідроксиапатит, монтморилоніт, фосфат кальцію) наночастинок, наночастинок металів та оксидів металів [22, 38]. Взаємодія наповнювача з полімерними ланцюгами гідрогелевої структури є причиною особливих властивостей композиту, які відсутні в окремих компонентах.

Композиційні гідрогелі, які містять у своїй структурі частинки металів, представляють новий перспективний клас матеріалів, оскільки вони, залежно від природи МЧ, набувають нових унікальних властивостей [37, 39-43]:

1) чутливість до різного роду випромінювань, температури, електричного та магнітного поля. Зовнішні чинники можуть викликати набрякання, витіснення і абсорбцію розчинника, а також вивільнення попередньо сорбованих низькомолекулярних речовин, наприклад, лікарських форм. Чутливість до різного роду подразників обумовлює використання МГ для виготовлення систем доставки ліків, біологічних пристроїв, сенсорів та давачів.

2) механічна ударна в'язкість, яка є результатом зростання густоти зшивання полімерної сітки завдяки МЧ, які, переважно, відіграють роль фізичних вузлів зшивання.

3) адгезія до різних поверхонь, особливо до шкіри або м'яких тканин, що є надзвичайно важливим для гідрогелевих раневих покриттів і забезпечує легкість оброблення різного роду ран.

4) здатність створювати мікроструктуровані конструкції – тривимірні платформи для культивування клітин, які можуть імітувати стан нативної тканини (scaffold-технологія).

5) антимікробна та антифунгальна активність, які забезпечують створення на основі гідрогельних матеріалів пов'язок медичного призначення.

Крім того, наслідком синергізму властивостей металічного наповнювача і гідрогельної матриці є зменшення токсичності МЧ. Хоча МЧ, особливо нанорозмірів, і володіють новими характеристиками, які роблять їх доступними для широкого спектра застосувань, виникають питання, що стосуються їх безпеки, особливо, коли МЧ контактують з біологічними системами [43]. Одним з можливих рішень цієї проблеми є введення НЧ в полімерну сітку гідрогелю, що суттєво зменшує їх вплив на здоров'я людини і навколишнє середовище.

Розроблення нових методів синтезу та дослідження характеристик МЧ для різних застосувань є актуальним завданням [44, 45]. Сучасні технології та наукові дослідження в галузі металонаповнених полімерних матеріалів зосереджені на одержанні МГ з нано- та ультрарозмірними частинками металів. Підвищений інтерес дослідників до нанооб'єктів викликаний їх незвичайними фізичними і хімічними властивостями, а також особливістю біологічної дії, які суттєво

відрізняються від властивостей цієї ж речовини в формі суцільної фази або макроскопічної дисперсії [46]. На даний час усі методи отримання нанорозмірних частинок металів можна об'єднати у [46, 47]:

1) фізичні – термічне випаровування НЧ під час оброблення плазмою, лазером, електричною дугою і т.д., конденсація у вакуумі, механохімічне диспергування, електроерозія, літографія;

2) хімічні – термічне або радіаційне відновлення металовмісних сполук, розкладання під впливом різних чинників (термоліз, фотоліз, радіоліз, соноліз), синтез у зворотних міцелах, на межі поділу фаз або золь гель метод.

Фізичні способи отримання НЧ, які полягають в інтенсивному тепловому або силовому впливі на вихідний матеріал, є найбільш перспективними, оскільки забезпечують отримання НЧ з підвищеним рівнем вільної енергії і більшою чистотою за хімічним складом. Однак під час одержання металонаповнених гідрогелів переважно використовують хімічні методи отримання МЧ, що пояснюється особливостями синтезу гідрогелевих матриць.

Хімічне відновлення йонів металів з їх солей є найбільш поширеним хімічним методом наповнення гідрогелів. Під час одержання МЧ важливу роль відіграє відновлювальна здатність відновника. Залежно від природи металу та полімерної матриці гідрогелевого композиту використовують різні типи хімічних відновників, найпоширенішими з яких є борогідрид натрію [48, 49], водень [50], гідразинборан [51], спирти [52], N, N-диметилформамід [53], глюкоза [54], аскорбінова кислота [55], гепарин [56], формалін та гіпофосфіти калію і натрію [57, 58].

Водночас МЧ під час синтезу є нестабільними через високу поверхневу енергію, що призводить до їх агрегації [59, 60]. Тому процеси синтезу МЧ та їх стабілізації необхідно здійснювати одночасно. (Нано)частинки металів стабілізують, використовуючи різні стабілізуючі агенти – поверхнево-активні речовини [61], дендримери [62], блок-кополімери [63] і мікрогелі [64]. Мікрогелі, наповнені МЧ називаються гібридними мікрогелями [65].

Для стабілізації та захисту (нано)частинок металів використовують як



синтетичні полімери, наприклад ПВП [66], поліетиленгліколь (ПЕГ) [67], полівініловий спирт (ПВС) [68] так і природні – хітин [69], хітозан [70], желатин [71], декстран [72]. Зацікавленість науковці до НЧ, які стабілізовані водорозчинними полімерами, зумовлена можливістю контролювання кінетики росту частинок, їх розподілу, розмірів, стабільності, що в кінцевому результаті впливає на їх оптичні, магнітні, електричні, оптоелектронні, каталітичні, медико-біологічні та інші властивості [73, 74].

З полімерних стабілізаторів, які використовуються під час синтезу НЧ металів, ПВП набув найбільшого використання [75-78]. Через здатність до утворення комплексів макромолекули ПВП адсорбуються на поверхні МЧ, забезпечуючи їх стабілізацію [79].

Гідрогельні матеріали, у т.ч. і композиційні металонаповнені, класифікують за різними критеріями [37, 80, 81]:

1. За походженням: природні; синтетичні.
2. За складом полімеру:
  - гомополімерні гідрогелі одержані з одного мономеру, який є основною структурною одиницею. Гомополімери можуть мати зшити структуру, залежно від природи мономеру і методу полімеризації.
  - гідрогелі на основі кополімерів, одержаних внаслідок кополімеризації двох або більше різних мономерів, з яких хоча б один є гідрофільним.
  - мультиполімерні взаємопроникні полімерні гідрогелі, які складаються з двох незалежних зшитих синтетичних і/або природних полімерів, що перебувають у вигляді сітки, так звані взаємопроникні сітки.
3. За структурою: аморфні; напівкристалічні (суміш аморфної і кристалічної фаз), кристалічні.
4. За типом зшивання полімерної сітки: хімічне зшивання; фізичне зшивання.
5. За зовнішнім виглядом, який залежить від виду полімеризації: блок; плівка; мікросфери.
6. За електричним зарядом полімерної сітки (залежно від наявності або відсутності електричного заряду на зшитих полімерних ланцюгах):

- неіоногенні (нейтральні);
- йонні (аніонні або катіонні);
- амфотерні електроліти (містять як кислотні, так і основні групи);
- цвіттер-іонні (полібетаїни) – містять як аніонні, так і катіонні групи в кожній структурній ланці.

Одним із способів класифікації металонаповнених гідрогелів, який є найбільш поширеним, є класифікація, за розмірами: а) об'ємні гідрогелеві композити, б) мікрогель і в) нанокompозити із структурою ядро-оболонка (рис. 1.1) [2].

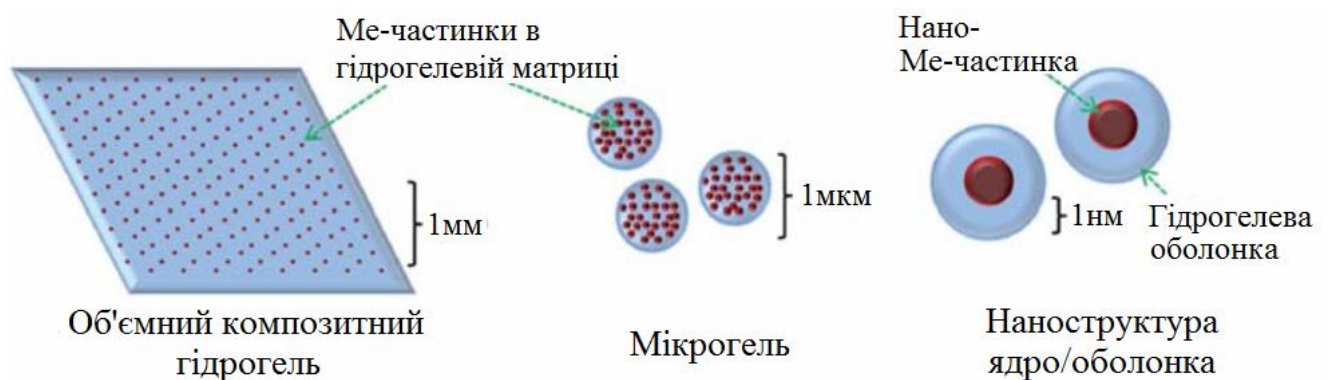


Рис. 1.1. Типи гідрогелевих металонаповнених композитів [2]

Об'ємні гідрогелеві композити переважно синтезуються у вигляді тонких плівок. Мікрогель має форму частинок з діаметром від десятків нанометрів до мікрон, які містять у своїй структурі частинки металевого наповнювача. Нанокompозити ядро-оболонка представляють собою систему, яка складається з одного ядра наночастинок, покритого оболонкою з гідрогелю.

Для наповнення полімерних гідрогелів найбільшого використання знайшли мідь [82]; благородні метали: золото [83], срібло [84], платина [85]; ферромагнетики: нікель [86], кобальт [87], залізо [88]. Використовують для наповнення і гібридні наповнювачі, наприклад, монтморилоніт, покритий НЧ Ag(0) [89].

## 1.2. Технологічні закономірності одержання металонаповнених гідрогелів

Полімерний МГ складається, як мінімум, з двох фаз – полімерна матриця і

рівномірно розподілені у ній частинки металу-наповнювача. Головна проблема, яка виникає під час створення МГ, полягає у виборі методу введення МЧ у матрицю полімеру. Саме метод наповнення визначає величину та характер розподілу МЧ наповнювача в об'ємі гідрогелю, а отже, його структуру та властивості [90].

На основі аналізу наукових публікацій, присвячених металонаповненим гідрогелям, усі методи їх одержання можливо об'єднати у дві групи:

I. Методи, які полягають у змішуванні металічного наповнювача у вигляді нано- і мікрочастинок з розчином водорозчинного полімеру або мономерів з наступним їх зшиванням або полімеризацією.

II. Утворення МЧ внаслідок золь-гель процесу, який передбачає введення в розчин мономеру або полімеру прекурсорів відновлення та їх хімічне перетворення у тверді, нерозчинні у воді, частинки. Наступною стадією є полімеризація мономерів або, за необхідності, зшивання полімеру. Під час здійснення золь-гель технології окисник та відновник можуть бути введені вже у сітку сформованого гідрогелю дифузійним методом.

Щодо конкретних методів одержання МГ, то на основі класифікації, представленої в [91, 92], можливо виділити чотири основні методи (рис. 1.2):

- 1) одержання гідрогелю методом полімеризації в присутності (нано)частинок металу;
- 2) відновлення йонів металу в полімерній сітці гідрогелю;
- 3) одержання (нано)частинок в попередньо сформованому гідрогелі;
- 4) просторове зшивання полімерів з використанням (нано)частинок  $Me(0)$ ;

**Одержання гідрогелю методом полімеризації в присутності (нано)частинок металу.** Цей метод є найбільш простим з технологічної точки зору, оскільки під час одержання гідрогелевого композиту використовуються готові МЧ, які диспергують в розчині мономеру з наступною його полімеризацією [92]. В свою чергу метод можна здійснити двома способами – полімеризацією з одночасним наповненням та полімеризаційним наповненням.

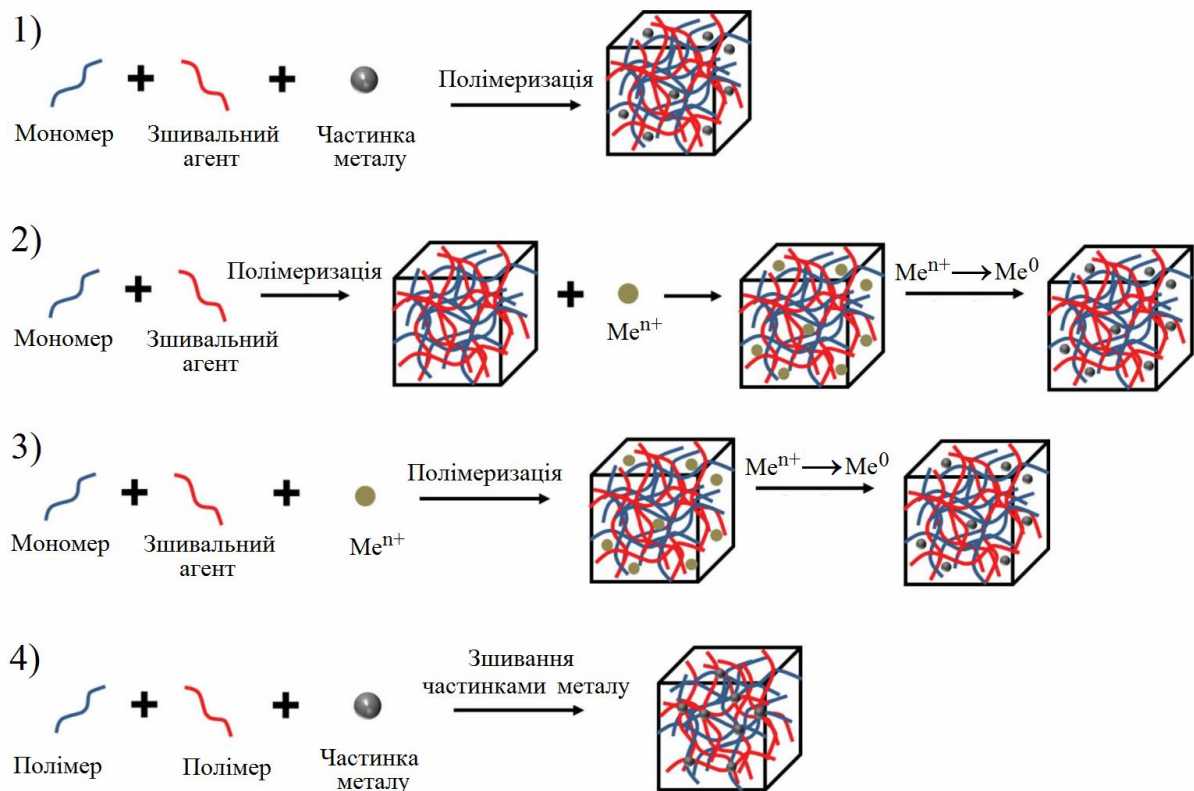


Рис. 1.2. Принципові схеми основних методів одержання МГ [91, 92]:

1 – одержання гідрогелю методом полімеризації в присутності МЧ; 2 – відновлення йонів металу в полімерній сітці гідрогелю; 3 – одержання МЧ у попередньо сформованому гідрогелі; 4 – просторове зшивання полімерів з використанням МЧ

Полімеризація з одночасним наповненням полягає у механічному змішуванні вихідної композиції з наповнювачем та наступного її затвердження під дією ініціаторів чи каталізаторів. Таким чином, наприклад, одержані полімер-протектовані НЧ Au(0), Ag(0) і Pd(0) наступною їх іммобілізацією у матрицю поліакриламідного гідрогелю [93]. Для цього попередньо розчинений в колоїдних розчинах металів мономер у присутності зшивального агента і ініціатора полімеризували за 70 °С протягом 30 хв.

Цей спосіб набув використання для отримання оптичночутливих композиційних гідрогелів [42]. Як приклад, автори [94] одержали гідрогелеві композити, наповнені НЧ золота. Процес здійснювали додаванням частинок Au(0) до розчину мономерів NIPAA з акриламідом (AA) (NIPAA:AA=95:5) з наступним додаванням ініціатора (персульфат амонію) та прискорювача

(тетраметилетилендіамін) полімеризації.

Аналогічний підхід та вихідна композиція використані в роботі [95]. На основі ПАА і пНІПАА одержані гідрогелеві плівки, наповнені НЧ золота. Мономери разом зі зшиваючим агентом та ініціатором полімеризації додавали до колоїдного розчину НЧ. Полімерні плівки одержували фотополімеризацією на поверхні стрижневого мікроелектрода.

Відмінність полімеризаційного наповнення полягає у тому, що формування полімерної матриці здійснюється за відсутності додаткових ініціаторів. Метод полімеризаційного наповнення є відносно новим напрямком в галузі синтезу МГ. Спосіб полягає у полімеризації в присутності МЧ, які з одного боку відіграють роль наповнювача, а з іншого – каталізатора реакції полімероутворення. Даний спосіб використано авторами [96-99] для одержання композиційних гідрогелів на основі кополімерів ПВП та (мет)акрилатів, наповнених дрібнодисперсними порошками металів (Fe, Co, Ni, Pb, Zn, Cu). З аналізу результатів кінетичних залежностей, встановлено, що метали, які характеризуються від'ємним електрохімічним потенціалом, є каталізаторами полімеризації, швидкість якої тим вища, чим вищий електрохімічний потенціал металу. Найбільшою активністю характеризується поверхня Zn, водночас для Cu характерною є найнижча швидкість перебігу полімероутворення [96]. Утворення комплексу з перенесенням заряду (КПЗ) між ПВП та ГЕМА обумовлює одержання металонаповнених полімерів з високою швидкістю, за кімнатної температури, в умовах денного світла, без додаткового вакуумування вихідної композиції. Швидкість полімеризації таких композицій зростає зі збільшенням вмісту наповнювача та його дисперсності.

ІЧ спектроскопічними, ЯМР дослідженнями та квантово-механічними розрахунками підтверджено ініціювання полімеризації через стадію адсорбції ГЕМА та ПВП в комплексі на МЧ з перерозподілом електронної густини під впливом металу, обґрунтована топологія полімеризації ПВП/ГЕМА композицій та формування структури кополімеру від поверхні металевої частинки в об'єм реакційної маси [97]. Схема одержання металонаповнених кополімерів за участі



з хімічних методів, є найбільш прогресивним та перспективним. Зародження і ріст частинок відбувається у порах полімерної матриці (рис. 1.4), які відіграють роль нанореакторів [22].

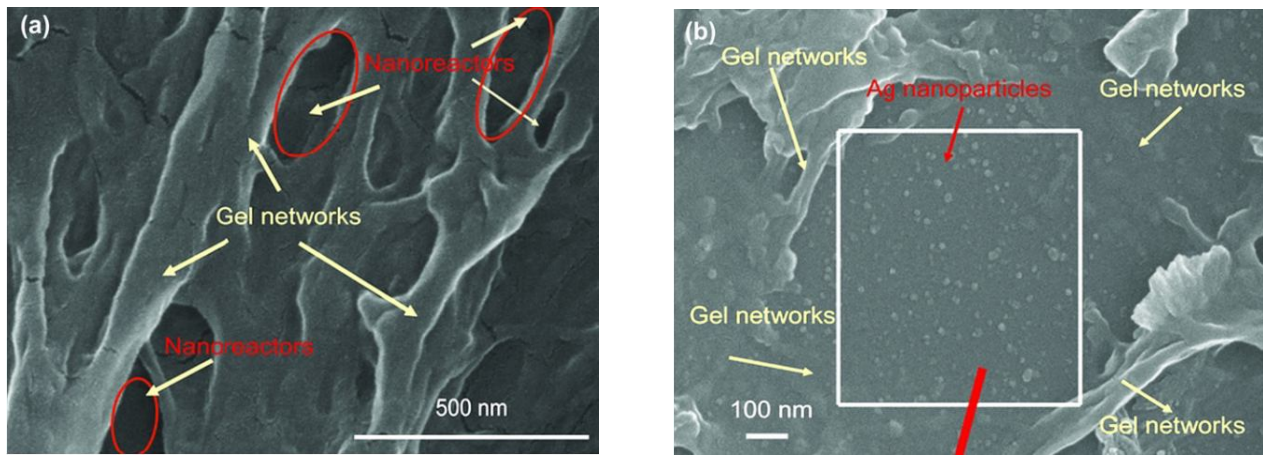


Рис. 1.4. СЕМ полімерної сітки гідрогелю (а) та наночастинок срібла (б), синтезованих в порах гідрогелевої сітки [101]

Розмір пор полімерної матриці є основним чинником, який визначає її стабілізуючу здатність під час формування МЧ [102]. Крім того, полімерна матриця відіграє важливу роль стабілізуючого і, в багатьох випадках, відновлювального агента, запобігаючи, таким чином, росту та агрегації частинок [49]. Авторами [93] здійснені ґрунтовні дослідження в галузі формування композиційних гідрогелів, наповнених частинками золота, срібла і паладію. Іммобілізація НЧ металів в матрицю гідрогелів здійснювали за двостадійною технологією. На першому етапі попередньо висушені зразки ПАА гідрогелю витримували у водному розчині тетрахлорауронової і тетрахлорпаладієвої кислоти або нітрату срібла. Наступною стадією було відновлення йонів металів, адсорбованих матрицею гідрогелів, розчином борогідриду натрію.

За аналогічною двостадійною технологією, з використанням як відновника борогідриду натрію, здійснювали наповнення НЧ кобальту та міді гідрогелів на основі кополімерів АК з АА [82].

Зшиті кополімери акрилового ряду були використані як нанореактори для відновлення  $\text{Ag}^+$  [84]. Полімерні гідрогелеві матриці отримували радикальною полімерізацією у водному середовищі за кімнатної температури. Ініціювання

полімерізації здійснювалось за допомогою системи персульфат калію/піросульфат натрію. Формування НЧ срібла у порах гідрогелевих матриць здійснювали набряканням їх у водному розчині нітрату срібла з наступним обробленням розчином тартрату натрію у лужному середовищі. Концентрація нітрату срібла при цьому змінювалась у діапазоні від 0,01 до 2,5%.

Завдяки своїй структурі та специфічним властивостям, зокрема високій сорбційній здатності та проникності для низькомолекулярних сполук, перспективними у використанні як матриць для хімічного відновлення йонів металів є полімерні гідрогелі на основі кополімерів ПВП з ГЕМА [103]. Полімерну матрицю синтезували за розробленою раніше методикою за участі  $\text{FeSO}_4$ , удосконаленої додатковим використанням ініціаторів радикального типу – ПБ, персульфату калію (ПСК) та динітрилу азо-біс-ізомасяної кислоти (ДАК) [104]. Експериментальні дослідження підтвердили високу проникність одержаних гідрогелів щодо низько-молекулярних речовин (НМР), яка, в поєднанні з комплексотвірною здатністю функційних груп як молекул ГЕМА, так і карбаматних циклів ПВП, є сприятливою умовою для сорбції і утримування НМР, зокрема води і розчинених у ній солей, що лягло в основу розроблення технології одержання металонаповнених ПВП-пр-пГЕМА гідрогелів методом осадження частинок міді, срібла та нікелю у полімерній сітці [105]. Запропоновано здійснювати набрякання гідрогелевих матеріалів у сумісному розчині окисника та відновника, що значно покращило якість виробів та продуктивність технологічного процесу їх виготовлення.

Як мікрореактори для синтезу наночастинок металів поширення набувають кріогелі. Систематичні дослідження, присвячені одержанню кріогель-імобілізованих наночастинок металів і їх використання як каталітичних систем, описані у роботах [106-109].

**Одержання реакційноздатних (нано)частинок в попередньо сформованому гідрогелі.** Під час здійснення даного методу гідрогельна матриця відіграє роль мікрореактора, у якому синтез (нано)частинок відбувається з відповідних прекурсорів хімічними методами, подібно до вищеописаного методу.



Метод відрізняється тим, що прекуртори відновлення вводять у вихідну композицію, яка полімеризується з утворенням гідрогелю. Після того створюють необхідні для процесу відновлення умови і здійснюють синтез НЧ у полімерній сітці гідрогелю [91].

Таким чином здійснювали одержання гідрогелів на основі кополімерів НПAA та комономерів з тіольними групами, які містили йони Au (III) [110]. Функціоналізована за допомогою тіолу гідрогелева матриця дозволяла модулювати утворення НЧ Au під час додавання відновника – боргідриду натрію. Отриманий композиційний гідрогель містив НЧ золота, рівномірно розподілені в об'ємі полімерної матриці.

Розроблено покращену технологію одержання НЧ без використання тіолових або фенолвмісних мономерів [111]. Авторами спочатку була здійснена вільнорадикальна полімеризація AA у водному середовищі з йонами  $Ag^+$ . Після цього функціоналізована йонами  $Ag^+$  матриця pAA гідролізується з одержанням НЧ Ag в сітці гідрогелю. Розмір НЧ Ag в гідрогелі оцінювали в межах 4–7 нм. Встановлено, що агрегація частинок відсутня, і їх розмір не змінювався під час зміни концентрації йонів  $Ag^+$ , що підтверджено результатами СЕМ. Ця технологія була також використана для синтезу наночастинок срібла у гідрогелях з структурою взаємопроникних сіток [112]. Використовуючи аналогічний метод, автори синтезували чутливі до рН композиційні гідрогелі Ag/п(ГЕМА–поліетиленгліколь метилефірметакрилат–метакрилова кислота) відновленням йонів  $Ag^+$ , закріплених на вільних карбоксилатних групах матриці [113].

Розроблений метод наповнення гідрогелів металами є популярним завдяки своїм технологічним перевагам у порівнянні з методом *in situ*, оскільки забезпечує кращий контроль над розміром і морфологією частинок металу-наповнювача [114].

Рівномірність розподілу частинок наповнювача в об'ємі гідрогелю забезпечується взаємодією йонів металів з функціональними групами мономерів та гідрогелю внаслідок електростатичної або дипольної йонної взаємодії, яка виникає вже під час змішування вихідної композиції з прекурсором.

(Нано)частинки металу одержуються за допомогою способів самозбирання, електрохімічного осадження, спільного осадження [86, 88, 115] і т. д.

Крім численних переваг методів одержання композиційних металогідрогелів, які ґрунтуються на використанні одержання частинок металів хімічним відновленням з йонів, значним їх недоліком у більшості випадків є присутність токсичних відновників, що суттєво обмежує їх використання, особливо, у медицині. Тому поширення набувають методи одержання МГ *in situ* відновленням  $Me^{n+}$  з їх солей без використання відновника. Наприклад, процес відновлення може здійснюватись за участі полімерної матриці гідрогелів. Роль відновників можуть виконувати полімери. Авторами [116-118] обґрунтовано і реалізовано на практиці одержання НЧ срібла хімічною взаємодією солей аргентуму з третинним нітрогеном ПВП під час одержання композиційних гідрогельних матеріалів на основі кополімерів ПВП, наповнених гідроксіапатитом.

Відновлення йонів металів багатоатомними спиртами (поліольний синтез) є на даний час одним з методів, який стрімко розвивається [119, 120]. Багатоатомні спирти відіграють роль «м'яких» відновників, які здатні відновлювати йони таких металів, як мідь, кобальт і нікель. Встановлено, що відновниками для йонів металів можуть виступати і розчинники [121, 122, 123]. Авторами отримані частинки срібла відновленням ацетату і нітрату срібла в етанолі, диметилформаміді (ДМФА) і диметилсульфоксиді (ДМСО). Встановлено, що ДМФА і ДМСО є одночасно і розчинниками, і відновниками також під час відновлення  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  і  $Ni^{2+}$ .

**Просторове зшивання полімерів з використанням (нано)частинок  $Me(0)$ .** Метод є одним з цікавих прикладів розроблення гідрогелевих композитів, який полягає у використанні активної поверхні наночастинок. Полімерна сітка композиційного гідрогелю може бути сформована за допомогою зшивання, центрами якого є частинки НЧ [42].

Через обмежену кількість вільних кінцевих груп органічні зшивальні агенти зазвичай можуть ковалентно приєднати кілька полімерних ланцюгів (тобто менше 10). Водночас НЧ, як зшивальні агенти з високою поверхневою активністю,

володіють здатністю приєднувати більшу кількість полімерних ланцюгів (більше ста) [91]. Це було продемонстровано на прикладі одержання гідрогелю з використанням реакції зшивання 1-етил-3-(3-диметиламінопропіл) карбодіміду з НЧ Au(0), стабілізованих меркаптопропіонілгліцином (рис. 1.5) [124].

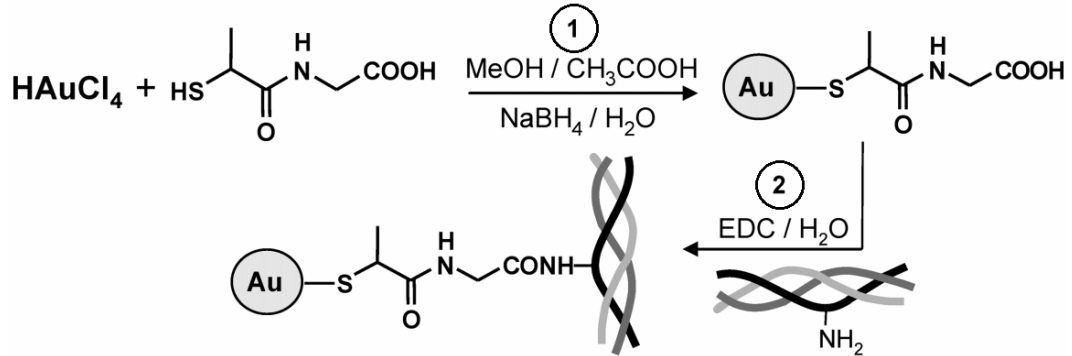


Рис. 1.5. Схема синтезу гідрогелю, зшитого наночастинками золота [124]

Чутливість композиту можна регулювати в діапазоні від 0 °С до 40 °С, змінюючи концентрацію НЧ Au(0), ступінь зшивання або склад композиту.

За таким самим принципом використано кополімеризацію вініл-функціоналізованих НЧ Au(0) для синтезу гідрогелевих композитів НЧ Au(0)/пНПАА з термочутливими електричними властивостями [125].

Крім того, між органічними зшивальними агентами та полімерними ланцюгами присутній ковалентний зв'язок, в той час як між наночастинками і полімерними ланцюгами – фізична взаємодія (йонна або координаційна). Під час навантажень частина полімерних ланцюгів може відірватися від наночастинки і частково вивільнити накопичену пружну енергію. Завдяки високому розсіюванню енергії такий нанокомпозитний гідрогель демонструє більш високу міцність і еластичність, на відміну від гідрогелю з ковалентними поперечними зв'язками.

### 1.3. Властивості композиційних металонаповнених гідрогелевих матеріалів

Для полімерних МГ вплив наповнювача на властивості композиту є вирішальним, оскільки його специфічні властивості залежать від відповідних характеристик МЧ. В основному, гідрогелева матриця забезпечує міцність, пружність, сорбційну здатність та технологічність композиту, а введені МЧ

забезпечують множину функціональних можливостей, включаючи окисно-відновну активність, каталітичні, магнітні, оптичні, електропровідні, бактерицидні та антифунгальні властивості [126]. Водночас специфічні характеристики МГ забезпечуються не лише фізико-хімічними властивостями полімерної матриці та МЧ, але і структурою кінцевого композиту [127]. Звичайно, що присутність металічної поверхні наповнювача у полімерній матриці буде впливати на її структуру. Особливо у випадку реалізації тих методів, коли полімеризація відбувається у присутності частинок металу. Авторами [128] встановлено вплив природи та вмісту металу на формування структури металонаповнених гідрогелів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА. Доведено, що частинки металів приймають участь в утворенні додаткових вузлів просторової сітки кополімеру. 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. Тип зв'язку між полімерними ланцюгами та густина зшивання впливають на властивості одержуваного гідрогелю. Як правило, із зростанням густоти зшивання зростає жорсткість гідрогелю та зменшується його сорбційна здатність [129].

Перехресні зв'язки в полімерній сітці можуть мати різну природу. Ковалентно з'єднані полімерні ланцюги можуть також взаємодіяти, наприклад, через водневий зв'язок, йонний зв'язок, утворюючи так звану супрамолекулярну структуру [80]. Залежно від міцності таких зв'язків поведінка та властивості МГ можуть суттєво відрізнятися.

**Оптичні властивості гідрогелевих нанокомпозитів.** Оптичночутливі МГ найбільш широко використовуються під час розроблення дисплеїв, оптичних перемикачів і пристроїв для доставки офтальмологічних препаратів. Світлочутливі гідрогелі мають багато переваг у порівнянні з іншими матеріалами, оскільки світловий подразник впливає миттєво з певною довжиною хвилі та високою точністю. Світлочутливі гідрогелі можна розділити на матеріали, чутливі до світла видимого діапазону та УФ-чутливі [129].

МГ, наповнені частинками благородних металів, проявляють особливу

чутливість до світлового випромінювання конкретних довжин хвиль. МЧ можуть бути введені як в полімерну матрицю, так і в частинку мікрогелю [130]. Досліджені оптичні властивості НЧ Ag(0), інкапсульованих в мікрогелі на основі кополімеру полі(НПАА-вінілоцтова кислота-АА). Одержані чутливі полімерні мікрогелі, які демонструють зміщення у червону область і збільшення інтенсивності смуги поверхневого плазмонного резонанса (SPR) під час зростання температури і зменшення рН середовища [131, 132]. Зміна рН або температури середовища викликає зміну об'єму частинок мікрогеля, внаслідок чого змінюється відстань між НЧ металу-наповнювача і, відповідно, показника заломлення полімерної матриці навколо частинки, що викликає зміну довжини хвилі  $\lambda_{SPR}$  [133].

**Магнітні властивості.** В багатьох випадках практичним явищем є зміна поведінки гідрогелю під дією зовнішніх чинників. Реагування на зовнішні чинники часто є результатом фізичних або хімічних змін, які викликають руйнування або утворення нековалентних зв'язків (електростатичної взаємодії, водневих зв'язків). Одним з методів дистанційного керування характеристиками гідрогелю є забезпечення його чутливості до магнітного поля [134].

Магнітні, а також чутливі до магнітного поля гідрогелі зазвичай отримують введенням магнітних (нано)частинок (кобальт, нікель, залізо, їх оксиди, ферити металів) в полімерну сітку гідрогелю. Гідрогелеві композити такого типу можуть зворотньо змінювати свої механічні та морфологічні властивості (еластичність, ступінь набрякання або зміна форми) під дією зовнішнього магнітного поля [135]. Встановлено, що магнітні частинки, вбудовані в полімерну гідрогелеву матрицю, здатні генерувати тепло під дією зовнішнього магнітного поля. При цьому температура полімерної матриці досягає значень, за яких відбувається зміна конформації макромолекул – перехід із спіралі у глобулу, внаслідок чого відбувається вивільнення попередньо сорбованих гідрогелем НМР, наприклад лікарських форм [2].

**Сорбційна здатність.** Здатність гідрогелів поглинати воду забезпечується присутністю у структурі полімерної матриці гідрофільних функційних груп.

Водночас характер сорбційної здатності залежить від густоти поперечних зшивань між ланцюгами полімерної сітки [81]. У випадку присутності у структурі гідрогелів частинок металів, з'являються додаткові чинники, які впливають на сорбційну здатність полімерної матриці – фізичні вузли зшивання між макромолекулами і МЧ, розмір та вміст МЧ в об'ємі композиту, вплив зовнішніх енергетичних полів. Авторами [136] доведено, що поява нової металічної фази у просторовозшитому кополімері впливає на формування його структури і здатність до водопоглинання, інтенсивність якого можна регулювати в широких межах, змінюючи склад кополімеру, природу та вміст МЧ, що є особливо актуальним, оскільки дає можливість змінювати властивості кополімерів в заданому напрямку, наприклад, створення матеріалів з електропровідністю, чутливою до зміни вологості. Встановлено [136], що у кожному випадку при введенні в гідрогельні матрицю металевого наповнювача різної природи спостерігається пониження водовмісту та коефіцієнту набрякання гідрогелів. Із збільшенням вмісту металу в кополімері, швидкість набрякання зменшується. Отримані результати пояснюються зростанням кількості поперечних зв'язків просторової сітки – підвищення вмісту металу до 15%, порівняно із ненаповненим кополімером, спричинює зростання густоти зшивання в 3 рази. Виникненням додаткових фізичних вузлів зшивання між поверхнею наностержнів золота та ланцюгами полімерної матриці на основі пНІПАА у роботі [137] пояснюють розбіжність ступенів набрякання ненаповненої та наповненої полімерної матриці. Представлено аналіз фізико-хімічних властивостей гідрогелю пНІПАА із різним вмістом Au(0). Порівнюючи об'єми полімерних гідрогелів без НЧ Au з нанокompозитним мікрогелем встановлено, що об'єм ненаповненого гідрогелю є більшим на 7%.

Для встановлення сорбційної здатності МГ на основі кополімерів ПВП з ГЕМА щодо НМР, досліджувалась поведінка одержаних матеріалів в середовищі менш полярного (відносно води) розчинника – етилового спирту. Одержані дані вказують на те, що рівноважне набрякання зразків з різним композиційним складом, а також, як у воді, так і у спирті досягається приблизно за однаковий час,

однак граничний ступінь набрякання для спирту є майже як у два рази вищим ніж у воді. Різке зростання маси зразків в середовищі етилового спирту можливо пояснити інтенсивною дифузією останнього та вищою ентропією взаємодії його з макроланцюгами [138].

**Електричні властивості.** Електропровідні гідрогелі можуть бути одержані на основі електропровідних гідрофільних полімерів або введенням електропровідного наповнювача (наприклад, вуглець, частинки металів) у гідрофільний полімер-діелектрик [134, 135, 139]. Електрична і теплопровідність МЧ, вбудованих в полімерну сітку, викликає підвищення термоелектричної провідності гідрогелевого нанокомпозита [135].

Додавання МЧ може значно покращити електропровідність гідрогелів природного походження. Для надання електропровідності макропористим природним гідрогелям на основі альгінату, їх наповнювали НЧ золота у вигляді нанодротів [134]. Такі електропровідні системи використовувалися для конструювання тканин, які би могли поширювати електричні сигнали і синхронно стискатися під час електричної стимуляції [135]. Висока електрична провідність одержаних матеріалів забезпечує їх використання як серцевих стимуляторів. Аналогічним чином НЧ Au(0) використовуються для покращення електричних властивостей, наприклад на основі АА [140] і NIPAA [140, 141]. Подібно до НЧ Au(0), НЧ Ag(0) також сприяють зростанню електропровідності гідрогелевих систем на основі кополімерів АК [142] та ПВС [143].

Авторами [144] розроблені нові МГ на основі кополімерів ПВП з ГЕМА. Головною характеристикою одержаних матеріалів є їх електропровідність, а саме здатність її до зміни, залежно від впливу та інтенсивності зовнішніх чинників. Встановлена залежність електричних властивостей одержаних металонаповнених кополімерів та гідрогелів на їх основі від кількості сорбованої води, температури, рН середовища, механічного навантаження [144].

Електропровідність композитів закономірно підвищується із збільшенням вмісту наповнювача. Однак під час одержання гідрогелевих композитів методом полімеризації з одночасним наповненням для кожного дрібнодисперсного металу-

наповнювача існує граничний його вміст у вихідній композиції за якого композиція ще зберігає текучість. При наступному збільшенні вмісту наповнювача композиція стає нетехнологічною – збільшується маса зразка, погіршуються його міцнісні характеристики, текучість і відповідно здатність до формування. Електропровідність полімерних матеріалів, які містять електропровідні наповнювачі, залежить, в значній мірі, від того, яким чином частинки наповнювача розміщені одна відносно іншої. Найбільш вигідним розміщенням електропровідних частинок є розміщення по лініях, які паралельні напрямку електричного струму [145].

З метою підвищення електропровідності МГ з, порівняно, невеликими кількостями наповнювача, запропоновано структурувати феромагнітний наповнювач в композиції за допомогою орієнтації частинок під час полімеризації у постійному магнітному полі [146]. За однакового вмісту частинок металу у композиті  $\gamma_{V//}$  зростає у ряду  $Co < Ni < Fe$ . Питома електропровідність з орієнтованим наповнювачем зростає більш ніж на порядок, порівняно із неорієнтованим. Крім природи наповнювача, на  $\gamma_{V//}$  впливає його дисперсність та напруженість магнітного поля.

**Механічні властивості.** Ряд проведених досліджень [97, 128, 136], спрямованих на встановлення структурних параметрів металонаповнених полімерів та їх гідрогелів, дозволяють зробити висновок про утворення просторово зшитого кополімеру з додатково утвореною флуктуаційною сіткою металевими частинками. Така особливість структури сприяє покращенню механічних властивостей металонаповненого кополімеру в порівнянні із ненаповненим [97]. Введення 10 мас.% МЧ до складу гідрогелю на основі кополімерів ПВП з ГЕМА, в будь-якому випадку, порівняно із ненаповненим матеріалом, призводить до підвищення його міцнісних характеристик – поверхневої твердості та теплотривкості за Віка у сухому та числа твердості у набряклому стані. Хоча при цьому дещо зменшуються пружні властивості і зростають пластичні. Встановлено, що міцнісні та пружні характеристики також покращуються за підвищення вмісту металевого порошку у композиті. Очевидно,



зростання міцності та пружності відбувається через збільшення ступеня зшивання та кількості фізичних вузлів у полімерній сітці. Вплив поверхні металу має переважно адсорбційну природу і пов'язаний з формуванням міжфазних шарів, структура та властивості яких відмінні від характеристик полімеру в об'ємі. Водночас окремі частинки наповнювача внаслідок фізичної взаємодії з компонентами вихідної полімер-мономерної композиції можуть відігравати роль додаткових фізичних вузлів зшивання, компенсуючи пониження концентрації хімічних вузлів. Міцнісні характеристики кополімеру у цьому випадку практично лінійно зростають з підвищенням вмісту МЧ.

В деяких випадках лише невеликі концентрації наповнювача сприяють підвищенню міцнісних характеристик композиту. Залежно від природи металу та полімерної матриці, існує граничний вміст МЧ, після якого міцність МГ зменшується. Наприклад, під час дослідження впливу різних комономерів під час зшивання N-1-(карбокситил)-амід ундеканової кислоти з поверхнею НЧ Au(0), міцнісні властивості досягають максимуму за концентрації наповнювача 2,17 мас.% [147]. НЧ золота ефективно вбудовуються у полімерну сітку, змінюючи при цьому мікроструктуру гідрогелю, водночас не впливаючи на закономірності структуроутворення. Після введення до вихідної композиції модифікованих частинок золота макромолекули набували більш компактної конформації, що впливало на підвищення механічної міцності гідрогелю. Наступне збільшення вмісту наповнювача в об'ємі композиту проявлялося у порушенні структури гідрогелю і зменшенні його міцності.

Позитивний вплив на міцність гідрогелів залежить від природи, вмісту металу та його дисперсності. Особливо це проявляється для МЧ нанорозмірів – наповнення гідрогелів металічними частинками нанорозмірів, на відміну від мікрочастинок, переважно не впливає на морфологію полімерної матриці і, в поєднанні з високою міжфазною взаємодією, позитивно впливає на міцність гідрогелевих композитів [130].

Взаємодія між полімерною матрицею і поверхнею МЧ часто є незначною або відсутньою, що негативно впливає на міцнісні характеристики композиту.

Взаємодія між МЧ і полімером може бути покращена завдяки функціоналізації металічної поверхні [148, 149]. Наприклад, наповнення наночастинками Au полімерних гідрогелів на основі гіалуронової кислоти і желатину не впливає на механічні властивості полімерної матриці, водночас функціонування поверхні Au(0) тіолами викликає зшивання МЧ з полімерною сіткою, підвищуючи міцність гідрогелевого композиту [150].

**Бактерицидні та антифунгальні властивості.** Інтерес до нанотехнологій і зростаюча стурбованість з приводу стійкості багатьох мікроорганізмів до антибіотиків, стимулювали багато робіт в напрямку створення інноваційних біоматеріалів на основі композиційних гідрогелів з антибактеріальними властивостями. Серед реалізованих методів боротьби з інфекціями, пов'язаних з використанням біомедичних пристроїв та імплантів, зацікавленості заслуговують методи, які полягають у введенні в структуру гідрогелевих матеріалів бактерицидних агентів, серед яких особливого використання набули НЧ металів [151, 152]. Такі метали, як мідь, срібло та цинк часто використовуються як протимікробні агенти, оскільки вони токсичні для бактерій і зберігають стабільність у фізіологічних умовах [22].

Одним з чинників, які впливають на антибактеріальну активність композиційного гідрогелю є розмір МЧ. Результати досліджень антибактеріальної активності сріблонатовненого гідрогелю на основі кополімерів НПAA та акрилату натрію щодо кишкової палички показали, що частинки меншого розміру (~3нм) мають кращу антибактеріальну активність, оскільки вони можуть легко виходити з об'єму гідрогелю та взаємодіяти з кишковою паличкою [101].

#### **1.4. Використання металонаповнених гідрогелів**

Комбінування гідрогелів та частинок металів різної природи створює композити з унікальними синергізмом властивостей, які відсутні в окремих компонентах. Механічні, електричні, магнітні та оптичні властивості МЧ у поєднанні з біосумісністю та сорбційною здатністю гідрогелів забезпечують композиційним гідрогелям унікальні функціональні можливості, які знаходять

впровадження у різних галузях науки та практики [153]. В останні роки помітно зріс інтерес і активність науковців у розробленні композиційних металонаповнених гідрогелів для біомедичних застосувань – системи доставки ліків, медичні пов'язки для загоєння ран, штучні каркаси для тканинної інженерії, різного роду імпланти, матеріали для діагностики, хімічного та біохімічного зондування [135, 154].

Пориста структура гідрогелю дозволяє завантажувати у полімерну матрицю різні лікарські речовини. Присутність (нано)частинок металів запобігає небажаній деградації завантажених ліків, а також забезпечує цільове вивільнення ліків *in vivo* під дією зовнішніх чинників – електричного та магнітного полів, температури, рН тощо [155, 156]. Наприклад, одержано гідрогельний матеріал на основі полі(N-акрилоїлгліцинамід-ко-АА), наповнений НЧ Au(0), який є чутливим до ближнього інфрачервоного випромінювання (БІВ). Виділення ліків з такого гідрогелю можливо дистанційно контролювати за допомогою екстракорпорального опромінення БІВ. БІВ проникає в тканини з мінімальною шкодою і є зовнішнім чинником для цільового та керованого вивільнення ліків [157]. У випадку необхідності забезпечення різної концентрації в часі специфічних ліків, наприклад, пептидів та гормонів, використовують пульсуюче їх вивільнення з гідрогелевих лікарських форм за допомогою магнітного поля. Оскільки магнітне поле мінімально поглинається тканинами організму, використання його дії є прийнятним для вивільнення ліків *in vivo*. Цей метод доставки ліків описано у [2] на прикладі гідрогельних матеріалів на основі нанокompatитів пНІПАА, наповнених феромагнетиками. Під дією магнітного поля відбувається нагрівання нанокompatиту, що призводить до колапсу гідрогелю та витіснення лікарської речовини з об'єму гідрогелю. На рис. 1.6. представлена принципова схема пульсуючого вивільнення вітаміну В12 з матриці гідрогелю. Встановлено, що модуляція вивільнення лікарської речовини залежить від тривалості дії магнітного поля, густоти сітки гідрогелю та молекулярної маси лікарської речовини.

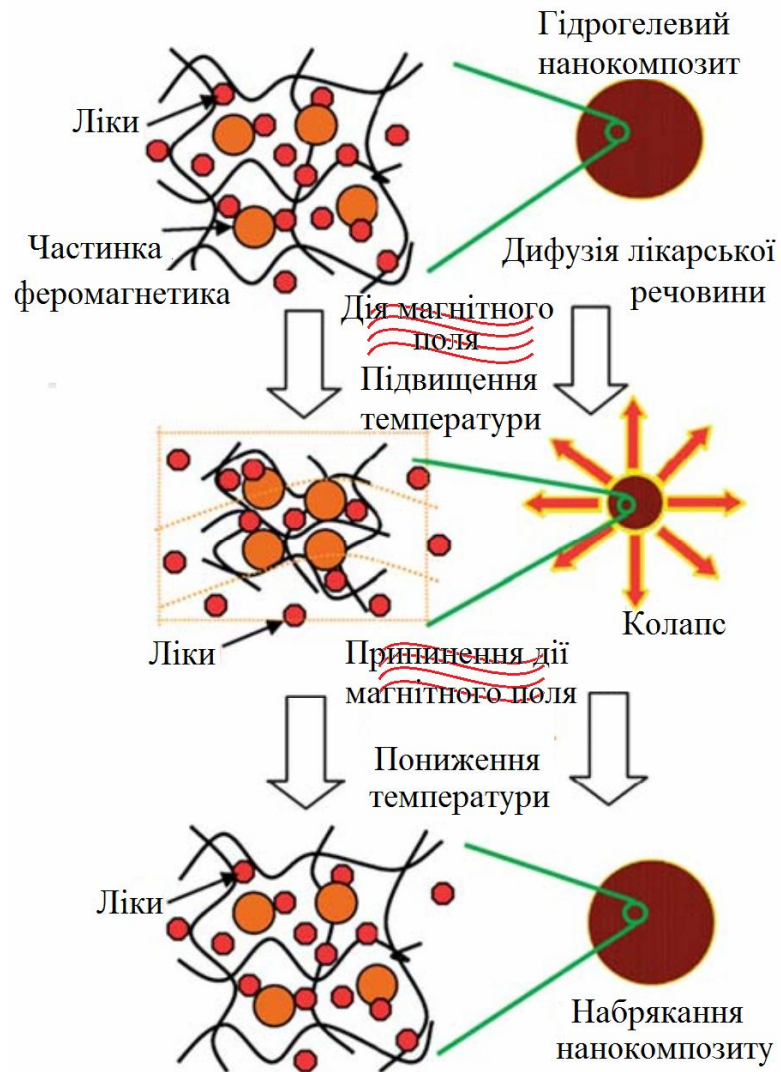


Рис. 1.6. Схема пульсуючого вивільнення лікарського засобу з магнітного гідрогелю на основі пНІПАА [2]

Такі системи вже набули використання для діагностики та лікування раку [154]. Наприклад, на основі зшитого ПВС та флуоресцентних нанокластерів міді, стабілізованих ПВП одержано наноносії лікарських речовин для доставки протипухлинного препарату цисплатину до клітин раку шийки матки, одночасно викликаючи загибель апоптотичних клітин [158]. Здатність виділяти тепло після введення МГ у магнітне поле використовується для створення медичних препаратів для лікування раку методом гіпертермії [40]. Магнітні частинки мають здатність лікувати рак, генеруючи тепло під дією зовнішнього магнітного поля. Ракові клітини є чутливими до гіпертермії і гинуть за температури  $\sim 43$  °C протягом 30-60 хв [159]. Використання магнітних частинок *in vivo* без

полімерного покриття є проблематичним, оскільки в плазмі крові відбувається їх агломерація та біологічне обростання. Покриття частинок полімерами забезпечує захист частинок від оточуючого середовища [154].

Основною вимогою до синтетичних матеріалів, які використовуються в тканинній інженерії (Tissue Engineering) є здатність відновлення та регенерації живих тканин. Серед різних типів біоматеріалів металонаповнені гідрогелі є ідеальною платформою для тканинної інженерії завдяки сорбційній здатності, високій біосумісності та структурній подібності з нативними тканинами [155].

Використання гідрогелів, наповнених МЧ є новим напрямком досліджень в тканинній інженерії і регенеративній медицині. Проблеми, які виникають під час трансплантації органів (високий попит на органи, проблеми біосумісності), спонукали вчених в галузі тканинної інженерії здійснювати дослідження з використання гідрогелевих каркасів (scaffold-technology) як альтернативи трансплантації [160]. Однак використання гідрогелевих каркасів має певні обмеження, серед яких недостатня механічна міцність та відсутність біоактивних властивостей. Водночас, введення до структури гідрогелів частинок благородних металів, зокрема золота і срібла, забезпечує утворення композиційних каркасів з покращеними фізико-механічними і біологічними характеристиками [160]. Водночас наповнення цими металами надає гідрогелям антибактеріальних, противірусних та протизапальних властивостей [161, 162], що є додатковими перевагами у регенерації тканин.

Гідрогелі на основі альгінату, наповненого золотом використано для регенерації тканин серця [163].

Біосумісність – важливий критерій під час розроблення біоматеріалів для трансплантації м'яких тканин людського організму. Синтезований авторами [164] антимікробний каркас гідроксиетилцелюлози і НЧ Ag(0) сприяє зростанню і проліферації фібробластів людини. Було встановлено, що шорсткість поверхні каркасів, завдяки присутності наночастинок Ag, сприяє посиленню адгезії живих клітин. Як продемонстровано в роботі [165], антибактеріальний колаген з НЧ Ag(0), проявляє біосумісність з первинними епідермальними кератиноцитами

людини і дермальними фібробластами. Водночас, одержаний гідрогель характеризується механічними властивостями, які характерні властивостям шкіри людини, і проявляє протизапальний ефект *in vivo* [160].

Кількість випадків переломів кісток з кожним роком збільшується через високу частоту нещасних випадків і захворювань. Дотепер відновлення інфікованого кісткового дефекту залишається складним завданням, що створює потребу в функціональних біоматеріалах з остеогенезом і антибактеріальними властивостями для відновлення інфікованих кісткових тканин [166]. Однією з основних вимог до біопластичних матеріалів є наявність наскрізної пористої структури із регульованими розмірами мікро- та макропор, яка необхідна для проростання композиційного імпланту кістковою тканиною [118]. Авторами [167] встановлено закономірності отримання наповнених гідроксіапатитом пористих композиційних матеріалів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА та доведено можливість їх використання як остеопластичних композитів для заміщення пошкодженої кісткової тканини. Підтверджено можливість отримання у структурі композиту частинок  $Ag(0)$ . Композити з мінеральним наповнювачем на основі кополімерів ПВП з ГЕМА одержують зазвичай методом блочної полімеризації з одночасним спінюванням композиції [167]. В роботі [168] встановлено, що використання ультразвуку суттєво інтенсифікує процес одержання композитів, які наповнені тонкодисперсними мінеральними наповнювачами.

В наш час в медичній практиці використовуються гідрогелеві імпланти різної складності. Водночас, якщо простіші з них, наприклад, системи автоматичного вивільнення ліків, можуть без обмежень вживлюватись пацієнтам, електронні імпланти характеризуються лише частковою біосумісністю, оскільки вони оснащені несумісними з живою тканиною елементами живлення. В роботі [169] представлені результати досліджень нового мікромеханізму, який є повністю біосумісним. Розроблений імплант призначено для періодичного вивільнення різних лікарських речовин в живому організмі. Основними елементами імпланту є корпус та шестерня, яка поділена на сектори (рис. 1.7, а). Корпус та сектори шестерні в збірці утворюють резервуари, в які завантажуються

лікарські речовини різних видів (рис. 1.7, б).

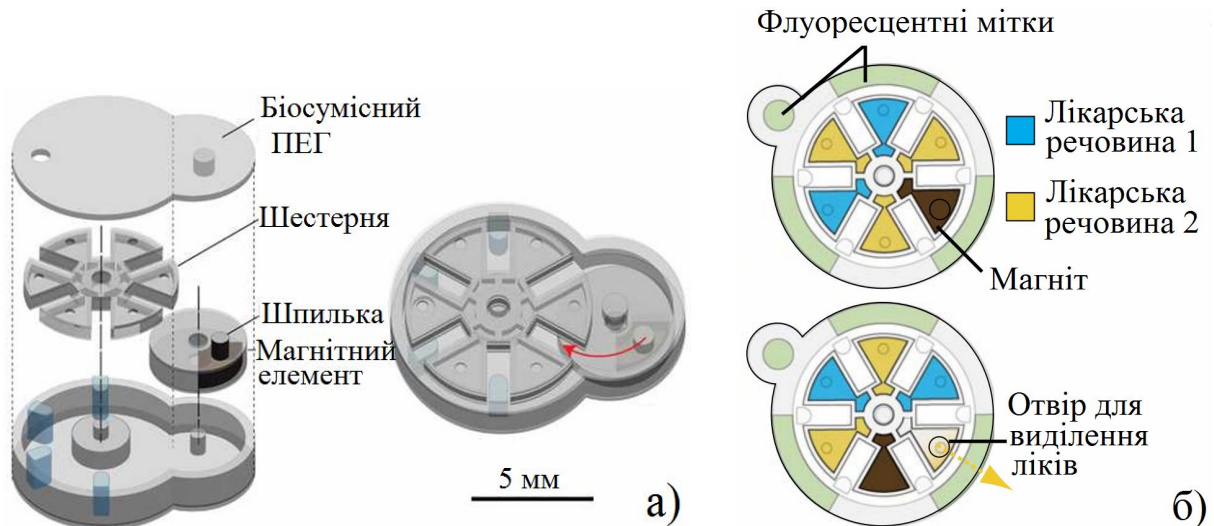


Рис.1.7. Будова (а) та принципова схема (б) імпланту для введення лікарських речовин [169]

Імплант містить компоненти, які реагують на магнітну активацію. За допомогою створення магнітного поля шестерня імпланту починає рухатись. В певному положенні шестерні через спеціальний отвір в корпусі пристрою відбувається вивільнення потрібної лікарської речовини з необхідного резервуару. Імплант виготовлено з гідрогельних матеріалів на основі поліетиленгліколю. Однією з переваг розробленого пристрою є те, що механізм не потребує видалення після використання, оскільки він повністю розчиняється в організмі протягом 30 днів.

Особливим класом медичних засобів стали матеріали, призначені для створення покрив під час лікування ран різної природи. Основними вимогами до таких матеріалів є здатність захисту рани від зовнішнього середовища, підвищена сорбція раневого ексудату, лікувальна дія, а також знищення інфекцій та їх профілактика [170]. Однак більшість використовуваних на практиці раневих пов'язок відповідає одній, в кращому випадку, двом вимогам. Переважно основною характеристикою таких матеріалів вважається сорбційна здатність. Водночас висока технологічність виробництва, зокрема, використання біологічних субстратів і клітинних препаратів, значно підвищує вартість таких матеріалів. Для інтенсифікації протікання процесу лікування і отримання

недорогих пов'язок необхідний комплексний підхід. Вирішенням цієї проблеми є створення так званих «універсальних» матеріалів на основі гідрогелевих композитів, модифікованих НЧ металів. Особливого використання набули МГ на основі срібла. Антибактеріальні властивості срібла відомі давно. Встановлено [171, 172], що срібло має інгібувальну дію щодо широкого спектру бактерій та ефективно використовується для антибактеріальної терапії під час опіків, загостренні хронічного остеомієліту, інфекціях сечовидільної системи тощо [84]. Антибактеріальна та антифунгальна здатність срібла зберігається і після введення його у гідрогелеві матриці [173]. Хоча більшість композиційних гідрогелів, які використовуються як антимікробні засоби, наповнюють наночастинками срібла, дієвими в цьому напрямку є й інші метали, наприклад, мідь та золото [91]. Встановлено [174], що Au/гідрогелі є ефективними у пригнічуванні як грамполозитивних, так і грамнегативних бактерій. Однак висока вартість золота не дозволяє використовувати його для масового виготовлення медичних пов'язок на основі композиційних Au/гідрогелів. Водночас Cu(0) вважається економічно ефективним заміником НЧ Ag(0) і Au(0) для забезпечення антимікробної активності гідрогелів. Прикладом ефективного використання міді для розроблення антибактеріальних пов'язок є матеріали на основі полі(етиленглікольдіакрилату), описані у роботі [175].

На основі гідрогелів, наповнених благородними металами, отримані різні типи полімер-імобілізованих каталізаторів, які володіють високою селективністю і стабільністю дії [176]. НЧ металів, стабілізовані водорозчинними полімерами, а також імобілізовані в матрицю гідрогелю, представляють великий інтерес з точки зору створення каталітичних систем, які моделюють дію металоферментів, а також гетерогенізованих гомогенних каталізаторів, здатних прискорювати реакції розкладання, гідрування, окиснення, ізомеризації тощо. [93]. В багатьох роботах описані дослідження каталітичної активності Ag-, Au-, Co-, Ni-наповнених гідрогелів на основі поліаніліну, поліакрилової кислоти та кополімерів, N-ізопропілакриаміду та кополімерів, в реакціях відновлення 2- і 4-нітрофенолів, метиленового синього, під час гідролізу борогідриду натрію [48,



82, 83, 87, 177-182]. Дослідженнями встановлено, що використання каталізаторів на основі МГ забезпечує можливість ефективного регулювання їх каталітичної активності. Водночас композити можна багатократно використовувати протягом багатьох циклів, причому з ідеальною відтворюваністю каталітичних властивостей.

Завдяки своїм унікальним властивостям та здатності реагувати на зовнішні подразники різної природи МГ є ідеальними матеріалами для виготовлення давачів та сенсорів [37, 155, 183, 184]. Металонаповнені гідрогелі реагують на зовнішні подразники, наприклад, зміну температури, рН, концентрації низькомолекулярних речовин зміною об'єму, жорсткості, електропровідності, оптичних властивостей.

