

## ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА (НАНО)КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

О. М. Гриценко<sup>1</sup>, О. В. Суберляк<sup>1</sup>, Л. Дулебова<sup>2</sup>, І. Гайдос<sup>2</sup>, Б. В. Бережний<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

<sup>2</sup>Технічний університет Кошице, кафедра інженерних технологій та матеріалів  
ogryts@gmail.com

### ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ НІКЕЛЬНАПОВНЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПРОЛІДОНУ ПІД ЧАС ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ З ОДНОЧАСНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ Ni<sup>2+</sup>

<https://doi.org/10.23939/ctas2020.02.127>

Підтверджено перебіг прищепленої полімеризації 2-гідроксіетилметакрилату на полівінілпіролідоні з утворенням сітчастого кополімеру одночасно з хімічним відновленням іонів нікелю. Встановлено вплив процесу відновлення на структурні параметри полімерної матриці – ефективність прищеплення та вміст полівінілпіролідону у кополімері, молекулярну масу міжвузлового фрагмента полімерної сітки. Досліджено вплив присутності компонентів полімер-мономерної композиції на формування частинок нікелевого наповнювача. Встановлено, що відновлення іонів нікелю в процесі полімеризації сприяє рівномірному розподілу утворених частинок металу в об’ємі полімерної матриці.

**Ключові слова:** нікель, полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, гідрогелі, нікель-наповнені гідрогелі

#### Вступ

Введення до структури гідрогелів частинок металів відкриває додаткові можливості для надання їм нових властивостей, наприклад, бактерицидних, антифунгальних, оптичних, каталітичних, електричних, магнітних та їх зміни у потрібному напрямку. Такі матеріали вже використовують в біотехнології, медицині, мікроелектроніці, оптиці і оптоелектроніці, хімічному каталізі, сенсорних пристроях та у інших галузях [1–5]. Через високі значення як поверхневої енергії, так і площі поверхні, дрібнодисперсні металічні частинки, особливо нанорозміру, є ефективними каталізаторами для багатьох хімічних реакцій [6–8]. Особливий науковий і практичний інтерес представляють нікельнаповнені гідрогельні матеріали. Гідрогелі, які містять частинки Ni(0) використовують як каталізатор, наприклад, в реакціях відновлення 2- і 4-нітрофенолів [9], під час гідролізу борогідриду натрію в лужному середовищі для одержання водню [10].

Завдяки своїм унікальним властивостям – еластичності, міцності, пористості, сорбційній

здатності щодо низькомолекулярних речовин, перспективними в даному напрямку є нікельнаповнені гідрогелеві матеріали на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідонем (ПВП). Нами встановлена можливість одержання металонаповнених пГЕМА-пр-ПВП кополімерів методом суміщення процесів полімеризації та хімічного відновлення Ni<sup>2+</sup> [11]. Передумовою здійснення розробленого методу є висока реакційна здатність ГЕМА/ПВП композицій в присутності іонів металів змінного ступеня окиснення [12], можливість здійснення полімеризації у присутності розчинника (H<sub>2</sub>O) з досягненням високої пористості полімерної матриці, яка забезпечує виведення продуктів реакції відновлення з об’єму композиту [13], а також екзотермічні ефекти полімеризації, тепло від яких можна використати для створення необхідних температурних умов для відновлення іонів нікелю [14].

Як показали результати дослідження полімеризації композицій ГЕМА з ПВП, яка відбувається з одночасним хімічним віднов-

ленням  $Ni^{2+}$ , перебіг двох хімічних процесів різної природи обумовлює взаємний вплив на їхню швидкість [14]. Крім впливу на швидкість полімеризації, процес відновлення іонів металу безперечно вплине і на формування структури полімерної матриці, яка, відповідно, визначає властивості композиту. Водночас знання особливостей структури композитів забезпечує можливість прогнозування та зміну у необхідному напрямку їхніх експлуатаційних характеристик.

### Мета дослідження

Метою цієї роботи було дослідити особливості формування структури  $Ni(0)$ -наповнених кополімерів ГЕМА з ПВП, одержаних методом полімеризації з одночасним відновленням  $Ni^{2+}$ .

### Матеріали і методи досліджень

Використовували: 2-гідроксіетилметакрилат (Sigma Chemical Co), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск  $130 \text{ Н/м}^2$ ,  $T_{\text{кип.}}=351\text{К}$ ); полівінілпіролідон (AppliChem GmbH) з ММ 12000 перед використанням сушили при  $338 \text{ К}$  у вакуумі 2 год; пероксид бензоїлу (ПБ), очищений перекристалізацією з етанолу, неорганічні солі ( $NiSO_4$ ,  $NaH_2PO_2$ ,  $AgNO_3$ ) – марок ч.д.а.

