

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



Грищенко Олександр Миколайович

УДК 678-13:678.744:678.046(043)

**НАУКОВІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ
МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПРОЛІДОНУ ТА ЇХ
ГІДРОГЕЛІВ**

05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів-2018

Дисертацією є рукопис

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

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор
Суберляк Олег Володимирович,
Національний університет «Львівська
політехніка», завідувач кафедри хімічної технології
переробки пластмас

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Науменко Олександр Петрович,
ДВНЗ «Український державний хіміко-
технологічний університет», завідувач кафедри
обладнання і технології харчових виробництв

доктор технічних наук, доцент
Добротвор Ігор Григорович,
Тернопільський національний економічний
університет, професор кафедри економічної
кібернетики та інформатики

доктор технічних наук, професор
Бурбан Анатолій Флавіанович,
Національний університет «Києво-Могилянська
академія», професор кафедри хімії

Захист відбудеться “23” березня 2018 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, головний корпус, аудиторія 226.

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

Автореферат розісланий “19” лютого 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07,

д.т.н., професор



Дзіняк Б.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

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

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного

університету «Львівська політехніка» відповідно з науковим напрямком кафедри «Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення і переробки функціоналізованих (ко)полімерів, полімерних (нано)композитів, гідрогелів; розроблення технологій одержання виробів (литтєвих, конструкційних, ізоляційних, оптичних, плівкових, мембран, імплантів, лікарських форм, клейових, адгезивів, синтетичних волокон, тканин і технологічних рідин) зі спеціальними властивостями». Дисертаційна робота виконана в межах науково-дослідних робіт: «Поверхневі ефекти в матрично-координаційній полімеризації і дисперснонаповнені гідрогелеві композиційні матеріали спеціального призначення» (№ держ. реєстр. 0110U001113), «Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікації, суміщення і переробки функціоналізованих (ко)полімерів, полімерних (нано)композитів, гідрогелів та виробів зі спеціальними властивостями» (№ держ. реєстр. 0115U004224), «Наукові основи одержання функціоналізованих високогідрофільних полімерів, гідрогелів і нанокомпозитів та формування виробів із спеціальними властивостями» (№ держ. реєстр. 0110U006172), в яких автор дисертації був виконавцем, та науково-дослідної роботи «Одержання та дослідження полівінілпіролідон-(мет)акрилових кополімерів в присутності дрібнодисперсних порошків металів» (№ держ. реєстр. 0107U004836), Гранта Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених GP/F11/0022 «Розроблення композиційних гідрогелевих матеріалів спеціального призначення» (№0106U002687), в яких автор дисертації був керівником.

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

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

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

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

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

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

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

Об'єкт дослідження: теоретичні закономірності синтезу та технології

одержання композиційних металонаповнених гідрогелевих матеріалів на основі кополімерів ГЕМА з ПВП, їх структура та властивості.

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

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

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

Вперше встановлені закономірності кополімеризації ГЕМА з ПВП у присутності дисперсних МН (Fe, Co, Ni, Pb, Zn, стопів SmCo₅, FeCo) без використання додаткових ініціаторів та за участі сульфату феруму (II), яка відбувається за кімнатної температури на повітрі. Встановлено, що визначальний вплив на кінетику полімеризації та формування структури металонаповнених кополімерів ПВП має активність МН, яка змінюється в ряду Zn>Fe>Co>Ni>Pb>Cu. З підвищенням активності металу зростають швидкість полімеризації, ефективність прищеплення ПВП у кополімері, водночас зменшується ступінь зшивання утвореної полімерної сітки.

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

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

Вперше встановлено вплив технологічних параметрів відцентрового методу формування наповнених порошками металів плівкових гідрогелів ГЕМА-ПВП на анізотропію фізико-механічних і електричних властивостей, які змінюються

залежно від частоти обертів відцентрової форми та складу композиції, що є наслідком різного розподілу порошкового наповнювача по товщині плівки.

Вперше процес хімічного відновлення металів в полімерній сітці на основі ПВП-ГЕМА кополімерів (ПГК) покладено в основу технології формування МПГК і гідрогелів, які характеризуються високою електропровідністю із значно меншим вмістом металу ніж у випадку полімеризаційного наповнення дисперсними порошками металів. Запропонована технологія хімічного відновлення Ni, Cu та Ag з розчинів їх солей у полімерній матриці ПГК. На прикладі нікелю та срібла встановлено, що відновлення частинок металу відбувається як на зовнішній поверхні зразка (з розміром частинок $1\div 30\mu\text{м}$), так і в його об'ємі на поверхні комірок набряклої полімерної сітки (з розміром наночастинок $50\div 300\text{ нм}$).

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

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

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

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

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

Вперше запропоновано і розроблено принципово нову технологію одержання гідрогелевих плівок на основі реакційноздатних композицій ПВП з ГЕМА відцентровим формуванням. Сконструйовано обладнання та оснащення для відцентрового формування плівок, яке відзначається простотою конструкції,

технологічністю, універсальністю з забезпеченням можливості одержання плівкових виробів наперед заданої товщини, багатошарових, армованих та наповнених. Плівки характеризуються високою якістю поверхні ($R_z=30\div 60\mu\text{м}$) і малою різнотовщинністю, яка не перевищує 1%.

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

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

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

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

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

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

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

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

Особистий внесок здобувача полягає у виборі наукового напрямку досліджень та теми дисертації, в обґрунтуванні мети та завдань досліджень; виконанні, обробленні, аналізу та інтерпретації результатів експериментів, теоретичному узагальненні інформації та формулюванні висновків, виборі напрямків практичної реалізації одержаних результатів. Дисертант приймав безпосередню участь у дослідних та дослідно-промислових випробуваннях розроблених технологій отримання композиційних МПГК та гідрогелів.

Обговорення експериментального матеріалу та формулювання висновків здійснювались автором спільно з науковим консультантом д.х.н. Суберляком О.В.

У спільних публікаціях особистий внесок автора є визначальним.

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

Публікації. Основні положення дисертації відображені у 46 друкованих працях, з них 17 статей у наукових фахових виданнях України, 4 статті у виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз даних; 1 стаття у науковому періодичному виданні іншої держави, включеному до міжнародних наукометричних баз даних; 5 публікацій у виданнях інших держав та інших наукових виданнях; 7 патентів України, з них 3 патенти України на винахід, 12 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях.

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами, сформульовано мету та завдання досліджень, наведено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів. Викладено основні положення, які виносяться на захист дисертації, дані про публікації результатів досліджень, структуру і обсяг дисертації. Показано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

У **першому розділі** подано критичний аналіз літературних джерел, присвячених дослідженням особливостей одержання, структури, властивостей та використання металонаповнених полімерів та полімерних гідрогелів. Визначено основні принципи та напрямки створення композитів з огляду на існуючі полімерні матриці та методи їх одержання, способи отримання частинок МН, його введення в об'єм полімеру з висвітленням основних проблем, які супроводжують процес одержання металонаповнених полімерів. Представлено інформацію про використання ПВП у процесах одержання частинок металів нано- та ультрарозмірів як стабілізатора та відновника.

Обґрунтована перспективність синтезу МПГК, визначені напрямки та завдання досліджень, спрямованих на розв'язання науково-технічної проблеми – одержання композиційних металонаповнених кополімерів ПВП та гідрогелів на їх основі.

У **другому розділі** охарактеризовані основні фізико-хімічні властивості речовин, які використовували у дослідженнях, описані методики здійснення експериментів та обробки результатів.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень закономірностей синтезу, формування структури та властивостей кополімерів ПВП, наповнених дисперсними порошками металів, та розроблення основ технології їх одержання методом полімеризаційного наповнення.

Четвертий розділ присвячений дослідженню технологічних особливостей формування відцентровим методом плівкових та листових гідрогелевих матеріалів, наповнених порошками металів.

У **п'ятому розділі** подано основи технології одержання МПГК методом хімічного відновлення металів в сітці полімеру.

У **шостому розділі** представлені результати досліджень технологічних особливостей одержання композиційних МПГК методом полімеризації з одночасним хімічним відновленням частинок МН.

У **додатках** подані технологічні умови та методики очищення вихідних речовин, результати ІЧ спектроскопічних, термометричних та медико-біологічних досліджень, акти виробничих випробувань та впровадження одержаних у роботі результатів, тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії сріблоразповнених плівок, список опублікованих праць за темою дисертації.

Наукові аспекти одержання металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА та гідрогелів на їх основі методом полімеризаційного наповнення

Здійснені дослідження закономірностей полімеризації композицій ПВП з ГЕМА, наповнених порошками металів, у присутності сульфату феруму (II) та без

FeSO_4 . Як наповнювач використовували дрібнодисперсні порошки металів та стопів різної природи – Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, FeCo, SmCo_5 (розмір частинок 5-50 мкм), які характеризуються різними електропровідними та магнітними властивостями. Утворення комплексу з перенесенням заряду (КПЗ) між ГЕМА та ПВП в присутності йонів металу змінного ступеня окиснення (Fe^{2+}) обумовлює одержання металонаповнених полімерів з високою швидкістю, за кімнатної температури, в умовах денного світла, без додаткового вакуумування вихідної композиції. Висока реакційна здатність композицій, можливість зміни композиційного складу, введення розчинника, наявність стадії форполімеризації, дозволяє в широких межах регулювати їх реологічні властивості і досягати рівномірного розподілу наповнювача в об'ємі полімеру.

Виявлено різний вплив природи МН на початкову швидкість полімеризації ГЕМА-ПВП композицій в присутності Fe^{2+} (рис.1.). Найбільшою активністю характеризується поверхня Zn, водночас для Cu характерною є найнижча швидкість перебігу полімероутворення. Одночасно встановлена можливість полімеризації без використання в системі FeSO_4 .

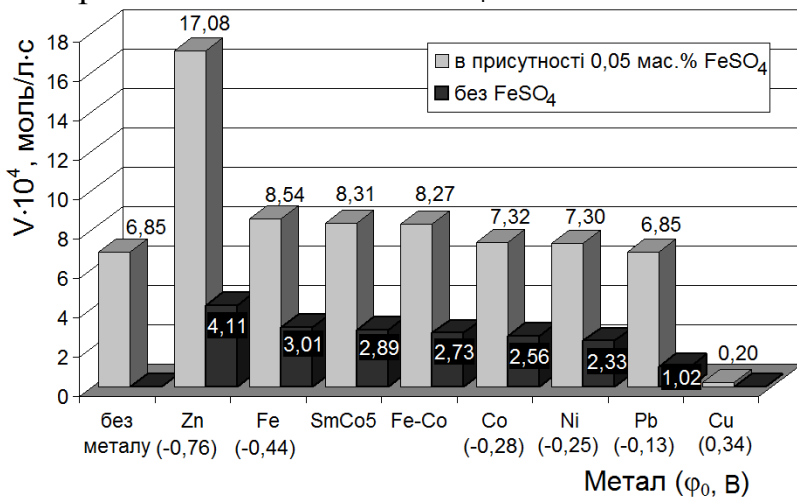


Рис. 1. Залежність початкової швидкості полімеризації (V) від природи МН
(ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.;
 $M_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$;
 $[Me] = 10$ мас.%; $T = 298\text{K}$)
 ϕ_0 – стандартний електрохімічний потенціал

Виявлені значні відмінності в швидкості полімеризації композицій з різними МН пов'язані з різною їх активністю і корелюють з розміщенням металів в електрохімічному ряді напруг. Вплив поверхні металу на процес полімеризації ГЕМА-ПВП композицій свідчить про присутній механізм полімеризаційного наповнення. Швидкість полімеризації таких композицій зростає зі збільшенням вмісту наповнювача та його дисперсності. Залежність виходу полімеру в часі від температури є прогнозованою – підвищення температури сприяє зростанню швидкості полімеризації.

Встановлено, що гомополімеризація ГЕМА у присутності металічної поверхні відбувається повільно. Однак, із введенням в композицію ПВП швидкість полімеризації зростає із збільшення його вмісту, практично без індукційного періоду (рис.2.), що є додатковим підтвердженням «матричного механізму» кополімеризації ГЕМА з ПВП. На S-подібних кінетичних кривих полімеризації (рис.2.) можна виділити стадію початкової полімеризації внаслідок адсорбції ПВП і ГЕМА на металевій поверхні з досягненням конверсії 5-20% (залежно від складу композиції та умов проведення) і стадію полімеризації в об'ємі з гель-ефектом.

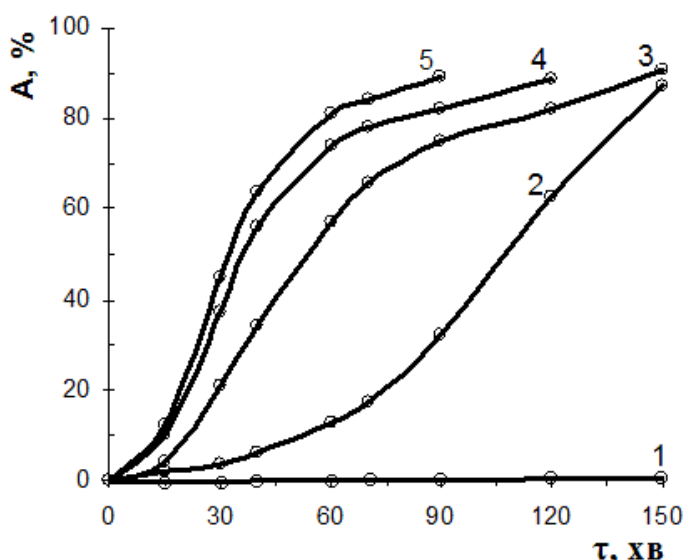


Рис. 2. Вплив композиційного складу на вихід полімеру ($T=298K$; $[Zn]=10$ мас.%; $MM_{ПВП}=12 \cdot 10^3$): $[ГЕМА:ПВП]$, мас.ч.: 1–10:0; 2–9:1; 3–8:2; 4–7:3; 5–8:2 ($T=308 K$)

отже природа мономеру є основним чинником у взаємодії між ПВП та мономером. Додавання під час синтезу до металонаповнених ГЕМА-ПВП композицій традиційного інгібітора радикальних процесів – гідрохінону, не впливає на перебіг полімеризації в масі, однак у присутності води процес гальмується, що свідчить про йон-радикальний механізм полімеризації.

Виконані кінетичні дослідження виявили високу реакційну здатність системи ГЕМА-ПВП-метал та дають можливість передбачити активувальну фізичну взаємодію між компонентами у вихідній композиції через їх комплексоутворення, що додатково доведено ІЧ спектроскопічними дослідженнями, ЯМР та квантово-механічними розрахунками. Одержаними результатами підтверджено утворення КПЗ між ГЕМА та ПВП, а також встановлено фізичну взаємодію поверхні МН з ГЕМА та ПВП за участі карбонільних груп. Крім того для характеристичної смуги групи $-C=N-$ піролідонного циклу спостерігається значне відхилення її в сторону зменшення частот коливання, що також доводить участь цієї групи у фізичній взаємодії з поверхнею металу. Така взаємодія сприяє послабленню зв'язку гідрогену з третинним атомом карбону основного ланцюга ПВП, що є причиною передачі ланцюга на ПВП під час полімеризації ГЕМА з утворенням прищепленого кополімеру. Це підтверджується зменшенням інтенсивності піку в області $1318-1320$ cm^{-1} , характерного для зв'язку $-C=N$ порівняно з чистим ПВП.

Про існування взаємодії компонентів реакційної суміші з поверхнею металу свідчать результати досліджень поверхневої адсорбції їх на металевій поверхні, кута змочування та електричного поверхневого опору, які зростають із збільшенням активності металу.

Аналіз отриманих результатів дає можливість обґрунтувати схему одержання ПГК за участі поверхні металу (рис. 3.), яка містить стадії дифузії ГЕМА та ПВП в комплексі до поверхні металу; фізичної адсорбції комплексу на металічній поверхні та перерозподілу електронних густин під впливом металу, що сприяє підвищенню

З розведенням вихідної композиції розчинником швидкість полімеризації закономірно зменшується. Проте, навіть у випадку високого вмісту розчинника процес відбувається за кімнатної температури, на повітрі, що підтверджує високу реакційну здатність композицій на основі ПВП в присутності дисперсних порошоків металів. Як показали дослідження, швидкість полімеризації композицій ГЕМА-ПВП в присутності металічної поверхні в значній мірі залежить від природи розчинника і зменшується в ряду диметилсульфоксид > вода > циклогексанол. Водночас полімеризація гліцедилметакрилату та метилметакрилату практично не відбувається,

активності ростучого радикалу і ініціюванні прищепленої полімеризації на поверхні МН; поширення полімеризації в об'ємі реакційного середовища.

Вплив поверхні МН на перерозподіл електронних густин в КПЗ підтверджено квантово-механічними розрахунками, які свідчать про зростання від'ємного заряду на подвійному зв'язку мономеру.

