УДК 678. 046.3: 678. 744:678-13

ВПЛИВ МЕТАЛІЧНОЇ ПОВЕРХНІ ПОРОШКОВОГО НАПОВНЮВАЧА НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ МЕТАКРИЛАТІВ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ

О. В. СУБЕРЛЯК, О. М. ГРИЦЕНКО, Х. Я. ГІЩАК

Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено особливості формування структури металонаповнених композитів на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідоном залежно від складу вихідної композиції, природи та вмісту металу. Виявлено, що введені в полімер порошки металів відіграють роль додаткових вузлів зшивання і сприяють утворенню більш просторово зшитої структури. Експериментально доведено, що в присутності частинок металів утворюється полімерна сітка, яка характеризується різним складом у міжфазному шарі на поверхні металевої частинки і в об'ємі полімеру. Встановлений взаємозв'язок фізико-механічних властивостей та структури отриманих кополімерів. Показано можливість керованого одержання просторово зшитих металокомпозитів з прогнозованою будовою та комплексом властивостей.

Ключові слова: *композиційні матеріали, металовмісні полімери, кополімери, 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон.*

Існує два методи одержання полімерних матеріалів – синтез нових високомолекулярних сполук та модифікація вже існуючих. Модифікація – найпоширеніший метод, оскільки відкриває різносторонні можливості використання полімерів та одержання на їх основі матеріалів з поліпшеними характеристиками. Одним з актуальних напрямків фізичної модифікації полімерних матеріалів на сьогодні є полімеризація в присутності неорганічних сполук, які, з одного боку, є активаторами реакцій полімероутворення, а з іншого – наповнювачами утворених композиційних матеріалів. Значний інтерес викликають дрібнодисперсні порошки металів як наповнювачі для полімерних матеріалів. Можливість за допомогою наповнення суттєво змінити їх експлуатаційні характеристики забезпечується різними методами та умовами введення наповнювача, способом його одержання, природою, дисперсністю, а найголовніше – типом полімерної матриці. Об'єктом дослідження обрали металонаповнені матеріали на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідоном (ПВП). Кополімери ГЕМА з ПВП здатні набрякати у воді та інших полярних розчинниках, характеризуються високою сорбційною здатністю щодо низькомолекулярних речовин, розчинених у воді, проникністю для рідин та газів, що є передумовою їх використання у різних галузях науки та техніки [1–5]. Наповнення таких матеріалів дрібнодисперсними порошками металів різної природи дає можливість одержати нові композиційні матеріали, які, крім властивостей полімерної матриці, наділені, залежно від природи металу, електропровідністю, магнетними та бактерицидними характеристиками. Перевагою таких композитів є поєднання властивостей полімерної матриці та металевого наповнювача, результатом чого є поява змінної або анізотропної електропровідності, чутливої до зміни вологи, температури, pH середовища, навантаження, що відкриває перспективу їх використання у відповідних

Контактна особа: О. М. ГРИЦЕНКО, e-mail: ogryts@gmail.com

сенсорах та чутливих давачах [6, 7]. Однак, на сьогодні механізм впливу металевого дрібнодисперсного наповнювача на структуру, фізико-механічні та теплофізичні характеристики ГЕМА–ПВП кополімерів, одержаних полімеризаційним наповненням, вивчено недостатньо.

Мета роботи – дослідити особливості впливу дрібнодисперсних порошків металів різної природи на формування структури та властивості кополімерів ГЕМА з ПВП, одержаних полімеризаційним наповненням.

Експериментальна частина. Вводили дрібнодисперсні порошки металів до складу кополімерів полімеризаційним наповненням. Полімеризували композицію складу ГЕМА:ПВП = 90–60:10–40 (mass parts) в блоці за 25°C на повітрі, в умовах денного світла. Для синтезу використовували: 2-гідроксіетилметакрилат (ρ_{20} = 1079 kg/m^3, n_D^{20} = 1,4520), очищений перегонкою у вакуумі; ПВП з молекулярною масою 28000, який перед використанням сушили у вакуумі за 65°C упродовж 2 h; дрібнодисперсні порошки металів Zn та Ni з розміром частинок (за результатами седиментаційного аналізу) в межах 5…20 μm. Ефективність прищеплення ПВП (*f*, %) – це кількість ПВП, яка входить у сітку утвореного кополімеру внаслідок прищеплення полі-ГЕМА до його макромолекул. Її розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП до загальної кількості ПВП у вихідній композиції. Вміст ПВП у кополімері (C_{PVP}, wt.%) визначали за різницею між загальною його кількістю у вихідній композиції та незв'язаним у полімерну сітку. Кількість незв'язаного ПВП визначали методом фотоколориметрії водного екстракту [8]. Структурні параметри полімерної сітки оцінювали за середньою молекулярною масою міжвузлового фрагмента (M_C, kg/mol) згідно з результатами досліджень кінетики набрякання, використовуючи методику наведену раніше [9]. Динамічні механічні характеристики – тангенс кута механічних втрат tgδ і модуль накопичення (динамічний модуль пружності) G' вивчали методом динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) за допомогою реометра Rheometric ARES (Advanced Rheometric Expansion System), використовуючи пружну коливальну деформацію із частотою 1 Hz в інтервалі температур 25…200°C та швидкістю нагрівання 3°C/min.

