

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА (НАНО) КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Н. М. Баран, Ю. Я. Мельник, С. А. Суберляк, Г. В. Яцульчак, В. М. Земке

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПЛІВКОВИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН ІЗ ПОЛІАМІДНИМ ШАРОМ

© Баран Н. М., Мельник Ю. Я., Суберляк С. А., Яцульчак Г. В., Земке В. М., 2018

Синтезовано композиційні гідрогелеві мембрани на основі кополімерів 2-гідроксі-етилметакрилату (ГЕМА) із полівінілпіролідом (ПВП), модифікованих тонким шаром сумішей поліаміду-6 (ПА-6) з ПВП методом дифузійного осадження з розчину. Визначено величину поверхневої адсорбції залежно від складу гідрогелю і модифікувальної полімерної суміші, а також часу витримки гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині. Досліджено вплив величини поверхневої адсорбції суміші ПА-6/ПВП на фізико-механічні властивості синтезованих плівкових композиційних мембран.

Ключові слова: плівка, гідрогель, полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, поліамід, поверхнева адсорбція.

N. M. Baran, Y. Y. Melnyk, S. A. Suberlyak, G. V. Yatsulchak, V. M. Zemke

THE FORMATION OF COMPOSITE FILM HYDROGEL MEMBRANES WITH POLYAMIDE LAYER

© Baran N. M., Melnyk Y. Y., Suberlyak S. A., Yatsulchak G. V., Zemke V. M., 2018

The composite hydrogel membranes based on 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and PVP copolymers modified by a thin layer of PA-6/PVP mixture using the diffusion deposition from the solution were synthesized. The surface adsorption has been determined depending on the hydrogel nature and the modifying polymer compositions as well as the holding time of hydrogel film in the modifying solution. The influence of the surface adsorption of PA-6/PVP mixture on the physical and mechanical properties of the synthesized films composition membranes has been investigated.

Key words: film, hydrogel, polyvinylpyrrolidone, 2-hydroxyethyl methacrylate, polyamide, surface adsorption.

Постановка проблеми. Полімерні гідрогелі знаходять широке застосування в різних галузях, зокрема пов'язаних із біотехнологією та медициною. Унікальні властивості роблять ці полімерні системи привабливими для таких напрямків, як технологія імплантатів, тканинна і клітинна інженерія і цілого ряду біологічно активних систем [1].

Полімерні гідрогелі, які за фізичним станом близькі до біологічних клітин, зарекомендували себе ефективними для використання у медицині і фармації. За загальної перспективності їх використання характерною є їхня невисока механічна міцність, що утруднює широке використання гідрогелевих виробів у практиці. Складно використовувати гідрогелеві мембрани, наприклад, для гемодіалізу, а також гемо- та ультрафільтрації. Тому підвищення міцності

гідрогелевих мембран за збереження їх проникності для водних розчинів низькомолекулярних речовин є актуальним і потребує вирішення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Полімерні гідрогелі у вигляді різноманітних матеріалів привертають все більшу увагу дослідників. Вони є тривимірними полімерними сітками, які набрякають у воді і водних розчинах [2]. Їх використовують для створення нових виробів для медичних цілей біотехнології та тканинної інженерії [3]. Переважна більшість робіт у цій області присвячена гідрогелям на основі природних полімерів – біополімерів, і це пов'язано з їх біосумісністю і здатністю до біодеградації в організмі без виділення токсичних сполук. Для отримання стабільних гідрогелів вводять зшивальні реагенти у вихідну мономерну суміш. У результаті у водному середовищі відбувається гідратація гідрофільних груп, що знаходяться в складі таких систем, утворення міжмолекулярних зшивань запобігає розчиненню полімеру.

Виготовляють комбіновані плівкові матеріали у вигляді покриттів або багатошарових плівок для того, щоб покращити міцнісні характеристики плівок, зменшити їх товщину, отримати бездефектний поверхневий шар, надати плівці складної конфігурації і спеціальних властивостей [4]. Процес виготовлення комбінованих плівок пов'язаний зі суміщенням полімерних плівкових матеріалів із забезпеченням необхідної міжшарової адгезії.