Полімерні МГ знайшли використання у нафтопереробній промисловості під час буріння, добування та транспортування нафти [93]. Встановлена можливість використання МГ для очищення внутрішньої поверхні нафто- та газопроводів, особливо на складних та важкодоступних ділянках. Однак через невисоку механічну міцність використання гідрогелів часто є обмеженим і малоефективними. Для покращення міцнісних характеристик до складу гідрогелів вводять МЧ [93]. Ефективність застосування таких матеріалів для очищення трубопроводів досягається завдяки специфічним характеристикам гідрогелів – поява нормальних напружень під час набрякання, що забезпечує щільне перекриття перетину трубопроводу; здатність деформуватися без руйнування під час проходження вузьких ділянок; здатність видаляти з поверхні труби та сорбувати різні відкладення. Після завантаження металогідрогелю у трубопровід, він потрапляє в потік нафти і рухається трубопроводом під тиском, як це зображено на рис. 1.8. По мірі просування всередині трубопроводу гідрогелевий «поршень» набрякає у водно-сольовому розчині, що забезпечує високе гідравлічне ущільнення до стінок трубопроводу. Набрякання, в свою чергу, сприяє ефективному видаленню газових скупчень, парафінів, механічних домішок і мінералізованої води з внутрішньої порожнини нафтопроводів [185].

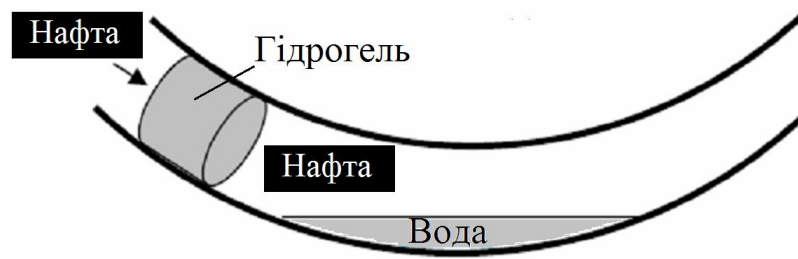


Рис. 1.8. Схема очищення внутрішньої частини трубопроводів композиційними металонаповненими гідрогелями [93]

Гідрогелеві металокомпозити також використовують для нанесення антикорозійних розчинів на внутрішню поверхню трубопроводів перед їх експлуатацією.

### Висновки до розділу 1

Аналіз наукових літературних джерел показав, що полімерні металонаповнені гідрогелеві матеріали на даний час привертають найбільшу увагу дослідників полімерних композиційних матеріалів. Модифікація полімерних гідрогелів частинками металів дає можливість одержати матеріали із специфічними властивостями. Завдяки синергізму властивостей металевого наповнювача та полімерної матриці МГ володіють унікальними характеристиками, що забезпечує їх використання в різних галузях науки і практики. Велика зацікавленість МГ підтверджує, що дослідження гідрогелів, модифікованих МЧ є актуальним напрямком в сучасній хімії і технології полімерів та композиційних матеріалів.

Встановлено, що галузь використання МГ залежить від природи металонаповнювача, природи полімерної матриці та вибору методів синтезу металевих частинок, наповнення та синтезу полімеру. Водночас аналіз здійснених у попередніх роботах досліджень показує, що методи одержання гідрогелевих металокомпозитів, які використовуються на даний час, є ускладнені технологічно, переважно, тривалі в часі, багатостадійні, енергоємні, вимагають використання складного устаткування. На практиці для наповнення використовується обмежена кількість полімерних матриць – основна частина робіт зосереджена, в основному,

на дослідженні композитів на основі NIPAA, акрилової кислоти та їх кополімерів.

Вирішення цих проблем вимагає здійснення додаткових досліджень, направлених на підвищення ефективності та технологічності методів одержання МГ.

На даний час практично відсутні відомості, які стосуються дослідження МГ на основі кополімерів ПВП з (мет)акрилатами. Представлені роботи характеризують дослідження, пов'язані з одержанням МГ на основі кополімерів ПВП з ГЕМА методом полімеризаційного наповнення дисперсними порошками металів.

Кополімери ПВП з ГЕМА та гідрогелі на їх основі є унікальними матеріалами, які поєднують механічну міцність, хімічну стійкість, сорбційну здатність, біотолерантність. Полімеризація ПВП/ГЕМА композицій в присутності  $\text{FeSO}_4$  відбувається за кімнатної температури без додаткових підготовчих стадій. Водночас процес є екзотермічним, що відкриває можливість реалізації методу одержання МГ в одну стадію поєднанням процесів полімеризації та хімічного відновлення йонів металів, використовуючи тепло екзотермічної реакції полімеризації.

На основі аналізу науково-технічної літератури обґрунтована мета дисертаційної роботи – розробити основи технології наповнення кополімерів ПВП хімічно осадженими металами з одночасним утворенням металічної поверхні в зоні полімеризації.

Для досягнення поставленої мети сформульовані основні завдання роботи:

- встановити технологічні умови хімічного відновлення йонів металів різної природи із розчинів їх солей та вплив на кінетичні закономірності утворення та структурні характеристики частинок металів як наповнювачів полімерних гідрогелів;
- дослідити вплив складу вихідної полімеризаційної композиції, умов полімеризації за присутності окисно-відновної системи на екзотермічні ефекти кополімеризації ГЕМА з ПВП і встановити технологічні параметри реакції відновлення йонів металів;

- дослідити синергізм впливу процесів полімеризації та осадження металів на структуру одержаних металонаповнених композитів;
- дослідити взаємний вплив процесів формування полімерної матриці та хімічного осадження металу 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)/пГЕМА-пр-ПВП композитів методом полімеризації з одночасним осадженням металу, одержати експериментальні зразки та дослідити їх властивості;
- здійснити експериментальні випробування і визначити напрямки використання одержаних металонаповнених гідрогелів.

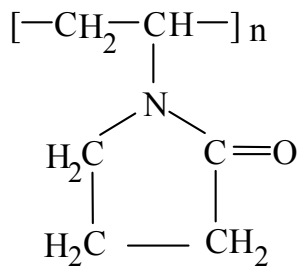
## РОЗДІЛ 2

### ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Вихідні речовини

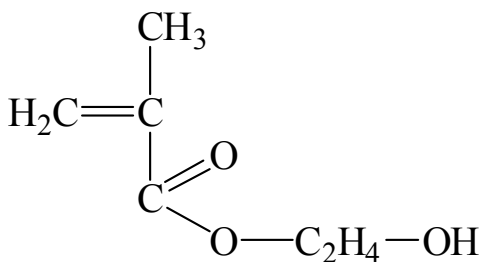
Для синтезу композиційних металонаповнених матеріалів на основі ПВП-пр-пГЕМА кополімерів та гідрогелів на їх основі використовували:

##### *Інгредієнти полімер-мономерної композиції (ПМК):*



- полівінілпіролідон (ПВП)

ТУ 64-9-03-86, молекулярна маса (12,6-42,6) · 10<sup>3</sup> г/моль, температура розм'якшення T<sub>розм.</sub>=140-160 °С, густина ρ<sub>20</sub>=1190 кг/м<sup>3</sup>, показник заломлення n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1,52 (для плівки).



- 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА)

ТУ 6-01-2-217-74, молекулярна маса 130 г/моль, густина ρ<sub>20</sub>=1080 кг/м<sup>3</sup>, показник заломлення n<sub>D</sub><sup>20</sup>=1,4519.

##### *Інгредієнти ініціувальної системи (ІС):*

- Пероксид бензоїлу (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ДСТУ 2768-94 – білі кристали, густина 1,33 г/см<sup>3</sup>, молекулярна маса 242,2 г/моль, T<sub>пл</sub>= 106-108 °С, розчиняється в етерах та естерах.

- Феруму сульфат (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) ГОСТ 4148-78 – зелено-блакитні кристали, густина 1,9 г/см<sup>3</sup>, молекулярна маса 278,02 г/моль, T<sub>пл</sub>= 70 °С, розчиняється у воді та етанолі.

##### *Інгредієнти окисно-відновних систем (ОВС):*

- Нікелю сульфат (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) ГОСТ 4465-74 – зелено-блакитні кристали, густина 1,948 г/см<sup>3</sup>, молекулярна маса 280,86 г/моль, розчинність у воді (20 °С) 650 г/л.

- Міді сульфат (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) ГОСТ 19347-99 – сині кристали, густина 2,286 г/см<sup>3</sup>, молекулярна маса 249,685 г/моль, розчинність у воді (20 °С) 356 г/л.

- Аргентуму нітрат (AgNO<sub>3</sub>) ГОСТ 1277-75 – прозорі кристали, густина 4,352

г/см<sup>3</sup>, молекулярна маса 169,87 г/моль, розчинність у воді (20 °С) 2160 г/л.

- Натрію гіпофосфіт ( $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ГОСТ 200-76 – білі кристали, густина 0,8 г/см<sup>3</sup>, молекулярна маса 105,99 г/моль, розчинність у воді (20 °С) 830 г/л.

***Розчинники:***

- Вода дистильована ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ГОСТ 6709-72 – густина 1,00 г/см<sup>3</sup>, молекулярна маса 18,0 г/моль,  $T_{\text{пл}} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\eta = 1,01 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

- Спирт етиловий ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ГОСТ 18300-87 – густина 0,79 г/см<sup>3</sup>, молекулярна маса 46,1 г/моль,  $T_{\text{пл}} = -114,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 78 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\eta = 1,20 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

## 2.2. Методики експериментів

### 2.2.1. Методика одержання порошків металів хімічним осадженням

***Відновлення йонів нікелю.*** Окисник  $\text{NiSO}_4$  розчиняли у воді. Для забезпечення необхідного рН додавали 25%-й розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ГОСТ 3760-79) або оцтову кислоту (ГОСТ 19814-74). До отриманого розчину окисника, перед початком відновлення йонів металу, вводили у необхідній кількості відновник ( $\text{NaPO}_2\text{H}_2$ ) і 2% водний розчин  $\text{AgNO}_3$ . Перемішували за кімнатної температури до повного розчинення відновника. У табл. 2.1. наведені оптимальні склади ОВС та технологічні параметри за якими здійснювали реакцію відновлення. Про завершення реакції відновлення свідчило припинення процесу виділення водню та зміна забарвлення окисно-відновної системи з світло-зеленого (синього) на сірий.

***Відновлення йонів міді.*** Окисник  $\text{CuSO}_4$  розчиняли у воді. До отриманого розчину окисника, перед початком відновлення йонів металу, вводили у необхідній кількості відновник ( $\text{NaPO}_2\text{H}_2$ ). Перемішували до повного розчинення відновника за кімнатної температури. У табл. 2.1. наведені оптимальні склади ОВС та технологічні параметри за якими здійснювали реакцію відновлення. Про завершення реакції відновлення свідчило припинення процесу виділення водню та зміна забарвлення окисно-відновної системи з світло-синього на світло-червоний.

***Відновлення йонів срібла.*** Необхідну кількість  $\text{AgNO}_3$  додавали у водний

розчин етилового спирту та перемішували до повного розчинення за кімнатної температури. У табл. 2.1. наведені оптимальні склади ОВС та технологічні параметри за якими здійснювали реакцію відновлення. Поява світло-жовтого (коричневого) забарвлення ОВС є підтвердженням відновлення йонів срібла.

Таблиця 2.1.

Оптимальні склади окисно-відновних систем та технологічні параметри процесів хімічного осадження металів

Склад ОВС			Технологічні параметри процесу		
Хімічне осадження Ni(0)					
[NiSO <sub>4</sub> ], моль/л	[NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ], моль/л	[AgNO <sub>3</sub> ], г/л	T <sub>осадж.</sub> , °C	τ <sub>осадж.</sub> , хв	pH
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
Хімічне осадження Cu(0)					
[CuSO <sub>4</sub> ], моль/л	[NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ], моль/л		70±2	22±2	6,2-6,5
1,2	2,4				
Хімічне осадження Ag(0)					
[AgNO <sub>3</sub> ], г/л	[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH], мл/л		50±2	20±2	6,4
18-50	300				

*T<sub>осадж.</sub>* – температура осадження Me(0); *τ<sub>осадж.</sub>* – тривалість осадження Me(0)

### 2.2.2. Методика седиментаційного аналізу

Метод седиментаційного аналізу [186] ґрунтується на застосуванні гідродинамічного закону Стокса, відповідно до якого сила опору  $F$  руху осідаючої частинки у вигляді кульки радіусом  $r$  у рідині з в'язкістю  $\eta$  пропорційна швидкості руху частинки  $u$ :

$$F = 6\pi\eta r u. \quad (2.1)$$

Якщо частинка осідає під дією сили земного тяжіння, то сила, що викликає її рух, є силою ваги  $P$ , яка пропорційна ефективній масі частинки  $(\rho - \rho_0) \cdot V$ :

$$P = (\rho - \rho_0) \cdot V g, \quad (2.2)$$

де  $\rho$  – густина речовини частинки,  $\rho_0$  – густина середовища,  $V$  – об'єм частинки,  $g$  – прискорення вільного падіння.

Під час рівномірного осідання дисперсної частинки  $F = P$  (тобто сила ваги

врівноважена силою опору середовища). Використовуючи рівняння 2.1 і 2.2 для сферичних частинок, одержимо:

$$6\pi\eta r u = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g \quad (2.3)$$

звідси:

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{g(\rho - \rho_0)}{\eta} r^2 \quad (2.4)$$

Таким чином, основне рівняння седиментаційного аналізу, що пов'язує розмір частинок та швидкість їх осідання, має вигляд:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (2.5)$$

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (2.6)$$

Рівняння для розрахунку еквівалентного радіусу частинок дисперсної фази набуває вигляду:

$$r = K\sqrt{u} \quad (2.7)$$

Очевидно, що  $u = H/t$ , де  $H$  – висота осідання частинок, м; а  $t$  – час осідання. Визначивши експериментально ці величини та розрахувавши константу  $K$ , можна обчислити еквівалентні радіуси частинок, які осідають за певний проміжок часу. Розмір частинок безпосередньо може бути визначений лише для монодисперсної системи. Для полідисперсних систем седиментаційний аналіз здійснюють методом безперервного зважування осаду. За експериментальними даними будують седиментаційну криву осідання, тобто залежність маси  $Q$  частинок, що осіли, від часу осідання  $t$  (рис. 2.1). Початкова ділянка будь-якої кривої седиментації є прямою лінією ( $OA$  на рис. 2.1).

За значеннями  $t_{max}$  та  $t_{min}$  розраховують мінімальні та максимальні значення радіусів частинок даної суспензії. На кривій седиментації вибирають не менше п'яти точок через певні інтервали часу і розраховують радіуси частинок, які повністю осіли на даний момент часу.



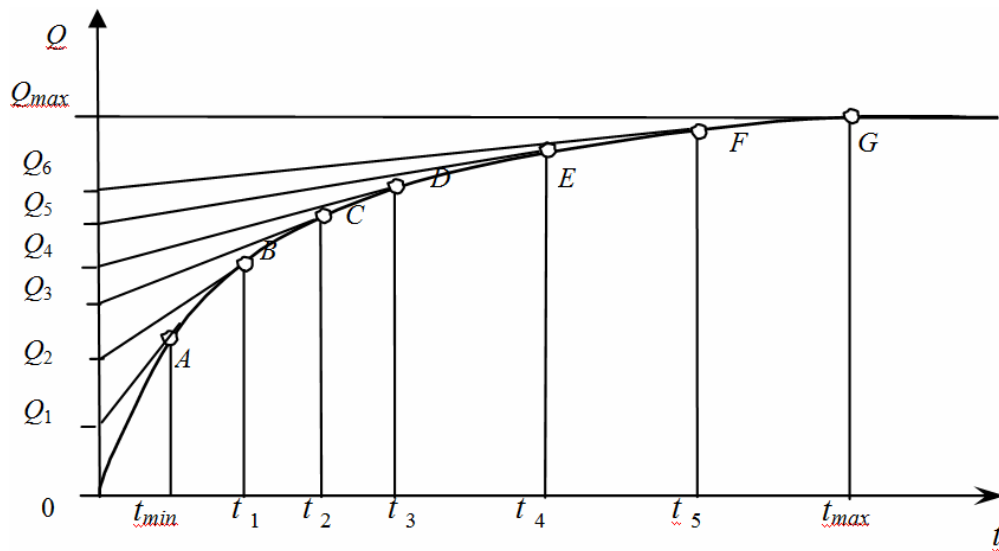


Рис. 2.1. Седиментаційна крива осідання полідисперсної суспензії

Для побудови кривих розподілу частинок дисперсної фази за радіусами можна використовувати графічний або аналітичний способи.

У графічному способі побудови кривих розподілу використовують експериментальну криву осідання частинок у часі. Для цього в кожній із вибраних на графіку точок проводять дотичні до кривої седиментації до перетину з віссю ординат. Тоді відрізок  $Q_{max}-Q_6$  буде відповідати масі частинок з радіусами від  $r_{min}$  до  $r_5$ ; відрізок  $Q_6-Q_5$  – від  $r_5$  до  $r_4$  і т.д.; відрізок  $Q_2-Q_1$  – від  $r_1$  до  $r_{max}$ . Якщо прийняти відрізок  $Q_{max}$  за 100%, то за величинами відрізків можна розрахувати масову частку кожної фракції, %:

$$q_i = \frac{Q_{i+1} - Q_i}{Q_{max}} 100\% \quad (2.8)$$

Очевидно, що  $q_1 + q_2 + \dots + q_6 = 100\%$ .

За результатами розрахунків кривої седиментації будують диференційну криву розподілу частинок за розмірами в координатах  $q_i/\Delta r_i = f(r_{i \text{ сеп.}})$ , де  $\Delta r_i$ , відповідно,  $r_{min} - r_5$ ;  $r_5 - r_4$ ; ...;  $r_1 - r_{max}$ . Ця залежність є відношенням маси кожної фракції до інтервалу радіусів частинок у цій фракції  $\Delta r_i$  від середнього радіуса частинок фракції (рис. 2.2.).

Положення максимуму на графіку визначає переважаючий радіус  $r$  дисперсних частинок у суспензії.

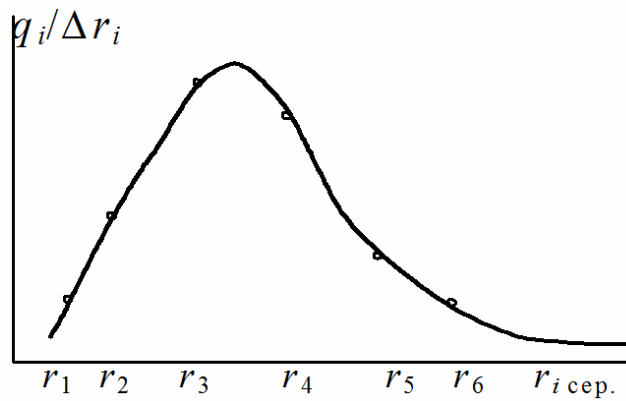


Рис. 2.2. Диференційна крива розподілу частинок за радіусами

### 2.2.3. Дослідження кінетики відновлення йонів металів волюмометричним методом

Швидкість реакції відновлення йонів нікелю і міді оцінювали за результатами дослідження кінетики виділення водню. Кінетику виділення водню під час відновлення йонів металів гіпофосфітом натрію вивчали за допомогою волюмометричного методу [187, 188]. Схема експериментальної установки для проведення волюмометричних досліджень приведена на рис. 2.3. Необхідної концентрації розчин  $\text{NiSO}_4$  з оцтовою кислотою (розчином аміаку 25%) та ацетатом натрію об'ємом 5 мл заливали у скляний реактор. Після того в реактор дозували відновник – гіпофосфіт натрію. Установку термостатували у термошафі.

Паралельно з кожним дослідом проводили дослід-еталон за ідентичних умов, але без відновника. Результати еталонного дослідження враховувалися для корегування експериментальних даних. Одержані результати приводились до нормальних умов.

На основі отриманих даних будували криві залежності кількості виділеного водню в часі  $V^{H_2} = f(\tau)$  (рис. 2.4.), з яких визначали основні параметри реакції

відновлення:  $V_p^{\max}$  – максимальна швидкість реакції відновлення,  $\tau_i$  – тривалість індукційного періоду,  $\tau_b$  – тривалість відновлення (рис. 2.4).

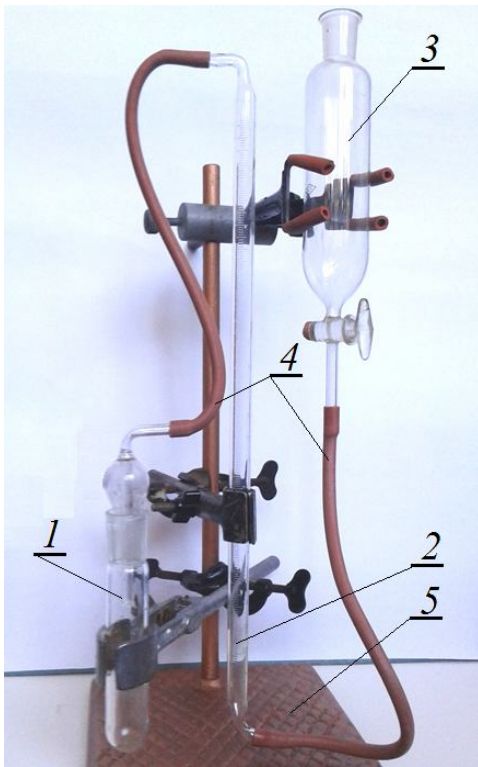


Рис. 2.3. Установка для  
волюмометричних досліджень:  
1 – реактор; 2 – вимірювальна трубка;  
3 – приймаюча ємність; 4 – з'єднувальні  
шланги; 5 – штатив

Максимальну швидкість реакції відновлення визначали за формулою:

$$V_p^{\max} = \frac{\Delta V}{22,4 \cdot \Delta \tau}, \text{ [моль/л}\cdot\text{с]} \quad (2.9.)$$

Для ілюстрації результатів волюмометричних досліджень використовували усереднені значення 3 досліджень. Середнє відхилення між результатами досліджень складає не більше 5%.

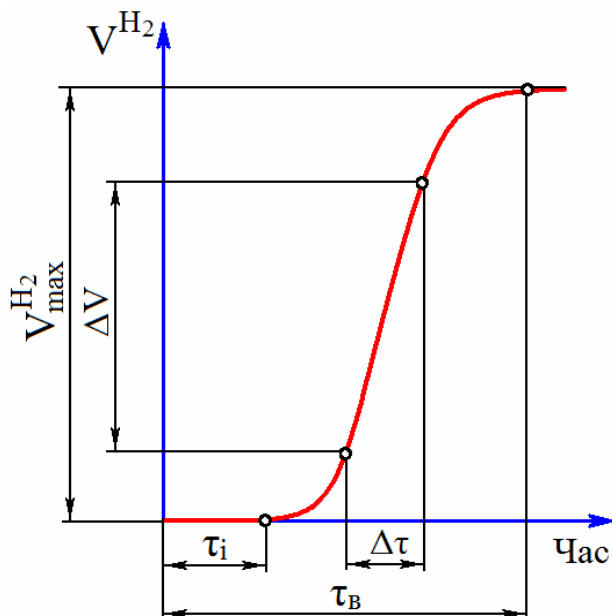


Рис. 2.4. Кінетична крива виділення  
водню та основні кінетичні параметри  
відновлення йонів металів

#### 2.2.4. Методика віскозиметричних досліджень розчинів ПВП

Дослідження в'язкості розведених розчинів ПВП здійснювали згідно з ГОСТ 18249-72 «Метод вимірювання в'язкості розведених розчинів полімерів». Для вимірювання часу витікання чистого розчинника ( $t_0$ ) та розчинів ПВП ( $t$ ) використовували капілярний віскозиметр Убелоде (з діаметром капіляру 0,056 мм). Готували розчини ПВП з концентраціями полімеру в межах 0,01÷0,05 г/л та термостатували 15 хв за температури 25°C. Тричі вимірювали час витікання рідин з капіляра і обчислювали середнє значення. На основі отриманих даних розраховували відносну  $\eta_{\text{відн}}$  (2.10), питому  $\eta_{\text{пит}}$  (2.11) та приведену  $\eta_{\text{пр}}$  (2.12) в'язкості:

$$\eta_{\text{відн.}} = \frac{t}{t_0} \quad (2.10)$$

$$\eta_{\text{num.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cong \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{t}{t_0} - 1 = \eta_{\text{відн.}} - 1 \quad (2.11)$$

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{num.}}}{C} \quad (2.12)$$

Після цього будували графічну залежність приведеної в'язкості від концентрації ПВП. З отриманого графіка екстраполяцією прямої до нульової концентрації знаходили характеристичну в'язкість  $[\eta]$  (граничне число в'язкості) за нескінченного розведення.

#### 2.2.5. Методика дослідження температури кипіння розчинів

Температуру кипіння розчинів досліджували за методом Сиволобова [189]. Скляну пробірку 3 довжиною 50 мм і діаметром 5 мм наповнювали досліджуваним розчином 1 на висоту 7-10 мм (рис. 2.5.). У розчин поміщали капіляр 2 (довжиною 55 мм, діаметром 1-1,2 мм), який запаяний приблизно на 1 см вище його нижнього кінця. Пробірку гумовим кільцем прикріплювали до термометра 4, занурювали у рідинну (силіконову) баню 5 і поступово нагрівали із швидкістю 3 °C/хв. За 10-15 °C до передбачуваної температури кипіння швидкість нагрівання зменшували до 1 °C/хв. Вміст бані постійно перемішували.

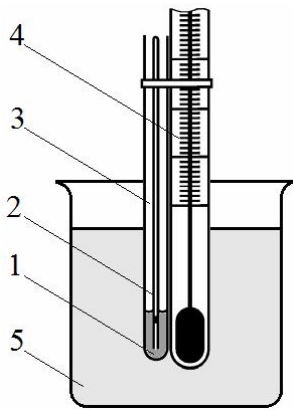


Рис. 2.5. Пристрій для дослідження температури кипіння рідин за методом Сиволобова: 1 – досліджувана речовина; 2 – капіляр; 3 – пробірка; 4 – термометр; 5 – рідинна баня

При наближенні до температури кипіння з нижнього відкритого кінця капіляра починають швидко виділятися бульбашки повітря. За температуру кипіння приймали покази термометра в той момент, коли під час охолодження рівномірний ланцюжок бульбашок обривався і рідина піднімалася в капіляр.

Дослід повторювали 3 рази, використовуючи щоразу інші капіляр та досліджувані розчин. За температуру кипіння приймали середнє арифметичне з трьох визначень, приведене до нормального тиску.

### **2.2.6. Методика одержання металонаповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів методом полімеризації з одночасним осадженням металу**

Полімеризацію здійснювали за початкових температур  $T_0=50^{\circ}\text{C}$  та  $T_0=25^{\circ}\text{C}$ , використовуючи, відповідно, ініціатор ПБ та ініціювальну систему ПБ/ $\text{FeSO}_4$ . На першому етапі готували полімер-мономерну композицію з ініціатором (ініціювальною системою). Відповідно до рецептури об'ємним методом дозували дистильовану воду та ГЕМА, а також зважували необхідну кількість ПВП і ПБ (технологічні умови та методики очищення ГЕМА, ПВП та ПБ наведено в додатку А). В 1/3 частині ГЕМА розчиняли необхідну кількість ініціатора ПБ, в решта частині – зважену кількість ПВП. Перемішування здійснювали за кімнатної температури до повного розчинення ПВП та ініціатора. Одержані розчини ПВП в ГЕМА та ПБ в ГЕМА змішували з одержанням однорідної суміші, без механічних включень та нерозчинених агломератів. На другому етапі готували водні розчини відновника та окисника. До розчину окисника (за умови використання ініціювальної системи ПБ/ $\text{FeSO}_4$ ) додавали необхідну кількість  $\text{FeSO}_4$ . Отриманні

розчини окремо термостатували за необхідної початкової температури полімеризації і, інтенсивно перемішуючи, змішували у такому порядку:

1. Одержання полімер-мономерної композиції (ПМК) – змішування розчинів ГЕМА з ПВП та ГЕМА з ПБ;
2. Одержання окисно-відновної системи – змішування розчинів відновника та окисника з/без  $\text{FeSO}_4$  (ОВС);
3. Змішування одержаних ПМК та ОВС.

За цією методикою відновлення йонів металів здійснюється внаслідок виділення тепла екзотермічної реакції полімеризації. Одержані зразки металонаповнених композитів промивали дистильованою водою з метою видалення непрореагованих ПВП, ГЕМА, відновника, окисника та продуктів реакції відновлення.

### 2.2.7. Методика термометричних досліджень полімеризації

Термометричні дослідження процесів полімеризації ПВП/ГЕМА композицій з одночасним осадженням металів здійснювали з використанням установки та методики, описаних у [190]. В основу досліджень покладено отримання термометричних кривих  $T=f(\tau)$ . На отриманих кривих (рис. 2.6.) фіксували основні параметри гелеутворення:

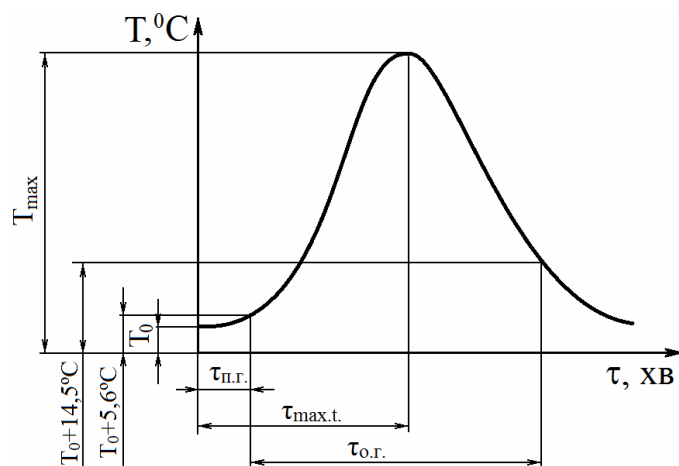


Рис. 2.6. Параметри геле-ефекту

- час початку гелеутворення,  $\tau_{\text{п.г.}}$  ( $\tau_{\text{п.г.}} = T_0 + 5,6^\circ\text{C}$  [191]);
- часу досягнення максимальної температури екзотермії,  $\tau_{\text{max.t.}}$ ;
- область геле-ефекту,  $\tau_{\text{о.г.}}$  ( $\tau_{\text{о.г.}} = T_0 + 14,5^\circ\text{C}$ );
- початкова температура полімеризації,  $T_0$ ;
- максимальна температура екзотермії,  $T_{\text{max}}$ .

### 2.2.8. Дослідження вмісту осадженого металу у композиті

Дослідження вмісту осадженого металу у композиті здійснювали гравіметричним методом. Зразки металонаповненого кополімеру вагою  $3 \pm 0,3$ г подрібнювали, промивали великою кількістю дистильованої води, висушували та зважували з точністю до 0,00005г. Отримані порошки протравлювали протягом 2 год за кімнатної температури в 50%-й азотній кислоті під час інтенсивного перемішування, після чого промивали дистильованою водою до повного вимивання продуктів реакції металу з кислотою. Промиті зразки висушували до постійної маси. За зміною маси непротравленого та протравленого зразків кополімеру визначали вміст осадженого металу у композиті. Дослідження здійснювали мінімум для п'яти зразків. Відносна похибка експерименту становить не більше 10%.

### 2.2.9. Дослідження структурних параметрів полімерної сітки

Структуру полімерної сітки характеризували ступенем зшивання ( $\nu$ , моль/кг) та середньою молекулярною масою міжвузлового фрагмента сітки ( $M_C$ , кг/моль).  $M_C$  визначали за допомогою методу Флорі-Ренера за методикою, описаною у [192] на основі результатів досліджень кінетики набрякання кополімерів різного складу. Величина Флорі-Хаггінса  $\chi$ , що описує взаємодію між розчинником та полімерним сегментом, є зручним показником для оцінки їх взаємної спорідненості. У випадку зшитих полімерів користуються співвідношенням, що описує набрякання зшитого полімеру в надлишку розчинника:

$$\chi V_2^2 = -\lg(1 - V_2) - V_2 - \frac{\rho_2 M_1 V_2^{1/3}}{\rho_1 M_C} \quad (2.13)$$

де:  $V_2$  – об'ємна фракція полімеру в набряклій сітці;

$\rho_2$  – густина сухого полімеру, кг/м<sup>3</sup>;

$M_C$  – середня молекулярна маса міжвузлового фрагмента сітки, кг/моль ;

$M_1$  – молекулярна маса розчинника;

$\rho_1$  – густина розчинника, кг/м<sup>3</sup>;

$\chi$  – параметр взаємодії Флорі-Хаггінса.

Внаслідок того, що  $M_c$  залежить від нерегулярності сітки,  $\chi$  визначають з температурного коефіцієнта об'ємної фракції полімеру:

$$\frac{dV_2}{dT} = \frac{\chi V_2^2 / T}{5/3 \chi V_2 + 2/3 - [1/(1 - V_2)] - [\ln(1 - V_2)/3V_2]}, \quad (2.14)$$

Величину об'ємної фракції полімеру у набряклому стані визначали за допомогою експериментально знайдених величин рівноважного ступеня набрякання  $Q_{\max}$ :

$$V_2 = \frac{1}{1 + Q_{\max}}, \quad (2.15)$$

Зразки відмивали від залишків непрореагованих речовин та висушували до постійної маси.  $Q_{\max}$  визначали ваговим методом за різницею маси сухого ( $m_0$ , г) та набряклого до рівноважного стану ( $m_1$ , г) зразків:

$$Q_{\max} = \frac{m_1 - m_0}{m_1}, \quad (2.16)$$

З прямолінійних залежностей  $V_2=f(T)$  визначали величину  $dV_2/dT$ . Підставляючи  $V_2$  та  $dV_2/dT$  у рівняння 2.14 визначали величину  $\chi$ . Отримавши  $\chi$  та використовуючи формулу 2.13, розраховували  $M_c$ .

Використовуючи  $M_c$ , розраховували значення ступеня зшивання полімерної сітки:

$$\nu = \frac{1}{M_c} \quad (2.17)$$

### 2.2.10. Стандартні методики досліджень

**Інфрачервону спектроскопію** проводили, використовуючи Perkin Elmer PARAGON 1000 PC ІЧ спектрометр з Фур'є перетворенням. Експериментальні зразки досліджувались у вигляді таблеток.

**Дериватографічні дослідження** (диференційний термічний та термогравіметричний аналізи) проводили з використанням дериватографа типу «Паулік, Паулік, Ердей». Зразки використовували у вигляді тонкодисперсного порошку. Дослідження здійснювали на повітрі в температурному інтервалі 273-



973 К, швидкість нагрівання 5 град/хв, маса зразка – 0,1г.

**Рентгено-структурний аналіз** проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням опромінювальної лампи з Ni-фільтром і мідним анодом. Аналіз здійснювали в області кутів  $2\theta$  від 4 до 360; величина вимірювального кроку становила 0,10; час вимірювання імпульсів 8 с.

**Вивчення морфології зразків** здійснювали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійного елементного аналізу. Зразки використовували у сухому стані. Дослідження проводили 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.

#### **2.2.11. Методики визначення фізико-механічних властивостей полімерів.**

##### **Дослідження поверхневої твердості ПВП-пр-пГЕМА кополімерів.**

Дослідження здійснювали на консистометрі Хеплера. Поверхневу твердість (F, МПа) зразків кополімерів ( $\varnothing 12 \pm 0,1$ ;  $h = 5 \pm 0,01$  мм) у твердому стані визначали за конічною точкою текучості, вимірюючи глибину вдавлення (S, м) в зразок конічного індентора з кутом вістря  $58^\circ 08'$  під вагою  $G = 50$  Н протягом 60 с [98]:

$$F = \frac{4G}{S^2 \cdot \pi} \cdot 10^{-6} \quad (2.18)$$

**Дослідження фізико-механічних характеристик плівкових виробів під час прориву.** Фізико-механічні характеристики рівноважнонабряклих гідрогелевих плівок досліджували на розривній машині «Kimuga» типу RT-601U за методикою прориву плівки [193].

**Методика визначення деформаційно-пружних властивостей кополімерів у гідратованому стані.** Деформаційно-пружні характеристики – число твердості (Н, МПа), число пластичності (Р, %), число пружності (Е, %) досліджували на твердомірі ТШР-320 за різницею між величиною занурення індентора в набряклий зразок під дією та після зняття навантаження [98]:

$$H = \frac{0,1 \cdot F}{\pi \cdot d \cdot h} \quad (2.21)$$

$$E = \frac{h - h_1}{h} \cdot 100 \% \quad (2.22)$$

$$P = \frac{h}{h_1} \cdot 100 \% \quad (2.23)$$

де  $F$  – прикладене навантаження, Н;  $d$  – діаметр кульки індентора, мм ( $d=5$ мм);  $h$  – глибина занурення кульки в зразок під дією навантаження  $F$ , мм;  $h_1$  – величина залишкової деформації без навантаження, мм.

Використовували циліндричні зразки товщиною 5-7 мм та діаметром 20 мм, покази на яких знімали мінімум у п'ятьох точках. Статистична похибка експерименту становить менше 4%.

### 2.2.12. Дослідження електропровідності композитів

Електропровідність  $Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА$  кополімерів оцінювали за питомим об'ємним опором ( $\rho_v$ , Ом·м), визначення якого проводили згідно методики [194] методом вольтметра – амперметра. Суть методу полягає у вимірюванні струмів, які проходять через зразок при прикладанні до нього постійної електричної напруги. Використовувались зразки кубічної форми з розміром граней 5 мм. Схема установки для визначення  $\rho_v$  показано на рисунку 2.7.

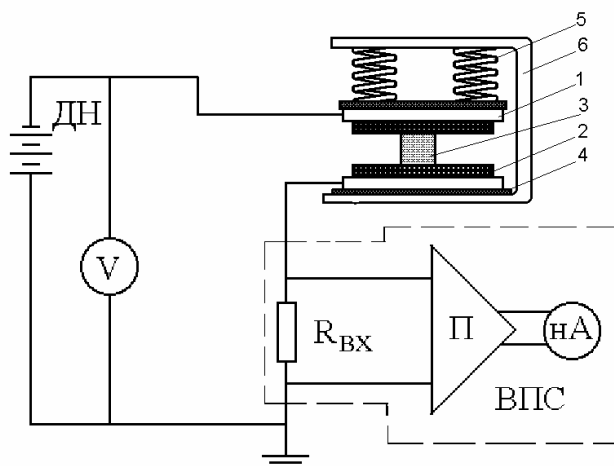


Рис.2.7. Схема установки для

визначення  $\rho_v$ :

ДН – джерело постійної напруги; В – вольтметр; ВПС – вимірювач постійного струму;  $R_{вх}$  – вхідний опір ВПС; П – підсилювач; нА – індикатор; 1 – зразок; 2 – електропровідна гума; 3 – мідні пластинки.

Питомий об'ємний опір розраховували за формулою:

$$\rho_v = \frac{U \cdot S}{I \cdot L}, [\text{Ом} \cdot \text{м}]$$

де  $U$  - напруга, В;  $I$  – сила струму, А;  $L$  - товщина зразка;  $S$  - площа зразка, м.

Визначення  $\rho_v$  за постійної напруги проводили з використанням тераометра Е6-13А (діапазон 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  $\pm 6,0\%$ .

#### 2.2.14. Методика визначення магнітних властивостей

Магнітні характеристики Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів оцінювали на основі питомої намагніченості насичення та коерцитивної сили, використовуючи петлю гістерезисну магнітного моменту. Дослідження здійснювали з використанням магнітометра з вібруючим зразком [195]. Зразки використовували циліндричної форми ( $\varnothing$  8 мм,  $h$ = 3 мм), як еталон використовували карбонільне залізо.

#### 2.2.15. Методика дослідження сорбційних властивостей ПВП-пр-пГЕМА кополімерів

Досліджували зразки у вигляді плівок ( $15 \times 15 \times 0,5$  мм) або дисків ( $\varnothing 1,5 \times 10^2$  м, товщина 0,5 мм). Зразки витримували у дистильованій воді протягом 24 год до рівноважного стану. Водовміст ( $W$ , %мас.) оцінювали ваговим методом за порівнянням маси сухого ( $m_0$ , г) та набряклого ( $m_1$ , г) зразків [98]:

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \cdot 100 \quad (2.27)$$

Коефіцієнт набрякання ( $k$ ) визначали за різницею розмірів сухого ( $d_c$ , мм) та набряклого ( $d_n$ , мм) зразків [98]:

$$k = \frac{d_n}{d_c} \quad (2.28)$$

Діаметр зразків у гідратованому та сухому станах вимірювали за допомогою катетометра КМ-8, з точністю  $\pm 0,01$  мм.

### **2.2.16. Методика математичної обробки результатів досліджень**

Обробку результатів експерименту здійснювали за методиками, наведеними у [196, 197]. 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

## ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА КОМПОЗИТИВ МЕТОДОМ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ З ОДНОЧАСНИМ ОСАДЖЕННЯМ МЕТАЛУ

Під час попередніх робіт, що виконувались на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка”, було досліджено закономірності полімеризації ПВП/ГЕМА композицій, наповнених дрібнодисперсними частинками металів, та доведено можливість створення на їх основі нових полімерних матеріалів із особливими властивостями [138, 144, 145, 198, 199]. Металонаповнені ПВП-пр-пГЕМА кополімери та гідрогелі на їх основі відзначаються біотолерантністю та сорбційною здатністю, магнітними властивостями та електропровідністю, яка є чутливою до зміни рН, температури, навантаження, вмісту низькомолекулярних речовин (рідин, газів) [138, 144, 198, 199]. Однак, у випадку одержання таких композитів методом полімеризаційного наповнення, необхідні значення електропровідності, теплостійкості, магнітної сприйнятливості можуть бути забезпечені лише у випадку їх наповнення великими кількостями порошкового металічного наповнювача. Це призводить до збільшення маси зразків та погіршення їх міцності. Водночас на рівномірність розподілу наповнювача в композиті впливає явище седиментації під час полімеризації, інтенсивність якого залежить від природи та величини частинок металу [200]. Ці проблеми можливо вирішити наповненням ПВП-пр-пГЕМА кополімерів мікро- або наночастинками металів на стадії їх синтезу з одночасним хімічним відновлення йонів металу. Реалізація запропонованого методу є можливою завдяки декільком чинникам:

- висока швидкість полімеризації ПВП/ГЕМА композицій під дією йонів металів змінного ступеня окиснення, навіть під час розведення композицій розчинником [201];

- пориста структура полімерної матриці, яка сприяє швидкому виведенню з її об'єму побічних продуктів хімічної реакції відновлення [202];

- наявність екзотермічного ефекту полімеризації, який забезпечить

температурні умови, потрібні для здійснення реакції відновлення йонів металів [191].

Для досліджень використовували ПВП/ГЕМА композиції із співвідношенням ПВП:ГЕМА=10÷30:90÷70 мас.ч. Зменшення вмісту ПВП у вихідній композиції призводить до значного зростання тривалості її тверднення (до 24 год.). За вмісту ПВП більше 30 мас.ч. композиція є нетехнологічною – суттєво зростає час розчинення ПВП в ГЕМА, погіршується текучість, а також здатність до дозування та деаерації композиції. Як зазначено в розділі 1 на даний час для одержання (нано)частинок металів широкого використання набули хімічні методи – хімічне, термічне або радіаційне відновлення металовмісних сполук, розкладання під впливом різних чинників (термоліз, фотоліз, радіоліз, соноліз). Хімічне відновлення йонів металів є найбільш поширеним методом, оскільки характеризується простотою, економічністю та нескладним апаратним оформленням. В роботі, як наповнювачі використовували нікель, мідь та срібло [203-205]. Вибір саме цих металів обумовлений, по-перше, їх унікальними характеристиками – наповнення ПВП-пр-пГЕМА кополімерів частинками Ni(0), Cu(0) та Ag(0) забезпечить їх, відповідно, магнітною сприйнятливістю, електропровідністю, бактерицидною та антифунгальною здатністю. По-друге, наявність великого асортименту і можливість вибору прекурсорів і, відповідно, умов реакції відновлення. По-третє – відсутність значних технологічних ускладнень здійснення процесів відновлення. Водночас метод полімеризації з одночасним відновленням йонів металів у випадку одержання Cu- та Ag-наповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів та гідрогелів на їх основі є перспективним, оскільки під час полімеризаційного наповнення ПВП/ГЕМА композицій порошки міді та срібла виступають інгібіторами полімеризації [96].

### **3.1. Дослідження взаємодії між ПВП та йонами металів у розчинах**

В попередніх роботах [201, 206] досліджені закономірності кополімеризації ПВП з ГЕМА у присутності сульфатів феруму (II, III). Високу реакційну здатність ПВП/ГЕМА композицій автори [207] пояснюють “матричним ефектом”, суть

якого полягає в утворенні комплексу з перенесенням заряду (КПЗ) між ГЕМА та ПВП (рис. 3.1, а). Матрицею в даному випадку є макроланцюги ПВП. Під час утворення КПЗ молекули мономеру орієнтуються вздовж макромолекул ПВП, внаслідок чого забезпечуються сприятливі умови полімеризації. Під час додавання до ПВП/ГЕМА композиції солей металів змінного ступеня окиснення формується потрібний комплекс ПВП/Me<sup>n+</sup>/ГЕМА (Рис 3.1, б) [208, 209].

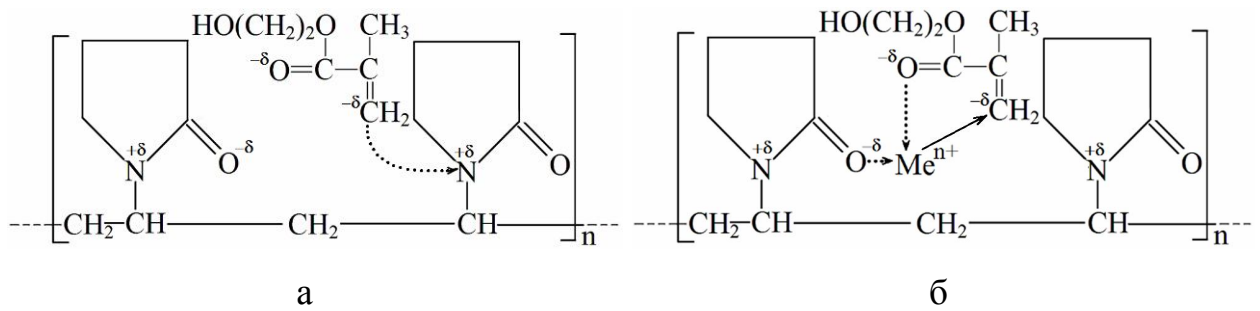


Рис. 3.1. Комплекси з перенесенням заряду: ПВП/ГЕМА (а) і ПВП/Me<sup>n+</sup>/ГЕМА (б)

Завдяки утворенню потрібного КПЗ рівномірність розподілу частинок металу в об'ємі полімерної матриці під час полімеризації з одночасним відновленням буде забезпечуватись ще на стадії змішування компонентів вихідної композиції. Формування КПЗ супроводжується появою міжмолекулярних контактів між ГЕМА, Me<sup>n+</sup> та карбаматними групами макромолекул ПВП (рис. 3.1, б) і, таким чином, фіксації йонів металу. Водночас утворення взаємодії між компонентами вихідної композиції впливає на внутрішньомолекулярну рухливість та конформацію макромолекул ПВП. Від такої взаємодії, безперечно, залежатимуть кінетичні параметри реакції полімеризації, структура полімеру і, відповідно, його властивості. Водночас, утворення КПЗ між мономером, ПВП та йонами металу, а також структурні параметри макромолекул ПВП в розчинах значною мірою впливатимуть на швидкість відновлення йонів металів під час полімеризації, величину, структуру та розподіл осаджених частинок Me(0) в полімерній матриці. Встановлено [210], що використовуючи метод віскозиметрії для дослідження розчинів ПВП у присутності мономерів та йонів металів, можна підтвердити утворення між ними КПЗ, а також прогнозовано керувати реакційною здатністю ПВП/ГЕМА композицій.

З метою підтвердження впливу йонів металів на конформацію макромолекул ПВП, в роботі здійснені візкозиметричні дослідження розчинів ПВП в присутності мономеру – ГЕМА та солей металів, які входять до досліджуваних ОВС –  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  та  $\text{NaN}_2\text{PO}_2$ .

На в'язкісні характеристики розчинів полімерів впливають ті чинники, від яких залежить, насамперед, об'єм, об'єм макромолекули в розчині – ММ, величина взаємодії полімеру з розчинником, будова полімеру, а також його концентрація в розчині [210]. Головним чинником, який впливає на зміну в'язкісних характеристик розчинів полімеру є структура макромолекули, яка залежить від середовища, в якому вона знаходиться [211].

З метою порівняння впливу на в'язкість розчинів ПВП присутності йонів металів, досліджували характеристичну в'язкість  $[\eta]$  водних розчинів ПВП з різними молекулярними масами (рис. 3.2.). Встановлено, що невисокі ММ незначно впливають на характеристичну в'язкість розчинів ПВП на відміну від з  $\text{ММ}=360$  тис. Оцінити гнучкість та конформаційні зміни макромолекул ПВП в розчині можна за допомогою коефіцієнтів  $K$  та  $\alpha$  з рівняння Марка–Куна–Хаувінка. Для цього були побудовані логарифмічні залежності  $[\eta]$  водних розчинів ПВП від його ММ (рис. 3.3.).

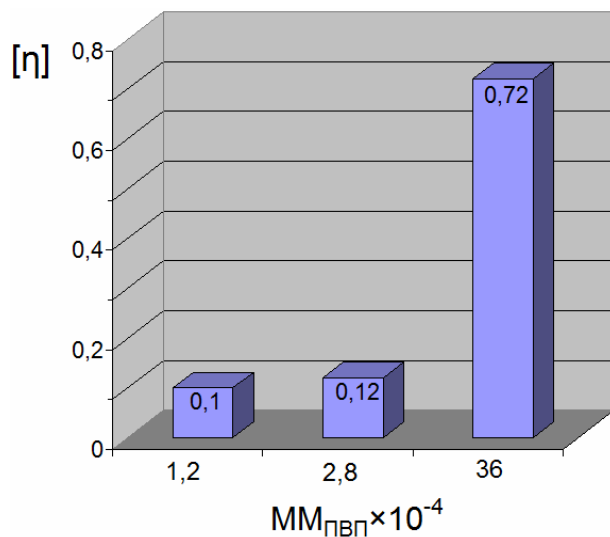


Рис. 3.2. Залежність характеристичної в'язкості  $[\eta]$  розчинів ПВП від  $\text{ММ}_{\text{ПВП}}$

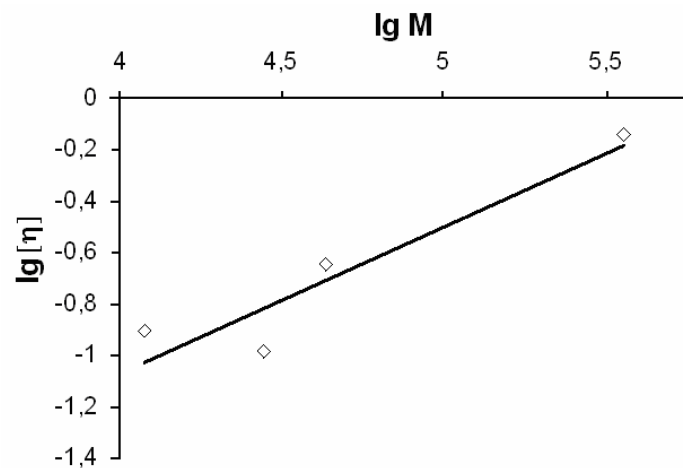


Рис. 3.3. Вплив  $\text{ММ}_{\text{ПВП}}$  на характеристичну в'язкість розчинів ПВП у воді ( $T=296\text{K}$ )

Для ПВП у воді коефіцієнт  $\alpha=0,57$ , що є характерним для гнучких полімерних



ланцюгів в хороших розчинниках [211].

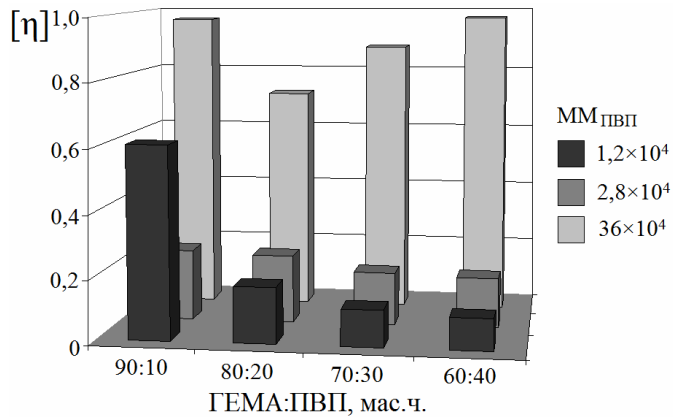


Рис. 3.4. Залежність характеристичної в'язкості водних розчинів ПВП від  $MM_{\text{ПВП}}$  та співвідношення ГЕМА:ПВП ( $T=296\text{K}$ )

Для додаткового підтвердження утворення міжмолекулярної взаємодії між ПВП та ГЕМА вивчали поведінку макроланцюгів полівінілпіролідону у воді за присутності ГЕМА. Для розчинів сумішей ПВП/ГЕМА з  $MM_{\text{ПВП}} = 12$  тис. і  $MM_{\text{ПВП}} = 28$  тис. відбувається зменшення характеристичної в'язкості зі збільшенням вмісту ПВП відносно ГЕМА у розчині (рис. 3.4.). Це свідчить про концентрування ГЕМА в об'ємі клубка

ПВП і послаблення його взаємодії з розчинником. Для ПВП з  $MM = 360$  тис. характеристична в'язкість змінюється за екстремальною залежністю, мінімум якої спостерігається для ПМК із співвідношенням ГЕМА:ПВП=80:20. Збільшення вмісту ГЕМА у розчині ПВП з  $MM_{\text{ПВП}} = 360$  тис. спочатку призводить до стиснення клубків ПВП, після чого – збільшення їх об'єму і зростанням міжмолекулярних взаємодій. Зменшення розмірів клубків макромолекул ПВП можна пояснити утворення КПЗ між ГЕМА та ПВП, існування якого доведено в роботах [207, 212]. Утворення такої структури КПЗ підтверджено на підставі результатів ІЧ спектроскопії та квантово-механічних розрахунків [212, 213].

Для дослідження міжмолекулярної взаємодії в системі  $\text{ПВП}/\text{Me}^{n+}$ , яка можлива під час здійснення процесу полімеризації з одночасним хімічним відновленням йонів металів, проведені віскозиметричні дослідження водних розчинів ПВП у присутності йонів  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{Ag}^+$ . Як показують результати досліджень, представлені на рис 3.5., невеликі концентрації йонів металу у водному розчині ПВП викликають підвищення його в'язкості. Як бачимо, додавання до водного розчину ПВП 0,01 мас.% солі різної природи, супроводжується зростанням  $[\eta]$ . Наступне збільшення концентрації солі, у кожному випадку, викликає зменшення характеристичної в'язкості.

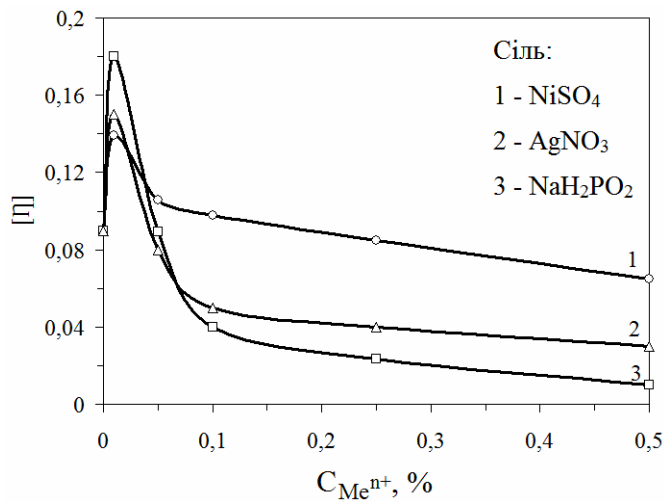


Рис. 3.5. Залежність  $[\eta]$  розчинів ПВП у воді від природи та вмісту йонів металів ( $T=296K$ ,  $MM_{ПВП}=12 \times 10^3$ )

Присутність малих концентрацій йонів  $Me^{n+}$  обумовлює випрямлення макроланцюгів ПВП. Водночас через виникнення міжмолекулярної взаємодії макромолекул ПВП з  $Me^{n+}$  зростає величина клубків, зменшується їх гнучкість та рухливість (рис. 3.6., а). Утворенню містків між макромолекулами різних клубків і є причиною зростання в'язкості розчинів ПВП та погіршення внутрішньої рухливості його макромолекул [206, 209, 210].

Із збільшенням кількості йонів металу в розчині зростає кількість  $Me^{n+}$  яка бере участь у внутрішньомолекулярній взаємодії з полярними групами ПВП, внаслідок чого і відбувається стиснення макромолекулярного клубка (рис. 3.6, б).

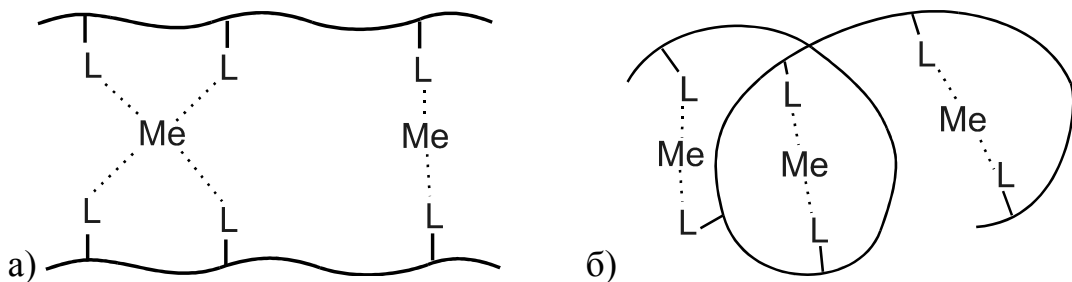


Рис. 3.6. Можливі механізми виникнення міжмолекулярної (а) та внутрішньомолекулярної (б) взаємодії між  $Me^{n+}$  та полімерними ланцюгами ПВП

Зв'язок між ПВП та  $Me^{n+}$  відбувається за типом донорно-акцепторної взаємодії за участі кисню карбонільної групи [268], що підтверджено результатами ІЧ спектроскопічних досліджень. Причиною зростання характеристичної в'язкості розчинів ПВП в присутності  $Me^{n+}$  є зростання міжмолекулярної взаємодії внаслідок підвищення  $MM_{ПВП}$ .

Зацікавленість викликають результати дослідження впливу концентрації солі металу на в'язкість водних розчинів, які містять одночасно полівінілпіролідон та мономер. Як свідчать результати рис. 3.7., характер залежності  $[\eta]$  системи

вода/ПВП/ГЕМА в присутності  $\text{NiSO}_4$  дещо відрізняється від впливу  $\text{Ni}^{2+}$  на в'язкісні характеристики розчинів чистого ПВП (рис. 3.3.) – характеристична в'язкість водних розчинів ПВП/ГЕМА композицій зменшується із введенням у розчини невеликих кількостей  $\text{NiSO}_4$ .

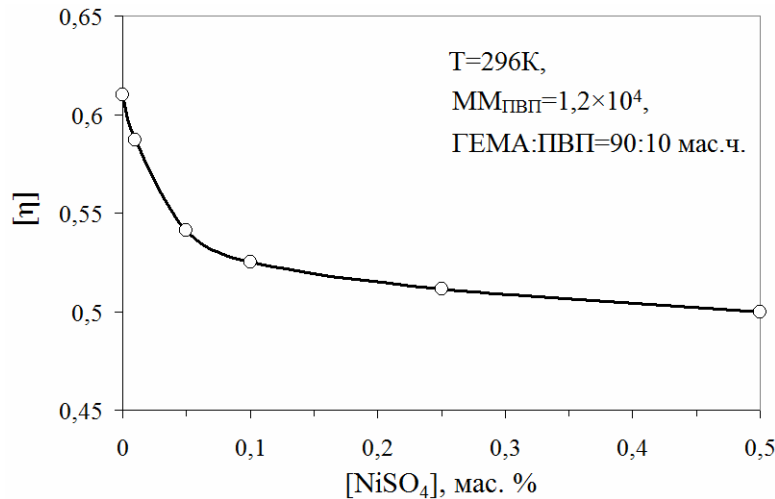


Рис. 3.7. Залежність характеристичної в'язкості водних розчинів ПВП/ГЕМА в присутності  $\text{NiSO}_4$

Такий характер залежності  $[\eta]$  розчинів ПВП є підтвердженням внутрішньомолекулярного механізму утворення КПЗ. Координація йонів металу донорними групами макромолекул ПВП викликає зменшення розмірів макромолекулярних клубків ПВП. За підвищення концентрації  $\text{NiSO}_4$  в розчині спостерігається послаблення залежності  $[\eta]$  від вмісту  $\text{Ni}^{2+}$  внаслідок насичення макромолекулярних клубків ПВП йонами металу та зростання впливу міжмолекулярних взаємодій.

### 3.2. Дослідження закономірностей здійснення процесів хімічного осадження металів

Одним з головних процесів, які лежать в основі одержання металонаповнених гідрогелів методом полімеризації з одночасним відновленням йонів металів є синтез частинок металу-наповнювача. Технологічні умови відновлення впливають на дисперсність металевих частинок, їх структуру, а отже і на структуру і властивості композиту.

Як прекурсори для одержання частинок нікелю та міді використовували їх сульфати,  $\text{Ag}^+$  відновлювали з нітрату. Дані прекурсори вибрані з огляду на їх доступність та, відносно, невисоку вартість. Відновлення йонів нікелю та міді

здійснювали гіпофосфітом натрію [214], йони срібла – етиловий спиртом [215].

