

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”



**Яцульчак Галина Володимирівна**

УДК 678.743.2:544.773.432-025(043.5)

**ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ  
ГІДРОГЕЛЕВИХ ПЛІВОК З КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПРОЛІДОНУ  
ТА ПОЛІКАПРОАМІДУ**

05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

**Львів – 2021**

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті “Львівська політехніка”  
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник – доктор хімічних наук, професор  
заслужений діяч науки і техніки України  
**Суберляк Олег Володимирович**,  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
завідувач кафедри хімічної технології переробки  
пластмас

Офіційні опоненти – доктор технічних наук, доцент  
**Вакулюк Поліна Василівна**,  
Національний університет «Києво-Могилянська  
академія», професор кафедри хімії, заступник декана  
факультету природничих наук

кандидат технічних наук, доцент  
**Баштаник Петро Іванович**,  
ДВНЗ «Український державний хіміко-  
технологічний університет», доцент кафедри  
технологій палив, полімерних та поліграфічних  
матеріалів

Захист відбудеться “26” березня 2021 р. о 15<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті “Львівська політехніка”  
(79013, м. Львів-13, пл. Св. Юра 3/4, корпус 8, ауд. 339).

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

Автореферат розісланий “24” лютого 2021 р.

*Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.07,*

*доктор технічних наук, професор*



Б.О. Дзіняк

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** У сучасному світі з високорозвиненими технологіями інтенсивно розповсюджуються виготовлення і використання матеріалів на основі полімерних гідрогелів.

Полімерні гідрогелі характеризуються унікальним комплексом цінних фізико-хімічних і медико-біологічних властивостей.

Поряд з гідрофільними властивостями і високою сумісністю з біологічними тканинами гідрогелеві матеріали повинні мати й інші цільові характеристики, такі як селективна проникність, задовільна механічна міцність та еластичність в гідратованому стані та ін. Цих властивостей можна досягти за допомогою створення композиційних матеріалів, що містять щонайменше два компоненти, кожен з яких виконує певні функції.

Сучасні розробки та дослідження в галузі мембранних і полімерних технологій зосереджені на ідеях, які дають змогу вдосконалювати властивості синтетичних мембран. Поєднання за допомогою певного способу модифікування властивостей м'яких полімерних гідрогелів і жорстких полімерних мембран дає змогу на практиці застосувати функціональність цих композитів в абсолютно винятковий спосіб.

Поєднання полімерних плівок з іншими матеріалами здійснюється або нанесенням полімерної композиції, що знаходиться в рідкому стані, на тверді поверхні полімерних і неpolімерних тіл (отримання різноманітних полімерних покриттів), або склеюванням (комбінування полімерних плівок одна з одною), або зварюванням (коекструзія, полімеризація на напівпроникній підкладці тощо).

Важливими вимогами до експлуатаційних властивостей гідрогелевих мембран є поєднання їх фізико-механічних та дифузійно-транспортних характеристик. Однак, для гідрогелів, зазвичай, підвищення водовмісту і проникності супроводжується суттєвим зниженням механічних властивостей.

Виготовлення комбінованих плівок можна розглядати як один із способів модифікації полімерних плівок, що дає змогу отримувати матеріал із заданими властивостями. Вибір індивідуальних плівок для комбінування визначається комплексом властивостей окремих складників, необхідних для використання в конкретних умовах і одержаних доступними методами. Тому пошук ефективних способів направленої формування структури кополімерів з комплексом відповідних властивостей має важливе наукове і практичне значення. У зв'язку з цим першочерговим завданням було встановити закономірності одностороннього дифузійного осадження зміцнювальної модифікувальної суміші у поверхневому шарі гідрогелевої плівки.