Деформаційно-пружні характеристики набряклих полімерів – твердість (*H*, MPa), пластичність (*P*, %), пружність (*E*, %) визначали на твердомірі ТШР-320 вимірюванням різниці між глибинами занурення індентора в набряклий зразок під дією та після зняття навантаження:

$$H = \frac{0{,}1 \cdot G}{\pi \cdot d \cdot h}; \quad E = \frac{h - h_1}{h} \cdot 100\%; \quad P = \frac{h}{h_1} \cdot 100\%,$$

де *G* – прикладене навантаження, N; *d* – діаметр кульки індентора, mm; *h* – глибина занурення кульки в зразок під дією навантаження *G*, mm; h_1 – залишкова деформація після зняття навантаження, mm.

Поверхневу твердість (*F*, MPa) блочних полімерів оцінювали за конічною точкою текучості, яку визначали на консистометрі Хеплера за глибиною проникнення (*S*, m) в зразок сталевого конуса з кутом вістря 58° 08' під навантаженням (*G* = 50 N) упродовж 60 s:

$$F = \frac{4G}{S^2 \cdot \pi} \cdot 10^{-6}.$$

Теплотривкість визначали за методом Віка, згідно з ГОСТ 15065-69.

Результати досліджень та їх обговорення. Раніше встановлено [8], що висока реакційна здатність ГЕМА–ПВП композицій зумовлена так званим "матричним ефектом", коли молекули мономера сольватовані на полімерній матриці, що

сприяє зростанню швидкості полімеризації. Роль матриці тут відіграє ПВП. У присутності металічної поверхні ПВП сорбується поверхнею металу, утворюючи комплекс з перенесенням заряду. Відбувається просторова орієнтація ГЕМА в напрямку полімерних ланцюгів, що і забезпечує сприятливі кінетичні умови росту [10]. Завдяки цьому утворюються просторово зшиті, прищеплені сітчасті кополімери. Встановлено [10], що швидкість полімеризації залежить від природи металу і зростає в ряду Pb–Ni–Co–Fe–Zn. Сповільнюючий ефект викликають порошки Cu і Ag. З аналізу результатів кінетичних залежностей виявили, що метали, які характеризуються від'ємним електрохімічним потенціалом, є каталізаторами полімеризації, швидкість якої тим вища, що вищий їх електрохімічний потенціал.

Аналіз результатів дослідження кінетики кополімеризації ГЕМА з ПВП в присутності порошків металів дає можливість передбачити значний їх вплив на перебіг полімеризації та формування структури кополімерної матриці, а отже, і на властивості одержаних металокомпозитів. Властивості синтезованих полімерів визначає хімічна будова, структура та ступінь зшивання полімерної сітки, які залежать як від складу початкової полімер-мономерної суміші, так і від природи та кількості металевого наповнювача. Попередніми дослідженнями [11] встановлено, що присутність у складі кополімерів алкілметакрилатів ПВП надає їм підвищених гідрофільності, теплотривкості, механічних властивостей порівняно з гомополімерами. Однак не весь ПВП вступає у реакцію прищеплення. Через це існує невідповідність вмісту ПВП у вихідній композиції та у складі кополімеру. Тому структуру кополімерів характеризували за допомогою таких параметрів, як ефективність прищеплення ПВП, склад кополімеру, тобто співвідношення ГЕМА:ПВП у кополімері, а також густотою зшивання полімерної сітки (на основі M_C). Для досліджень використовували зразки кополімерів, наповнених порошками цинку та нікелю. Ці метали вибрані через їх різний вплив на кінетику полімеризації ГЕМА–ПВП композицій, від чого, очевидно, залежатиме і формування структури кополімерів. Вплив порошків металів на структурні параметри ГЕМА–ПВП матриці показаний на рис. 1. Одержані результати свідчать про те, що ефективність прищеплення ПВП та його вміст у кополімері збільшується зі зростанням активності металу в ініціюванні полімеризації.

