

Ю.Я. Мельник, О.З. Галишин, В.Й. Скорохода  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ДИФУЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

© Мельник Ю.Я., Галишин О.З., Скорохода В.Й., 2009

**Наведено результати досліджень діалізної проникності гідрогелевих плівок на основі кополімерів полівінілпіролідону з гідроксіетилметакрилатом залежно від їхнього складу, товщини та режимів діалізу. Підтверджено можливість використання синтезованих гідрогелів як дифузійних діалізних мембран.**

**Results of researches dialysis permeability films from hydrogel on the basis of copolymers of polyvinylpyrrolidone with hydroxymethacrylate dependence from their composition, thickness and modes of dialysis are brought. Possibility using of the synthesized hydrogels as diffusive dialysis membranes is confirmed.**

**Постановка проблеми.** Стрімкий розвиток полімерної науки і техніки спричинив широке впровадження полімерних матеріалів у різні галузі народного господарства. Особливу зацікавленість викликає використання полімерів у медицині. Одним з основних завдань, яке постає під час розроблення матеріалів медичного призначення, є створення такої матеріальної системи, яка могла б близько до реальної відтворювати біологічні функції живого організму.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Створення біологічно сумісних діалізних дифузійних мембран, здатних вибірково пропускати ті чи інші речовини не лише за величиною молекул, але й залежно від їхньої природи і умов розділення, є актуальною проблемою сьогодення в аспекті застосування полімерів медичного призначення [1]. Перспективними у цьому напрямку є рідкоструктуровані прищеплені кополімери метакрилатів і функційно активних полімерів, зокрема, полівінілпіролідону (ПВП), які через комплекс цінних властивостей ефективно застосовуються у медицині, зокрема, для виготовлення контактних лінз, біологічно сумісних імплантатів та плівкових лікувальних матеріалів, мембран для концентрування і очищення біологічних сполук, систем контролюваного вивільнення ліків тощо [2, 3]. Такі матеріали після сорбування води утворюють полімерні гідрогелі. Плівкові гідрогелі можуть бути отримані різними способами з використанням водорозчинних високогідрофільних полімерів і мономерів. Істотною перевагою методу формування гідрогелевих плівок з розчинів є те, що розчинником є вода, а це важливо не тільки з технологічної і екологічної точок зору, але є найприйнятнішим для формування мембранних матеріалів медичного призначення.

Для визначення можливості конкретного використання плівкових гідрогелів як мембран важливо знати кінетичні особливості їхніх дифузійних властивостей. У в'язку з цим у цій роботі досліджено взаємозв'язок дифузійних властивостей рідкоструктурованих плівкових гідрогелів на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з ПВП з їхнім складом і умовами проведення діалізу.

**Мета роботи** – встановити основні кінетичні закономірності дифузійної проникності гідрогелевих плівок на основі кополімерів ГЕМА-ПВП під час діалізу з метою визначення можливостей їхнього практичного застосування, зокрема як (гемо)діалізних мембран та плівкових покриттів для систем пролонгованого вивільнення ліків.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Гідрогелеві плівки отримували кополімеризацією композицій ГЕМА з ПВП у воді за масового співвідношення мономерної фази і води, що дорівнює 1:1. Як ініціатор використовували калію персульфат у кількості 0,25 % мас. від полімер-мономерної композиції. Полімеризацію композицій здійснювали між двома пластинами зі скла чи фторопласту, розміщеними на віддалі, яка визначала необхідну товщину мембрани; температуру у сухоповітряному термостаті регулювали з точністю  $\pm 1$  °С. Для досягнення однорідних властивостей в об'ємі реакційної композиції і більшої завершеності реакції використовували ступеневий режим синтезу: 55 °С – 2,5 год; 70 °С – 3 год, який був обґрунтований на підставі досліджень кінетики полімеризації вказаних композицій [4]. Для зміцнення гідрогелеві плівки армували під час формування поліамідною сіткою з розмірами комірок  $1,5 \times 1,5 \cdot 10^{-4}$  м. Отримані плівки промивали і зберігали у водно-спиртових розчинах, перед дослідженнями промивали дистильованою водою протягом 24 год. Їхні механічні властивості та вміст подано у таблиці.