Для одержання композиційних мембран було обрано метод осадження ультратонкої полікапроамідної плівки у приповерхневому об'ємі гідрогелю. Шар полікапроаміду міцно утримується в об'ємі гідрогелю внаслідок фізичної взаємодії споріднених полімерів підкладки і поверхневого модифікувального шару.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології

переробки пластмас «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, імплантатів, лікарських форм, клейових адгезивів, синтетичних волокон, тканин і технологічних рідин) зі спеціальними властивостями» Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка” в межах держбюджетних тем МОН України: “Модифікаційні процеси створення адгезивних полімер-мінеральних композитів з використанням функційно активних полімерних матриць” (2013-2015 рр., номер держреєстрації 0113U003179) та “Наукові основи технології одержання полімерних наногідрогелів підвищеної міцності зі спеціальною функційністю” (2020 – 2022 рр., номер держреєстрації 0120U102211).

**Мета роботи та завдання дослідження.** Метою роботи є розроблення основ технології формування композиційних гідрогелевих плівок підвищеної міцності з кополімерів полівінілпіролідону та 2-гідроксіетилметакрилату за допомогою одностороннього модифікування їх поверхні розчинами полівінілпіролідон-полікапроамідними та встановлення технологічних умов формування композиційних мембран із прогнозованими властивостями.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

– розробити методики одержання композиційних гідрогелевих плівок на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (2-ГЕМА) і комплексу полікапроаміду (ПА-6) з ПВП;

– встановити закономірності поверхневої адсорбції комплексу ПА-6/ПВП гідрогелевими плівками на основі кополімерів ПВП з 2-ГЕМА;

– дослідити структуру композиційних мембран методом сканувальної електронної мікроскопії та рентгено-структурного аналізу;

– дослідити вплив таких чинників як:

- співвідношення ПВП та 2-ГЕМА у матриці гідрогелю;

- співвідношення ПА-6 та ПВП у модифікувальному розчині;

- концентрації мурашиної кислоти (НСООН) та концентрації ПА-6 у модифікувальному розчині;

- молекулярної маси ПВП ( $M_{ПВП}$ ) як в матриці гідрогелю, так і у модифікувальному розчині;

- часу витримки гідрогелевої плівки у модифікувальному розчині;

на фізико-механічні властивості одержуваних композиційних мембранних плівок;

– визначити осмотичну проникність одержаних композиційних мембран для натрію хлориду залежно від їх структури та умов формування;

– розробити технологічну схему формування композиційних гідрогелевих мембран і норми технологічного режиму, а також розрахувати витратні коефіцієнти процесу формування мембран;

– здійснити виробничі випробування композиційних мембран у процесах мікрофільтрації.

**Об'єкт дослідження:** технологічні закономірності одержання композиційних гідрогелевих мембран підвищеної міцності.

**Предмет дослідження:** композиційні гідрогелеві мембрани на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (2-ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП), які модифіковані із форміатного розчину тонким поверхневим шаром суміші ПА-6/ПВП.

**Методи дослідження.** Експериментальні дані одержували, використовуючи стандартні методики та сучасні методи досліджень. Для цього були використані фізико-хімічні методи одержання композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран, визначення величини поверхневої адсорбції гідрогелями комплексу ПА-6/ПВП з форміатного розчину, сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), рентгено-структурного аналізу (РСА), дослідження фізико-механічних властивостей методом визначення напруження і видовження під час проривання, дослідження осмотичної проникності мембран та ін. Експерименти виконували з використанням створених лабораторних установок та обробляли на ПК за допомогою спеціалізованих комп'ютерних програм.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше розроблено основи технології формування композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран підвищеної міцності за допомогою методу осадження тонкого шару модифікувальної суміші ПА-6/ПВП вільною водою у приповерхневому об'ємі гідрогелевої плівки.

Вперше встановлено вплив співвідношення компонентів гідрогелевої композиції, концентрації модифікувального розчину, концентрації мурашиної кислоти, молекулярної маси ПВП як у матриці гідрогелю, так і у модифікувальному розчині, тривалості контакту гідрогелю з модифікувальним розчином на величину поверхневої адсорбції, фізико-механічні властивості та на осмотичну проникність одержаних композиційних мембран.

Встановлено, що адсорбція ПА-6/ПВП і міцність одержаних мембран є максимальними у випадку ПВП з  $MW = 360 \cdot 10^3$  г/моль у матриці гідрогелю і  $12 \cdot 10^3$  г/моль у форміатному розчині комплексу ПА-6/ПВП, за концентрації розчину 7 % мас.