Кополімеризацію ГЕМА з ПВП здійснювали в присутності ініціатора радикального типу пероксиду бензоїлу (ПБ) [13]. Відновлення  $Ni^{2+}$  під час полімеризації здійснювали гіпофосфітом натрію у кислому середовищі.

Готували полімер-мономерну композицію (ПМК) ГЕМА/ПВП з ініціатором ПБ. Для цього за кімнатної температури в ГЕМА розчиняли необхідну кількість ПБ та ПВП до одержання гомогенної, без нерозчинних агломератів і механічних включень, суміші. Окремо готували водний розчин окисника ( $NiSO_4$ ) та водний розчин відновника ( $NaH_2PO_2$ ). До розчину окисника додавали активатор відновлення ( $AgNO_3$ ) та оцтову кислоту для забезпечення необхідного рН. ПМК, розчини окисника та відновника перед змішуванням окремо термостатували за необхідної початкової температури полімеризації ( $T_0=50-70^\circ\text{C}$ ). Після термостатування змішували розчини окисника та відновника з одержанням окисно-відновної системи (ОВС). ОВС додавали до ПМК. Одержану суміш дозували у поліетиленову полімеризаційну форму, у якій передбачені вентиляційні канали для видалення водню, що утворюється під час реакції відновлення.

Відновлення  $Ni^{2+}$  за даною методикою відбувається внаслідок тепла екзотермічної реакції полімеризації. Після формування зразки  $Ni/n$ ГЕМА-пр-ПВП композитів промивали у дистильованій воді з метою видалення непрореагованих ГЕМА, ПВП, окисника та відновника, а також продуктів реакції відновлення.

ІЧ спектроскопію, СЕМ, рентгенографічні та дериватографічні дослідження здійснювали за стандартними методиками. Кількість незв'язаного у полімерну сітку ПВП визначали за методикою, описаною у [15], молекулярну масу фрагмента ланцюга між вузлами полімерної сітки ( $M_c$ , кг/моль) кополімерів – за методом Флорі-Ренера [16].

### Результати досліджень та їх обговорення

Полімерна матриця на основі  $n$ ГЕМА-пр-ПВП кополімерів вибрана з огляду на присутність у її структурі карбонільних груп ГЕМА та ПВП, здатних координувати йони металів [12]. Процес одержання нікельнаповнених матеріалів на основі кополімерів  $n$ ГЕМА-пр-ПВП представлено на рис. 1. Суть методу полягає в одночасному перебігу полімеризації ГЕМА у присутності ПВП та відновлення  $Ni^{2+}$ .

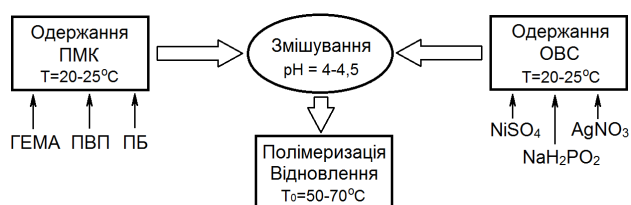


Рис. 1. Принципова схема одержання  $Ni/n$ ГЕМА-пр-ПВП кополімеру.

Зростання швидкості полімеризації ГЕМА у присутності ПВП зумовлено так званим “матричним ефектом” [17], коли молекули мономера сольватовані на полімерній матриці. Однак, утворення комплексу з перенесенням заряду (КПЗ) між ГЕМА та ПВП впливає не лише на кінетику полімеризації, але, що особливо важливо, і на структуру та склад синтезованих кополімерів [17]. Роль матриці в такому випадку відіграє ПВП.

З метою підтвердження перебігу реакції з передачею кінетичного ланцюга на макромолекулу ПВП і утворення прищепленого кополімеру під час полімеризації ГЕМА в присутності ПВП з одночасним хімічним відновленням  $Ni^{2+}$  були отримані і проаналізовані ІЧ спектри ПВП,

та металонаповненого кополімеру ГЕМА з ПВП, екстрагованого водою до повного видалення непрореагованого ПВП. Аналіз ІЧ спектрів показує, що в спектрах металонаповнених кополімерів присутні характеристичні смуги ПВП в областях  $844\text{ см}^{-1}$ ,  $1170\text{ см}^{-1}$ ;  $1320\text{ см}^{-1}$ ;  $1460\text{ см}^{-1}$ ,  $1650\text{ см}^{-1}$  [18]. Цей факт вказує на наявність у кополімері ланок ПВП. На відщеплення гідрогену від карбону основного ланцюга ПВП, який зв'язаний з нітрогеном піролідонного циклу, вказує зміна інтенсивності смуги поглинання в ділянці  $1318\text{--}1320\text{ см}^{-1}$ , яка суттєво зменшується у випадку переходу від ПВП до екстрагованого наповненого кополімеру і є характерною для деформаційних коливань С–Н групи [12]. Крім того на ІЧ спектрах кополімерів спостерігається значне зменшення інтенсивності характеристичної смуги ПВП в ділянці  $1372\text{ см}^{-1}$ , яка вказує на вільні коливання зв'язку  $-\text{CH}_2-\text{C}^{\leftarrow}$  полівінілпіролідону [19], що є доказом участі карбону основного ланцюга ПВП, який зв'язаний з третинним атомом нітрогену, в реакції прищеплення.