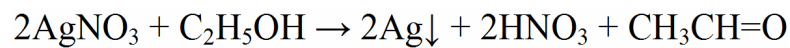
На практиці для хімічного осадження Ni(0), Cu(0) на даний час широкого використання набули борогідрид натрію, формалін та гідразинборан [214, 216, 217]. Хоча ці відновники переважають гіпофосфіти за технологічними показниками (менша температура відновлення, вища швидкість процесу), однак характеризуються токсичністю, що є негативним чинником в процесах одержання матеріалів для медичного використання. Гіпофосфіт натрію та етиловий спирт, як відновники є менш активними, однак не токсичними. Водночас  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  забезпечує осадження Ni(0) як у лужному, так і у кислому середовищі, що дає можливість у широких межах регулювати умови процесу, а також структуру і властивості частинок металу і, відповідно, властивості композиту, наприклад, магнітні та електропровідні. Також встановлено [214], що відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  з нікель-гіпофосфітних розчинів забезпечує осадження найбільш корозійностійких частинок Ni(0).

Для відновлення йонів срібла на даний час широко використання набули хімічні методи, в яких прекурсором, в основному, виступає аргентуму нітрат [218]. Реакцію проводять у розведених розчинах з використанням таких розчинників як вода, етиленгліколь, диметилформамід (два останні виступають як відновники) [218]. Реакції відновлення здійснюють за температури кипіння розчинника. В водних розчинах використовують відновники, такі як: натрій борогідрид, аскорбінову кислоту, солі винної кислоти. Переважно реакція відновлення відбувається за температури 100 °C [218]. Однак, використання відновників, які переважно є токсичними, а також, продукти реакції відновлення обмежують застосування багатьох способів хімічного відновлення для одержання сріблосодержачих гідрогелів, особливо, медичного призначення. Більшої уваги заслуговують способи хімічного синтезу металевих частинок без застосування додаткових відновників. Серед них – термоліз, фотоліз, радіоліз, використання розчинників та полімерних стабілізаторів, які здатні виконувати роль відновників [218].  $\gamma$ -радіоліз та фотоліз є ефективними і перспективними методами для синтезу наночастинок Ag та їх іммобілізації в (ко)полімери ПВП та інші

полімерні матриці, забезпечуючи одночасно стерильність матеріалів, що є привабливим для медичних застосувань [219-221].

Реалізація цих методів відбувається без присутності відновників, відсутня стадія очищення готового композиту. Основним недоліком цих методів є потреба у складному спеціальному обладнанні. Привабливими з технологічної точки зору є способи відновлення  $\text{Ag}^+$  за допомогою ПВП та розчинників, зокрема, етанолу – процеси відновлення відбуваються у м'яких умовах, без утворення токсичних побічних продуктів реакції відновлення [121, 123, 222, 223].

Процес відновлення в етанолі інтенсивно відбувається за температури  $70^\circ\text{C}$  за наступною реакцією:



Використовуючи цей спосіб осадження срібла під час одержання гідрогелевих композитів, існує можливість поєднання процесів синтезу полімерної матриці та частинок металу в одну технологічну стадію.

На основі аналізу попередніх досліджень, для роботи на початкових етапах були використані склади ОВС та технологічні параметри процесів відновлення, представлені у табл. 3.1 [224-229].

Таблиця 3.1.

Склад окисно-відновних систем та технологічні параметри процесів відновлення

Метал	Склад ОВС				Т, К	рН
	Окисник	Вміст окисника, моль/л	Відновник	Вміст відновника, моль/л		
Нікель	$\text{NiSO}_4$	0,11	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	0,24	90-92	5,2
	$\text{NiSO}_4$	0,11	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	0,29	75-92	8-9
Мідь	$\text{CuSO}_4$	0,12	$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	0,24	70-72	6,2-6,5
Срібло	$\text{AgNO}_3$	0,15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5,1	70	6,2-6,5

Спосіб відновлення  $\text{Ag}^+$  етанолом в присутності ПВП, як стабілізатора, достатньо описаний у науковій літературі. Водночас, щодо відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  гіпофосфітами, то переважна кількість відомостей присвячена хімічному нікелюванню та мідненню поверхонь, тобто одержанню покриттів. При цьому на

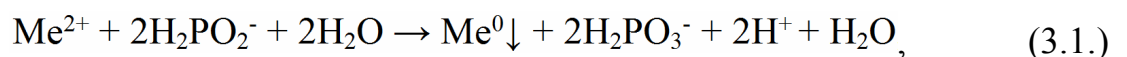
хімізм процесу відновлення, швидкість осадження металу, його структуру та властивості впливають температура, рН, присутність стабілізаторів, активаторів та буферних доданків.

Таким чином, актуальним в межах даної роботи є встановлення закономірностей хімічного осадження нікелю і міді у вигляді частинок мікро- і нанорозмірів та дослідження їх складу, структури та дисперсності. Можливість керованого регулювання характеристиками наповнювача забезпечить одержання композитів на основі ПВП-пр-пГЕМА кополімерів з прогнозованими властивостями.

### 3.2.1. Кінетичні закономірності процесів відновлення йонів металів

Поєднання процесів відновлення йонів металів та полімеризації є неможливим без знання їх кінетичних закономірностей. Експериментальні дослідження кінетики осадження металів за допомогою гіпофосфітів, переважно, як вже згадувалось, здійснюються під час процесів нікелювання та міднення різних поверхонь [214, 217]. Практично відсутні дослідження, які присвячені кінетичним закономірностям хімічного відновлення йонів металів в об'ємі розчину.

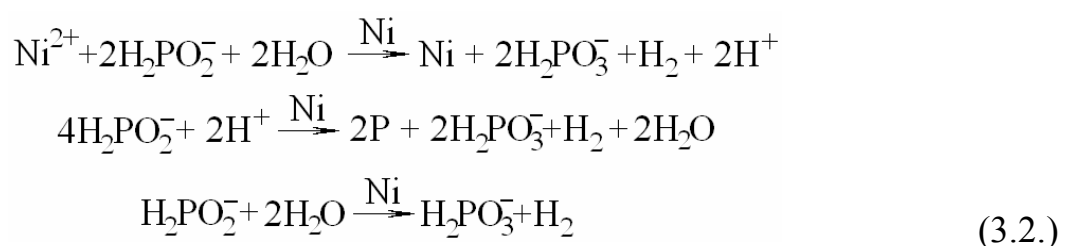
Сумарна реакція відновлення йонів металів гіпофосфіт-йонами може бути представлена формулою [217]:



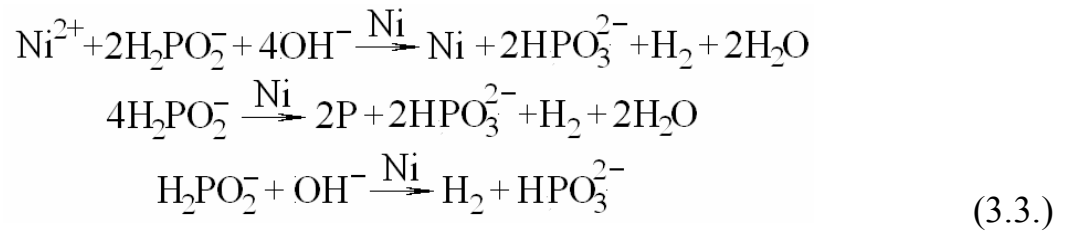
де  $\text{Me}^{2+}$  – йони  $\text{Ni}^{2+}$  або  $\text{Cu}^{2+}$ .

Процес відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  у водних розчинах здійснювали за методикою 2.2.2. Як зазначалось, відновлення йонів нікелю гіпофосфітами можна здійснювати у лужному та кислому середовищі:

- у кислому середовищі:

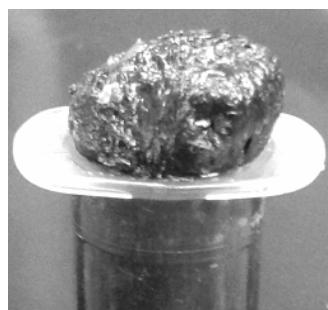


- у лужному:

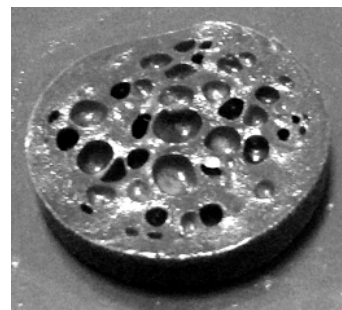


Дослідженнями, які здійснені у цьому напрямку [217] підтверджено, що механізм процесу відновлення є складнішим, ніж описаний рівняннями 3.1.-3.3. Для характеристики хімічних процесів відновлення йонів металів можна використовувати, залежно від конкретного завдання, різні кінетичні показники. Для дослідження кінетичних закономірностей відновлення, з огляду на здійснення процесу під час полімеризації, інформативними з технологічної точки зору є тривалість індукційного періоду, швидкість та тривалість реакції відновлення. Встановлення даних кінетичних параметрів з високою точністю забезпечує волюмометричний метод [227], який полягає у дослідженні кількості водню, що виділяється у стехіометричному співвідношенні (рівняння 3.2-3.3.) під час реакції відновлення.

Відомо, що відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  гіпофосфітами здійснюють за  $T=90-95^\circ\text{C}$  [214, 216]. Водночас, в таких умовах з високою швидкістю здійснюється і реакція полімеризації ПВП/ГЕМА композицій, яка, крім того, є процесом екзотермічним. Висока швидкість полімеризації та інтенсивне виділення водню під час відновлення йонів металів гіпофосфітами є причиною спінування матеріалу або утворення газових раковин (рис. 3.8.).



а



б

Рис. 3.8. Наслідки високої швидкості полімеризації та відновлення йонів металу:

а – спінування композиції; б – утворення раковин [228]

Тому необхідно створити такі умови, щоб реакції полімеризації та відновлення відбувалися за значно нижчих температур [228].

Першою стадією реакції відновлення іонів металів є індукційний період, для якого характерна кінетична загальмованість. Під час індукційного періоду відбувається утворення у розчині стійких частинок твердої фази, котрі проявляють автокаталітичну дію. Отримання дрібнодисперсного порошку є можливим за умови автокаталітичного характеру осадження металу, що забезпечується введенням в реакційне середовище активаторів [214, 228].

Як активатор відновлення в роботі було використано  $\text{AgNO}_3$  (2%-й розчин). Встановлено [228], що у кислому середовищі без активатора процес відновлення майже відсутній або його швидкістю є мінімальною (табл. 3.2). Із збільшенням вмісту  $\text{AgNO}_3$  в окисно-відновній системі, швидкість відновлення зростає. Водночас спостерігається суттєве зменшення тривалості та індукційного періоду реакції відновлення. Протилежні результати отримані під час відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  у лужному середовищі. За концентрації активатора до 0,25 г/л забезпечується висока швидкість перебігу процесу відновлення (табл. 3.3) [228].

Таблиця 3.2.

Залежність кінетичних параметрів реакції хімічного відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  від вмісту активатора  $\text{AgNO}_3$

( $T=90^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}=4,5$ ;  $[\text{NiSO}_4] = 0,55\text{моль/л}$ )

№ з/п	$[\text{AgNO}_3]$ , г/л	$V_p^{\text{max}}$ , ммоль/л·с	$\tau_i$ , хв	$\tau_b$ , хв
1	0	0,001	-	-
2	0,25	0,390	31,1	152
3	0,50	0,524	25,2	101
4	1,00	0,627	20,4	76
5	1,25	0,660	19,1	70

$V_p^{\text{max}}$  – максимальна швидкість реакції відновлення  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\tau_i$  – тривалість індукційного періоду,  $\tau_b$  – тривалість відновлення

Проте, осадження нікелю припиняється із збільшенням концентрації активатора, про що свідчить відсутність виділення водню та утворення осаду



коричневого кольору. Водночас, використання  $\text{AgNO}_3$  як активатора відновлення у лужному середовищі, забезпечує здійснення реакції за температури  $60-70^\circ\text{C}$  [203]. Як свідчать дані таблиці 3.3, підвищення рН обумовлює зростання швидкості, зменшення індукційного періоду та тривалості реакції відновлення.

Таблиця 3.3.

Залежність кінетичних параметрів реакції хімічного відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  від рН розчину ( $T=90^\circ\text{C}$ ;  $[\text{AgNO}_3] = 0,25$  г/л;  $[\text{NiSO}_4] = 0,55$  моль/л)

№ з/п	рН	$V_p^{\max}$ , ммоль/л·с	$\tau_i$ , хв	$\tau_e$ , хв
1	4,5	0,038	31,0	160
2	5,5	0,393	21,3	86
3	6,0	0,500	18,0	60
4	7,5	0,698	13,2	23

$V_p^{\max}$  – максимальна швидкість реакції відновлення  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\tau_i$  – тривалість індукційного періоду,  $\tau_e$  – тривалість відновлення

У лужному середовищі зростання швидкості відновлення, в порівнянні з кислим, пояснюється тим, що утворюється різний вміст фосфору в поверхневому шарі частинок металу. Закономірно, це негативно впливає на каталітичну активність частинок  $\text{Ni}$  та знижує швидкість їх росту [228]. Аналіз стехіометричних рівнянь (3.1)-(3.3) показує, що в результаті відновлення йонів нікелю рН середовища зменшується. Згідно з літературними даними [213, 215], найменший вміст фосфору на поверхні осаджених частинок  $\text{Ni}(0)$  характерний для розчинів з  $\text{pH}=4,5-6,5$  та  $\text{pH}>10$ .

Під час процесу полімеризації з одночасним відновленням  $\text{Ni}^{2+}$  відсутня можливість підтримування рН середовища у необхідних межах. У зв'язку з цим, для здійснення реакції відновлення для досліджень у кислому середовищі вибрано початкове  $\text{pH}=4-4,5$ , у лужному –  $\text{pH}=7,5-8$ , з передбаченням зниження рН під час реакції [203, 226, 228]. Під час виготовлення нікелевих покриттів існує ряд вимог до складу розчинів, основними з яких є забезпечення якомога нижчої швидкості відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  та запобігання утворенню частинок металу в об'ємі розчину [214]. Тому, для цього використовують досить малу концентрацію солей металу,

близько 0,08-0,13 моль/л [214]. Така концентрація окисника в малих об'ємах не забезпечить отримання композиту з необхідним вмістом металевого наповнювача, а отже, і з необхідними характеристиками. У процесі відновлення  $Ni^{2+}$  під час полімеризації, також неможливо регулювати концентрації відновника та окисника. В зв'язку з цим, кількість відновленого металу у полімері можливо коригувати лише початковим складом ОВС [203, 226, 228].

Результати, представлені на рис. 3.9. показують, що 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. В зв'язку з цим, закономірним є дослідження впливу температури на кінетичні характеристики процесу осадження у використовуваних ОВС (рис. 3.10.) [203]. Встановлено, що у лужному середовищі вплив температури на кінетичні параметри відновлення є відчутнішим ніж у кислому. У кислому середовищі за температури  $60^{\circ}C$ , у порівнянні з лужним, реакція відбувається з значно нижчою швидкістю, набагато тривалішим індукційним періодом та більшим часом процесу відновлення. За кімнатної температури, навіть коли концентрація окисника значно збільшена, відновлення йонів нікелю не відбувається [203, 226, 228].

Сьогодні в літературі є достатньо даних, які стосуються досліджень осадження металів у присутності водорозчинних полімерів, зокрема ПВП [229, 230]. У більшості випадків, ПВП використовують у малих кількостях для стабілізації металевих частинок. Дослідження впливу ПВП 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 [228]. Тому необхідно було дослідити, як ПВП у кількостях, які використовуються для кополімеризації, буде впливати на кінетику реакції відновлення.

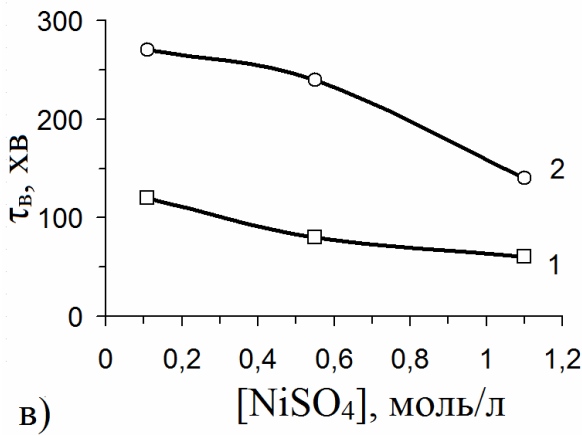
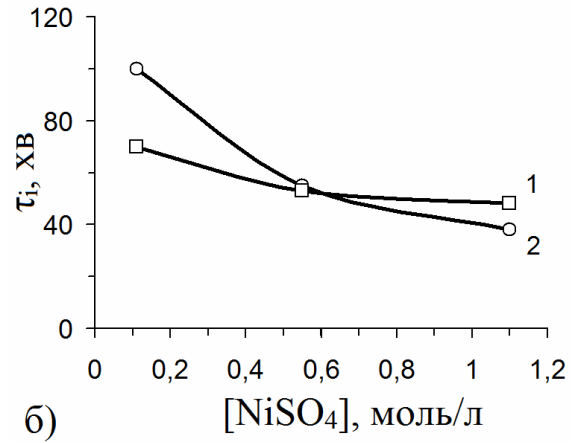
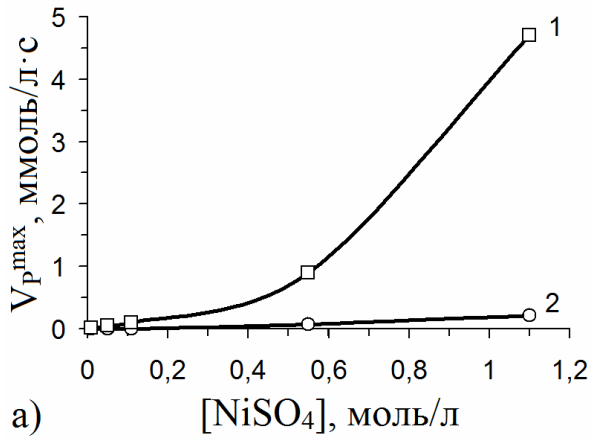


Рис. 3.9. Залежність максимальної швидкості реакції відновлення  $Ni^{2+}$  (а), тривалості індукційного періоду (б), тривалості відновлення  $Ni^{2+}$  (в) від концентрації  $NiSO_4$  ( $[AgNO_3]=0,25$  г/л):

1 –  $T=60^{\circ}C$ ,  $pH=7,5$ ;

2 –  $T=80^{\circ}C$ ,  $pH=4,5$

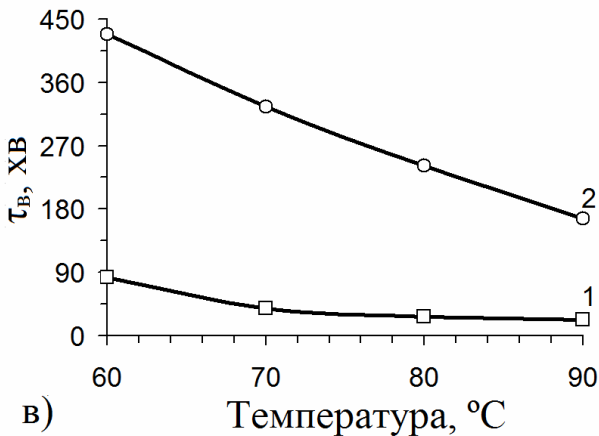
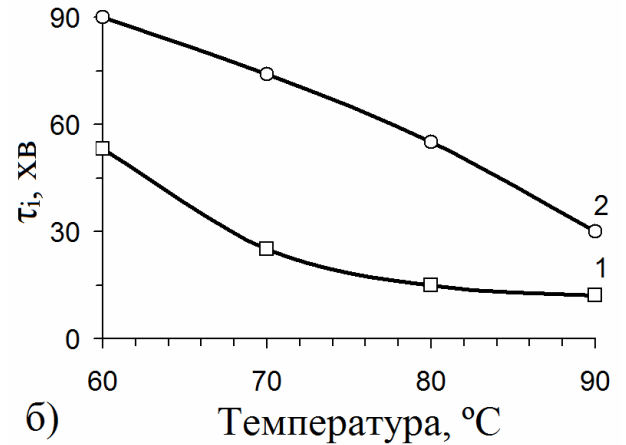
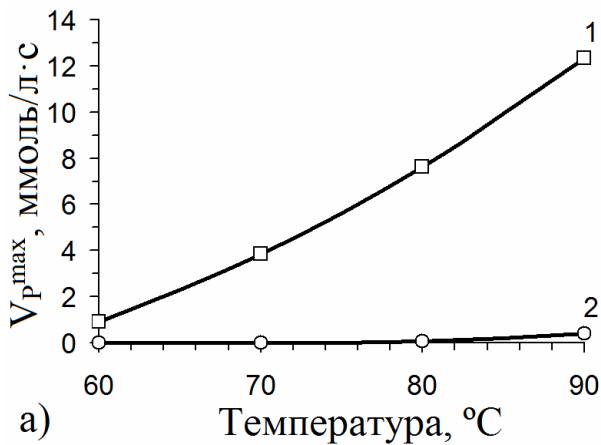


Рис. 3.10. Залежність максимальної швидкості реакції відновлення  $Ni^{2+}$  (а), тривалості індукційного періоду (б), тривалості відновлення  $Ni^{2+}$  (в) від температури ( $[NiSO_4] = 0,55$  моль/л;  $[AgNO_3]=0,25$  г/л):

1 –  $pH=7,5$ ; 2 –  $pH=4,5$

Введення ПВП до ОВС у лужному і кислому середовищах незначно впливає на швидкість відновлення (рис. 3.11., а), але з підвищенням концентрації ПВП індукційний період (рис. 3.11., б) і тривалість відновлення скорочуються (рис. 3.11., в) [228]. У лужному середовищі за концентрації розчину ПВП 200 г/л та температури 60°C тривалість індукційного періоду становить лише 15 хв. Можна стверджувати, що ПВП, через високу здатність до комплексоутворення [207], 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 [203, 226]. Досліджуючи вплив різних чинників на швидкість окисно-відновної реакції, встановлено, що процес у будь-якому випадку супроводжується індукційним періодом – стадією утворення частинок Ni(0), які володіють каталітичною активністю. В процесі отримання порошків нікелю у водних розчинах встановлено [203, 226, 228], що за величиною одержані частинки володіють широким фракційним спектром. 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. Зацікавленість представляє можливість активування реакції відновлення Ni<sup>2+</sup> з використанням як активатора відновлення гідрозолів – колоїдних розчинів (КР) з нано- та ультрадисперсними частинками металів (табл. 3.4.) [228]. З підвищенням температури та використанням готових КР, як активаторів, кінетична крива зміщується у бік осі ординат, оскільки зменшується індукційний період, а реакція відновлення уже на самому початку відбувається з високою швидкістю [203, 226, 228]. В такому випадку відновлення починається самовільно на поверхні введеного активатора і наступне зростання швидкості реакції пов'язане з її автокаталітичною природою.

За опрацьованою методикою одержання частинок нікелю, здійснено і процес відновлення йонів міді з водних розчинів CuSO<sub>4</sub> [225]. Як і у випадку осадження Ni(0) для відновлення Cu<sup>2+</sup> використовували гіпофосфіт натрію (табл. 3.5).

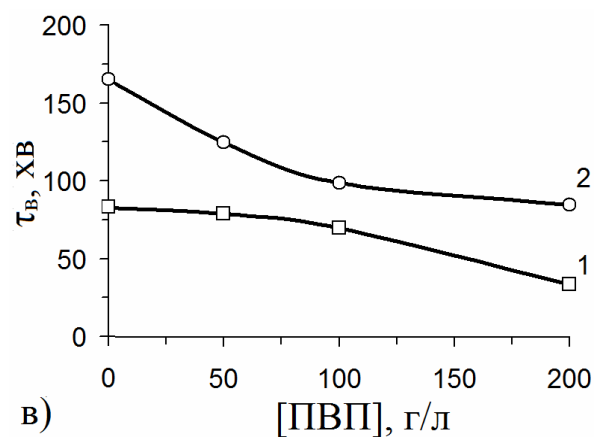
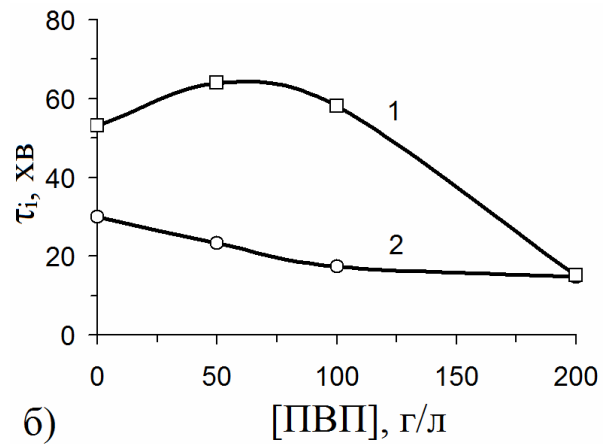
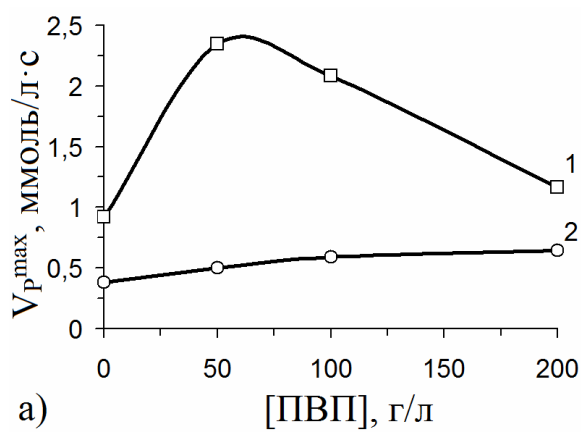


Рис. 3.11. Залежність максимальної швидкості реакції відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  (а), тривалості індукційного періоду (б), тривалості відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  (в) від вмісту ПВП в ОВС ( $[\text{NiSO}_4] = 0,55$  моль/л;  $[\text{AgNO}_3] = 0,25$  г/л):  
1 –  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,5$ ; 2 –  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4,5$

Таблиця 3.4

Залежність кінетичних параметрів відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  від температури та природи активатора ( $\text{pH} = 7,5$ ;  $[\text{NiSO}_4] = 0,55$  моль/л)

№	Активатор	T, °C	$V_p^{\max}$ , ммоль/л·с	$\tau_i$ , хв	$\tau_b$ , хв
1	$\text{AgNO}_3$	60	0,92	53	83
2	КР Ni	60	0,18	21	136
3	КР Ni	70	0,50	13	106
4	КР Ni	80	1,29	7	52

Таблиця 3.5

Залежність кінетичних параметрів відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  від температури\*

№	Температура, °C	$V_p^{\max}$ , ммоль/л·с	$\tau_i$ , хв	$\tau_b$ , 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

\*  $[\text{CuSO}_4] = 0,55$  моль/л; відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  у присутності ПВП ( $[\text{ПВП}] = 200$  г/л)

Встановлено, що осадження частинок міді в об'ємі розчину відбувається без технологічних ускладнень і є можливим без додавання до окисно-відновної системи комплексоутворюючих речовин та активаторів [231]. Для одержання окисно-відновної системи у воді розчиняли у певному співвідношенні  $\text{CuSO}_4$  (0,011-1,1 моль/л) та  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (0,024-2,4 моль/л). В результаті досліджень встановлено, що відновлення йонів  $\text{Cu}^{2+}$  з високою швидкістю відбувається вже за  $70^\circ\text{C}$  (табл. 3.5).

### **3.2.2. Структурні характеристики хімічно осаджених металів як наповнювачів полімерних гідрогелів**

В результаті реакції хімічного відновлення утворений метал не завжди одержується у вигляді порошку, крім того одержаний метал також не завжди є чистим металом. Так, під час відновлення йонів нікелю за допомогою гіпофосфітів отримується сплав нікелю з фосфором. Співвідношення компонентів у такому сплаві залежить від умов проведення реакції відновлення [214, 216, 232]. Аналогічно до кінетичних закономірностей відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  експериментальні відомості про структурні характеристики осадженого металу, в основному, стосуються одержання різного роду покриттів [214, 233]. Практично відсутні відомості, щодо структури металу, який одержаний в полімерній матриці або об'ємі розчину. Під час осадження нікелю одержуються полідисперсні частинки металу [200]. Як було зазначено, поряд з частинками, що осідають за декілька хвилин присутні фракції порошку  $\text{Ni}(0)$ , які знаходяться у завислому стані протягом декількох годин, що вказує на полідисперсність таких систем. (рис. 3.12.) Тому, одним із завдань роботи було встановлення характеру розподілу елементів дисперсної фази за розмірами. Дослідження дисперсності одержаних порошоків металу здійснювали з використанням седиментаційного аналізу та електронної мікроскопії за методиками 2.2.2. та 2.2.9 відповідно. На рис. 3.13 наведено мікрофотографії порошоків нікелю, які отримані за різних температур та початкового рН середовища.

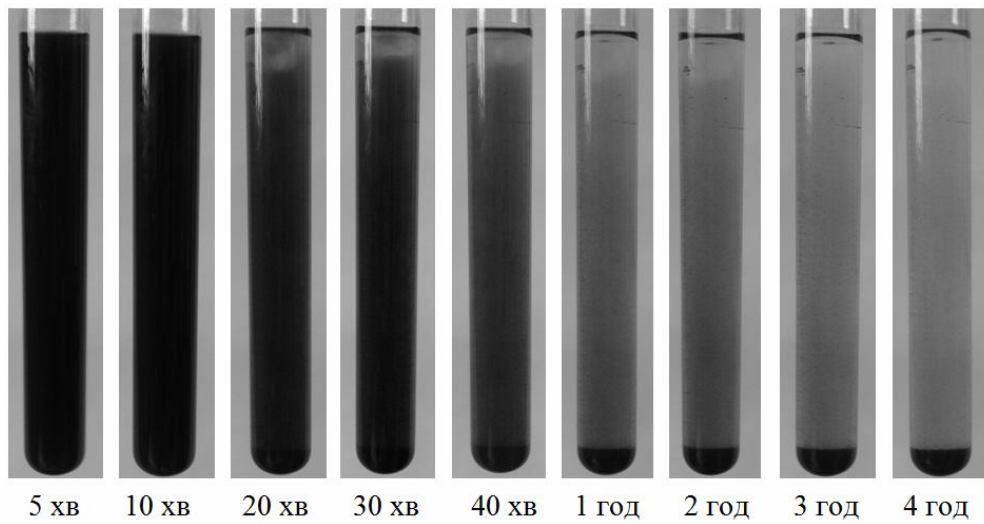


Рис. 3.12. Кінетика осідання одержаного порошку Ni(0) у водному розчині

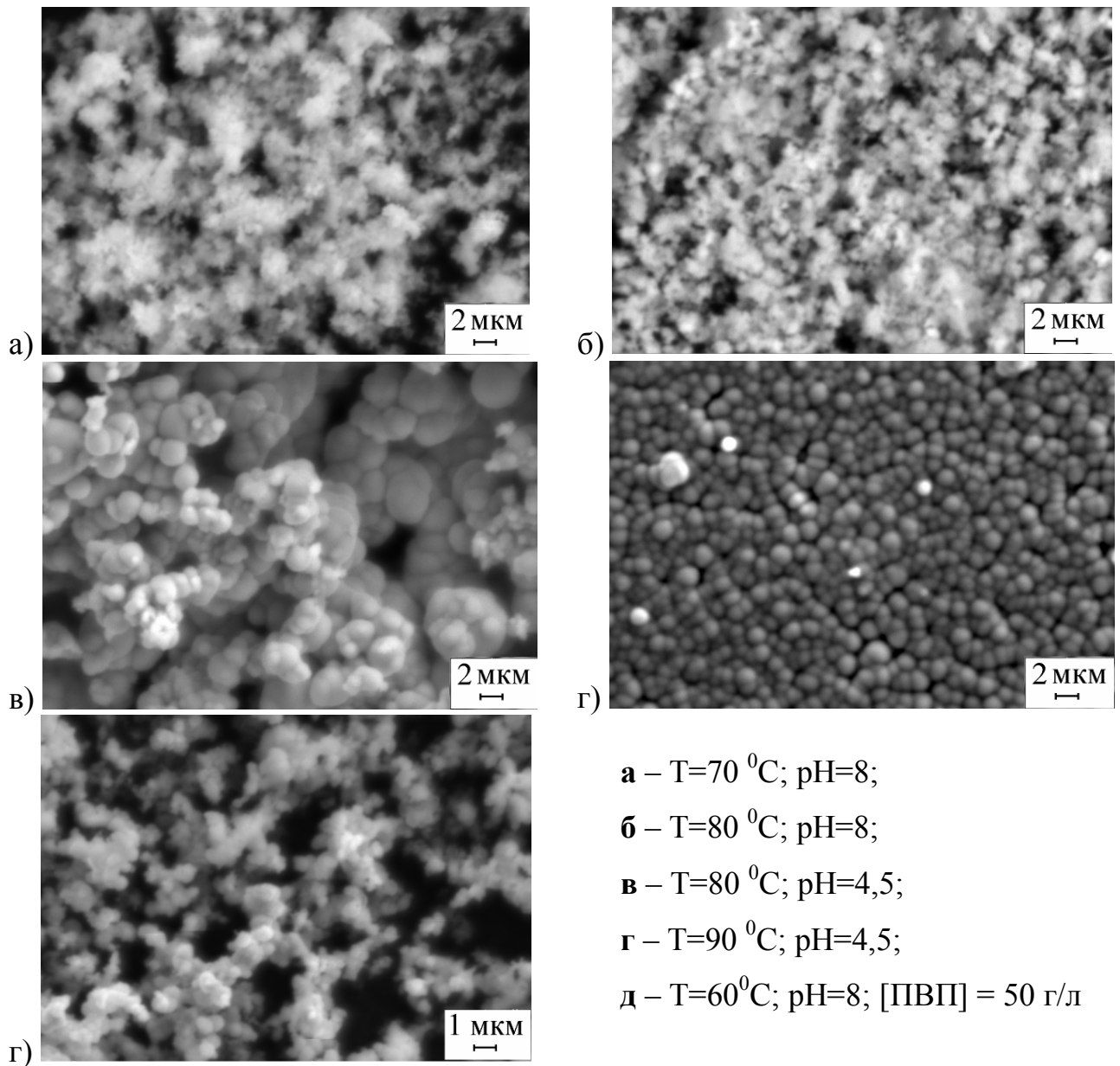


Рис. 3.13. СЕМ фотографії зразків порошоків Ni(0), одержаних за різних умов

Аналізуючи отримані мікрофотографії, встановлено, що усі одержані частинки мають сферичну форму, незалежно від їх умов осадження [200]. Також можна відзначити, що розмір осаджених частинок металу, в значній мірі, залежить від умов проведення реакції відновлення. Наприклад, частинки, які отримані у лужному середовищі характеризуються на порядок меншими розмірами (рис. 3.13, а, б), порівняно із частинками, одержаними у кислому середовищі (рис. 3.13, в, г). Збільшення температури відновлення сприяє зменшенню розміру частинок як і у лужному, так і у кислому середовищах. Також необхідно відмітити той факт, що порошок металу отриманий за високих температур, характеризується найменшою полідисперсністю. Результати скануючої електронної мікроскопії не у всіх випадках можуть бути використані для оцінки розмірів частинок металу. Особливо це стосується нанодисперсних порошоків, одержаних у лужному середовищі. Середній розмір частинок Ni(0), одержаних у лужному середовищі, можливо оцінити приблизно в 0,1-0,2 мкм, у кислому – 1-3 мкм.

Як згадувалося вище, існує велика кількість наукових праць, які стосуються використання водорозчинних полімерів, у т.ч. ПВП, як стабілізаторів частинок у процесах хімічного відновлення металів [229, 230]. ПВП є компонентом реакційної суміші під час синтезу композитів на основі ПВП-пр-пГЕМА кополімерів та використовується у кількості 10–50 мас.ч. Присутність ПВП під час осадження нікелю дозволила отримати порошок металу з найменшою полідисперсністю (рис. 3.13, д.), однак, в даному випадку, діаметр отриманих частинок нікелю є дещо більшим, порівняно з порошком, який отриманий за відсутності ПВП (рис. 3.13, а) і становить в середньому 0,5 мкм [200].

У реальних колоїдних системах частинки, що утворюють дисперсну фазу, за своїми розмірами не бувають однаковими – це, як правило, полідисперсні системи. Для встановлення закону розподілу частинок Me(0) за розмірами використовують дисперсний аналіз. У дисперсних системах, в яких відсутній броунівський рух диспергованої фази, частинкам характерне осідання під дією сили тяжіння. Процес відбувається до повного випадання частинок Me(0) в осад і



його тривалість залежить, в основному, від характеристик металевих частинок (величина і природа). Для характеристики фракційного складу і розмірів диспергованих частинок на практиці користуються седиментаційними методами, суть яких полягає у дослідженні процесів осідання частинок під впливом сили тяжіння. У процесі хімічного відновлення йонів металів може відбуватися агломерація осаджених частинок [234]. Утворення агломератів нікелю посилюється за рахунок його магнітних властивостей. Підтвердженням агломерації частинок нікелю під час його осадження є результати седиментаційного аналізу, на основі яких було побудовано диференційні криві розподілу за розмірами частинок нікелю, залежно від умов осадження [200]. Диференційна крива розподілу демонструє залежність маси частинок у відсотковому співвідношенні від усієї маси речовини, розмір яких знаходиться в діапазоні  $d_{n+1} - d_n$  [186]. Одержані результати (рис. 3.14.) показують, що температурний режим процесу відновлення суттєво впливає на величину одержаних металевих частинок та їх фракційний склад. Слід відмітити, що підвищення температури призводить до утворення агломератів з більшими розмірами. За низьких ( $60^{\circ}\text{C}$ ) температур одержуються порошки нікелю, у складі яких переважає фракція з частинками, які характеризуються діаметром в межах 0,3-1,5 мкм. Полідисперсні частинки металу одержуються за температур 70 $^{\circ}\text{C}$  та 80 $^{\circ}\text{C}$  [200]. У випадку осадження нікелю в присутності ПВП, полідисперсний порошок одержували за умови додавання до окисно-відновної системи великих кількостей полімеру (рис. 3.15.). Найменший діаметр частинок та мінімальну полідисперсність було одержано за вмісту в реакційному середовищі полівініпіролідону 50 г/л.

Дослідженнями встановлено, що додавання до ОВС нітрату срібла забезпечує можливість одержання порошків металу, які характеризуються розміром частинок в межах 0,3-1,5 мкм. Водночас у випадку використання як активатора колоїдного розчину готових частинок нікелю, одержуються полідисперсні порошки (рис. 3.16.) [200].

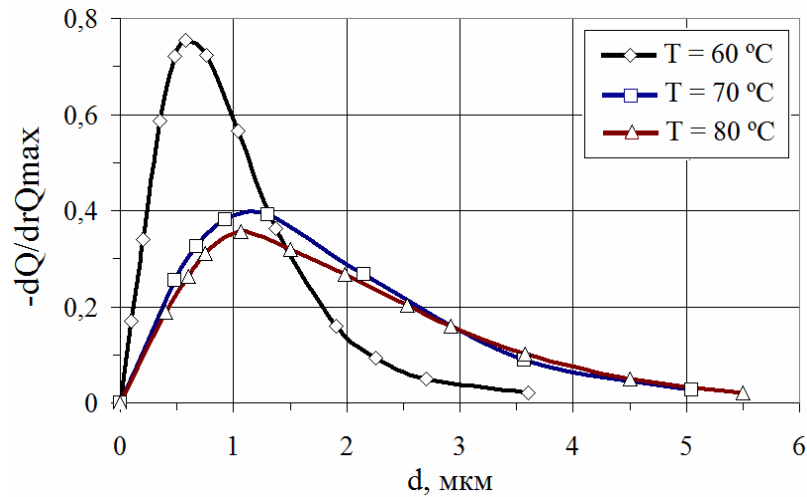


Рис. 3.14. Диференційні криві розподілу МЧ Ni(0) за розмірами залежно від температури хімічної реакції відновлення ( $[\text{NiSO}_4] = 0,55$  моль/л;  $\text{pH}=8$ )

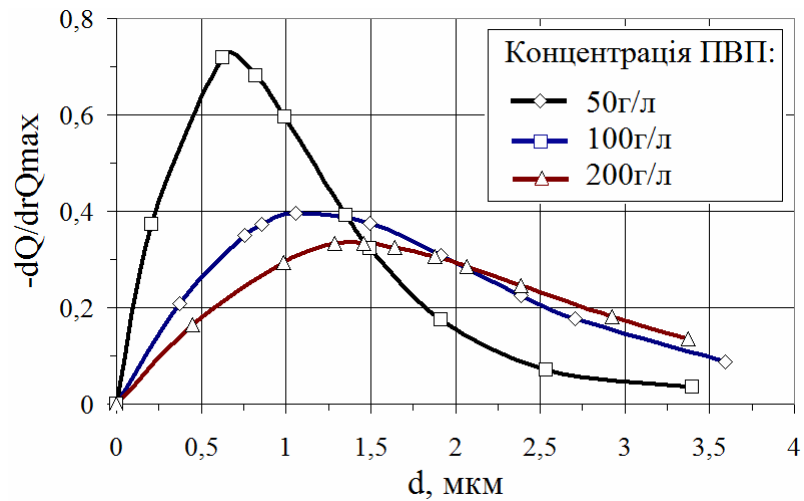


Рис. 3.15. Вплив вмісту ПВП на характер диференційних кривих розподілу частинок Ni(0) за розмірами ( $[\text{NiSO}_4] = 0,55$  моль/л;  $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}=8$ )

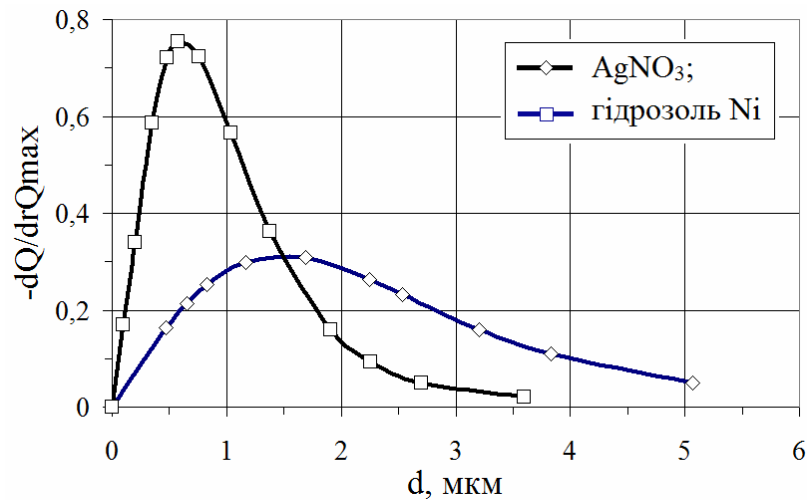


Рис. 3.16. Вплив природи активатора на характер диференційних кривих розподілу частинок Ni(0) ( $\text{pH}=8$ ;  $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ )

Із збільшенням концентрації прекурсорів відновлення диференційна крива розподілу частинок металу зміщується в бік зростання їх діаметру (рис. 3.17.).

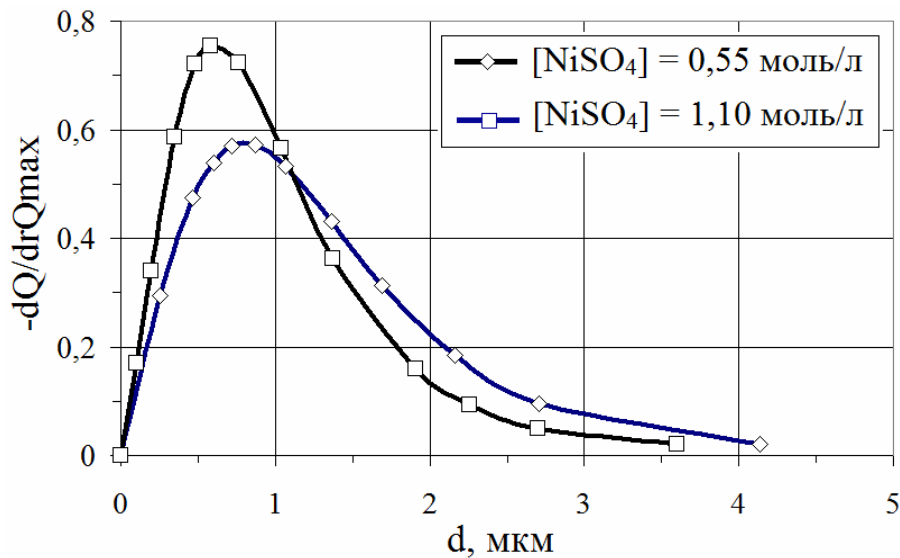


Рис. 3.17. Вплив концентрації прекурсорів відновлення на дисперсний склад осаджених частинок металу (pH=8; T=60°C)

Відновлення  $Ni^{2+}$  за допомогою гіпофосфітів – це окисно-відновна реакція, результатом якої є утворення металічного нікеля. Як у кислому, так і у лужному середовищі під час реакції відновлення одночасно утворюється 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 підвищує стійкість  $Ni(0)$  до окиснення, але погіршує його магнітні та електропровідні властивості [216]. Встановлено [214], що вміст фосфору у продукті Ni-P залежить від умов здійснення процесу відновлення і коливається в межах від 3 до 25% [200]. Високий вміст фосфору на поверхні осаджених частинок нікелю одержують, як правило, з кислих розчинів. Проведений енергодисперсійний аналіз (ЕДА) дозволив оцінити вміст фосфору в одержаних зразках порошків нікелю. На рис. 5.18. зображено ЕДА спектри порошків нікелю, осаджених за різних початкових рН розчинів. Як бачимо, в спектрах присутні лінії, характерні як для нікелю, так і для фосфору [200].

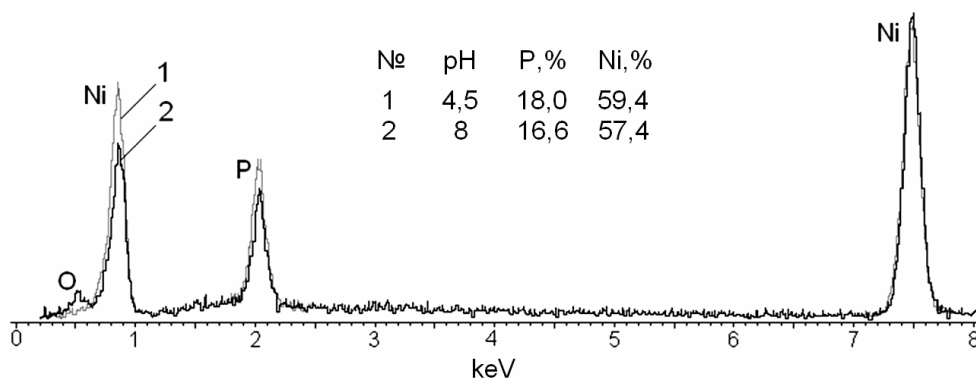


Рис. 3.18. ЕДА спектри поверхні частинок нікелю, одержаних за різних рН

Одержані у кислому середовищі порошки, за своїм складом, значно відрізняються від порошоків, які отримані в лужному середовищі. Встановлено, що у порошках, які синтезовані у кислому середовищі, кількість фосфору є значно вищою ніж у порошках, які одержані з лужних розчинів. Разом з тим, на поверхні частинок нікелю, який був осаджений за початкового рН=8, присутній кисень, що свідчить про наявність оксиду нікелю.

Встановлено, що порошки нікелю, осаджені у лужному середовищі містять фракцію з магнітними властивостями, які проявляються у магнітному полі. Існування фракцій з різною магнітною сприйнятливістю можна пояснити різним вмістом фосфору на поверхні Ni(0)-частинок, кількість якого залежить від рН реакційного середовища. Оскільки під час реакції відновлення рН постійно змінюється, то і вміст фосфору на поверхні частинок на початку і вкінці реакції відновлення буде відрізнятися. Менший вміст фосфору сприяє збільшенню фракції нікелю з магнітними властивостями. На рис. 3.19, (а) зображено вплив температура реакції відновлення на вміст фосфору в осаджених порошках нікелю. Для порошоків, одержаних у кислому середовищі зростання температури відновлення викликає зменшення вмісту фосфору, у лужному середовищі вплив температури є протилежним [200]. Вплив концентрації NiSO<sub>4</sub> на вмісту фосфору на поверхні осаджених Ni(0)-частинок представлена на рис. 3.19, б. За початкового рН=8 та T=60°C залежність вмісту фосфору у порошок металу від концентрації Ni<sup>2+</sup> є незначною – з підвищенням концентрації прекурсору в межах 0,01÷1,1 моль/л вміст фосфору зменшується з 8,7 до 8,4 мас.%.

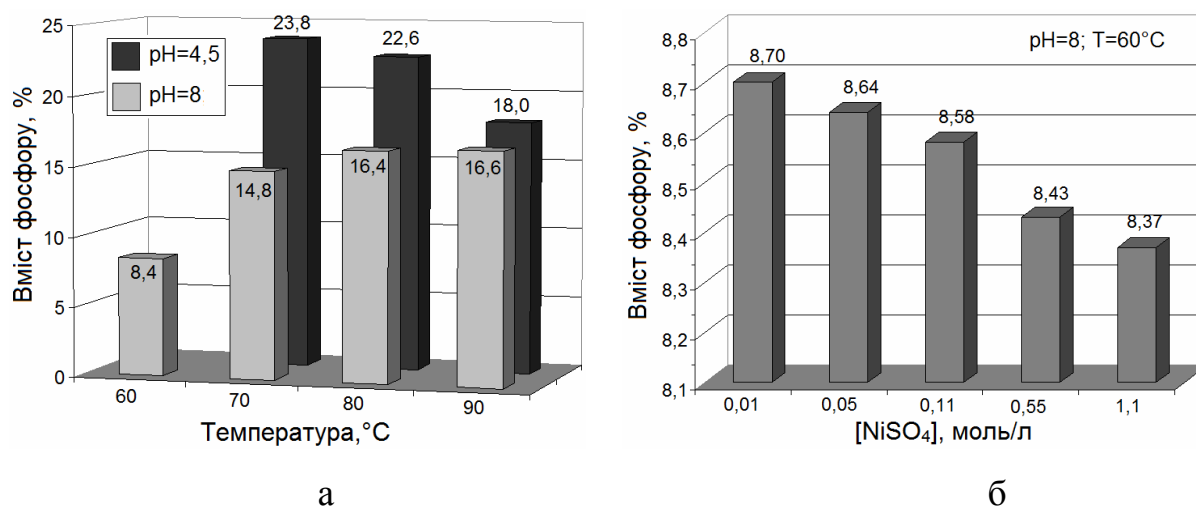


Рис. 3.19. Вплив температури (а) та концентрації  $NiSO_4$  (б) на вміст фосфору у структурі осадженого нікелю

Отримані результати не дозволяють переконливо стверджувати про осадження металічного нікелю. З метою підтвердження одержання частинок  $Ni(0)$  здійснено рентгеноструктурний аналіз синтезованих порошків. Дані рентгеноструктурного аналізу дозволили ідентифікувати фазу нікелю в отриманих порошках (рис. 3.20.). На дифрактограмі (рис. 3.20., крива 1) спостерігається присутність одного розширеного піку в області  $2\Theta = 44$ . Відсутність прояву інших піків, характерних для  $Ni(0)$ , пояснюється одержанням рентгеноаморфного металу. Доказом цього припущення є отримана рентгенограма нікелю після термічної обробки (рис. 3.20, крива 2). Термообробку здійснювали за температури 773К, яка є значно нижчою за температуру плавлення нікелю, але достатньою для рекристалізації в його частинках. Як видно з одержаних результатів, на дифрактограмі порошку нікелю після термообробки з'явилися піки, характерні міжплощинним відстаням  $Ni(0)$  для  $2\Theta = 44, 51, 76, 93$  кутових градусів.

Дослідженнями встановлено, що, на відміну від частинок  $Ni(0)$ , до агломерації в більшій мірі здатні новоутворені частинки  $Cu(0)$  (рис. 3.21., а). З метою осадження порошку міді менших розмірів як стабілізатор в процесі відновлення був використаний ПВП. На основі аналізу результатів СЕМ встановлено, що розмір частинок міді, стабілізованих ПВП, знаходиться в межах  $0,5\div 1,5$  мкм (рис. 3.22, а).

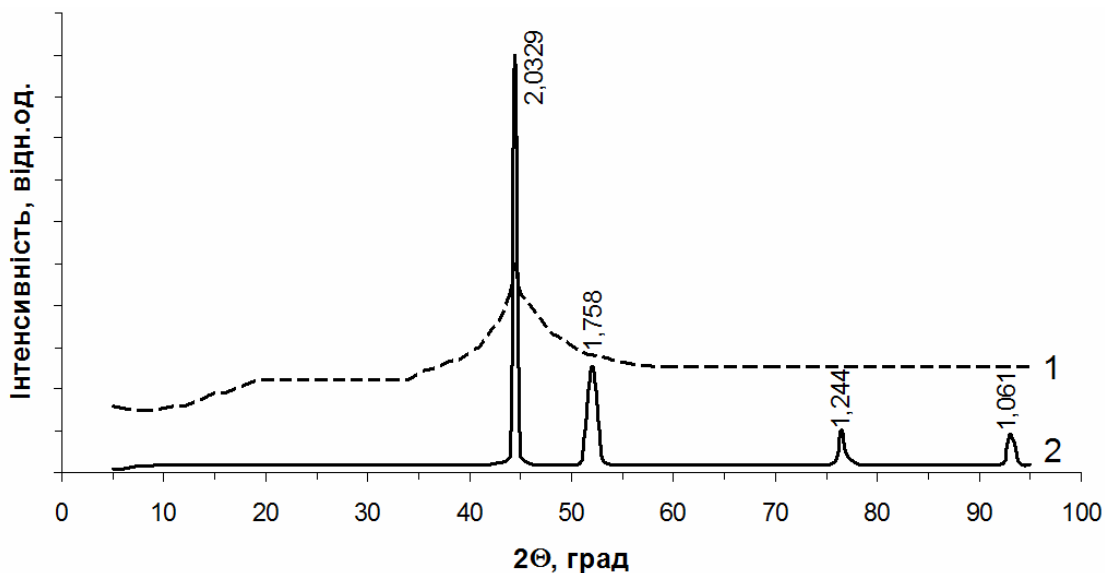


Рис. 3.20. Дифрактограми осаджених порошків Ni(0):

1 – нікель після осадження; 2 – нікель після рекристалізації

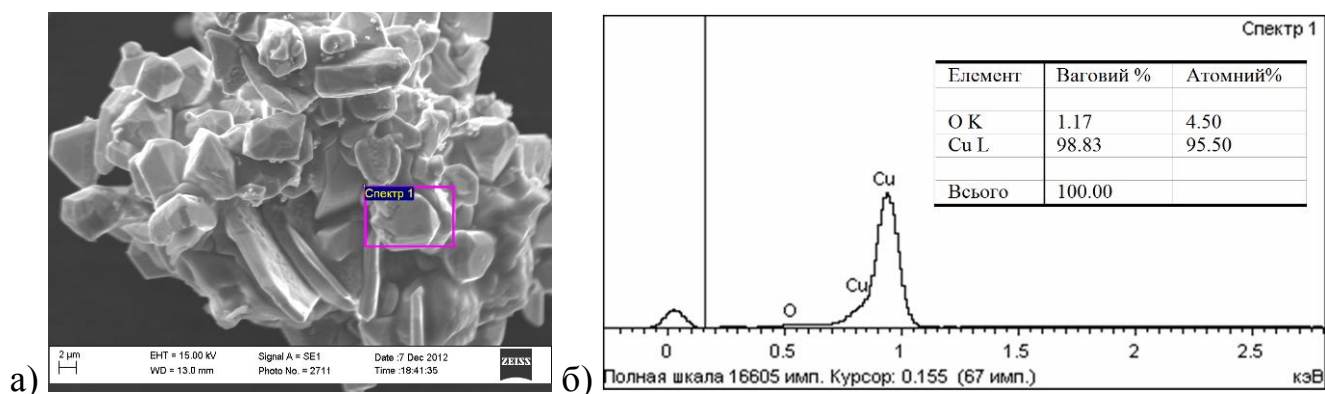


Рис. 3.21. СЕМ фотографія (а) та енергодисперсійний рентгенівський спектр порошку Cu(0), осадженого без ПВП (Т=343К, рН=6,2)

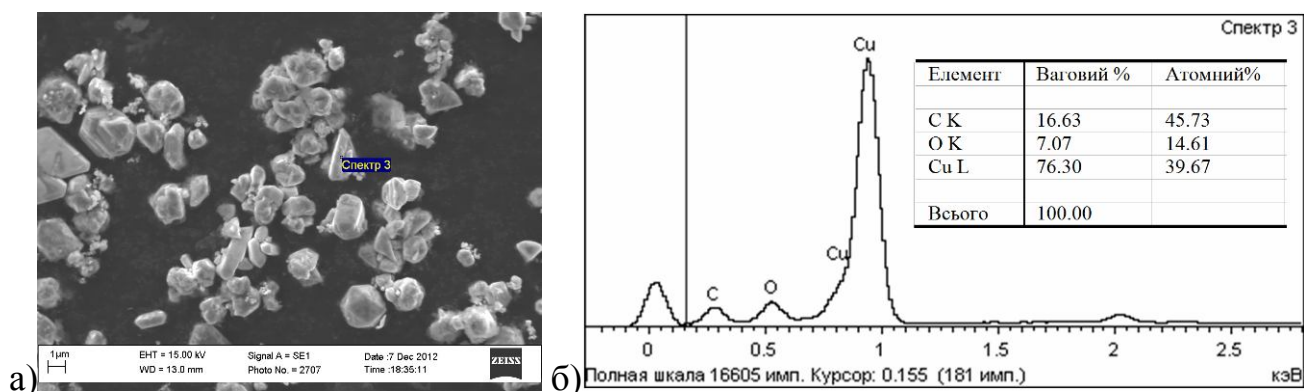


Рис. 3.22. СЕМ фотографія (а) та енергодисперсійний рентгенівський спектр частинок Cu(0), стабілізованих ПВП (Т=343К, рН=6,2)

Водночас, за ідентичних умов, без використання ПВП осаджуються частинки міді у вигляді агломератів величиною  $50 \div 80$  мкм. Обмеження росту металевих частинок під час реакції відновлення забезпечується екрануванням їх поверхні полівінілпіролідом [235]. За результатами енергодисперсійного 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. 3.21, б; рис. 3.22, б).

### **3.3. Термометричні дослідження закономірностей кінетики полімеризації ПВП/ГЕМА композицій**

Дослідження кінетики є важливим завданням під час вивчення будь-якого полімеризаційного процесу, у тому числі і у випадку одержання металонаповнених гідрогелів методом полімеризації з одночасним осадженням  $\text{Me}(0)$ . Кінетичні закономірності синтезу полімеру впливають на його структуру, властивості, а також технологічні особливості формування виробів на його основі. Однак, у випадку проведення одночасно двох процесів – полімеризації та осадження металу, через багатокomпонентність вихідної реакційної суміші та наявність у реакційній системі прекурсорів і продуктів реакції відновлення точне встановлення кінетичних характеристик полімеризації є ускладненим. ГЕМА в присутності ПВП полімеризується за радикальним механізмом через стадію утворення комплексу з перенесенням заряду [207]. Така полімеризація є екзотермічним процесом і відбувається з гель-ефектом, що спричиняє саморозігрівання системи [191, 205]. Тепло, яке виділяється під час екзотермічної реакції полімеризації дає змогу використати термометричний метод для оцінки кінетичних закономірностей кополімеризації ПВП з ГЕМА в присутності окисно-відновних систем [190]. Екзотермія реакції полімеризації може бути також використана як додаткове джерело енергії для хімічного відновлення йонів металів, що забезпечить зменшення температури відновлення та початкової температури полімеризації. Таке використання теплоти реакції полімеризації дозволить зменшити енергетичні витрати на виготовлення композитів і

підвищити ефективність процесу. Тому, доцільним є дослідити екзотермічні ефекти, які мають місце під час реакції полімеризації ПВП/ГЕМА композицій, що дасть можливість обґрунтувати температурний режим синтезу металонаповнених полімерів та розробити енергозберігаючу технологію одержання полімерів з одночасним осадженням металу [190, 236, 237].

На основі термометричного методу була розроблена методика дослідження кінетичних закономірностей процесу полімеризації ПВП/ГЕМА композицій з одночасним відновленням йонів металів (методика. 2.2.5.) [190]. Розраховані за допомогою термометричних кривих кінетичні параметри полімеризації є напівкількісними, а в деяких випадках лише ілюстративними та можуть використовуватися лише для порівняння ініціювальних або мономерних систем [190, 238]. У нашому випадку, даний метод є достатньо обґрунтований, оскільки кінетичні дослідження необхідні лише для порівняння і розроблення технології одержання кополімерів ПВП з ГЕМА, наповнених металами, та гідрогелів на їх основі. На одержаних термометричних кривих були виділені характерні параметри, що відповідають часу початку гелеутворення ( $\tau_{п.г.}$ ), області гелевого ефекту ( $\tau_{о.г.}$ ), часу досягнення максимальної температури екзотермії ( $\tau_{T_{max}}$ ), максимальної температури екзотермії ( $T_{max}$ ) та початкової температури полімеризації ( $T_0$ ) [205].