#### Властивості гідрогелевих плівок

№ з/п	Склад композиції, мас. ч.*		Міжвузлова молекулярна маса фрагмента сітки, $M_c$ , кг/моль	Водовміст, %	Міцність під час розтягування, $\sigma_p$ , МПа	Відносне видовження під час розриву, $\epsilon$ , %
	ГЕМА	ПВП				
1.	10	0	12	42	0,53	165
2.	9	1	20	45	0,46	190
3.	8	2	24	48	0,40/11,2**	235
5.	7	3	38	53	0,31	270
6.	5	5	51	61	0,22	295

\* – на 10 мас. ч.  $H_2O$ ; \*\* – для плівки, яка армована поліамідною сіткою.

Дифузійні властивості гідрогелевих плівок досліджували у динамічному режимі (швидкість потоку рідини  $V_d = 1 \dots 4$  дм<sup>3</sup>/год) під час діалізу водних розчинів модельної речовини (натрію хлориду) за розробленою методикою [5] з використанням лабораторного діалізатора, який складається з протічної діалізної комірки ефективною площею  $1,9 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>, схематично зображеною на рис. 1, і перистальтичної помпи. Корпус (1) комірки складається з двох камер (3), виготовлених з жорсткого прозорого пластику. Гідрогелеву плівку (5), яку досліджували, вміщували між еластичними ущільненнями (4) камер комірки і затискали шпильками через отвори (6). Діалізна комірка прозорими поліорганосилоксановими трубками з'єднана через перистальтичну помпу з ємностями з перфузатом (водні розчини натрію хлориду) та з діалізатом (дистильована вода).

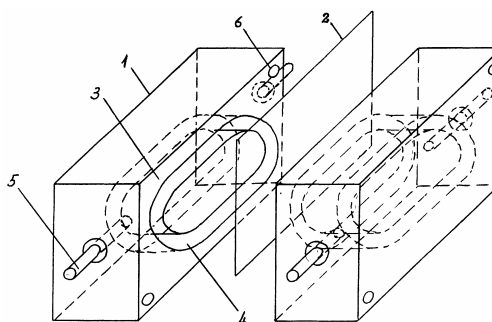


Рис. 1. Схема протічної діалізної комірки

Проникність плівок визначали за зміни електропровідності розчинів під час діалізу за допомогою вимірювального моста Р 5010 з використанням платинових електродів порівняння, занурених у ємність з діалізатом. Попередньо проводили калібрування приладу за водними розчинами натрію хлориду визначеної концентрації.

Діалізму проникність мембрани оцінювали за кількістю електроліту, який продифундував через неї. Для вибору гідрогелевих плівок для досліджень вивчали вплив складу кополімеру на швидкість дифузії через них NaCl на початкових стадіях (рис. 2, а). Як показав аналіз одержаних результатів, проникність плівок значною мірою визначається складом гідрогелю. Із збільшенням кількості ПВП у вихідній композиції швидкість дифузії зростає, однак підвищення вмісту ПВП у полімер-мономерній композиції понад 20 % мас. не приводить до пропорційного збільшення швидкості дифузії NaCl. З врахуванням цього, а також того факту, що збільшення вмісту ПВП є причиною погіршення механічної міцності гідрогелевих плівок (таблиця), для подальших досліджень використовували плівки із вмістом ПВП у композиції до 20 % мас.

Зі збільшенням вмісту у складі плівкового гідрогелю ПВП густина його сітки зменшується (зростає міжвузлова молекулярна маса фрагмента сітки  $M_c$ ) (таблиця). Це пов'язано з тим, що макромолекули ПВП відіграють роль своєрідного розрихлювача, що поряд з вимиванням незв'язаної частки ПВП при гідратації додатково розрихлює сітку полімеру, вільний простір якої буде заповнюватись водою. Така зміна у структурі кополімеру очевидно і буде впливати на дифузійні властивості гідрогелів, зокрема, на коефіцієнт дифузії та швидкість вивільнення речовин через гідрогелеву плівку.

Швидкість дифузії розчиненої речовини можна у широких межах регулювати також товщиною плівки гідрогелю (рис. 2, б). Зі збільшенням товщини плівок  $\delta$  їхня проникність закономірно знижується, проте навіть для  $\delta = 600$  мкм вона залишається високою, що може свідчити про характер їхньої пористості [6]. За збільшення концентрації натрію хлориду у вихідному розчині (рис. 2, б, кр. 1, 1') швидкість його дифузії зростає.