Утворення сітчастого кополімеру та вплив вмісту відновленого  $\text{Ni}^{2+}$  на термічну стійкість  $\text{Ni}/\text{пГЕМА-пр-ПВП}$  композитів підтверджено порівнянням результатів термогравіметричного (ТГ) та диференціально термічного (ДТА) аналізів суміші гомополімерів поліГЕМА та ПВП у співвідношенні 80 : 20 мас.ч. з попередньо отриманим хімічним осадженням порошку нікелю у кількості 1,5 мас. % (зразок 1), кополімерів із співвідношенням вихідної композиції ГЕМА : ПВП : ОВС = 80 : 20 : 100 мас.ч., одержаних полімеризацією з одночасним відновленням  $\text{Ni}^{2+}$  – зразок 2 (ГЕМА : ПВП = 80:20 мас.ч.,  $[\text{Ni}] = 1,5$  мас. %) та зразок 3 (ГЕМА : ПВП = 80:20 мас.ч.,  $[\text{Ni}] = 16$  мас. %) (рис. 2.). Як видно з отриманих кривих ТГ аналізу, на першому етапі відбувається незначна втрата маси зразків, пов'язана з випаровуванням фізично зв'язаної вологи (до  $200^\circ\text{C}$ ). Інтенсивна втрата маси суміші гомополімерів (зразок 1) починається приблизно за температури  $200^\circ\text{C}$ , тоді як зразки кополімерів 2 та 3 починають втрачати масу за  $220^\circ\text{C}$  та  $235^\circ\text{C}$  відповідно. Втрата основної маси зразків відбувається в температурному інтервалі  $200\text{--}440^\circ\text{C}$ . В даному температурному інтервалі зразок 1 (рис. 2., а) втрачає 81 мас. % маси, зразки 2 та 3 – 81 мас. % та 67 мас. %, відповідно (рис. 2, б, в). Найменша втрата маси під час деструкції

зразка 3 та найвища температура початку деструктивних процесів свідчить про вплив більшого вмісту осадженого металу на формування густої фізичної сітки з металом в вузлах. Водночас, на кривій ДТА зразка 1 в інтервалі температур  $180\text{--}220^\circ\text{C}$  спостерігається пік екзо-ефекту з наступним незначним поглинанням тепла.