Відновлення йонів  $Ni^{2+}$  та  $Cu^{2+}$  гіпофосфітами відбувається з високою швидкістю за температури 90-95<sup>0</sup>С [216]. Встановлено, що здійснення реакції у лужному середовищі з додаванням до окисно-відновної системи активатора відновлення забезпечує осадження частинок нікелю та міді за температури 60-70<sup>0</sup>С (п.3.2.). Ініціатором полімеризації був пероксид бензоїлу (ПБ), який широко використовується для радикальної полімеризації, зокрема, і при одержанні ПВП-пр-пГЕМА кополімерів [191, 236]. Температура полімеризації, у випадку використання ПБ, складає 80-90<sup>0</sup>С тому, він вважається ініціатором «гарячого отвердження» [239]. Проте встановлено, що полімеризація ПВП/ГЕМА композицій в присутності ПБ відбувається вже за температури 50<sup>0</sup>С, при чому швидкість полімеризації є високою. У зв'язку з цим, за початкову температуру



полімеризації було прийнято  $T_0 = 50^\circ\text{C}$  [236, 240].

Дослідження проводили за концентрації ініціатора  $0,1 \div 0,5$  мас.%. На рис. 3.23. (а) представлено кінетичні криві полімеризації. За початкової температури  $50^\circ\text{C}$  та вмісту ініціатора  $0,1$  мас.% спостерігається тривалий індукційний період з наступним гель-ефектом, який проявляється через  $67$  хв [190, 205]. При цьому максимальна температура екзотермії досягається через  $86$  хв та становить  $116,8^\circ\text{C}$ . Збільшення вмісту ПБ до  $0,3$  та  $0,5$  мас.% призводить до зменшення  $\tau_{T_{\max}}$ , відповідно, до  $26$  та  $23$  хв, а також до зменшення часу початку гель-ефекту і зростання максимальної температури екзотермії -  $121,1$  та  $124,5^\circ\text{C}$ , відповідно. Порівнюючи і аналізуючи отримані результати кінетичних параметрів полімеризації при різному вмісті ПБ, для проведення наступних досліджень обрано концентрацію ініціатора  $0,3$  мас.% [190]. Водночас встановлено, що за вмісту ініціатора  $0,3$  мас.% та мінімального вмісту  $\text{H}_2\text{O}$  у вихідній композиції  $10$  мас.ч. відбувається інтенсивне зростанням  $T_{\max}$ , яке супроводжується кипінням композиції, що негативно впливає на якість зразків (рис. 3.24.). Результатом розведення композиції розчинником і відповідного зменшення концентрації мономеру є закономірне зменшення початкової швидкості полімеризації, на що вказує збільшення часу початку гель-ефекту, а також  $\tau_{T_{\max}}$  (рис. 3.25, а) та значне зменшення  $T_{\max}$  (рис. 3.25, б) [190]. Збільшення вмісту води від  $10$  мас.ч. до  $50$  мас.ч. викликає пониження  $T_{\max}$  від  $121^\circ\text{C}$  до  $79^\circ\text{C}$ , а  $\tau_{T_{\max}}$ , відповідно, з  $22$  хв до  $40$  хв., а також зменшення температури кипіння вихідної композиції (рис. 3.26.). Водночас необхідно відмітити, що область гель-ефекту змінюється незначно (рис. 3.25, а). Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що найбільш оптимальною 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  $104^\circ\text{C}$  (рис. 3.26) і є вищою за максимальну температуру екзотермії під час її полімеризації (рис. 3.25, б.).

Експериментальні дослідження кінетичних закономірностей гель-ефекту полімеризації здійснювали, використовуючи вихідні композиції об'ємом  $5\text{ см}^3$ .

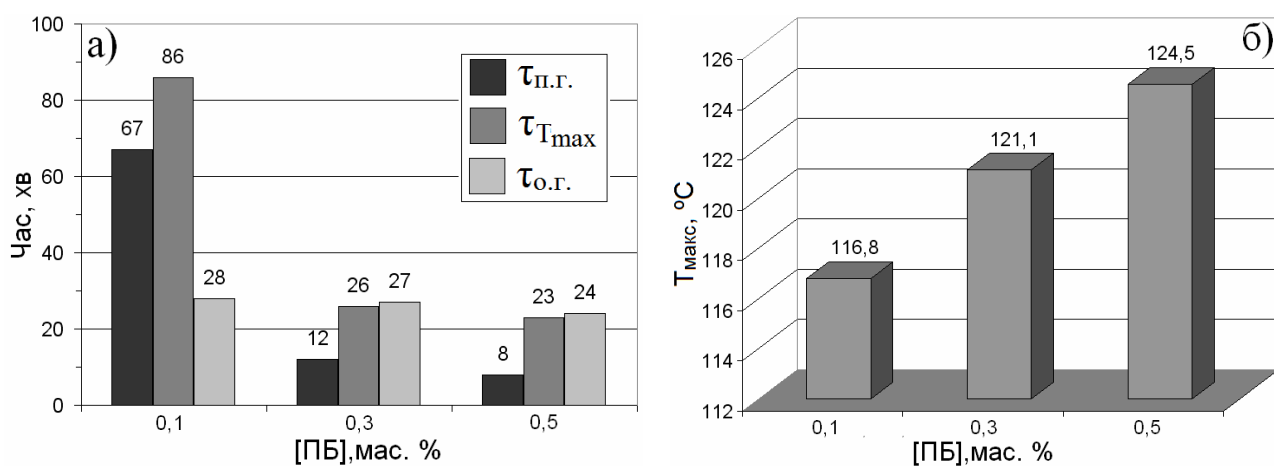


Рис. 3.23. Залежність часових параметрів гель-ефекту (а) та максимальної температури екзотермії (б) полімеризації ПВП/ГЕМА композицій від вмісту ПБ (ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О=8:2:1 мас.ч.;  $T_0=50^\circ\text{C}$ ;  $V_k=5\text{мл}$ )



Рис. 3.24. Утворення спіненого кополімеру внаслідок кипіння вихідної композиції (ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О=80:20:10 мас.ч.; [ПБ]=0,3 мас.%;  $T_0=50^\circ\text{C}$ )

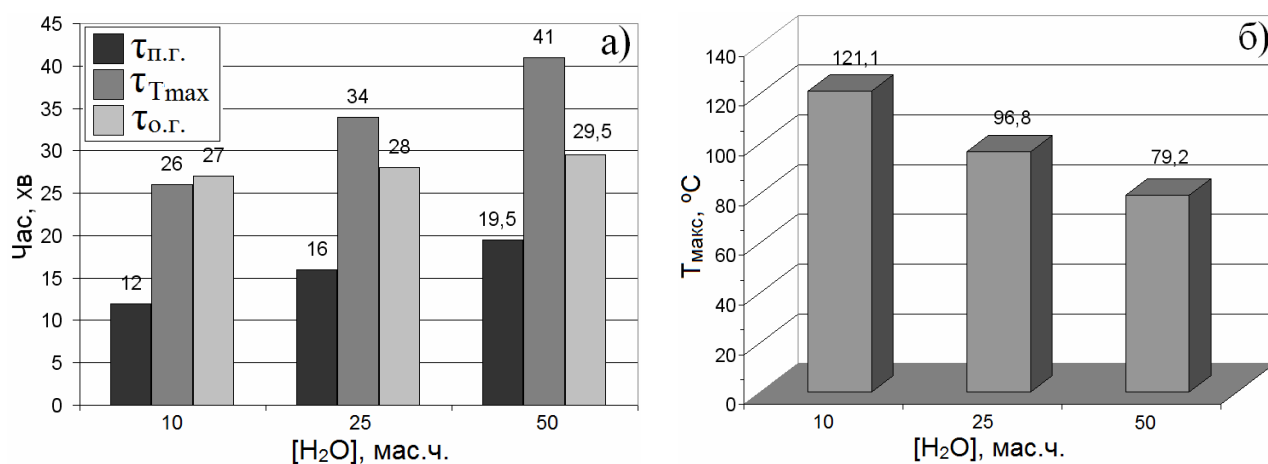


Рис. 3.25. Залежність часових параметрів гель-ефекту (а) та максимальної температури екзотермії (б) полімеризації ПВП/ГЕМА композицій від вмісту Н<sub>2</sub>О (ГЕМА:ПВП=8:2 мас.ч.;  $T_0=50^\circ\text{C}$ ; [ПБ]=0,3 мас.%;  $V_k=5\text{мл}$ )

З метою встановлення впливу кількості вихідної композиції на параметри екзотермії, були здійснені термометричні дослідження композицій з різним об'ємом (рис. 3.27). Як показують результати досліджень, із збільшенням об'єму вихідної композиції спостерігається зростання максимальної температури екзотермії. Однак, зростання  $T_{\text{макс}}$  є незначним і не перевищує  $T_{\text{кип}}$  композиції аналогічного складу (рис. 3.26.).

Експериментально встановлено, що на швидкість полімеризації значний вплив має присутність навіть незначного вмісту ОВС. Проведення одночасно реакцій полімеризації та хімічного відновлення йонів металу, закономірно позначається на збільшенні  $\tau_{T.\text{макс.}}$ ,  $\tau_{\text{п.г.}}$ ,  $\tau_{\text{о.г.}}$  та зниженні  $T_{\text{макс}}$  (рис. 3.28) [190]. При подальшому збільшенні вмісту компонентів ОВС у ПМК значно сповільнюється початкова стадія полімеризації – збільшуються  $\tau_{T.\text{макс.}}$  та  $\tau_{\text{п.г.}}$  (рис. 3.28, а), але водночас, практично не змінюється тривалість гель-ефекту та максимальна температура екзотермії (рис. 3.28, б). Такі особливості, ймовірно, пов'язані із стеричними чинниками, які викликані зростанням в реакційному середовищі кількості катіонів та аніонів окисника та відновника, які перешкоджають утворенню КПЗ між ПВП та ГЕМА, тим самим блокуючи активні центри ПВП [190]. Термометричними дослідженнями кополімеризації ПВП/ГЕМА в присутності ОВС різної природи (рис. 3.29.) встановлено, що найбільшою швидкістю полімеризації характеризуються композиції з одночасним відновленням йонів срібла з  $\text{AgNO}_3$  етанолом. Для композицій, які полімеризуються з відновленням  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  з їх сульфатів гіпофосфітом натрію характерна найменша швидкість полімеризації з мінімальною екзотермією. Також на швидкість полімеризації, окрім вмісту та природи ОВС, значний вплив має склад ПМК. Так, із збільшенням вмісту ПВП у композиції, збільшується її полімеризаційна здатність та зменшується  $\tau_{\text{п.г.}}$  (рис. 3.30) [190]. Збільшення вмісту ПВП у вихідній композиції скорочує  $\tau_{T.\text{макс}}$  та викликає зменшення  $T_{\text{макс}}$ . Таку особливість можна пояснити зниженням вмісту мономеру у вихідній композиції, від концентрації якого і залежить інтенсивність тепловиділення.

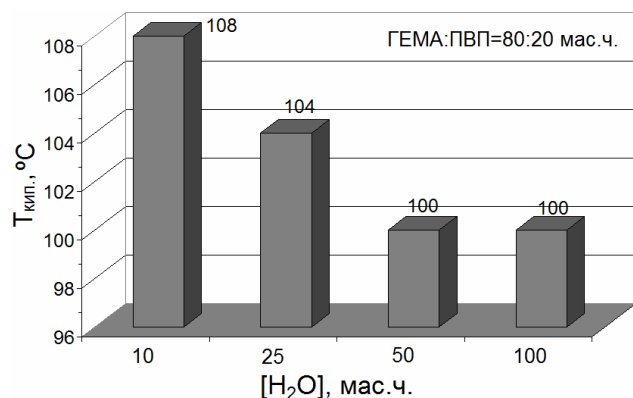


Рис. 3.26. Залежність температури кипіння ПВП/ГЕМА композиції від вмісту H<sub>2</sub>O

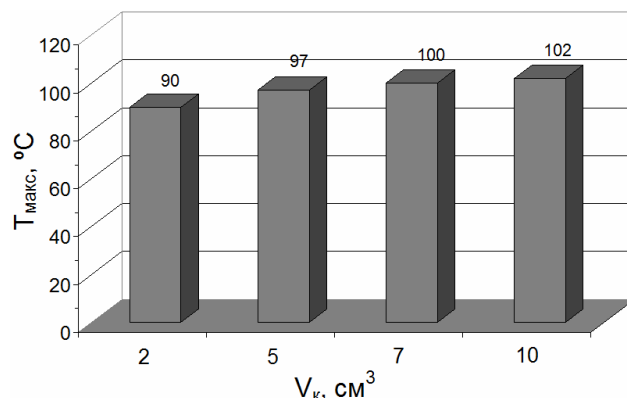


Рис. 3.27. Залежність T<sub>max</sub> екзотермії від об'єму вихідної композиції (V<sub>к</sub>) (ГЕМА:ПВП:H<sub>2</sub>O=8:2:2,5 мас.ч.; T<sub>0</sub>=50°C; [ПБ]=0,3 мас.%)

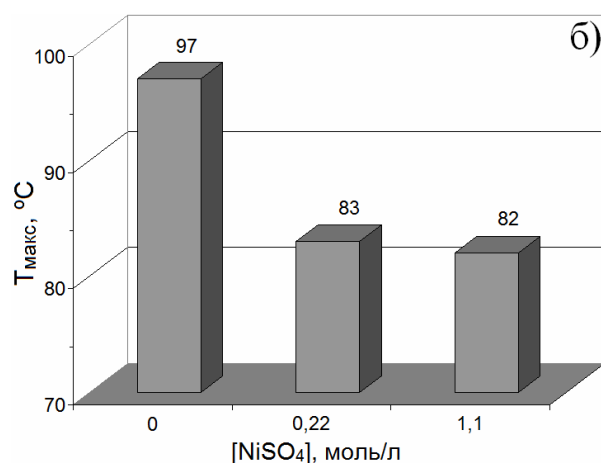
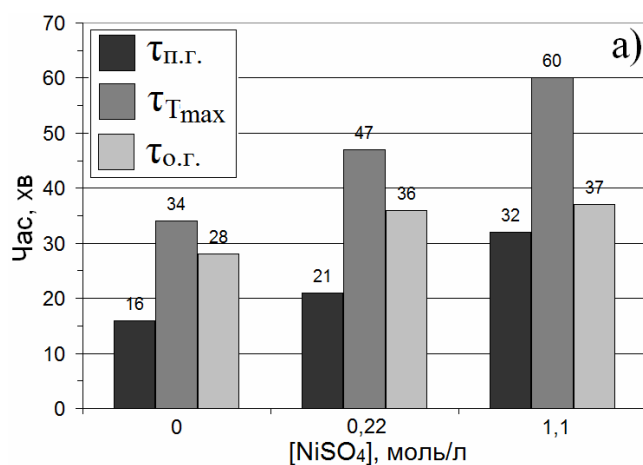


Рис. 3.28. Залежність параметрів гель-ефекту полімеризації ПВП/ГЕМА композицій від вмісту прекурсорів відновлення (ГЕМА:ПВП:H<sub>2</sub>O=8:2:2,5 мас.ч., V<sub>к</sub>=5мл; [ПБ]=0,3 мас.%, T<sub>0</sub>=50°C)

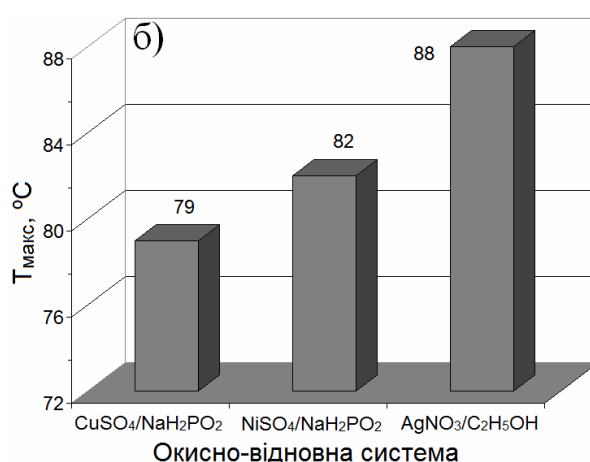
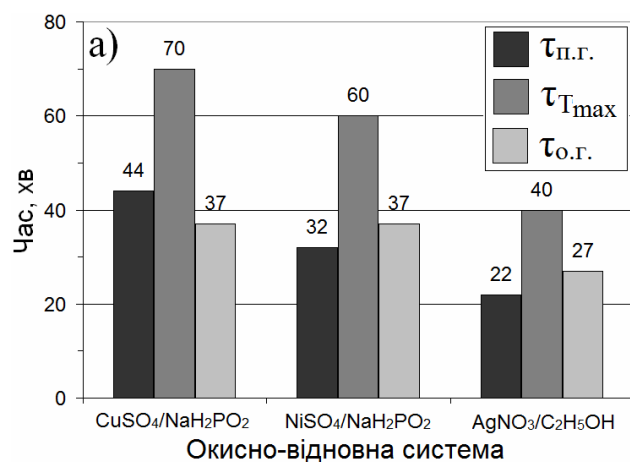


Рис. 3.29. Вплив природи окисно-відновної системи на параметри гель-ефекту реакції кополімеризації ГЕМА з ПВП (ГЕМА:ПВП: H<sub>2</sub>O=8:2:2,5 мас.ч., [ПБ]=0,3 мас.%; V<sub>к</sub>=5мл; [Відновник]=1,1 моль/л; T<sub>0</sub>=50°C)

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. В цьому випадку оптимальною можна вважати композицію зі складом ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч для якої  $\tau_{T_{\max}} = 47$  хв, а  $T_{\max} = 83^\circ\text{C}$ .

Зі збільшення  $T_0$ , закономірно, зростає і  $T_{\max}$  системи. В даному випадку значно швидше починається гель-ефект і спостерігається інтенсивніше виділення тепла реакційною системою і екзотермічний ефект полімеризації має місце на більш ранній стадії процесу (рис. 3.31.) [190]. За  $T_0 = 50^\circ\text{C}$  для композиції ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О=80:20:25 мас.ч максимальна температура полімеризації досягається через 34 хв від початку реакції і складає 96,8°С. У випадку  $T_0 = 70^\circ\text{C}$  максимальна температура полімеризації досягається через 11,5 хв і складає 127,3°С, при цьому значно зменшується область гель-ефекту. Для композицій, у яких одночасно відбувається і полімеризація, і відновлення йонів металу, спостерігається така ж закономірність, хоча швидкість полімеризації в присутності ОВС завжди є меншою [190]. Здійснення полімеризації за вищої температури, звичайно, спричинює підвищення швидкості процесів формування полімерної матриці та відновлення йонів металів. Водночас, внаслідок поганої теплопровідності полімеру відбувається його теплове розширення, що є причиною виникнення внутрішніх напружень та розтріскування зразка (рис. 3.32.) [90]. Тому процес полімеризації необхідно здійснювати, по можливості, за нижчих температурних умов, що забезпечить зменшення ймовірності появи внутрішніх напружень та неоднорідності синтезованого композиту. Під час вибору  $T_0$  необхідно враховувати склад полімер-мономерної композиції (рис. 3.30), а також вміст розчинника (рис. 3.25). Тому, наприклад, дослідження у напрямку синтезу металонаповнених кополімерів полімеризацією з одночасним відновленням на основі вихідної композиції складу ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О=80:20:25 необхідно здійснювали за початкової температури  $T_0 = 50^\circ\text{C}$ . Під час збільшення у композиції вмісту розчинника (рис. 3.25)  $T_0$  можливо підвищувати.

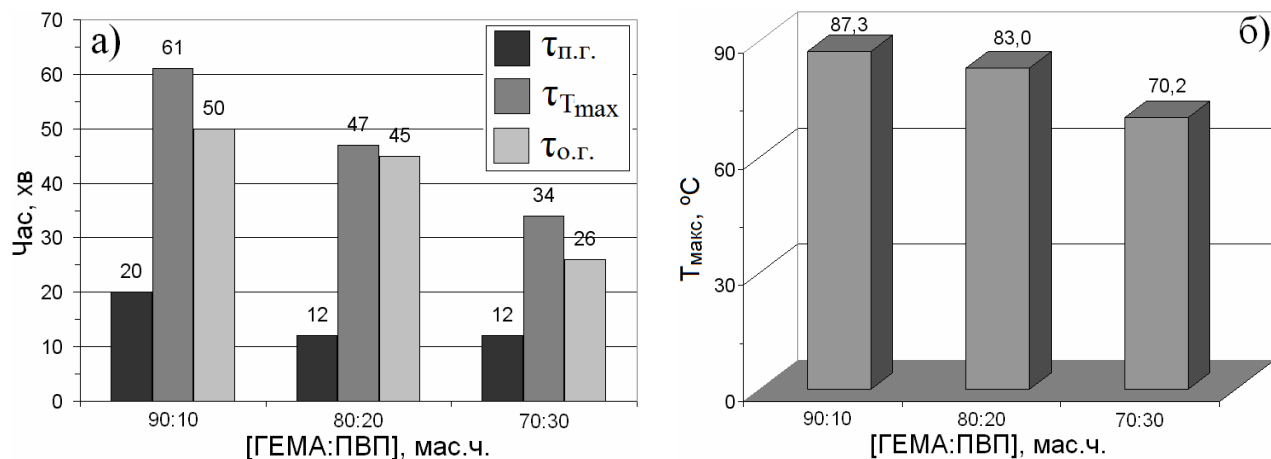


Рис. 3.30. Вплив складу ПМК на параметри гель-ефекту полімеризації ( $K:P_{OBC}=4:1$  мас.ч.;  $V_k=5$ мл;  $[ПБ]=0,3$  мас.%;  $T_0=50^\circ\text{C}$ ;  $[NiSO_4] = 0,22$  моль/л)

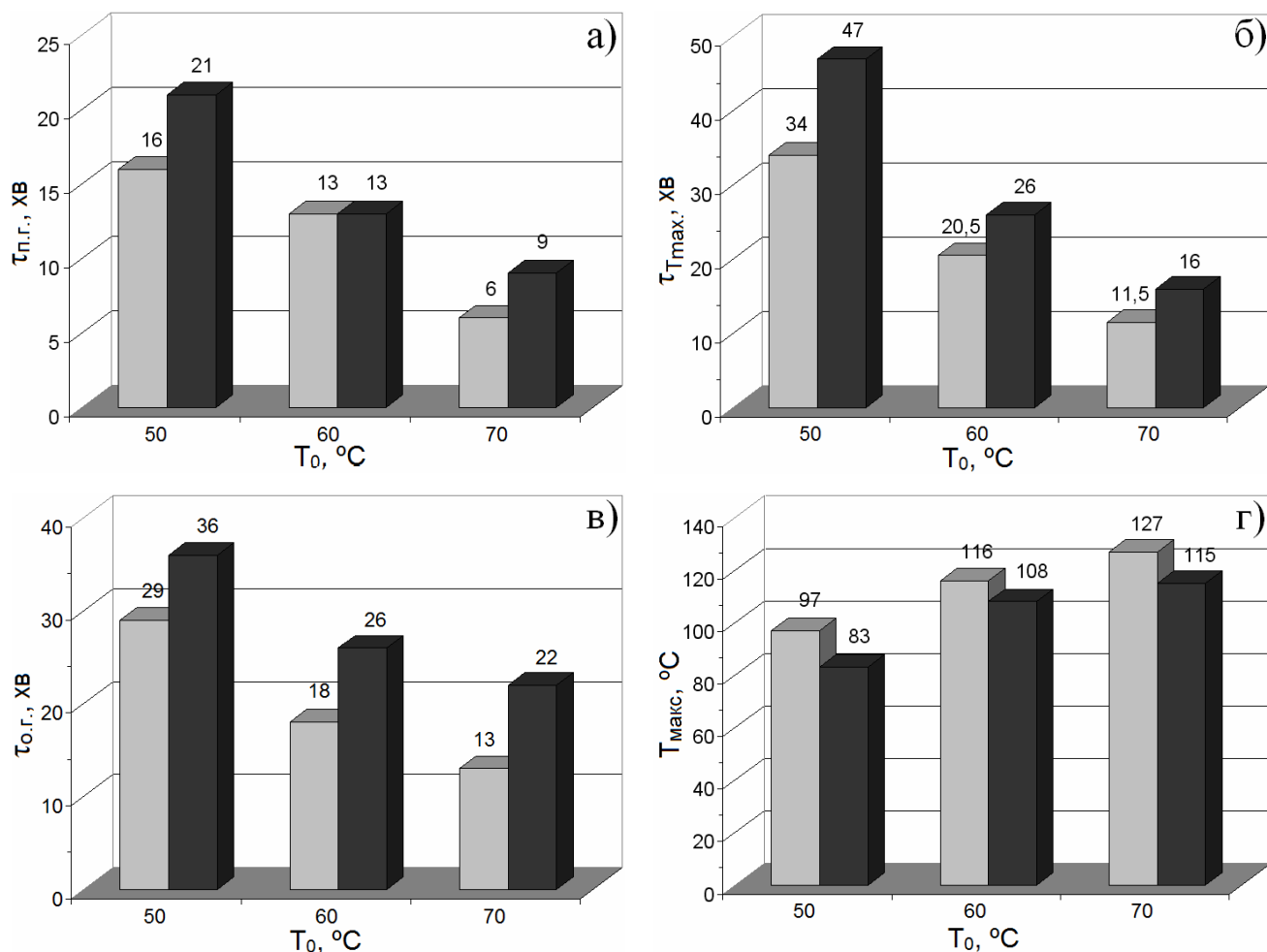


Рис. 3.31. Залежність параметрів гель-ефекту полімеризації ПВП/ГЕМА композицій від початкової температури ( $T_0$ ) (ГЕМА:ПВП:  $H_2O=8:2:2,5$  мас.ч.;  $[ПБ]=0,3$  мас.%;  $V_k=5$ мл;  $[NiSO_4] = 0,22$  моль/л):  $\square$  - без OBC;  $\blacksquare$  - з OBC

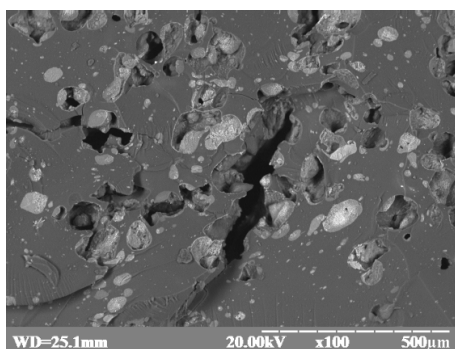


Рис. 3.32. Вплив процесів екзотермії на структуру зразка Ні-наповненого ПВП-пр-пГЕМА кополімеру ( $T_0=80^\circ\text{C}$ ) [90]

Аналізуючи отримані результати, процес одержання металонаповнених кополімерів ПВП-пр-пГЕМА можна представити за допомогою схеми, зображеної на рис. 3.33. Суть методу полягає у одночасному перебігу полімеризації ГЕМА у присутності ПВП та відновлення  $\text{Me}^{n+}$ .

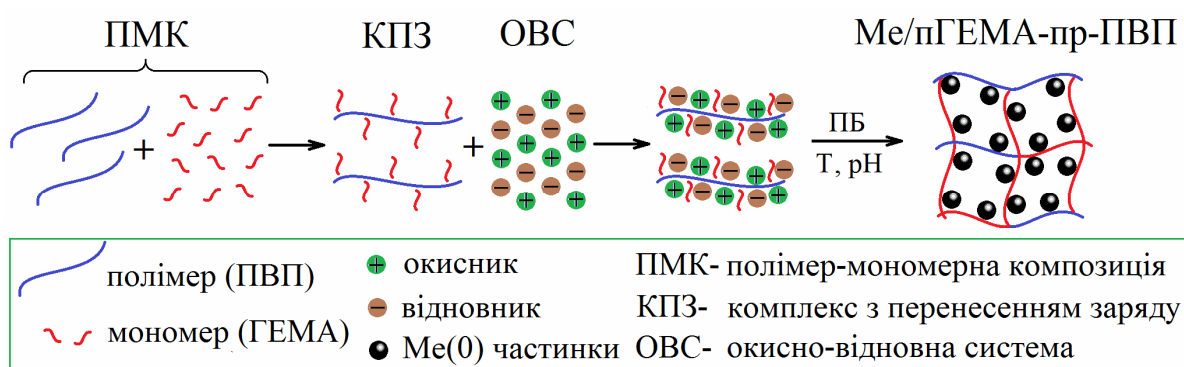


Рис. 3.33. Схема процесу утворення  $\text{Me}(0)/\text{ПВП-пр-пГЕМА}$  композитів

На першій стадії відбувається змішування ПМК з ОВС з утворенням вихідної композиції. Як зазначалось, між ПВП та ГЕМА утворюється КПЗ та відбувається сольватація молекул ГЕМА на полімерній матриці ПВП (рис. 3.1, а). При додаванні до ПВП/ГЕМА композиції прекурсорів відновлення утворюється  $\pi$ -комплекс за участі ГЕМА,  $\text{Me}^{n+}$  та ПВП (рис. 3.1, б). Наслідком присутності такої взаємодії є координування йонів  $\text{Me}^{n+}$  в межах утвореного КПЗ між мономером і ПВП (рис. 3.33). Під дією ПБ відбувається полімеризація ГЕМА в присутності ПВП за радикальним механізмом. Встановлено, що полімеризація ПВП/ГЕМА+ОBS композицій в присутності ПБ характеризується високою швидкістю вже за  $T_0=50^\circ\text{C}$  (рис. 3.31.). У результаті того, що молекули ГЕМА сольватуються на полімерній матриці ПВП, стає можливою передача кінетичного ланцюга (як з первинного радикала  $R^\bullet$ , так і з ростучого макрорадикала  $R_m^\bullet$ ) на макромолекулу ПВП в результаті чого і відбувається утворення прищепленого

кополімеру (рис. 3.34) [207]. Процес полімеризації ГЕМА в присутності ПВП проходить за радикальним механізмом та є екзотермічним, тобто, супроводжується гель-ефектом, який викликає саморозігрівання системи. Наслідком координування йонів  $Me^{n+}$  (рис. 3.1, б) є стабілізація утворених частинок  $Me(0)$ . Перебіг реакції хімічного відновлення йонів металів відбувається внаслідок дії виділеного тепла, під час екзотермічної реакції полімеризації. Однак, як свідчать результати досліджень, залежно від композиційного складу, вмісту ПБ та розчинника температура реакційного середовища може підніматися вище  $100^{\circ}C$ , що є небажаним під час формування полімерної матриці. Одним із методів полімеризації ПВП/ГЕМА композицій за низьких температур є здійснення процесу в присутності  $FeSO_4$  [208, 213]. Вплив йонів металів змінного ступеня окиснення сприяє тому, що полімеризація може відбуватися з високою швидкістю на повітрі і за кімнатної температури. Час полімеризації становить 5-30 хв. Кінетичними дослідженнями встановлено, що процес кополімеризації ГЕМА з ПВП у присутності йонів металів змінного ступеня окиснення проходить за йон-радикальним механізмом (рис. 3.35) з мінімальним індукційним періодом та з чітко вираженим гель-ефектом [208, 213]. Взаємодія відбувається в координаційній сфері йону металу, що супроводжується суттєвим послабленням  $\pi$ -зв'язку у мономері. Внаслідок такої взаємодії  $Fe^{2+}$  віддає один електрон молекулі мономеру (внаслідок чого відбувається розрив подвійного зв'язку) з утворенням  $Fe^{3+}$  та аніон-радикала мономера (рис. 3.36.). Утворений аніон-радикал може ініціювати подальший ріст ланцюга як за йонним, так і за радикальним механізмом (рис. 3.35.). У присутності  $Fe^{3+}$  відбувається, очевидно,

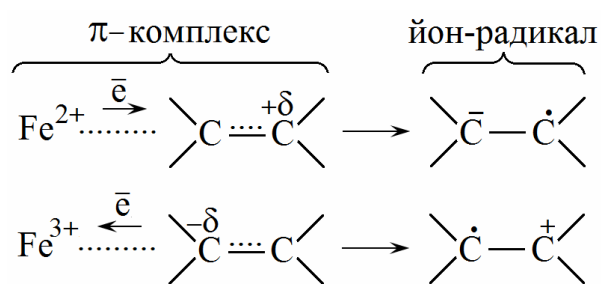


Рис. 3.36. Можливий механізм утворення йон-радикалів

перенесення електрона з мономера на  $Fe^{3+}$  і утворення катіон-радикала (рис. 3.36.). У подальшому реакція протікає за аналогією з  $Fe^{2+}$ . Таким чином відбувається постійне відновлення каталітичної здатності солі, що зображено на рис. 3.35.



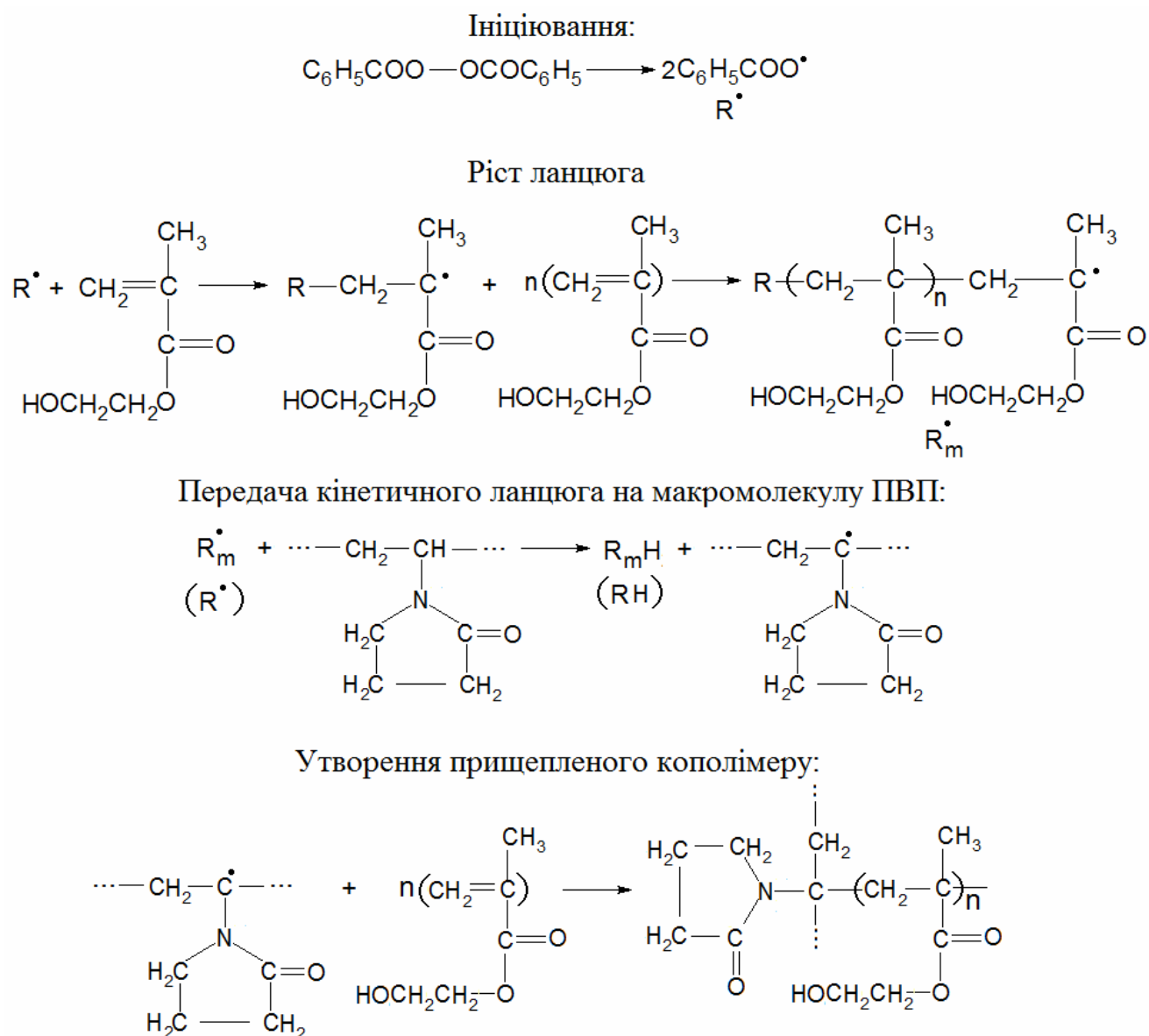


Рис. 3.34. Механізм утворення прищеплених кополімерів ПВП з ГЕМА

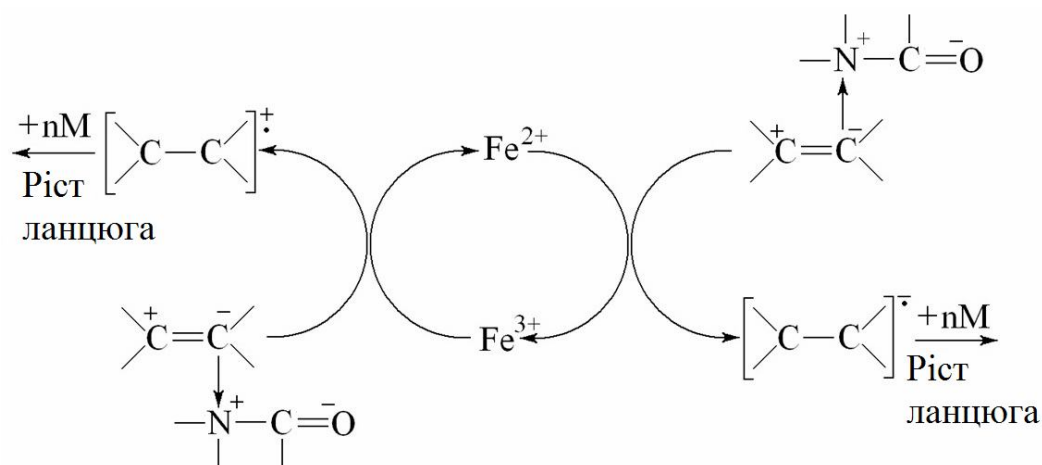


Рис. 3.35. Варіанти ініціювання полімеризації ГЕМА в присутності ПВП йонами заліза [208, 213]

Дослідження теплових ефектів реакції не проводили, хоча, очевидно, під час полімеризації, буде відбуватися виділення тепла реакційним середовищем [190]. Таким чином, зацікавлення викликає дослідження кінетики тепловиділення під час кополімеризації та визначення початку настання та величини максимальної температури екзотермії процесу. У табл. 3.6. представлені результати досліджень, які вказують на те, що полімеризація ПВП/ГЕМА композицій в присутності йонів феруму (II) (табл. 3.6., поз.1.) є екзотермічним процесом. Однак максимальна температура екзотермії становить  $52^{\circ}\text{C}$ , хоча і настає через 10 хв. За результатами попередніх досліджень була встановлена можливість використання комбінованої ініціувальної системи  $\text{FeSO}_4/\text{ПБ}$  для полімеризації композицій ПВП/ГЕМА за кімнатної температури [104, 205].

Дослідження полімеризації ГЕМА/ПВП з використанням, як ініціатора ПБ за початкової температури  $50^{\circ}\text{C}$  показали, що максимальна температура екзотермії досягається через 26 хв та становить  $121^{\circ}\text{C}$  (табл. 3.6, поз.2). Використанням комбінованої ініціувальної системи  $\text{FeSO}_4/\text{ПБ}$  для полімеризації композицій ПВП/ГЕМА досягнуто  $T_{\text{макс}}=83^{\circ}\text{C}$  за, відносно, короткий період часу ( $\tau_{\text{T.макс}}=33$  хв) та за кімнатної температури (табл. 3.6, поз.3). [190, 204, 236].

Таблиця 3.6.

Вплив ініціувальної системи та природи ОВС на параметри гель-ефекту кополімеризації ПВП з ГЕМА (ГЕМА:ПВП: $\text{H}_2\text{O}$ =8:2:1 мас.ч., [ПБ]=0,3мас.%;  $[\text{FeSO}_4]=0,01$  мас.%,  $T_0=25^{\circ}\text{C}$ ; pH=8;  $V_{\text{к}}=5\text{мл}$ )

№	Ініціувальна система	ОВС	$\tau_{\text{п.г.}}$ , хв	$\tau_{\text{T.макс.}}$ , хв	$\tau_{\text{о.г.}}$ , хв	$T_{\text{макс.}}$ , $^{\circ}\text{C}$
1	$\text{FeSO}_4$	-	0,3	10	22,7	52
2	ПБ( $T_0=50^{\circ}\text{C}$ )	-	12	26	27	121
3	$\text{FeSO}_4/\text{ПБ}$	-	2	33	44	83
4	$\text{FeSO}_4/\text{ПБ}$	$\text{NiSO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_2$	5	47	51	76
5	$\text{FeSO}_4/\text{ПБ}$	$\text{CuSO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_2$	10	54	54	73
6	$\text{FeSO}_4/\text{ПБ}$	$\text{AgNO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18	37	29	81

Ефект, одержаний при використанні комбінованої ініціувальної системи

FeSO<sub>4</sub>/ПБ, було використано під час полімеризації ПВП/ГЕМА композиції в присутності ОВС (табл. 3.6., поз.4.). В цьому випадку максимальна температура екзотермії становить 76°C. Комбінована ініціювальна система була використана і для проведення кополімеризації ГЕМА з ПВП з одночасним відновленням йонів міді за кімнатної температури (табл. 3.6., поз.5.), при цьому максимальна температура екзотермії склала 73°C. У випадку відновлення йонів срібла (табл. 3.6., поз.6.) максимальна температура становила 81°C.

Таким чином, результати термометричних досліджень полімеризації ГЕМА в присутності ПВП з одночасним хімічним осадженням металів дозволили встановити температурні та часові параметри полімеризації, а також основні фактори від яких вони залежать, що дасть можливість обґрунтувати основні технологічні умови синтезу металонаповнених кополімерів та гідрогелів на їх основі.

#### **3.4. Прогнозування технологічних умов хімічного осадження металів оптимізацією складу реакційної композиції під час полімеризації**

Розроблення технології одержання металогідрогелів методом полімеризації з одночасним хімічним відновленням йонів металів передбачає обґрунтування та встановлення оптимальних технологічних параметрів його здійснення. Однією з важливих стадій процесу є осадження частинок металу-наповнювача. Як показали кінетичні дослідження швидкості відновлення йонів нікелю гіпофосфітами [228] основними параметрами процесу є тривалість індукційного періоду відновлення ( $\tau_{i.v.}$ ), тривалість відновлення ( $\tau_v$ ) та температура відновлення ( $T_v$ ). Водночас, кополімеризація ПВП з ГЕМА та утворення прищепленого кополімеру ПВП-пр-пГЕМА відбувається через стадію індукційного періоду полімеризації, який характеризували часом початку гелеутворення ( $\tau_{п.г.}$ ) та стадію гелі-ефекту, внаслідок якого реакційна система нагрівається до максимальної температури екзотермії ( $T_{max}$ ) [190, 205]. З огляду на технологічні особливості запропонованого методу одержання металогідрогелів необхідно вибирати композиції, які полімеризуються з максимальним виділенням тепла, найменшим індукційним

періодом та з максимальною областю гель-ефекту. Кінетичні параметри полімеризації, як показали результати термометричних досліджень, залежать від складу ПМК, вмісту розчинника та  $T_0$ . Граничною  $T_{\max}$  є температура 102-105°C за якої починається кипіння ПВП/ГЕМА композицій (рис. 3.26). За початкову температуру полімеризації прийнято  $T_0=50^\circ\text{C}$ . За вищих початкових температур  $T_{\max}$  зростає до 110÷130 °C з інтенсивним кипінням композиції (рис. 3.31). Водночас встановлено, що вміст розчинника, ГЕМА та ПВП у вихідній композиції чинить різносторонній вплив на параметри процесу екзотермії [190, 205]. Експериментально не вдалося знайти оптимальне поєднання значень чинників впливу (вміст компонентів вихідної композиції), за якого досягаються екстремуми усіх необхідних функцій відгуку. У зв'язку з цим, з метою зменшення частки експериментальних затрат та передбачення характеристик і властивостей одержаних композитів, для оптимізації складу вихідної ПМК актуальним в даному випадку є використання математичного планування експерименту [241].

На даний час математичне планування експерименту набуло поширення для моделювання хіміко-технологічних процесів [242], особливо під час оптимізації багатокомпонентних систем [243]. Розроблені методи оптимізації забезпечують використання математичного апарату не тільки на стадії аналізу результатів дослідження, але і під час їх прогнозування, що дає можливість значно зменшити затрати часу і матеріалів на здійснення експерименту [243].

Для дослідження одночасного впливу компонентів вихідної композиції на параметри процесу екзотермії з метою зменшення кількості експериментальних затрат використовували оптимізацію за допомогою симплекс-граткових планів Шеффе [241, 244]. Перевага симплекс-граткових планів (СГП) полягає у тому, що, використовуючи мінімальну кількість результатів експерименту, можливо передбачити значення властивостей для багатокомпонентних систем будь-якого складу. Ефективність використання СГП для оптимізації композицій на основі ПВП підтверджена у попередніх роботах [243]. Однак усі здійснені дослідження стосуються встановлення залежності «склад-властивість». Метою роботи було здійснити оптимізацію складу вихідної ПВП/ГЕМА/ $\text{H}_2\text{O}$  композиції та одержати

залежності «склад-технологічні параметри» з можливістю прогнозування технологічних умов хімічного відновлення йонів металів під час полімеризації [244]. Першим етапом дослідження є отримання рівнянь-залежностей, які будуть експериментально-статистичною моделлю поставленої задачі і забезпечать можливість оцінити необхідну властивість за будь-якої комбінації вмісту компонентів у ПМК [241]. Плани Шеффе забезпечують рівномірний розкид експериментальних точок за  $(q-1)$ -мірним симплексом. Експериментальні точки представляють  $\{q, n\}$ -решітку на симплексі, де  $q$  – кількість компонентів композиції,  $n$  – степінь поліному [196]. В цьому випадку результатом досліджень є багатофакторна математична модель у вигляді поліному заданого степеня. Необхідною умовою в симплекс-методі є забезпечення умови, що  $\sum X_i = 1$  в кожній експериментальній точці, де  $X_i \geq 0$  – концентрація  $i$ -го компонента в композиції. Під час дослідження властивостей суміші, що залежать тільки від трьох компонентів, факторний простір представляє собою рівносторонній трикутник (рис. 3.37.) і для системи виконується співвідношення  $X_1 + X_2 + X_3 = 1$ . Вершини трикутника відповідають чистим речовинам, сторони – подвійним системам. Під час вивчення діаграм «склад-властивість»  $q$ -компонентних систем часто виникає необхідність досліджувати залежність властивості від складу не у всій області зміни концентрації компонентів  $0 \leq X_i \leq 1$ , а на локальній ділянці діаграми:  $0 \leq a_i \leq X_i \leq b_i \leq 1$ ,  $i = 1, 2, \dots, q$  [196]. У нашому випадку досліджувався не весь концентраційний трикутник, а тільки його локальна частина, яка є симплексом з вершинами  $A_1$  (72% ГЕМА; 8% ПВП; 20%  $H_2O$ );  $A_2$  (56% ГЕМА; 24% ПВП; 20%  $H_2O$ );  $A_3$  (56% ГЕМА; 8% ПВП; 36%  $H_2O$ ) (рис. 3.38.) [241]. Позначимо  $X_1$  – ГЕМА, %;  $X_2$  – ПВП, %;  $X_3$  –  $H_2O$ , %. Нижня межа вмісту ПВП викликана тим, що за меншого його вмісту значно збільшується тривалість індукційного періоду. Верхня межа, як вже було зазначено, зумовлена технологічними ускладненнями – за більшого вмісту ПВП зростає тривалість його розчинення в акрилатах, підвищується в'язкість композиції, яка важко дозується та деаерується, суттєво зменшуються  $\tau_{o.g.}$  та  $T_{max}$ .

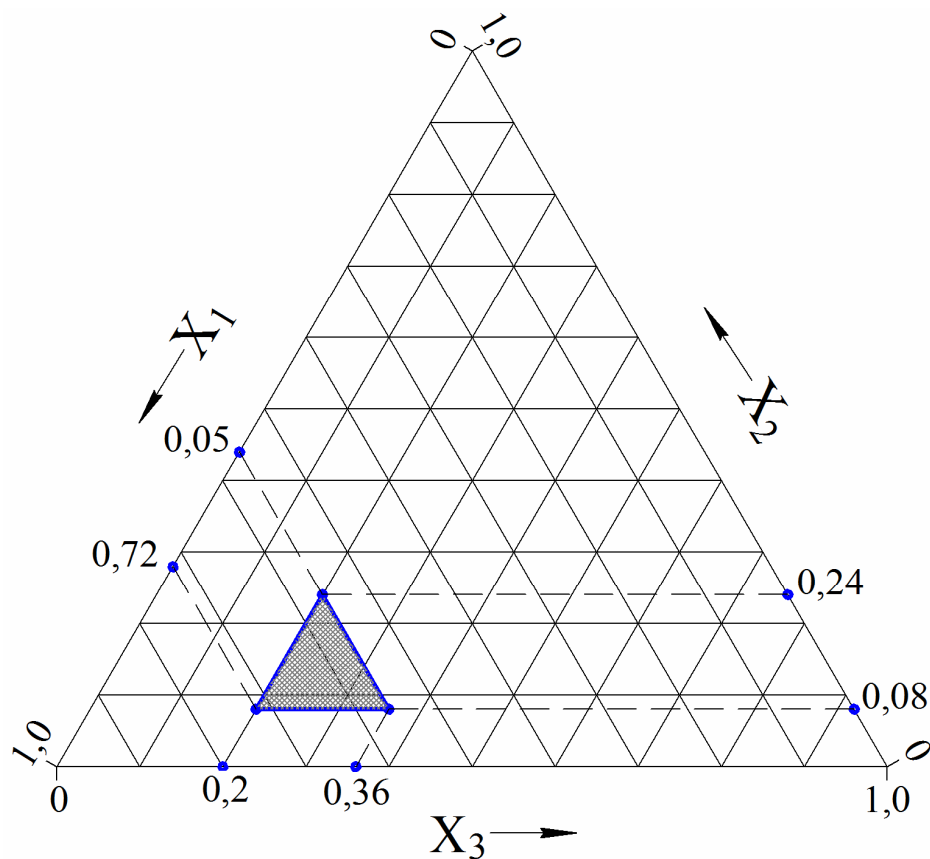
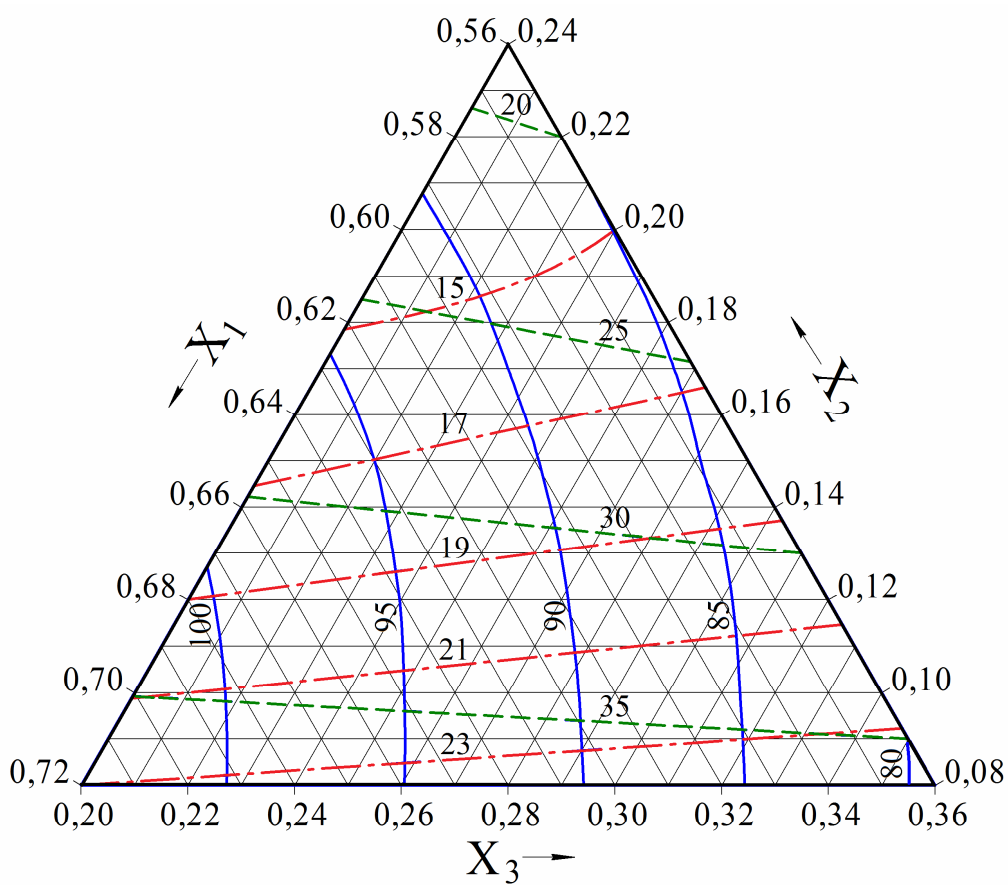


Рис. 3.37. Область дослідження властивостей



$T_{max}$ , °C (—),  $\tau_{п.г.}$ , хв (---),  $\tau_{о.г.}$ , хв (---)

Рис. 3.38. Лінії рівних значень параметрів процесу екзотермії

Необхідність присутності  $H_2O$  у вихідній композиції обумовлена розчиненням окисника та відновника, чим пояснюється мінімальний вміст розчинника, що становить 20%. Крім того, за меншого вмісту  $H_2O$  різко зменшується  $\tau_{o.g.}$ , а  $T_{max}$  є вищою 110 °С. Розведення розчинником композиції в кількості вище 36% є причиною збільшення індукційного періоду та зменшення  $T_{max}$ . Оптимізацію здійснювали для параметрів екзотермії – часу початку гелеутворення ( $\tau_{п.г.}$ , хв), області гель-ефекту ( $\tau_{o.g.}$ , хв) та максимальної температури екзотермії ( $T_{max}$ , °С) [241]. Для використання планів, які використовуються для дослідження повних діаграм, здійснюємо перенормування і приймаємо склади в вершинах  $A_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) за самостійні псевдокомпоненти  $Z_i$  таким чином, щоб для всієї області локального симплексу виконувалась умова:

$$\sum_{i=1}^q Z_i = 1 \quad (3.4)$$

З метою отримання рівнянь регресії складаємо СГП Шеффе відносно псевдокомпонент  $Z_1, Z_2, Z_3$ . Для вирішення поставленого завдання використано СГП  $\{3, 2\}$  та приведений поліном другого порядку для потрійної системи (3.5). Кількість експериментальних точок в даному випадку становить 6.

$$y' = \beta_1 Z_1 + \beta_2 Z_2 + \beta_3 Z_3 + \beta_{12} Z_1 Z_2 + \beta_{13} Z_1 Z_3 + \beta_{23} Z_2 Z_3 \quad (3.5)$$

Використавши три рівні кожного з факторів: 0; 1/2; 1, отримуємо матрицю планування для трикомпонентної системи (табл. 3.7.) [241].

В табл. 3.8. представлені умови і результати дослідів у вигляді псевдокомпонент і в натуральному масштабі. Середні результати  $y_1^e$  ( $T_{max}$ , °С),  $y_2^e$  ( $\tau_{п.г.}$ , хв) та  $y_3^e$  ( $\tau_{o.g.}$ , хв) отримані за двома паралельними дослідями [244].

Таблиця 3.7.

Матриця планування

№	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$y^e$
1	1	0	0	$y_1$
2	0	1	0	$y_2$
3	0	0	1	$y_3$
4	1/2	1/2	0	$y_{12}$
5	1/2	0	1/2	$y_{23}$
6	0	1/2	1/2	$y_{13}$

Таблиця 3.8.

Умови і результати дослідів у вигляді псевдокомпонент і в натуральному масштабі

№	Псевдокомпоненти			Натуральні змінні			$y_1^e$	$y_2^e$	$y_3^e$
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$			
1	1	0	0	0,72	0,08	0,20	103,5	23,00	37,00
2	0	1	0	0,56	0,24	0,20	84,40	13,00	18,20
3	0	0	1	0,56	0,08	0,36	79,00	24,20	36,50
4	1/2	1/2	0	0,64	0,16	0,20	96,80	16,00	28,00
5	1/2	0	1/2	0,64	0,08	0,28	92,00	23,70	36,90

Позначимо  $y'_1$  – рівняння регресії часу початку гелеутворення,  $y'_2$  – рівняння регресії області гель-ефекту,  $y'_3$  – рівняння регресії максимальної температури екзотермії [241]. Використовуючи матрицю планування, умови та результати експерименту (табл. 3.7, 3.8.) та скориставшись властивістю ненасиченості плану [196] розраховуємо коефіцієнти поліному (3.5) для  $y'_1$ ,  $y'_2$  та  $y'_3$ :

$$\begin{aligned}\beta_1 &= y_1; \beta_2 = y_2; \beta_3 = y_3; \\ \beta_{13} &= 4y_{13} - 2(y_1 + y_3); \\ \beta_{12} &= 4y_{12} - 2(y_1 + y_2); \\ \beta_{23} &= 4y_{23} - 2(y_2 + y_3).\end{aligned}\tag{3.6}$$

Для  $y'_1$ :  $\beta_1 = 103,5$ ;  $\beta_2 = 84,4$ ;  $\beta_3 = 79$ ;  $\beta_{12} = 11,4$ ;  $\beta_{13} = 3$ ;  $\beta_{23} = 9,2$ .

$$y'_1 = 103,5Z_1 + 84,4Z_2 + 79Z_3 + 11,4Z_1Z_2 + 32Z_1Z_3 + 9,2Z_2Z_3;\tag{3.7}$$

для  $y'_2$ :  $\beta_1 = 23$ ;  $\beta_2 = 13$ ;  $\beta_3 = 24,2$ ;  $\beta_{12} = -8$ ;  $\beta_{13} = 0,4$ ;  $\beta_{23} = -4,8$ .

$$y'_2 = 23Z_1 + 13Z_2 + 24,2Z_3 - 8Z_1Z_2 + 0,4Z_1Z_3 - 4,8Z_2Z_3;\tag{3.8}$$

для  $y'_3$ :  $\beta_1 = 37$ ;  $\beta_2 = 18,2$ ;  $\beta_3 = 36,5$ ;  $\beta_{12} = 1,6$ ;  $\beta_{13} = 0,6$ ;  $\beta_{23} = -3,8$ .

$$y'_3 = 37Z_1 + 18,2Z_2 + 36,5Z_3 + 1,6Z_1Z_2 + 0,6Z_1Z_3 - 3,8Z_2Z_3.\tag{3.9}$$

Псевдокомпоненти  $Z_i$  розраховуємо, використовуючи формули переводу координат:

$$\begin{aligned}Z_1 &= Z_1^{(1)} + X_2 \cdot (Z_1^{(2)} - Z_1^{(1)}) + X_3 \cdot (Z_1^{(3)} - Z_1^{(1)}); \\ Z_2 &= Z_2^{(1)} + X_2 \cdot (Z_2^{(2)} - Z_2^{(1)}) + X_3 \cdot (Z_2^{(3)} - Z_2^{(1)}); \\ Z_3 &= 1 - (Z_1 + Z_2)\end{aligned}\tag{3.10}$$

Значення  $Z_k^{(i)}$  ( $k, i = 1, 2, 3$ ) знаходимо розв'язанням систем рівнянь (3.11).



$$\begin{cases} X_1^{(1)} \cdot Z_1^{(1)} + X_2^{(1)} \cdot Z_1^{(2)} + X_3^{(1)} \cdot Z_1^{(3)} = 1; \\ X_1^{(2)} \cdot Z_1^{(1)} + X_2^{(2)} \cdot Z_1^{(2)} + X_3^{(2)} \cdot Z_1^{(3)} = 0; \\ X_1^{(3)} \cdot Z_1^{(1)} + X_2^{(3)} \cdot Z_1^{(2)} + X_3^{(3)} \cdot Z_1^{(3)} = 0; \\ X_1^{(1)} \cdot Z_2^{(1)} + X_2^{(1)} \cdot Z_2^{(2)} + X_3^{(1)} \cdot Z_2^{(3)} = 0; \\ X_1^{(2)} \cdot Z_2^{(1)} + X_2^{(2)} \cdot Z_2^{(2)} + X_3^{(2)} \cdot Z_2^{(3)} = 1; \\ X_1^{(3)} \cdot Z_2^{(1)} + X_2^{(3)} \cdot Z_2^{(2)} + X_3^{(3)} \cdot Z_2^{(3)} = 0, \end{cases} \quad (3.11)$$

де  $Z_k^{(i)}$  – вміст псевдокомпонента  $Z_k$  в вершинах вихідного симплексу;  $X_k^{(i)}$  – вміст  $k$ -го компонента в вершинах  $Z_i$  ( $A_i$ ).