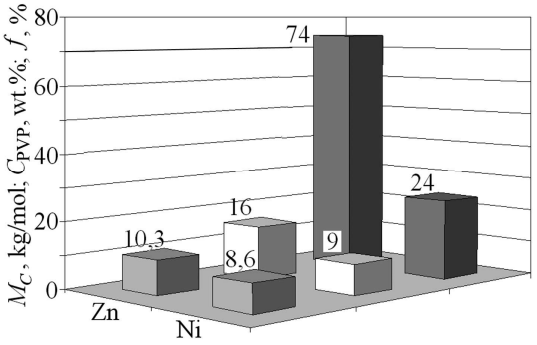

Рис. 1. Залежність ефективності прищеплення, вмісту ПВП у кополімері та молекулярної маси міжвузлового фрагмента полімерної сітки від природи металічного наповнювача (ГЕМА:ПВП = = 80:20 mass parts, [Me] = 10 wt.%). ▒ – M_C, kg/mol; □ – C_{PVP}, wt.%; ▒ – f, %.

Fig. 1. Dependence of grafting efficiency, polyvinylpyrrolidone (PVP) content in co-polymer and molecular weight of polymer network segment between cross-link points on metal filler nature (2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA):PVP = 80:20 mass parts, [Me] = 10 wt.%). ▒ – M_C, kg/mol; □ – C_{PVP}, wt.%; ▒ – f, %.

Разом з тим можна відзначити протилежний вплив активності металу на ступінь зшивання – за вищої активності металу полімерна сітка є менш зшита. Таким чином, металічна поверхня має вплив на перебіг полімероутворення, але цей вплив може проявлятися на поверхні, що є наслідком утворення поверхневого активного шару, відмінного від об'єму реакційної маси. Очевидно, це є причи-

ною різниці у швидкості та характері формування структури кополімеру в поверхневому шарі металевої частинки і в об'ємі композиції. Особливості формування структури в цьому випадку полягають в одночасному перебігу хімічного та фізичного просторового структурування. Підтвердженням цього явища можуть бути результати ДМТА. Відомо, що на межі поділу фаз з твердим тілом змінюється характер перебігу релаксаційних процесів [12], оскільки в граничних шарах наповнених полімерних систем змінюється молекулярна рухливість компонентів системи внаслідок адсорбційних явищ.

Результати ДМТА подані у вигляді кривих температурної залежності тангенса кута механічних втрат (tgδ) та модуля накопичення (G') (рис. 2). Температурні переходи наповнених кополімерів, порівняно із ненаповненим (рис. 2, крива *1*), значно зсуваються у бік вищих температур, що є характерним як для зміни tgδ, так і для зміни G'. Межею фізичного переходу полімерної фази є температура склування (T_g). Значенню T_g полімеру відповідає пік на кривих залежностей tgδ = $f(T)$. Характерною особливістю досліджуваних матеріалів є два максимуми на температурній залежності тангенса кута механічних втрат, що свідчить про існування двох областей, а саме – у міжфазному шарі на поверхні металевої частинки і в об'ємі утворюється кополімер, що має різну структуру (рис. 2, криві *2*, *3*). Одержані залежності дають змогу порівняти зміну тангенса кута механічних втрат (рис. 2*a*) і модуля накопичення (рис. 2*b*) кополімерів та зробити висновок про вплив природи металу на формування полімерної матриці.

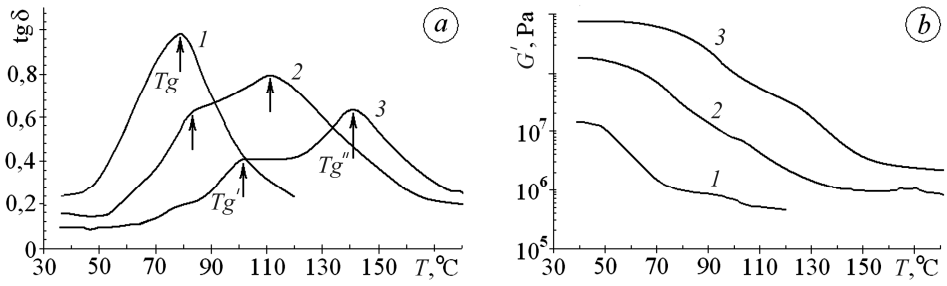

Рис. 2. Температурна залежність тангенса кута механічних втрат tgδ (*a*) і модуля накопичення G' (*b*) ГЕМА–ПВП кополімерів від природи металу (ГЕМА:ПВП = 80:20 mass parts; [Me] = 10 wt.%) (T_g' – температура склування в об'ємі, T_g'' – температура склування на межі фаз): *1* – без металу; *2* – Zn; *3* – Ni.