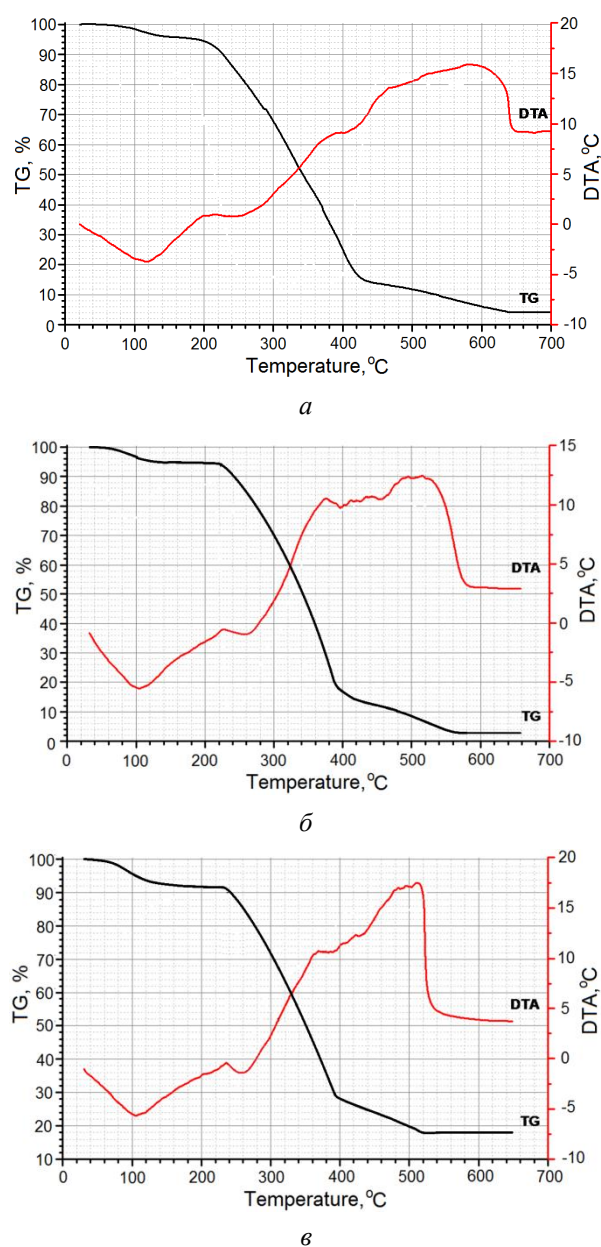


Рис. 2. Термогравіметричний (ТГ) і диференційно-термічний (ДТА) аналіз (ко)полімерів:  
 а – зразок 1: суміш  $\text{пГЕМА}/\text{ПВП}/\text{Ni}$  ( $\text{пГЕМА}$  :  $\text{ПВП} = 80:20$  мас.ч.,  $[\text{Ni}] = 1,5$  мас. %); б – зразок 2:  $\text{Ni}/\text{пГЕМА-пр-ПВП}$  ( $\text{ГЕМА}$  :  $\text{ПВП} = 80:20$  мас.ч.,  $[\text{Ni}] = 1,5$  мас. %); в – зразок 3:  $\text{Ni}/\text{пГЕМА-пр-ПВП}$  ( $\text{ГЕМА}$  :  $\text{ПВП} = 80:20$  мас.ч.,  $[\text{Ni}] = 16$  мас. %)

Екзотермічний ефект, який проявляється в температурному інтервалі 180–220°C, відповідає процесу термоокиснення слабозв'язаних з полімерним ланцюгом груп з наступною деструкцією та виділенням летких [15]. Термоокиснення полімеру в межах 180–220°C відбувається за місцем гідрогену біля карбону основного ланцюга ПВП, який зв'язаний з нітрогеном піролідонового циклу – очевидно, утворюється пероксидна група, яка розкладається з утворенням радикалів та виділенням тепла [15]. Разом з тим, на кривих ДТА кополімерів екзотермічний пік в інтервалі 180–220°C зміщений на 40°C в область 220–260°C. Екзоефект окиснення на кривій ДТА, а також початок інтенсивної втрати маси за вищих температур свідчать про вищу термостійкість металонаповнених кополімерів у порівнянні із сумішшю гомополімерів. Отримані результати можна пояснити меншим вмістом у складі кополімеру атомів гідрогену біля карбону основного ланцюга ПВП, який зв'язаний з третинним атомом нітрогену, а також участю осаджених частинок Ni(0) в утворенні стійкої фізичної сітки. Ендоефект в інтервалі температур 220–280°C зразків 2 та 3, порівняно з зразком 1 є більш глибоким і зміщеним у ділянку вищих температур. Це свідчить про утворення більш щільної структури кополімеру. Для суміші поліГЕМА і ПВП характерне найменше значення ендоефекту, який зміщений в ділянку нижчих температур (рис. 2, а) і максимальний екзоефект згорання. Порівнюючи швидкість втрати маси зразків з різним вмістом відновленого Ni<sup>2+</sup>, бачимо, що кополімер із більшим вмістом нікелю (зразок 3) характеризується вищою термічною стійкістю. Тому можна стверджувати, що частинки осаженого металу впливають на структурування кополімеру, очевидно, внаслідок локалізації молекул мономера у полі поляризованого комплексу Me/ПВП, а також участь металу в утворенні фізичної стійкої сітки. На кривих ДТА кополімерів присутні екзотермічні піки в інтервалі температур 360–400°C. Оскільки в цьому інтервалі температур не спостерігається зростання маси зразків, ці екзоефекти можливо віднести до горіння органічної фази, а також процесу кристалізації нікелю [20]. Зміна нахилу кривої ДТА зразка 3 після згаданого екзоефекту викликана фазовим переходом другого роду і пов'язана з втратою феромагнітних властивостей нікелю (точка Кюрі). Для нікелю точка Кюрі

становить  $T_k=358^\circ\text{C}$  [20]. Підвищення температури вище 400°C супроводжується появою на кривій ДТА екзоефекту в інтервалі температур 460–520°C, який свідчить про окиснення Ni поряд з горінням органічної маси.