Для поверхневого модифікування полімерних мембран тонкими гетерошарами використовують багатокомпонентні розчини полімерів [5–7]. Технологічно простим і водночас ефективним є метод нанесення тонкоплівкового покриття з розчину, що дає змогу формувати тонкі плівки з визначеною структурою, рівномірні за товщиною і розподілом функціональних груп, а також у широких межах варіювати як якісний, так і кількісний склад модифікувального шару, при цьому надаючи композиційним мембранам додаткових спеціальних властивостей [5, 8].

Мета роботи – встановлення закономірностей зміцнення плівкових гідрогелевих мембран на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату і ПВП тонкими полікапроамідними плівками і на їх основі формування композиційних гідрогелевих мембран та визначення величини їхньої поверхневої адсорбції та фізико-механічних властивостей.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів досліджень. Для виготовлення гідрогелевих мембран-підкладок використовували 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) торгової марки Bisomer, який очищували вакуумною перегонкою, полівінілпіролідон (ПВП) із молекулярною масою $12 \cdot 10^3$ (ТУ 64-9-03–86), ініціатор полімеризації – персульфат калію, який двічі перекристалізовували з водного розчину, як розчинник – воду дистильовану. Для формування тонкого зміцнювального шару використовували ПА-6 торгової марки Tapnamid-27, мурашину кислоту маркування “ч.” згідно з ГОСТ 5848 із вмістом основної речовини 90 %.

Гідрогелеві плівки одержували полімеризацією композицій ГЕМА–ПВП у присутності персульфату калію ([ПСК] = 0,5 % мас.) у водному середовищі у спеціально виготовлених скляних формах закритого типу [9]. Застосовували триступеневий режим процесу: 55 °С – 3 год, 75 °С – 1,5 год, 85 °С – 1,5 год. Перед модифікацією одержані плівки гідратували у воді до рівноважно набряклого стану.

Гідрогелеві плівки модифікували тонким шаром суміші ПА-6/ПВП із розчину мурашиної кислоти (НСООН) і води. Одностороннє нанесення тонкого полімерного шару на поверхню гідрогелевих плівок здійснювали внаслідок його контакту з поверхнею зразка гідрогелю протягом певного проміжку часу – 1÷10 хв із подальшим випаровуванням розчинника за температури 75–80 °С протягом 30 хв. Одержані композиційні гідрогелеві плівки промивали водою до повного видалення розчинника. Для досліджень використовували плівки у гідратованому стані.

Величину поверхневої адсорбції (A , кг/м²) визначали як відношення маси утвореного модифікувального шару до площі поверхні, що підлягала модифікуванню:

$$A = \frac{(m_0 - m_1)}{S},$$

де m_0 – початкова маса гідрогелевої плівки, кг; m_1 – маса гідрогелевої плівки після нанесення модифікувального шару, кг; S – площа поверхні, що підлягала модифікуванню, m^2 .

Товщину плівок вимірювали за допомогою індикаторного товщиноміра ТР 10–60 із точністю $\pm 0,01$ мм. Фізико-механічні властивості визначали методом прориву плівки, закріпленої в кільцеподібному затискачі спеціального пристосування, зі дії штиревого індентора з використанням розривної машини “Kimura” типу RT-601U за швидкості деформування гідратованого зразка 25 мм/хв за розробленою методикою [10].

Результати досліджень величини поверхневої адсорбції модифікованих поліамідом гідрогель плівок наведено в таблиці.