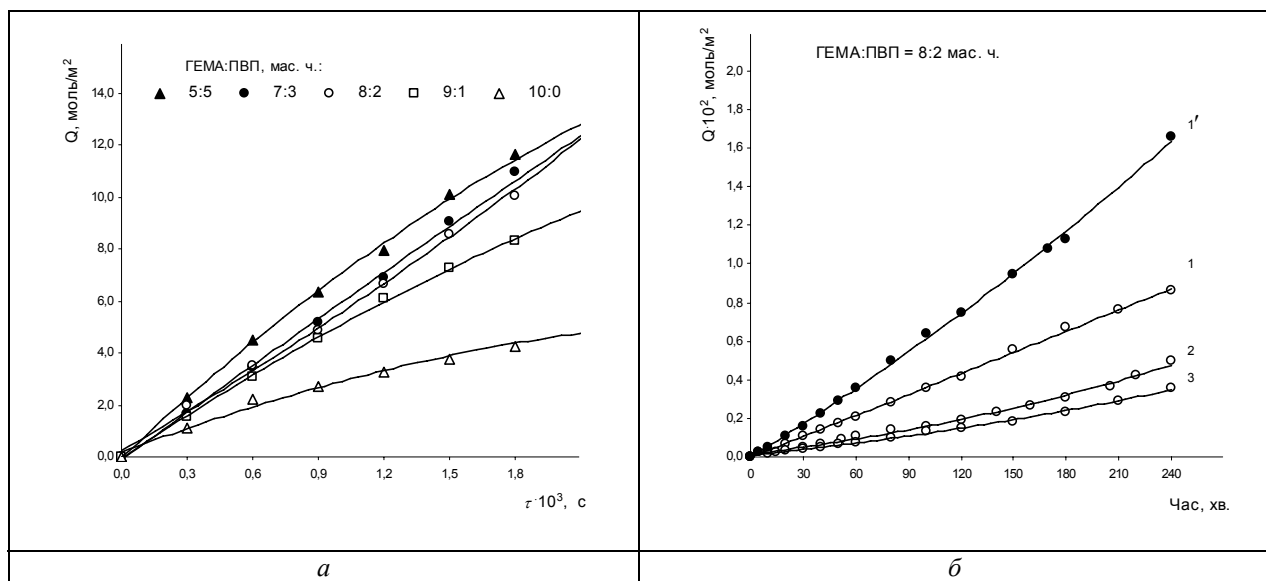


Рис. 2. Кінетичні криві діалізної проникності гідрогелевих плівок на основі кополімерів ГЕМА-ПВП для NaCl ( $V_0 = 3 \text{ дм}^3/\text{год}$ ;  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ ):

а –  $\delta = 200$  мкм;  $C_{\text{NaCl}} = 0,154 \text{ моль}/\text{дм}^3$ ;

б –  $\delta$ , мкм: 1, 1' – 200; 2 – 400; 3 – 600;

$C_{\text{NaCl}}$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1...3 – 0,154; 1' – 0,342

Діалізна проникність плівкових гідрогелів значною мірою залежить і від швидкості руху потоку рідини вздовж мембрани. Дослідженнями встановлено, що за збільшення швидкості потоку рідини з 3 до 4 дм<sup>3</sup>/год швидкість дифузії натрію хлориду через плівку на основі ГЕМА-ПВП зростає майже вдвічі (рис. 3, а).

З метою встановлення можливості використання досліджуваних плівкових гідрогелів як гемодіалізних мембран досліджували вплив температури діалізу на їхню проникність. Встановлено, що швидкість дифузії NaCl значно зростає з підвищенням температури діалізу (рис. 3, б, кр. 1, 6), проте така мембрана зазнає значної деформації через низьку міцність і високу еластичність.

Недостатня механічна міцність гідрогелевих плівок на основі кополімерів ГЕМА-ПВП, яка залежно від їхнього складу знаходиться в межах 0,2...0,5 МПа, також не дає можливості рекомендувати їх для використання в баромембранних процесах, зокрема ультрафільтрації, що є необхідною умовою під час використання їх як гемодіалізних мембран. Для армованої поліамідною сіткою гідрогелевої плівки міцність при розриванні зростає з 0,4 до 11,2 МПа, проте ефективна площа робочої поверхні мембрани зменшується на 40 %, що, своєю чергою, значно знизить продуктивність мембрани в процесі ультрафільтрації. У той самий час армування незначно впливає на діалізну проникність гідрогелів (рис. 3, б, кр. 2, 3), а швидкість дифузії NaCl для армованих плівок зростає значно меншою мірою з підвищенням температури діалізу (рис. 3, б, кр. 2, 4, 5), ніж для неармованих плівок, причиною чого, на нашу думку, є зменшення їхньої еластичності.