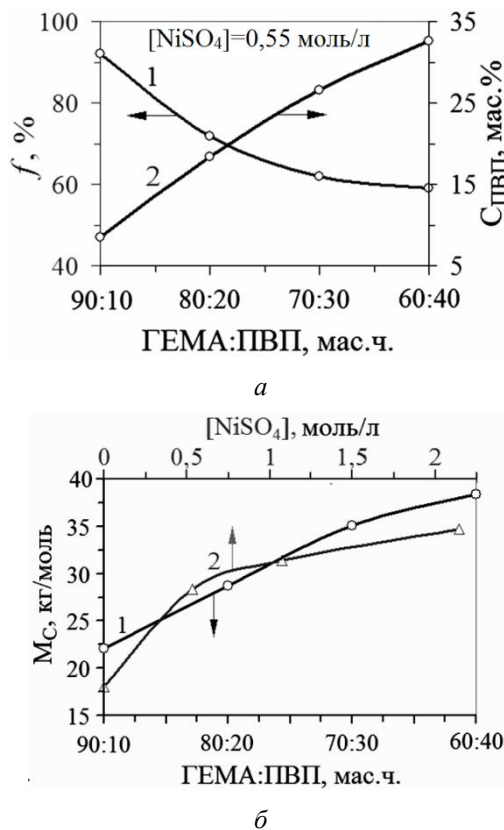
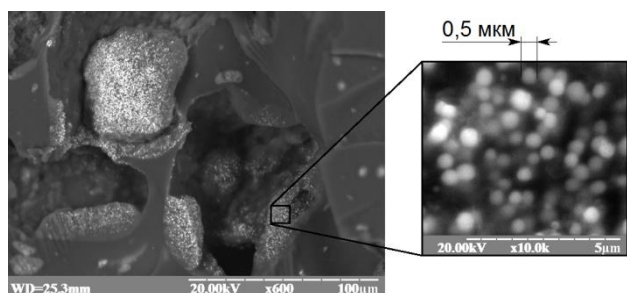


Рис. 3. Структурні характеристики Ni/nГЕМА-пр-ПВП кополімерів: а – вплив складу вихідної ПМК на ефективність прищеплення,  $f$  (1) та вміст у кополімері ПВП,  $S_{\text{ПВП}}$  (2); б – вплив складу вихідної ПМК (1) та концентрації  $\text{NiSO}_4$  (2) на молекулярну масу міжвузлового фрагмента полімерної сітки,  $M_c$

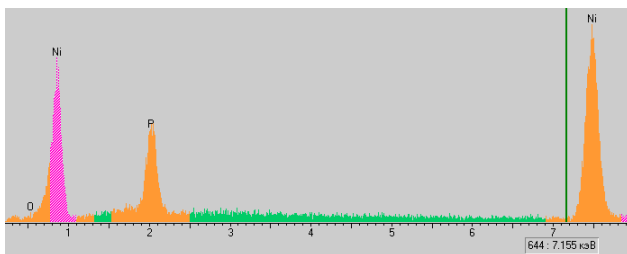
Додатковим підтвердженням утворення прищепленого кополімеру є результати досліджень кількості прищепленого ПВП в кополімері. Попередніми дослідженнями [21] встановлено, що присутність у складі кополімерів алкілметакрилатів ПВП надає їм підвищених гідروفільності та механічних властивостей, порівняно з 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 ( $f$ ), склад кополімеру, тобто співвідношення ГЕМА:ПВП у кополімері, а також густиною

зшивання полімерної сітки (на основі  $M_c$ ). Структурні характеристики одержаних кополімерів та склад кополімеру 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. 3, а).

Однак у цьому випадку значно зменшується ефективність прищеплення ПВП, що є причиною утворення матеріалу з більшою пористістю та меншим ступенем зшивання (рис. 3, б). Зменшення густоти структурної сітки кополімеру пов'язане з впливом ПВП (рис. 3, б, крива 1), макромолекули якого в сітці відіграють роль своєрідних розпушувачів – відбувається утворення макрорадикалів значних розмірів під час передачі ланцюга на полімер, що збільшує розмір міжвузлового фрагменту. Аналізуючи одержані результати, слід відзначити значно менший ступінь зшивання отриманих кополімерів, порівняно з параметрами сітки ненаповнених кополімерів [21] та композитів, отриманих полімеризаційним наповненням порошком нікелю [22]. Дане явище пояснюється утворенням додаткових пустот в композиті після вимивання непрореагованих компонентів ОВС та продуктів реакції відновлення. Із збільшенням вмісту окисника у композиції  $M_c$  зростає (рис. 3, б, крива 2).



а



б

Рис. 4. Мікрофотографії нікельнаповненого композиту (а) та ЕДА поверхні наповнювача (б) (ГЕМА:ПВП:  $P_{OVC}=80:20:25$  мас.ч.;  $[NiSO_4]=1,1$  моль/л,  $[NaH_2PO_2]=2,9$  моль/л)

На рис. 4. наведені СЕМ фотографії зразка Ni/пГЕМА-пр-ПВП кополімеру. СЕМ з високою роздільною здатністю показує рівномірний розподіл одержаних Ni-частинок на поверхні пор і в об'ємі композиту, які відзначаються вузькою полідисперсністю за розмірами. За формою усі частинки є сферичними з середнім діаметром 0,5 мкм.