Fig. 2. Temperature dependence of mechanical loss factor tgδ (*a*) and storage modulus G' (*b*) of HEMA–PVP co-polymers on metal nature (HEMA:PVP = 80:20 mass parts; [Me] = 10 wt.%) (T_g' – glass transition temperature in bulk, T_g'' – interfacial glass transition temperature): *1* – metal free; *2* – Zn; *3* – Ni.

Встановлено, що вища швидкість полімеризації ГЕМА–ПВП композицій у присутності порошку Zn. Таку ж закономірність спостерігали і для зміни інтенсивності релаксаційних піків на залежностях tgδ = $f(T)$. Тобто можна зробити висновок, що зі зростанням активності металу в полімеризації збільшуються молекулярна рухливість та здатність до деформації кополімеру. При цьому зменшення G' свідчить про зростання пружності системи. Висока активність цинку та комплексотвірна здатність ПВП є причиною утворення між ними фізичної взаємодії. Через локальне концентрування на металевій поверхні ПВП, а також віддаленість мономеру від активних центрів в об'ємі утворюється кополімер з меншою густотою полімерної сітки. Для Ni, активність якого є нижчою від Zn, концентрація ПВП як на поверхні металу, так і в об'ємі композита є рівномірніша, що сприяє формуванню менш дефектної структури. Тому закономірно, що зі зменшенням M_C спостерігали зниження інтенсивності піків tgδ та зростання мо-

дуля накопичення. Зростання G' під час наповнення ГЕМА–ПВП кополімерів можна пояснити утворенням допоміжних фізичних зв'язків між матрицею та металевою поверхнею.

Збільшення вмісту частинок металу у вихідній композиції призводить до зміни ефективності прищеплення ПВП та його вмісту у кополімері за екстремальною залежністю (рис. 3*a*). Водночас M_C зменшується (рис. 3*b*), тобто підвищується ступінь зшивання полімерної сітки, що можна пояснити участю частинок металу в утворенні додаткових фізичних флуктуаційних вузлів, а також перешкоджанні вимиванню хімічно незв'язаного ПВП під час гідратації одержаного композита через адсорбцію ПВП на металевій поверхні.

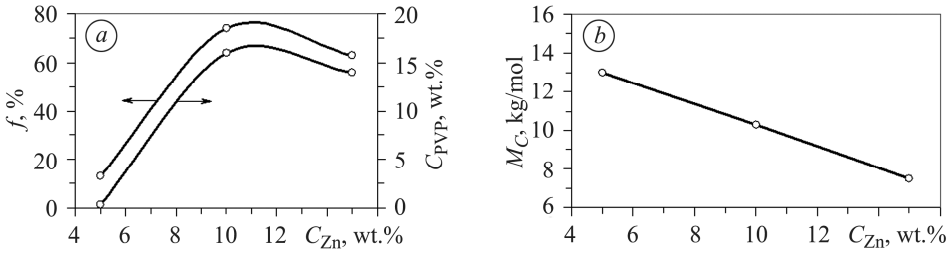

Рис. 3. Вплив кількості порошку цинку на ефективність прищеплення і вміст у кополімері ПВП (*a*) та молекулярну масу міжвузлового фрагмента полімерної сітки (*b*) (ГЕМА:ПВП = 80:20 mass parts).

Fig. 3. Effect of Zn powder amount on grafting efficiency and PVP content in co-polymer (*a*) and on molecular weight of polymer network segment between cross-link points (*b*) (HEMA:PVP = 80:20 mass parts).