Утворення прищепленого кополімеру доведено ІЧ спектроскопічними дослідженнями – аналіз ІЧ спектрів металонаповнених кополімерів, екстрагованих водою до повного видалення непрореагованих компонентів, показує, що в спектрах кополімерів присутні характеристичні смуги ПВП в областях 844 см^{-1} , 1170 см^{-1} ; 1320 см^{-1} ; 1460 см^{-1} , 1650 см^{-1} . На ефективність прищеплення ПВП (f , %) в структурній сітці кополімеру має, в першу чергу, вплив природи МН та його кількість (табл.1.).

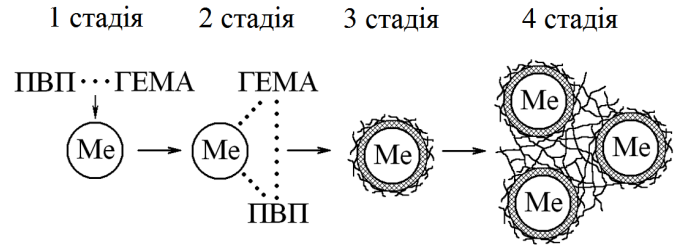


Рис. 3. Схема кополімеризації ГЕМА з ПВП за участі поверхні металу

Таблиця 1.

Залежність структурних характеристик блочних металонаповнених кополімерів від складу композиції, природи та вмісту металу ($T=298\text{K}$, $\text{MM}_{\text{ПВП}}=28\text{тис.}$)

№ з/п	Склад композиції, мас.ч.		Метал (Me)	Вміст Me, мас.%	M_c , кг/моль	f , %	p , %	Склад кополімеру, мас.%	
	ГЕМА	ПВП						поліГЕМА	ПВП
1*	80	20	-	-	24,30	79	16	83	17
2	90	10	Zn	10	8,84	92	9	91	9
3	80	20	Zn	5	13,03	78	16	84	16
4	80	20	Zn	10	10,27	74	16	84	16
5	80	20	Zn	15	7,54	63	14	86	14
6	70	30	Zn	10	12,00	61	21	79	21
7	60	40	Zn	10	34,44	59	34	66	34
8	80	20	Ni	10	8,60	24	9	91	9

* $[\text{FeSO}_4]=0,05\text{ мас.}\%$ M_c – молекулярна маса фрагмента ланцюга між вузлами сітки; f – ефективність прищеплення ПВП; p – ступінь прищеплення ПВП.

Водночас встановлено, що молекулярна маса фрагмента ланцюга між вузлами сітки (M_c , кг/моль) є суттєво меншою ніж у ненаповненого кополімеру, що є наслідком утворення додаткових фізичних вузлів за участі поверхні МН.

Характерною особливістю МПГК є утворення полімерної сітки з різним ступенем зшивання у міжфазному шарі і в об'ємі композиту, про що свідчить наявність двох максимумів на кривій температурної залежності тангенса кута механічних втрат від температури (рис. 4.). Визначальними чинниками впливу як на кінетику полімеризації, так і на структуру металонаповненого полімеру, є активність металу та склад композиції.

Кисень повітря практично не впливає на ефективність та ступінь прищеплення

ПВП, що значно спрощує технологію процесу синтезу без використання додаткових стадій вакуумування та насичення композиції аргонном.

Потрібно відзначити, що за відсутності освітлення не спостерігається зміна структурних параметрів, а також швидкості полімеризації та часу життєздатності (час, протягом якого композиція зберігає текучість) металонаповнених композицій. Отримані результати використані для обґрунтування технологічного режиму виготовлення металонаповнених гідрогелів, а також проектування технологічного оснащення.

Досліджено фізико-механічні властивості МПГК і встановлено їх взаємозв'язок із структурою та умовами синтезу, що покладено в основу розроблення технології одержання композитів. Оскільки одержані матеріали можуть експлуатуватись у двох фазових станах – склоподібному (твердому) та еластичному (набряклому), то, відповідно, і дослідження властивостей здійснювали як для твердих зразків, так і для гідратованих (табл.2.).

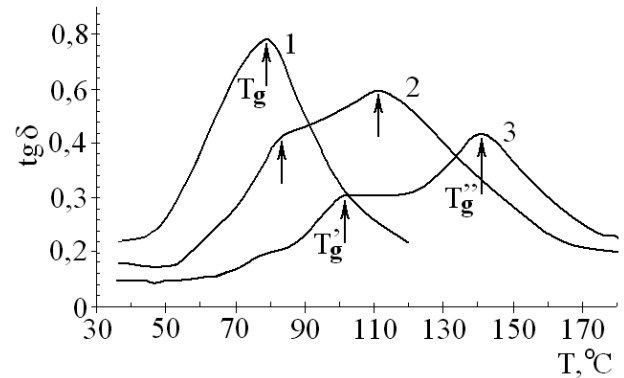


Рис. 4. Залежність тангенса кута механічних втрат $tg \delta$ ГЕМА-ПВП кополімерів від природи металу (ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч.; $[Me]=10$ мас.%):
1 – без металу; 2 – Zn; 3 – Ni

Таблиця 2.

Вплив композиційного складу, природи та вмісту МН на фізико-механічні властивості блочних кополімерів ($T=298K$, $MM_{ПВП}=28$ тис.)

№ з/п	Склад композиції, мас.ч		Метал	В сухому стані				В набряклому стані		
	ГЕМА	ПВП		F, МПа	T_B , °C	k	W, %	H, МПа	P, %	E, %
1	80	20	-	260	80	1,30	51	1,4	11	89
2	90	10	Zn	260	87	1,23	42	2,3	17	83
3	80	20	Zn	275	98	1,29	46	2,0	18	82
4*	80	20	Zn	241	110	1,25	46	1,6	21	79
5**	80	20	Zn	328	95	1,29	50	2,5	15	85
6	70	30	Zn	283	98	1,33	52	1,7	20	80
7	60	40	Zn	297	99	1,42	59	1,5	25	75
8	80	20	Co	313	122	1,24	42	2,7	15	85
9	80	20	Ni	325	135	1,26	43	2,8	17	83

* $[Zn] = 5$ мас.%, $[Zn] = 15$ мас.%

F – поверхнева твердість, T_B – теплостійкість за Віка, k – коефіцієнт набрякання, W – водовміст, H – число твердості, E – число пружості, P – число пластичності.

За невеликого вмісту МН (до 5 мас.%) спостерігається, порівняно із ненаповненим кополімером, погіршення як міцнісних характеристик, так і здатності набрякати у воді, що є наслідком утворення дефектної сітки. Однак, із підвищенням концентрації наповнювача у вихідній композиції, фізико-механічні властивості

підвищуються. Водночас розведення композиції розчинником та підвищення його вмісту викликає зменшення міцності композитів та підвищення ступеня набрякання. Необхідно відзначити порівняно високу водопоглинальну здатність МПГК. Залежно від природи, вмісту МН та складу кополімеру граничний ступінь набрякання МПГК знаходиться в межах $0,7 \div 1,6$ г(H_2O)/г(полімеру). Теплостійкість металонаповнених кополімерів, яку характеризували температурою розм'якшення за Віка (T_B , °C), становить $87-122^\circ C$ і залежить, головним чином, від природи МН. Отримані дані корелюють з результатами, отриманими за допомогою термомеханічного аналізу та ДМТА.

Головною характеристикою одержаних матеріалів є їх електропровідність, а саме здатність її до зміни, залежно від впливу та інтенсивності зовнішніх чинників. На питому електропровідність композиційних кополімерів (γ_V , $Om^{-1} \cdot m^{-1}$), яку оцінювали за питомим об'ємним електричним опором (ρ_V , $Om \cdot m$), найбільший вплив має природа та вміст МН (рис. 5, а).

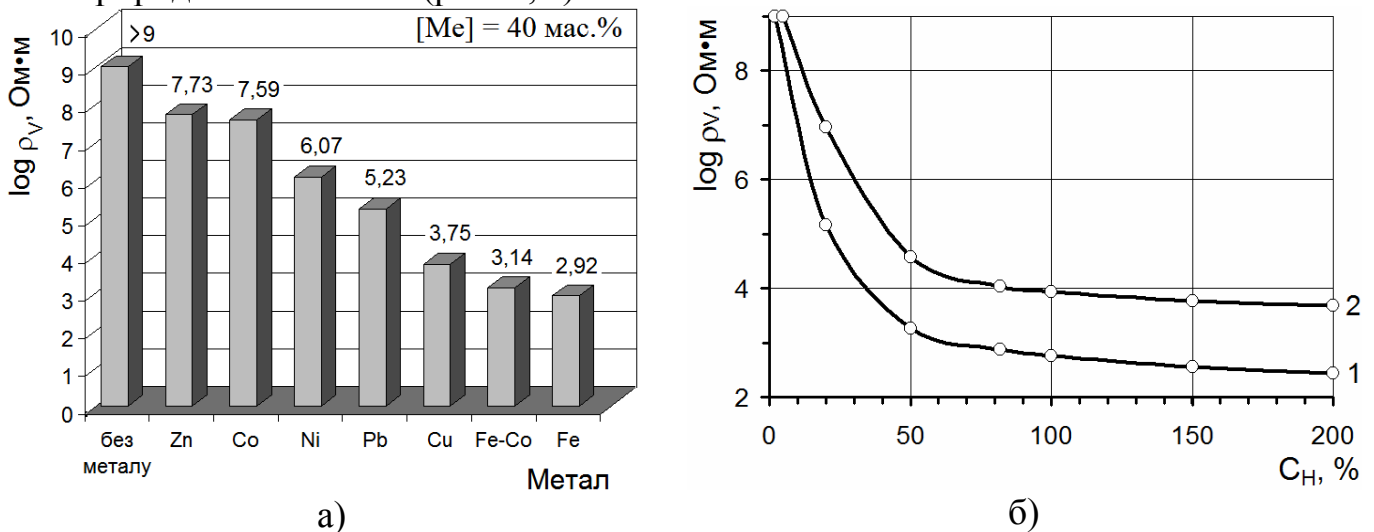


Рис. 5. Вплив природи (а) та вмісту наповнювача C_N , мас. % (б) на електропровідні характеристики сухих МПГК (ГЕМА:ПВП = 70:30 мас.ч., $[FeSO_4] = 0,05\%$):
Наповнювач: 1 – Cu; 2 – Pb

Із збільшенням кількості МН, питомий опір композитів інтенсивно зменшується до вмісту 50 мас.% наповнювача, після чого спостерігається незначна зміна ρ_V (рис. 5, б).

З метою підвищення електропровідності МПГК з, порівняно, невеликими кількостями МН, запропоновано структурувати феромагнітний наповнювач в композиції за допомогою орієнтації частинок під час полімеризації у постійному магнітному полі. Одержані таким чином композити характеризуються анізотропією електропровідності – в напрямку ліній магнітного поля ($\gamma_{V//}$) вона є максимальною, а у перпендикулярному ($\gamma_{V\perp}$) – мінімальна або відсутня. З наповнювачів-феромагнетиків, які використовувались у роботі, за однакового їх вмісту у композиті $\gamma_{V//}$ зростає у ряду $Co < SmCo_5 < Ni < FeCo < Fe$. 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.

Для одержаних МПГК досліджено вплив зовнішніх чинників на зміну їх електричних властивостей.

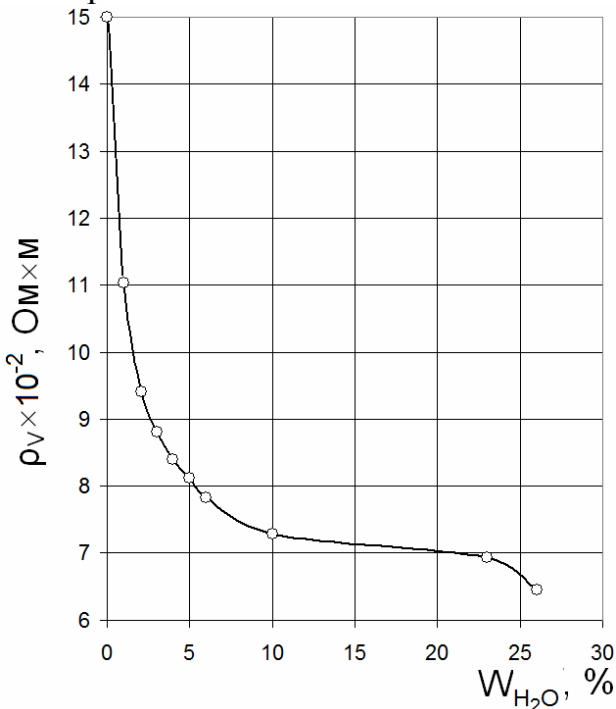


Рис. 6. Залежність питомого опору МПГК від вмісту води (ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.; [Cu]=50 мас.%)

ністю, характер якої не залежить від природи МН. Отримані результати досліджень виявили, що питомий опір набряклих МПГК є чутливим до зміни рН середовища в межах рН=2-7, причому зміна ρ_v від рН відчутно залежить від вмісту та природи наповнювача (рис.7.). Висока сорбційна здатність ПГК забезпечує поглинання низькомолекулярних речовин (НМР), концентрація та природа яких впливає на зміну питомого об'ємного електричного опору МПГК, що досліджено на прикладі C_2H_5OH та розчину аміаку (рис. 8.).

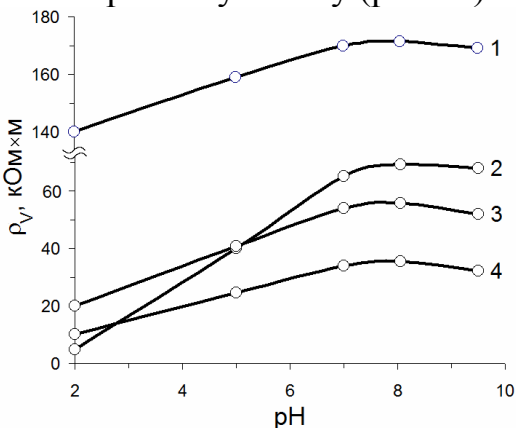


Рис. 7. Залежність зміни об'ємного електричного опору МПГК від рН середовища та вмісту металу (ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.):
1 – 10 мас.% Zn; 2 – 350 мас.% Zn;
3 – 50 мас.% Cu; 4 – 200 мас.% Cu.

Під час досліджень виявлена для наповнених кополімерів характерна особливість – зміна питомого опору від вмісту води (рис. 6.). Спостерігається інтенсивне зменшення ρ_v на перших стадіях під час поглинання води в малих кількостях – до 5%.

На прикладі МПГК, наповненого порошком Со, досліджено вплив температури на електропровідність композитів. Встановлено, що питомий опір металонаповненого кополімеру під час нагрівання від $t=20^{\circ}C$ до $t=175^{\circ}C$ зменшується у 4,5 рази.

Використовуючи високі пружні властивості МПГК у рівноважно набряклому стані, досліджено зміну питомого опору композитів залежно від прикладеного навантаження – зменшення ρ_v відбувається за експоненціальною залеж-

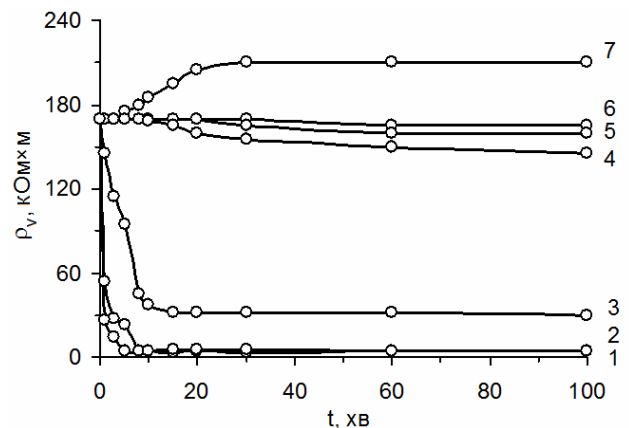


Рис. 8. Зміна ρ_v МПГК в різних середовищах (ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.; [Zn]=10 мас.%) $[NH_4OH]$, моль/л:
1 – 7×10^{-2} ; 2 – 3×10^{-2} ; 3 – 15×10^{-3} ; 4 – 3×10^{-4} 5 – 4×10^{-5} ; 6 – 1×10^{-5} ;
7 – $[C_2H_5OH]=0,02$ моль/л.

Встановлені залежності електропровідності МПГК та їх гідрогелів від різних чинників у поєднанні з високими міцнісними, пружними властивостями та сорбційною здатністю дозволяють запропонувати одержані полімери як матеріали давачів вимірювальних пристроїв та сенсорів, чутливих до зміни механічного навантаження, температури, вологи, рН середовища, концентрації НМР (зокрема аміаку у розчині), а також, як струмопровідні сорбційноздатні матеріали у медичній практиці для встановлення контакту між організмом людини та електромедичною апаратурою (наприклад, під час електрофорезу).

Використовуючи синтезовані Cu- і Zn-наповнені матеріали спроектовано та виготовлено тензодатчик тиску, який досліджено та запатентовано спільно з працівниками кафедри автоматизації теплових і хімічних процесів НУ «Львівська політехніка».