Підставляємо у систему рівнянь (2) вихідні значення (табл. 3.8.):

$$\begin{aligned} X_1^{(1)} &= 0,72; X_2^{(1)} = 0,08; \\ X_1^{(2)} &= 0,56; X_2^{(2)} = 0,24; \\ X_1^{(3)} &= 0,56; X_2^{(3)} = 0,08. \end{aligned}$$

Отримуємо  $Z_k^{(i)}$ :

$$\begin{aligned} Z_1^{(1)} &= 2,75; Z_1^{(2)} = -3,5; Z_1^{(3)} = -3,5; \\ Z_2^{(1)} &= -0,5; Z_2^{(2)} = 5,75; Z_2^{(3)} = -0,5. \end{aligned}$$

Використовуючи значення  $Z_k^{(i)}$  та рівняння (7), знаходимо рівняння зв'язку між натуральними координатами  $X_i$  і системою координат  $Z_i$ :

$$\begin{aligned} Z_1 &= 2,75 - 6,25X_2 - 6,25X_3; \\ Z_2 &= 6,25X_2 - 0,5; \\ Z_3 &= 6,25X_3 - 1,25. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Підставивши рівняння (3.12) в (3.7), (3.8) і (3.9), отримуємо рівняння регресії у початкових координатах:

$$y_1 = 123,44 + 63,75X_2 - 71,25X_3 - 203,13X_2X_3 - 445,31X_2^2 - 117,19X_3^2; \quad (3.13)$$

$$y_2 = 33,13 - 184,38X_2 + 7,5X_3 + 109,38X_2X_3 + 312,5X_2^2 - 15,63X_3^2; \quad (3.14)$$

$$y_3 = 40,39 - 50,63X_2 + 28,75X_3 - 234,38X_2X_3 - 62,5X_2^2 - 23,44X_3^2. \quad (3.15)$$

Після визначення коефіцієнтів рівнянь регресій здійснено перевірку їх адекватності за критерієм Стюдента ( $t$ ) в трьох контрольних точках (табл. 3.9.) [241]. Для кожної точки знаходили  $t$ -співвідношення:

$$t = \frac{\Delta y \sqrt{n}}{s_y^2 \sqrt{1 + \xi}} \quad (3.16)$$

де  $\Delta y = |y^e - y^p|$ ;  $y^e$ ,  $y^p$  – відповідно, властивості, одержані експериментальним (табл. 3.9) та розрахунковим (за отриманими рівняннями регресії) способом;  $n$  – кількість паралельних дослідів в кожній точці ( $n=2$ );  $s_y^2$  – дисперсія відтворюваності ( $s_y^2$  та  $\xi$  розраховували за методикою [196]). Для всіх контрольних точок за рівня значущості  $p=0,05$ , кількості ступеней вільності  $f_y=3$  і  $t_{\text{табл}}=3,18$  значення  $t$ -критерія в кожному випадку є меншим за табличне (табл. 3.9.). Таким чином, розраховані рівняння регресії є адекватними експерименту і з достатньою точністю описують отримані залежності. Рівняння (3.13-3.15) дають можливість прогнозувати характер зміни параметрів процесу екзотермії кополімеризації ГЕМА з ПВП – час початку гелеутворення, область геле-ефекту та максимальну температуру екзотермії за будь-якого складу вихідної композиції [241].

Таблиця 3.9

## Перевірка моделі на адекватність

№	Натуральні змінні			$y_1^e$	$y_1^p$	$\Delta y_1$	$t_1$	$y_2^e$	$y_2^p$	$\Delta y_2$	$t_2$	$y_3^e$	$y_3^p$	$\Delta y_3$	$t_3$
	$X_1$	$X_2$	$X_3$												
7	0,67	0,08	0,25	96,50	96,49	0,01	0,08	23,50	23,47	0,03	0,12	37,20	36,98	0,22	0,85
8	0,67	0,13	0,20	100,0	99,98	0,02	0,15	18,00	18,16	0,16	0,62	31,80	31,47	0,33	1,27
9	0,54	0,13	0,33	79,20	79,22	0,02	0,15	19,50	19,91	0,41	1,59	30,00	29,63	0,37	1,42

Другим етапом досліджень є побудова ізоліній зміни параметрів екзотермії за отриманими рівняннями регресії залежно від вмісту кожного з компонентів вихідної композиції (рис. 3.38.) [241]. Дані для побудови ізоліній отримували з використанням розробленої програми, написаної на мові C#. Отримані лінії рівних значень параметрів забезпечують швидкий пошук сукупності значень концентрацій компонентів реакційної композиції, з використанням яких можливо отримати оптимальні технологічні умови, необхідні для осадження потрібних металів-наповнювачів під час полімеризації [244].

На основі аналізу отриманих результатів дослідження кінетики відновлення

металів, термометричних даних полімеризації ПВП/ГЕМА композицій у присутності ОВС, а також результатів оптимізації параметрів процесу екзотермії встановлені оптимальні технологічні умови синтезу композиційних металогідрогелів полімеризацією з одночасним осадженням частинок металу (табл. 3.10.) [299, 264, 290, 263, 284, 304, 305]. Завдяки екзоэффекту полімеризації ПВП/ГЕМА композицій під час здійснення процесу одержання металогідрогелів за режимами I та II забезпечуються необхідні температурні умови для протікання реакції хімічного відновлення йонів металів.

Таблиця 3.10.

Технологічні умови синтезу композиційних металогідрогелів полімеризацією з одночасним осадженням частинок металу

Вміст композиції та параметри процесу	Наповнювач			
	Ni(0)		Cu(0)	Ag(0)
	Режим I	Режим II		
<b>Полімер-мономерна композиція</b>				
[ГЕМА], мас.ч.	80	80	80	80
[ПВП], мас.ч.	20	20	20	20
[H <sub>2</sub> O], мас.ч.	10÷50	10÷50	10÷50	10÷100
[ПБ], мас. %	0,3	0,3	0,3	0,3
[FeSO <sub>4</sub> ], мас. %	-	0,01	0,01	0,01
<b>Окисно-відновна система</b>				
[Окисник], моль/л	NiSO <sub>4</sub> 0,11÷2,2	NiSO <sub>4</sub> 0,11÷2,2	CuSO <sub>4</sub> 0,55÷1,1	AgNO <sub>3</sub> 0,11÷1,1
[Відновник], моль/л	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> 0,29÷4,8	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> 0,29÷4,8	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> 1,2÷2,9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 6,5
[AgNO <sub>3</sub> ], г/л	1,0	0,25	-	-
<b>Технологічні параметри</b>				
*рН	4÷4,5	7,5÷8	6,2÷6,5	6,2÷6,5
T <sub>0</sub> , °C	70	25	25	25
T <sub>макс.</sub> , °C	115÷120	75÷83	70÷79	70÷88
τ <sub>ф</sub> , хв	50÷90	30÷60	40÷70	30÷60

\*початкове значення рН композиції

### Висновки до розділу 3

1. Обґрунтовано вибір металів-наповнювачів, складу ОВС та технологічних умов синтезу композиційних кополімерів ПВП-пр-пГЕМА та гідрогелів на їх основі методом полімеризації з одночасним осадженням металів.

2. Віскозиметричними дослідженнями розчинів ПВП в присутності мономеру та солей металів-учасників окисно-відновного процесу підтверджено комплексоутворення в системі ПВП/ $Me^{n+}$ /ГЕМА. Присутність такої взаємодії забезпечує фіксацію йонів металів у полімерній матриці з наступною стабілізацією частинок металу в об'ємі гідрогелевого композиту.

3. На прикладі  $Ni(0)$  та  $Cu(0)$  досліджено кінетичні параметри реакції відновлення йонів  $Me^{n+}$  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 у слаболужному середовищі забезпечує осадження монодисперсних частинок металів з достатньою швидкістю за температури  $T=60^{\circ}C$ .

4. Досліджено залежність структурних характеристик одержаних порошків нікелю та міді від умов процесу відновлення їх йонів з сульфатів гіпофосфітом натрію. На прикладі  $Ni(0)$  встановлено, що осаджені МЧ металу характеризуються сферичну формою з діаметром 0,1-1 мкм. Частинки менших розмірів формуються у лужному середовищі та за вищих температур. Доведено, що МЧ, одержані у кислому середовищі характеризуються більшим вмістом фосфору, порівняно з МЧ, осаджених за  $pH=7,5-8$ . Водночас наявність кисню на ЕДА частинок  $Ni(0)$ , осаджених у лужному середовищі, свідчить про присутність оксиду нікелю на їх поверхні.

5. Термометричним методом досліджені кінетичні параметри гель-ефекту кополімеризації ПВП з ГЕМА з одночасним осадженням частинок металів залежно від складу полімер-мономерної композиції, природи ініціуювальної системи, вмісту розчинника, початкової температури полімеризації та концентрації прекурсорів відновлення. Використання ініціуювальної системи

ПВ/FeSO<sub>4</sub> дало можливість здійснювати процес без попереднього нагрівання вихідної реакційної композиції, протягом 20 – 60 хв, залежно від природи осаджуваного металу – Ni(0), Cu(0) та Ag(0). Запропонований метод одержання металонаповнених гідрогелів забезпечує осадження частинок металів без попереднього нагрівання полімер-мономерної композиції.

4. Експериментально доведено різносторонній вплив складу вихідної композиції на основні параметри процесу екзотермії 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 полімер-мономерної композиції. Отримані лінії рівних значень параметрів дозволять значно скоротити експериментальний пошук композиційних складів з наперед заданими параметрами екзотермії процесу полімеризації залежно від природи осаджуваного металу.

5. На основі отриманих експериментальних даних та результатів оптимізації складу реакційної композиції обґрунтовані оптимальні умови хімічного відновлення йонів нікелю, міді та срібла як наповнювачів ПВП-пр-пГЕМА кополімерів.

6. Результати досліджень, представлені у розділі 3, опубліковані у працях [190, 200, 203, 205, 224, 226, 228, 231, 236, 237, 240, 241, 244-246].

## РОЗДІЛ 4

### ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА КОПОЛІМЕРІВ ТА ГІДРОГЕЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Особливість Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів полягає в унікальній пористій структурі, яка забезпечує набрякання їх у воді та високу проникність для низькомолекулярних сполук у поєднанні з властивостями металу-наповнювача. Введення в структуру кополімерів ПВП з ГЕМА МЧ надає їм нових унікальних властивостей – флуоресцентних, оптичних, електричних, каталітичних, магнітних та бактерицидних з можливістю прогнозованої зміни [247].

Описані у розділі 3 результати дослідження кінетичних особливостей процесу синтезу полімерів з одночасним відновлення йонів металів, показують їх синергетичний вплив на швидкість одержання композитів. Крім впливу на швидкість, одночасний перебіг полімеризації та осадження металу безперечно вплине на формування структури полімерної матриці та наповнювача, що, відповідно, буде визначати властивості композиту. Оскільки досліджувані композити є матеріалами новими, то для їх практичного використання необхідно дослідити вплив розробленого методу наповнення на їх структуру та властивості.

#### **4.1. Синергізм впливу процесів полімеризації та хімічного відновлення $Me^{n+}$ на структуру Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів**

##### **4.1.1. Експериментальні підтвердження утворення прищепленого кополімеру**

Для підтвердження того, що реакція, у якій одночасно проходить полімеризація ГЕМА в присутності ПВП та хімічне відновлення металів, відбувається з передачею кінетичного ланцюга на макромолекулу ПВП, результатом чого є утворення прищепленого кополімеру, було проведено ІЧ дослідження та проаналізовано одержані спектри. Досліджувались зразки чистого ПВП, кополімерів ПВП з ГЕМА, наповнених металами, а також металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА, екстрагованих водою. Екстрагування водою зразків кополімерів здійснювали з метою видалення ПВП, який не приймав участі в реакції прищеплення. Для ПВП характерними є смуги

поглинання на ІЧ спектрах в областях  $1320\text{ см}^{-1}$ ,  $1415\text{ см}^{-1}$ ,  $1480\text{ см}^{-1}$  [248]. У місцях приєднання піролідонного кільця до вуглецевого ланцюга відбувається зміщення електронної густини в бік електрофільного атому азоту. Таке зміщення посилюється ефектом спряження з карбонільною групою, наслідком чого є послаблення зв'язку С-Н, відщеплення водню та проходження реакції прищеплення [249]. Підтвердженням цього є зміна смуги поглинання в області  $1320\text{ см}^{-1}$ , що спостерігається на ІЧ-спектрах, яку можна віднести до деформаційних коливань групи  $\equiv\text{C-H}$  [250].

Аналізуючи ІЧ спектри кополімерів ПВП, екстрагованих водою, можна відмітити, що в областях  $1650\text{ см}^{-1}$ ,  $1480\text{ см}^{-1}$ ,  $1415\text{ см}^{-1}$ ,  $1320\text{ см}^{-1}$  присутні смуги, які є характерними для макромолекули ПВП [240, 205, 251] (рис. 4.1.). Водночас, інтенсивність смуги в області  $1320\text{ см}^{-1}$  суттєво зменшується у випадку переходу від ПВП до екстрагованого кополімеру, що підтверджує взаємодію ПВП з ГЕМА по третинному вуглецю останнього, тобто перебіг реакції прищеплення [206]. Зменшення інтенсивності смуги також можна пояснити вимиванням частини неприщепленого ПВП з кополімеру під час екстрагування. Наявність на ІЧ спектрах кополімерів смуги в області  $1320\text{ см}^{-1}$  вказує на присутність в них непрореагованих груп  $\equiv\text{C-H}$ , які можна віднести до зв'язаних в полімерну сітку ланцюгів ПВП.

Результати термогравіметричного (ТГ) і диференційно термічного (ДТА) аналізів суміші гомополімерів поліГЕМА, ПВП з попередньо одержаним порошком нікелю, а також зразків Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів, одержаних полімеризацією з одночасним осадженням металу, є додатковим підтвердженням перебігу реакції прищеплення ГЕМА до ПВП та утворення сітчастого кополімеру [251]. Для досліджень використовували наступні зразки: суміш пГЕМА та ПВП (співвідношення 80:20 мас.ч.) з порошком металу у кількості 1,5 мас.% (зразок А); кополімери Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА, одержані під час полімеризації з одночасним осадженням нікелю (ГЕМА : ПВП : ОВС = 80 : 20 : 100 мас.ч.) з вмістом  $[\text{Ni}(0)] = 1,5\text{ мас.}\%$  (зразок Б) та з вмістом  $[\text{Ni}(0)] = 16\text{ мас.}\%$  (зразок В) (рис. 4.2.).

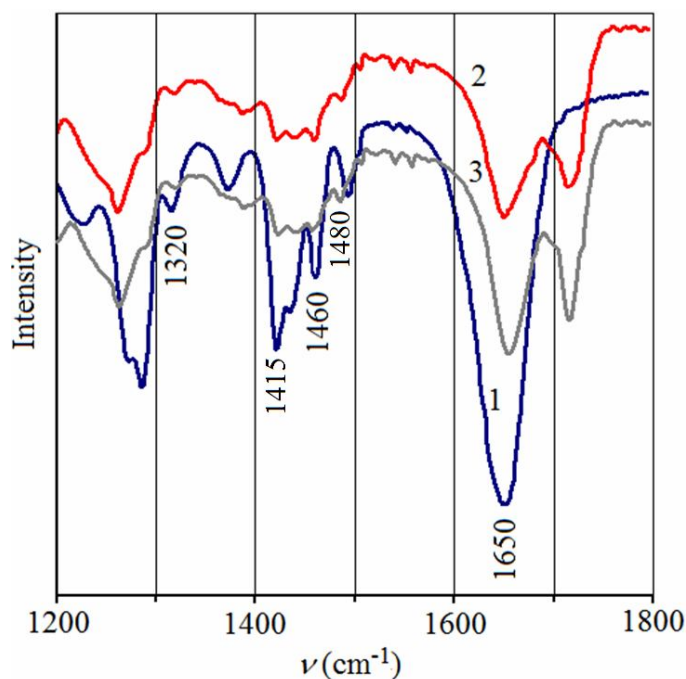


Рис. 4.1. ІЧ спектри ПВП (1), Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА композиту (2) та Ag(0)/ПВП-пр-пГЕМА композиту (3)

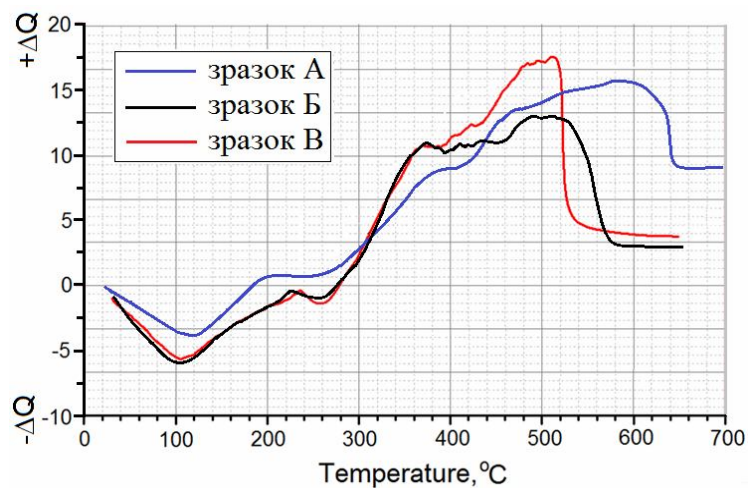
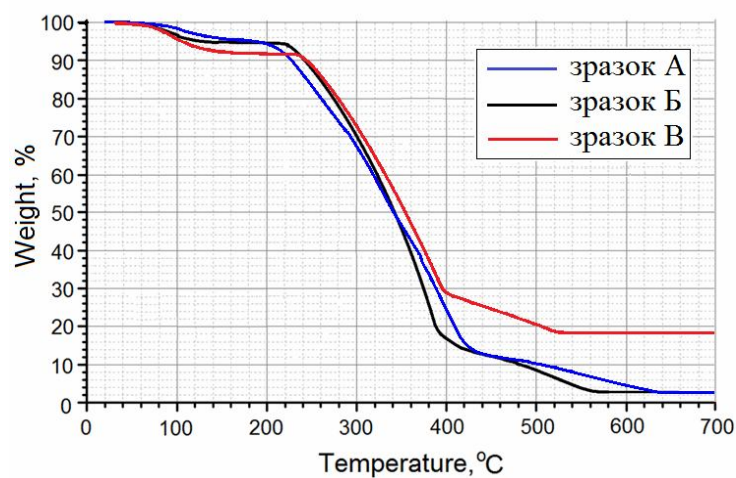


Рис. 4.2. ТГ (а) і ДТА (б) аналіз (ко)полімерів [310]:

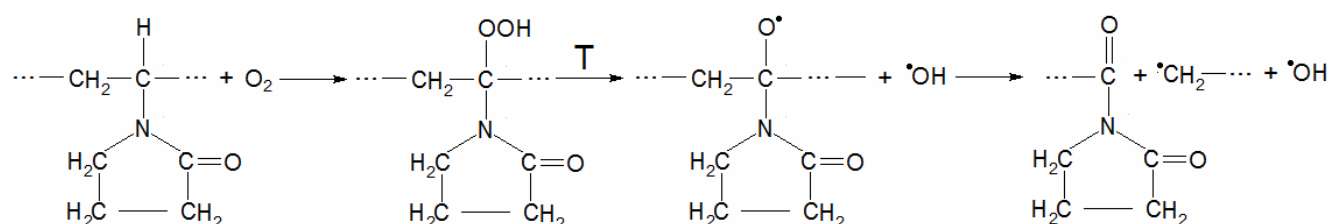
**зразок А:** суміш  
ПВП/пГЕМА/Ni(0)  
(пГЕМА:ПВП=8:2 мас.ч.,  
[Ni]=1,5 мас.%)

**зразок Б:** Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА  
(ГЕМА:ПВП= 8:2 мас.ч.,  
[Ni] = 1,5 мас.%)

**зразок В:** Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА  
(ГЕМА:ПВП= 8:2 мас.ч.,  
[Ni] = 16 мас.%)



Водночас отримані результати характеризують вплив вмісту осажденного металу на термічну стійкість Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів. На кривих ТГ аналізу спостерігається на початковому етапі (до 200°C) незначна втрата маси зразків, що викликано випаровуванням фізично зв'язаної вологи. Суттєве зростання швидкості втрати маси суміші гомополімерів починається за температури 200°C (зразок А), при цьому, аналогічна втрата маси для зразків Б та В, відбувається за температур 220°C та 235°C відповідно. В інтервалі температур від 200°C до 440°C спостерігається втрата основної маси зразків. Для зразків А та Б втрата маси складає 81 мас.%, а зразку В – 61 мас.%. Той факт, що для зразку В, під час деструкції спостерігається найменша втрата маси, а температура початку деструктивних процесів є найвищою, може свідчити про утворення більш щільної полімерної матриці за вищого вмісту осаженного металу в кополімері, тобто про утворення більш щільної фізичної сітки з частинками металу у вузлах. Для зразка А на кривій ДТА в інтервалі температур від 180°C до 220°C присутній пік екзоэффекту, який можна пояснити процесом термоокиснення слабозв'язаних з макроланцюгом груп, що призводить до деструкції, а також виділенням летких. В даному температурному інтервалі деструкція полімеру, очевидно, викликана термоокисненням третинних гідрогенів ПВП, результатом чого є утворення пероксидних груп, які є нестійкими і розкладаються з утворенням радикалів, що супроводжується виділенням тепла [252]:



Водночас, екзотермічний пік, який для зразка А спостерігався в інтервалі 180-220°C, на кривих ДТА кополімерів є зміщеним на 40°C і знаходиться в області 220-260°C. В порівнянні з сумішшю гомополімерів, металонаповнені кополімери (зразки Б та В) відзначаються вищою термостійкістю на що вказує екзоэффект термоокиснення на кривій ДТА, а також той факт, що інтенсивна втрата маси починається за більш високих температурах. Така особливість

пояснюється значно меншою кількістю у кополімері атомів третинного гідрогену, в порівнянні з їх вмістом в макромолекулах ПВП, а також утворенням щільної фізичної сітки за участю осажденного металу.

Ендоефект, що знаходиться в інтервалі температур 220-280°C для зразків Б та В є більш глибоким, порівняно із зразком А, та знаходиться у області вищих температур. Це вказує на утворення в металонаповнених кополімерах більш зшитої структури з залученням в структуроутворення окиснених груп  $\equiv\text{C}-\text{H}$ . Найменше значення ендоефекту, який, крім того, зміщений в бік нижчих температур та максимальне значення екзоефекту згорання є характерним для суміші ПВП з пГЕМА (рис. 4.2, б). Також можна відзначити, що стійкість до нагрівання для зразка А (суміш ПВП з пГЕМА) та зразків Б і В (кополімери Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА, одержані з одночасним осадженням металів) є різною, що вказує на відмінності між їх утвореними структурами. Можна помітити, що деструкція у зразках з осадженими металами характеризується більшою втратою маси та відбувається дещо швидше, порівняно з зразком А. Можна стверджувати, що просторова сітка гомополімеру пГЕМА, яка сформована за участі  $\text{Fe}^{2+}$ , має вищий ступінь зшивання, про що свідчать дослідження молекулярної маси макроланцюга між вузлами зшивання. Якщо порівнювати швидкість втрати маси для зразків з різним вмістом металу (зразки Б та В), бачимо, що зразок В, у якому вміст нікелю є більшим, має вищу термічну стійкість. Таким чином, частинки осажденного металу під час кополімеризації відіграють суттєвий вплив на процес структурування кополімеру, що, очевидно, викликано певним розміщенням молекул ГЕМА у межах поляризованого комплексу Me(0)/ПВП і утворенні стійкої фізичної сітки за участі осаженного металу. На кривих ДТА кополімерів (зразки Б і В) в інтервалі температур 360-400°C спостерігаються екзотермічні піки, які можна пояснити горінням органічних складових кополімерів та кристалізацією нікелю [232].

Для зразка В після екзоефекту спостерігається зміна кута нахилу кривої ДТА, що викликано переходом нікелю через точку Кюрі, тобто фазовим переходом другого роду. Для нікелю такий перехід призводить до втрати ним

ферромагнітних властивостей і відбувається за температури  $T_k=358^\circ\text{C}$  [232]. В інтервалі температур  $460\text{-}520^\circ\text{C}$  на кривій ДТА спостерігається екзотермічний ефект, який викликаний окисненням нікелю і горінням органічної складової композиту. За такими показниками, як глибина та ширина екзоэффекту, можна стверджувати, що інтенсивність процесу окиснення металу залежить від виду зразка та кількості металу, що міститься в зразку. Швидкість окиснення нікелю у зразках, отриманих полімеризацією з одночасним осадженням металу, є вищою і відбувається за нижчих температур (зразки Б та В) в порівнянні із зразком, одержаним додаванням до суміші пГЕМА та ПВП порошку нікелю (зразок А). Таку особливість можна пояснити різним розміром частинок нікелю. Частинки, які одержані осадженням під час полімеризації, характеризуються значно меншими розмірами, порівняно з порошком нікелю, що позначається на вищій швидкості їх окиснення. Одночасно такі частинки характеризуються меншим вмістом оксиду металу на поверхні. В даному випадку підтверджується стабілізуюча дія полімерної матриці на структуру та величину осаджених частинок нікелю.

Отже, на основі проведених ІЧ-спектроскопічних досліджень та даних ТГ та ДТА можна стверджувати, що під час кополімеризації ГЕМА та ПВП з одночасним хімічним осадженням металу утворюється прищеплений просторово зшитий кополімер.

#### **4.1.2. Дослідження структурних параметрів сітки металонаповнених кополімерів**

Свідченням того, що композиційні металонаповнені ПВП-пр-пГЕМА кополімери, одержані полімеризацією з одночасним осадженням металів, мають сітчасту просторово зшиту структуру є їх здатність набрякати та не розчинятись у воді та інших полярних розчинниках, а також наведені вище результати ТГ досліджень. Властивості полімерів, в першу чергу, визначаються їх структурою. Одним з основних параметрів структури для просторово зшитих полімерних матеріалів є густина зшивання полімерної сітки. Тому, для отримання сітчастих полімерів із наперед заданою і контрольованою густиною зшивки, необхідно

дослідити закономірності утворення структури ПВП-пр-пГЕМА кополімерів наповнених металами, що забезпечить можливість одержання матеріалів з прогнозованими властивостями. В роботі структурні параметри полімерної сітки оцінювали на основі середньої молекулярної маси міжвузлового фрагмента сітки ( $M_C$ , кг/моль) та ступеня зшивання ( $\nu$ , моль/кг) [251]. Для встановлення умов, які забезпечать формування структури з оптимальним комплексом механічних властивостей, було досліджено вплив складу полімер-мономерної композиції, природи та вмісту прекурсорів відновлення на структурні параметри сітки полімеру. Полімеризацію здійснювали у присутності води, яка необхідна для розчинення компонентів окисно-відновної системи. На рис. 4.3. наведено результати досліджень впливу складу ПМК на  $M_C$  композиційних кополімерів Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА залежно від природи осадженого металу-наповнювача.

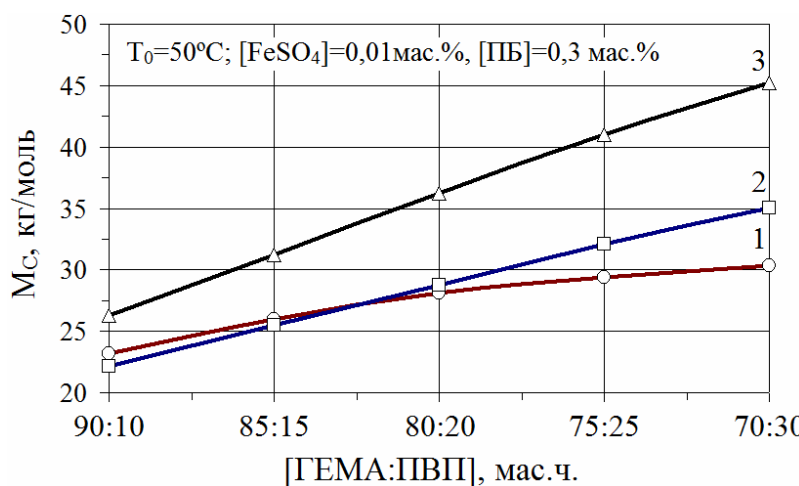


Рис. 4.3. Вплив складу вихідної композиції на  $M_C$  наповнених кополімерів. Наповнювач: **1** – Ag (К :  $P_{OBC}$  = 1 : 1,  $[AgNO_3]$  = 0,11 моль/л); **2** – Ni (К :  $P_{OBC}$  = 2 : 1,  $[NiSO_4]$  = 0,55 моль/л); **3** – Cu (К :  $P_{OBC}$  = 4 : 1,  $[CuSO_4]$  = 0,55 моль/л).

З отриманих даних слідує, що зі збільшенням у вихідній композиції концентрації ПВП, збільшується  $M_C$  – ступінь зшивання полімерної сітки зменшується. Макромолекули ПВП є своєрідними розпушувачами структурної сітки кополімеру, що є одним з чинників зменшення її густоти зшивання [253]. Водночас, частина ПВП, який не прищепився в результаті полімеризації, вимивається під час гідратації, утворюючи мікропорожнини в полімерній сітці. Результати проведених досліджень показують, що для кополімерів, одержаних полімеризацією з одночасним осадженням металів ступінь зшивання є суттєво меншою порівняно з композитами, які одержані полімеризаційним наповненням композитів [98]. Менший ступінь зшивання кополімерів, одержаних

полімеризацією з одночасним відновленням йонів металів, пояснюється утворенням додаткових пустот внаслідок вимивання залишків прекурсорів і побічних продуктів реакції відновлення. Експериментально встановлено, що серед досліджуваних композитів, наповнених частинками Ni(0), Cu(0) та Ag(0), полімерна сітка Ag(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів характеризується найменшою  $M_C$ . Слід відзначити, що представлені результати отримано для сріблонатованих 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 нікельнаповнених 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 йонів срібла етиловим спиртом відбувається без виділення газоподібних продуктів.

З метою встановлення впливу процесів відновлення йонів металів на формування структури полімерної матриці, досліджували молекулярну масу міжвузлового фрагмента сітки зразків кополімерів, одержаних в присутності ОВС з різним вмістом прекурсорів відновлення (рис. 4.4). Закономірним є зростання  $M_C$  із збільшенням концентрації йонів нікелю та міді у відповідних ОВС – збільшується об'єм водню, а також кількість побічних продуктів реакції відновлення, які під час гідратації вимиваються. У випадку збільшення концентрації йонів срібла під час полімеризації молекулярна маса міжвузлового фрагмента сітки зростає незначно.

Таким чином, на формування структури полімерної сітки Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів впливає присутність частинок металу-наповнювача (як додаткових фізичних вузлів полімерної сітки), а також природа окисно-відновного процесу, а саме – кількість побічних продуктів відновлення (особливо газоподібних) і цей вплив є визначальним.

Кількість металевого наповнювача в кінцевому гідрогелевому композиті можна регулювати зміною концентрації прекурсорів відновлення у початковій

формувальній композиції. Однак, збільшення концентрації окисника та відновника вимагає використання більших об'ємів розчинника – води (враховуючи розчинність кожного компонента ОВС). У зв'язку з цим заслуговує на увагу дослідження впливу вмісту води у вихідній композиції на молекулярну масу міжвузлового фрагмента полімерної сітки. Як свідчать дані, представлені на рис. 4.5, із збільшенням вмісту розчинника у гідрогелі  $M_C$  зростає і характер залежності  $M_C=f([H_2O])$  є ідентичним для ОВС різної природи. Інтенсивність зміни густоти зшивання полімерної сітки від вмісту розчинника забезпечує можливість прогнозованого регулювання структури, а отже і властивостей металогідрогелів.

З метою встановлення умов формування структури, яка б забезпечила оптимальний комплекс фізико-механічних властивостей металогідрогелів, досліджували вплив початкової температури полімеризації на густоту зшивання полімерної сітки. Вплив температури на структурні параметри металонаповнених гідрогелів на основі ПВП-пр-пГЕМА кополімерів представлено на прикладі зразків, одержаних з одночасним осадженням міді (рис. 4.6). Аналізуючи отримані результати, можна зауважити, що на відміну від кополімерів ПВП з ГЕМА, одержаних під дією феруму сульфату (II), для яких густота зшивання полімерної сітки зменшується із зростанням температури [254], ступінь зшивання полімерної сітки кополімерів, одержаних з одночасним осадженням металу, зменшується.

#### **4.1.3. Синергетичні ефекти впливу процесів полімеризації та осадження металу-наповнювача на морфологію наповнених гідрогелів**

Дослідження макроструктури одержаних металонаповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів здійснювали за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Аналіз мікрофотографій нікельнаповнених зразків, які представлені на рис. 4.7 та рис. 4.8, показує, що структура та розподіл частинок металу-наповнювача залежить від умов здійснення процесів полімеризації та осадження металу [251].

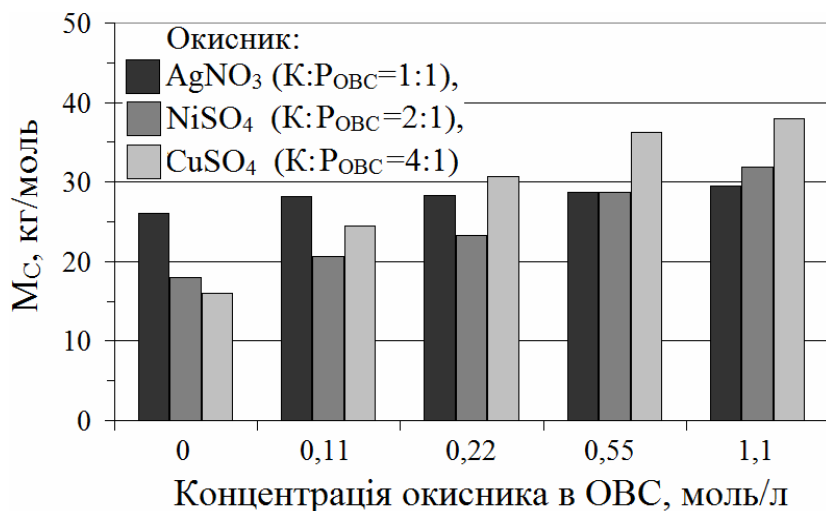


Рис. 4.4. Вплив концентрації окисника в ОВС на  $M_C$  наповнених кополімерів (ГЕМА:ПВП=8:2, мас.ч.; [ПБ]=0,3 мас.%;  $[FeSO_4]=0,01$  мас.%;  $T_0=50^\circ C$ )

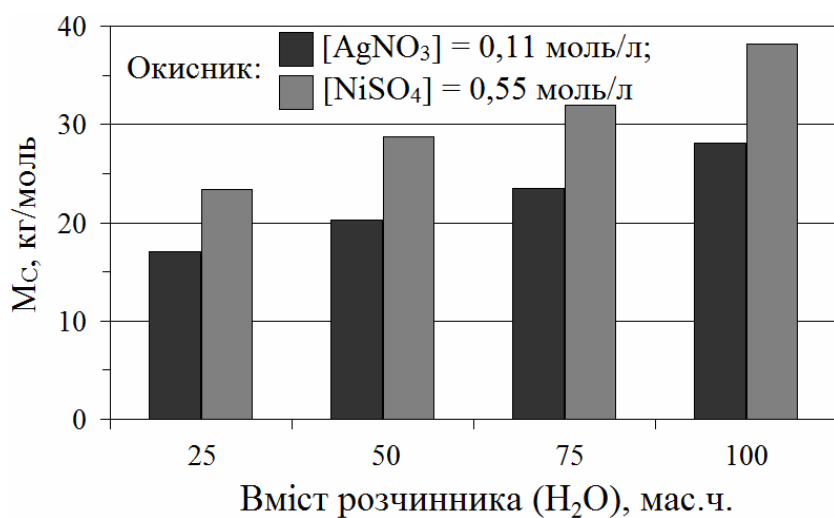


Рис. 4.5. Вплив вмісту розчинника у композиції на  $M_C$  наповнених гідрогелів (ГЕМА:ПВП=8:2, мас.ч.; [ПБ]=0,3 мас.%;  $[FeSO_4]=0,01$  мас.%;  $T_0=50^\circ C$ )

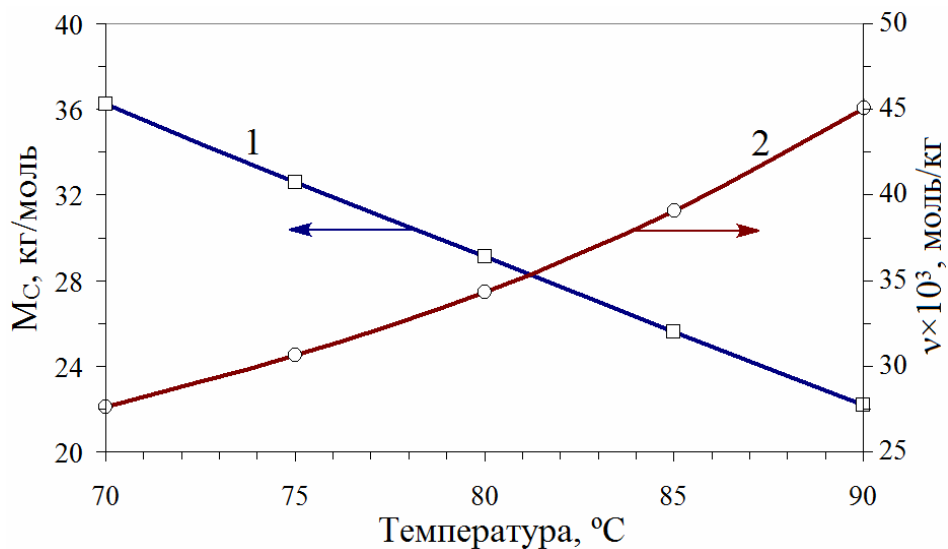


Рис. 4.6. Залежність структурних параметрів сітки кополімерів від температури полімеризації з одночасним осадженням  $Cu(0)$  (ГЕМА:ПВП:Р<sub>ОВС</sub>=80:20:25 мас.ч.; [ПБ]=0,3 мас.%;  $[FeSO_4]=0,01$  мас.%;  $[CuSO_4]=0,55$  моль/л)

На рис. 4.7. представлено мікрофотографії нікельнаповненого зразку кополімеру, який одержаний в кислому середовищі за режимом I (табл. 3.10.). Аналізуючи одержані результати, можна зауважити, що частинки Ni(0) відзначаються сферичною формою, вузьким розподілом за розмірами і середнім діаметром близько 0,5 мкм. Необхідно відзначити, що частинки нікелю є монодисперсними за розмірами і характеризуються рівномірним розподілом на поверхні пор. Наслідком високої швидкості полімеризації і, відповідно, інтенсивного відновлення йонів металу за  $T_0=50^\circ\text{C}$  (режим I), є формування макроструктури полімеру з величиною пор порядку 10-70 мкм [251].

Структура наповнених зразків, отриманих у лужному середовищі за II режимом показана на рис. 4.8. Представлені зразки характеризуються різною концентрацією окисника та відновника в ОВС і, відповідно, різною кількістю осажденного металу у композиті [251]. Осадження нікелю здійснювали за умов, обґрунтованих на основі аналізу структури одержаних порошків нікелю (розділ 3). Закономірно, що із зростанням концентрації окисника в ОВС, зростає і кількість осаженного металу, про що свідчать мікрофотографії поверхні зразків. Аналіз одержаних результатів СЕМ показує, що розмір частинок металу-наповнювача знаходиться в межах від 0,5 до 1 мкм. За допомогою ЕДА досліджено якісний склад поверхні частинок металу-наповнювача (рис. 4.9). Встановлено, що на спектрі ЕДА крім піків, що характеризують нікель також присутні піки, характерні для фосфору та кисню. З інтенсивності піку, характерного для кисню, можна зробити висновок про вміст на поверхні осаджених частинок оксиду нікелю, який в даному випадку є незначним. Підтвердженням осадження нікелю за режимом I (табл. 3.10), який характеризується наявністю мінімальної оксидної плівки (рис. 4.9, а) є сірий колір одержаних композитів, характерний для металічного нікелю. Водночас, порівнюючи ЕДА поверхні наповнювача в композиті, який одержаний за режимом II (рис. 4.9, б), можна відмітити значно більшу інтенсивність лінії кисню, що свідчить про присутність оксидної плівки. Доказом підвищеного вмісту оксиду на поверхні такого наповнювача є чорний колір зразків [251].



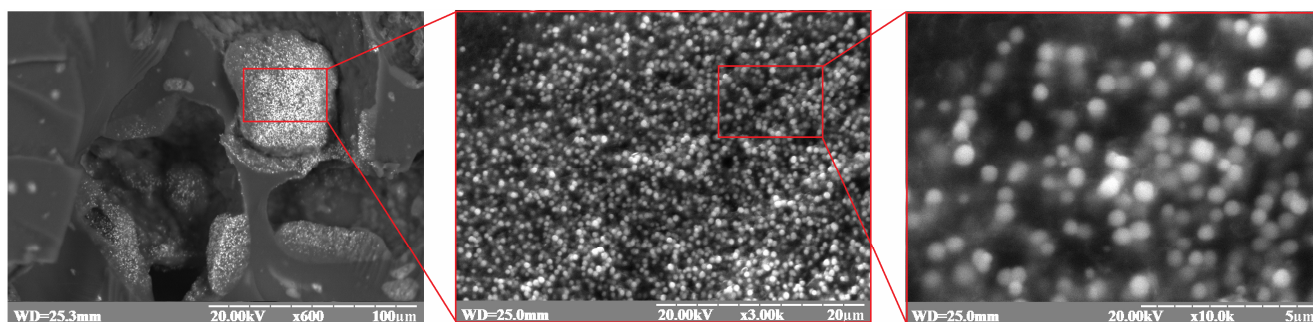


Рис. 4.7. СЕМ фотографії Ni(0)-наповненого композиту

(ГЕМА:ПВП:Р<sub>ОБС</sub>=80:20:25 мас.ч.; T<sub>0</sub>=50°C; pH=4,5; [NiSO<sub>4</sub>]= 1,1 моль/л)

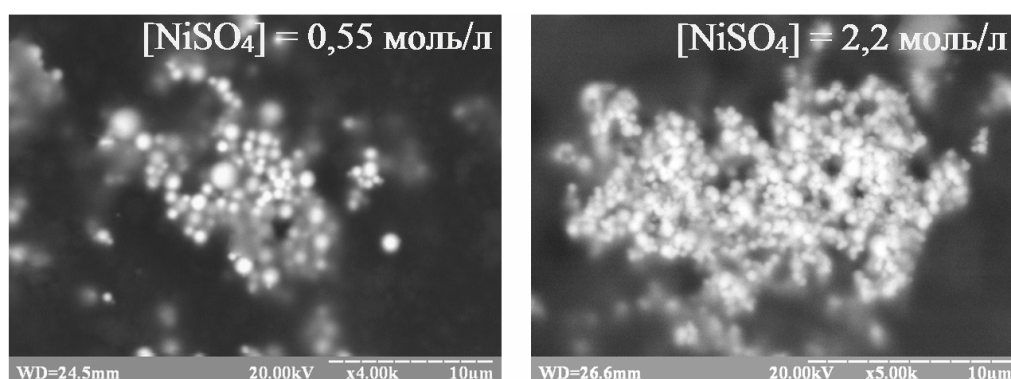


Рис. 4.8. СЕМ фотографії зразків Ni(0)-наповнених кополімерів, одержаних з

різною концентрацією прекурсорів відновлення

(ГЕМА:ПВП:Р<sub>ОБС</sub>=8:2:5 мас.ч.; T<sub>0</sub>=25 °C; pH=8).

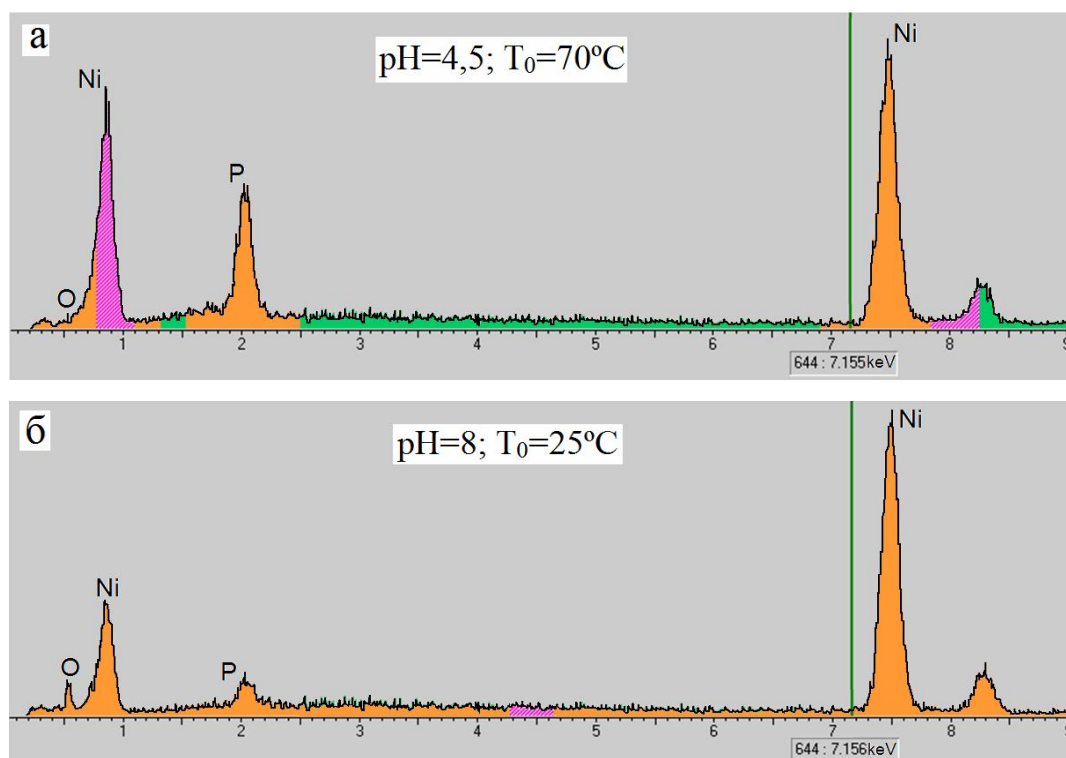


Рис. 4.9. Спектри ЕДА поверхні Ni(0)-наповнювача залежно від умов одержання композиту (ГЕМА:ПВП:Р<sub>ОБС</sub>=8:2:2,5 мас.ч.; [NiSO<sub>4</sub>]=1,1 моль/л)

За допомогою енергодисперсійного аналізу поверхні частинок нікелю, осадженого з використанням ОВС з різною концентрацією прекурсорів відновлення встановлено, що у випадку підвищення концентрації окисника вміст фосфору дещо зростає (рис. 4.10). Характер зміни кількості фосфору на поверхні нікелю, осадженого в процесі полімеризації, є аналогічним результатам, які отримані під час одержання порошків Ni(0) (рис. 3.19, б) [200]. Поряд з цим необхідно відзначити, що за однакових умов одержання МЧ нікелю вміст фосфору є меншим під час відновлення йонів в процесі полімеризації.

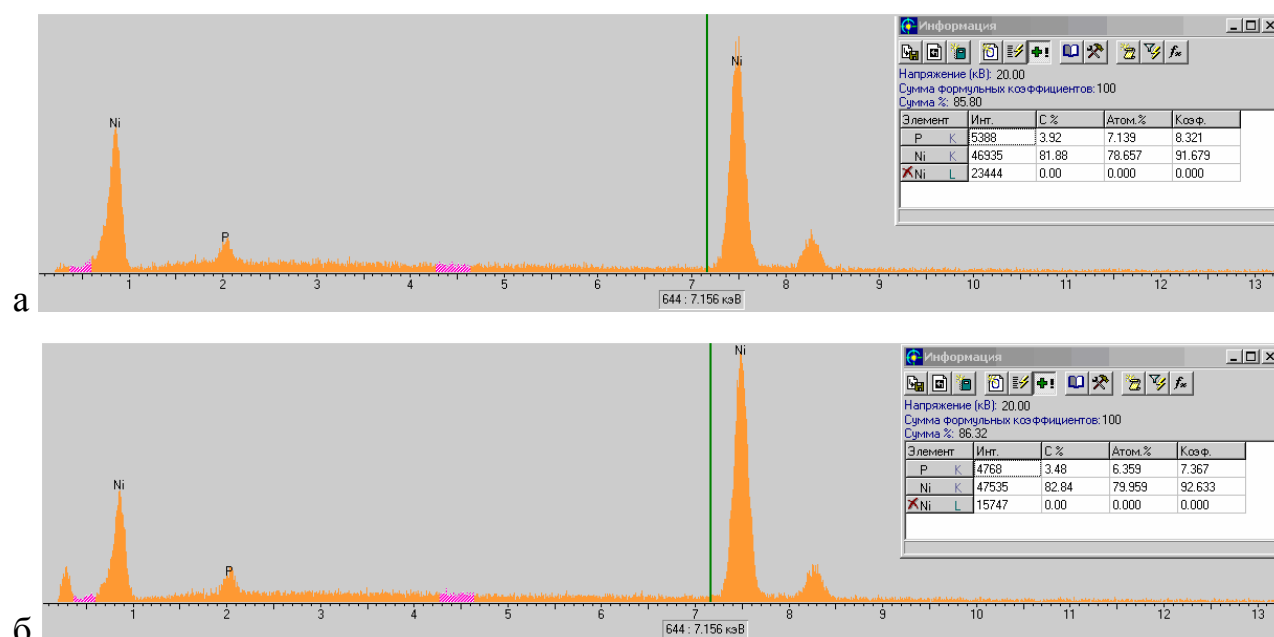


Рис. 4.10 ЕДА поверхні наповнювачів у Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитах, зображених на рис. 4.8.

У випадку підвищення початкової температури процесу полімеризації з одночасним відновленням йонів нікелю в лужному середовищі до 50°C, спостерігається збільшення розмірів частинок Ni(0), їх полідисперсність, а також посилюється їх схильність до агломерації [204] (рис. 4.11.).

Таким чином, на основі проведених досліджень, а також, враховуючи результати досліджень структури хімічноосаджених порошків нікелю, можна зробити висновок, що для одержання частинок металу-наповнювача з найменшими розмірами, полідисперсністю та рівномірним розподілом в об'ємі композиту, процес відновлення йонів нікелю необхідно здійснювати в кислому

середовищі за початкової температури  $70^{\circ}\text{C}$ , у лужному – за  $T_0=25^{\circ}\text{C}$  [255, 256, 204].

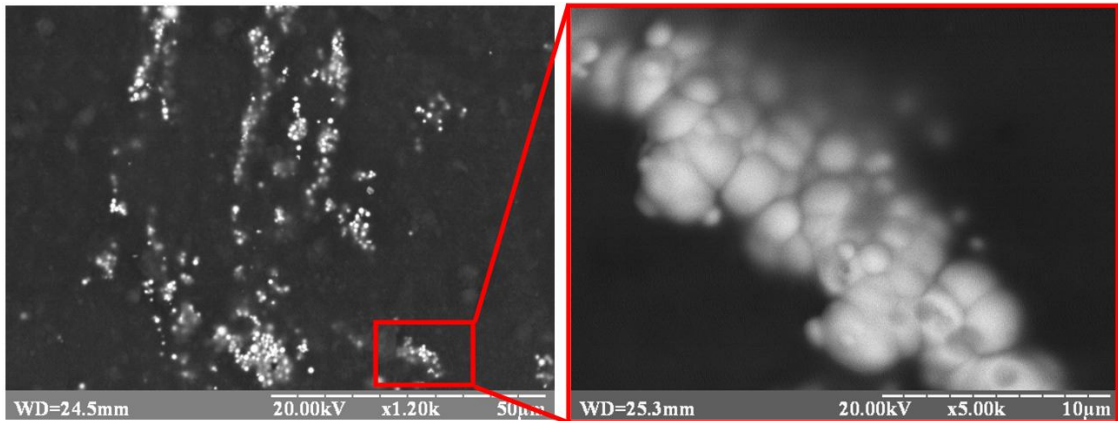


Рис. 4.11. СЕМ фотографії зразка  $\text{Ni}(0)/\text{ПВП-пр-пГЕМА}$  композиту (ГЕМА:ПВП:  $P_{\text{OBC}}=8:2:2,5$  мас.ч.;  $[\text{NiSO}_4]=1,1$  моль/л;  $T_0=50^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{max}}=85^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH}=8$ ;)

Результати, отримані за допомогою СЕМ, свідчать, що для мідь-наповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів основним чинником, від якого залежить їх макроструктура, є температура [225]. 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, результатом чого є утворення в композиті пор макророзміру (рис. 4.12.).

Під час полімеризації ПВП/ГЕМА композицій з одночасним осадженням міді, одержуються частинки  $\text{Cu}(0)$  з розміром  $0,1 \div 0,5$  мкм (рис. 4.13).

Найвищою якістю поверхні та гомогенною структурою полімерної матриці характеризуються зразки кополімерів, одержані з відновленням йонів срібла [205]. В таких зразках не спостерігалось утворення макропор, осаджені частинки  $\text{Ag}(0)$  є монодисперсними, з розмірами в межах  $0,1$  мкм (рис. 4.14.).

З метою підтвердження утворення в процесі полімеризації частинок металічного наповнювача, проведено рентгеноструктурний аналіз одержаних металонаповнених композитів (рис. 4.15.) [205, 240, 251].

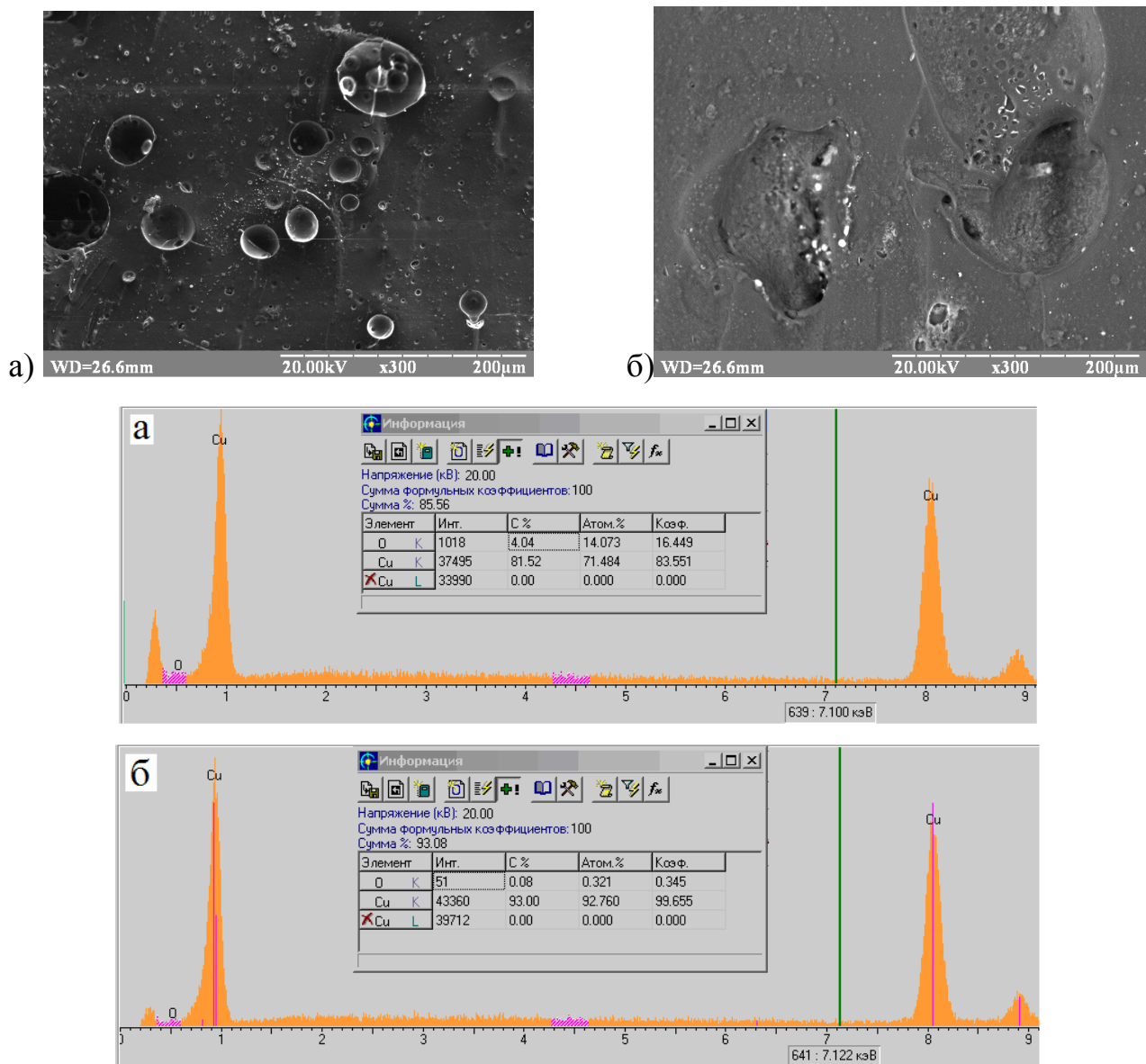


Рис. 4.12. СЕМ фотографії Cu(0)/ПВП-пр-пГЕМА та спектри ЕДА композитів, одержаних за  $T_0=70^\circ\text{C}$  (а) та  $T_0=25^\circ\text{C}$  (б) (ГЕМА:ПВП: $P_{\text{OBC}}=8:2:2,5$  мас.ч.;  $[\text{CuSO}_4]=0,55$  моль/л)

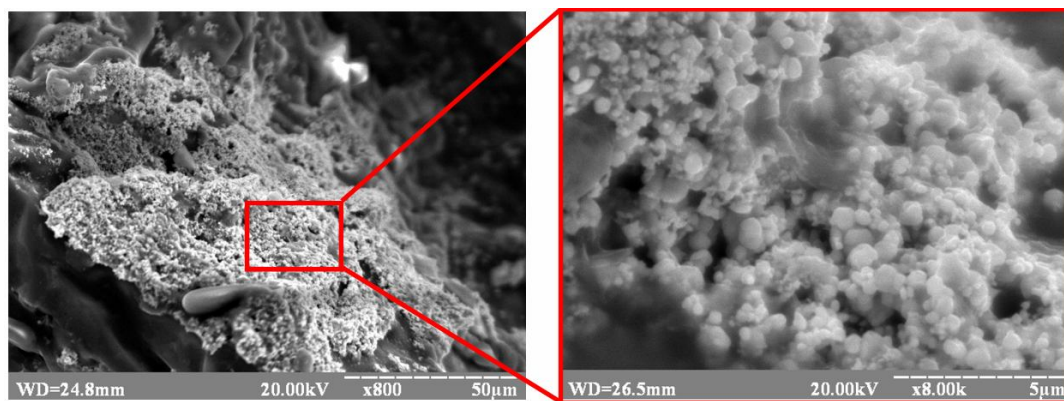


Рис. 4.13. СЕМ фотографії Cu(0)/ПВП-пр-пГЕМА композиту ( $T_0=25^\circ\text{C}$ ; ГЕМА:ПВП:  $P_{\text{OBC}}=8:2:2,5$  мас.ч.;  $[\text{CuSO}_4]=0,55$  моль/л)

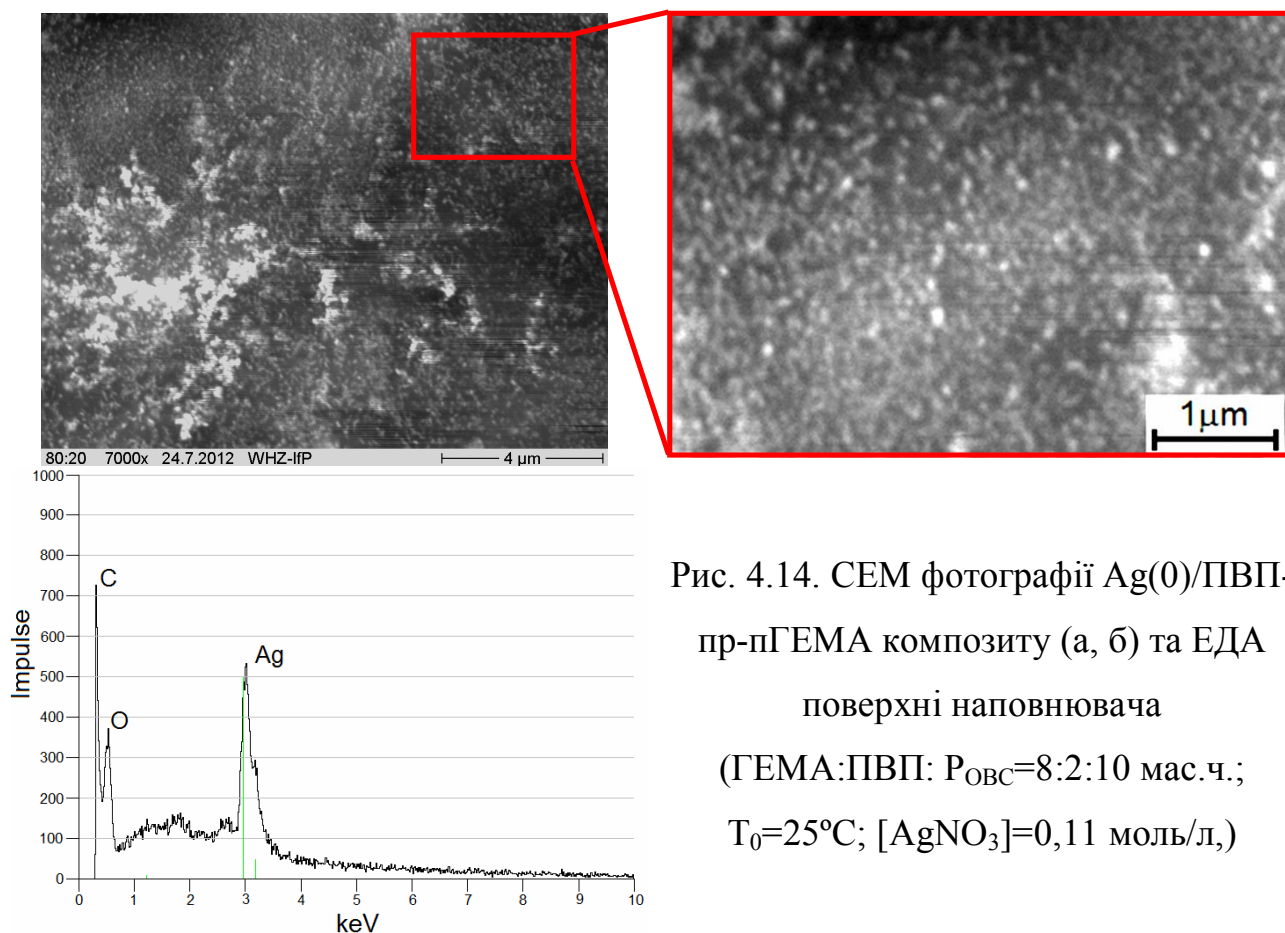


Рис. 4.14. СЕМ фотографії Ag(0)/ПВП-  
пр-пГЕМА композиту (а, б) та ЕДА  
поверхні наповнювача  
(ГЕМА:ПВП:  $P_{OVC}=8:2:10$  мас.ч.;  
 $T_0=25^\circ\text{C}$ ;  $[AgNO_3]=0,11$  моль/л,)

Проте, аналізуючи отримані результати (рис. 4.15, криві 1), можна відмітити, що на дифрактограмах відсутні піки, які характерні нуль-валентним металом. Водночас, у випадку нікелю, підтвердженням відновлення йонів нікелю до нуль-валентного металу є те, що отримані композити володіють магнітними властивостями. Відсутність на дифрактограмах відповідних піків металів можливо пояснюється утворенням рентгеноаморфних металів, які не проявляються на рентгенограмах. Це припущення підтверджено рентгеноструктурним аналізом зразків після їх рекристалізації термообробкою (температура –  $500^\circ\text{C}$ , тривалість – 2 год).