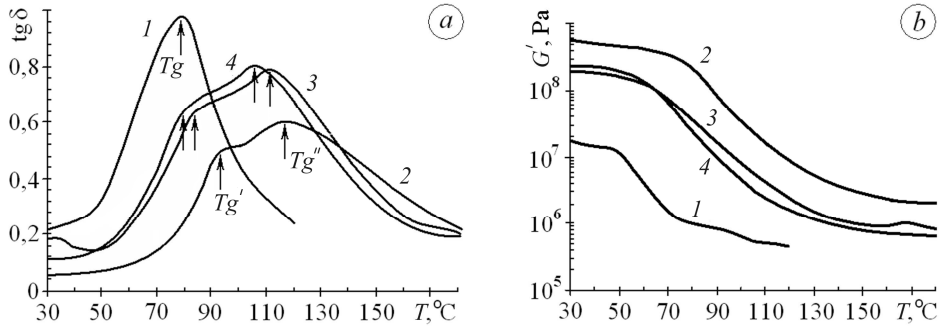

Рис. 4. Вплив вмісту Zn на температурну залежність тангенса кута механічних втрат tgδ (*a*) та модуля накопичення G' (*b*) ГЕМА–ПВП кополімерів (ГЕМА:ПВП = 80:20 mass parts): *1* – без наповнювача; *2* – [Zn] = 5 wt.%; *3* – 10; *4* – 15 wt.%.

Fig. 4. Effect of Zn content on temperature dependence of mechanical loss factor tgδ (*a*) and storage modulus G' (*b*) of HEMA–PVP co-polymers (HEMA:PVP = 80:20 mass parts): *1* – without filler; *2* – [Zn] = 5 wt.%; *3* – 10; *4* – 15 wt.%.

ДМТА кополімерів з різним вмістом цинку показав, що інтенсивність піка tgδ зменшується зі збільшенням об'ємної частки порошку цинку у невеликих кількостях (рис. 4*a*), однак після досягнення певного його вмісту спостерігали зростання tgδ та зміщення максимумів в область нижчих температур, що свідчить про посилення сегментальної рухливості та зменшення T_g' і T_g''. За аналогічною залежністю змінюється і модуль накопичення G' (рис. 4*b*). Збільшення концентрації металу призводить до постійного зменшення M_C і до пониження T_g (рис. 4). Причиною цього протиріччя є формування за участю частинок металу додаткових фізичних вузлів та утворення дефектної сітки. Тому в присутності малих

кількостей металу деякі фізико-механічні та теплофізичні характеристики полімерів є вищими порівняно з композитами з більшою концентрацією металевих частинок [12].

Також встановлено, що структурні характеристики та склад одержаних кополімерів значною мірою залежать від співвідношення ГЕМА:ПВП у вихідній композиції – зі збільшенням вмісту ПВП у мономер-полімерній суміші зростає його кількість і у кополімері (рис. 5*a*). Однак у цьому випадку значно зменшується ефективність прищеплення ПВП, що є причиною утворення пористішого внаслідок вимивання ПВП матеріалу із меншим ступенем зшивання (рис. 5*b*).

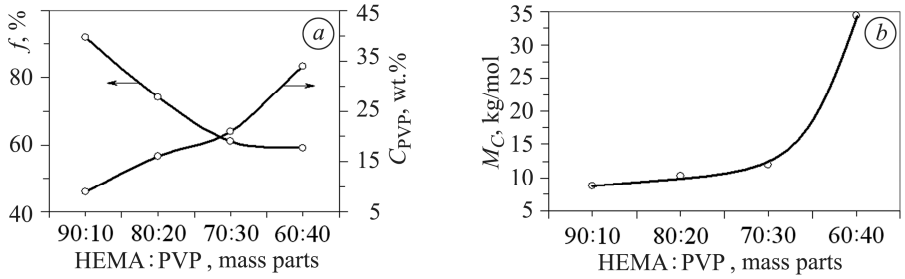

Рис. 5. Вплив складу вихідної композиції (ГЕМА:ПВП) на ефективність прищеплення та вміст у кополімері ПВП (*a*) та на молекулярну масу міжвузлового фрагмента полімерної сітки (*b*) цинковмісних кополімерів ([Zn] = 10 wt.%).

Рис. 5. Effect of initial composition formulation (HEMA:PVP) on grafting efficiency and PVP content in co-polymer (*a*) and on molecular weight of polymer network segment between cross-link points (*b*) of zinc-containing co-polymers ([Zn] = 10 wt.%).