Підтверджено утворення зміцнювального шару частково кристалічної будови на основі ПА-6/ПВП товщиною 10-30 мкм у приповерхневому об'ємі гідрогелевої плівки за допомогою сканувальної електронної мікроскопії та рентгено-структурного аналізу

Вперше встановлено, що внаслідок утворення зміцнювального шару з ПА-6/ПВП під час адсорбції його з форміатного розчину міцність плівки зростає у 2÷5 разів, а коефіцієнт осмотичної солепроникності для натрій хлориду утвореної композиційної мембрани знаходиться на високому рівні і становить  $\alpha_{NaCl} = 0,86 \div 7,80$  моль/(м<sup>2</sup>·год).

Вперше запропоновано конструкцію і виготовлено лабораторну установку для неперервного формування композиційних гідрогелевих мембран методом осадження з форміатного розчину комплексу ПА-6/ПВП у

приповерхневому об'ємі гідрогелю внаслідок контакту модифікувального розчину з рухомою поверхнею гідрогелевої плівки.

**Практичне значення одержаних результатів.** Дослідженнями експериментально встановлено склад гідрогелевої композиції та модифікувального розчину. Показано, що найбільш придатними для формування композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран є гідрогелі з співвідношення 2-ГЕМА:ПВП = 80:20 % мас., а концентрація модифікувального розчину 7 % мас.

Показано, що гідрогелеві плівки з приповерхневим ультратонким шаром комплексу ПА-6/ПВП мають міцність  $1,2 \div 2,0$  МПа за збереження коефіцієнта осмотичної проникності NaCl в межах  $0,86 \div 7,80$  моль/(м<sup>2</sup>·год).

Розроблено двостадійну принципову технологічну схему і норми технологічного режиму формування композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран.

Розроблено основи технології формування гідрогелевих трубчастих виробів з композиційних гідрогелів з підвищеною стійкістю до внутрішнього тиску, які можуть бути досліджені для створення штучних кровоносних судин.

Розроблено тимчасовий технологічний регламент та здійснено виготовлення експериментальної партії композиційних поліамід-гідрогелевих плівок і підтверджено актом випробувань їх ефективність.

Випробуваннями технологічного процесу формування композиційних гідрогелевих полі(вінілпіролідон-пр-2-ГЕМА)-поліамідних мембран на діючому виробництві АТ «Галичфарм» (м. Львів) підтверджена реалізація його без додаткових витрат і придатність мембран у процесі виробництва ін'єкційних розчинів, зокрема як фільтр-елементів на стадії освітлювальної та тонкої фільтрації розчинів ліків.

Результати наукових досліджень використовуються у навчальному процесі кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка», а саме: розроблені методики формування композиційних полімерних гідрогелевих мембран використовуються у лекційних та лабораторних заняттях з дисципліни «Сучасні технологічні процеси перероблення полімерних і композиційних матеріалів» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології переробки полімерних і композиційних матеріалів».

**Особистий внесок здобувача** полягає у самостійному аналізі вітчизняних та закордонних літературних джерел, опрацюванні методик експерименту, самостійному виконанні експериментальних досліджень, обробці та аналізі експериментального матеріалу та у формуванні наукових висновків у співавторстві із науковим керівником завідувачем кафедри хімічної технології переробки пластмас, д.х.н., проф. О.В. Суберляком.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на таких конференціях: VII, VIII, X International scientific - technical conference «Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry» (Lviv, 2014, 2016, 2020); II, III Ukrainian-Polish