Після рекристалізації зразків на отриманих рентгенограмах з'являються піки, які відповідають нуль-валентним металом (рис. 4.15, криві 2) [205, 240]. Оскільки для досліджень використовували гідратовані зразки без залишків прекурсорів відновлення і побічних продуктів реакції, появу піків, характерних  $Me(0)$  [257], можна пояснити лише процесом рекристалізації в металічних наповнювачах, які одержані під час процесу полімеризації.

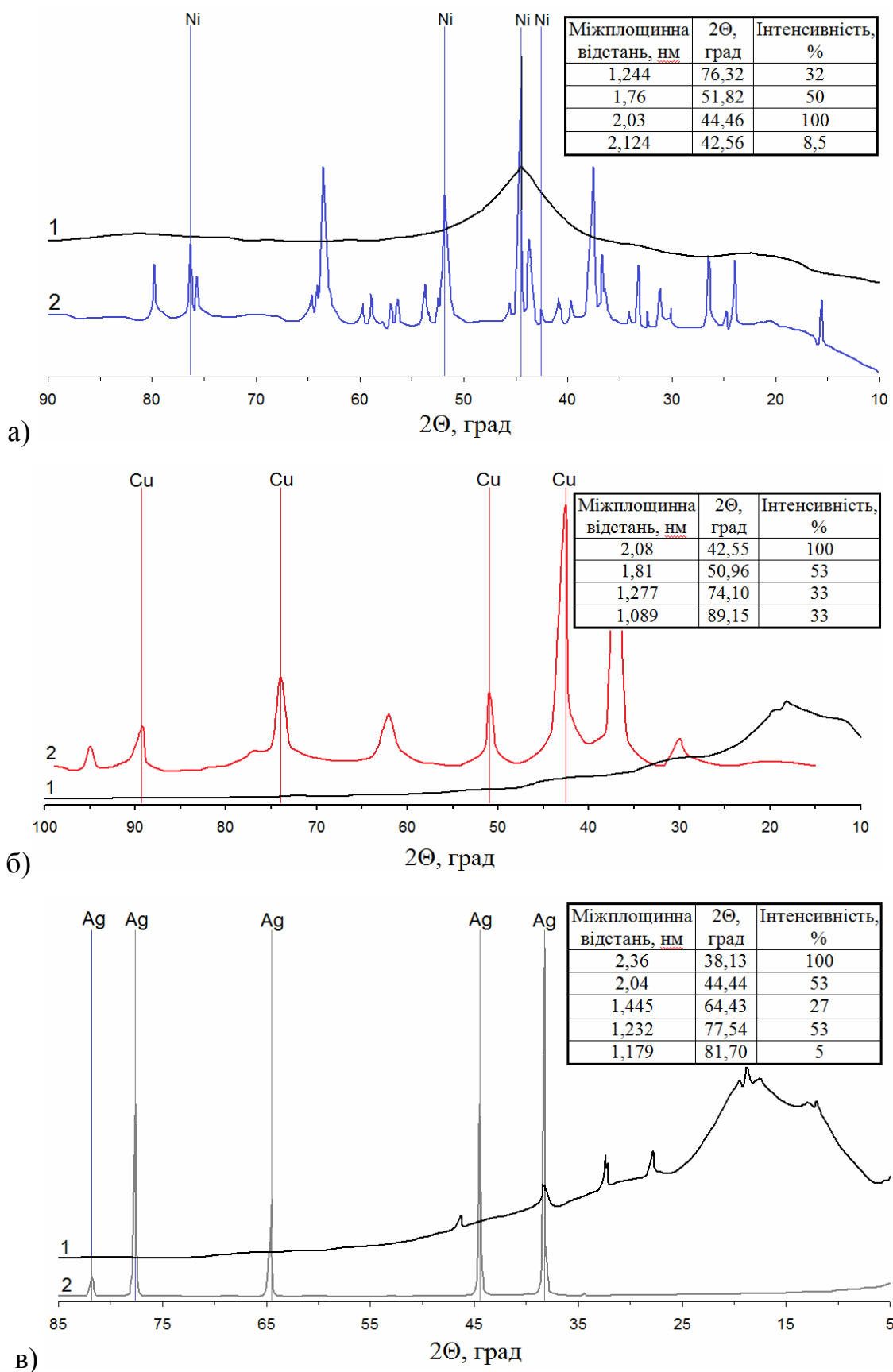


Рис. 4.15. Дифрактограми Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА (а), Cu(0)/ПВП-пр-пГЕМА (б), Ag(0)/ПВП-пр-пГЕМА (в) композитів: 1 – до термообробки; 2 – після термообробки

## 4.2. Дослідження властивостей композиційних Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів

### 4.2.1. Фізико-механічні властивості металонаповнених кополімерів

Обмежене набрякання полімерних гідрогелів у воді і водних розчинах є основною ознакою, яка відрізняє їх від інших речовин. Властивості одержаних металонаповнених кополімерів досліджували в двох станах: сухому (склоподібному) та набряклому (еластичному) [251]. Набряклі зразки характеризували за такими фізико-механічними властивостями, як число твердості (Н, МПа); число пружності (Е, %); число пластичності (Р, %) [205]. Плівкові зразки додатково досліджували на границю міцності ( $\sigma_{\text{пр}}$ , кгс/мм<sup>2</sup>) і відносне видовження під час прориву ( $\epsilon_{\text{пр}}$ , %). Тверді зразки аналізували на водовміст (W, %), коефіцієнт набрякання (k) та поверхневу твердістю (F, МПа). На рис. 4.16.-4.20. представлені результати дослідження впливу складу вихідної композиції на фізико-механічні властивості ПВП-пр-пГЕМА кополімерів, наповнених металами різної природи. Фізико-механічні властивості нікельнаповнених кополімерів, одержаних у різних середовищах (режим I – кисле, режим II – лужне) [251], наведено на рис. 4.16 та 4.17. Для зразків композитів, одержаних за режимом II (порівняно із зразками, одержаними за режимом I), характерна значно краща міцність, однак, нижча здатність поглинати вологу (менший водовміст). Така закономірність, очевидно, пояснюється утворенням різної структури кополімерів, залежно від режиму синтезу композитів – в лужному середовищі формується пориста структура кополімерів, яка характеризується меншою пористістю, на відміну від структури матеріалів, одержаних за рН=4-4,5 (рис. 4.7.). Вивчаючи вплив складу ПМК на фізико-механічні властивості набряклих композитів, встановлено, що підвищення вмісту ПВП супроводжується зниженням їх міцнісних та пружних властивостей, однак при цьому покращується еластичність, про що свідчить зростання відносного видовження під час прориву [256]. Таку залежність можна пояснити тим, що під час гідратації частина макромолекул ПВП вимивається і не сприймає прикладеного навантаження.

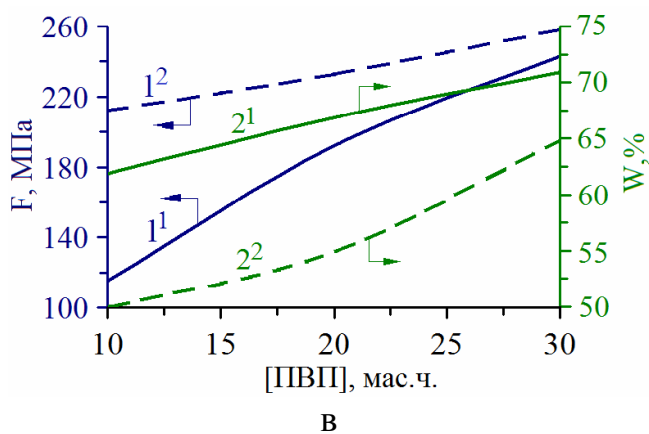
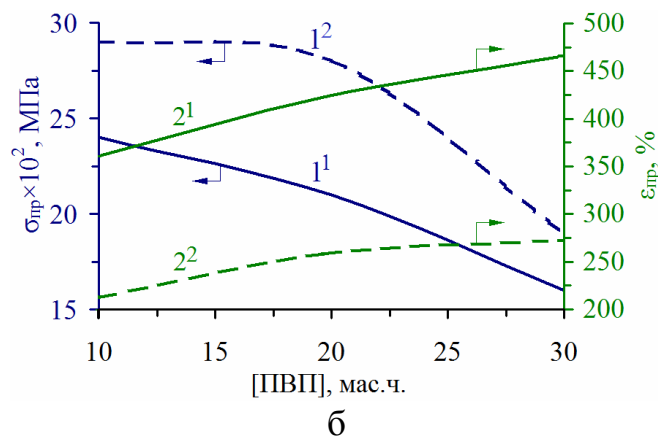
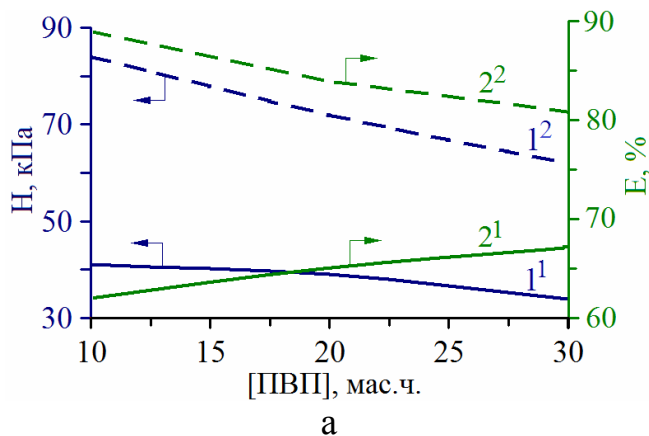


Рис. 4.16. Вплив вмісту **ПВП** у ПМК на властивості Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів ( $[\text{NiSO}_4]=0,55$  моль/л):  
 $1^1, 2^1$  –  $[\text{H}_2\text{O}]=10$  мас.ч.,  $\text{pH}=4$ ,  $T_0=50^\circ\text{C}$   
 $1^2, 2^2$  –  $[\text{H}_2\text{O}]=50$  мас.ч.,  $\text{pH}=8$ ,  $T_0=25^\circ\text{C}$

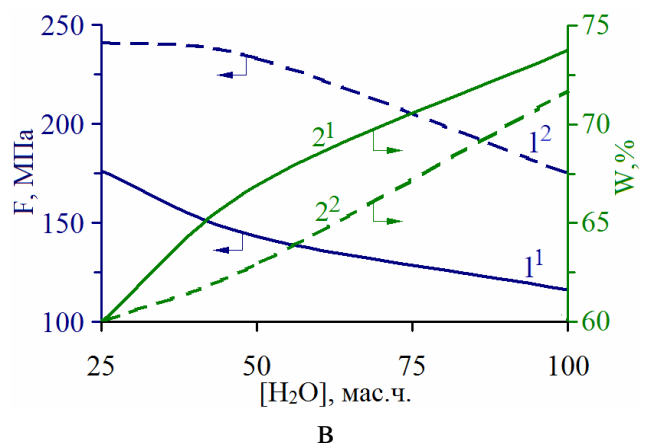
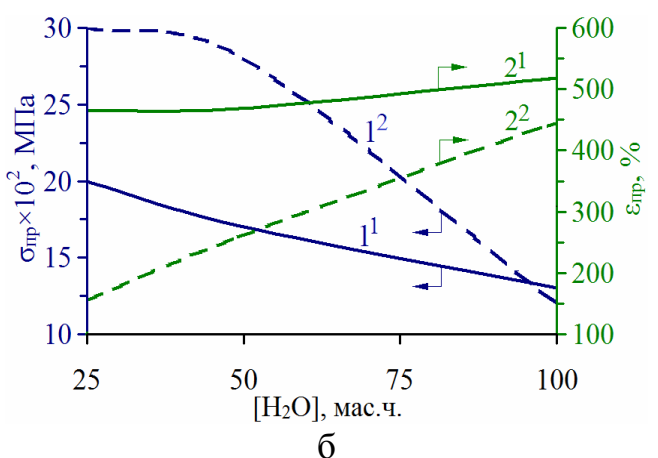
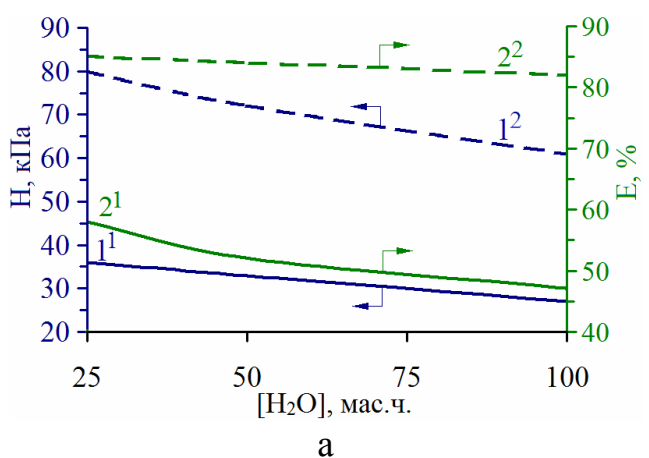


Рис. 4.17. Вплив вмісту **H<sub>2</sub>O** у ПМК на властивості Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів (ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч.,  $[\text{NiSO}_4]=0,55$  моль/л):  
 $1^1, 2^1$  –  $\text{pH}=4$ ,  $T_0=50^\circ\text{C}$   
 $1^2, 2^2$  –  $\text{pH}=8$ ,  $T_0=25^\circ\text{C}$



В попередніх роботах встановлено, що з підвищенням вмісту ПВП у вихідній композиції зменшується ефективність та ступінь його прищеплення [207]. Неприщеплений ПВП під час гідратації вимивається, що викликає утворення розрихленої структури і, як наслідок, погіршення міцнісних та пружних характеристик полімерної матриці у набряклому стані. Одночасно з вимиванням ПВП зростає вільний об'єм в структурі полімеру, внаслідок чого полегшується зміна конформації макромолекул під впливом зовнішніх навантажень, що супроводжується покращенням еластичності. Водночас збільшення концентрації ПВП у ПМК викликає зростання поверхневої твердості  $F$  зразків у твердому стані (рис. 4.16., в) та здатність їх до набрякання – водовміст  $W$  зростає (рис. 4.16., в; рис. 4.18, б; рис. 4.19, б). Підвищення поверхневої твердості можна пояснити тим, що в сітку полімеру вводяться макромолекулярні ланцюги ПВП, які містять об'ємні групи циклічної структури, які впливають на жорсткість, тобто зменшують здатність цих ланцюгів до зміни конформації. Характер впливу вмісту ПВП у кополімері на його властивості є аналогічним для металів-наповнювачів різної природи (рис. 4.16, рис. 4.18, рис. 4.19). Однак, аналіз представлених результатів показує, що найвищими міцнісними властивостями володіють зразки Ag(0)-наповнених кополімерів (рис. 4.19) [240]. Отримані результати пояснюються утворенням полімерної сітки з більшою густиною зшивання (рис. 4.3.). Формування полімерної сітки з меншим ступенем зшивання є причиною одержання композитів з гіршими міцнісними та пружними характеристиками та покращеною еластичністю.

Для металонаповнених матеріалів, особливо гідрогелів, наповнених осадженням металу в процесі полімеризації, зацікавленість викликає дослідження впливу вмісту металу-наповнювача на їх фізико-механічні властивості. Кількість металу в композитах змінювали концентрацією прекурсорів відновлення [251]. Водночас, необхідно відмітити, що за одного складу ОВС під час здійснення полімеризації з одночасними відновленням йонів металів за різними режимами, осаджується різна кількість металу (рис. 4.21).

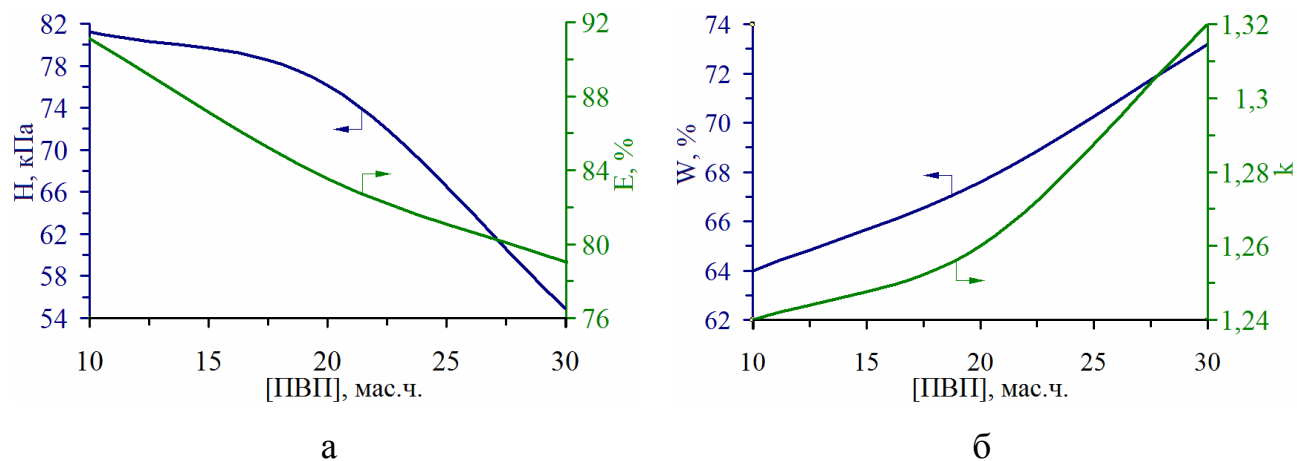


Рис. 4.18 Вплив вмісту ПВП у ПМК на властивості Cu(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів (К:Р<sub>ОВС</sub> =4:1 мас.ч., [CuSO<sub>4</sub>]=0,55 моль/л)

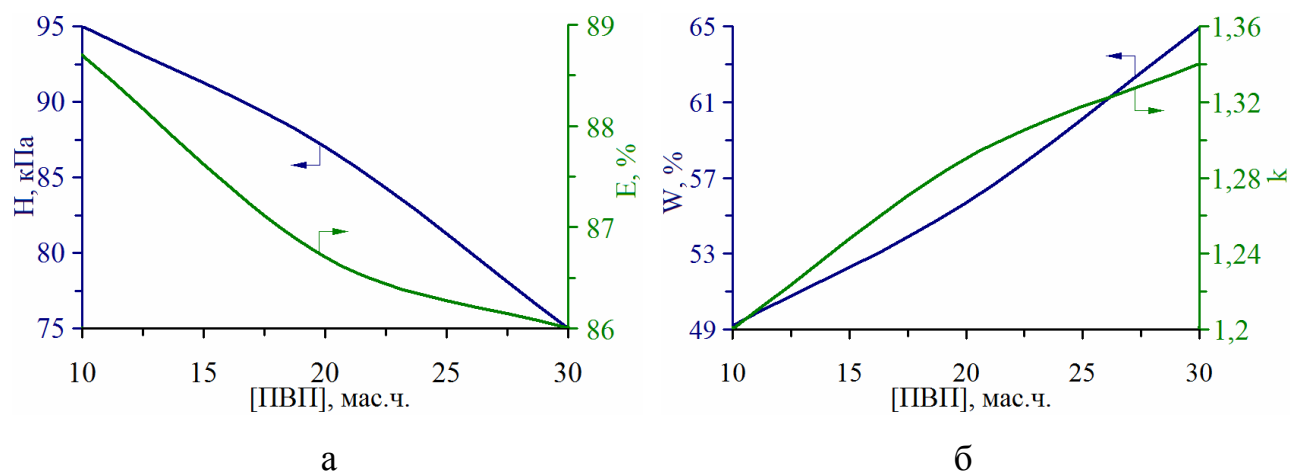


Рис. 4.19. Вплив вмісту ПВП у ПМК на властивості Ag(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів (К:Р<sub>ОВС</sub>=1:1 мас.ч., [AgNO<sub>3</sub>]=0,11 моль/л)

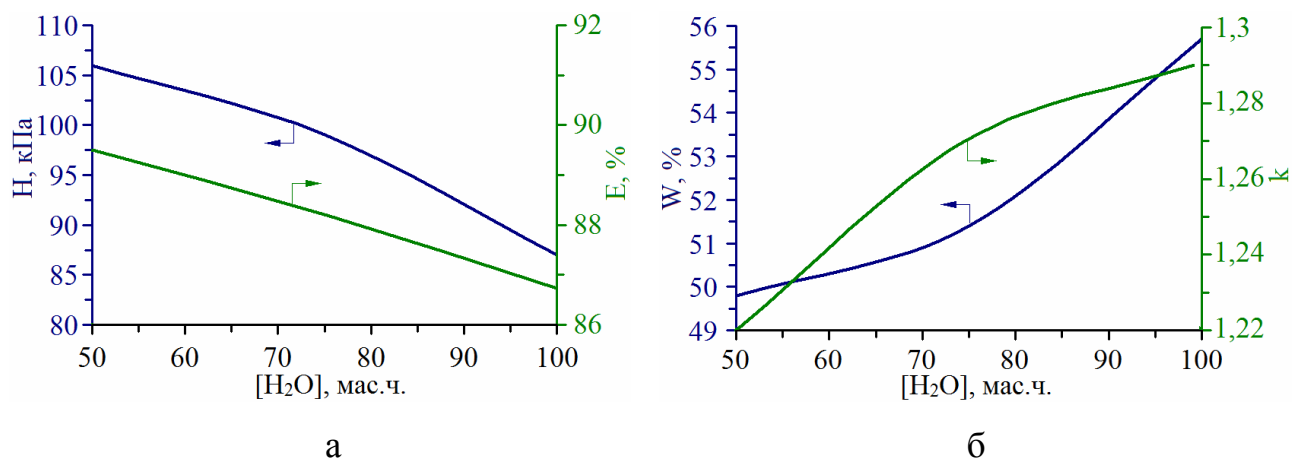


Рис. 4.20. Вплив вмісту H<sub>2</sub>O у ПМК на властивості Ag(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів (ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч., [AgNO<sub>3</sub>]=0,11 моль/л)

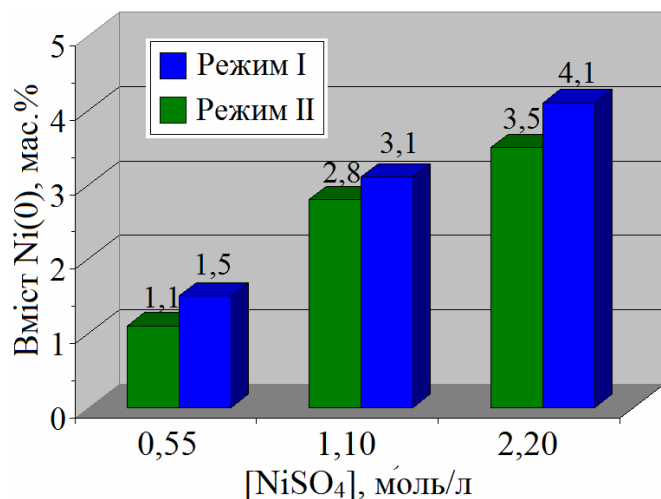


Рис. 4.21. Вплив режиму синтезу Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів на вміст осадженого Ni(0) (ГЕМА:ПВП:Р<sub>ОВС</sub>=80:20:50 мас.ч.):

Режим I – рН=4, T<sub>0</sub>=50°C;

Режим II – рН=8, T<sub>0</sub>=25°C

Очевидно це пояснюється різним температурним режимом – вищі температури, які досягаються під час здійснення процесу за режимом I, впливають на більший практичний вихід хімічної реакції відновлення Ni<sup>2+</sup>.

Дослідженнями встановлено, що на фізико-механічні властивості одержаних металогідрогелів в більшій мірі впливає не кількість осадженого металу, а вміст в окисно-відновній системі окисника та відновника (рис. 4.22-4.24). У випадку одержання Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів методом полімеризаційного наповнення порошками металів [97, 98], показано, що із зростанням вмісту наповнювача у кополімері, зростають його міцнісні характеристики з одночасним пониженням водовмісту та коефіцієнта набрякання. Отримані результати авторами трактуються формуванням полімерної сітки із більшою густиною зшивання, де частинки металу-наповнювача виступають фізичними вузлами зшивки. Одночасно із збільшенням вмісту металічної поверхні зростають ефективність і ступінь прищеплення ПВП [97]. Однак, у випадку одержання композиційних матеріалів методом полімеризації з одночасним відновленням йонів металів, вміст металу-наповнювача, а також розмір його частинок є на порядок меншим за вміст і розмір частинок металів у випадку полімеризаційного наповнення. Тому, як показують результати досліджень, на формування структури і, відповідно, властивості Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів під час наповнення методом осадження металів під час полімеризації, значно більший вплив чинить вміст ОВС у вихідній композиції і кількість побічних продуктів реакції відновлення.

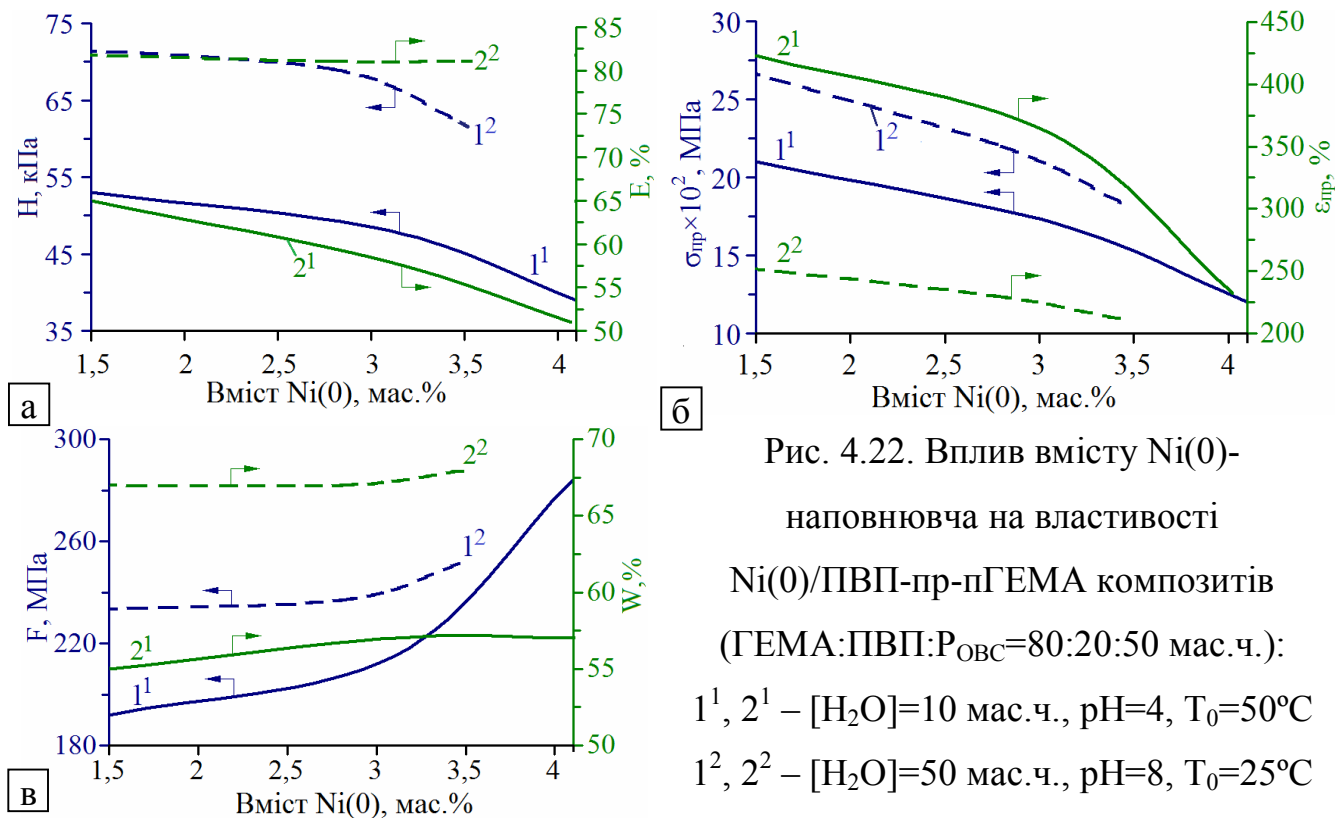


Рис. 4.22. Вплив вмісту Ni(0)-наповнювача на властивості Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів (ГЕМА:ПВП:Р<sub>ОБС</sub>=80:20:50 мас.ч.):  
 1<sup>1</sup>, 2<sup>1</sup> – [H<sub>2</sub>O]=10 мас.ч., pH=4, T<sub>0</sub>=50°C  
 1<sup>2</sup>, 2<sup>2</sup> – [H<sub>2</sub>O]=50 мас.ч., pH=8, T<sub>0</sub>=25°C

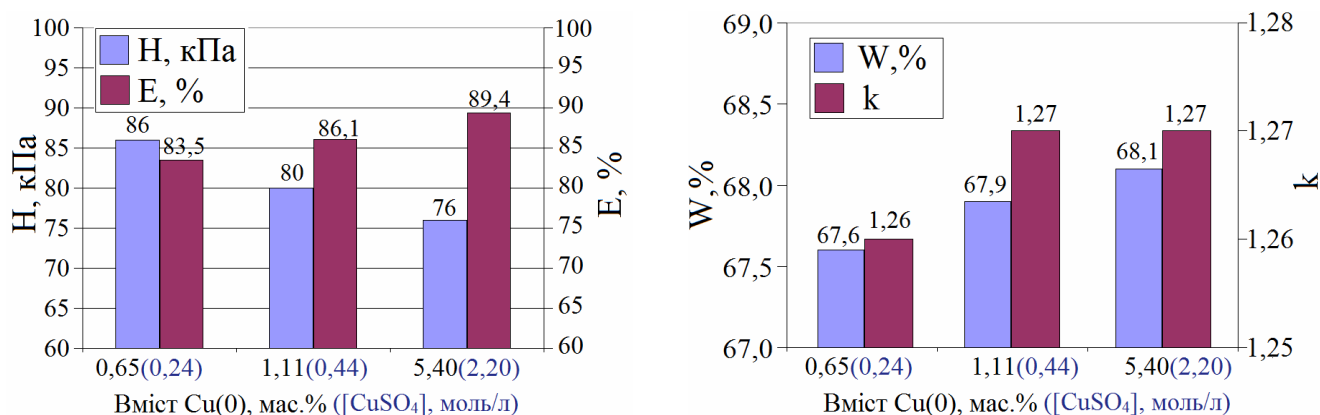


Рис. 4.23. Вплив вмісту Cu(0)-наповнювача на властивості Cu(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів (ГЕМА:ПВП:Р<sub>ОБС</sub>=80:20:25 мас.ч.)

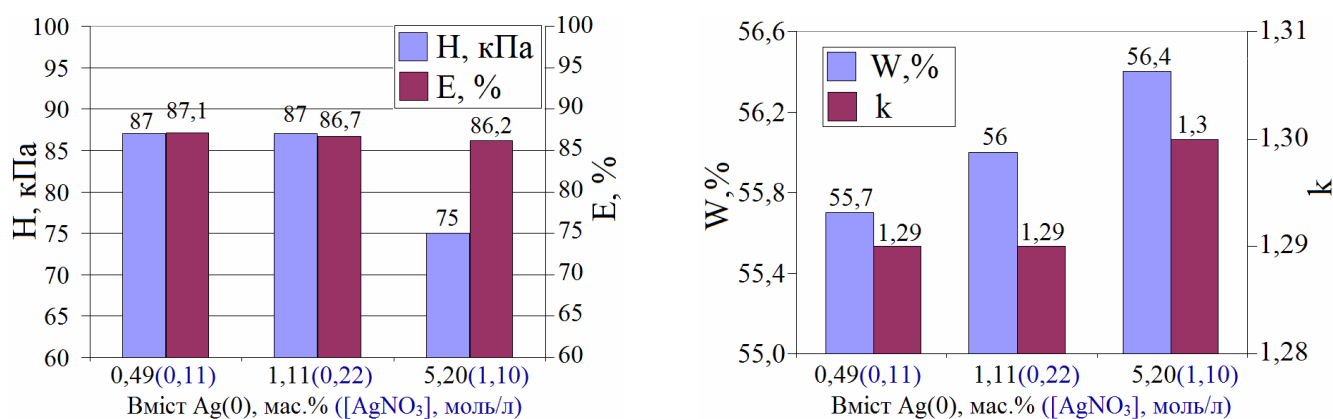


Рис. 4.24. Вплив вмісту Ag(0)-наповнювача на властивості Ag(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів (ГЕМА:ПВП:Р<sub>ОБС</sub>=80:20:100 мас.ч.)

Вимивання продуктів реакції відновлення, а також виділення водню під час відновлення  $Ni^{2+}$  та  $Cu^{2+}$  є причиною одержання більш пористої полімерної матриці і, як наслідок, зменшення міцності та підвищення сорбційної здатності (рис. 4.22-4.24).

#### 4.2.2. Електропровідність Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів

Необхідність дослідження електропровідних властивостей металонаповнених гідрогелів викликана використанням принципово нового методу введення металу-наповнювача в полімерну матрицю який, очікувано, впливає як на структуру полімерної матриці, так і на структуру металу-наповнювача, а також їх взаємодію. Електричні властивості композитів характеризували за питомими об'ємним опором ( $\rho_v$ , Ом·м). На рис. 4.25, а. представлені результати дослідження впливу складу вихідної композиції на електропровідні властивості для кополімерів, наповнених нікелем [251]. Важливо зауважити суттєву різницю в електропровідності матеріалів одержаних в різних умовах. Так, композити отримані полімеризацією з одночасним осадженням металу в кислому середовищі, відзначаються набагато вищою електропровідністю (на чотири порядки), в порівнянні з композитами, одержаними у лужному середовищі.

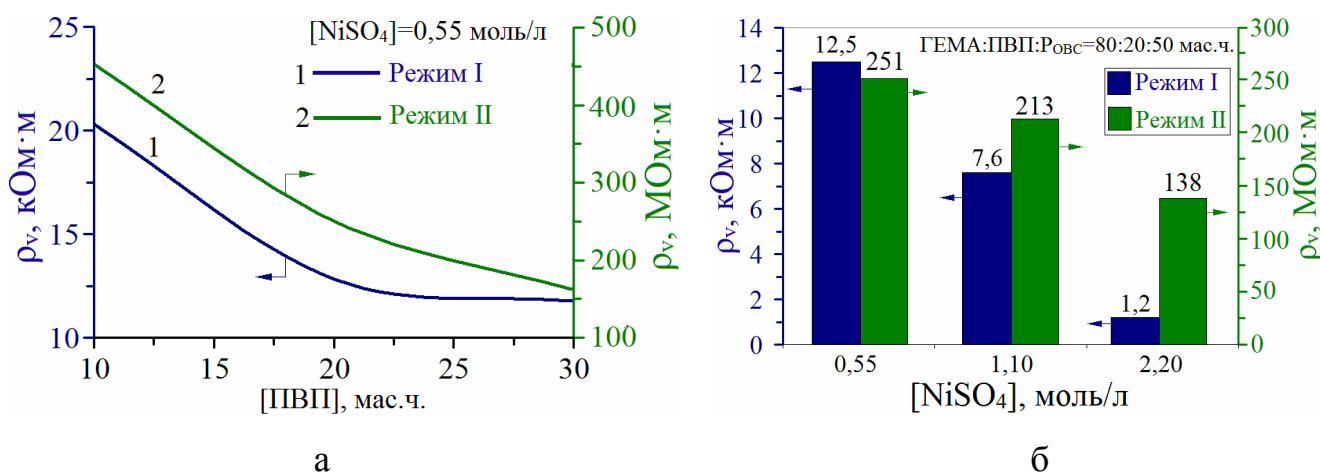


Рис. 4.25. Залежність питомого електричного опору Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів від вмісту ПВП в ПМК (а) та вмісту наповнювача (б)

Як видно з отриманих даних, підвищення вмісту ПВП у вихідній композиції супроводжується зростанням питомої електропровідності. Показано, що

електропровідність зростає як для зразків, одержаних як за режимом I, так і для зразків, одержаних за режимом II.

Закономірно, підвищення вмісту осажденного металу-наповнювача в кополімері обумовлює покращення електропровідності композитів [251] (рис. 4.25, б). Одержані матеріали за електропровідністю є провідниками [258]. Порівнюючи результати дослідження синтезованих Ni(0)-наповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів з композитами аналогічного складу, які одержані полімеризаційним наповненням, можна відмітити суттєву різницю у їх електропровідних характеристиках. Виявлено, що для досягнення питомого опору композитів в межах  $10^3$ - $10^4$  Ом·м до структури ПВП-пр-пГЕМА кополімерів методом полімеризації з одночасним осадженням металу необхідно ввести 2÷3 мас.% нікелевого наповнювача. Водночас для досягнення аналогічного опору у випадку полімеризаційного наповнення порошком нікелю, нікелю потрібно у п'ять разів більше.

#### **4.2.3. Дослідження магнітних характеристик металонаповнених кополімерів**

Отримані результати досліджень процесів синтезу металонаповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів полімеризацією з одночасним осадженням нікелю дали можливість встановити технологічні параметри, які забезпечують одержання композитів з магнітними властивостями [251]. На даний час питання синтезу та дослідження композиційних матеріалів, які поєднують у собі сорбційну здатність гідрофільної полімерної матриці і магнітні властивості наповнювача є особливо актуальними, оскільки стосуються створення нових матеріалів – магнітних сорбентів. Унікальність таких матеріалів полягає у їх здатності змінювати структуру під дією магнітного поля [259]. Як зазначалося у літературному огляді, особливо цінними такі матеріали є у медичній галузі для створення ліків пролонгованої та направленої дії.

Магнітні характеристики (коерцитивну силу, намагніченість насичення і остаточну намагніченість) Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів оцінювали за кривими їх намагнічення (рис. 4.26.) [251, 260]. Отримані результати показують, що в кожному випадку на кривих намагнічення присутня петля гістерезисну, яка є

підтвердженням того, що розмір частинок Ni(0) в композиті є більшим за 10 нм, тобто частинки наповнювача є багатодоменими, що підтверджується також результатами електронної мікроскопії (рис. 4.9.-4.11).

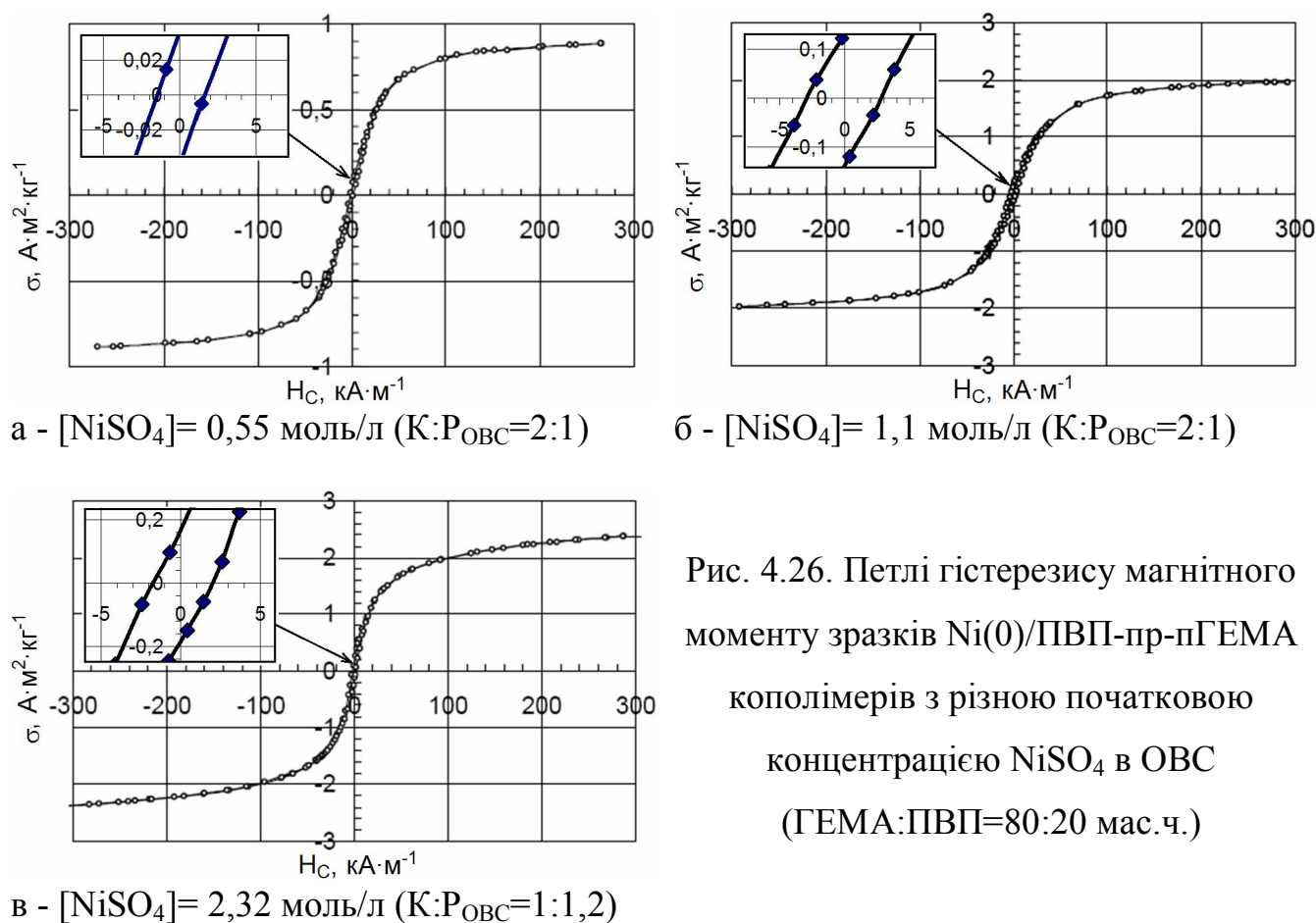


Рис. 4.26. Петлі гістерезису магнітного моменту зразків Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів з різною початковою концентрацією NiSO<sub>4</sub> в ОВС (ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч.)

Форма кривих та величина коерцитивної сили ( $H_C$ ), яка залежно від вмісту осаженного металу знаходиться в межах  $1,4 \div 2,8 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ , свідчать про те, що досліджувані матеріали є магнітом'якими [251]. Такі матеріали за кімнатної температури не володіють остаточною намагніченістю. Вироби з таких матеріалів у змінному магнітному полі відзначатимуться мінімальними втратами енергії за цикл. Для них перетворення магнітної енергії у теплову в змінному магнітному полі буде незначним [260].

Магнітні властивості композитів досліджувались після їх гідратації у воді та висушування. Таким чином, збереження магнітних властивостей зразків є доказом того, що частинки Ni(0) не окислилися і не змінили свою структуру та властивості, що є додатковим підтвердженням стабілізуючої дії полімерної матриці.

## Висновки до розділу 4

1. Методами ІЧ спектроскопії, ТГ та ДТА підтверджено утворення прищеплених сітчастих кополімерів під час кополімеризації ГЕМА з ПВП з одночасним осадженням металу-наповнювача. Досліджені структурні параметри полімерної сітки залежно від складу ПМК, вмісту прекурсорів відновлення та початкової температури полімеризації. Збільшенням ПВП та прекурсорів відновлення у вихідній композиції викликає зменшення густоти зшивання полімерної сітки незалежно від природи осаджуваного металу-наповнювача.

2. За допомогою СЕМ та ЕДА досліджено вплив технологічних параметрів процесів полімеризації та відновлення на структуру частинок осаджених металів-наповнювачів в полімерній матриці. На підставі отриманих експериментальних даних обґрунтовані оптимальні умови одержання композитів методом полімеризації з одночасним хімічним відновленням йонів металів та одержані МГ, для яких характерна гомогенна структура та однакові розміри частинок  $Me(0)$ , які, залежно від технологічних режимів синтезу, знаходяться в межах 0,5 - 1 мкм.

3. Одержані композити володіють порівняно високими міцнісними та пружними характеристиками. Незалежно від природи осаджуваного металу збільшення вмісту ПВП та розчинника у вихідній композиції понижує міцність та пружність гідрогелів, водночас, покращуючи їх еластичність. Найвища міцність характерна  $Ag(0)$  наповненим зразкам, що пояснюється вищим ступенем зшивання полімерної сітки.

4. Електропровідність композитів зростає із збільшенням вмісту ПВП, металу-наповнювача, а також залежить від його природи – зростає в ряду  $Ni(0)$ - $Cu(0)$ - $Ag(0)$ . Електропровідність одержаних матеріалів є значно вищою за меншої кількості  $Me(0)$  ніж композитів, одержаних наповненням ПВП/ГЕМА композицій порошками металів, що є наслідком розвинутої поверхні відновлених частинок малих розмірів.

5. Результати досліджень, представлені у розділі 4, опубліковані у працях [200, 204, 205, 225, 240, 247, 251, 255, 256, 260].



## РОЗДІЛ 5

### РОЗРОБЛЕННЯ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОГІДРОГЕЛІВ МЕТОДОМ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ З ХІМІЧНИМ ОСАДЖЕННЯМ МЕТАЛІВ

На основі проведених досліджень одержані нові металонаповнені гідрогелеві композити, які характеризуються поєднанням унікальних властивостей. Залежно від складу вихідної композиції та природи прекурсорів відновлення в широких межах можна змінювати структуру металогідрогелів та одержувати матеріали з прогнозованими необхідними властивостями, що забезпечує перспективу та розширення напрямків їх застосування. Практично повна відсутність відходів, а також стадії переробки розчину ОВС, яка є значним недоліком методу відновлення йонів металів сітці полімерної матриці, є однією з переваг запропонованої технології [231, 255, 225].

Полімеризація ПВП/ГЕМА композицій в присутності ініціювальної системи ПБ/ $\text{FeSO}_4$  дає можливість здійснювати процес формування виробів з  $\text{Me}(0)$ /ПВП-пр-пГЕМА кополімерів та гідрогелів на їх основі за кімнатної температури, без складного апаратурного оформлення та технологічних ускладнень, що є передумовою розроблення нової малотоннажної технології синтезу МГ, яку нескладно здійснити в лабораторних та амбулаторних умовах [204].

#### **5.1. Розроблення принципової технологічної схеми одержання $\text{Me}(0)$ /ПВП-пр-пГЕМА композитів**

В основі розроблення технології формування виробів з  $\text{Me}(0)$ /ПВП-пр-пГЕМА кополімерів та гідрогелів на їх основі лежать дослідження кінетичних закономірностей полімеризації композицій ПВП/ГЕМА з одночасним відновленням йонів металів, а також структури та властивостей одержаних матеріалів. На основі аналізу одержаних результатів [236, 237] розроблена технологічна схема процесу синтезу металонаповнених кополімерів, яка містить наступні стадії:

- 1) приготування вихідних матеріалів;

- 2) підготовка оснащення;
- 3) підготовка формувальної композиції;
- 4) дозування формувальної композиції у форму;
- 5) формування виробу;
- 6) виштовхування виробу з форми, механічна обробка, контроль;
- 7) промивання виробу;

**Приготування вихідних матеріалів.** Для створення гідрогелевих матеріалів на основі композиційних Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів основними компонентами вихідної композиції, які потребують необхідної підготовки та очищення є мономер ГЕМА, ПВП та ПБ (додатку А).

**Підготовка оснащення.** Оснащення (відцентрову або литтєву форму) необхідно оглянути і очистити від залишків матеріалу (якщо такі присутні) від попереднього циклу формування. Перед роботою промивають оформляючу порожнину оснащення, елементи, які контактують з матеріалом, а також прочищають вентиляційні канали. Після промивання формотвірні елементи висушують у термошафі, після чого форму збирають.

**Приготування композиції.** Для розрахунку необхідної кількості вихідної композиції необхідно враховувати її склад (вміст ПМК та ОВС) та дані матеріальних розрахунків (технологічні втрати). Дозування компонентів композиції здійснюється гравіметричним або об'ємним методом, залежно від вмісту кожного компонента у композиції.

Приготування формувальної композиції складається з наступних етапів:

- приготування ПМК;
- приготування ОВС;
- змішування ПМК і ОВС.

#### *Приготування полімер-мономерної композиції*

В частині ГЕМА (1/3 від необхідної кількості) розчиняють зважену кількість ПБ. Перемішування здійснюють у ємності, оснащених пропелерною мішалкою, за кімнатної температури, до повного розчинення ПБ. В іншій частині ГЕМА (2/3 від необхідної кількості) розчиняють зважену кількість ПВП. Процес здійснюють до

повного розчинення ПВП за кімнатної температури в ємності, яка оснащена пропелерною мішалкою. Змішуванням розчинів ПВП/ГЕМА та ПБ/ГЕМА одержують ПМК, яка повинна характеризуватись гомогенністю, відсутністю нерозчинних агломератів і різного роду включень (нерозчинених грудок ПВП, мінеральних частинок). Після цього ПМК фільтрують. Фільтрування необхідно здійснювати на фільтрах з керамічних або нетканих полімерних матеріалах. Фільтри на металічній основі не рекомендуються, оскільки в присутності металічної поверхні можлива полімеризація ПВП/ГЕМА композицій [96].

#### *Приготування окисно-відновної системи*

У ємність з пропелерною мішалкою дозують необхідний об'єм дистильованої води, в яку, під час перемішування, по черзі додають компоненти ОВС (методика 2.2.1). Перемішування здійснюють за кімнатної температури до повного розчинення прекурсорів відновлення. У випадку здійснення процесу одержання композитів за режимом II (табл.3.10.) з початковою температурою полімеризації  $T_0=25^{\circ}\text{C}$  до стакана-змішувача додають необхідну кількість  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ . Після цього приготовлену ОВС фільтрують. Якість ОВС оцінюють візуально на відсутність нерозчинних домішок. Тривалість операції приготування ОВС приблизно становить 5 хв.

#### *Змішування ПМК і ОВС*

ПМК та ОВС перед змішуванням термостатують за початкової температури полімеризації. Процес змішування ПМК та ОВС за кімнатної температури та з частотою обертів мішалки 300 об/хв. приблизно триває 1хв. Приготовлену композицію завантажують у форму (литтєву або відцентрову). Композиція, яку переробляють за режимом II (табл. 3.10) у присутності ініціювальної системи ПБ/ $\text{FeSO}_4$ , характеризується часом життєздатності (зберігає текучість) протягом 5-6 хв за кімнатної температури (не вище  $25^{\circ}\text{C}$ ).

**Завантаження формувальної композиції у форму.** Для заповнення оформляючої порожнини оснащення композицією використовують шприц-дозатор. Завантаження формувальної композиції здійснюють у форму, яку термостатують за  $T_0=50^{\circ}\text{C}$  (Режим I) або  $T_0=25^{\circ}\text{C}$  (Режим II). Після заповнення

оформляючої порожнини необхідно відразу очистити дозатор та ємність для змішування від залишків формувальної композиції для попередження її полімеризації.

**Формування виробу.** Формування виробу (виробів) здійснюється у формотвірній порожнині форми (литтєвої або відцентрової) протягом встановленого часу формування, який залежить від вибраного режиму (табл. 3.10.). Процеси синтезу полімерної матриці, осадження частинок металу-наповнювача та формування плівкового виробу відбуваються одночасно у оформляючій порожнині відцентрової форми. Процес хімічного відновлення йонів металу відбувається під дією тепла екзотермічної реакції полімеризації [204].

**Видалення виробу з форми та механічна обробка.** Форму розмикають після затвердження полімер-мономерної композиції. Готовий виріб видаляють з формотвірної порожнини форми. У випадку формування заливанням композицій у литтєву форму, від готових виробів відтинають ливники, які від них самостійно не відділились. Після формування плівкових виробів відцентровим формуванням з корпусу циліндричної форми видаляють полімерну трубчасту вставку разом з трубчастим виробом. За необхідності, трубчатий виріб розрізають по довжині. Під час виготовлення плівкових виробів можливі операції відтинання нерівних країв та нарізання плівок на шматки необхідних розмірів.

Якість одержаних виробів оцінюють і контролюють візуально. Браковані вироби та матеріал після механічної обробки направляється у відходи, якісні вироби – на промивання.

**Промивання виробів.** Метою стадії є вилучення з об'єму виробів непрореагованих мономеру та прекурсорів відновлення, а також побічних продуктів реакції відновлення йонів металів. Готові вироби витримуються протягом доби за кімнатної температури у дистильованій воді, яку періодично змінюють. Після відмивання у воді вироби промивають етанолом.

Розроблена принципова технологічна схема процесу одержання композиційних Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів та МГ на їх основі полімеризацією з одночасним осадженням металів представлена на рис. 5.1.

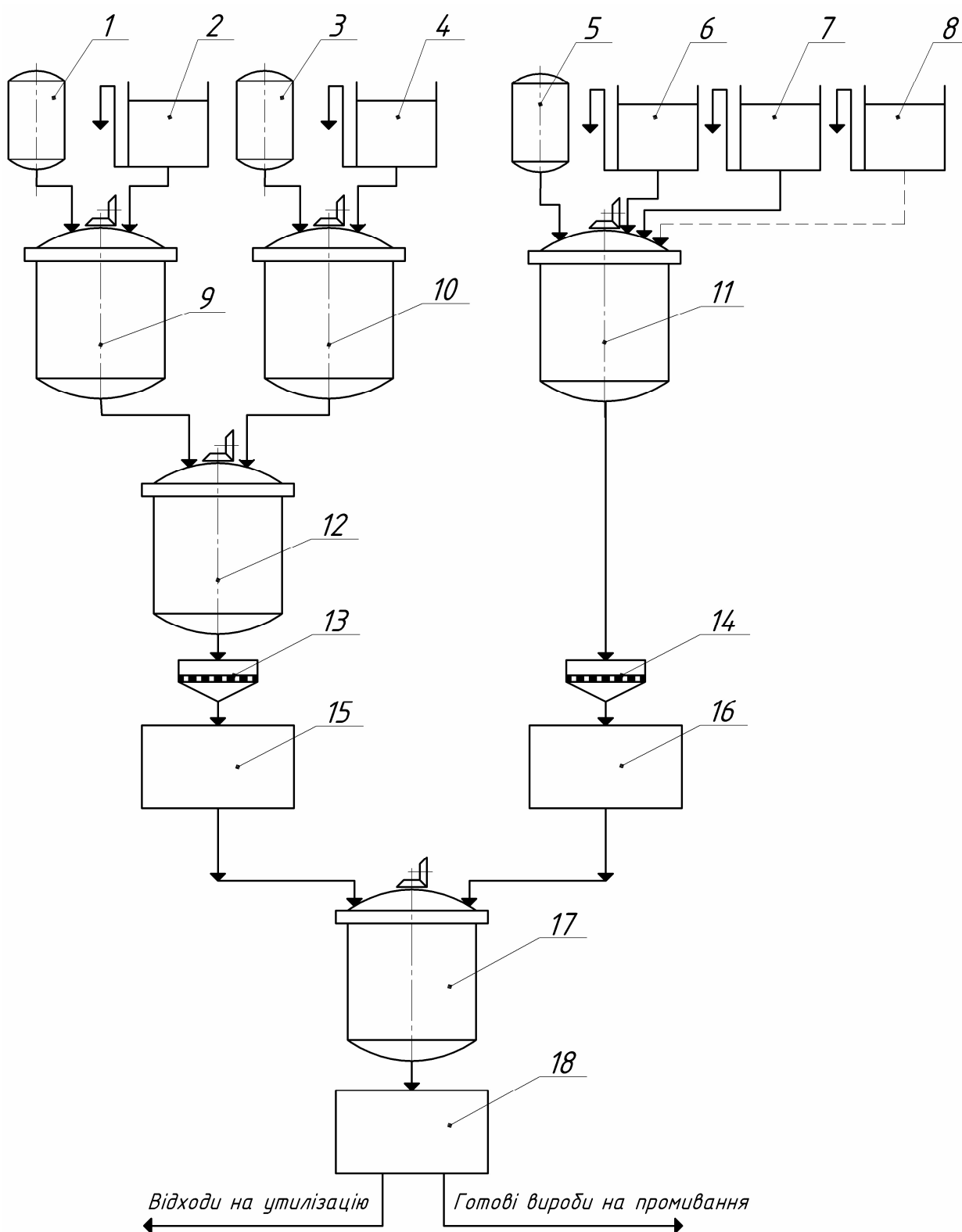


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема одержання виробів з металонаповнених гідрогелевих матеріалів

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,  $\text{FeSO}_4$ ; 9, 10, 11, 12, 17 – змішувач; 13, 14 – фільтр; 15, 16 – термостат; 18 – форма

У змішувач 9 з об'ємного мірника 1 дозують ГЕМА, а із вагового дозатора 2 дозують ПБ. Водночас у змішувач 10 з об'ємного мірника 3 дозують ГЕМА та з вагового дозатора 4 надходить ПВП. Розчини ПБ/ГЕМА та ПВП/ГЕМА із змішувачів, відповідно, 9 та 10 подають у змішувач 12. Отриману у змішувачі 12 полімер-мономерну композицію фільтрують через фільтр 13 та подають у термостат 15. Одночасно у змішувачі 11 готують ОВС. Для цього з об'ємного мірника 5 та вагових дозаторів 6 і 7 у змішувач 11 подають, відповідно, розчинник ( $H_2O$ ), окисник та відновник (за необхідності – регулятор рН та активатор відновлення). Приготовлений розчин ОВС через фільтр 14 поступає на термостатування у термостат 16. Розчини ПМК та ОВС, відповідно, із термостатів 15 та 16 змішуються у змішувачі 17. Готова формувальна композиція дозується у форму 18. Згідно розробленої технологічної схеми формування виробів може відбуватися за двома режимами: I – з використанням як ініціатора ПБ і здійснення полімеризації за відповідної  $T_0 (\geq 50^\circ C)$ , а також за режимом II – з використанням ініціувальної системи ПБ/ $FeSO_4$ , коли процес відбувається за умов, наближених до нормальних. У формі композиція витримується протягом відповідного часу формування. Після затвердження композиції з форми 18 видаляють готові вироби, які поступають на контроль, відмивання, сушіння та пакування. Відходи, які утворюються під час переробки (браковані вироби та матеріал після механічної обробки) – на утилізацію.

Оскільки гідрогелеві матеріали на даний час переважно використовуються у вигляді плівок, на основі експериментальних досліджень та спроектованої технологічної схеми розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання композиційних нікельнаповнених гідрогелевих плівок відцентровим формуванням (додаток Б). Встановлені основні технологічні параметри одержання металонаповнених плівок методом відцентрового формування (табл. 5.1.). На основі розробленого складу композиції (табл. 5.2.) встановлені коефіцієнти технологічних втрат за стадіями одержання МГ (табл. 5.3.) та норми витрат компонентів вихідної композиції з метою розрахунку матеріального балансу процесу (табл. 5.4.).

Таблиця 5.1.

Технологічні умови формування нікельнаповнених плівкових виробів  
відцентровим методом

Стадія	Технологічний параметр	Величина параметра
Підготовка ПМК	$\tau$ , хв	11±1
	T, °C	23±2
Підготовка ОВС	$\tau$ , хв	5±1
	T, °C	23±2
Підготовка формувальної композиції	$\tau$ , хв	1±0,2
	T, °C	23±2
Одержання плівки	$\tau$ , хв	33±3
	T <sub>0</sub> , °C	23±2
	T <sub>макс</sub> , °C	88±2

Таблиця 5.2.

Склад композиції для одержання Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів

№ п/п	Сировина	ГОСТ (ТУ)	Склад в композиції	
			мас.ч.	г/л
Склад ПМК				
1.	2-гідроксіетилметакрилат	ТУ 6-01-1240-80, зм. 1, 2, 3	80±1,0	
2.	Полівінілпіролідон (ММ=12600±2700)	ТУ 64-9-03-86, прим. 2	20±1,0	
3.	Пероксид бензоїлу	ГОСТ 14888-78	0,3±0,01	
Склад окисно-відновної системи (ОВС)				
4.	Дистильована вода	ГОСТ 6709-72	25±1,0	
5.	FeSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O	ГОСТ 6981-94		4±0,1
6.	NiSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O	ГОСТ 4465-74		309±1,0
7.	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ×H <sub>2</sub> O	ГОСТ 200-76		255±1,0
8.	AgNO <sub>3</sub>	ГОСТ 1277-75		0,4±0,01
9.	CH <sub>3</sub> COONa×3H <sub>2</sub> O	ГОСТ 199-78		40±1,0
10	Аміак водний 25%	ГОСТ 24147-80		320±1,0

Таблиця 5.3.