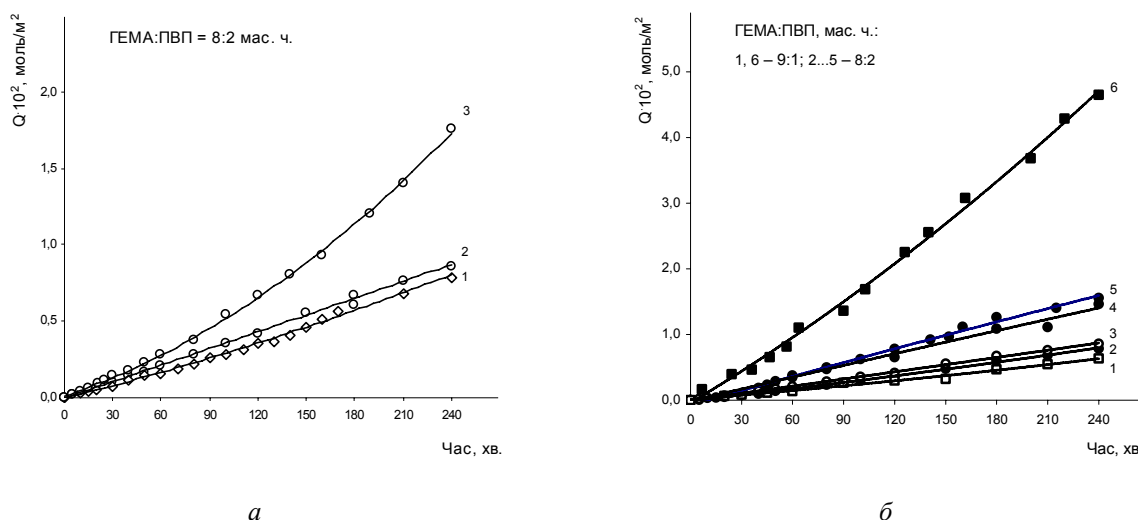


Рис. 3. Кінетичні криві діалізної проникності гідрогелевих плівок на основі кополімерів ГЕМА-ПВП для NaCl ( $\delta = 200$  мкм;  $C_{NaCl} = 0,154$  моль/дм<sup>3</sup>):

а –  $T_d = 20$  °C;  $V_d$ , дм<sup>3</sup>/год: 1 – 1,7; 2 – 3; 3 – 4; б –  $V_d = 3$  дм<sup>3</sup>/год;  $T_d$ , °C: 1...3 – 20; 4, 6 – 37; 5 – 50; 2, 4, 5 – плівки армовані

**Висновок.** Підтверджена можливість використання плівкових гідрогелів з кополімерів ГЕМА-ПВП як дифузійних діалізних мембран. Вивчено основні кінетичні закономірності діалізної проникності синтезованих гідрогелевих плівок. Встановлено, що проникність гідрогелів залежить від їхнього композиційного складу і товщини плівки, а також від умов діалізу.

1. Платэ Н.А., Валуев Л.И. Полимеры в контакте с живым организмом. – М.: Знание. – 1987. – 48 с. 2. Полимеры медицинского назначения / Под ред. Сэноо Манабу. – М.: Медицина, 1981. – 248 с. 3. Лавров Н.А., Крыжановская Т.С. Полиакрилаты в медицине // Пластические массы. – 1995. – № 2. – С. 42–43. 4. Суберляк О.В., Гудзера С.С., Скорохода В.И. Особенности полимеризации 2-оксиэтилен(мет)акрилата в полярных растворителях в присутствии поливинилпирролидона // Докл. АН УССР, сер. Б, 1986. – №7. – С.49–51. 5. Баран Н.М., Мельник Ю.Я., Суберляк О.В. Формування і властивості гідрофільних мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2005. – № 529. – С.246–250. 6. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. – М.: Химия. – 1991. – 336 с.