scientific conference “Membrane and sorption processes and technologies” (Kyiv 2015, 2017); International Scientific - Practical Conference “Technological and Design Aspects of Modern Methods Processing of Polymer Composites and Nanocomposites Processing” (Lviv, 2015); II Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних продуктів» (Львів, 2015); IV, VI International Academic Conference “Chemistry & Chemical Technology” (Lviv, 2015, 2017); I, II Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів» (Львів, 2016, 2019); I, II International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering” (Lviv, 2017, 2019) та ін.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 40 наукових праць, зокрема 13 наукових статей, 1 патент України на винахід, 2 розділи в двох монографіях, 24 тези доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел і додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 142 сторінках, а також у 4 додатках на 30 сторінках друкованого тексту. Робота містить 39 рисунків та 10 таблиць. Список використаних літературних джерел – 201 найменування.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано доцільність та актуальність теми дисертації, сформульовано мету, завдання досліджень, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Викладено основні положення, які виносяться на захист дисертації та дані про апробацію і публікацію основних результатів досліджень.

**У першому розділі** висвітлено огляд та аналіз літературних джерел щодо модифікування гідрогелевих мембран. Докладно розглянуто методи одержання композиційних мембран, проаналізовано переваги і недоліки цих методів. Наведено аналіз науково-технічної літератури та патентно-інформаційних джерел з питань одержання композиційних плівок. Показано перспективність модифікування гідрогелевих плівок з метою одержання композиційних мембран з підвищеними фізико-механічними властивостями. На основі виконаного огляду науково-технічної літератури обґрунтовано мету та завдання досліджень.

**У другому розділі** подано основні характеристики вихідних речовин та їх властивості, викладено методики експериментальних досліджень.

Для формування композиційних гідрогелевих плівок використовували 2-гідроксіетилметакрилат (2-ГЕМА), полівінілпіролідон (ПВП) з молекулярною масою  $(12 \text{ і } 360) \cdot 10^3 \text{ г/моль}$ , ініціатор полімеризації персульфат калію (ПСК), поліамід-6 (“Tarnamid-27”), розчинник – мурашину кислоту (НСООН) з відповідним вмістом води.

Гідрогелеві мембрани отримували, розчиняючи мономер-полімерні композиції у водному середовищі і здійснюючи вільнорадикальну кополімеризацію за участі водорозчинних ініціаторів. Для модифікування гідрогелевих плівок готували модифікувальні розчини методом розчинення

поліаміду-6 і ПВП у мурашиній кислоті з різним вмістом води.

Визначали величину поверхневої адсорбції комплексу ПА-6/ПВП з форміатного розчину гідрогелями, будову одержаних композиційних мембран і структуру поверхні досліджували за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (РЕММА-102-02) та рентгено-структурного аналізу (дифрактометр ДРОН-4-07).

Фізико-механічні властивості одержаних мембран досліджували методом проривання за розробленою методикою на кафедрі хімічної технології переробки пластмас на розривній машині типу "050/RT-6010" зі швидкістю переміщення індентору 100 мм/хв та водяному резервуарі для зразка.

Проникність полікапроамід-гідрогелевих мембран вимірювали, використовуючи метод осмосу, запропонований Карелінім.

У третьому розділі наведено результати досліджень величини поверхневої адсорбції комплексу ПА-6/ПВП гідрогелевими мембранами, яка відбувається внаслідок проникнення форміатного розчину комплексу у приповерхневий шар гідрогелю, що супроводжується осадженням ПА-6/ПВП вільною водою гідрогелю.

Осадження відбувається внаслідок втрати розчинності полікапроаміду, який знаходиться у розчині в комплексі з ПВП, під час змішування мурашиної кислоти з вільною водою гідрогелю. Утворення приповерхневого шару супроводжується виникненням міжмолекулярних зв'язків між макромолекулами полікапроаміду і ланцюгами структурної сітки матриці гідрогелю.

Для коректності методу адсорбції комплексу ПА-6/ПВП проводили експерименти за безпосереднього контакту однієї поверхні гідрогелевої плівки з модифікувальним розчином у мурашиній кислоті.

Дослідженнями встановлено, що поверхнева адсорбція зростає зі збільшенням часу витримки гідрогелевої мембрани в модифікувальному розчині (рис. 1), а також із збільшенням концентрації форміатного розчину (рис. 1, кр. 3).