Рівномірність розподілу частинок нікелю в об'ємі полімерної матриці забезпечується ще на стадії змішування компонентів вихідної композиції завдяки комплексоутворенню, яке супроводжується утворенням міжмолекулярних контактів між мономером, йоном металу та карбаматними групами ланцюга ПВП і, таким чином, фіксації  $Ni^{2+}$  (рис. 5). Наслідком присутності такої взаємодії є координування йонів  $Ni^{2+}$  з наступною стабілізацією утворених частинок Ni(0).

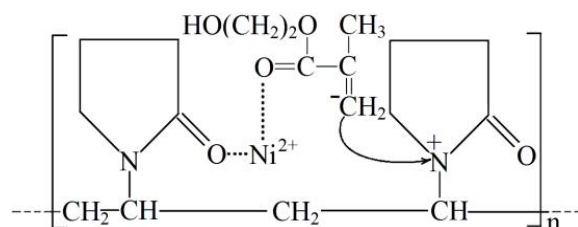


Рис. 5. Потрійний комплекс з перенесенням заряду ПВП/ $Ni^{2+}$ /ГЕМА

Існування потрійного комплексу між ПВП, ГЕМА та йонами металів змінного ступеня окиснення було доведено у попередніх працях [23].

Висока швидкість полімеризації [13] та інтенсивність відновлення  $Ni^{2+}$  [24] викликає утворення пористої структури полімерної матриці з розміром пор в межах 10–70 мкм. За допомогою ЕДА встановлено якісний склад поверхні одержаного наповнювача (рис. 5, б). Отримані дані показують, що на спектрі ЕДА крім нікелю присутні лінії характерні для фосфору та кисню. За інтенсивністю лінії кисню можна стверджувати про мінімальний вміст оксиду на поверхні осадженого Ni. Додатковим доказом синтезу наповнювача з мінімальною оксидною плівкою є колір композиту, який за інтенсивністю наближається до кольору металічного нікелю. Очевидно, що плівка полімеру, яка покриває утворені частинки металу, запобігає швидкому окисненню його поверхні.

Результати, отримані за допомогою СЕМ не дають можливості стверджувати про одержання нуль-валентного металу внаслідок

хімічного відновлення під час полімеризації. Для додаткового підтвердження утворення металічного нікелю здійснено рентгеноструктурний аналіз одержаних композитів. Однак, аналізуючи отриману рентгенограму, можна зауважити, що на кривій відсутні піки, які відповідають Ni(0) (рис. 6, крива 1). Хоча, підтвердженням утворення металічного нікелю свідчать магнітні

властивості одержаних композитів. Можливо припустити, що під час відновлення з одночасною полімеризацією утворюється рентгеноаморфний метал, який не проявляється на рентгенограмах. Для підтвердження висунутого припущення здійснено рентгеноструктурний аналіз зразків після їх термообробки (рис. 6, крива 2).

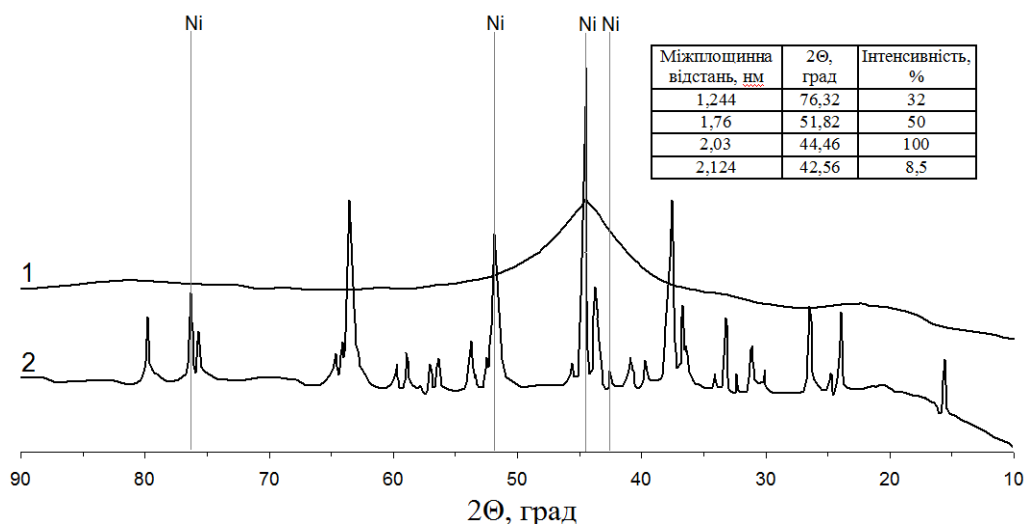


Рис. 6. Дифрактограми Ni(0)/nГЕМА-pp-ПВП композиту: 1 – до термообробки; 2 – після термообробки

Термообробку здійснювали протягом 2 год за температури 500°C. Як видно з отриманої рентгенограми, після рекристалізації з'являються піки, характерні Ni(0) (рис. 6, крива 2). Враховуючи той факт, що зразки для аналізу використовувалися відмиті від залишків окисника, відновника та продуктів реакції відновлення, можна зробити стверджувальний висновок, що піки, характерні Ni(0) з'явилися після рекристалізації рентгеноаморфного металу, одержаного хімічним відновленням Ni<sup>2+</sup> під час процесу полімеризації.