Розроблено технологію одержання МПГК та виробів на їх основі методом заливання у форму: сконструйовано оснащення – форму литтєву, обґрунтовані основні технологічні параметри процесу, спроектована проста технологічна схема переробки металонаповнених ГЕМА-ПВП композицій у виробу (рис. 9.).

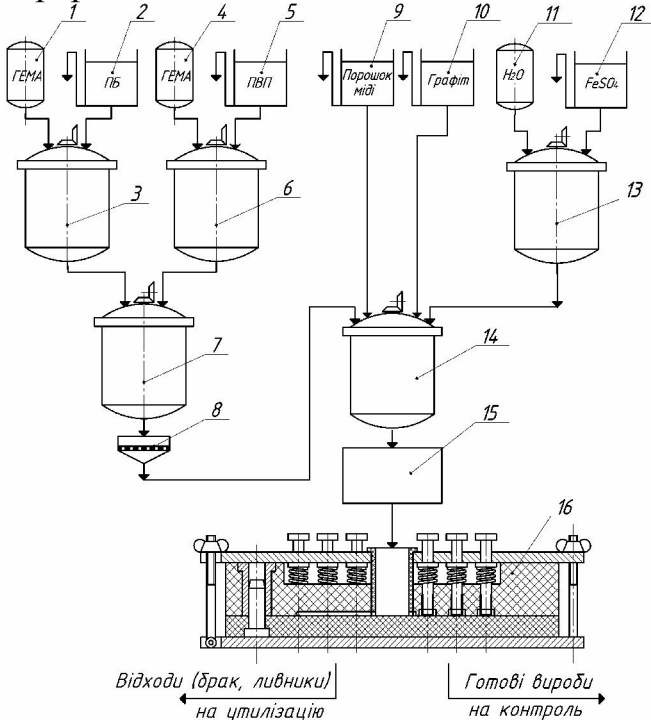


Рис. 9. Принципова технологічна схема одержання виробів з МПГК: 1, 4 – об'ємні мірники для мономера; 2, 5, 9, 10, 12 – вагові мірники, відповідно, для ПБ, ПВП, порошку міді, графіту, $FeSO_4$; 3, 6, 7, 13, 14 – змішувачі; 8 – фільтр; 11 – об'ємний мірник для H_2O ; 15 – деаератор; 16 – форма

Синтез МПГК відбувається за кімнатної температури на повітрі з високою швидкістю без складного апаратного оформлення, що стало передумовою розроблення нових малотоннажних технологій синтезу композиційних полімерних гідрогелів, які нескладно здійснити в лабораторних умовах. На основі експериментальних даних був вибраний склад вихідної реакційної суміші та технологічні параметри виготовлення матеріалу для давачів вологомірів. З метою підвищення чутливості матеріалу до зміни вологи розроблені композити з комбінованим наповнювачем, який складається з порошків міді та графіту. У відділі інструментально-лабораторного контролю Державної екологічної Інспекції у Львівській області здійснені випробування розробленого матеріалу на можливість його використання як давача для дистанційного неперервного контролю вологості ґрунту. Запропонований стаціонарний спосіб визначення вологості ґрунту значно зменшує витрати часу та праці під час його застосування. Встановлено, що середня абсолютна похибка вимірювання вологості відносно даних термогравіметричного методу становить 2,2%. Цей показник є на рівні, а в деяких випадках і кращим, серед існуючих на даний час вологомірів.

Розроблення основ технології відцентрового формування гідрогелевих плівок, наповнених порошками металів

Гідрогельні матеріали, у тому числі і композиційні, головним чином експлуатуються у вигляді плівок, однак, під час їх одержання, виникає проблема пошуку та вибору методу формування, особливо, коли постає завдання одержання плівок прогнозованої товщини.

Висока реакційна здатність та технологічність ГЕМА-ПВП композицій створює передумови для одержання плівкових виробів на їх основі методом відцентрового формування. На основі аналізу технологічних параметрів полімеризації МПГК та особливостей відцентрового формування, спроектовано та виготовлено лабораторну установку для формування гідрогелевих плівок відцентровим методом (рис. 10.).

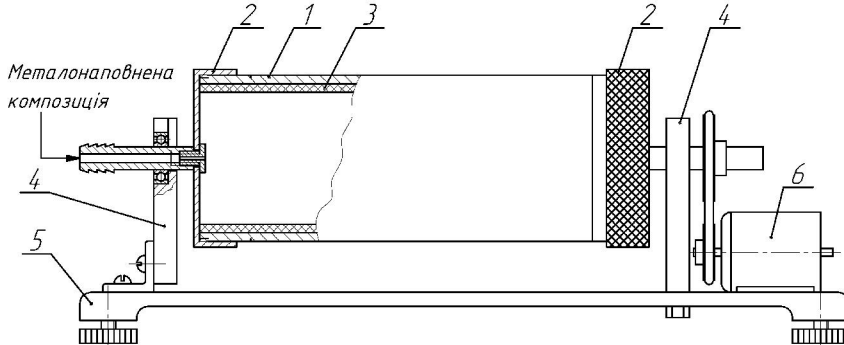


Рис. 10. Установка для виготовлення плівок відцентровим методом:

- 1 – циліндрична форма;
- 2 – торцеві кришки;
- 3 – вставка;
- 4 – опори,
- 5 – станина;
- 6 – електродвигун

Основним елементом установки є циліндрична форма, у якій передбачена полімерна вставка, яка видаляється з форми після циклу формування разом з плівковим виробом. Експериментально вибрано матеріал вставки – поліетилен або поліпропілен, які забезпечують найменшу адгезію ПГК до поверхні вставки та безперешкодне зняття готової плівки. Для підвищення продуктивності процесу спроектовано двохгнізду форму. За необхідності нагріву композиції, в конструкції установки передбачена нагрівальна камера та механізм компенсації теплового розширення форми.

На основі аналізу результатів дослідження кінетичних закономірностей полімеризації металонаповнених ГЕМА-ПВП композицій та особливостей відцентрового формування, обґрунтовані та розраховані основні технологічні параметри переробки, які впливають на перебіг процесу, структуру та властивості готових виробів: тривалість змішування та дозування композиції у форму ($\tau_{з.д.}$), температура формування (T_{ϕ}), період форполімеризації ($\tau_{\phi п}$), тривалість формування (τ_{ϕ}) і частота обертання форми ($n_{роб}$), від якої залежить величина відцентрової сили (F_B) та тиск формування (P_{ϕ}) – тиск, який діє на зовнішню поверхню плівки. Встановлено, що найбільший вплив на формування плівкових виробів має $n_{роб}$, яка впливає на величину F_B , а відповідно, на P_{ϕ} та якість плівки. Якісні плівки формуються за умови, що $n_{роб}$ є більшою за критичну частоту $n_{кр}$:

$$n_{роб} > n_{кр} > \sqrt{\frac{g}{4\pi^2 R}} \quad \text{де} \quad R - \text{внутрішній радіус форми (зовнішній радіус виробу), м;} \\ g - \text{прискорення вільного падіння, м}^2/\text{с}.$$

Під час одержання композиційних металонаповнених гідрогелевих плівок через різну густину зв'язного та МН спостерігається розшарування композиції (рис. 11.) і, як наслідок, анізотропія властивостей плівок за товщиною, яка проявляється як у якості поверхонь, так і у властивостях – фізико-механічних та електричних.

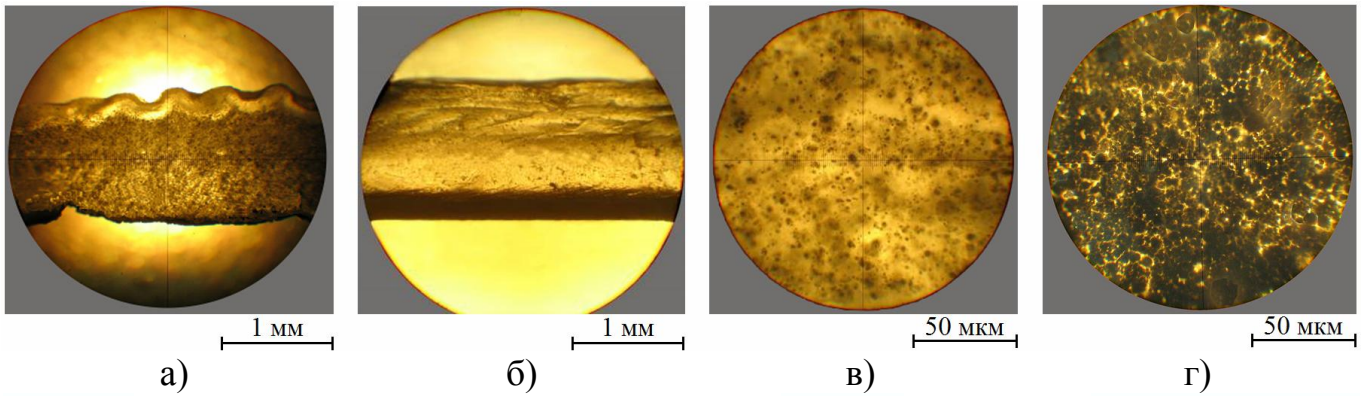


Рис. 11. Вплив частоти обертання відцентрової форми ($n_{роб}$, об/хв) на розширення наповнювача за товщиною плівки (а, б) та розподіл наповнювача у зовнішньому шарі (в, г) плівки (ГЕМА:ПВП:Н₂О=70:30:50 (мас.ч.), [FeSO₄]=0,01 мас.%, [Zn]=40 мас.%): а, в – 250 об/хв; б, г – 1350 об/хв.

Встановлено, що на інтенсивність розширення, в основному, впливає три чинники: реологічний – в'язкість композиції, яка залежить від вмісту ПВП та розчинника, кінематичний – частота обертів форми та геометричний – діаметр відцентрової форми.

Одержана відцентровим формуванням плівка має дві поверхні – зовнішню, яка контактує з поверхнею форми, і внутрішню, направлену у порожнину форми. Закономірно, що внутрішня поверхня поступається за якістю зовнішній. Встановлено, що найкращою якістю внутрішньої поверхні характеризуються вироби, одержані з частотою обертів $n_{роб} > 1000$ об/хв (рис. 12.).

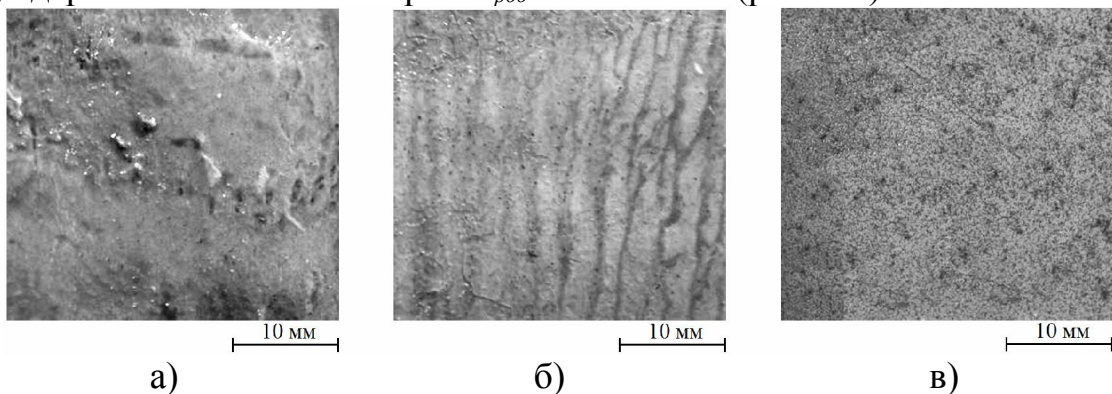


Рис. 12. Вплив частоти обертання відцентрової форми ($n_{роб}$, об/хв) на якість внутрішньої поверхні плівок (ГЕМА:ПВП:Н₂О = 70:30:50 (мас.ч.), [Zn]=20 мас.%; [FeSO₄]=0,01 мас.%): а – 250 об/хв; б – 700 об/хв; в – 1350 об/хв.

З метою порівняльної характеристики якості поверхні одержаних плівок досліджували шорсткість зовнішньої (R_z^r , мкм) та хвилястість внутрішньої (W_z^r , мкм) поверхонь. Найбільший вплив на R_z^r та W_z^r має характер розподілу МН за товщиною плівки. Металева поверхня наповнювача одночасно впливає і на швидкість полімеризації, і на формування різної структури кополімеру в об'ємі плівки, внаслідок чого зростають внутрішні напруження, які викликають нерівномірну орієнтацію зв'язного та погіршення якості поверхні плівок, особливо внутрішньої. Встановлено, що суттєвий вплив на якість поверхонь має вміст

розчинника в композиції та частота обертів форми (рис. 13.). З підвищенням концентрації МН (порошок Zn) в межах 10÷40 мас.% дещо покращується якість зовнішньої поверхні ($R_z^r=75\div45\text{мкм}$), але погіршується якість внутрішньої ($W_z^r=250\div318\text{мкм}$). Водночас збільшення вмісту ПВП у композиції з 10 до 30 мас.ч. супроводжується зменшенням W_z^r з 349 мкм до 287 мкм та зростанням R_z^r від 53 мкм до 70 мкм.

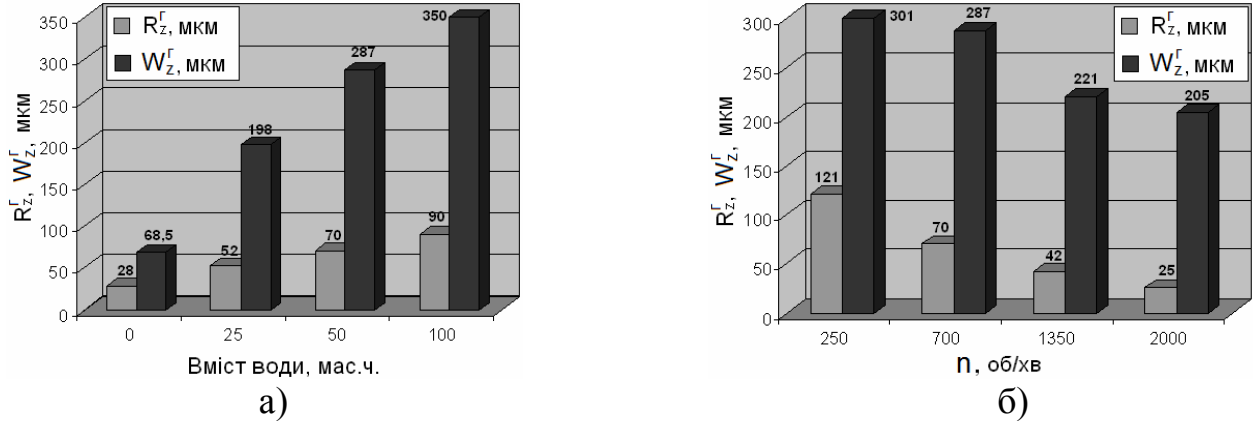


Рис. 13. Залежність якості поверхонь композиційних плівок від вмісту розчинника (H_2O) (а) та частоти обертів форми (б) (ГЕМА:ПВП=70:30(мас.ч.), $[\text{Zn}]=20$ мас.%; $[\text{FeSO}_4]=0,01$ мас.%): а – $n=700$ об/хв; б – вміст H_2O 50 мас.ч.

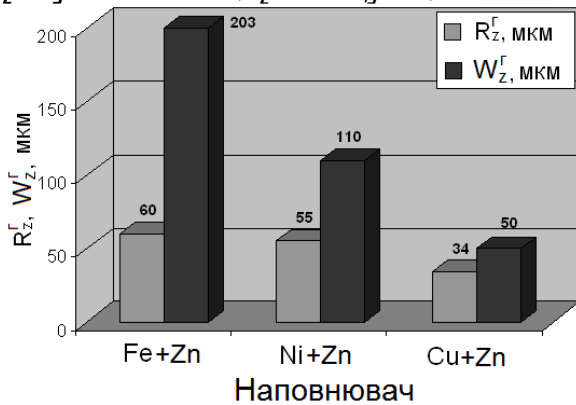


Рис. 14. Залежність якості поверхонь композиційних плівок від природи комбінованого наповнювача (10мас.%Me+10мас.%Zn) ГЕМА:ПВП: H_2O = 70:30:50 мас.ч., $[\text{FeSO}_4]=0,01$ мас.%, $n = 700$ об/хв

Анізотропні характеристики одержаних плівок проявляються не тільки у розподілі наповнювача за товщиною плівки та різній якості поверхонь, а й у відмінності їх властивостей. Досліджено фізико-механічні властивості плівок на прорив у різних напрямках (рис. 15.). Встановлено, що міцнісні та еластичні властивості плівок під час прикладання зусилля до зовнішньої поверхні переважають за характеристиками властивості плівок під час прикладання зусилля до внутрішньої поверхні, хоча характер зміни властивостей є ідентичним. Так, збільшення вмісту ПВП та швидкості обертів форми викликає зменшення границі міцності на прорив. Водночас зростання вмісту ПВП у композиції викликає підвищення еластичності композитів (рис. 15.). Цілком закономірно, що внаслідок розшарування наповнювача для одержаних композиційних плівок є характерною

На основі результатів виконаних досліджень обґрунтовані способи одержання плівок з підвищеною якістю поверхонь та рівномірним розподілом наповнювача в об'ємі – використання комбінованого наповнення (рис. 14.) та використання додаткової стадії форполімеризації з поетапним підвищенням частоти обертів форми. Стадія форполімеризації полягає у витримуванні формувальної композиції за межами форми протягом періоду форполімеризації ($\tau_{\text{фп}}$), який визначали з розрахунку часу, який є меншим на 0,2÷0,3 хв за час життєздатності композицій.