Коефіцієнти технологічних втрат за стадіями процесу одержання  
нікельнаповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів

№ з/п	Стадія технологічного процесу	Коефіцієнти технологічних втрат*
1.	**Приготування сировини: а) очищення ГЕМА б) перекристалізація ПБ в) сушіння ПВП	0,35 0,22 0,1
2.	Підготовка ПМК: а) дозування б) змішування	0,02 0,01
3.	Фільтрування ПМК	0,04
4.	Приготування ОВС: а) дозування б) змішування	0,02 0,01
5.	Приготування формувальної композиції	0,01
6.	Дозування композиції у форму	0,01
7.	Формування плівки.	0,01
8.	Механічна обробка плівки	0,06

\* на основі даних експерименту;

\*\* використовували інградієнти ОВС без додаткового очищення (марки „х.ч”)

Таблиця 5.4.

Норми витрат компонентів формувальної композиції на 1 кг композиту

№ з/п	Сировина	ГОСТ або ТУ	Витрата на 1 кг плівки, г
1.	2-гідроксіетилметакрилат	ТУ 6-01-1240-80, зм. 1, 2, 3	621,00
2.	Полівінілпіролідон	ТУ 64-9-03-86, прим. 2	126,50
3.	Пероксид бензоїлу	ГОСТ 14888-78	2,44
4.	Дистильована вода	ГОСТ 6709-72	284,00
5.	FeSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O	ГОСТ 6981-94	0,55
6.	NiSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O	ГОСТ 4465-74	88,00
7.	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ×H <sub>2</sub> O	ГОСТ 200-76	72,00
8.	AgNO <sub>3</sub>	ГОСТ 1277-75	0,11
9.	CH <sub>3</sub> COONa×3H <sub>2</sub> O	ГОСТ 199-78	11,00
10.	Аміак водний 25%	ГОСТ 24147-80	91,00



Для досліджень використовували зразки у вигляді поштучних виробів та плівок. З цією метою були розроблені та виготовлені експериментальні форми, відповідно, для лиття та відцентрового формування (Додаток В).

## 5.2. Встановлення практичного використання композиційних металонаповнених гідрогелевих матеріалів

Використовуючи розроблену технологію, в дослідній лабораторії ТзОВ «Галвокс» (м. Львів) здійснено виготовлення експериментальних партій плівкових виробів на основі композиційних нікельнаповнених (Додаток Г) та сріблonaповнених (Додаток Д) гідрогелевих матеріалів (рис. 5.2.).

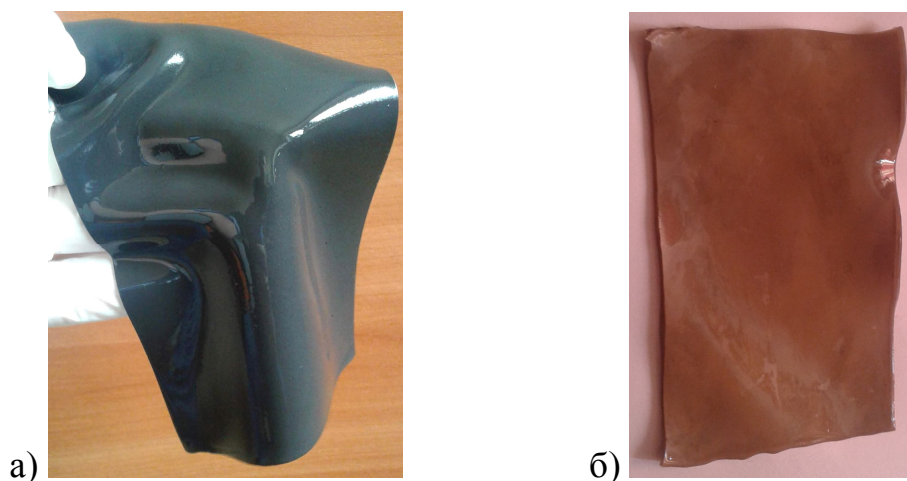


Рис. 5.2. Металонаповнені композиційні гідрогелеві плівки:

а – на основі Ni/пГЕМА-пр-ПВП композиту (1 – за режимом I, 2 – за режимом 2),

б – на основі Ag/пГЕМА-пр-ПВП композиту (3 –  $[AgNO_3]=0,01$  моль/л;

$[AgNO_3]=0,55$  моль/л)

Результати досліджень також впроваджені у навчальний процес кафедри хімічної технології переробки пластмас для вдосконалення циклу лабораторних робіт з дисциплін «Технологія переробки пластмас» та «Сучасні технологічні процеси перероблення полімерних і композиційних матеріалів» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та дослідницької роботи студентів магістерського рівня навчання (Додаток Е, Додаток Є).

Під час виконаних досліджень встановлено:

1) Одержані результати підтверджують можливість одержання композитів на

основі ПВП-пр-пГЕМА кополімерів методом полімеризації з одночасним хімічним відновленням  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Ag}^+$  за використання екзоэффекту реакції полімеризації, що забезпечує осадження металів без попереднього нагрівання полімер-мономерної композиції. Розроблені композиції характеризуються високою реакційною здатністю і можуть отверджуватись за кімнатної температури, на повітрі.

2) Процес одержання металонаповнених гідрогелевих плівкових виробів методом полімеризації з одночасним хімічним осадженням частинок металу-наповнювача є технологічним, відцентрове формування виробів за встановленими режимами відбувається без ускладнень.

3) Одержані плівкові вироби характеризуються високими міцнісними та сорбційними характеристиками, рівнотовщинністю, якісними поверхнями, без видимих дефектів та повітряних включень.

На основі зроблених висновків прийнято рішення про дослідження нікель- та сріблоразповнених гідрогелевих плівок на можливість використання, відповідно, як каталізаторів хімічних процесів та медичних лікувальних пов'язок.

Нікельнаповнені гідрогельні матеріали представляють особливий науковий і практичний інтерес в процесах каталізу хімічних реакцій. Наприклад, гідрогелі, які містять частинки  $\text{Ni}(0)$  використовують як каталізатори в реакціях відновлення 2- і 4-нітрофенолів, під час гідролізу борогідриду натрію для одержання водню [106-109, 180-182].

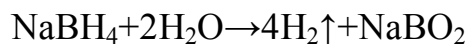
У лабораторії Відділу хімії окислювальних процесів Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України виконано випробування нікельнаповненого композиційного матеріалу на основі  $\text{Ni}(0)$ /ПВП-пр-пГЕМА кополімеру як каталізатора гідролізу борогідриду натрію (Додаток Ж).

Для досліджень використовувався зразок у формі плівкового виробу  $160 \times 100$  мм та товщиною 1 мм (нарізали на смужки  $5 \times 3 \times 1$  мм), вміст  $\text{Ni}(0)$ -наповнювача у композиті – 15 мас.%, середній розмір частинок  $\text{Ni}(0)$ -наповнювача – 0,5 мкм, умовна пористість композиту – 75%.

Випробування здійснювали з використанням волюмометричної установки, яка працює в умовах змінного тиску. Концентрація борогідриду натрію у розчині

складала 0,2 моль/л, рН розчину – 12, T=25°C.

У водному середовищі боргідрид натрію гідролізується за реакцією:



Встановлено, що гідроліз водного розчину борогідриду натрію за рН=12 у відсутності каталізатора не відбувається. Під час використання досліджуваного каталізатора спостерігається інтенсивне виділення водню (рис. 5.3.).

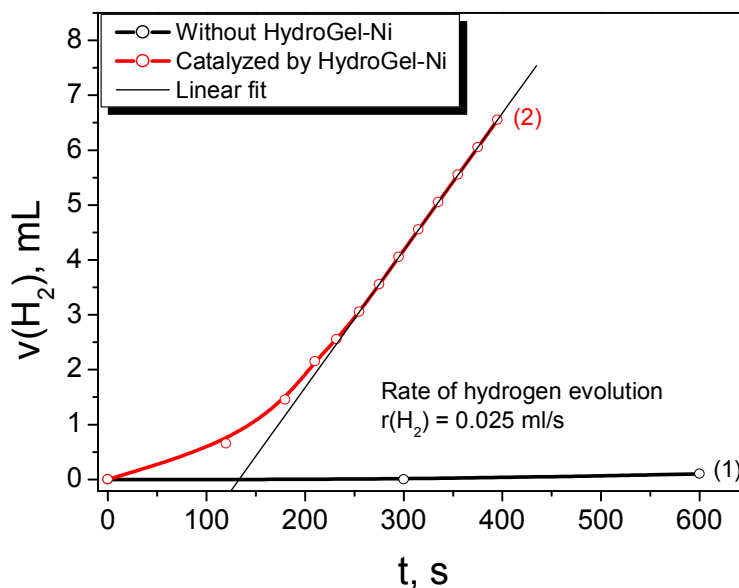


Рис. 5.3. Кінетичні криві виділення водню у відсутності (1) та в присутності (2) Ni(0)-наповненого гідрогелю.

Таким чином встановлено, що композиційний матеріал на основі Ni(0)/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів є ефективним у процесі каталітичного гідролізу борогідриду натрію.

На кафедрі мікробіології Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького здійснені медико-біологічні дослідження отриманих Ag(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів (Додаток 3). Бактерицидні та антифунгальні властивості зразків сріблонатованих 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*).

Внаслідок порівняльного аналізу бактерицидних та антифунгальних властивостей ненаповнених та Ag(0)-наповнених гідрогелів щодо використаних

мікроорганізмів було встановлено, що ненаповнені гідрогелі не проявляють бактерицидних та антифунгальних властивостей. Водночас матеріали, які містять  $Ag(0)$  блокують ріст бактерій та грибів [205, 240].

Прийнято рішення про перспективу дослідження одержаних з використанням розробленої технології [244, 245, 246] гідрогелевих плівок на основі  $Ag(0)$ /ПВП-пр-пГЕМА кополімерів на можливість використання як медичних пов'язок.

### **Висновки до розділу 5**

1. Розроблено принципову технологічну схему одержання металонаповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів та гідрогелів на їх основі методом полімеризації з одночасним хімічним осадженням металу-наповнювача у реакційному середовищі.

2. На підставі експериментальних досліджень розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання композиційних нікельнаповнених гідрогелевих плівок відцентровим формуванням. На основі встановленого складу формувальної композиції визначені коефіцієнти технологічних втрат по стадіях технологічного процесу та норми витрат сировини.

3. Запропонована технологія забезпечує виготовлення виробів з металонаповнених гідрогелів в одну стадію, є енергозберігаючою, не вимагає використання складного основного та допоміжного обладнання, проста у впровадженні у виробництво, характеризується мінімальною кількістю відходів. Технологічні характеристики формувальних композицій забезпечують можливість їх переробки методами відцентрового формування та заливанням у форми.

4. Встановлено, що композиційний матеріал на основі  $Ni(0)$ /ПВП-пр-пГЕМА кополімерів є ефективним у процесі каталітичного гідролізу борогідриду натрію. Гідрогелеві плівки на основі  $Ag(0)$ /ПВП-пр-пГЕМА кополімерів проявляють бактерицидні та антифунгальні властивості.

6. Результати досліджень, представлені у розділі 5, опубліковані у працях [204, 205, 225, 231, 236, 237, 240, 244-246, 255].

## 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  $T_{екз} = 70-85^{\circ}C$ ) з одночасним осадженням частинок металів. Використання ініціуювальної системи ПВ/ $FeSO_4$  дало можливість здійснювати процес протягом 20-60 хв, залежно від природи осаджуваного металу –  $Ni(0)$ ,  $Cu(0)$  та  $Ag(0)$ , 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  $Me^{n+}$ . Одержані матеріали характеризуються макропористою структурою, монодисперсністю осад-жених нано- та ультрадисперсних  $Me(0)$  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,  $E=47\div 89\%$ ,  $\sigma_{пр}=0,12\div 0,3$  МПа,  $\epsilon_{пр}=212\div 515\%$ ), 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 $\cdot$ 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  $Ni(0)$ -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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kanda M. Recent developments in the fabrication, characterization, and properties enhancement of polymer nanocomposites: a critical review / M. Kanda, S. Puggal, N. Dhall, A. Sharma // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – Vol. 5, Issue 14, Part 2. – P. 28243-28252.
2. Satarkar N. S. Hydrogel nanocomposites: a review of applications as remote controlled biomaterials / N. S. Satarkar, D. Biswal, J. Z. Hilt // *Soft Matter*. – 2010. – Vol. 6, Issue 11. – P. 2364.
3. Коновалова В. В. Композиційні мембрани на основі полімерних гідрогелів та ультрафільтраційних мембран із функцією рН- і термочутливості / В.В. Коновалова, Ю.М. Самченко, О.О. Чикета [та ін.] // *Наукові записки НаУКМА*. – 2012. – Том 131. – С. 12-18.
4. Павлюченко В. Н. Композиционные полимерные гидрогели / В. Н. Павлюченко, С. С. Иванчев // *Высокомолекулярные соединения*. – 2009. – Т. 51, №7. – С. 1075-1095.
5. Wichterle O. Hydrophilic gels for biological use / O. Wichterle, D. Lím // *Nature*. – 1960. – №. 185. – P. 117-118.
6. Laftah W.A. Polymer hydrogels: A review / W.A. Laftah, S. Hashim, N. I. Akos // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2011. – Vol. 50, Issue 14. – P. 1475-1486.
7. Бикін А.В. Ефективність застосування полімерів у землеробстві (аналітичний огляд) / А.В. Бикін, І.В. Логінова, Н.М. Білера // *Науковий збірник Національного університету біоресурсів і природокористування України*. – 2010. – № 149. – С. 28-41.
8. Ataei H. Application of superabsorbent hydrogel in green space / H. Ataei, M. Ghorbani // *Journal of Automatic Urban Services*. – 2001. – Vol. 36. – P. 42-45.
9. Ghobashy M.M. pH stimuli-responsive poly(acrylamide-co-sodium alginate) hydrogels prepared by  $\gamma$ -radiation for improved compressive strength of concrete / M.M. Ghobashy, G. Bassioni // *Advances in Polymer Technology*. – 2017. – P. 1-11.
10. Ibraeva Zh. E. Preparation and characterization of organic inorganic composite materials based on poly(acrylamide) hydrogels and clay minerals / Zh.E. Ibraeva, A.A.



Zhumaly, E. Blagikh, S.E. Kudaibergenov // *Macromolecular Symposia*. – 2015. – Vol. 351. – P. 97-111.

11. Fernanda G. C. Tessarolli, Ailton S. Gomes and Claudia R. E. Mansur. Hydrogels Applied for Conformance-Improvement Treatment of Oil Reservoirs. In *Hydrogels*; Haider, S., Haider, A., Eds. – IntechOpen: London, UK, 2018. – 69-87p.

12. Yildiza U. The removal of heavy metal ions from aqueous solutions by novel pH-sensitive hydrogels / U. Yildiza, Ö.F. Kemika, B. Hazer // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – № 183. – P. 521-532.

13. Xiong X. Preparation functionalized graphene aerogels as air cleaner filter / X. Xiong, C. Song, Q. Liu, N. Ji // *Procedia Engineering*. – 2015. – Vol. 121. – P. 957-960.

14. Галимзянова А.Р. Исследование гидрогеля методом термического анализа / А.Р. Галимзянова, Е.С. Нефедьев // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16. – № 9. – С. 72-74.

15. Hapiot F. Thermoresponsive hydrogels in catalysis / F. Hapiot, S. Menuel, E. Monflier // *ACS Catalysis*. – 2013. – Vol. 3, Issue 5. – P. 1006-1010.

16. Lim H. Advanced Soft Materials, Sensor Integrations, and Applications of Wearable Flexible Hybrid Electronics in Healthcare, Energy, and Environment / H. Lim, H. S. Kim, R. Qazi [and others] // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 32, Issue 15. – P. 1901924.

17. Hao Lu Recent advances of on-demand dissolution of hydrogel dressings / Hao Lu, Long Yuan, Xunzhou Yu, Chengzhou Wu [and others] // *Burns & Trauma*. - 2018. – Vol. 6, - s41038-018-0138-8.

18. Abass A. Simulated optical performance of soft contact lenses on the eye / A. Abass, S. Stuart, BT. Lopes, D. Zhou [and others] // *PLoS ONE*. – 2019. – Vol. 14(5). – e0216484.

19. Larrañeta E. Hydrogels for hydrophobic drug delivery. Classification, synthesis and applications / E. Larrañeta, S. Stewart, M. Ervine, R. Al-Kasasbeh, R. Donnelly // *Journal of Functional Biomaterials*. – 2018. – Vol. 9(1). – P. 13.

20. Moillard SG. Key rheological properties of hyaluronic acid fillers: from tissue integration to product degradation / SG. Moillard, JB. Betemps, B. Hadjab [and others]

// Plastic and Aesthetic Research. – 2018. – Vol. 5. - P. 17-24.

21. Huang W-S. Injectable polypeptide hydrogel/inorganic nanoparticle composites for bone tissue engineering / W-S. Huang, I-M. Chu // PLoS ONE. – 2019. – Vol. 14(1). – e0210285.

22. Rafieian S. A review on nanocomposite hydrogels and their biomedical applications / S. Rafieian, H. Mirzadeh, H. Mahdavi, & M. E. Masoumi // Science and Engineering of Composite Materials. – 2018. – Vol. 26, Issue 1. – P. 154-174.

23. Baron R. I. Physical hydrogels of oxidized polysaccharides and poly(vinyl alcohol) for wound dressing applications / R. I. Baron, M. E. Culica, G. Biliuta, M. Bercea [and others] // Materials. – 2019. – Vol. 12(9). – P. 1569.

24. Hoffman A. S. Hydrogels for biomedical applications / A. S. Hoffman // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2002. – Vol.54, Issue 1. – P. 3-12.

25. Peppas N. A. Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology / N. A. Peppas; J. Z. Hilt; A. Khademhosseini; R. Langer // Adv. Mater. – 2006. – 18(11). – P. 1345–1360.

26. Baena J. M. Development of scaffolds for regenerative medicine / J. M. Baena, P. Galvez-Martin, R. Sabata // Journal of Biotechnology & Biomaterials. – 2017. – Vol. 7, Issue 2. – P. 56.

27. Ishihara M. Polyelectrolyte Complexes of Natural Polymers and Their Biomedical Applications / M. Ishihara, S. Kishimoto, S. Nakamura [and others] // Polymers. – 2019. – Vol. 11(4). – P. 672-684.

28. El-banna F.S. Chitosan as a natural copolymer with unique properties for the development of hydrogels. / F.S. El-banna, M.E. Mahfouz, S. Leporatti [and others] // Applied Sciences. – 2019. – Vol. 9, Issue 11. – P. 2193.

29. Barman A. Cellulose-based hydrogels for pharmaceutical and biomedical applications / A. Barman, M. Das // Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. – 2019. – P.1103-1130.

30. La Gatta A. Hyaluronan-based hydrogels as dermal fillers: The biophysical properties that translate into a “volumetric” effect / A. La Gatta, R. Salzillo, C. Catalano [and others] // PLoS ONE. – 2019. – Vol. 14(6). – e0218287.

31. Lee D.H. Cellular orientation on repeatedly stretching gelatin hydrogels with supramolecular cross-linkers / D.H. Lee, Y. Arisaka, A. Tonegawa [and others] // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11(12). – P. 2095.
32. Lin S.-P. Evaluation of PVA/dextran/chitosan hydrogel for wound dressing / S.-P. Lin, K.-Y. Lo, T.-N. Tseng [and others] // *Cellular Polymers*. – 2019. – Vol. 38 (1-2). – P. 15-30.
33. Фомина А.П. Биodeградируемые полимерные гидрогели на основе производных крахмала и поливинилового спирта / А.П. Фомина, Д.Е. Лессовой, А.А. Артюхов, М.И. Штильман // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2011. – Т. XXV, № 3(119). – С. 83-87.
34. Shim E. Conductive bacterial cellulose by in situ laccase polymerization / E. Shim, J. Su, J. Noro [and others] // *PLoS ONE*. – 2019. – Vol. 14(4). – e0214546.
35. Spagnol C. Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly(acrylic acid) carbohydrate / C. Spagnol, F.H.A. Rodrigues, A.G.B. Pereira [and others] // *Polymer*. – 2012. – Vol. 87. – P. 2038-2045.
36. Ribeiro D. Analysis about the behavior and modeling of pH- sensitive hydrogels with different ratios of chitosan and polyvinylpyrrolidone / D. Ribeiro, G. Yuto, S.L.M.C Titotto // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 7, № 8. – P. 64-76.
37. Echeverria C. Functional Stimuli-Responsive Gels: Hydrogels and Microgels / C. Echeverria, S. Fernandes, M. Godinho et al. // *Gels*. – 2018. – Vol. 4(2). - P. 54.
38. Annabi N. A. 25th anniversary article: Rational design and applications of hydrogels in regenerative medicine / N. A. Annabi, A. Tamayol, J.A. Uquillas [and others] // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – P. 85-124.
39. Biondi M. Nanoparticle-integrated hydrogels as multifunctional composite materials for biomedical applications / M. Biondi, A.Borzacchiello, L. Mayol, L. Ambrosio // *Gels*. – 2015. – Vol. 1 (2), – P. 162-178.
40. Gaharwar A. K. Nanocomposite hydrogels for biomedical applications / A. K. Gaharwar, N. A. Peppas, A. Khademhosseini // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2013. – Vol. 111(3). – P. 441-453.

41. Schexnailder P. Nanocomposite polymer hydrogels / P. Schexnailder, G. Schmidt // *Colloid and Polymer Science*. – 2009. - Vol. 287. – P. 1-11.
42. Thoniyot P. Nanoparticle-Hydrogel Composites: Concept, Design, and Applications of These Promising, Multi-Functional Materials / P. Thoniyot, M.J. Tan, A.A. Karim [and others] // *Advanced Science*. – 2015 – Vol.2, issue1-2 – P. 1400010.
43. Snyder-Talkington B.N. New perspectives for in vitro risk assessment of multiwalled carbon nanotubes: Application of coculture and bioinformatics / B.N. Snyder-Talkington, Y. Qian, V. Castranova, N.L. Guo // *Journal of Toxicology and Environmental Health*. – 2012. – Vol. 15(7). – P. 468-492.
44. Han J. Conducting polymer-noble metal nanoparticle hybrids: synthesis mechanism application / J. Han, M. Wang, Y. Hu [and others] // *Progress in Polymer Science*. – 2017. – Vol. 70. – P. 52-91.
45. Khan Z.U.H. Biomedical applications of green synthesized noble metal nanoparticles / Z.U.H. Khan, A. Khan, Y. Chen [and others] // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 2017. – Vol. 173. – P. 150-164.
46. Андрусичина И.Н. Наночастицы металлов: способы получения, физико-химические свойства, методы исследования и оценка токсичности /И.Н. Андрусичина // *Сучасні проблеми токсикології*. – 2011. – №3. – С. 5-14.
47. Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия. – 2000. –672 с.
48. Bibi F. Preparation of magnetic microgels for catalytic reduction of 4-nitrophenol and removal of methylene blue from aqueous medium / F. Bibi, M. Ajmal, F. Naseer [and others] // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2017. – Vol. 15(4). – P. 863-874.
49. Fahmy A. Ultra-thin films of poly(acrylic acid)/silver nanocomposite coatings for antimicrobial applications / A. Fahmy, A. Al-Zomarawy, A. Z. Sayed [and others] // *Journal of Advances in Chemistry*. – 2015. – Vol. 11. – P. 3597-3608.
50. Henglein A. Preparation and optical absorption spectra of Au-core/Pt-shell and Pt-core/Au-shell colloidal nanoparticles in aqueous solution / A. Henglein // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – Vol. 104. – P. 2201-2203.

51. Sakai H. Preparation of highly dispersed core/shell-type titania nanocapsules containing a single Ag nanoparticle / H. Sakai, T. Kanda, H. Shibata [and others] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006 – Vol. 128 – P. 4944-4945.
52. Chusuei C. C. Modeling heterogeneous catalysts: metal clusters on planar oxide supports / C. C. Chusuei, X. Lai, K. Luo, D. W. Goodman // *Topics in Catalysis*. – 2000 – Vol. 14 – P. 71-83.
53. Pastoriza-Santos I. Formation of PVP-protected metal nanoparticles in DMF / I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán // *Langmuir*. – 2002 – Vol. 18 – P. 2888-2894.
54. Raveendran P. Completely 'green' synthesis and stabilization of metal nanoparticles / P. Raveendran, J. Fu, S. L. Wallen // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003 – Vol. 125 – P. 13940-13941.
55. Jana N. R. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template / N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy // *Chemistry of Materials*. – 2001 – Vol. 13 – P. 1389-1393.
56. Huang H. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method / H. Huang, X. Yang // *Carbohydrate Research*. – 2004 – Vol. 339 – P. 2627-2631.
57. Dzhardimalieva G. I. Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices / G. I. Dzhardimalieva, I. E. Uflyand // *Journal of Polymer Research*. – 2018. – Vol. 25(12). – P. 255.
58. 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.
59. Naseem K. Advancement in multi-functional poly(styrene)-poly(N-isopropylacrylamide) based core-shell microgels and their applications / K. Naseem, R. Begum, W. Wu et al. // *Journal Polymer Reviews*. – 2018. – Vol. 58 – P. 288-325.
60. Farooqi Z.H. Facile synthesis of silver nanoparticles in a crosslinked polymeric system by in situ reduction method for catalytic reduction of 4-nitroaniline / Z.H. Farooqi, R. Khalid, R. Begum [and others] // *Journal Environmental Technology*. –

2018. – Vol. 40 – P. 2027-2036.

61. Liz-Marzán L.M. Reduction and stabilization of silver nanoparticles in ethanol by nonionic surfactants / L.M. Liz-Marzán, I. Lado-Touriño // *Langmuir*. – 1996. – Vol. 12. – P. 3585–3589.

62. Niu Y. Preparation of dendrimer-encapsulated metal nanoparticles using organic solvents / Y. Niu, R.M. Crooks // *Chemistry of Materials*. – 2003. – Vol. 15. – P. 3463-3467.

63. Sakai T. Single-step synthesis and stabilization of metal nanoparticles in aqueous pluronic block copolymer solutions at ambient temperature / T. Sakai, P. Alexandridis // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20. – P. 8426-8430.

64. Farooqi Z.H. Engineering of silver nanoparticle fabricated poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) microgels for rapid catalytic reduction of nitrobenzene / Z.H. Farooqi, K. Naseem, A. Ijaz, R. Begum // *Journal of Polymer Engineering*. – 2016. – Vol. 36. – P. 87-96.

65. Begum R. A review of responsive hybrid microgels fabricated with silver nanoparticles: synthesis, classification, characterization and applications / R. Begum, K. Naseem, Z.H. Farooqi // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2016. – Vol. 77. – P. 497-515.

66. Reverberia A. P. Bi nanoparticles synthesis by a bottom-up wet chemical process / A.P. Reverberia, M. Vocciantea, M. Salernob [and others] // *Chemical engineering transactions*. – 2019. – Vol. 73. – P. 283-288.

67. Елисеева Е. А. Золи меди, стабилизированные полиэтиленгликоль-600-монолауратом и его комплексами с полиакриловой кислотой / Е.А. Елисеева, Е.А. Литманович, Г Ю. Остаева [и др.] // *Высокомолекулярные соединения*. – 2014. – Т. 56. - С. 631-637.

68. Kyrychenko A. Poly(vinyl alcohol) as a water protecting agent for silver nanoparticles: the role of polymer size and structure / A. Kyrychenko, D. A. Pasko, O. N. Kalugin // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 13. – P. 8742-8756.

69. 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.

70. Murugadoss A. A 'green' chitosan-silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as microheterogeneous catalyst. / A. Murugadoss, A. Chattopadhyay // *Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 19, № 1. – P. 015603.

71. Jeong L. Preparation and Characterization of Gelatin Nanofibers Containing Silver Nanoparticles / L. Jeong, W.H. Park // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2014. – № 15(4). – P. 6857-6879.

72. Bankura K.P. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of dextran stabilized silver nanoparticles in aqueous medium / K.P. Bankura, D. Maity, M.M.R. Mollick // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – Vol.89, issue 4. – P. 1159-1165.

73. Ибраева Ж.Е. Получение, свойства и каталитическая актив-ность гидрогель-иммобилизованных наночастиц палладия / Ж.Е. Ибраева // *Химический журнал Казахстана*. – 2008. – Т. 1(19). – С. 245-255.

74. Закарина Н.А. Наночастицы платины, стабилизированные поливи-нил-пирролидоном, в реакции гидрогенизации / Н.А. Закарина, Е.А. Бектуров // *Известия НАН РК. Серия химическая*. – 2008. – №1. – С.3-7.

75. Chen Z. Anisotropic growth of silver nanoparticles is kinetically controlled by polyvinylpyrrolidone binding / Z. Chen, J.W. Chang, C. Balasanthiran // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol.141, Issue 10. – P. 4328-4337.

76. Safo I.A. The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes / I.A. Safo, M. Werheid, C. Dosche, M. Oezaslan // *Nanoscale Advances*. – 2019. – Vol.1. – P. 3095-3106.

77. Wang Y. One-pot synthesis of single-crystal palladium nanoparticles with controllable sizes for applications in catalysis and biomedicine / Y. Wang, A. Biby, Z. Xi // *American Chemical Society*. – 2019. – Vol.2, Issue 7. – P. 4605-4612.

78. Gharibshahi L. Influence of poly(vinylpyrrolidone) concentration on properties of silver nanoparticles manufactured by modified thermal treatment method / L. Gharibshahi, E. Saion, E. Gharibshahi // *PLOS ONE*. – 2017. – Vol. 12(10). – P. 17.

79. 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.

80. Caccavo D. Hydrogels: experimental characterization and mathematical modelling of their mechanical and diffusive behaviour / D. Caccavo, S. Cascone, G. Lamberti, A. A. Barba // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol.47. – P. 2357-2373.

81. Ahmed E.M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review / E.M. Ahmed // *Journal of Advanced Research*. – 2015. – Vol.6, Issue 2. – P. 105-121.

82. Naseer F. Copper and cobalt nanoparticles containing poly (acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel composites for rapid reduction of 4-Nitrophenol and fast removal of malachite green from aqueous medium. / F. Naseer, M. Ajmal, F. Bibi [and others] // *Polymer Composites*. – 2017. – Vol. 39. – P. 3187-3198.

83. Rehman S. U. Preparation and characterization of poly(N-Isopropylacrylamide-Dimethylaminoethyl Methacrylate) microgels and their composites of gold nanoparticles / S. U. Rehman, A. Rahman Khan, A. Shah et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. - Vol. 520. – P. 826-833.

84. 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.

85. Naseem K. Platinum Nanoparticles Fabricated Multiresponsive Microgel Composites: Synthesis, Characterization, and Applications / K. Naseem, R. Begum, Z.H. Farooqi // *Polymer Composites*. – 2018 - Vol.39, issue 7 - P. 2167-2180.

86. Ozay O. Hydrogel assisted nickel nanoparticle synthesis and their use in hydrogen production from sodium boron hydride / O. Ozay, N. Aktas, E. Inger, N. Sahiner // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36. – P. 1998-2006.

87. Ansari T.M. Synthesis and characterization of magnetic poly(acrylic acid) hydrogel fabricated with cobalt nanoparticles for adsorption and catalytic applications / T.M. Ansari, M. Ajmal, S. Saeed [and others] // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2019. – Vol. 16, Issue 12. – P. 2765-2776.

88. Wang Y.L. Chitosan-induced synthesis of magnetite nanoparticles via iron ions assembly / Y.L. Wang, B.Q. Li, Y.Zhou, D.C. Jia // *Polymers for Advanced*



Technologies. – 2008. – Vol. 19. – P. 1256-1261.

89. 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.

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

91. Wahid F. Recent Advances in Antimicrobial Hydrogels Containing Metal Ions and Metals/Metal Oxide Nanoparticles / F. Wahid, C. Zhong, H.-S. Wang // Polymers. – 2017. – Vol.9, Issue 12. – P. 636.

92. Fu S.-Y. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review / S. Fu, Z. Sun, P. Huang // Nano Materials Science. – 2019. – Vol. 1, Issue 1. – P. 2-30.

93. Полифункциональные полимеры в бурении, добыче, транспортировке нефти и переработке нефтепродуктов // Коллективная монография под ред. Кудайбергенова С.Е. – Алматы, Типография: «Центр Оперативной Полиграфии». – 2018. – 188 с.

94. Sershen S.R. Independent optically addressable nanoparticle-polymer optomechanical composites / S.R. Sershen, S.L. Westcott, N.J. Halas, J.L. West // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 80, Issue 24. – P. 4609.

95. Janovák L. Optical properties and electric conductivity of gold nanoparticle-containing, hydrogel-based thin layer composite films obtained by photopolymerization / L. Janovák, I. Dékány // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 256, Issue 9. – P. 2809-2817.

96. 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.

97. 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.

98. 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.

99. 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». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 667. – С. 431-434.

100. Xia Y. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications / Y. Xia, P. Yang, Y. Sun [and others] // Advanced Materials. – 2003. – Vol.15, Issue 5. – P. 353-389.

101. Murali Mohan Y. Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications / Y. Murali Mohan, K. Lee, T. Premkumar, K.E. Geckeler // Polymer. – 2007. – Vol.48, Issue 1. – P. 158-164.

102. 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.

103. 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 2013. – Київ. – 2013. – С. 402-404.

104. Гриценко О. М. Вплив ініціуювальної 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.

105. 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». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 363-369.

106. Sahiner N. Superporous cryogel-m (Cu, Ni, and Co) composites in catalytic reduction of toxic phenolic compounds and dyes from wastewaters / N. Sahiner, F. Seven, H. Al-lohedan // *Water Air and Soil Pollution*. – 2015. – Vol. 226. – № 4. – P. 10-13.

107. Demirci S. The use of metal nanoparticle-embedded poly (ethyleneimine) composite microgel in the reduction of nitrophenols / S. Demirci, N.Sahiner // *Water Air and Soil Pollution*. – 2015. – Vol. 226. – № 3.

108. Sahiner N. Co nanoparticle decorated magnetic core, polymeric ionic liquid shell composites for H<sub>2</sub> production / N. Sahiner, A. O. Yasar // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 144. – P. 124-131.

109. Yildiz S. Ionic liquid hydrogel templates: Bulkgel, cryogel, and microgel to be used for metal nanoparticle preparation and catalysis / S. Yildiz, M.Sahiner, N. Sahiner // *European Polymer Journal*. – 2015. – Vol. 70. – P. 66-78.

110. Wang C. Controlled structure and properties of thermoresponsive nanoparticle–hydrogel composites / C. Wang, N. T. Flynn, R. Langer // *Advanced Materials*. – 2004. – Vol. 16, Issue 13. – P. 1074-1079.

111. Saravanan P. A study on synthesis and properties of Ag nanoparticles immobilized polyacrylamide hydrogel composites / P. Saravanan, M. Padmanabha Raju, S. Alam // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 103(2-3). – P. 278-282.

112. Murthy P. S. K. First successful design of semi-IPN hydrogel–silver nanocomposites: A facile approach for antibacterial application / P. S. K. Murthy, Y. Murali Mohan, K. Varaprasad [and others] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 318(2). – P. 217-224.

113. Xiang, Y. Preparation of a novel pH-responsive silver nanoparticle/poly(HEMA–PEGMA–MAA) composite hydrogel // *European Polymer Journal*. – 2007. – Vol. 43(10). – P. 4178-4187.

114. Mohan Y. M. Controlling of silver nanoparticles structure by hydrogel networks / Y. M. Mohan, K. Vimala, V. Thomas [and others] // *Journal Colloid Interface Science*. – 2010. – Vol. 342. – P. 73-82.

115. Contin A. Metal nanoparticles inside microgel/clay nanohybrids: Synthesis, characterization and catalytic efficiency in cross-coupling reactions / A. Contin, A. Biffis, S. Sterchele [and others] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol. 414. – P. 41-45.

116. Семенюк Н. Б. Закономірності одержання та властивості наповнених гідроксіапатитом пористих композитів на основі полівінілпіролідону / Н. Б. Семенюк, Г. Д. Дудок, Т. В. Скорохода, О. В. Суберляк // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2014. – 5/6(71). – С.12-17

117. 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, No. 2. – P. 187-192.

118. Семенюк Н. Б. Технологічні особливості отримання пористих полімерних композитів на основі кополімерів полівінілпіролідону / Н. Б. Семенюк, І. З. Дзяман, В. Й. Скорохода // *Науковий вісник НЛТУ України*. – 2016. – Вип.. 26.4. – С. 290-295.

119. 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. – Vol. 49. – P. 67-78.

120. Komarneni S. Microwave-polyol process for metal nanophases / S. Komarneni, H. Katsuki, D. Li, A.S.Bhalla // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – Vol. 16. – P.1305-1312.

121. Шмаков С.Н. Влияние растворителей на формирование наночастиц серебра в композиционных материалах на основе поливинилпирролидона / С.Н. Шмаков, Т.А. Яговкина, Р.М. Искаков [и др.] // *Вестник КазНУ, Сер. хим.* – 2008. – № 2. – С. 253-257.

122. Bekturov E.A. Investigation of copper, cobalt and nickel nanoparticles by electron transmission spectroscopy / E.A. Bekturov, R.M. Iskakov, C.Y. Shmakov // *Science of Central Asia*. – 2010. – № 2-3. – С. 34-37.

123. Бектуров Е.А. Образование и свойства наночастиц серебра, меди, кобальта и никеля в растворах поливинилпирролидона / Е.А. Бектуров, Р.М. Исаков, С.Н. Шмаков // *Известия НАН КР*. – 2010. – № 4. – С.116.

124. Castaneda L. Collagen Cross-Linking with Au Nanoparticles / L. Castaneda, J. Valle, N. Yang [and others] // *Biomacromolecules*. – 2008. – Vol. 9(12). – P. 3383-3388.

125. Zhao X. A kind of smart gold nanoparticle–hydrogel composite with tunable thermo-switchable electrical properties / X. Zhao, X. Ding, Z. Deng [and others] // *New Journal of Chemistry*. – 2006. – Vol. 30(6). – P. 915-920.

126. Li H. Recent advances in metal-containing polymer hydrogels / H. Li, Y. Peng, P. Parasmani, T. Chuanbing // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2017. – Vol. 38, Issue 14. – P. 1-20.

127. Li X. Mechanics of composite hydrogels approaching phase separation / X. Li, W. Rombouts, J. van der Gucht [and others] // *PLoS ONE*. – 2019. – Vol. 14(1). – P. e0211059.

128. Suberlyak O. Influence of the metal surface of powder filler on the structure and properties of composite materials based on the co-polymers of methacrylates with polyvinylpyrrolidone / O. Suberlyak, O. Grytsenko, Kh. Hishchak // *Materials Science* – 2016. - № 52(2). – P.155-164.

129. Khan S. Insight into hydrogels / S. Khan, A. Ullah, K. Ullah, N. Rehman // *Designed Monomers and Polymers*. – 2016. – Vol. 19, №. 5. – P. 456-478.

130. Булатова Р. Р. Нанокompозитные гели / Р. Р. Булатова, И. В. Бакеева // *Вестник МИТХТ*. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 3-21.

131. Farooqi Z. H. Catalytic Reduction of 2-nitroaniline in Aqueous Medium Using Silver Nanoparticles Functionalized Polymer Microgels / Z. H. Farooqi, K. Naseem, R. Begum, A. Ijaz // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. – 2015. – Vol. 25. – P. 1554-1568.

132. Contreras-Cáceres R. Encapsulation and Growth of Gold Nanoparticles in Thermoresponsive Microgels / R. Contreras-Cáceres, A. Sánchez-Iglesias, M. Karg [and others] // *Advanced Materials*. – 2008. – Vol. 20(9). – P.1666–1670.

133. Shah L. A. Silver Nanoparticles Fabricated Hybrid Microgels for Optical and Catalytic Study / L. A. Shah, J. Ambreen, I. Bibi, M. Sayed, M. Siddiq // *Journal of The Chemical Society of Pakistan*. – 2016. – Vol. 38. – P. 850–858.

134. Memic A. Hydrogels 2.0: improved properties with nanomaterial composites for biomedical applications / A. Memic, H. A. Alhadrami, M. A. Hussain [and others] // *Biomedical Materials*. – 2015. – Vol. 11(1). - P. 014104.

135. Motealleh A. Nanocomposite Hydrogels and Their Applications in Tissue Engineering / A. Motealleh, N. S. Kehr // *Advanced Healthcare Materials*. – 2016. – Vol. 6(1). – P.1600938.

136. 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». Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2011. – № 700. – С. 413-417.

137. Das M. Microgels loaded with gold nanorods: Photothermally triggered volume transitions under physiological conditions / M. Das // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, № 1. – P. 196-201.

138. 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». Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2013. – № 761. – С.369-373.

139. Lu Y. Elastic, conductive, polymeric hydrogels and sponges / Y. Lu, W. He, T. Cao [and others] // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 4. – P. 5792.

140. Janovak L. Optical properties and electric conductivity of gold nanoparticle-containing, hydrogel-based thin layer composite films obtained by photopolymerization / L. Janovak, I. Dekany // *Applied Surface Science*. – 2010. – Vol. 256. – P. 2809-17

141. Zhao X. Thermoswitchable electronic properties of a gold

nanoparticle/hydrogel composite / X. Zhao, X. Ding, Z. Deng [and others] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2005. – Vol. 26. – P. 1784–7.

142. Abdel-Halim E. S. Electrically conducting silver/guar gum/poly(acrylic acid) nanocomposite / E. S. Abdel-Halim, S. S. Al-Deyab // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2014. – Vol. 69. – P. 456–63

143. Alshangiti D. M. Nano-Ag popping induced changes in the optical behavior and thermal stability of acrylic acid-grafted poly vinyl alcohol copolymer films / D. M. Alshangiti, M. Madani // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2014. – Vol. 53. – P. 1385-91.

144. Grytsenko O. Sorption capable film coatings with variable conductivity / O. Grytsenko, E. Spišák, L. Dulebová, V. Moravskii, O. Suberlyak // *Materials Science Forum*. – 2015. – № 818. – С. 97-101.

145. 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.

146. 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.

147. Bhattacharya S. Modulation of viscoelastic properties of physical gels by nanoparticle doping: Influence of the nanoparticle capping agent / S. Bhattacharya, A. Srivastava, A. Pal // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – V. 45, № 18. – P. 2934-2937.

148. Balazs A.C. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet / A.C. Balazs, T. Emrick, T.P. Russell // *Science*. – 2006. –Vol. 314(5802). – P. 1107e10.

149. Caruso F. Nanoengineering of particle surfaces / F.Caruso // *Advanced Materials*. – 2001. – Vol. 13(1). – P. 11e22.

150. Skardal A. Dynamically crosslinked gold nanoparticle - hyaluronan hydrogels / A. Skardal, J. Zhang, L. McCoard [and others] // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22(42). – P. 4736e40.

151. Paladini F. Metal-based antibacterial substrates for biomedical applications /

F. Paladini, M. Pollini, A. Sannino, L. Ambrosio // *Biomacromolecules*. – 2015. – Vol. 16(7). – P. 1873-1885.

152. Sacco P. Silver-containing antimicrobial membrane based on chitosan-TPP hydrogel for the treatment of wounds / P. Sacco, A. Travan, M. Borgogna, S. Paoletti, E. Marsich // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2015. – Vol. 26. – P.128-140.

153. Naseem K. Review on Vinyl Acetic Acid-based Polymer Microgels for Biomedical and Other Applications / K. Naseem, M. A. Ur Rehman, R. Huma // *International Journal of Polymeric Materials*. – 2018. – Vol. 67. – P. 322-332.

154. Senapati S. Controlled drug delivery vehicles for cancer treatment and their performance / S. Senapati, A.K. Mahanta, S. Kumar [and others] // *Signal Transduction and Targeted Therapy*. – 2018. – Vol. 3. – P.7.

155. Chen T. Nanoparticle-polymer synergies in nanocomposite hydrogels: from design to application / T. Chen, K. Hou, Q. Ren [and others] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2018. - 1800337.

156. Song F. Nanocomposite hydrogels and their applications in drug delivery and tissue engineering / F. Song, X. Li, Q. Wang, L. Liao, C. Zhang // *Journal of Biomedical Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 11(1). – P. 40-52.

157. Wu Y. An injectable supramolecular polymer nanocomposite hydrogel for prevention of breast cancer recurrence with theranostic and mammoplastic functions / Y. Wu, H. Wang, F. Gao, Z. Xu, F. Dai, W. Liu // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28(21). – P. 1801000.

158. Li Y. Biodegradable polymer nanogels for drug/nucleic acid delivery / Y. Li, D. Maciel, J. Rodrigues, X. Shi, H. Tomás // *Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 115. P. 8564–8608.

159. Balivada S. A/C magnetic hyperthermia of melanoma mediated by iron(0)/iron oxide core/shell magnetic nanoparticles: a mouse study / S. Balivada, R. S. Rachakatla, H. Wang [and others] // *BMC Cancer*. – 2010. – Vol. 10. - № 11. – P.1-9.

160. Tan Hui-Li Application of metal nanoparticle–hydrogel composites in tissue regeneration / H.-L. Tan, S.-Y. Teow, J. Pushpamalar // *Bioengineering*. – 2019. – Vol.



6(1). – P. 17.

161. Teow S.Y. Bactericidal Properties of Plants-Derived Metal and Metal Oxide Nanoparticles (NPs) / S.Y. Teow, M.M. Wong, H.Y. Yap, S.C. Peh,; K. Shameli // *Molecules*. – 2018. – Vol. 23. – P. 1366.

162. Singh P. In vitro anti-inflammatory activity of spherical silver nanoparticles and monodisperse hexagonal gold nanoparticles by fruit extract of *Prunus serrulata*: A green synthetic approach / P. Singh, S. Ahn, J.P. Kang [and others] // *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*. – 2018. – Vol. 46. – P. 2022-2032.

163. Dvir T. Nanowired three-dimensional cardiac patches / T. Dvir, B. P. Timko, M. D. Brigham et al. // *Nature Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 6(11). – P. 720-725.

164. Zulkifli F.H. A facile synthesis method of hydroxyethyl cellulose-silver nanoparticle scaffolds for skin tissue engineering applications / F.H. Zulkifli, F.S.J. Hussain, S.S. Zeyohannes [and others] // *Materials Science and Engineering: C*. – 2017. – Vol. 79. – P. 151-160.

165. Alarcon E.I. Safety and efficacy of composite collagen-silver nanoparticle hydrogels as tissue engineering scaffolds / E.I. Alarcon, K.I. Udekwu, C.W. Noel [and others] // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – P. 18789-18798.

166. Xu H. Mussel-inspired dual-functional PEG hydrogel inducing mineralization and inhibiting infection in maxillary bone reconstruction / H. Xu, G. Zhang, K. Xu [and others] // *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*. – 2018. – Vol. 90. – P. 379-386.

167. Skorokhoda V. The influence of the nature of a calcium-containing filler on the preparation and properties of osteoplastic porous composites / V. Skorokhoda, N. Semenyuk, I. Dziaman [and others] // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2018. – Vol. 2. – P. 101-108.

168. Скорохода В. Й. Intensification of the process of receiving osteoplastic porosis composites with use of ultrasonic / В. Й. Скорохода, Г. Д. Дудок, І. З. Дзяман, Х. В. Кисіль // *Chemistry, Technology and Application of Substances*. – 2019. – Vol. 2, № 1. – P. 121-126.

169. Chin S. Y. Additive manufacturing of hydrogel-based materials for next-

generation implantable medical devices / S. Y. Chin, Y. C. Poh, A.-C.Kohler [and others] // *Science Robotics*. – 2017. – Vol. 2(2). – eaah6451.

170. 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.

171. Dong Y. Antibacterial activity of silver nanoparticles of different particle size against *Vibrio Natriegens* / Y. Dong, H. Zhu, Y. Shen, W. Zhang, L. Zhang // *PLoS ONE*. – 2019. – Vol. 14(9). - e0222322.

172. Alkawareek M.Y. Synergistic antibacterial activity of silver nanoparticles and hydrogen peroxide / M.Y. Alkawareek, A. Bahlool, S.R. Abulateefeh, A.M. Alkilany // *PLoS ONE*. – 2019. – Vol. 14(8). – e0220575.

173. Barrera N. Printable nanocomposites of polymers and silver nanoparticles for antibacterial devices produced by DoD technology / N. Barrera, L. Guerrero, A. Debut, P. Santa-Cruz // *PLoS ONE*. – 2018. – Vol. 13(7). – e0200918.

174. Marsich E. Biological response of hydrogels embedding gold nanoparticles / E. Marsich, A. Travan, I. Donati [and others] // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2011. – Vol. 83(2). – P. 331-339.

175. Cometa S. Analytical characterization and antimicrobial properties of novel copper nanoparticle-loaded electrosynthesized hydrogel coatings / S. Cometa, R. Iatta, M.A. Ricci, C. Ferretti, E. De Giglio // *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. – 2013. – Vol. 28. – P. 508-522.

176. Begum R. Applications of UV/Vis Spectroscopy in Characterization and Catalytic Activity of Noble Metal Nanoparticles Fabricated in Responsive Polymer Microgels: A Review / R. Begum, Z.H. Farooqi, K. Naseem [and others] // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 48(6). – P. 503-516.

177. Yang L.Q. Amphiphilic Polymer-Ag Composite Microgels with Tunable Catalytic Activity and Selectivity / L.Q. Yang, M.M. Hao, H.Y. Wang, Y. Zhang // *Colloid and Polymer Science*. – 2015. – Vol. 293. – P. 2405-2417.

178. Naseem K. Catalytic reduction of toxic dyes in the presence of silver

nanoparticles impregnated core-shell composite microgels / K. Naseem, R. Begum, W. Wu, A. Irfan, A.G. Al-Sehemi, Z.H. Farooqi // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Vol. 211. – P. 855-864.

179. Begum R. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol Using Silver Nanoparticles-Engineered Poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylamide) Hybrid Microgels / R. Begum, Z.H. Farooqi, E. Ahmed [and others] // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2017. – Vol. 31. – P.3563-3571.

180. Ajmal M. Facile synthesis of porous anionic hydrogel embedded with nickel nanoparticles and evaluation of its catalytic performance for the rapid reduction of 4-nitrophenol / M. Ajmal, F. Aftab, I. Bibi [and others] // *Journal of Porous Materials*. – 2019. – Vol. 26, Issue 1. – P. 281-290.

181. Sahiner N. New catalytic route: Hydrogels as templates and reactors for in situ Ni nanoparticle synthesis and usage in the reduction of 2- and 4-nitrophenols // N. Sahiner, H. Ozay, O. Ozay, N. Aktas // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – № 385. – P. 201-207.

182. Cai Haokun. Robust nickel-polymer nanocomposite particles for hydrogen generation from sodium borohydride / Haokun Cai, Ping Lu, Jian Dong // *Fuel*. – 2016. – Vol. 166. – P. 297-301.

183. Körner J. Fast-Reacting Smart Hydrogel-Based Sensor Platform for Biomedical Applications / J. Körner, C.F. Reiche, H.-Y. Leu, J., et al. // *TechConnect Briefs: Biotech, Biomaterials and Biomedical*. – 2018. – Vol. 3 – P. 206-208.

184. Körner J. A Sensor Platform for Smart Hydrogels in Biomedical Applications / J. Körner, C.F. Reiche, H.-Y. Leu, N. Farhoudi, J. Magda, F. Solzbacher // *Proceedings*. – 2018. – Vol. 2(13), - 1006.

185. Кудайбергенов С. Е. Композиционные полимерные материалы и технологии на их основе / С.Е. Кудайбергенов [и др.]. – Семей: Тенгри. – 2013. – 216 с.

186. 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.

187. Лебедева М.И. Аналитическая химия: учебное пособие / М.И. Лебедева. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та.– 2008. – 160 с.
188. Moravskiy V. Studying the effect of concentration factors on the process of chemical metallization of powdered polyvinylchloride / V. Moravskiy, A. Kycherenko, M. Kuznetsova [and others] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – № 3/12 (93). – P. 40-47.
189. Рачинский Ф.Ю. Техника лабораторных работ / Ф.Ю. Рачинский, М.Ф. Рачинская. – Ленинград: Химия. – 1982. – 431 с.
190. Похмурська А.В. Термометричні дослідження полімеризації 2-гідроксіетилметакрилату в присутності полівінілпіролідону з одночасним відновленням іонів 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.
191. Суберляк О.В. Термометрические исследования блочной трехмерной полимеризации композиций на основе 2-гидроксиэтилметакрилата / О.В. Суберляк, М.С. Курило, М.Л. Шекета // Вестник ЛПИ. Химия, технология веществ и их применение. – 1982. – № 163. – С. 41-43.
192. Flory P.J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks / P.J. Flory, J.J. Rehner // The Journal of Chemical Physics. – 1943. – Vol. 11. – С. 521-526.
193. 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». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 667. – С. 408-411.
194. Лущейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров / Г.А. Лущейкин. – М.: Химия. – 1988. – 158 с.
195. 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.
196. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высш. шк. – 1978. – 319 с.

197. Вентцель Е.С. Теория вероятностей / Е.С. Вентцель. – М.: Наука. – 1964. – 576 с.

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

199. 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.

200. 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”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – №841. – С. 351-357.

201. 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.

202. Гриценко О.М. Структурні параметри та властивості кополімерів 2-ОЕМА-ПВП, одержаних в присутності  $Fe^{2+}$  / О.М. Гриценко, В.Й. Скорохода, Р.Я. Ядушинський. // Вісник НУ“Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2004. – № 488. – С. 300-303.

203. Гайдук А. В. Дослідження кінетичних закономірностей хімічного відновлення нікелю / А.В. Гайдук, 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.

204. Gayduk A. Energy-saving technology of metal-filled hydrogels obtaining / A. Gayduk, O. Grytsenko, O. Suberlyak O., Kh. Bedlovska, P. Voloshkevych // Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”. – 21-23 вересня 2016р. – Львів. – С. 15.

205. 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), № 2, ч. 2. – С. 118-124.

206. Suberlyak O. The role of FeSO<sub>4</sub> in the obtaining of polyvinylpyrrolidone copolymers / O. Suberlyak, O. Grytsenko, V. Kochubei // Chemistry & Chemical Technology. – 2015. – Vol. 9, No 4. – P. 429-434.

207. Suberlyak O.; Skorokhoda V. Hydrogels based on polyvinylpyrrolidone copolymers. In Hydrogels; Haider, S., Haider, A., Eds. – IntechOpen: London, UK, 2018. – 136-214p.

208. Suberlyak O. Complex PVP-Me<sup>n+</sup> – active catalyst of vinyl monomers polymerization / O.Suberlyak, V. Skorokhoda, O.Grytsenko // В кн.:Materialy polimerowe i ich przetworstwo. – Wyd.politechniki Czestohowskiej. – 2004. – P. 140-145.

209. 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.

210. 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». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 422-427.

211. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул (вискозиметрический метод оценки). – М.: Химия, 1981. – 284 с.

212. 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.

213. Гриценко О.М. Дослідження прищепленої полімеризації на ПВП, ініційованої солями металів змінної валентності // О.М. Гриценко, В.Й

Скорохода., П.Й. Шаповал, І.В. Бухвак // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – 2000. – № 414. – С. 82–85.

214. 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.

215. Shmakov S. N. Synthesis and properties of silver nanoparticles stabilized by polymers // Abstr. III Int. Workshop «Specialty polymers for environment protection, bio-, nanotechnology and medicine». – Almaty. – 2008. – P. 14.

216. Яворський В.Т. Електрохімічне наплення металевих, конверсійних та композиційних покриттів / В.Т. Яворський, О.І. Кунтий, М.С. Хома. – Львів: Львівська політехніка. – 2000. – 216 с.

217. Петрова Т. П. Химические покрытия / Т. П. Петрова // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 11. – С. 57–62.

218. Гресь О.В. Срібловмісні полімерні наноккомпозити / О.В. Гресь, Є.В. Лебедев, В.Ф. Матюшов // Полімерний журнал. – 2008. – Т.30, №3. – С. 186-191.

219. Fachine G.J.M. Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogel production by ultraviolet radiation: new methodologies to accelerate crosslinking / G.J.M. Fachine, J.A.G. Barros, L.H. Catalani // Polymer. – 2004. – Vol. 45. – P. 4705-09.

220. Jovanović Ž. Synthesis and characterization of silver/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogel nanocomposite obtained by in situ radiolytic method / Ž. Jovanović, A. Krklješ, J. Stojkovska [and others] // Radiation Physics and Chemistry. – 2011. – Vol. 80, Issue 11. – P. 1208-1215.

221. Kacarevic-Popovic Z. On the Use of Radiation Technology for Nanoscale Engineering of Silver/Hydrogel Based Nanocomposites for Potential Biomedical Application / Z. Kacarevic-Popovic, M. Dragasevic, A. Krkljes [and others] // The Open Conference Proceedings Journal. – 2010. – Vol. 1. – P. 200-206.

222. Angshuman Pal. Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using ethanol as a reducing agent / Pal Angshuman, Shah Sunil; Devi Surekha // Materials Chemistry and Physics. – 2009. - Vol. 114, Issue 2-3. – P. 530-532.

223. Семенюк Н. Б. Особливості одержання наночастинок срібла у

присутності полівінілпіролідону / Н.Б. Семенюк, У.В. Костів, І.З. Дзяман, Ю.В. Клим, В.Й. Скорохода // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 440-443.

224. 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 // Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій: матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова. – 7-8 листопада 2019 р. – Харків. – 2019. – Р. 113.

225. 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 // Збірник наукових праць XVI Наукової конференції "Львівські хімічні читання". – 28-31 травня 2017 р. – Львів. – С. Т18.

226. 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 2017р. – Вінниця. – С. 222.

227. Перепелкин К. Е. Газовые эмульсии / К. Е. Перепелкин. – Л.: Химияю. – 1979. – 200 с.

228. 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.

229. Xu H. PVP-stabilized Pd/Au nanowire networks prepared in different solvents endowed with high electrocatalytic activities for the oxidation of ethylene glycol and isopropanol / H. Xu, B. Yan, K. Zhang [and others] // Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects. – 2017. – Vol. 522. – P. 335-345.

230. Requejo KI. Accelerating gold Nanorod synthesis with Nanomolar



concentrations of poly(-vinylpyrrolidone) / KI.Requejo, AV. Liopo, PJ. Derry, ER. Zubarev // *Langmuir*. – 2017. – Vol. 33. – P. 12681-12688

231. 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 // II Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин». – 5-7 листопада. – Львів. – 2015. – С. 50.

232. 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.

233. Вансовская, К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом / К.М. Вансовская. – Л.: Машиностроение. – 1985. – 103 с.

234. 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.

235. 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.

236. Патент 125201 України на корисну модель; МПК C08L 33/10, C08F 2/04, C08F 4/42, C08F 271/02. Спосіб одержання композиційних металонаповнених гідрофільних кополімерів полівінілпіролідону / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, В. С. Моравський, А. В. Гайдук, Х. М. Бедльовська; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». - № а 201702859; заявл. 27.03.2017. Опубл. 10.05.2018, Бюл. №9.

237. Патент 133823 України на корисну модель; C08F 2/04, C08F 4/42, C08L 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». - № и 201810999; заявл. 07.11.2018. Опубл. 25.04.2019, Бюл. №8.

238. Королев Г.В. Термометрия как метод изучения кинетики полимеризации / Г.В. Королев, Б.В. Павлов, А.А. Берлин // Высокомолек. соедин. – 1959. – Т.1, №9. – С. 1396-1402.

239. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе: М.: Химия. – 1974. – 784с.

240. Grytsenko O. Technological features in obtaining highly effective hydrogel dressings for medical purposes / O. Grytsenko, A. Pokhmurska, S. Suberliak [and others] // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2018. – № 6/6 (96). – С. 6-13.

241. 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.

242. Черваков О. В. Конспект лекцій з дисципліни «Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічної технології» для студентів напряму підготовки 6.051301 «Хімічна технологія» спеціальності «Хімічні технології переробки деревини та рослинної сировини» / Укл.: О.В. Черваков, М.В. Андріянова. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2016. – 33 с.

243. Suberlyak O. V. Influence of the mechanism and parameters of hardening of modified novolac phenol-formaldehyde resins on the physicommechanical properties of the composite / O.V. Suberlyak, V.V. Krasins'kyi, I.M. Shapoval, O.M. Grytsenko // Materials Science. - 2011. – Vol. 46, Issue 5. – P. 669-678.

244. 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. Bereznyu // Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів: збірник тез доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції. – 06-08

листопада 2019 р. – Львів. – Р. 41.

245. Бедльовська Х.М. Технологічні особливості одержання сріблоразбавлених 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. – Дніпро. – 10-12 квітня 2019 р. – С. 73-76.

246. 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 // Прикладні науково-технічні дослідження: матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції. – 3-5 квітня 2019р. – Івано-Франківськ. – С. 122.

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

248. Bühler V. Polyvinylpyrrolidone excipients for pharmaceuticals: povidone, crospovidone and copovidone / V. Bühler // Springer: Berlin, Heidelberg. – 2005. – P. 1-254.