З ДМТА (рис. 6) видно, що зі зростанням вмісту ПВП для цинковмісних матеріалів зміщується температура переходу зі склоподібного стану у високоеластичний в область вищих температур. Згідно з одержаними результатами, кополімер, який містить 10 mass parts ПВП, відзначається однорідністю структури, про що свідчить один пік на температурній залежності tgδ (рис. 6, крива *1*). Отже, кополімеризація ГЕМА–ПВП композицій за малої кількості ПВП відбувається без фазового розшарування полімерної матриці. Для зразків з більшим вмістом ПВП 20…40 mass parts характерні два максимуми (рис. 6, криві *2*, *3*). Як бачимо, підвищення кількості ПВП за постійного вмісту наповнювача несуттєво впливає на зміну температури склування кополімеру, хоча при цьому зменшується здатність до деформації внаслідок нижчої сегментальної рухливості, про що свідчить зменшення піка на температурній залежності tgδ (рис. 6, криві *2*, *3*). В'язко-пружні характеристики можуть змінюватись не тільки внаслідок перетворень надмолекулярної структури, а й від зміни міжмолекулярних відстаней і, відповідно – міжмолекулярної взаємодії. Тому зменшення ступеня зшивання (рис. 5*b*) і, одночасно, погіршення сегментальної рухливості та деяке зростання T_g'' можна пояснити утворенням на поверхні частинок наповнювача щільніших шарів з фізичними вузлами.

На основі отриманих результатів ДМТА можна зробити висновок про значний вплив порошків металів на в'язко-пружні та теплофізичні властивості ГЕМА–ПВП кополімерів. Оскільки синтезовані кополімери можуть експлуатувати у двох фізичних станах – склоподібному (твердому) та високоеластичному (м'якому), тому і досліджували властивості для сухих та гідратованих зразків. Проаналізувавши дані (табл. 1–3) та зіставивши їх із результатами досліджень структурних параметрів та ДМТА, можна відзначити, що дрібнодисперсні порошки металів у складі ГЕМА–ПВП кополімерів впливають як на формування їх структури, так і на властивості. Цей вплив визначають двома чинниками. Перший полягає у фізичній дії на будову полімеру – роль металічної частинки власне

як елемента гетерофазної структури. Другий є результатом тих змін у полімерній матриці, які обумовлені взаємодією на межі розділу полімер–метал і участі поверхні частинки у формуванні хімічної будови полімеру, що проявляється впливом на ефективність прищеплення ПВП. Загальна зміна властивостей наповненої системи, порівняно з вихідним полімером, відбувається внаслідок одночасної дії двох чинників. З одного боку, під час введення металічних порошків зменшується M_C (див. рис. 1, 2), оскільки частинки відіграють роль додаткових вузлів зшивання, наслідком чого є поліпшення міцнісних характеристик. З другого – присутність металів впливає на ефективність прищеплення ПВП, зростання вмісту якого у кополімері також сприяє підвищенню його міцності та теплотривкості. Введення до складу кополімеру 10 wt.% металу (табл. 1) призводить до підвищення його міцнісних характеристик – поверхневої твердості F та теплотривкості за Віка T_V у сухому та твердості H у набряклому стані. Хоча при цьому дещо зменшуються пружні властивості (E) і зростають пластичні (P).

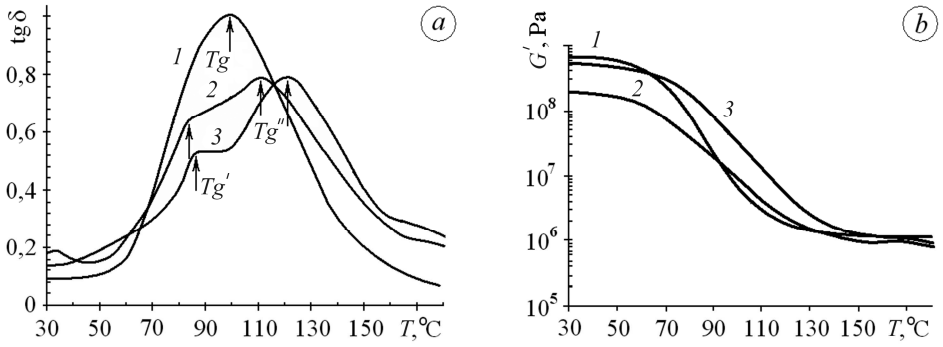

Рис. 6. Температурна залежність тангенса кута механічних втрат tgδ (*a*) та модуля накопичення G' (*b*) ГЕМА–ПВП кополімерів від складу вихідної композиції ([Zn] = 10 wt.%). Склад композиції ГЕМА:ПВП (mass parts): *1* – 90:10; *2* – 80:20; *3* – 60:40.