анізотропія електропровідності поверхонь, яку оцінювали за питомою поверхневою електропровідністю.

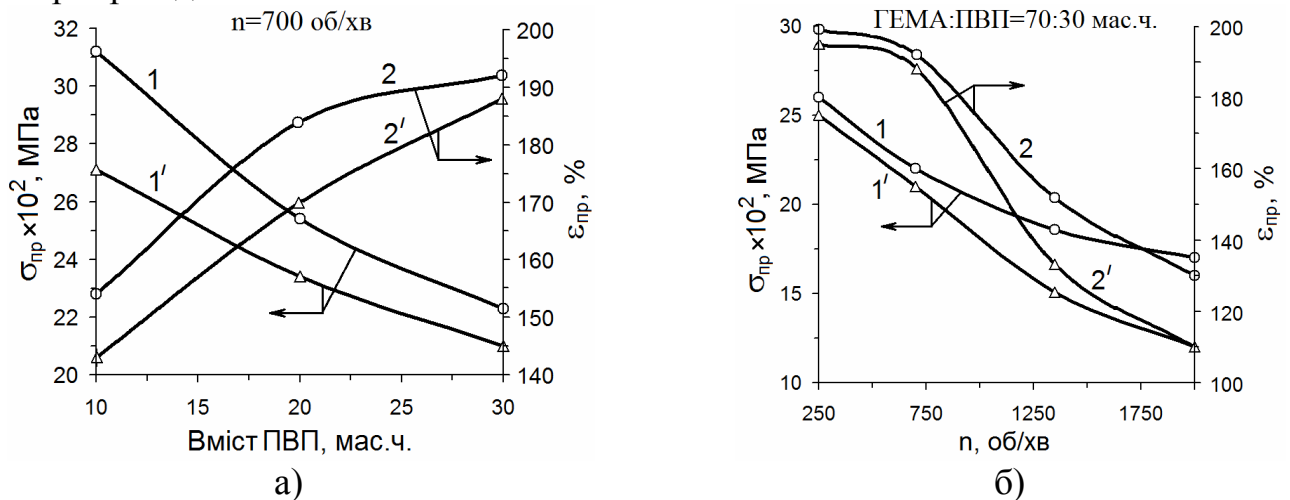


Рис. 15. Вплив вмісту ПВП у вихідній композиції (а) та частоти обертів відцентрової форми (б) на фізико-механічні властивості металонаповнених гідрогелевих плівок під час прориву (вміст H_2O 50 мас.ч., $[\text{Zn}] = 20$ мас.%, $[\text{FeSO}_4] = 0,01$ мас.%) :

1, 1' - границя міцності під час прориву ($\sigma_{пр}$, МПа); 2, 2' - відносне видовження під час прориву ($\epsilon_{пр}$, %) (1, 2 - внутрішня поверхня, 1', 2' - зовнішня поверхня)

Встановлено, що залежно від складу вихідної композиції та технологічних параметрів формування, одержуються плівки з різною анізотропією електропровідності протилежних поверхонь. У випадку використання як наповнювачів порошків феромагнетиків, плівки набувають магнітних властивостей.

На основі отриманих результатів обґрунтовано вибір композиційного складу та технологічних параметрів одержання металонаповнених плівкових виробів із заданими властивостями. Залежно від поставленої мети, розроблені технологія та обладнання забезпечують можливість виготовлення ненаповнених плівок, наповнених порошками-наповнювачами різної природи та армованих. Одержані методом відцентрового формування зразки гідрогелевих плівок як ненаповнених, так і наповнених привернули до себе увагу низькою різнотовщинністю, яка не перевищує 1% та високою якістю поверхні. Застосування відцентрового методу забезпечує одержання металонаповнених плівок з високою продуктивністю за кімнатної температури на простому устаткуванні з необхідними фізико-механічними властивостями.

Полімеризаційним наповненням самарій-кобальтовим порошковим феромагнетиком на основі ПГК одержані сорбційноздатні композиційні гідрогелеві магнітні плівкові вироби, які, залежно від вмісту наповнювача, після намагнічування, характеризуються коерцитивною силою до $200 \text{ кА} \times \text{м}^{-1}$ та індукцією магнітного поля на полюсах $4 \div 15$ мТл. Технологічні режими синтезу та властивості отриманих гідрогелевих магнітів представлені у табл. 3.

На базі хірургічного відділенні Львівської клінічної лікарні ПАТ «Українська залізниця» здійснено дослідну апробацію магнітогідрогелевих плівок на можливість їх використання як магнітофорів для місцевої магнітотерапії.

Технологічні режими синтезу та властивості магнітного гідрогелевого матеріалу

Склад композиції, мас. ч.			[FeSO ₄], %	[SmCo ₅], мас. %	Умови формування*				Експлуатаційні властивості				
ГЕМА	ПВП	H ₂ O			T, °C	τ _{жс} , хв	τ _{фр} , хв	n, об/хв	W, %	R _z , мкм	W _z , мкм	σ _p , МПа	ε _p , %
70	30	50	0,01	60	20±2	5±0,5	25±0,5	700	52	57	115	0,15	43

*діаметр формувальної порожнини циліндричної форми $D = 45$ мм

Запропоновані матеріали перевищують відомі гумові аналоги за експлуатаційними властивостями, технологічною простотою одержання, кращим контактом з поверхнею шкіри людини та можливістю покривати рельєфні ділянки, простою підготовкою аплікаторів та відсутністю стадії очищення поверхні шкіри після їх використання, а також можливістю підведення лікарських форм до поверхні шкіри через аплікатор.

На основі ПГК (одержаних за використання першої і третьої фракцій очищення ГЕМА і проміжних фракцій ПВП), наповнених самарій-кобальтовим порошком та насичених розчином-перетворювачем іржі, створено магнітні плівки, призначені для очищення сталевих поверхонь від корозії. На ТЗОВ "ЛАМЕЛА" (м.Новояворівськ) були випробувані сорбційноздатні магнітні гідрогелеві плівкові вироби на можливість їх використання для очищення елементів формувального оснащення – стаціонарних литевих форм. Крім якісного очищення складних за формою кородованих поверхонь, запропонований метод не є ускладненим в умовах виробництва і здійснюється без демонтажу форми. Магнітні властивості матеріалу забезпечують встановлення плівок на вертикальних та відвислих поверхнях різної форми – плоских, циліндричних, конічних, а також зовнішніх та внутрішніх, задовільні фізико-механічні властивості, стійкість до агресивних середовищ та сорбційна здатність антикорозійного гідрогелевого матеріалу забезпечують тривале багаторазове його використання.

Технологічні особливості одержання металонаповнених гідрогелів на основі кополімерів ПВП хімічним відновленням металу в сітці полімеру

Одержання МПГК з високими електропровідними показниками вимагає необхідності введення до вихідної композиції великої кількості МН, що значно збільшує масу матеріалу, а також понижує міцнісні характеристики. Ці недоліки можна усунути наповненням полімерів нано- та мікрочастинками металів за допомогою їх синтезу, наприклад, хімічними методами. З цією метою, для одержання МПГК в роботі використано метод хімічного відновлення металів у сітці полімеру. Завдяки своїй структурі та специфічним властивостям, зокрема високій сорбційній здатності та проникності для НМР, ПГК є перспективними у використанні як матриць для хімічного відновлення металів. Процес одержання

МПК можна розділити на два етапи – синтез полімерної матриці та відновлення в ній металу. Полімерну матрицю синтезували за розробленою раніше методикою за участі FeSO_4 , удосконаленої додатковим використанням ініціаторів радикального типу – ПБ, персульфату калію (ПСК) та динітрилу азо-біс-ізомаляної кислоти (ДАК). Враховуючи одержані результати впливу ініціувальної системи на кінетику, структуру та властивості кополімерів, для синтезу полімерної матриці вибрано систему складу FeSO_4 (0,1 мас.%) + ПБ (0,1 мас.%) для полімеризації в масі та FeSO_4 (0,01 мас.%) + ПБ (0,1 мас.%) для полімеризації у присутності води. Плівкові зразки одержували за розробленою технологією відцентрового формування.

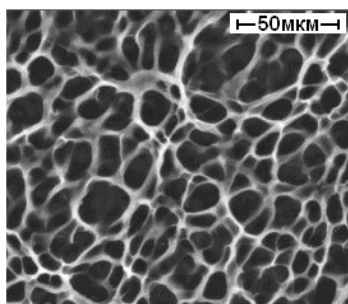


Рис. 16.

Мікрофотографія
структури гідрогелю
на основі ПГК

Як показують дані СЕМ (рис. 16.), одержані гідрогелі на основі ПГК характеризуються розвинутою пористою структурою з розміром комірок $2 \div 30$ мкм.

Експериментальні дослідження підтвердили високу проникність плівкових ПГК щодо 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 відновлення металів. Одночасно ПГК відзначаються високою стійкістю у кислих та лужних середовищах, що є однією з основних вимог, оскільки кислоти та луки використовуються для

створення необхідного рН середовища, а також є продуктами реакцій відновлення. Зміна маси досліджуваних зразків протягом перебування 100 годин у 0.1N розчинах HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH не перевищує 0,8%.

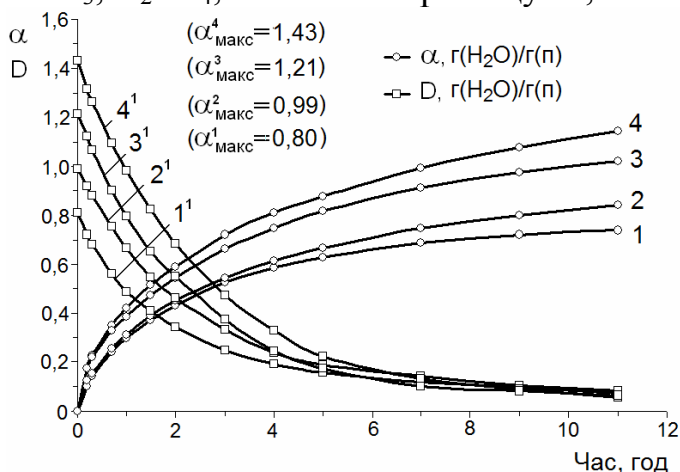


Рис. 17. Вплив складу вихідної композиції на кінетику зміни ступеня набрякання α (криві 1-4) та висушування D (криві 1'-4') ПГК. $T=298$ К. [ГЕМА:ПВП], мас.ч.: 1, 1' – 9:1; 2, 2' – 8:2; 3, 3' – 7:3; 4, 4' – 6:4.

вмісту ПВП у вихідній композиції, тобто із зростанням вільного об'єму пор та кількості гідрофільних груп у структурі кополімеру (рис. 17.) Збільшення вмісту ПВП у вихідній композиції з 10 до 40 мас.ч. викликає зростання водовмісту та умовної пористості кополімерів з 46 до 62% та з 54 до 85%, відповідно. Швидкість та граничний ступінь набрякання можна суттєво підвищити полімеризацією

Швидкість набрякання та висушування є одними з основних технологічних параметрів процесу одержання металонаповнених гідрогелів методом відновлення металів у сітці полімеру. Експериментально доведено доцільність набрякання ПГК у розчині окисно-відновної системи (ОВС). Ступінь та швидкість набрякання ПГК у розчинах солей мало відрізняється від набрякання у воді. Для встановлення оптимального часу набрякання ПГК досліджена кінетика зміни ступеня набрякання (рис. 17.).

Як показують результати, ступінь (α) і швидкість (D) набрякання ПГК закономірно зростають із збільшенням

композицій з водою. Одержані таким чином плівки висушуються перед набряканням у розчинах солей. Неоднозначний вплив на кінетику набрякання чинить температура. На початкових етапах сорбції води з підвищенням температури швидкість водопоглинання зростає та, закономірно, зменшується тривалість граничного набрякання, водночас граничний ступінь набрякання зменшується.

Одержані плівки на основі ПГК насичували ОВС – розчином окисника та відновника. Відновлення Ni та Cu здійснювали з їх сульфатів гіпофосфітом натрію, Ag – з його нітрату етанолом. Нікель відновлювали у кислому та лужному середовищах. Вивчали закономірності процесів відновлення металів з водних розчинів їх солей. Досліджено вплив концентрації активатора та окисника, рН середовища, температури і концентрації у розчині ПВП на кінетичні закономірності відновлення, дисперсність та структуру металічних частинок, від яких залежить технологічний режим наповнення, а також і властивості композиту.

За допомогою волюмометричного методу для процесів відновлення нікелю та міді досліджені кінетичні параметри – тривалість індукційного періоду реакції відновлення (τ_i), тривалість відновлення (τ_B) та максимальна швидкість відновлення (V_p^{\max}). У випадку міді встановлено, що реакція з високою швидкістю ($V_p^{\max} = 2,01$ ммоль/л·с), індукційним періодом $\tau_i = 32$ хв та тривалістю відновлення $\tau_B = 47$ хв відбувається без додаткових активаторів та коригування рН за температури 70°C . В присутності [ПВП] = 200 г/л $V_p^{\max} = 3,57$ ммоль/л·с, $\tau_i = 9$ хв, $\tau_B = 20$ хв.

Однією з умов перебігу реакції відновлення нікелю з високою швидкістю є введення у систему активаторів. Як активатор відновлення Ni використовували розчин AgNO_3 (рис. 18, а).

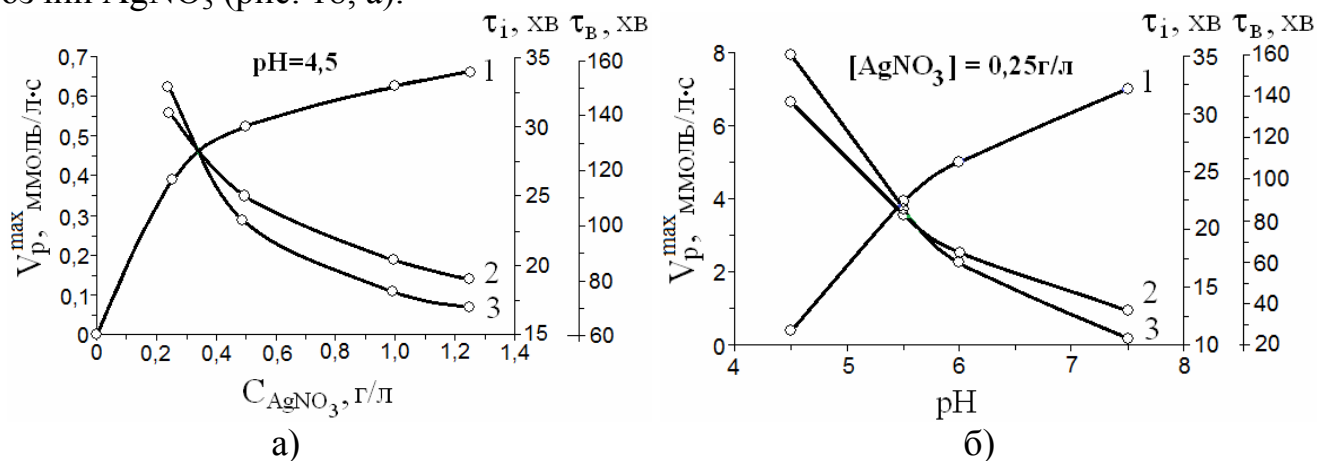


Рис. 18. Вплив вмісту активатора (а) та рН розчину (б) на максимальну швидкість реакції відновлення нікелю (1), тривалість індукційного періоду (2) та тривалість відновлення (3): $T=90^\circ\text{C}$; $[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л.

За відсутності активатора реакція, практично, не відбувається або відбувається з дуже малою швидкістю. В міру зростання рН зростає швидкість, зменшується час індукційного періоду та час завершення реакції (рис. 18., б). Протилежні результати отримані для лужного середовища – за малих концентрацій активатора до 0,25 г/л забезпечується перебіг процесу відновлення з високою швидкістю вже за $T=60^\circ\text{C}$. Вплив температури на кінетичні параметри відновлення у лужному середовищі є відчутнішим ніж у кислому (табл. 4.). Встановлено, що за кімнатної температури відновлення Ni^{2+} не спостерігається навіть в умовах високих концентрацій окисника.

Аналогічний результат отримано і для ОВС відновлення міді та срібла.

Таблиця 4.