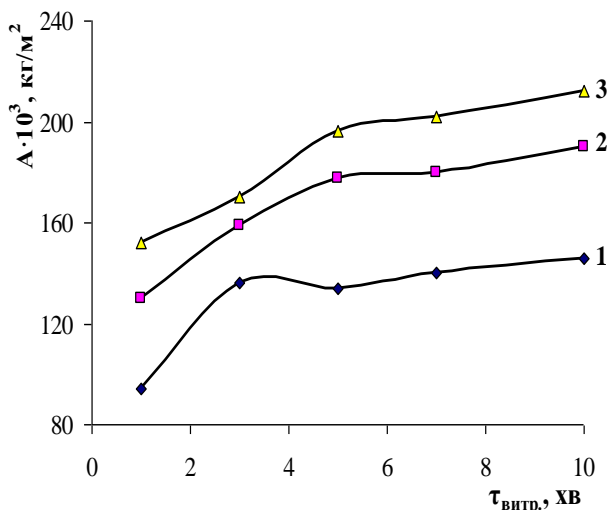


Рис. 1. Залежність величини поверхневої адсорбції ( $A$ ,  $\text{кг}/\text{м}^2$ ) із форміатного розчину комплексу ПА-6/ПВП від часу модифікування ( $\tau_{\text{випр.}}$ , хв):

Гідрогель:

2-ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О = 48:12:40 % мас.;

$M_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$  г/моль;

$\delta$ , мм: 1–0,35; 2,3–0,5.

Розчин:

ПА-6/ПВП:НСООН, % мас.: 1, 2 – 7:93;

3 – 10:90; ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.;

$M_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$  г/моль;

$C_{\text{НСООН}} = 80$  % мас.



Одночасно встановлено, що зі збільшенням товщини гідрогелевого шару поверхнева адсорбція є дещо вищою (рис. 1, кр. 2). Очевидно, це пов'язано з тим, що макромолекули ПВП розпушують полімерну сітку, утворюючи більший об'єм вільного простору, який заповнюється модифікувальним розчином полімерного комплексу на основі ПА-6/ПВП. Із збільшенням вмісту ПВП у реакційній суміші у випадку синтезу гідрогелю величина поверхневої адсорбції зростає (рис. 2).

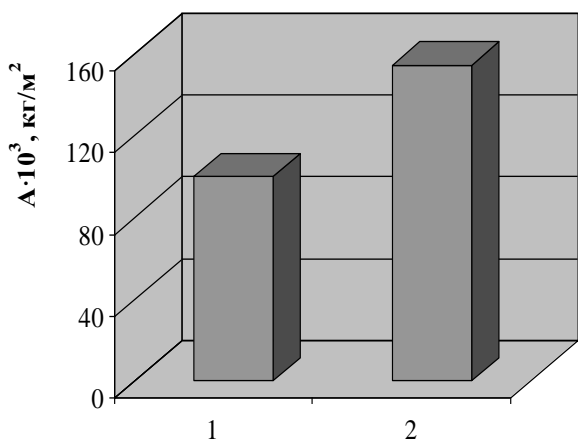


Рис. 2. Залежність величини поверхневої адсорбції ( $A, \text{kg/m}^2$ ) із форміатного розчину комплексу ПА-6/ПВП від складу гідрогелевої плівки:  $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$ ,  $\delta = 0,5 \text{ мм}$ .

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП: $\text{H}_2\text{O}$ , % мас.:  
1 – 26,6:6,7:66,7; 2 – 48:12:40.

Розчин: (ПА-6/ПВП): $\text{HCOOH} = 7:93$  % мас.;  
ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.;  
 $C_{\text{HCOOH}} = 80$  % мас.;  $\tau_{\text{випр.}} = 5 \text{ хв}$ .

Величина адсорбції суттєво залежить від молекулярної маси ПВП ( $MM_{\text{ПВП}}$ ), який використовується як для синтезу гідрогелевої матриці, так і для одержання форміатного модифікувального розчину.

На рисунку 3 представлені результати дослідження поверхневої адсорбції з використанням ПВП з різною молекулярною масою.