Рис. 6. Temperature dependence of mechanical loss factor tgδ (*a*) and storage modulus G' (*b*) of HEMA–PVP co-polymers on initial composition formulation ([Zn] = 10 wt.%). Composition formulation HEMA:PVP (mass parts): *1* – 90:10; *2* – 80:20; *3* – 60:40.

Таблиця 1. Вплив природи металу на властивості металонаповнених ГЕМА–ПВП кополімерів (ГЕМА:ПВП = 80:20 mass parts, [Me] = 10 wt.%)

№ з/п	Метал	У твердому стані		У набряклому стані		
		F, MPa	T_V, °C	H, MPa	P, %	E, %
1*	–	260	80	1,4	11	89
2	Zn	275	98	2,0	18	82
3	Ni	325	135	2,8	17	83

Примітка: *[$FeSO_4$] = 0,05 wt.%.

Встановлено, що міцнісні та пружні характеристики також покращуються за підвищення вмісту металевого порошку у композиті (табл. 2). Однак зі збільшенням вмісту металу зменшується теплотривкість за Віка. Очевидно, зростає міцність та пружність через збільшення ступеня зшивання та кількості фізичних вузлів у полімерній сітці. Вплив цинку має переважно адсорбційну природу і пов'язаний з формуванням міжфазних шарів, структура та властивості яких відмінні від характеристик полімеру в об'ємі. Одночасно окремі частинки наповнювача внаслідок фізичної взаємодії з компонентами вихідної полімер-мономерної композиції можуть відігравати роль додаткових фізичних вузлів зшивання, компен-

суючи пониження концентрації хімічних вузлів. Міцнісні характеристики кополімеру у цьому випадку практично лінійно зростають з підвищенням вмісту наповнювача. Однак через дефектність сітки зменшується теплотривкість (табл. 2).

Таблиця 2. Вплив кількості металу на властивості металонаповнених ГЕМА–ПВП кополімерів (ГЕМА:ПВП = 80:20 mass parts)

№ з/п	Вміст Zn, wt.%	У твердому стані		У набряклому стані		
		F, МРа	T_V, °С	*H*, МРа	*P*, %	*E*, %
1	5	241	110	1,6	21	79
2	10	275	98	2,0	18	82
3	15	328	96	2,5	15	85

Одним з основних чинників, які впливають на структуру одержаних кополімерів, є склад вихідної композиції. Як свідчать результати досліджень (табл. 3), блочні кополімери мають достатньо високу твердість та теплотривкість, які зростають зі збільшенням вмісту ПВП в композиції. В набряклому стані спостерігали протилежний вплив ПВП на міцнісні характеристики – збільшення вмісту ПВП понижує твердість та пружні властивості.

Таблиця 3. Вплив композиційного складу на властивості металонаповнених ГЕМА–ПВП кополімерів ([Zn] = 10 wt.%)

№ з/п	Склад композиції, mass parts		У твердому стані		У набряклому стані		
	ГЕМА	ПВП	*F*, МРа	T_V, °С	*H*, МРа	*P*, %	*E*, %
1	90	10	260	87	2,3	17	83
2	80	20	275	97	2,0	18	82
3	70	30	283	99	1,7	20	80
4	60	40	297	110	1,5	25	75

Причиною зменшення твердості (*H*) та пружності (*E*) є зниження ефективності прищеплення та утворення дефектнішої полімерної сітки з меншим ступенем зшивання (див. рис. 5). Макромолекули ПВП, які хімічно не зв’язані зі сіткою полімеру, під час гідратації вимиваються, створюючи дефекти в структурі, які спричинюють пониження міцнісних та пружних властивостей.

ВИСНОВКИ

Експериментально встановлено вплив природи, вмісту металу та складу реакційної композиції на формування структури металонаповнених ГЕМА–ПВП кополімерів. Ефективність прищеплення ПВП та його вміст у кополімері збільшуються зі зростанням активності металевого наповнювача в ініціюванні полімеризації, яка, своєю чергою, зростає із підвищенням електрохімічного потенціалу металу. Виявили, що частинки металів відіграють роль додаткових вузлів просторової сітки кополімеру. За збільшення кількості ПВП у вихідній композиції спостерігали зменшення ефективності його прищеплення та ступеня зшивання. За допомогою ДМТА показано, що в присутності частинок металів формується різна структура полімерної сітки у міжфазному шарі на поверхні металевої частинки і в об’ємі полімеру. Встановлений взаємозв’язок фізико-механічних властивостей та структури отриманих матеріалів, що передбачає можливість керованого їх синтезу з необхідним ступенем зшивання та комплексом властивостей.