Вплив температури на кінетичні параметри відновлення нікелю
(Склад розчину: $[\text{NiSO}_4] = 0,55$ моль/л; $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 1,2$ моль/л; $[\text{AgNO}_3] = 0,25$ г/л)

№	Температура, °C	V_p^{\max} , ммоль/л·с		τ_i , хв		τ_v , хв	
		pH=4,5	pH=7,5	pH=4,5	pH=7,5	pH=4,5	pH=7,5
1*	60	0,005	$\frac{0,92}{1,17}$	90	$\frac{53}{15}$	430	$\frac{83}{34}$
2	70	0,013	3,85	74	25	320	39
3	80	0,066	7,63	55	15	240	27
4*	90	$\frac{0,389}{0,64}$	12,32	$\frac{30}{15}$	12	$\frac{165}{85}$	23

*у знаменнику – відновлення у присутності $[\text{ПВП}] = 200$ г/л; V_p^{\max} – максимальна швидкість реакції відновлення, τ_i – тривалість індукційного періоду, τ_v – тривалість відновлення

Під час осадження Ni з водних розчинів сульфату нікелю було відзначено, що одержані порошки за величиною частинок характеризуються широким фракційним розподілом. Контроль форми та дисперсності отриманих порошків здійснювали за допомогою електронної мікроскопії та седиментаційного аналізу. Незалежно від умов відновлення, одержані частинки характеризуються сферичною формою. Середній розмір частинок, одержаних у лужному середовищі, становить $0,1 \div 0,2$ мкм, у кислому – $1 \div 3$ мкм. Із зростанням температури реакції відновлення розмір частинок зменшується як у лужному, так і у кислому середовищі, причому за вищих температур одержується порошок з меншою полідисперсністю. Осадження металів в присутності ПВП дало можливість одержати порошки з мінімальною полідисперсністю з розміром частинок нікелю – 0,5 мкм, міді – 1 мкм.

Проведені рентгеноструктурні дослідження одержаних порошків показали, що на дифрактограмах присутні піки, характерні міжплощинним відстаням металічного нікелю $2\Theta = 44, 51, 76, 93$ кутових градусів.

Результати дослідження закономірностей відновлення металів з водних розчинів були використані для встановлення оптимальних режимів відновлення металів у сітці ПГК з прогнозованими характеристиками наповнювача. На початковому етапі для наповнення була застосована відома технологія з почерговим насиченням зразків ПГК йонами окисника та відновника з їх водних розчинів. Вміст відновлених металів досліджували гравіметрично. За допомогою СЕМ встановлено, що формування частинок нікелю, міді і срібла відбувається як на поверхні, так і в об'ємі зразків. На поверхні зразка формуються агломерати на основі утворених дисперсних частинок величиною в межах $1 \div 30$ мкм, а фотографії зламів зразків свідчать про утворення на поверхні пор (рис. 19, а) ультрадисперсних частинок металів, розмір яких, у випадку срібла, сягає $0,05 \div 0,3$ мкм (рис. 19, б).

Кількість відновленого металу, крім концентрації вихідних розчинів окисника і відновника, в значній мірі залежить від складу вихідної композиції, яка визначає структуру кополімеру – чим більша густина зшивання полімерної сітки, тим більший вміст відновленого металу у гідрогелі (табл. 4.).

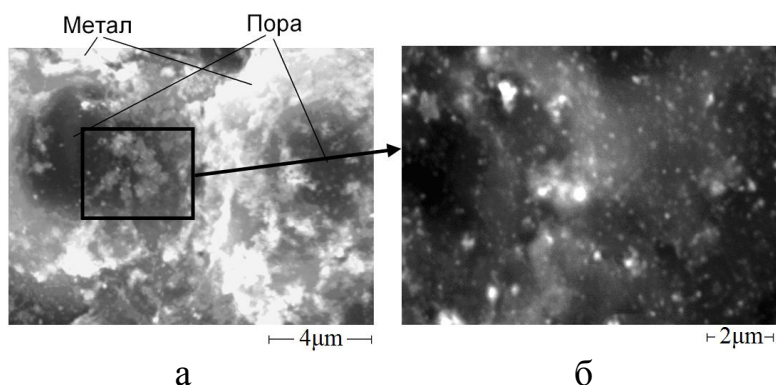


Рис. 19. Мікрофотографії зламу зразка ПГК, наповненого сріблом (ГЕМА:ПВП = 80:20 мас.ч.)

Необхідно відзначити, що електропровідність зразків у більшій мірі визначається не вмістом МН, а структурою кополімеру (M_C). (табл. 4.).

Таблиця 4.

Вплив складу вихідної композиції на електропровідність ПГК, наповнених міддю ($[CuSO_4] = 1,2$ моль/л; $[NaH_2PO_2] = 2,4$ моль/л; $T_{відн.} = 343K$)

№ п/п	Склад вихідної композиції, мас.ч.		M_C , кг/моль	П, %	Вміст Cu, мас.%	$\gamma_V \times 10^6$, $Om^{-1} \cdot m^{-1}$
	ГЕМА	ПВП				
1	90	10	24	53	5,19	833* / 37,6** / 3,6***
2	80	20	30	66	3,98	893 / 44,8 / 4,0
3	70	30	32	76	2,85	1266 / 76,3 / 4,4
4	60	40	39	84	1,94	1409 / 86,9 / 8,4

γ_V зразків – *після відновлення / **після відмивання / ***після висушування

Гідрогелі із більшим вмістом ПВП характеризуються полімерною сіткою з меншою густиною зшивання та більшою умовною пористістю і, відповідно, меншою кількістю полімерних прошарків між електропровідними ланцюгами з металевих частинок, що обумовлює вищу електропровідність. Зменшення питомої електропровідності після висушування зразка свідчить про значну частку йонної провідності у гідратованому матеріалі. Залежно від природи відновленого металу, γ_V одержаних композитів зменшується у ряду Ag–Cu–Ni і, закономірно, зростає із збільшенням вмісту наповнювача. Порівнюючи електропровідність одержаних МПГК з матеріалами, наповненими порошками металів, встановлено, що для отримання композитів з γ_V в межах $10^{-5} \div 10^{-6} Om^{-1} \cdot m^{-1}$ необхідно до складу композиції додавати не менше 50% мас. порошку металу, наповнення ж гідрогелів методом хімічного відновлення металів у полімерній матриці дає можливість отримати аналогічні результати за умови вмісту МН менш як 6 мас.%.

Результати досліджень покладено в основу розробленої технології виготовлення металонаповнених плівок. Враховуючи, що за температур, близьких до кімнатної, в розчинах ОВС реакція відновлення практично не відбувається, можна значно спростити технологію одержання МПГК. Експериментально доведено, що стадії почергового витримання зразка кополімеру у розчинах окисника та відновника можна об'єднати, і здійснювати насичення кополімерів розчином ОВС з наступним відновленням з підвищенням температури, що значно покращує якість наповнення.

На основі аналізу одержаних результатів вибрано склад вихідної композиції для

одержання полімерної плівкової матриці: ГЕМА – $80 \pm 0,5$ мас.ч.; ПВП – $20 \pm 0,5$ мас.ч.; вода дистильована – $100 \pm 0,5$ мас.ч.; ПБ – $0,1 \pm 0,001$ мас.%; феруму (II) сульфат – $0,01 \pm 0,001$ мас.%, формування якої з товщиною 0,5-1,5 мм відбувається відцентровим методом за кімнатної температури, на повітрі, з часом життєздатності та формування, відповідно, 10 ± 1 та 40 ± 2 хв з частотою обертів відцентрової форми $700 \div 1000$ об/хв. Одержані матеріали характеризується задовільними експлуатаційними властивостями: руйнівне напруження під час розтягу становить $\sigma_p = 0,14$ МПа; число твердості – $H = 0,08$ МПа; число пружності – $E = 82\%$; вміст – $W = 52\%$.

Для кожного металу встановлені рецептури ОВС та оптимальні технологічні параметри відновлення, які забезпечують вміст відновленого МН до 6 мас.%.
 Розроблено принципovu технологічну схему формування виробу, яка містить стадії: підготовка вихідних матеріалів; підготовка оснащення; дозування компонентів; приготування реакційної композиції; формування гідрогелевої плівки; промивання плівки; висушування плівки; насичення плівки ОВС; температурна обробка та відновлення металу в структурі плівки; промивання плівки; додаткова обробки та сушіння плівок; дефектоскопія та пакування. Випробування, виконані у дослідній лабораторії ТзОВ «ГАЛВОКС» (м.Львів), підтвердили можливість одержання якісних сріблonaповнених плівкових матеріалів на основі ПГК, використовуючи технологію хімічного відновлення металів у плівках, сформованих відцентровим методом. У хірургічному відділенні Львівської клінічної лікарні ПАТ «Українська залізниця» здійснено клінічні випробування розроблених металонаповнених плівок у комбінації із медикаментозними засобами базової терапії для консервативного лікування пацієнтів з трофічними виразками нижніх кінцівок. У процесі впровадження встановлено, що розроблені композиційні гідрогелеві плівки за експлуатаційними властивостями, технологією виготовлення та лікувальною здатністю значно перевищують відомі матеріали аналогічного призначення.

Закономірності одержання композиційних гідрогелів методом хімічного відновлення металу на стадії формування полімерної матриці

Метод наповнення відновлення металів в сітці полімеру потребує використання великої кількості розчину ОВС, що вимагає додаткової стадії його регенерації та супроводжується перевитратою реагентів. Крім того, даний метод, як і інші, існуючі на даний час методи одержання металонаповнених полімерів, є, як мінімум, двостадійним – містить стадію синтезу полімерної матриці та стадію одержання частинок МН. Вирішення цих проблем можливе завдяки одержанню наповнених ГЕМА-ПВП гідрогелів методом суміщення процесів полімеризації ГЕМА-ПВП композицій та хімічного відновлення металу. Цей підхід є особливо привабливим як з практичної, так і з наукової точки зору, оскільки використовується екзоэффект полімеризації, а частинки металу утворюються одночасно з формуванням полімерної матриці, що дає можливість досягнути рівномірного їх розподілу та одержання матеріалу з ізотропними властивостями, враховуючи стабілізуючу дію ПВП.

На основі попередньо отриманих результатів для досліджень вибрано

композицію складу ГЕМА:ПВП=90÷70:10÷30 мас.ч. з використанням 10÷50 мас.ч. розчинника (H_2O). Необхідність використання розчинника у вихідній композиції обумовлена розчиненням у ньому окисника та відновника. Нижня межа вмісту ПВП викликана тим, що за меншого його вмісту суттєво збільшується час тверднення композицій. Верхня межа зумовлена нетехнологічністю композицій – за більшого вмісту ПВП зростає тривалість його розчинення, підвищується в'язкість композиції, яка важко дозується. Ініціювання полімеризації здійснювали ПБ. Відновлення металів здійснювали за розробленими рецептурами ОВС під час відновлення у полімерній матриці.

З метою обґрунтування технологічних параметрів та розроблення технологічного процесу одержання МПГК здійснені термометричні дослідження полімеризації залежно від концентрації ініціатора, складу композиції, початкової температури полімеризації, а також присутності, складу та природи ОВС. Під час досліджень встановлено, що полімеризація ГЕМА-ПВП композицій в присутності ПБ відбувається з високими швидкостями вже за початкової температури $50^\circ C$ (рис. 20, а) і супроводжується інтенсивним тепловиділенням, навіть за розведення композиції водою (рис. 20, б.).

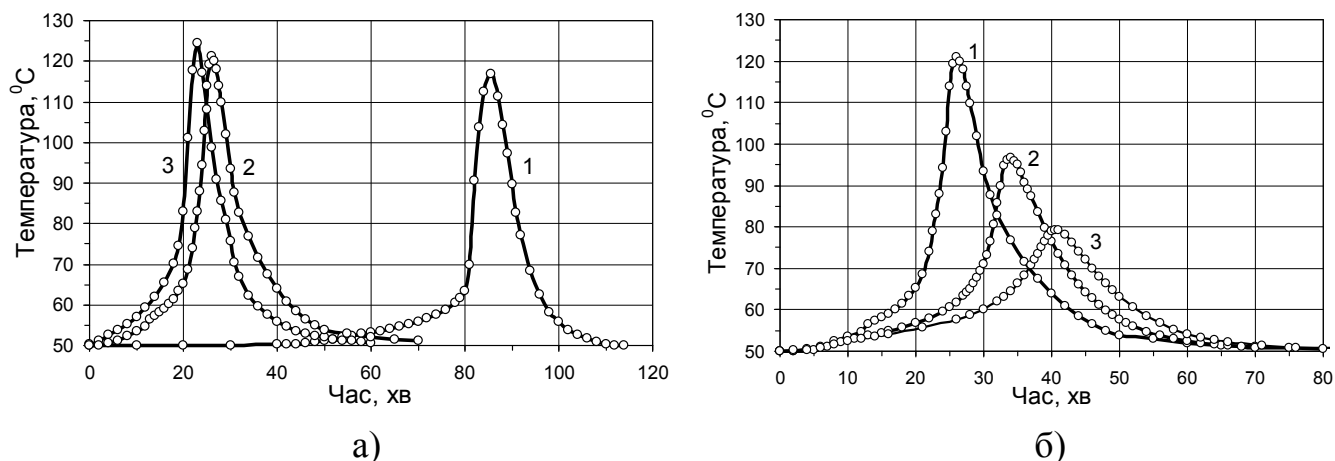


Рис. 20. Термометричні криві кополімеризації ГЕМА з ПВП залежно від вмісту ініціатора ПБ (а) та розчинника H_2O (б) у вихідній композиції (ГЕМА:ПВП=80:20 мас.ч., $V_k=5$ мл, $T_0=50^\circ C$):

а – вміст ПБ, мас. %: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,5 (вміст H_2O 10 мас.ч.);
 б – вміст H_2O , мас.ч.: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50 ([ПБ]=0,3 мас.%)

Експериментально доведено, що тепло, яке виділяється внаслідок екзотермії, забезпечує здійснення реакції відновлення металу. Технологічність композицій оцінювали за використання отриманих термометричних кривих, на яких були виділені характерні параметри, що відповідають часу початку гелеутворення ($\tau_{п.г.}$), часу досягнення максимальної температури екзотермії ($\tau_{max.t.}$), області геле-ефекту ($\tau_{o.г.}$), початковій температурі полімеризації (T_0) та максимальній температурі екзотермії (T_{max}).

Присутність навіть невеликого вмісту ОВС у вихідній композиції чинить значний вплив на швидкість перебігу процесу полімероутворення – одночасне здійснення реакцій хімічного відновлення металу та полімеризації викликає зростання $\tau_{п.г.}$, $\tau_{T.max.}$, $\tau_{o.г.}$ та зменшення T_{max} (табл. 5.)

Таблиця 5.

Вплив процесу хімічного відновлення металу на параметри гель-ефекту полімеризації ГЕМА-ПВП композицій (ГЕМА:ПВП:Н₂О=80:20:25 мас.ч., [ПБ]=0,3 мас.%, T₀=50°C)*

№	Окисно-відновна система				τ _{п.г.} , хв	τ _{T.max.} , хв	τ _{о.г.} , хв	T _{макс.} , °С
	Окисник	Вміст окисника	Відновник	Вміст відновника				
1	–	–	–	–	16	34	28	97
2	NiSO ₄	0,22 моль/л	NaH ₂ PO ₂	0,58 моль/л	21	47	36	83
3	NiSO ₄	1,1 моль/л	NaH ₂ PO ₂	2,9 моль/л	32	60	37	82
4	AgNO ₃	1,1 моль/л	C ₂ H ₅ OH	6,5 моль/л	22	40	27	88
5	CuSO ₄	1,1 моль/л	NaH ₂ PO ₂	2,9 моль/л	44	70	37	79

* об'єм композиції V_к=5мл

З результатів термометричних досліджень полімеризації з одночасним відновленням металів різної природи встановлено, що швидкість полімеризації та максимальна температура екзотермії зростають у ряду Cu–Ni–Ag (табл. 5.).

Використанням комбінованої ініціювальної системи FeSO₄+ПБ для полімеризації ГЕМА-ПВП композицій досягнуто T_{макс}=83⁰С за, порівняно, короткий проміжок часу 33 хв та в умовах початкової кімнатної температури (табл. 6.).

Таблиця 6.