249. Гриценко О. М. Структурні характеристики металовмісних гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону / О.М. Гриценко, Х.Я. Гіщак, Х.І. Ікава // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2008. – № 609 – С. 395-399.

250. Хаслам Д. Идентификация и анализ полимеров / Д. Хаслам, Г.А. Виллис; пер. с англ.: А. Я. Лазарис. – М.: Химия, 1971. – 432 с.

251. Pokhmurska A. Features of polyvinylpyrrolidone metal-filled copolymers structure formation during polymerization with simultaneous deposition of metals / A. Pokhmurska, O. Grytsenko, O. Suberlyak, et al. // Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів: збірник тез доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції. – 06-08 листопада 2019 р. – Львів. – Р. 91.

252. Суберляк О. В. Сополімери метакрилових ефірів гліколей с ПВП для

получения диализных мембран / О.В. Суберляк, В.И. Скорохода, И.Г. Тхир // Журн. прикл. химии. – 1989. – № 6. – С. 1330-1333.

253. 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.

254. 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.

255. Гайдук А.В. Особливості технології одержання металонаповнених сорбційноздатних гідрогелів / А.В. Гайдук, 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.

256. Гайдук А.В. Нові композиційні металонаповнені матеріали на основі полімерних гідрогелів / А.В. Гайдук, Х.М. Бедльовська, О.М. Гриценко // VIII відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук, 20 - 21 жовтня, - Київ. – 2016. – С. 54.

257. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. проф. Я.С. Уманского. – М.: Физматгиз, 1961. – 455с.

258. Сажин Б. И. Электропроводность полимеров / Л.: Химия, 1965.–160с.

259. 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. – Vol. 22, № 14. – P. 5974-5978.

260. Gaiduk A. Magnetic hydrogels on the basis of polyvinylpyrrolidone copolymers / A. Gaiduk, O. Grytsenko, O. Syberlyak, A. Borysiuk // Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів», 21-23 вересня. – Львів. – 2016. – С. 42.

## 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  $20^\circ\text{C}$  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 приготований 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  $150^{\circ}\text{C}$  (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 ( $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ ).

#### *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  $0,15\div 0,5$  дм<sup>3</sup>. Для перекристалізації використовують 5г ПБ.

Розчиняють ПБ до насичення в гарячому ( $50^{\circ}\text{C}$ ) спирті-ректифікаті. Фільтрують від нерозчинних пероксидів через нагрітий в термошафі до  $50^{\circ}\text{C}$  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  $20^{\circ}\text{C}$  та з температурою плавлення  $99\div 101^{\circ}\text{C}$ .

## Додаток Б

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ „ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”



„ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор з наукової роботи

проф. Демидов І.В.

5” 02 2019р.

ТИМЧАСОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ

на виготовлення експериментальної партії нікельнаповнених гідрогелевих плівок

„РОЗРОБЛЕНО”

зав. кафедри хімічної технології  
переробки пластмас, професор

\_\_\_\_\_ Суберляк О.В.

доцент кафедри ХТПП

\_\_\_\_\_ Гриценко О.М.

аспірант кафедри ХТПП





\_\_\_\_\_ Похмурська А.В.

Термін дії регламенту до 31 грудня 2019 р.



## ЗМІСТ

1. Характеристика продукції, вихідних речовин та матеріалів.	3
2. Опис технологічного процесу.	5
3. Норми технологічного режиму.	16
4. Можливі несправності технологічного процесу, їх причини і способи усунення.	17
5. Загальні положення роботи технологічної лінії за нормальних умов.	19
6. Аналітичний контроль виробництва.	19
7. Матеріальний баланс процесу.	21
8. Основні правила безпеки ведення технологічного процесу.	22
9. Правила аварійної зупинки виробництва.	22
10. Відходи виробництва, стічні води і викиди в атмосферу.	23
Додаток 1. Інструкція з техніки безпеки під час виготовлення КНГ-плівок.	24
Додаток 2. Інструкція з протипожежної безпеки під час виготовлення КНГ-плівок.	30
Додаток 3. Перелік ГОСТ, ТУ використаних реактивів та матеріалів.	30

Зм	Арк	№ докум	Підп	Дата			Літ	Лист	Листів
		Гриценко О.М.			Тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії КНГ-плівок			2	30
		Похмурська А.В.							
		Судерляк О.В.							
		Мельник Ю.Я.							
						НУ «Львівська політехніка», кафедра ХТПП			

# 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦІЇ, ВИХІДНИХ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ

## 1.1. Характеристика продукції, яка виготовляється.

Композиційні нікельнаповнені гідрогелеві плівки (КНГ-плівки) представляють собою полімерні мікропористі плівкові матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом, наповнені дрібнодисперсними частинками нікелю. Отримують металонаповнені гідрогелі полімеризацією в блоці або розчині з одночасним хімічним відновленням йонів металів з їх солей. Формування плівкових матеріалів здійснюють відцентровим методом.

Матеріал повинен відповідати вимогам, наведеним в табл.1.1 даного технологічного регламенту.

Таблиця 1.1.

### Склад КНГ-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±1,0	
2.	Полівінілпіролідон (ПВП) М.М. 12600±2700	ТУ 64-9-03-86, прим. 2	20±1,0	
3.	Пероксид бензоїлу (ПБ)	ГОСТ 14888-78	0,3±0,01	
Склад окисно-відновної системи (ОВС)				
4.	Дистильована вода	ГОСТ 6709-72	25±1,0	
5.	FeSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O	ГОСТ 6981-94		4±0,1
6.	NiSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O	ГОСТ 4465-74		309±1,0
7.	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ×H <sub>2</sub> O	ГОСТ 200-76		255±1,0
8.	AgNO <sub>3</sub>	ГОСТ 1277-75		0,4±0,01
9.	CH <sub>3</sub> COONa×3H <sub>2</sub> O	ГОСТ 199-78		40±1,0
10	Аміак водний 25%	ГОСТ 24147-80		320±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.	2-гідроксіетил-метакрилат (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.	Полівінілпіролідон (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. Молекулярна маса, $12600 \pm 2700$ 5. Температура розм'якшення, °С, в межах 140-160.	Зовнішній вигляд.  Розчинність.
3.	Пероксид бензоїлу (ПБ)	ГОСТ 14888-78	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.	Сульфат заліза (II) $FeSO_4 \times 7H_2O$	ГОСТ 6981-94	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.	*Сульфат нікелю (II) $NiSO_4 \times 7H_2O$	ГОСТ 4465-74	1. Зовнішній вигляд – смарагдово-зелені кристали. 2. Масова частка $(NiSO_4 \times 7H_2O)$ , %, не менше 98. 3. Масова частка нерозчинних у воді речовин, не більше 0,0005.	Зовнішній вигляд

Продовження табл. 1.2.

1	2	3	4	5
6.	*Гіпофосфіт натрію $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 200-76	1. Зовнішній вигляд – білий кристалічний порошок. 2. Масова частка $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ , %, не менше 100-103. 3. Масова частка нерозчинних у воді речовин, %, не більше 0,005. 4. Масова частка фосфітів, %, не більше 0,4.	Зовнішній вигляд
7.	*Нітрат срібла $\text{AgNO}_3$	ГОСТ 1277-75	1. Зовнішній вигляд – безбарвні кристали. 2. Масова частка $\text{AgNO}_3$ , %, не менше 99,9. 3. Масова частка нерозчинних у воді речовин, %, не більше 0,003.	Зовнішній вигляд
8.	*Ацетат натрію $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 199-78	1. Зовнішній вигляд – безбарвні прозорі кристали. 2. Масова частка $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$ , %, не менше 99,5. 3. Масова частка нерозчинних у воді речовин, %, не більше 0,002.	Зовнішній вигляд
9.	Аміак водний	ГОСТ 24147-80	1. Зовнішній вигляд – безбарвна прозора рідина. 2. Масова частка аміаку, %, не менше 25. 3. Масова частка залишку після прокалювання, %, не більше $2 \times 10^{-3}$ .	Зовнішній вигляд

\* Показники за ГОСТ або ТУ для марок «х.ч.»

## 2. ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Технологічний процес одержання КНГ-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 КНГ-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 КНГ-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°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  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  здійснюють згідно ГОСТ 4465-74.  
Транспортування і зберігання  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  здійснюють згідно ГОСТ 19347-99.  
Транспортування і зберігання  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$  здійснюють згідно ГОСТ 200-76.  
Транспортування і зберігання  $\text{AgNO}_3$  здійснюють згідно ГОСТ 1277-75.  
Транспортування і зберігання  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$  здійснюють згідно ГОСТ 199-78.  
Транспортування і зберігання аміаку водного здійснюють згідно ГОСТ 24147-80.

### 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 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  $100\div 200^\circ\text{C}$ , 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  $20^\circ\text{C}$  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 заливають

зважену згідно п.2.1.1. 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. 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  $150^{\circ}\text{C}$  (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°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  $0,15 \div 0,5$  дм<sup>3</sup>. 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  $99 \div 101^\circ\text{C}$ .

## 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  $(90 \pm 10)^\circ\text{C}$ . Посуд вважається чистим, якщо після ополіскування дистильованою водою на стінках не залишається краплин.

### **2.2.2. Підготовка обладнання для формування КНГ-плівок**

Плівки з 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. 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)).

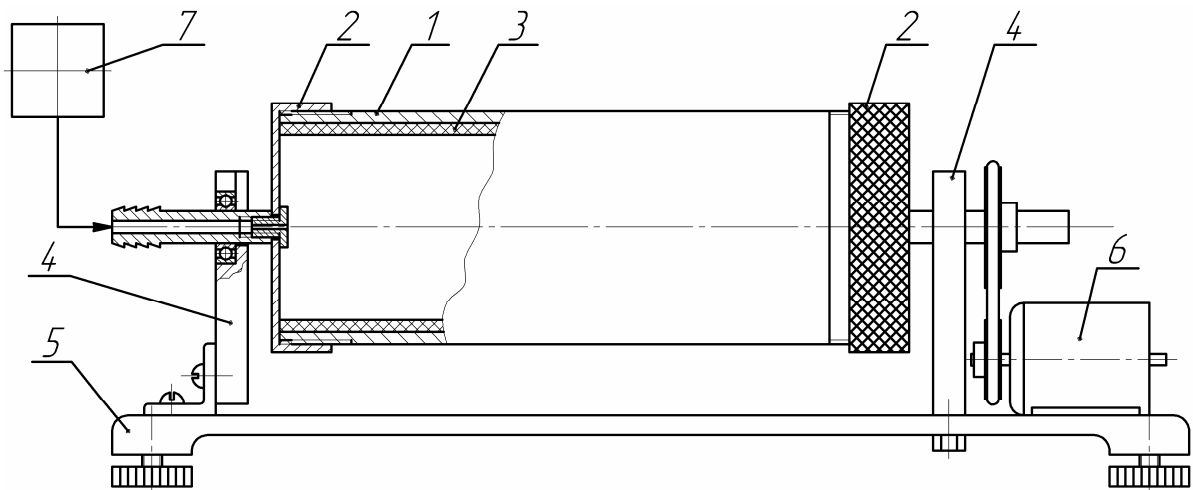


Рис. 2.1. Відцентрова установка

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.).

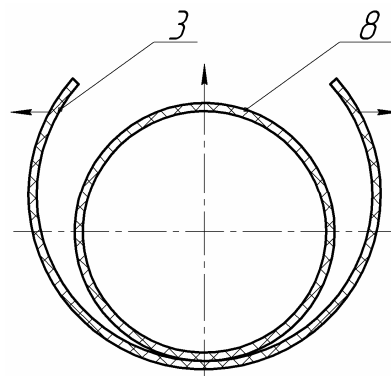


Рис. 2.2. Принцип видалення готового виробу з полімерної вставки

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  $60-70^{\circ}\text{C}$  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 компоненту розраховується на основі вмісту їх у композиції (табл.1.1.). Рідкі речовини дозують об'ємним методом.

#### *Послідовність операцій:*

1. Дозують розраховану кількість ГЕМА у скляну ємність, об'єм якої перевищує об'єм ГЕМА у 2 рази.
2. Дозують необхідну кількість дистильованої води у скляний стакан, об'єм якого перевищує об'єм води у 2 рази.
3. Мірним дозатором підготовляють розраховану кількості 25%-го розчину аміаку.
4. У сухій посудині зважують розраховану кількість ПБ.
5. У сухій посудині зважують розраховану кількість ПВП.
6. У сухій посудині зважують розраховану кількість  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ .
7. У сухій посудині зважують розраховану кількість  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ .
8. У сухій посудині зважують розраховану кількість  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ .
9. У сухій посудині зважують розраховану кількість  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$ .
10. У сухій посудині зважують розраховану кількість  $\text{AgNO}_3$ .

#### 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 0,5 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 ÷ +5°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  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ . Перемішування здійснюють за кімнатної температури (не вище 25°C) до повного розчинення солі. Після того, у стакан-змішувач додають  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$  і продовжують перемішувати за кімнатної температури до повного розчинення солі. Під час обертання мішалки у стакан-змішувач завантажують необхідну дозу 25%-го розчину аміаку та  $\text{AgNO}_3$ . Перед змішуванням ПМК з ОВС до стакана-змішувача додають приготовлену кількість

$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ .

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 стакана-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 1300-1700 об/хв. Кополімеризація ГЕМА з ПВП та формування полімерної матриці завдяки присутності в системі йонів металів змінного ступеня окислення відбувається за кімнатної температури. Завдяки екзотермічній природі реакції кополімеризації ГЕМА з ПВП температура

в системі піднімається до 80-90°C, що забезпечує хімічне відновлення металу в реакційному середовищі. Тривалість формування КНГ-плівки – 30-35хв.

## **2.6. Видалення виробу з форми**

Після полімеризації, вимикають обертання циліндричної форми, знімають її з відцентрової установки та розбирають. Видаляють з корпусу циліндричної форми полімерну трубчасту вставку разом з гідрогелевим виробом – КНГ плівкою. Завдяки еластичності вставки, видаляють КНГ-плівку у вигляді трубчастого виробу, як це описано у п. 2.2.1. За необхідності виріб розрізають по довжині.

## **2.7. Механічна обробка КНГ-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 КНГ-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  $80^{\circ}\text{C}$ , залишковий тиск  $0,2\text{ МПа}$  (див. норми технологічного режиму).

Для запобігання короблення плівок під час висушування, їх закріплюють у жорсткій сітчастій полімерній рамі.

### 2.10. Дефектоскопія, пакування та зберігання.

КНГ-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, $^{\circ}\text{C}$	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			

Продовження табл. 3.1

1	2	3	4	5	6
	- дозування - розчинення та змішування - фільтрування		0,5 0,3 0,2	кімнатна кімнатна кімнатна	атмосферний атмосферний 0,098-0,15
б)	приготування окисно-відновної системи (ОВС)	Дистильована вода $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{AgNO}_3$ Аміак водний 25% $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$			
	- дозування - розчинення та змішування		0,25 0,1	кімнатна кімнатна	атмосферний атмосферний
в)	Одержання формульованої композиції - змішування	ПМК ОВС			
			0,02	кімнатна	атмосферний
5.	Завантаження композиції у відцентрову форму - набір композиції в дозатор - заповнення форми				
			0,02	кімнатна	атмосферний
			0,02	кімнатна	атмосферний
6.	Формування плівки		0,5	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.	<b>Очищення ГЕМА:</b>		
а)	не досягається температура парів 76-86°C;	Низька температура бані.  Недостатня теплоізоляція ректифікаційного дефлегматора.	Підвищити температуру бані. Покращити теплоізоляцію азбестовим шнуром.
б)	швидке збільшення в'язкості ГЕМА у відгінному кубі;	Недостатній вміст інгібітора.	Очистити куб. Залити нову порцію ГЕМА із збільшеним вмістом інгібітора.



Продовження табл. 4.1.

1	2	3	4
	<p>в) зруйнувався один з елементів установки для перегонки;</p> <p>г) у перегнаному ГЕМА містять-ся домішки, кількість яких перевищує норму</p>	<p>Неякісний інгібітор.</p> <p>Наявність в ГЕМА полімерної фракції.</p> <p>Неякісне скло.</p> <p>Неправильно з'єднані елементи установки.</p> <p>Недотриманий режим перегонки.</p>	<p>Очистити куб. Залити нову порцію ГЕМА з якісним інгібітором.</p> <p>ГЕМА не використовувати у роботі</p> <p>Вимкнути вакуум. Забрати теплову баню. Замінити зруй-нований елемент установки.</p> <p>Повторити перегонку.</p>
2.	<b>Очищення ПБ:</b> Очищений пероксид не відповідає показникам.	Не витриманий режим очищення.	Повторити очищення.
3.	<b>На промитій і висушеній посуді присутні плями забруднень</b>	Неякісна промивка. Сушка в умовах запилення.	Промивку повторити. Сушити в обезпиленому середовищі.
4.	<b>Приготування композиції.</b> Після фільтрування в полімер-мономерній композиції присутні механічні включення.	Надто великий розмір пор фільтрувальної тканини.	Використати фільтр з меншим розміром пор. Збільшити кількість шарів тканини.
5.	<b>Завантаження композиції у відцентрову форму.</b> Утруднене завантаження через високу в'язкість композиції.	Збільшений час завантаження. Підвищена концентрація ПБ або FeSO <sub>4</sub> . Порушені умови зберігання ГЕМА.	Повторити приготування композиції із дотриманням технологічного режиму. Перегнати новий ГЕМА.
6.	<p>а) різна товщина плівки за довжиною;</p> <p>б) хвилястість поверхні плівки;</p> <p>в) надто висока пористість матеріалу плівки;</p> <p>г) в об'ємі плівки присутні бульбашки.</p>	<p>Порушено горизонтальний рівень форми.</p> <p>Недостатня дія відцентрової сили на матеріал у формі.</p> <p>Виділений водень лишається в об'ємі плівки.</p> <p>Швидкість полімеризації більша за швидкість відновлення металу.</p> <p>Підвищена концентрація ПБ або FeSO<sub>4</sub>.</p> <p>Присутність полімеру в ГЕМА</p>	<p>Встановити форму горизонтально.</p> <p>Підвищити частоту обертання форми.</p> <p>Підвищити частоту обертання форми.</p> <p>Повторити приготування композиції із дотриманням технологічного режиму.</p> <p>Використати свіжо перегнаний ГЕМА</p>
7.	<b>Видалення виробу з форми</b> 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  $18 \div 25^{\circ}\text{C}$ , 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
<b>ПІДРОТОВКА ВИХІДНИХ РЕАГЕНТІВ</b>					
1.	Очищення ГЕМА.	1. Зовнішній вигляд 2. Показник заломлення за $20^{\circ}\text{C}$ 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 $99-101^{\circ}\text{C}$	ГОСТ 14888-95

## Продовження табл. 6.1.

1	2	3	4	5	6
<b>ВИГОТОВЛЕННЯ ПРОДУКТУ</b>					
1.	Підготовка скляного посуду.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Відсутність жирних плям, плівок, вологи, пилу	Візуально
2.	Підготовка обладнання для формування КНГ-плівок.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Відсутність жирних плям, плівок, змазки, вологи, пилу	Візуально
4.	Приготування полімер-мономерної композиції.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Прозорий гомо генний розчин без грудок	Візуально
3.	Фільтрування полімер-мономерної композиції.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Прозорий розчин без нерозчинних грудок та механічних домішок	Візуально
4.	Приготування окисно-відновної системи.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Однорідний розчин	Візуально
5.	Одержання формувальної композиції.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Однорідний розчин	Візуально
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
<b>ГОТОВИЙ ПРОДУКТ</b>					
1.	КНГ-плівка	1. Зовнішній вигляд.  2. Різновісність 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 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 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

Таблиця 7.2.

### Норми витрат матеріалів на 1 кг КНГ-плівок (з врахуванням втрат)

№ з/п	Назва сировини	ГОСТ або ТУ	Витрата на 1 кг плівки, г
1	2	3	4
1.	2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА)	ТУ 6-01-1240-80, зм. 1, 2, 3	621,00
2.	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86, прим. 2	126,50
3.	Пероксид бензоїлу (ПБ)	ГОСТ 14888-78	2,44
4.	Дистильована вода	ГОСТ 6709-72	284,00
5.	FeSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O	ГОСТ 6981-94	0,55
6.	NiSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O	ГОСТ 4465-74	88,00
7.	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ×H <sub>2</sub> O	ГОСТ 200-76	72,00
8.	AgNO <sub>3</sub>	ГОСТ 1277-75	0,11
9.	CH <sub>3</sub> COONa×3H <sub>2</sub> O	ГОСТ 199-78	11,00
10.	Аміак водний 25%	ГОСТ 24147-80	91,00

## **8. ОСНОВНІ ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ВЕДЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ**

У виробництві КНГ-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 КНГ-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 КНГ-плівок дозволяється зливати у каналізацію.

Викидів в атмосферу під час формування КНГ-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  $15 \pm 5$  мл 10%-ного водного розчину  $\text{FeSO}_4$  (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 КНГ-плівок (брак та обрізки)** є нетоксичним продуктом, який вивозиться на загальне звалище.

## **ІНСТРУКЦІЯ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС ВИГОТОВЛЕННЯ КНГ-ПЛІВОК.**

### **Загальні вимоги**

Дана інструкція поширюється на усі види робіт, які здійснюються під час одержання КНГ-плівок: очищення мономеру та ініціатору, приготування полімер-мономерної композиції та окисно-відновної системи, полімеризація, фізико-хімічний аналіз мономерів.

Під час виготовлення КНГ-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 витоку 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 пожежогасіння (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 пожежогасіння повинні бути стаціонарними.



*Правила безпечної роботи із сульфатом заліза ( $FeSO_4 \times 7H_2O$ )*

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.  $FeSO_4 \times 7H_2O$  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 із сульфатом нікелю ( $NiSO_4 \times 7H_2O$ )*

7-водний сірчаноокислий нікель (II) є кристалічною речовиною. У випадку попадання в організм людини спричинює канцерогенну і загальнотоксичну дію. Після попадання на шкіру та слизові оболонки верхніх дихальних шляхів і очей сульфат нікелю (II) діє подразливо і викликає підвищену чутливість до нікелю.

Під час розчинення сульфату нікелю (II) у воді утворюються гідроаерозолі, які за ступенем впливу на організм за ГОСТ 12.1.007-76 відносяться до речовин I-го класу небезпеки.

У повітряному середовищі і стічних водах сірчаноокислий нікель токсичних речовин не утворює. Сульфат нікелю (II) не горить, пожежо- та вибухобезпечний.

Усі працюючі з  $NiSO_4 \times 7H_2O$  повинні бути забезпечені спеціальним одягом, спеціальним взуттям та іншими засобами захисту. Для захисту органів дихання використовують респіратори згідно з ГОСТ 12.4.028-76. Після попадання сульфату нікелю в очі їх слід промити великою кількістю води.

*Правила безпечної роботи з гіпофосфітом натрію ( $NaH_2PO_2 \times H_2O$ )*

Гіпофосфіт натрію в умовах використання є не токсичним. Роботу з препаратом потрібно здійснювати у спецодязі відповідно до типових галузевих норм, затверджених у встановленому порядку. Для запобігання розкладанню не

допускається зберігати препарат поблизу джерел тепла і відкритого вогню.

Виробничі приміщення, в яких здійснюються роботи з гіпофосфітом натрію, повинні бути обладнані витяжною вентиляцією.

*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 ацетатом натрію ( $CH_3COONa \times 3H_2O$ )*

Ацетат натрію спричинює подразнюючу дію на шкіру, слизові оболонки очей і дихальних шляхів. Під час роботи з препаратом слід застосовувати засоби індивідуального захисту. Приміщення, у яких проводяться роботи з препаратом, повинні бути обладнані безперервно діючою витяжною вентиляцією.

*Правила безпечної роботи з аміаком водним*

Аміак відноситься до речовин IV-го класу небезпеки (ГОСТ 12.1.005-88). Викликає катарит верхніх дихальних шляхів, ангіни, тонзиліти. Важке отруєння призводить до гострої емфіземи, збільшенню печінки. Сильно подразнює шкіру з утворенням пухирів. Попадання в очі може спричинити повну сліпоту.

Під час роботи з реактивом слід застосовувати індивідуальні засоби захисту відповідно до типових галузевих норм. Не допускається попадання препарату всередину організму, на шкіру і в очі.

Приміщення, в яких проводяться роботи з препаратом, повинні бути обладнані безперервно діючою витяжною вентиляцією, аналіз продукту в лабораторіях – у витяжній шафі.

Водний аміак є важкогорючою рідиною, не здатною до самостійного горіння. У закритих ємностях над розчинами аміаку можуть утворюватися вибухонебезпечні концентрації. *л* е т температурна межа запалення становить  $-2 \pm 2,2^{\circ}\text{C}$ , температура самозаймання –  $750 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .

Для гасіння слід застосовувати розпилену воду.

#### *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 *л* е 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 *л* е т із 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 *л* е т із 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 сиченням не менше  $1,5 \text{ мм}^2$ .

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 лез, 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 мие 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 КНГ-ПЛИВОК

1. До роботи допускаються особи, які пройшли інструктаж з протипожежної техніки.
2. Робота дозволяється тільки за наявності індивідуальних засобів пожежогасіння (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 пожежогасіння:
  - 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	ТУ 64-9-03-86	Полівінілпіролідон з молекулярною масою від 7000 до 50000.	1.1., 1.2., 2.1., 2.1.2.
3	ГОСТ 14888-78	Бензоїлу пероксид.	1.1., 1.2.
4	ГОСТ 6709-72	Вода дистильована.	1.1., 1.2., 2.2.1
5	ГОСТ 6981-94	Купорос залізний технічний. Технічні умови.	1.1., 1.2., 2.1., 9.
6	ГОСТ 4465-74	Нікель (II) сірчаноокислий 7-водний. Технічні умови.	1.1., 1.2., 2.1.

## Продовження додатку 3

1	2	3	4
7	ГОСТ 200-76	Натрій фосфорноватистокислий 1-водний. Технічні умови.	1.1., 1.2., 2.1.
8	ГОСТ 1277-75	Реактиви. Срібло азотнокисле.	1.1., 1.2., 2.1.
9	ГОСТ 199-78	Реактиви. Натрій оцтовокислий 3-водний. Технічні умови.	1.1., 1.2., 2.1.
10	ГОСТ 24147-80	Аміак водний особливої чистоти. Технічні умови	1.1., 1.2., 2.1.
11	ГОСТ 25336-82	Посуд і обладнання лабораторні скляні. Типи, основні параметри та розміри.	2.1.1., 2.1.2., 2.1.3., 5
12	ГОСТ 14919-83	Електроплити, електроплитки і жарочні електрошафи побутові. Загальні технічні умови.	2.1.1.
13	ТУ 28-04-604-79	Насос вакуумний пластинчато-роторний 2НВР-5ДМ.	2.1.1.
14	ТУ 6-5К1.331.003ТУ-81	ГСП. Термокамера ТК-500.	2.1.1.
15	ГОСТ 19627-74	Гідрохінон. Технічні умови.	2.1.1.
16	ГОСТ 4164-79	Реактиви. Міді (I) хлорид. Технічні умови.	2.1.1.
17	ГОСТ 13032-77	Рідини поліметилсилоксанові. Технічні умови.	2.1.1.
18	ГОСТ 15975-70	Вазелін кремнійорганічний марки КВ-3/10Е. Технічні умови.	2.1.1.
19	ТУ 25-11.834-80	Мішалка магнітна ММ-5.	2.1.1.
20	ГОСТ 28498-90	Термометри рідинні скляні. Загальні технічні вимоги. Методи випробувань.	2.1.1.
21	ТУ 64-1-909-80	Шафи сушильно-стерилізаційні ШСС-80п.	2.1.2., 2.2.1.
22	ГОСТ 450-77	Кальцій хлористий технічний. Технічні умови.	2.1.2.
23	ГОСТ 3956-76	Силікагель технічний. Технічні умови.	2.1.2.
24	ГОСТ 5100-85	Сода кальцинована технічна. Технічні умови.	2.2.1.
25	ГОСТ 2768-84	Ацетон технічний. Технічні умови.	2.2.1.
26	ГОСТ 61-75	Реактиви. Кислота оцтова. Технічні умови.	2.2.1.
27	ГОСТ 4204-77	Реактиви. Кислота сірчана. Технічні умови.	2.2.1.
28	ГОСТ 16338-85	Поліетилен низького тиску. Технічні умови.	2.2.2.
29	ГОСТ 12302-83	Пакети з полімерних та комбінованих матеріалів. Загальні технічні умови.	2.10.
30	ГОСТ 12.1.005-88	Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони.	5., додаток1.
31	ГОСТ 12.1.007-76	ССБП. Шкідливі речовини. Класифікація і загальні вимоги безпеки.	5., додаток1.
32	ГОСТ 12.4.021-75	ССБП. Системи вентиляційні. Загальні вимоги.	5.
33	ДСТУ 7239:2011	ССБП. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація.	5.
34	ГОСТ 12.4.016-83	ССБП. Одяг спеціальний захисний. Номенклатура показників якості.	5.
35	ГОСТ 12.4.020-82	ССБП. Засоби індивідуального захисту рук. Номенклатура показників якості.	5.
36	ГОСТ 189952-73	Продукти хімічні рідкі. Метод визначення показника заломлення.	6.

## Додаток В

### Проектування оснащення для переробки Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів у виробі

Для досліджень використовували зразки у вигляді поштучних виробів та плівок. З цією метою були розроблені та виготовлені експериментальні форми, відповідно, для лиття та відцентрового формування.

**Оснащення для формування виробів з Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів методом заливання.** Одержання поштучних виробів з Me(0)/ПВП-пр-пГЕМА композитів методом заливання здійснювали у литтєвій формі (рис. 1, а.) Форма є багатогніздною (12 формотвірних порожнин). Складається з верхньої (I) півформи та нижньої (II) півформи (рис. 1, б) та містить функціональні системи: система формотвірних деталей; ливникова система; система центрування; виштовхувальна система; система кріплення деталей та частин форми між собою.

Стадія формування виглядає наступним чином. Перед циклом формування форма перебуває у розібраному стані. Нижню та верхню півформи змикають відкидними гвинтами 12 та кріпильними гайками 13 через плиту кріплення верхню 10 та плиту кріплення нижню 11. У завантажувальну камеру 13 завантажують необхідну кількість формувальної композиції (з врахуванням коефіцієнта втрат та об'єму ливників). Після того у завантажувальну камеру встановлюють плунжер 7, за допомогою якого створюють тиск лиття. Композиція, внаслідок дії плунжера 7, із завантажувальної камери 3 транспортується ливниковою системою 4 до оформляючих порожнин форми, які розміщені у матриці нижній 1. В конструкції форми передбачені вентиляційні канали 14, які призначені для видалення з оформляючих порожнин повітря в момент заповнення їх формувальною композицією, а також водню, який є побічним продуктом реакції відновлення гіпофосфітами йонів нікелю і міді. Форма витримується в зімкненому стані протягом часу формування, після чого її розкривають та видаляють готові вироби за допомогою виштовхувачів 5, які після видалення виробів повертаються у вихідне положення за допомогою пружин 6.

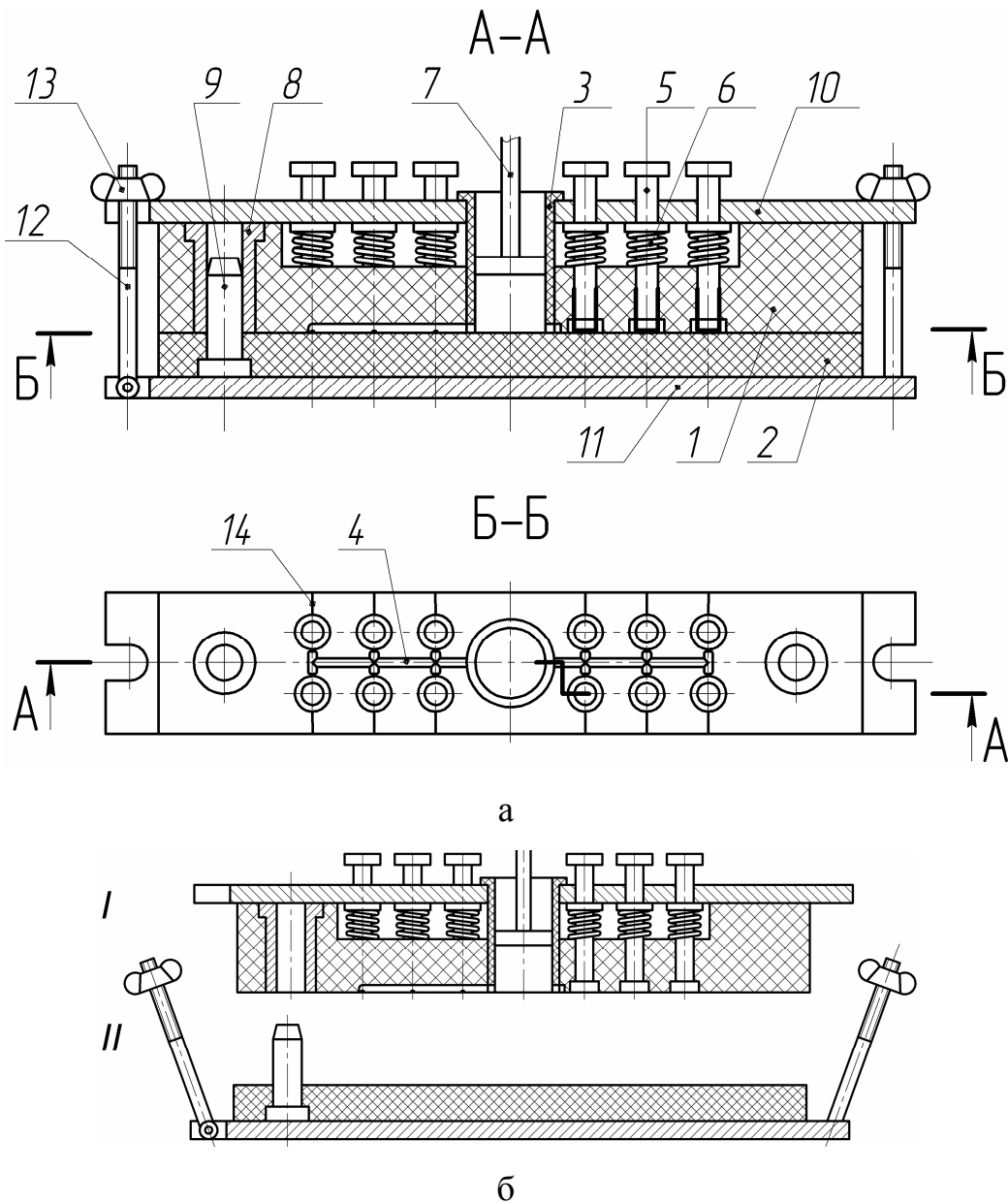


Рис. 1. Форма для виготовлення виробів з матеріалів на основі  $Me(0)/ПВП$ -пр-пГЕМА кополімерів методом заливання (пояснення за текстом)

На відміну від відновлення йонів срібла етанолом, відновлення йонів нікелю та міді супроводжується виділенням водню. Тиск водню може спричинити виштовхування плунжера 7 із завантажувальної камери 3. Для запобігання виштовхування плунжера його необхідно зафіксувати.

**Оснащення та обладнання для відцентрового формування.** Матеріали на основі металонаповнених гідрогелів переважно експлуатуються у вигляді



плівкових виробів. Наприклад, в медицині широкого використання набули діалізні мембрани, різного роду лікувальні пов'язки, елементи тканинної інженерії, в електронній та приладобудівній галузі – це елементи різноманітних сенсорів (температури, вологи, тиску, концентрації низькомолекулярних речовин) тощо. Тому актуальною на даний час є проблема пошуку, простих у виконанні, продуктивних та технологічних методів формування металонаповнених гідрогелевих плівкових виробів, зокрема і під час полімеризації з одночасним осадженням металу-наповнювача.

Технологічні властивості композицій ПВП/ГЕМА/ОВС, а також їх висока реакційна здатність, яка забезпечується використанням ініціатора ПБ та ініціювальної системи ПБ/FeSO<sub>4</sub>, створює передумови їх переробки у плівкові вироби відцентровим формуванням. Водночас використання ПВП/ГЕМА композицій у присутності FeSO<sub>4</sub> та системи ПБ/FeSO<sub>4</sub> забезпечує можливість в широких межах регулювати час життєздатності композицій, тобто час перебування у рідкому стані. Відцентровий метод переважно використовується для формування з полімерних та композиційних (в т.ч. і армованих) матеріалів виробів у вигляді тіл обертання – підшипників, труб, шестерень, різного роду втулок. Переробляються матеріали та композиції, які перебувають у вигляді рідини, пасти або порошку. Суть методу полягає у формуванні виробу з матеріалу, який знаходиться у рідкому стані (або переведений у в'язкотекучий стан внаслідок нагріву), у відцентровій формі. Форму обертають в одній площині з робочою частотою ( $n_{роб}$ ), яка перевищує певне критичне значення ( $n_{кр}$ ), коли композиція припиняє стікати із стінок форми і обертається разом з нею [13]:

$$n_{роб} > n_{кр} \quad (1)$$

$$n_{кр} > \sqrt{\frac{g}{4\pi^2 R}} \quad (2)$$

де  $R$  – радіус формувальної порожнини, м;

$g$  – прискорення вільного падіння, м<sup>2</sup>/с.

Матеріал, внаслідок дії відцентрової сили, рівномірно та з однаковою товщиною покриває внутрішню поверхню форми. Отримавши при цьому певну

конфігурацію (конфігурацію оформляючої порожнини), матеріал переходить у твердий стан. Залежно від природи матеріалу, який використовується, його затвердження відбувається внаслідок хімічних або фізичних процесів.

Результатом попередніх досліджень є розроблені технологія та установка для відцентрового формування плівкових виробів на основі ПВП-пр-пГЕМА кополімерів, а також металонаповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів одержаних методом полімеризаційного наповнення порошками металів. Технологічні процеси формування плівкових виробів здійснювали на повітрі, за кімнатної температури.

Розроблені установка та форма були використані для одержання плівкових виробів методом полімеризації з одночасним осадженням металу за режимом II (розділ 3, табл. 3.10.), під час якого процес кополімеризації відбувається в присутності феруму сульфату без додаткового нагрівання реакційної маси. Для реалізації методу полімеризації з одночасним відновленням йонів металу за режимом I (розділ 3, табл. 3.10.) процес необхідно здійснювати за певної початкової температури ( $T_0 \geq 50^\circ\text{C}$ ). Для цього, з метою обігріву відцентрової форми, спроектовано нагрівальну камеру (рис. 2.). Конструкція нагрівальної камери містить дві частини. В нерухомій (нижній) частині 2 передбачені нагрівальні елементи (ТЕНи) 4. Термостатування форми забезпечується її обертанням і, як наслідок, постійним перемішуванням повітря.

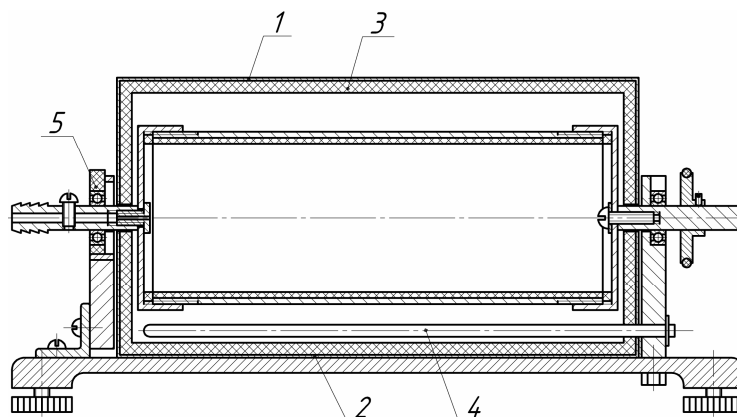


Рис. 2. Відцентрова установка, оснащена нагрівальною камерою  
(пояснення в тексті)

Водночас встановлено, що робота за підвищених температур погіршує працездатність відцентрової форми. На погіршення показників роботи форми впливають додаткові осьові зусилля, які виникають внаслідок теплового розширення форми по осі. Вплив теплового розширення буде зростати із збільшенням розмірів відцентрової форми. Видовження форми по осі є причиною виникнення додаткових осьових напружень, які чинять вплив на опори та вузли обертання, що призводить до їх перевантаження та перекосів. Як наслідок, виникає брак – різнотовщинність плівкового виробу, зменшується швидкість обертання форми, підвищується спрацьовування установки. З метою покращення роботи відцентрової установки за підвищених температур розроблено компенсатор теплового розширення (КТР) форми (рис. 3.). Основою КТР є металева циліндрична втулка 1 з вставкою 2. Вставка виготовлена з фторопласту для забезпечення мінімального тертя. Безперешкодний поступальний рух вставки 2 у втулці 1 можливий за умови їх спряження з посадкою з зазором. На поверхні вставки 2 виготовлено прямокутний обмежувач, який не дає можливості їй обертатись у втулці 1. Обмежувач розміщений у прямокутному пазі втулки 1, довжина якого становить  $2/3$  ширини втулки.

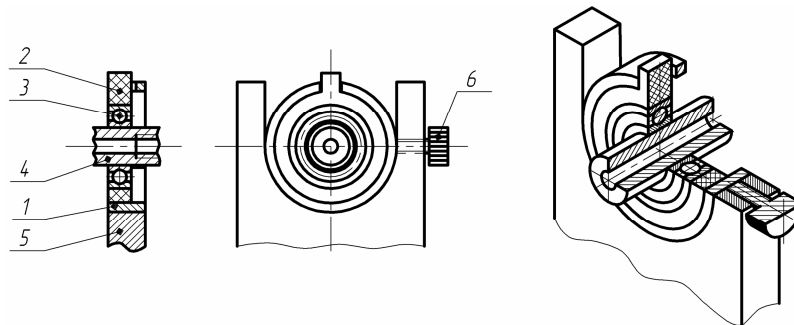


Рис. 3. Компенсатора теплового розширення відцентрової форми:  
(пояснення за текстом)

У вставці 2 розміщено (посадка з натягом) кульковий підшипник 3. Підшипник 3 кріпиться на валі 4, на якому обертається відцентрова форма. Втулка 1 фіксується на опорі 5 за допомогою гвинта 6. Таким чином, під час осьового збільшення/зменшення розмірів форми механізм, який містить вал 4, підшипники 3 та вставку 2 може здійснювати зворотно-поступальний рух у втулці

1 без створення осьових зусиль.

Після закінчення стадії формування електродвигун та нагрівачі вимикаються, знімається верхня кришка термокамери і форма охолоджується на повітрі. Під час охолодження форма по осі зменшується, внаслідок чого вставки 2 переміщуються у зворотному напрямку у втулці 1.

Використання КТР в конструкції відцентрової установки дозволяють уникнути появи знакоперемінних радіальних навантажень на опори, зменшення працездатності відцентрової установки та появи браку плівкових виробів.

Для підвищення продуктивності технологічного процесу одержання плівкових виробів, передбачено можливість виготовлення багатогнізних відцентрових форм. Конструкція розробленої двогнізної відцентрової форми представлена на рис. 4.

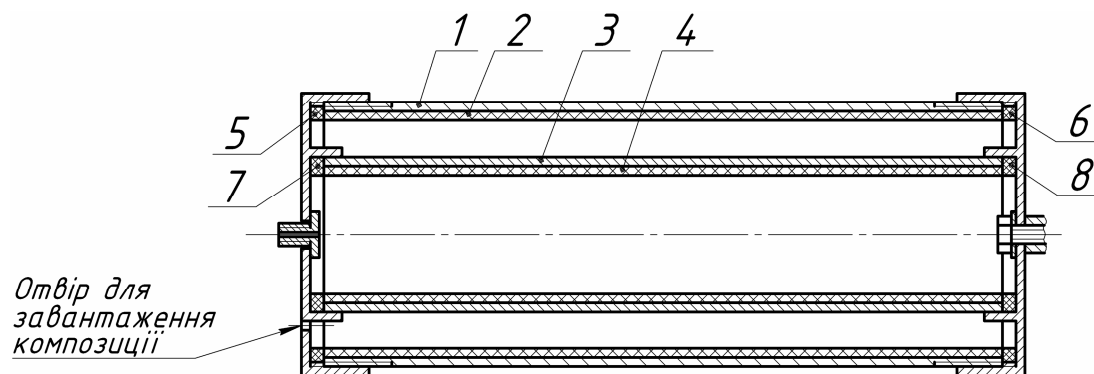


Рис. 4. Конструкція двогнізної відцентрової форми

1, 3 - циліндрична форма; 2, 4 - полімерна вставка; 5, 6, 7, 8 - ущільнюючі прокладки

Використання багатогнізних форм дає можливість модифікувати процес формування, оскільки забезпечує одночасне одержання декількох виробів за один цикл, зокрема на основі композицій різного складу.

## Додаток Г

«Затверджую»

Директор ТзОВ «ГАЛВОКС»

Четвержук Я.А.

14 червня 2019р.



## АКТ

дослідно-промислової апробації технологічного процесу формування гідрогелевих плівкових виробів на основі нікельнаповнених кополімерів полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом

Ми, що нижче підписалися: хімік-технолог ТзОВ «ГАЛВОКС» Когут О.В., завідувач кафедри хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка», д.х.н., професор Суберляк О.В., д.т.н., доцент кафедри хімічної технології переробки пластмас Гриценко О.М., аспірант 3-го року навчання Похмурська А.В. склали даний акт про те, що в дослідній лабораторії ТзОВ «ГАЛВОКС» в період з 10 червня 2019 р. по 14 червня 2019 р. здійснені випробування технологічного процесу формування нікельнаповненого гідрогелевого плівкового виробу відцентровим методом. Випробування проводили згідно тимчасового регламенту, розробленого на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка».

Для формування плівкового виробу використано відцентрову установку та відцентрову форму, які сконструйовані та виготовлені на кафедрі ХТПП. Плівковий гідрогелевий виріб одержували полімеризацією композиції на основі полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом в присутності ініціуювальної системи  $\text{FeSO}_4$ /пероксид бензоїлу з одночасним відновленням іонів  $\text{Ni}^{2+}$  з сульфату нікелю гіпофосфітом натрію. Процес плівкоутворення ґрунтується на полімеризації полімер-мономерної композиції з одночасним формуванням полімерного шару завдяки відцентровій силі, яка виникає під час обертання циліндричної форми.

Для одержання плівкового виробу використовували вихідну композицію складу:

ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О = 80:20:25 мас.ч.;

окисно-відновна система -  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  (309 г/л),  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$  (255 г/л),  $\text{AgNO}_3$  (0,4 г/л),  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$  (40 г/л), аміак водний 25% (320 г/л);

ініціуювальна система - пероксид бензоїлу (0,3 мас.ч.);  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  (0,3 мас.ч.)

*Випробуваннями встановлено:*

1. Розроблений технологічний процес відцентрового формування металонаповнених гідрогелевих плівкових виробів, використовуючи полімеризацію з одночасним осадженням металу, можливо реалізувати в умовах виробництва.

2. Розроблена технологія забезпечує одержання рівнотовщинних якісних плівкових виробів за кімнатної температури, в одну стадію, з можливістю направленою регулювання їх геометричних параметрів, з різнотовщинністю, яка не перевищує 1%.

*Постановили:*

Розроблений технологічний процес формування нікельнаповненої гідрогелевої плівки можливо реалізувати у лабораторії ТзОВ «ГАЛВОКС» без додаткових витрат і рекомендувати виготовлені плівки для впровадження.

Хімік-технолог ТзОВ «ГАЛВОКС»

Професор кафедри ХТПП, д.х.н.

Доцент кафедри ХТПП, д.т.н.

Аспірант кафедри ХТПП

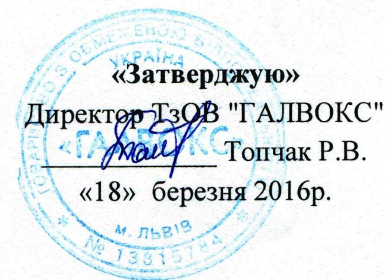
Когут О.В.

Суберляк О.В.

Гриценко О.М.

Похмурська А.В.

## Додаток Д



### 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 Е

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
Проректор  
Національного університету  
«Львівська політехніка»  
\_\_\_\_\_ Давидчак О.Р.  
\_\_\_\_\_ 2017 р.



## АКТ

про впровадження у навчальний процес результатів держбюджетної НДР  
**«Наукові основи синтезу нових полімерних гідрогелевих (нано)композитів  
спеціального призначення»**  
(шифр: ДБ/Наногель)

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії і хімічних технологій Атаманюка В.М., доц. Ларук М.М., проф. Братичака М.М., проф. Суберляка О.В., доц. Гриценка О.М. склала акт у тому, що результати науково-дослідної роботи «Наукові основи синтезу нових полімерних гідрогелевих (нано)композитів спеціального призначення» (№ держреєстрації: 0117U004452) використовуються і впроваджені в навчальний процес у теоретичні та лабораторні заняття, а саме:

- розроблена методика одержання композиційних гідрогелів методом хімічного відновлення металу на стадії формування полімерної матриці використана для вдосконалення циклу лабораторних робіт з дисциплін «Технологія переробки пластмас» та «Сучасні технологічні процеси перероблення полімерних і композиційних матеріалів» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та дослідницької роботи студентів магістерського рівня навчання;
- розроблена технологія одержання композиційних металонаповнених гідрогелів використовується під час виконання магістерських кваліфікаційних робіт студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів».

Голова науково-методичної  
ради ІХХТ, проф.

Члени комісії: доц.  
проф.  
проф.  
доц.

_____	В. М. Атаманюк
_____	М. М. Ларук
_____	М. М. Братичак
_____	О. В. Суберляк
_____	О. М. Гриценко

## Додаток Є

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи  
 Національного університету  
 «Львівська політехніка»  
 доц. Давидчак О.Р.



2019р.

## АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

**1. Назва пропозиції для впровадження:**

«Розроблення основ технології наповнення гідрогелів полівінілпіролідону хімічно осадженими металами»

**2. Установа, її адреса, виконавець:**

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. С.Бандери 12, аспірант 3-го р.н. Похмурська А.В.

**3. Джерела інформації:**

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.

2. Патент 125201 України на корисну модель; МПК C08L 33/10. Спосіб одержання композиційних металонаповнених гідрофільних кополімерів полівінілпіролідону / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, В. С. Моравський, А. В. Гайдук, Х. М. Бедльовська; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 201702859; заявл. 27.03.2017. Опубл. 10.05.2018, Бюл. №9.

3. Похмурська А. В., Гриценко О. М., Баран Н. М., Волошкевич П. П. Особливості синтезу та структура Ag(0)/пГЕМА-пр-ПВП нанокompatитів, одержаних полімеризацією з осадженням металу // Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: технічні науки. – 2019. – том 30 (69) Ч.2. №2. – С. 118–124.

**4. Впроваджено:** у навчальний процес Кафедри хімічної технології переробки пластмас для вдосконалення циклу лабораторних робіт з дисциплін «Технологія переробки пластмас» та «Сучасні технологічні процеси перероблення полімерних і композиційних матеріалів» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та дослідницької роботи студентів магістерського рівня навчання.

**5. Термін впровадження:** 2019р.

**6. Ефективність впровадження:**

Одержані результати підтверджують можливість одержання композитів полімеризацією з одночасним хімічним відновленням  $Ni^{2+}$  та  $Ag^+$  за використання екзо ефекту реакції полімеризації, що забезпечує осадження металів без попереднього нагрівання полімер-мономерної композиції. Розроблені композиції відзначаються високою реакційною здатністю і можуть отверджуватись на повітрі за кімнатної температури.

**7. Зауваження та пропозиції:** немає.

**8. Відповідальні за впровадження:**

Директор ІХХТ  
 д.т.н., проф.

Завідувач каф. ХТПП,  
 д.х.н., проф.

Скорохода В.Й.

Суберляк О.В.



## Додаток Ж

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л. М. Литвиненка НАН України



к. х. н., с. н. с. Г. Г. МІДЯНА

» \_\_\_\_\_ 2019 р.

### АКТ ВИПРОБУВАНЬ НІКЕЛЬНАПОВНЕНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ У ПРОЦЕСІ ГІДРОЛІЗУ БОРОГІДРИДУ НАТРІЮ

#### Комісія в складі:

від Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України – завідувача відділу хімії окислювальних процесів к. х. н. А. Р. Киці, с. н. с. відділу хімії окислювальних процесів к. х. н. Л. І. Базиляк;

від Національного університету «Львівська політехніка» – завідувача кафедри хімічної технології переробки пластмас (ХТПП), д. х. н., професора О. В. Суберляка, доцента кафедри ХТПП, д. т. н. О. М. Гриценка, аспіранта кафедри ХТПП А. В. Похмурької

склала акт у тому, що у період з 03. 07. 2019 р. по 31. 07. 2019 р. у лабораторії відділу хімії окислювальних процесів Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України в рамках виконання держбюджетної теми «Розробка кінетично контрольованих методів синтезу біметалічних наночастинок Ni-Me (Me = Ag, Cu) як наповнювачів для електропровідних композицій і анодів нікель-металгідридних джерел струму» (№ держреєстрації 0117U004289) проведені випробування нікельнаповненого композиційного матеріалу Ni/ГЕМА-пр-ПВП на основі кополімеру 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП) як катализатора гідролізу борогідриду натрію. Композиційний матеріал розроблено на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка».

#### Характеристика досліджуваного матеріалу:

- зразок у формі плівкового виробу 160×100 мм товщиною 1мм (нарізані смужки 5×3×1мм);
- склад вихідної композиції ГЕМА : ПВП = 80 : 20 мас. ч.;
- вміст Ni-наповнювача у композиті – 15 мас. %;
- середній розмір частинок Ni-наповнювача – 0,5 мкм;
- умовна пористість композиту – 75 %.

#### Параметри процесу:

Випробування проводили з використанням волюмометричної установки, яка працює в умовах змінного тиску. Концентрація борогідриду натрію в розчині складала 0,2 моль/л, рН розчину = 12, температура – 25 °С.

#### Отримані результати:

У водному середовищі борогідрид натрію гідролізується за наступною реакцією:  $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2\uparrow + \text{NaBO}_2$ . Встановлено, що гідроліз водного розчину борогідриду натрію при значенні рН = 12 за відсутності катализаторів не відбувається. При додаванні в такий розчин досліджуваного полімерного матеріалу (смужка 5 × 3 × 1 мм) спостерігається виділення водню з швидкістю 0,025 мл/с.



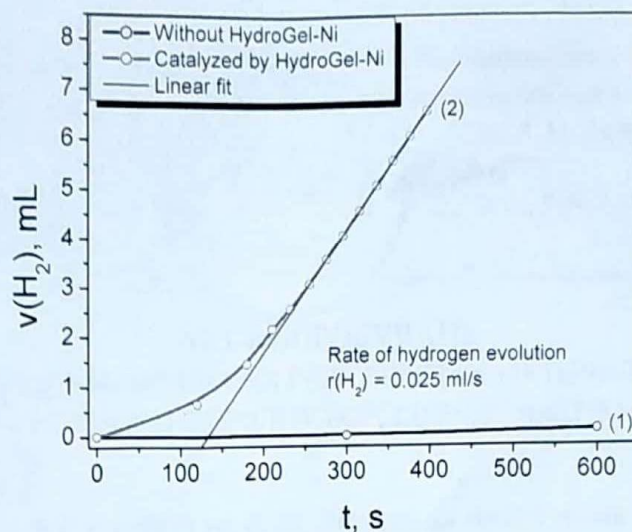


Рисунок. Кінетичні криві виділення водню у відсутності (1) та в присутності (2) нікель-наповненого гідрогелю. Швидкість виділення водню на лінійній ділянці – 0,025 мл/с.

За період досліджень зниження активності каталітичних властивостей щодо борогідру натрію не спостерігалось.

Під час досліджень встановлено, що:

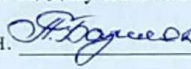
1. Композиційний матеріал на основі Ni/ГЕМА–пр–ПВП кополімерів є ефективним у процесі каталітичного гідролізу борогідриду натрію.
2. Досліджуваний матеріал може бути використаний в реакціях відновлення ароматичних нітросполук до відповідних амінів з використанням борогідриду натрію.

Від Відділення фізико-хімії горючих копалин  
 Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії  
 ім. Л. М. Литвиненка НАН України:

завідувач відділу хімії окислювальних процесів

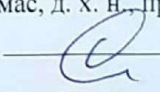
к. х. н.  А. Р. Киця

с. н. с. відділу хімії окислювальних процесів

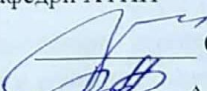
к. х. н.  І. І. Базиляк

Від Національного університету  
 «Львівська політехніка»:

завідувач кафедри хімічної технології переробки пластмас, д. х. н., професор

 О. В. Суберляк

доцент кафедри ХТПП

д. т. н.  О. М. Гриценко

аспірант  А. В. Похмурська

## Додаток 3



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи Львівського  
національного медичного університету  
імені Данила Галицького

*Григорук* д.мед.н., проф. Т.І. Негрич

«13» 07 2017 р.

АКТ

## медико-біологічних випробувань сріблорозповнених 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 сріблорозповнених 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:Н<sub>2</sub>О=80:20:100 (мас.ч). Відмита плівка насичена за кімнатної температури водно-спиртовим (Н<sub>2</sub>О:С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН=3:1) розчином AgNO<sub>3</sub> (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 (Н<sub>2</sub>О:С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН=3:1) розчин AgNO<sub>3</sub> (20 г/л) змішані у співвідношенні 10:1.

Проміті плівки поміщені у дистильовану воду.

Бактерицидні та антифунгальні властивості зразків сріблорозповнених 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/см<sup>3</sup>, 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 сріблосполучених гідрогелевих плівок, одержаних на основі кополімерів ГЕМА з ПВП

Метод отримання гідрогелевої сріблосполученої 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 плівкових виробів на основі композиційних сріблосполучених 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 сріблосполучених 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.

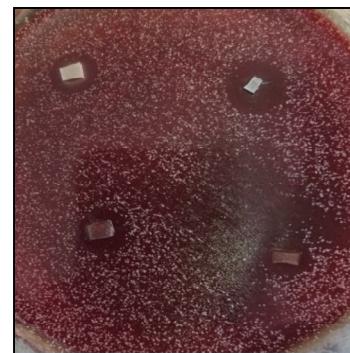
## Медико-біологічні випробування сріблонатованих гідрогелевих плівок



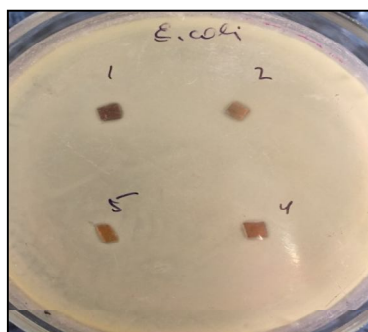
I



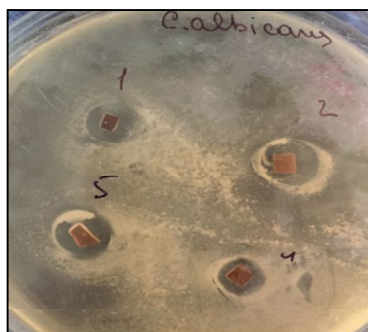
II



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 сріблонатованих 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 І

### 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 (**А. В. Похмурська**) // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – №1/6(79). – С. 26-31. (Scopus).

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).

3. Похмурська А. В. Особливості синтезу та структура Ag(0)/пГЕМА-пр-ПВП нанокompatитів, 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).

4. Похмурська А. В. Термометричні дослідження полімеризації 2-гідроксіетилметакрилату в присутності полівінілпіролідону з одночасним відновленням іонів нікелю / **А. В. Похмурська**, О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, Н. Є. Горбенко // Науковий вісник НЛТУ України. – 2019. – Т. 29, № 3. – С. 99-103. (Index Copernicus).

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).

### Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Гриценко О. М. Структурні характеристики хімічновідновленого нікелю як наповнювача полімерних гідрогелів / О. М. Гриценко, А. В. Гайдук (**А. В.**

**Похмурська**), Х. М. Бедльовська, І. Гайдос // Вісник НУ «Львівська політехніка». Серія "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2016. – № 841. – С. 351-357.

#### **Статті в монографіях:**

1. Grytsenko O. Improved method of centrifugal formation of metal-filled hydrogel films with increased strength / O. Grytsenko, O. Suberlyak, Moravskii V., **A. Pohmurska**, Kh. Bedlovska // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites: monography. – Vol. V. – Lviv: Rastr-7. – 2017. – P. 139-159.

#### **Патенти України:**

1. Патент 125201 України на корисну модель; МПК C08L 33/10, C08F 2/04, C08F 4/42, C08F 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.

2. Патент 133823 України на корисну модель; C08F 2/04, C08F 4/42, C08L 33/10. Спосіб одержання композиційних металонаповнених гідрофільних кополімерів полівінілпіролідону / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, В. С. Моравський, А. В. Похмурська (**А. В. Похмурська**), Т. О. Гриценко; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – u201810999; заявл. 07.11.2018. Опубл. 25.04.2019, Бюл. №8.

#### **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. Гіщак, 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. Gaiduk A. Magnetic hydrogels on the basis of polyvinylpyrrolidone co-polymers / A. Gaiduk (**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. Т18.

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 polyvinylpirrolidone / 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. Berezhnyy // II Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів», 06-08 листопада. – Львів: Растр-7. – 2019. – Р. 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. Berezhnyy // 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. – Р. 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. – Р. 91.