Залежності поверхневої адсорбції композиційних гідрогелевих плівок від складу гідрогелю і модифікувальної полімерної суміші
(δ , мм: 1 – 0,35; 2–4 – 0,5; C_{HCOOH} , % мас.: 1, 2, 4–6 – 80, 3 – 75)

№ з/п	Склад гідрогелю, % мас.			Склад модифікувальної полімерної суміші, % мас.		Адсорбція, $A \cdot 10^3$, кг/м ²				
						Час витримки гідрогелевої мембрани в модифікувальному розчині, хв.				
	ГЕМА	ПВП	H ₂ O	ПА-6/ПВП	HCOOH	1	3	5	7	10
1	48	12	40	7	93	7,8	9,0	18,5	34,3	49,9
2	48	12	40	7	93	10,5	22,5	47,5	–	53,5
3	48	12	40	7	93	–	12,5	46,7	–	71,0
4	48	12	40	10	90	16,5	19	51,5	64,7	81,9
5	26,6	6,7	66,7	7	93	–	–	68,2	33,0	22,1
6	48	12	40	3	97	–	–	–	–	–

Встановлено, що із збільшенням часу витримування гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині поверхнева адсорбція зростає (таблиця, поз. 1–4), а також у випадку збільшення товщини гідрогелевого шару поверхнева адсорбція є вищою (поз. 1, 2).

Спостерігається збільшення величини поверхневої адсорбції за збільшення концентрації форміатного розчину (поз. 2, 4).

За вмісту великої кількості води у складі гідрогелю зі збільшенням часу модифікування спостерігалось зниження величини поверхневої адсорбції (поз. 5).

При дослідженні величини поверхневої адсорбції композиційних плівок у деяких випадках спостерігалось зменшення маси плівки після нанесення модифікувального шару (поз. 6), що, можливо, відбувається внаслідок конформаційних змін гідрогелю під впливом мурашиної кислоти.

Вплив величини адсорбції суміші ПА-6/ПВП на фізико-механічні властивості синтезованих композиційних плівок зображено на рис. 1.

Як бачимо з рис. 1, величина напруження під час прориву композиційних гідрогелевих плівок найбільше зростає за величини адсорбції в області $(10 \div 35) \cdot 10^{-3}$ кг/м². Подальше збільшення величини поверхневої адсорбції до $50 \cdot 10^{-3}$ кг/м² зумовлює незначне зростання величини напруження під час прориву.

Зростання величини міцності в області адсорбції $(10 \div 35) \cdot 10^{-3}$ кг/м² очевидно можна пояснити міжмолекулярними взаємодіями і спричиненими ними конформаційними змінами, які відбуваються під час насичення гідрогелю макромолекулами поліаміду. Насичення і неможливість утворення нових водневих зв'язків між функціональними групами гідрогелю і поліаміду характеризуються відсутністю зростання міцності гідрогелю із збільшенням величини поверхневої адсорбції до $50 \cdot 10^{-3}$ кг/м².

Встановлено, що міцність композиційних гідрогелевих мембран зростає зі збільшенням концентрації суміші ПА6/ПВП у модифікувальному розчині та часу витримки гідрогелю у ньому.

Досліджено залежність фізико-механічних властивостей синтезованих композиційних мембран від концентрації суміші ПА6/ПВП у модифікаційному розчині (рис. 2).

Рис. 1. Залежність напруження під час прориву (σ) композиційних гідрогелевих плівок від величини поверхневої адсорбції (A):
ГЕМА: ПВП: H_2O = 48:12:40 % мас., ПА-6:
ПВП = 95:5 % мас.; C_{HCOOH} = 80 % мас.;
ПА-6/ПВП: $HCOOH$ = 7:93 % мас.; δ = 0,5 мм