Залежність параметрів гель-ефекту полімеризації від типу ініціювальної системи (ГЕМА:ПВП:Н₂О=80:20:10 мас.ч., T₀=25°C, [FeSO₄]=0,01 мас.%, [ПБ]=0,3мас.%;)*

№	Ініціювальна система	ОВС	τ _{п.г.} , хв	τ _{T.max.} , хв	τ _{о.г.} , хв	T _{макс.} , °С
1	FeSO ₄	-	0,3	10	23	52
2**	ПБ	-	12	26	27	121
3	FeSO ₄ +ПБ	-	2	33	44	83
4	FeSO ₄ +ПБ	NiSO ₄ /NaH ₂ PO ₂	5	47	51	75
5	FeSO ₄ +ПБ	CuSO ₄ /NaH ₂ PO ₂	10	54	54	73
6	FeSO ₄ +ПБ	AgNO ₃ /C ₂ H ₅ OH	18	37	29	81

* об'єм композиції V_к=5мл; ** T₀=50 °С

Отриманий ефект використано для синтезу МПГК полімеризацією з одночасним відновленням за кімнатних температур (табл. 6.), що є основою для розроблення енергозберігаючої одно стадійної технології одержання металонаповнених гідрогелів. На основі аналізу термометричних даних полімеризації ГЕМА-ПВП композицій у присутності ОВС та результатів дослідження кінетики відновлення металів, встановлені технологічні режими одержання МПГК методом полімеризації з одночасним відновленням МН: [ГЕМА:ПВП:Н₂О] = 80:20:10÷50 мас.ч., [FeSO₄] = 0,01 мас.%, [ПБ] = 0,3 мас.%, [Окисник] = 0,11÷2,2 моль/л, рН=4÷8, T₀ = 25÷70°C, T_{макс.} = 73÷115°C.

Як показали результати досліджень, сумісний перебіг двох хімічних процесів різної природи обумовлює зменшення швидкості полімеризації. Крім впливу на швидкість полімеризації, процес відновлення металу безперечно впливає на

формування структури полімерної матриці і, відповідно, на властивості металонаповненого гідрогелю. Утворення прищепленого просторово зшитого ПГК підтверджено ІЧ, ТГ та ДТА аналізами.

Збільшення вмісту ПВП у вихідній композиції супроводжується зростанням молекулярної маси фрагмента ланцюга між вузлами зшивки M_c (рис. 21). З досліджуваних металів найбільша густина зшивання полімерної сітки характерна у випадку наповнення ПГК сріблом, навіть з найвищим вмістом розчинника, що пояснюється утворенням додаткових мікропор воднем, який виділяється під час реакції відновлення Ni та Cu і який присутній в композиції в момент наростання її в'язкості та затвердження. Цей чинник впливає на значне зростання M_c в умовах підвищення концентрації окисника в ОВС з відновленням Ni та Cu. Незалежно від природи ОВС, збільшення вмісту розчинника, як і збільшення кількості ПВП у композиції, викликає зростання M_c . На відміну від ненаповнених полімерних гідрогелів, для яких M_c збільшується внаслідок зростання температури, здійснення процесу відновлення металу одночасно з полімеризацією супроводжується підвищенням ступеня зшивання полімерної сітки (у випадку відновлення міді із зміною початкової температури полімеризації від 70°C до 90°C M_c змінюється в межах 36,3÷22,2 кг/моль).

Встановлено, що суміщення двох процесів – полімеризації та відновлення, крім впливу на формування структури полімерної матриці, впливає на характер розподілу та структуру частинок МН. В умовах полімеризації з відновленням у кислому середовищі (рН4,5, $T_0=70^\circ\text{C}$, $T_{\text{макс}}=115^\circ\text{C}$) можна відзначити характерну однорідність розподілу частинок металу у порі (рис. 22, а) та монодисперсність частинок з середнім розміром 0,5 мкм (рис. 22, б).

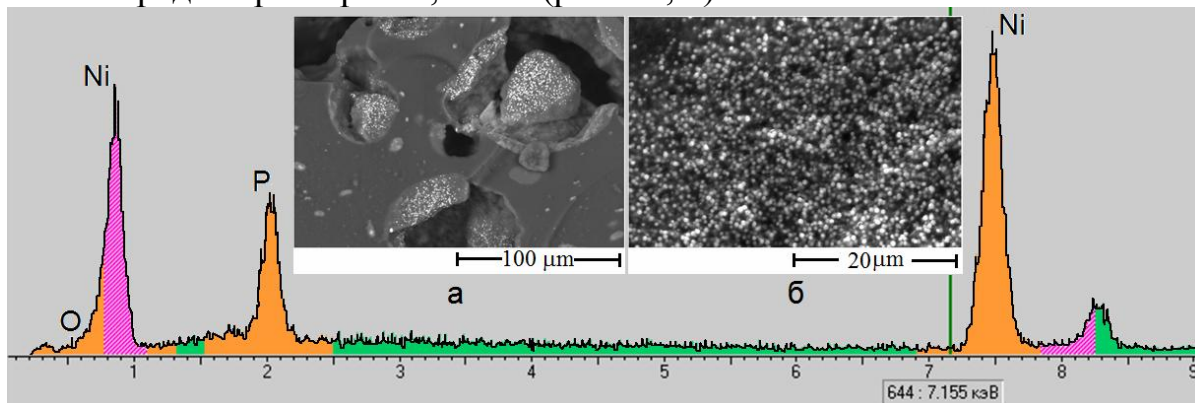


Рис. 22. ЕДА поверхні МН та мікрофотографії Ni-наповненого композиту (ГЕМА:ПВП: $P_{\text{ОВС}}=80:20:25$ мас.ч.; $[\text{NiSO}_4] = 1,1$ моль/л, рН=4,5, $T_0=70^\circ\text{C}$, $T_{\text{макс}}=115^\circ\text{C}$)

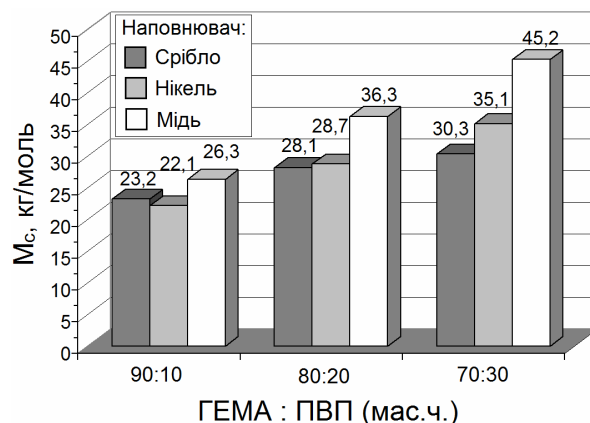


Рис. 21. Залежність M_c МПГК від складу вихідної композиції (К).
Наповнювач: срібло – $K:\text{ОВС}=1:1$, $[\text{AgNO}_3]=0,11$ моль/л, нікель – $K:\text{ОВС}=2:1$, $[\text{NiSO}_4]=0,55$ моль/л, мідь – $K:\text{ОВС}=4:1$, $[\text{CuSO}_4]=0,55$ моль/л

Під час здійснення процесу у лужному середовищі ($pH=8$, $T_0=25^\circ C$, $T_{\max}=75^\circ C$) розподіл частинок металу в об'ємі матеріалу є нерівномірним (рис.23, а), розмір частинок МН знаходиться в межах 0,5-1 мкм і залежить від концентрації окисника. З підвищенням концентрації окисника зростає кількість відновленого металу (рис. 23, б). Слід відзначити, що склад поверхні частинок нікелю залежить від рН середовища. Як свідчать результати енергодисперсійного аналізу (ЕДА), поверхня нікелю, одержаного у кислому середовищі, характеризується більшим вмістом фосфору (рис. 22.) і водночас меншим вмістом оксиду Ni ніж поверхня нікелю, відновленого за рН8 (рис. 23.).

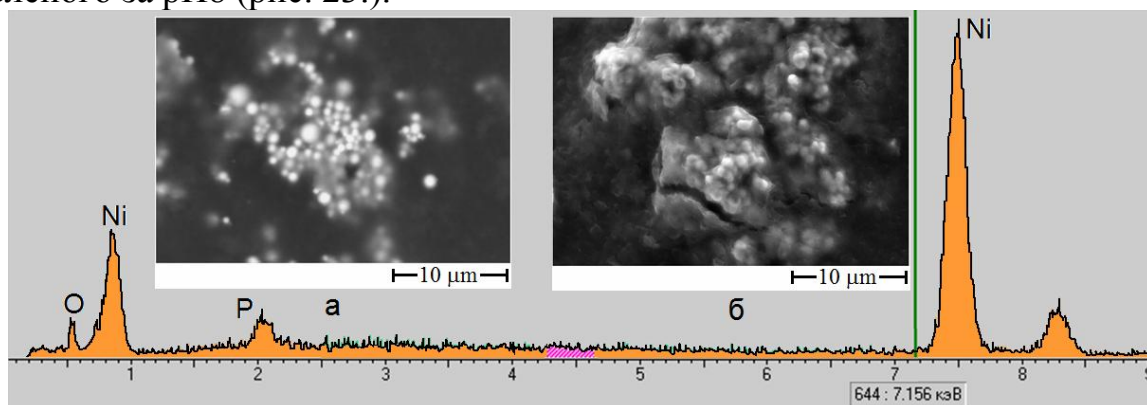


Рис. 23. ЕДА поверхні МН (а) та мікрофотографії поверхні зразка, наповненого нікелем (ГЕМА:ПВП: $P_{OBC} = 80:20:50$ мас.ч.; $pH=8$, $T_0=25^\circ C$, $T_{\max}=75^\circ C$):
а – $[NiSO_4] = 0,55$ моль/л; б – $[NiSO_4] = 1,1$ моль/л

Підвищення початкової температури відновлення у лужному середовищі викликає збільшення розмірів частинок відновленого металу, його полідисперсності та утворення агломератів мікронного розміру.

Встановлено, що для одержання мідьнаповнених гідрогелів оптимальною є температура, яка не перевищує $70^\circ C$. У такому випадку розмір відновлених частинок міді становить $0,1 \div 0,5$ мкм (рис. 24.). Підвищення температури впливає на швидкість відновлення Cu^{2+} і, тим самим, на інтенсивність виділення водню, що, в свою чергу, викликає утворення макропор.

Під час відновлення срібла одержуються зразки, які відрізняються найкращою якістю поверхні та гомогенною структурою полімерної матриці. В даному випадку не спостерігається виникнення макропор, частинки срібла є однакового розміру в межах 100 нм (рис. 25.).

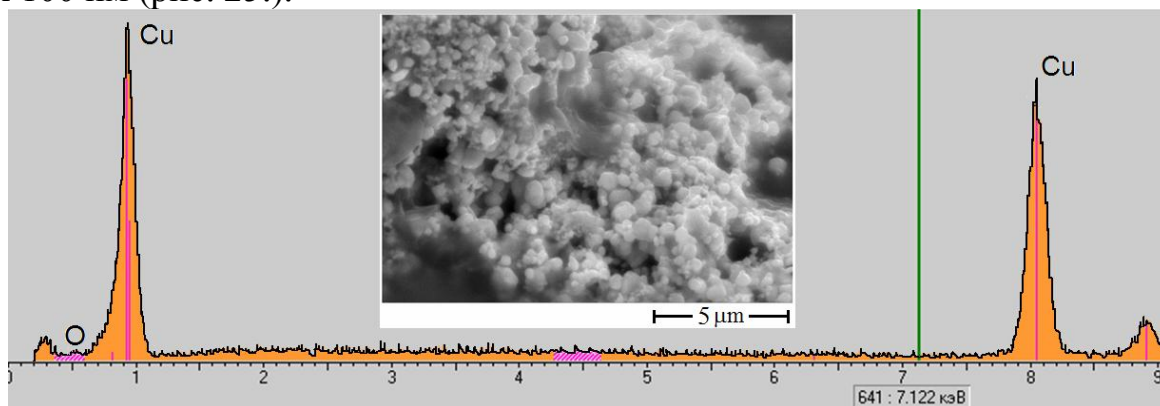


Рис. 24. ЕДА поверхні МН та мікрофотографія зламу зразка, наповненого міддю (ГЕМА:ПВП: $P_{OBC}=80:20:25$ мас.ч.; $[CuSO_4] = 0,55$ моль/л, $T_0=25^\circ C$, $T_{\max}=73^\circ C$)

Для додаткового підтвердження утворення МН здійснено рентгеноструктурний аналіз одержаних композитів. На рентгенограмах зразків присутні піки, характерні міжплощинним відстаням металічного нікелю: $2\Theta = 42,56; 44,46; 51,82; 76,32$ град, міді: $2\Theta = 42,55; 50,96; 74,10; 89,15$ град, срібла: $2\Theta = 38,13; 44,44; 64,46; 77,54; 81,70$ град. Здійснення одночасно двох процесів – полімеризації та відновлення металу, спричинює взаємний вплив на властивості металевого наповнювача та полімерної матриці і композиту в цілому.

Встановлено, що у випадку нікельнаповнених композитів значний вплив на властивості матеріалів чинить рН середовища під час полімеризації та відновлення (табл. 7.). Зразки композитів, синтезованих за початкового рН=7,5-8, характеризуються значно вищими міцнісними властивостями, як у сухому, так і у набряклому станах, водночас меншим водовмістом ніж зразки, одержані за початкового рН=4-4,5.

Зростання в композиції вмісту ПВП викликає зменшення міцнісних характеристик та пружності (E, %) і підвищення еластичності у набряклому стані у кожному випадку.

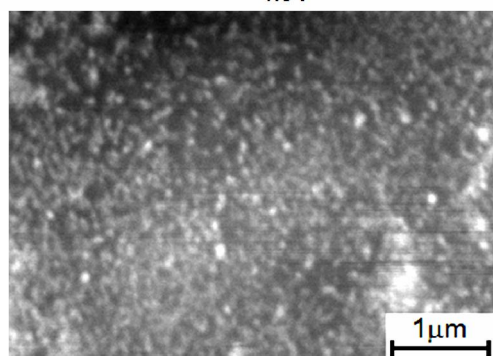
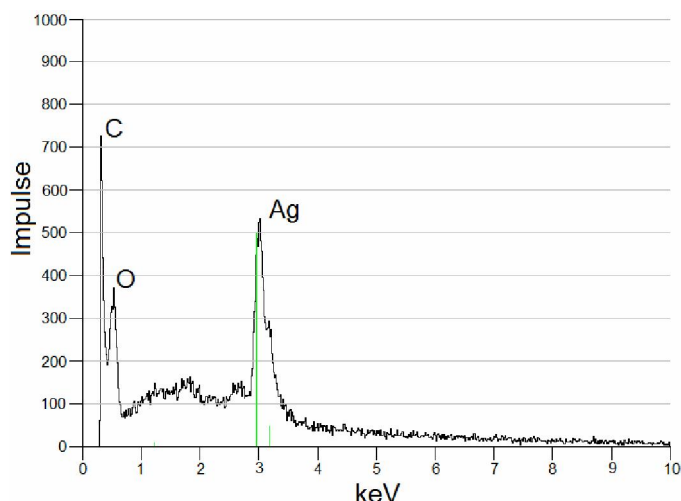


Рис.25. ЕДА поверхні МН та мікрофотографія зламу зразка, наповненого сріблом (ГЕМА: ПВП: $P_{OBS}=80:20:10$ мас.ч.; $[AgNO_3] = 0,11$ моль/л, $T_0=25^\circ C$, $T_{макс}=81^\circ C$)

Таблиця 7

Вплив композиційного складу на властивості нікельнаповнених кополімерів ($[NiSO_4]=0,55$ моль/л; $[NaH_2PO_2] = 1,2$ моль/л)

№ п/п	Склад композиції, мас.ч				В набряклому стані								В сухому стані			
	ГЕМА	ПВП	H ₂ O		H×10 ² , МПа		E, %		*σ _{пр} ×10 ² , МПа		*ε _{пр} , %		F, МПа		W, %	
			режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II
1	90	10	10	50	4,1	8,4	62	89	24	29	361	212	115	212	62	50
2	80	20	10	50	3,9	7,2	65	84	21	28	423	258	192	233	67	55
3	70	30	10	50	3,4	6,2	67	81	16	19	463	272	243	258	71	65

* для плівкових гідрогелів; σ_{пр}, ε_{пр} – границя міцності та відносне видовження під час прориву; Режим I – рН=4,5, T₀=70°C, T_{макс}=115°C; Режим II – рН=8, T₀=25°C, T_{макс}=75°C

Аналогічний характер впливу на властивості металонаповнених композитів має наповнення ПГК міддю та сріблом. Однак, композити, наповнені сріблом, відзначаються значно вищими числом твердості (Н) та числом пружності (Е) у набряклому стані ніж Ni-наповнені, навіть за умови розведення вихідної композиції водою у два рази. Водночас водовміст Ag-наповнених зразків є значно меншим за водовміст зразків, наповнених нікелем та міддю, очевидно, внаслідок меншої пористості.

На прикладі кополімерів, наповнених нікелем, досліджено вплив наповнення на електро- та теплопровідні характеристики МПГК (табл. 8.).

Таблиця 8

Вплив початкового вмісту окисника на електро- та теплопровідність МПГК
(ГЕМА:ПВП:Н₂О=80:20:50 мас.ч.)