### Висновки

Таким чином, виконані дослідження дали змогу підтвердити утворення прищепленого сітчастого кополімеру під час здійснення полімеризації ГЕМА в присутності ПВП з одночасним відновленням Ni<sup>2+</sup>. Досліджено закономірності взаємного впливу процесів полімеризації та утворення нікелевих частинок на структуру полімерної матриці і частинок металу-наповнювача. Встановлено залежність особливостей формування структури композиту від синергетичних ефектів, викликаних одночасним

здійсненням двох процесів. Доведено, що відновлення йонів металу впливає на формування структури полімерної матриці – утворюється полімерна сітка з меншою густиною зшивання. Водночас, в присутності компонентів полімеромономерної композиції під час процесу полімеризації формуються частинки Ni(0), які відзначаються вузькою полідисперсністю за розмірами та рівномірним розподілом в об'ємі композиту, що забезпечує ізотропність його властивостей.

### References

1. Thomas, V., Namdeo, M., Murali Mohan, Y., Bajpai, S. K., & Bajpai, M. (2007). Review on Polymer, Hydrogel and microgel metal nanocomposites: a facile nanotechnological approach. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 45, 107–119. <https://doi.org/10.1080/10601320701683470>.
2. Schexnailder, P., & Schmidt, G. (2009). Nanocomposite polymer hydrogels. *Colloid and Polymer Science*, 287, 1–11. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1949-0>.
3. Spanoudaki, A., Fragiadakis, D., Vartzeli-Nikaki, K., Pissis, P.; Hernandez, J.C.R., & Pradas, M.M. (2006). Nanostructured and nanocomposite hydrogels for biomedical applications. In J. P. Blitz, V. M. Gun'ko