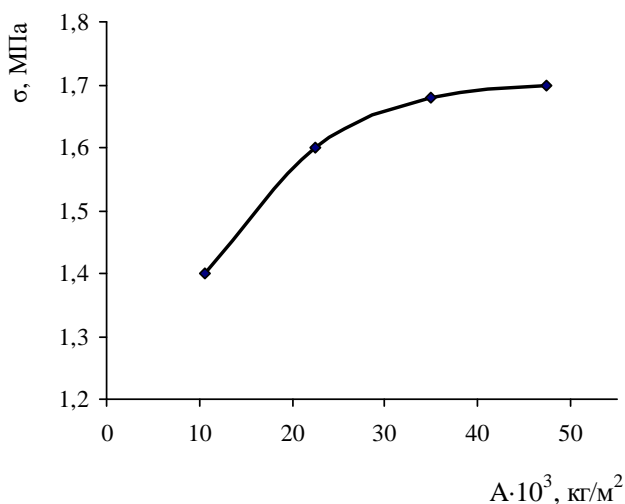
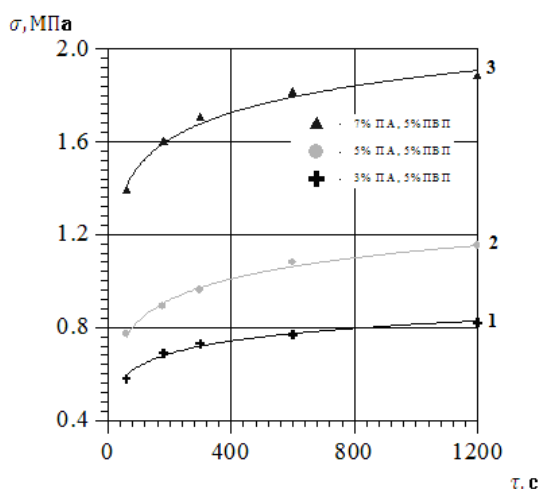


Рис. 2. Залежність міцності композиційних мембран від часу контакту гідрогелю з модифікувальним розчином та його концентрацією:
ГЕМА: ПВП: H_2O = 48:12:40 % мас., ПА-6:
ПВП = 95:5 % мас.;
 C_{HCOOH} = 80 % мас.; $C_{ПА-6/ПВП}$ % мас.:
1 – 3; 2 – 5; 3 – 7; δ = 0,5 мм



Висновки. Синтезовано плівкові гідрогелі мембранного типу на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем, які зміцнені тонким шаром осадженням полімерних сумішей ПА-6/ПВП з розчину. Досліджено залежність їхніх фізико-механічних властивостей від величини поверхневої адсорбції модифікувального шару. Показано, що величину поверхневої адсорбції можна направлено регулювати, змінюючи склади гідрогелю і модифікувальної полімерної суміші, а також час витримки гідрогелевих плівок у модифікувальному розчині.

1. Ahmed E. M. Hydrogel: preparation, characterization and applications: A review // *Journal of Advanced Research*. – 2015. – Vol. 6, No. 2. – P. 105–121. 2. Honarkar H., Barikani M. Applications of biopolymers I: chitosan // *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. – 2009. – Vol. 140, № 12. – P. 1403–1420. 3. Hennink W. E., Van Nostrum C. F. Novel crosslinking methods to design hydrogels // *Advanced drug delivery reviews*. – 2012. – Vol. 64. – P. 223–236. 4. Каган Д. Ф., Гуль В. Е., Самарина Л. Д. Многослойные и комбинированные пленочные материалы. – М.: Химия, 1989. – 288 с. 5. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 513 с. 6. Волков В. В., Бильдюкевич А. В., Филиппов А. Н. и др. Композиционные полуволоконные мембраны с диффузионными слоями из политриметилсилилпропина // *Труды НГТУ им. П. Е. Алексеева*. – 2012. – № 4 (97). – С. 208–286. 7. Фазуллин Д. Д., Маврин Г. В., Мелконян Р. Г. Композиционные мембраны с модифицированным поверхностным слоем // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2013. – № 9–1 (16). – С. 45–47. 8. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны. – М.: Химия, 1981. – 232 с. 9. Skorokhoda V., Melnyk Y., Semenyuk N., Suberlyak O. Structure controlled formation and properties of highly hydrophilic membranes based on polyvinylpyrrolidone copolymers // *Chemistry & Chemical Technology*. – Lviv Polytechnic National University. – 2012. – Vol. 6. – No. 3. – P. 301–305. 10. Suberlyak O. V., Melnyk Y. Y., Skorokhoda V. Y. Regularities of preparation and properties of hydrogel membranes // *Materials Science*. – 2015. – Vol. 50, No. 6. – P. 889–896.