№ п/п	[NiSO ₄], моль/л	Вміст Ni, %		$\rho_v \times 10^{-3}$, Ом·м		γ_v , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹		R, К/Вт	$\lambda \times 10^3$, Вт/м·К
		режим I	режим II	режим I	режим II	режим I	режим II	режим II	режим II
1	-	-	-	10 ⁹		10 ⁻⁹		48,7	191
2	0,55	1,5	1,1	12,5	251×10 ³	7,9×10 ⁵	3,9×10 ⁹	47,8	219
3	1,10	3,1	2,8	7,6	213×10 ³	13,1×10 ⁵	4,7×10 ⁹	46,6	248
4	2,20	4,1	3,5	1,2	138×10 ³	83,3×10 ⁵	7,2×10 ⁹	39,5	280

λ – теплопровідність; R – тепловий опір

Режим I – pH=4,5, T₀=70°C, T_{макс}=115°C; Режим II – pH=8, T₀=25°C, T_{макс}=75°C

Необхідно відзначити, що МПГК, одержані з одночасним відновленням нікелю у кислому середовищі, характеризуються на чотири порядки більшою електропровідністю відносно матеріалів, отриманих у лужному. Встановлено, що електропровідність у будь-якому випадку зростає із збільшенням у початковій композиції вмісту ПВП. Зростає також і теплопровідність. Покращення електро- та теплопровідних характеристик, порівняно з ненаповненим кополімером, спостерігається з підвищенням вмісту відновленого металу у композиті. Згідно класифікації за електропровідністю, дані композити є провідниками. Порівнюючи ρ_v одержаних матеріалів із вмістом відновленого металу 2÷3 мас.% з кополімерами аналогічного складу, наповнених порошком нікелю, видно, що для досягнення аналогічного питомого опору в межах 10³÷10⁴ Ом·м, необхідно використати більш як 50 мас.% порошку металу. Це очевидна перевага методу відновлення металів під час полімеризації, яка обумовлена малим розміром і великою розвинутою поверхнею частинок МН.

З метою характеристики магнітних властивостей досліджуваних матеріалів отримували та вивчали їх криві намагнічення (рис. 26.), з яких визначали величину намагніченості (σ , А·м²·кг⁻¹) та коерцитивної сили (H, кА·м⁻¹).

З аналізу форми кривих та невеликої величини коерцитивної сили (в межах $1,4 \div 2,8 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$) впливає, що досліджувані матеріали є магнітом'якими. Це є важливо з огляду на те, що у змінному магнітному полі перетворення магнітної енергії в теплову є досить малим. Вироби на основі нікель-наповнених ПГК у змінному магнітному полі будуть характеризуватися мінімальними втратами енергії за цикл.

Теоретичні основи одержання МПГК методом полімеризації з одночасним відновленням були використані для розроблення технології їх формування, яка відрізняється простотою під час впровадження у виробництво і не потребує складного апаратного оформлення. Однією з переваг методу є мінімальна кількість відходів та відсутність стадії утилізації або рекуперації розчинів ОВС. Технологічні властивості формувальних композицій дають можливість переробляти їх як заливанням у форми, так і відцентровим формуванням. Плівкові вироби на основі досліджуваних композицій, одержані відцентровим формуванням, характеризуються рівнотовщинністю, однорідністю, відсутністю газових раковин та макропор, що забезпечується видаленням водню (під час наповнення Ni або Cu) із зони реакції внаслідок відцентрової сили.

Розроблена технологія за характером та змістом стадій технологічного процесу переробки аналогічна до розроблених технологій лиття та відцентрового формування виробів з композиційних ПГК, наповнених порошками металів. Здійснення стадії приготування формувальної композиції відрізняється присутністю операції одержання ОВС та її змішування з полімер-мономерною композицією.

Враховуючи потребу, яка існує на сьогоднішній день, у гідрогелевих сорбційно здатних фунгібактерицидних плівкових матеріалах, розроблено тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії сріблоразповнених плівок, визначено коефіцієнти технологічних втрат, норми витрат вихідної сировини і розраховано матеріальний баланс процесу. За розробленими стадіями та режимами технологічного процесу у дослідній лабораторії ТзОВ «ГАЛВОКС» (м.Львів), здійснено виготовлення експериментальної партії сорбційноздатних композиційних сріблоразповнених плівкових гідрогелевих матеріалів. Дослідженнями, здійсненими на базі хірургічного відділення Львівської клінічної лікарні ПАТ «Українська залізниця», встановлено, що комплексне застосування сорбційноздатних гідрогелевих сріблоразповнених плівкових матеріалів на основі ПГК у комбінації із медикаментозними засобами базової терапії забезпечує позитивний ефект у лікуванні трофічних виразок нижніх кінцівок.

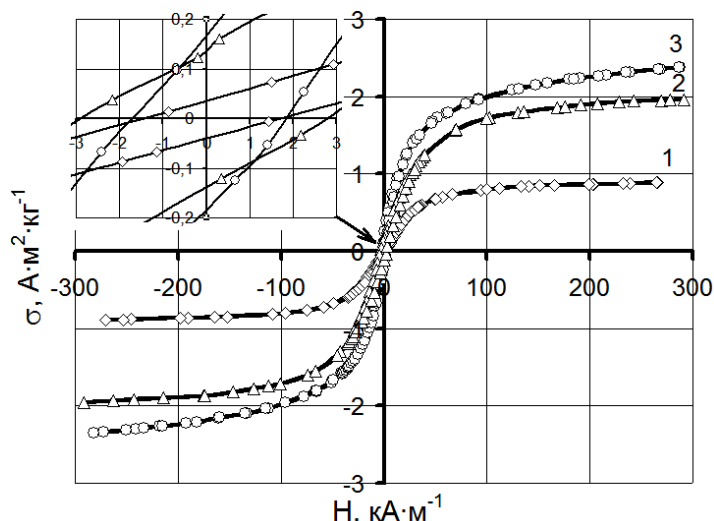


Рис. 26. Магнітні петлі гістерезису МПГК з різною початковою концентрацією NiSO_4 (ГЕМА:ПВП=80:20):

1 – $[\text{NiSO}_4] = 0,55 \text{ моль/л}$; 2 – $[\text{NiSO}_4] = 1,1 \text{ моль/л}$; 3 – $[\text{NiSO}_4] = 2,32 \text{ моль/л}$

ВИСНОВКИ

Вирішено важливу науково-прикладну проблему – створено наукові основи технологій одержання нових композиційних металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА та їх гідрогелів методами полімеризаційного наповнення, хімічного відновлення металів в сітці гідрогелю, полімеризацією з одночасним відновленням металів, що використано у науковому прогнозуванні одержання матеріалів багатофункційного призначення.

1. Встановлені закономірності кополімеризації ГЕМА з ПВП у присутності дисперсних металевих наповнювачів (Fe, Co, Ni, Pb, Zn, стопів SmCo₅, FeCo) без використання додаткових ініціаторів та за участі сульфату феруму (II), яка відбувається за кімнатної температури з різною швидкістю та формуванням структури кополімеру, залежно від активності металу.

2. Кополімеризація у присутності порошків металів використана для одержання композиційних полімерів і гідрогелів в лабораторних умовах за кімнатної температури, без попереднього очищення від кисню з регульованим часом формування в межах 0,5÷2 год, з широким діапазоном структури ($M_c=5\div35$ кг/моль) та властивостей – фізико-механічних в твердому (поверхнева твердість 240÷330 МПа) та набряклому (число твердості 0,06÷2,8 МПа, число пружності 75÷90%) станах, електричних (питомий опір $10^2\div10^8$ Ом·м), магнітних (індукція магнітного поля 4÷15 мТл), теплофізичних (теплостійкість за Віка 87÷122°C), сорбційних (ступінь набрякання 0,7÷1,6 г(H₂O)/г(п)).

2. Вперше визначена залежність електричних властивостей одержаних металонаповнених кополімерів ГЕМА з ПВП та гідрогелів на їх основі від кількості сорбованої води, температури, рН середовища, механічного навантаження. Показано, що питомий об'ємний електричний опір композитів зменшується від 10^8 до 10^2 Ом·м із зміною вологості від 0 до 50%; із зміною температури від 20°C до 175°C опір сухих зразків зменшується у 4,5 рази; в межах рН від 2 до 9 діапазон зміни опору становить від 2 до 170 кОм·м; із зміною навантаження від 0 кПа до 140 кПа опір набряклих зразків зменшується у 2-4 рази, що відкриває перспективу їх використання у давачах електровимірювальних приладів.

3. Розроблено метод одержання в магнітному полі металонаповнених гідрогелевих матеріалів з підвищеною електропровідністю з, порівняно, невеликими кількостями феромагнетика (до 40 мас.%). Одержані композиційні кополімери володіють анізотропією електропровідності, яку можна змінювати в заданому напрямку, змінюючи природу, кількість феромагнетика та напруженість магнітного поля.

4. Вперше запропоновано і розроблено принципово нову технологію одержання гідрогелевих плівок на основі реакційноздатних ГЕМА-ПВП композицій відцентровим формуванням, яка за своїми технологічними характеристиками та якістю одержаних виробів, значно переважає існуючі на сьогоднішній день методи. Сконструйовано обладнання та оснащення для відцентрового формування плівок, яке відзначається простотою конструкції, технологічністю, універсальністю, з забезпеченням можливості одержання плівкових виробів наперед заданої товщини, багат шарових, армованих та наповнених. Плівки характеризуються високою якістю поверхні ($R_z=30\div60$ мкм) і малою різнотовщинністю, яка не перевищує 1%.

5. На основі результатів досліджень структурних характеристик, високої сорбційної здатності та проникності для низькомолекулярних речовин, а також стійкості до агресивних середовищ доведено можливість використання ГЕМА-ПВП кополімерів як матриць для хімічного відновлення металів. Вперше встановлені закономірності хімічного відновлення Ni, Cu та Ag в полімерній сітці на основі кополімерів ГЕМА-ПВП, що покладено в основу технології формування струмопровідних кополімерів і гідрогелів із значно меншою кількістю металу ніж у випадку використання дисперсних порошків металів. Відновлення частинок металу відбувається як на зовнішній поверхні зразка (з розміром частинок $1\div 30\mu\text{m}$), так і в його об'ємі на поверхні комірок полімерної сітки (з розміром наночастинок $50\div 300\text{ nm}$). Встановлено, що для досягнення однакового рівня електропровідності одержаних композитів, необхідно у п'ять разів менше наповнювача у порівнянні з аналогічними полімерами, наповненими порошками металів.

6. Розроблено нову продуктивну, енергоощадну технологію одержання металонаповнених композиційних кополімерів ПВП методом хімічного відновлення металів в процесі полімеризації ГЕМА-ПВП композицій, основою якої є використання екзотермії процесу полімеризації для забезпечення необхідних температурних умов реакції хімічного відновлення металу.

7. Вперше використано хімічне відновлення Ni, Cu та Ag під час полімеризації ГЕМА-ПВП композицій з ініціувальною системою пероксид бензоїлу (ПБ) – сульфат феруму (II) та встановлено, що з використанням ПБ разом з FeSO_4 , без додаткового нагріву реакційної композиції, досягається температура екзотермії, за якої відбувається відновлення металів у вигляді нано- та ультрадисперсних частинок, розмір яких, залежно від природи МН та технологічних режимів синтезу, становить $100\text{-}500\text{ nm}$.

8. ГЕМА-ПВП кополімери, одержані за розробленою технологією полімеризації з одночасним відновленням металу, із вмістом відновленого нікелю $1,5\text{-}4\text{ мас.}\%$ характеризуються підвищеним водопоглинанням (водовміст становить $50\text{-}74\%$), магнітними властивостями (коерцитивна сила – $1,4\div 2,8\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, намагніченість – $0,9\div 2,35\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$), а також електропровідністю, аналогічне значення якої у випадку полімеризаційного наповнення забезпечується введенням до полімеру на порядок більшої кількості порошку нікелю.

9. Розроблена малотоннажна високопродуктивна технологія формування гідрогелевих плівкових матеріалів відцентровим методом пройшла успішне випробування у лабораторних та промислових умовах ТзОВ «Галвокс» (м. Львів); матеріали на основі ПВП-ГЕМА кополімерів, наповнених мікропорошком міді з графітом, використані для виготовлення давачів вологості, які випробувані у відділі інструментально-лабораторного контролю Державної екологічної інспекції у Львівській області (м. Львів) для дистанційного неперервного контролю вологості ґрунту; гідрогелеві плівки з самарій-кобальтовим наповнювачем, гідратовані у розчині перетворювача іржі, проявили ефективну дію у процесах очищення металевих поверхонь від корозії, що підтверджено актом випробувань у виробничих умовах ТзОВ «ЛАМЕЛА» (м. Новояворівськ); сріблоразповнені гідрогелеві плівки з антибактеріальними і фунгіцидними властивостями та магнітогідрогелеві аплікатори наповнені самарій-кобальтовим феромагнетиком апробовані у Львівській

клінічній лікарні ПАТ «Українська залізниця», відповідно, як матеріали для консервативного лікування трофічних виразок нижніх кінцівок та місцевої магнітотерапії, що підтверджено актами клінічних випробувань.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Гриценко О. М. Структурні характеристики хімічновідновленого нікелю як наповнювача полімерних гідрогелів / О. М. Гриценко, А. В. Гайдук, Х. М. Бедльовська, І. Гайдос // Вісник НУ «Львівська політехніка» – 2016. – № 841 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 351–357. *(Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та теоретичній інтерпретації результатів досліджень).*

2. Суберляк О. В. Вплив металічної поверхні порошкового наповнювача на структуру та властивості композиційних матеріалів на основі кополімерів метакрилатів з полівінілпіролідом / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2015. – Т. 52., № 2. – С. 14–23. *(Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень).*

3. Коваль Ю. Б. Встановлення температурного режиму одержання металогідрогелів полівінілпіролідону на стадії полімеризації / Ю. Б. Коваль, О. М. Гриценко, Суберляк О. В., Волошкевич П. П. // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2015. – №812 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 372–378. *(Участь автора полягає в обґрунтуванні мети та завдань досліджень, розробленні технологічних режимів синтезу металонаповнених кополімерів).*

4. Гриценко О. М. Закономірності формування металонаповнених гідрогелів та пліткових матеріалів / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – № 1. – С.20–25. *(Участь автора полягає в обґрунтуванні мети та завдань досліджень, обробленні та інтерпретації отриманих результатів).*

5. Суберляк О. В. Металонаповнені гідрогелеві плівки. Закономірності технології одержання відцентровим формуванням / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Ю. Б. Коваль, П. П. Волошкевич // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 5. – С. 33–39. *(Участь автора полягає у постановці завдань досліджень, розробленні технології формування гідрогелевих плівок відцентровим методом).*

6. Гриценко О. М. Розрахунок та обґрунтування технологічних параметрів одержання пліткових гідрогелевих матеріалів відцентровим формуванням / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, П. П. Волошкевич, Ю. Б. Коваль // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2014. – № 787 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 458–464. *(Участь автора полягає в обґрунтуванні мети досліджень, розрахунку та обґрунтуванні основних технологічних параметрів відцентрового формування).*

7. Гнатчук Н. М. Гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону як матриці для хімічного відновлення металів / Н. М. Гнатчук, О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, В. В. Фіняк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2013. – № 761 : Хімія,

технологія речовин та їх застосування. – С. 363–369. *(Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та теоретичній інтерпретації результатів досліджень)*.

8. Фещур Х. Я. Вплив присутності мономеру та йонів металів змінного ступеня окиснення на структурні параметри полівінілпіролідону в розчині / Х. І. Фещур, Н. М. Гнатчук, О. М. Гриценко, В. С. Моравський, О. В. Суберляк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2012. – № 726 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 422–427. *(Участь автора полягає в обґрунтуванні мети та завдань досліджень, розрахунку та інтерпретації структурних параметрів полівінілпіролідону в розчинах)*.

9. Гнатчук Н. М. Вплив металічної поверхні на здатність до водопоглинання просторовозшитих металогідрогелів полівінілпіролідону / Н. М. Гнатчук, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, Х. І. Фещур, О. В. Суберляк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2011. – № 700 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 413–417. *(Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та теоретичній інтерпретації результатів досліджень)*.

10. Гіщак Х. Я. Дослідження абсорбції для ПВП-метакрилатних композицій на поверхні металів / Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, О. В. Суберляк // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2010. – № 667 : Хімія, технологія речовин та їх застосування – С. 431-434. *(Участь автора полягає в обґрунтуванні мети та завдань досліджень, обробленні та узагальненні отриманих результатів)*.

11. Суберляк О. В. Дослідження полімеризації полівінілпіролідон-(мет)акрилатних композицій в присутності дрібнодисперсних порошків металів / О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, А. І. Остапчук // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2009. – № 644 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 283–289. *(Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень впливу металевої поверхні на кополімеризацію полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом)*.

12. Суберляк О. В. Металовмісні полімерні гідрогелі. Формування в магнітному полі / О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, А. І. Остапчук // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 3. – С. 35–38. *(Участь автора полягає у постановці мети та завдання, одержанні та дослідженні гідрогелевих композитів з анізотропією електропровідності)*.

13. Suberlyak O. Synthesis of new conducting materials on the basis of polymer hydrogels / O. Suberlyak, O. Hrytsenko, Kh. Hishchak // Chemistry & Chemical Technology. – Vol. 2, No 2. – 2008. – P. 99–104. *(Участь автора полягає в обґрунтуванні мети та завдань досліджень, обробленні та теоретичній інтерпретації результатів досліджень)*.