РЕЗЮМЕ. Исследованы особенности формирования структуры металлонаполненных композитов на основе сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата с поливинилпирролидоном в зависимости от состава исходной композиции, природы и содержания металла. Установлено, что введенные в полимер порошки металлов выступают в роли дополнительных узлов сшивки и способствуют образованию более сшитой структуры. Экспериментально доказано, что в присутствии частиц металлов образуется полимерная сетка, которая характеризуется различным составом в межфазном слое на поверхности металлической частицы и в объеме полимера. Установлена взаимосвязь физико-механических свойств и структуры полученных сополимеров. Показана возможность управляемого получения пространственно сшитых металлокомпозитов с прогнозируемой структурой и комплексом свойств.

SUMMARY. Features of structure formation of metal-filled composites based on copolymers 2-hydroxyethyl methacrylate with polyvinylpyrrolidone in dependence on initial composition formulation, metal nature and content are investigated. It is determined that metal powders introduced in polymer are like the extra cross-link points that result in the formation of more cross-linked structure. It is experimentally proved that polymer network is formed in the presence of metal particles and such network is characterized by different composition in the interfacial layer on the surface of metal particle and in the polymer bulk. The interrelation between physical and mechanical properties and obtained co-polymers structure is determined. The possibility of controlled obtaining of cross-linked metal composites with predicted structure and complex of characteristics is shown.

1. *Суберляк О. В., Скорохода В. Й., Грищенко О. М.* Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП // Вопросы химии и хим. технологии. – 2000. – № 1. – С. 236–238.
2. *Suberlyak O. V., Skorokhoda V. Y., and Levitsky V. Y.* Copolymers of PVP and products for medicine // Plastics in machine design. – Krakow: Politechnika Krakowska, 1997. – P. 419–422.
3. *Yanez F., Concheiro A., and Alvarez-Lorenzo C.* Macromolecule release and smoothness of semiinterpenetrating PVP–pHEMA networks for comfortable soft contact lenses // European J. of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2008. – **69**, № 3. – P. 1094–1103.
4. *Release* of gentamicin sulphate from a modified commercial bone cement. Effect of (2-hydroxyethyl methacrylate) comonomer and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) additive on release mechanism and kinetics / P. Frutos, E. Diez-Pena, G. Frutos, J. M. Barrales-Rienda // Biomaterials. – 2002. – № 23. – P. 3787–3797.
5. *Microactuators* toward microvalves for responsive controlled drug delivery / Lei-Mei Low, Sukeerthi Seetharaman, Ke-Qin He, Marc J. Madou // Sensors and Actuators. – 2000. – **B**, № 67. – P.149–160.
6. *Suberlyak O. V, Grytsenko O. M., and Hishchak Kh. Ya.* Synthesis of new conducting materials on the basis of polymer hydrogels // Chemistry and chemical technology. – 2008. – **2**, № 2. – P. 99–104.
7. *Гіщак Х. Я., Грищенко О. М., Глушик А. С.* Сорбційні та електропровідні властивості композиційних металогідрогелів полівінілпіролідону залежно від умов набрякання // Вісник НУ "Львівська політехніка". – 2013. – № 761. – С. 369–373.
8. *Суберляк О. В., Скорохода О. В., Тхир И. Г.* Влияние комплексообразования на полимеризацию 2-ОЭМА в присутствии поливинилпирролидона // Высокомолек. соед. – 1989. – **31**, № 5. – С. 336–340.
9. *Савченко Ю. М., Баранова А. І., Ульберг З. Р.* Гідрофільність гелів на основі акриламіду та акрилонітрилу // Доп. АН України. – 1992. – № 2. – С. 108–111.
10. *Researching* influence the nature of metal on mechanism of synthesis polyvinilpyrrolidone metal copolymers / O. V. Suberlyak, O. M. Grytsenko, Kh. Ya. Hischak, N. M. Hnatchuk // Chemistry & chem. tecnology. – 2013. – **7**, №. 3. – P. 289–294.
11. *Суберляк О. В., Порецкая М. Ш., Яремко Г. М.* Особености безынициаторной полимеризации 2-оксиэтилен(мет)акрилата в присутствии поливинилпирролидона // Укр. хим. журн. – 1988. – **54**, № 10. – С. 1109–1111.
12. *Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Росовицкий В. Ф.* Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Полимерные смеси и сплавы. – К.: Наук. думка, 1986. – 384 с.

Одержано 10.02.2015