- (Ed.), *Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science* (pp. 229–240). Dordrecht: Springer. [https://doi.org/10.1007/1-4020-4741-X\\_20](https://doi.org/10.1007/1-4020-4741-X_20).
4. Urban, G. A., & Weiss, T. (2009). Hydrogels for biosensors. In G. Gerlach, K. F. Arndt (Ed.), *Hydrogel Sensors and Actuators*. (pp. 197–220). Berlin: Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-75645-3\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-540-75645-3_6).
5. Tan, N.P.B., Lee, C.H., & Li, P. (2016). Green synthesis of smart metal/polymer nanocomposite particles and their tuneable catalytic activities. *Polymers*, 8, 105–118. <https://doi.org/10.3390/polym8040105>.
6. Sahiner, N. (2013). Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis. *Progress in Polymer Science*, 38, 1329–1356. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.004>.
7. Zheng, Y., & Wang, A. (2012). Ag nanoparticle-entrapped hydrogel as promising material for catalytic reduction of organic dyes. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 16552–16559. doi:10.1039/c2jm32774k.
8. Hapiot, F., Menuel, S., & Monflier, E. (2013). Thermoresponsive Hydrogels in Catalysis. *ACS Catalysis*, 3, 1006–1010. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs400118c>.
9. Sahiner, N., Ozay, H., Ozay, O., & Aktas, N. (2010). New catalytic route: Hydrogels as templates and reactors for in situ Ni nanoparticle synthesis and usage in the reduction of 2- and 4-nitrophenols. *Applied Catalysis A: General*, 385, 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.004>.
10. Cai, H., Lu, P., & Dong, J. (2016). Robust nickel-polymer nanocomposite particles for hydrogen generation from sodium borohydride. *Fuel*, 166, 297–301. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.011>.
11. Koval, Yu. B., Grytsenko, O. M., Suberlyak, O. V., & Voloshkevych, P. P. (2015). Vstanovlennya temperaturnoho rezhymu oderzhannya metalohidroheliiv polivinilpirolidonu na stadiyi polimeryzatsiyi. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika"*, 812, 372–378. [in Ukrainian].
12. Suberlyak, O., Grytsenko, O., & Kochubei, V. (2015). The role of FeSO<sub>4</sub> in the obtaining of polyvinylpyrrolidone copolymers. *Chemistry & Chemical Technology*, 9, 429–434. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht09.04.429>.
13. Grytsenko, O. M., Hnatchuk N. M., & Suberlyak, O. V. (2013). Vplyv initsiyuvalnoyi systemy na strukturu ta vlastyvoli hidroheliiv na osnovi kopolimeriv polivinilpirolidonu. *Skhidno-Yevropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohiy – Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5/8(65), 59–63. [in Ukrainian].
14. Pokhmurska, A. V., Grytsenko, O. M., Suberlyak, O. V., & Gorbenko, N. Ye. (2019). Thermometric investigations of 2-hydroxyethylmethacrylate polymerization at the presence of olyvinylpyrrolidone with simultaneous nickel ions reduction. *Naukovyy visnyk NLTU Ukrayiny – Scientific Bulletin of UNFU*, 29(3), 99–103. [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15421/40290321>.
15. Suberlyak, O. V., Skorokhoda, V. Y., & Tkhir, I. G. (1989). Sopolimery metakrilovykh efirov glikoley s PVP dlya polucheniya dializnykh membran. *Zhurnal prikladnoy khimii – Journal of Applied Chemistry*, 6, 1330–1333. [in Russian].
16. Wong, R., Ashton, M., & Dodou, K. (2015). Effect of crosslinking agent concentration on the properties of unmedicated hydrogels. *Pharmaceutics*, 7, 305–319. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics7030305>.
17. Suberlyak, O., & Skorokhoda, V. (2018). Hydrogels based on polyvinylpyrrolidone copolymers. In S. Haider, A. Haider (Ed.), *Hydrogels* (pp. 136–214). London: IntechOpen. DOI: 10.5772/intechopen.72082.
18. Bühler, V. (2005). *Polyvinylpyrrolidone excipients for pharmaceuticals: povidone, crospovidone and copovidone*. Berlin, Heidelberg: Springer. <https://doi.org/10.1007/b138598>
19. Khaslam, D., & Villis, G. (1971). Identifikatsiya i analiz polimerov: avtoriz. per. s angl. Moskva: Khimiya. [in Russian].
20. Semko, L. S., Kruchek, O. I., Dzyubenko, L. S., Horbyk, P. P., & Oranska, O. I. (2008). Peretvorenniya v nanostrukturnykh poroshkakh nikelyu i nanokompoziti nikel/dekstran. *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohiyi – Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*, 6, 1, 137–146. [in Ukrainian].
21. Grytsenko, O. M., Skorokhoda, V. Y., & Yadushyn's'kyi R. Ya. (2004). Strukturni parametry ta vlastyvoli kopolimeriv 2-OEMA-PVP, oderzhanykh v prysutnosti Fe<sup>2+</sup>. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika"*, 488, 300–303. [in Ukrainian].
22. Suberlyak, O. V.; Hrytsenko, O. M.; & Hishchak, K. Y. (2016). Influence of the metal surface of powder filler on the structure and properties of composite materials based on the co-polymers of methacrylates with polyvinylpyrrolidone. *Materials Science*, 52, 155–164. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9938-9>
23. Grytsenko, O. M. (2006). Doslidzhennya kompleksoutvorenniya v systemi polivinilpirolidon-metakrylat-ion metalu. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika"*, 533, 295–298. [in Ukrainian].
24. Grytsenko, O. M., Suberlyak, O. V., Moravskyy, V. S., & Gayduk, A. V. (2016). Doslidzhennya kinetychnykh zakonomirnostey khimichnoho osadzhennya nikelyu. *Skhidno-Yevropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohiy – Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1/6(79), 26–31. [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.59506>.

*О. М. Гриценко, О. В. Суберляк, Л. Дулебова, І. Гайдос, Б. В. Березний*

**O. M. Grytsenko<sup>1</sup>, O. V. Suberlyak<sup>1</sup>, L. Dulebova<sup>2</sup>, I. Gaydos<sup>2</sup>, B. V. Berezhnyy<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University

Department of Chemical Technology of Plastics Processing

<sup>2</sup>Technical University of Košice, Department of Engineering Technologies and Materials

**STRUCTURE FORMATION PECULIARITIES  
OF NICKEL-FILLED POLYVINYLPIRROLIDONE COPOLYMERS  
DURING POLYMERIZATION WITH SIMULTANEOUS Ni<sup>2+</sup> REDUCTION**

**The course of the grafted polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate on polyvinylpyrrolidone with the formation of a reticulated copolymer with simultaneously chemical reduction of nickel ions is confirmed. The influence of the reduction process on the structural parameters of the polymeric matrix – the grafting efficiency and the content of polyvinylpyrrolidone in the copolymer, the molecular weight between crosslinks is established. The influence of the presence of polymer-monomer composition components on the particles formation of nickel filler is investigated. It has been found that the nickel ions reduction during the polymerization process promotes a uniform distribution of the formed metal particles in the polymer matrix volume.**

**Key words: nickel, polyvinylpyrrolidone, 2-hydroxyethylmethacrylate, hydrogels, nickel-containing hydrogels**