14. Гриценко О. М. Структурні характеристики металовмісних гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону / О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, Х. І. Ікава // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2008. – № 609 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 395–399. *(Участь автора полягає у постановці завдань досліджень, встановленні взаємозв'язку структури та властивостей композиційних гідрогелів, одержаних полімеризаційним наповненням)*.

15. Суберляк О. В. Закономірності синтезу йонопрониких та електропровідних

ПВП-вмісних гідрогелів / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, В. Й. Скорохода // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2007. – № 590 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 371–376. *(Участь автора полягає у розробленні способу одержання ненаповнених електропровідних гідрогелів та постановці завдань досліджень).*

16. Гриценко О. М. Нові струмопровідні композиційні матеріали на основі полімерних гідрогелів / О. М. Гриценко, В. Й. Скорохода, Я. Т. Лозинський, О. І. Мількович // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2005. – № 536 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 255–258. *(Участь автора полягає в обґрунтуванні мети, одержанні та дослідженні електропровідності металонаповнених ГЕМА-ПВП кополімерів).*

17. Гриценко О. М. Дослідження впливу наповнювачів на полімеризацію полівінілпіролідон-(мет)акрилатних композицій / О. М. Гриценко, В. Й. Скорохода, Р. Я. Ядушинський // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2004. – № 516: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 191–194. *(Участь автора полягає у дослідженні впливу наповнювачів різної природи на кінетику кополімеризації ПВП з ГЕМА).*

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

18. Гриценко О. М. Використання металонаповнених полімерних гідрогелів для кондуктометричних вологомірів / О. М. Гриценко, Н. Є. Горбенко, А. В. Гайдук, О. В. Суберляк // Науковий вісник НЛТУ України. – 2016. – Вип. 26.1. – С. 223–229. (Index Copernicus) *(Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів дослідження впливу вологи на електропровідність металонаповнених гідрогелів).*

19. Гриценко О. М. Дослідження кінетичних закономірностей хімічного осадження нікелю / О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, В. С. Моравський, А. В. Гайдук // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – № 1/6(79). – С. 26–31. (Scopus) *(Участь автора полягає в обґрунтуванні мети та завдань досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень кінетичних закономірностей хімічного осадження нікелю).*

20. Гриценко О. М. Вплив ініціювальної системи на структуру та властивості гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону / О. М. Гриценко, Н. М. Гнатчук, О. В. Суберляк // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – №5/8(65). – С.59-63. (Index Copernicus) *(Участь автора полягає у дослідженні впливу природи ініціювальної системи на кінетичні параметри полімеризації ГЕМА-ПВП композицій, структуру та властивості одержаних кополімерів).*

21. Suberlyak O. Researching influence the nature of metal on mechanism of synthesis polyvinylpyrrolidone metal copolymers / O. Suberlyak, O. Grytsenko, Kh. Hischak, N. Hnatchuk // Chemistry & Chem. Tecnology. – 2013. – Vol. 7, No. 3. – P. 289-294. (Scopus) *(Участь автора полягає у дослідженні закономірностей полімеризації полівінілпіролідон-метакрилатних композицій на металевій поверхні, встановленні механізму полімеризації).*

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

22. 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. (Scopus) *(Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень).*

Патенти на винахід:

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

24. Патент 106952 України на винахід, МПК C08F271/02, C08L33/10. Установка для відцентрового формування трубчастих виробів з полімерних матеріалів / Суберляк О. В., Гриценко О. М.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2013 14383; заявл. 09.12.2013; опубл. 27.10.2014; Бюл. №20. *(Участь автора полягає у розробленні формули винаходу, проектуванні установки для відцентрового формування плівкових матеріалів на основі полімерних гідрогелів).*

25. Патент 109738 України на винахід; МПК C08L 33/10, C08F 2/04, C08F 4/42, C01G 53/00, C08L 39/06. Спосіб одержання композиційних металовмісних гідрофільних кополімерів полівінілпіролідону / Суберляк О. В., Гриценко О. М. Коваль Ю. Б.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2014 05437; заявл. 21.05.2014; опубл. 25.09.2015; Бюл. № 18. *(Участь автора полягає у розробленні формули винаходу, обґрунтуванні технологічних режимів та стадій формування композиційних гідрогелів методом полімеризації з одночасним відновленням металу).*

Публікації у виданнях інших держав та інших наукових виданнях:

1. Grytsenko O. Development of equipment for the production of hydrogel films by centrifugal molding / O. Grytsenko, T. Jachowicz, O. Suberlyak, V. Krasinskyi // Advanced technologies in designing, engineering and manufacturing research problems. Monography. Lublin, 2015. – P.29–42. *(Участь автора полягає у розрахунку і обґрунтуванні основних технологічних параметрів відцентрового формування металонаповнених плівок на основі ГЕМА-ПВП гідрогелів).*

2. Grytsenko O. The features of film composite hydrogel materials obtaining technology by centrifugal molding / O. Grytsenko, O. Suberlak, I. Gajdoš, D. Fedasiuk // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Volume II: Kosice, 2014. – P. 213–230. *(Участь автора полягає у розробленні технології виготовлення металонаповнених гідрогелевих плівок відцентровим формуванням, дослідженні електричних та фізико-механічних властивостей композиційних плівкових матеріалів).*

3. Suberlak, O. Hrytsenko, K. Hishchak, V. Skorohoda. The Perspectives of high hydrophilic filled polymers with specific characteriscits formation // Postęp w

przetworstwie materiałów polimerowzch. Częstochowa – 2006. – P. 258–262. *(Участь автора полягає у дослідженні електропровідності кополімерів ГЕМА-ПВП залежно від природи та вмісту металевого наповнювача).*

4. Суберляк О. В. Перспективи одержання високогідрофільних наповнених полімерів із специфічними властивостями / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак // Український хімічний журнал. – 2008. – № 10, т. 74. – С. 117–121. *(Участь автора полягає в обґрунтуванні мети та основних завдань досліджень, теоретичній інтерпретації отриманих результатів).*

5. Гіщак Х. Я. Сорбційні та електропровідні властивості композиційних металогідрогелів полівінілпіролідону залежно від умов набрякання / Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, А. С. Глушик // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2013. – № 761 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С.369–373. *(Участь автора полягає у постановці завдання, узагальненні та інтерпретації результатів експериментальних досліджень).*

Патенти на корисну модель:

1. Патент 87567 України на корисну модель, МПК С 08 F 2/00, С 08 L 33/10. Спосіб одержання гідрофільних кополімерів / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Гіщак Х. Я., Гнатчук Н. М.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». - № и 2013 10940; заявл. 12.09.2013; опубл. 10.02.2014; Бюл. №3. *(Участь автора полягає у розробленні формули винаходу, дослідженні фізико-механічних властивостей композиційних металонаповнених ГЕМА-ПВП кополімерів).*

2. Патент 98187 України на корисну модель, МПК В29С 44/00, F16С 13/00. Спосіб одержання композиційних кополімерів полівінілпіролідону / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Гіщак Х. Я.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № и 2014 09834; заявл. 08.09.2014; опубл. 27.04.2015; Бюл. №8. *(Участь автора полягає у розробленні формули винаходу, дослідженні фізико-механічних властивостей композиційних металонаповнених ГЕМА-ПВП кополімерів).*

3. Пат. 102991 України на корисну модель; МПК G01L 9/04. Датчик тиску / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Олексюк Х. Я., Васильківський І. С.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № и 2015 05656; заявл. 08.06.2015. опубл. 25.11.2015; Бюл. № 22. *(Участь автора полягає у розробленні формули винаходу, конструюванні давача тиску, дослідженні зміни електропровідності давача тиску залежно від навантаження).*

4. Пат. 104863 України на корисну модель; МПК С08F 2/02, С08L 33/10. Спосіб одержання композиційної гідрогелевої плівки / Суберляк О. В., Гриценко О. М., Олексюк Х. Я.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № и 2015 07501; заявл. 27.07.2015. опубл. 25.02.2016; Бюл. №4. *(Участь автора полягає у розробленні формули винаходу та технології одержання наповнених та армованих гідрогелевих плівок).*

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

1. Суберляк О. В. Особливості синтезу та властивості наповнених кополімерів ГЕМА з ПВП / О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, О. М. Гриценко // Х Українська

конференція з ВМС, 12–14 жовтня 2004 р.: зб. тез допов. – Київ, 2004. – С. 176.

2. Suberlyak O. The Development of composition hydrogel materials of special application / O. Suberlyak, O. Grytsenko, N. Gishchak // IV Українсько-Польська наукова конференція „Полімери спеціального призначення”, 11-14 травня 2006 р.: зб. тез допов. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 71.

3. Суберляк О. В. Особливості полімеризації акрилових мономерів на комплексі метал-полівінілпіролідон / О. В. Суберляк, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко // XI Українська конференція з ВМС, 1-5 жовтня 2007 р.: зб. тез допов. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 191.

4. Гнатів І. І. Електропровідні металогідрогелі з анізотропними властивостями / І. І. Гнатів, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко, О. В. Суберляк // XII Наукова конференція „Львівські хімічні читання-2009”, 1-4 червня 2009 р.: зб. тез допов. – Львів, 2009. – Т2.

5. Суберляк О. В. Дослідження взаємодії в системі полівінілпіролідон-метакрилат за участю металевої поверхні / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Х. Я. Гіщак, Х. І. Фещур // XII Українська конференція з ВМС, 18-21 жовтня 2010 р.: зб. тез допов. – Київ, 2010. – С. 170.

6. Фещур Х. І. Гетерогенна кополімеризація (мет)акрилатів з полівінілпіролідонем в присутності порошків металів / Х. І. Фещур, Н. М. Гнатчук, Х. Я. Гіщак, О. М. Гриценко // XIII наукова конференція „Львівські хімічні читання-2011”, 28.05.-1.06. 2011 р.: зб. тез допов. – Львів, 2011. – Т35.

7. Hrytsenko O. The structural characteristics of polyvinylpyrrolidone metal-containing co-polymers / O. Hrytsenko, O. Suberlyak, K. Hishchak, N. Gnatchuk // V International Conference «Modern problems of physical chemistry», September 5-8th, 2011: Abstract of reports. – Donetsk, 2011. – P. 143.

8. Суберляк О. В. Гідрогелі на основі кополімерів полівінілпіролідону як матриці для хімічного відновлення металів / О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, Н. М. Гнатчук, Н. М. Баран // XIII Українська конференція з ВМС, 7-10 жовтня 2013. – Київ, 2013. – С. 402–404.

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

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

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

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

АНОТАЦІЯ

Гриценко О. М. Наукові основи одержання композиційних металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та їх гідрогелів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів. - Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, Львів, 2017.

Дисертація присвячена розробленню основ технологій одержання нових матеріалів багатофункційного використання – композиційних металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом та композиційних гідрогелів на їх основі.

Подано результати досліджень закономірностей синтезу металонаповнених композитів методами полімеризаційного наповнення з використанням порошків металів, хімічного відновлення металів в сітці гідрогелю, полімеризацією з одночасним хімічним відновленням металів. Досліджено вплив методу наповнення на формування структури і властивості гідрогелевих композитів та на цій основі встановлено режими синтезу матеріалів з прогнозованими характеристиками.

Розроблені малотоннажні технології одержання металонаповнених кополімерів ПВП та виробів на їх основі, які пройшли успішне випробування і рекомендовані для використання як сорбційноздатні елементи давачів вологості сипких матеріалів, магнітні плівкові вироби для очищення сталевих поверхонь від корозії, гідрогелеві срібловмісні плівки з антибактеріальними та фунгіцидними властивостями, плівкові аплікатори для магнітотерапії.

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

АННОТАЦИЯ

Гриценко А. Н. Научные основы получения композиционных металлонаполненных сополимеров поливинилпирролидона и их гидрогелей. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.06 - технология полимерных и композиционных материалов. - Национальный университет "Львовская политехника" МОН Украины, Львов, 2017.

Диссертация посвящена разработке основ технологий получения новых материалов многофункционального использования – композиционных металлонаполненных сополимеров поливинилпирролидона с 2-гидроксиэтилметакрилатом и композиционных гидрогелей на их основе.

Представлены результаты исследований закономерностей синтеза металлонаполненных композитов методами полимеризационного наполнения с использованием порошков металлов, химического восстановления металлов в сетке гидрогеля, полимеризацией с одновременным химическим восстановлением металлов. Исследовано влияние метода наполнения на формирование структуры и свойства гидрогелевых композитов, в результате чего установлены режимы синтеза материалов с прогнозируемыми характеристиками.

Разработаны малотоннажные технологии получения металлонаполненных сополимеров ПВП и изделий на их основе, которые прошли успешное испытание и рекомендованы для использования в качестве сорбционно способных элементов датчиков влажности сыпучих материалов, магнитных пленочных изделий для очистки стальных поверхностей от коррозии, гидрогелевых серебросодержащих пленок с антибактериальными и фунгицидными свойствами, пленочных аппликаторов для магнитотерапии.

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

SUMMARY

Grytsenko O. M. Scientific bases for the production of composite metal-filled copolymers of polyvinylpyrrolidone and their hydrogels. – On the rights of manuscript.

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

The dissertation is devoted to the development of basis for the production technologies of new multi-functional usage materials - composite metal-filled copolymers of polyvinylpyrrolidone (PVP) with 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and composite hydrogels on their basis. Such materials are characterized by combination of polymer matrix properties (sufficient strength, elasticity, sorption ability, biocompatibility with living organism) with metal filler's properties (electrical conductivity, heat conductivity, heat resistance and magnetic properties).

The regularities of synthesis, structure formation and properties of metal-filled copolymers of PVP are investigated through method of polymerization filling with dispersed metal powders and basis of their obtaining technology are developed.

Metals-fillers with catalizing and inhibiting effect on polymerization have been detected. Co-polymerization at metals powders presence is used for obtaining of composite polymers and hydrogels in laboratory conditions at room temperature, without pre-purification from oxygen with adjustable formation time from 0,5 to 2 hours, with wide range of structure and properties – physical and chemical in solid and swollen states, electrical, magnetic, thermal and sorption ones. Electric resistance of materials is sensitive to changes in humidity, temperature, pH, pressure, content of little quantities of low-molecular substances in solution. The carrying out of polymerization filling with ferromagnetic powders in permanent magnetic field has given the possibility to structure filler's particles and obtain material with anisotropic electrical conductivity.

A fundamentally new method of hydrogel films production by centrifugal formation is proposed and developed. Usage of such method supply the possibility of production of film materials with any predetermined thickness, multilayer, reinforced and filled with high surface quality and variation in thickness not exceeding 1%. The basic technological parameters of the centrifugal formation of hydrogel films are substantiated – the viability time of the composition, the formation temperature, the formation time, the frequency of the rotation of the form, the centrifugal force, the formation pressure. It is proved that the centrifugal formation of composite hydrogel films from metal-filled compositions is

accompanied by the phenomenon of bulking of powder filler, the intensity of which increases with increasing the speed of cylindrical shape and the reduction of the viscosity of the initial composition – reducing the content of PVP and dilution of the solvent. The metal-filled materials obtained are characterized by anisotropy of physical and mechanical, electrical properties dependently on surface.

On the basis of results of investigation of structural characteristics, sorption and permeability for low molecular weight substances, as well as chemical stability, the suitability of copolymers PVP with HEMA as matrices for chemical reduction of metals and metal-filled hydrogels on their basis has been proved. The optimal technological parameters of obtaining Ni-, Cu- and Ag-filled film hydrogels by the method of metal reduction in a polymer network are substantiated. The effect of polymer matrix structure on character of co-polymers filling with reduced metals particles and electrical properties of obtained composites is detected. Data obtained are considered as the basis for technology of formation of conducting co-polymers and hydrogels, which are characterized by high electrical conductivity with much less metal content comparatively to dispersed metal powders using.

Physical and chemical basis of PVP-HEMA compositions polymerization with simultaneous chemical reduction of metal-filler particles are developed.

It is defined that using of complex initiator, which consists of sulphate of iron (II) and benzoyl peroxide, provides the possibility of PVP-HEMA compositions polymerization at room temperature with maximum temperature of exothermy. Such temperature supplies the chemical reduction of metals that is the basis for development of energy-saving technology of metal-filled hydrogels obtaining with uniform structure in volume, increased electrical- and heat conductivity, magnetic properties, sorption ability.

The low-tonnage technologies of metalfilled PVP co-polymers and articles on their basis production are developed. Such technologies had been successfully tested and recommended for using as sorption able elements of humidity sensors for bulk materials (ground, in particular), as magnetic film articles for metal surfaces cleaning from corrosion, hydrogel silver-containing films with antibacterial and fungicidal properties, film applicators for magnetotherapy.

Key words: polyvinylpyrrolidone, 2-hydroxyethylmethacrylate, co-polymer, metal-filled hydrogel, composite hydrogel, polymerization filling, metals chemical reduction.