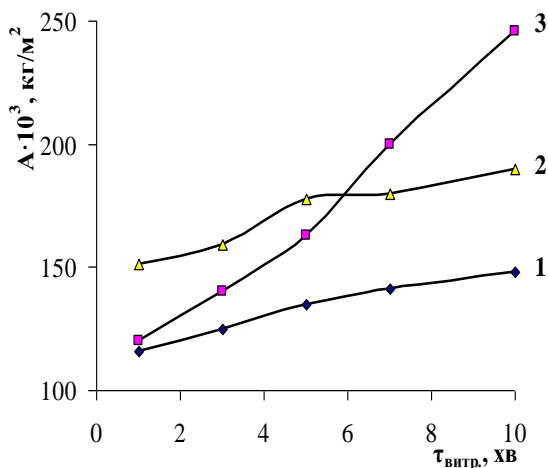


Рис. 3. Залежність величини поверхневої адсорбції ( $A, \text{kg/m}^2$ ) із форміатного розчину комплексу ПА-6/ПВП від часу модифікування ( $\tau, \text{хв}$ ) гідрогелевих плівок: Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП: $\text{H}_2\text{O} = 48:12:40$  % мас.  $MM_{\text{ПВП}}, \text{г/моль}$ : 1,2 –  $12 \cdot 10^3$ ; 3 –  $360 \cdot 10^3$ ;  $\delta = 0,5 \text{ мм}$ .

Розчин: (ПА-6/ПВП): $\text{HCOOH} = 7:93$  % мас.,  
ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.,  $C_{\text{HCOOH}} = 80$  % мас.,  
 $MM_{\text{ПВП}}, \text{г/моль}$ : 1 –  $360 \cdot 10^3$ ; 2,3 –  $12 \cdot 10^3$ .

З результатів видно, що адсорбція відбувається з різною швидкістю, досягаючи різного значення, залежно від  $MM_{\text{ПВП}}$ . Під час модифікування форміатним розчином полікапроаміду з використанням ПВП молекулярної маси  $12 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$  гідрогелевої плівки, у синтезі якої використовували ПВП з  $MM = 360 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$ , величина поверхневої адсорбції комплексу ПА-6/ПВП зростає (рис. 3, кр. 3). Очевидно, це пов'язано з тим, що макромолекули високомолекулярного ПВП в більшій мірі розпушують полімерну сітку, приповерхневий шар якої заповнюється модифікувальним розчином полімерного комплексу ПА-6/ПВП. Водночас, у випадку використання низькомолекулярного ПВП у гідрогелевій матриці, величина поверхневої

адсорбції є нижчою (рис. 3, кр. 1). Це пояснюється тим, що модифікувальний розчин на основі комплексу ПА-6/ПВП проникає в поверхневий шар у меншій кількості, утворюючи на поверхні щільну плівку. Аналогічна залежність спостерігається, коли для одержання форміатного розчину використаний ПВП з  $MM = 360 \cdot 10^3$  г/моль.

Отже, поверхнева адсорбція комплексу ПА-6/ПВП є вищою у гідрогелевих плівках, коли у модифікувальному розчині використаний ПВП з  $MM = 12 \cdot 10^3$  г/моль, а для синтезу гідрогелевої плівки використаний ПВП з  $MM = 360 \cdot 10^3$  г/моль. Це пояснюється тим, що чим менша в'язкість модифікувального розчину, тим легше відбувається проникнення рідкої фази в пори приповерхневого шару гідрогелевої основи. Одночасно розчин з ПВП меншої молекулярної маси найшвидше дифундує в гідрогель, але у той же час швидко утворюється щільна плівка на основі ПА-6/ПВП, що, практично зупиняє адсорбцію, як наслідок меншого вільного об'єму у гідрогелевій матриці, у синтезі якої використовували ПВП з  $MM = 12 \cdot 10^3$  г/моль (рис. 3, кр. 2).

Утворення ущільненого приповерхневого шару на основі ПА-6/ПВП підтверджується дослідженнями макроструктури композиційних мембран за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) злому сухої плівки (рис. 4).

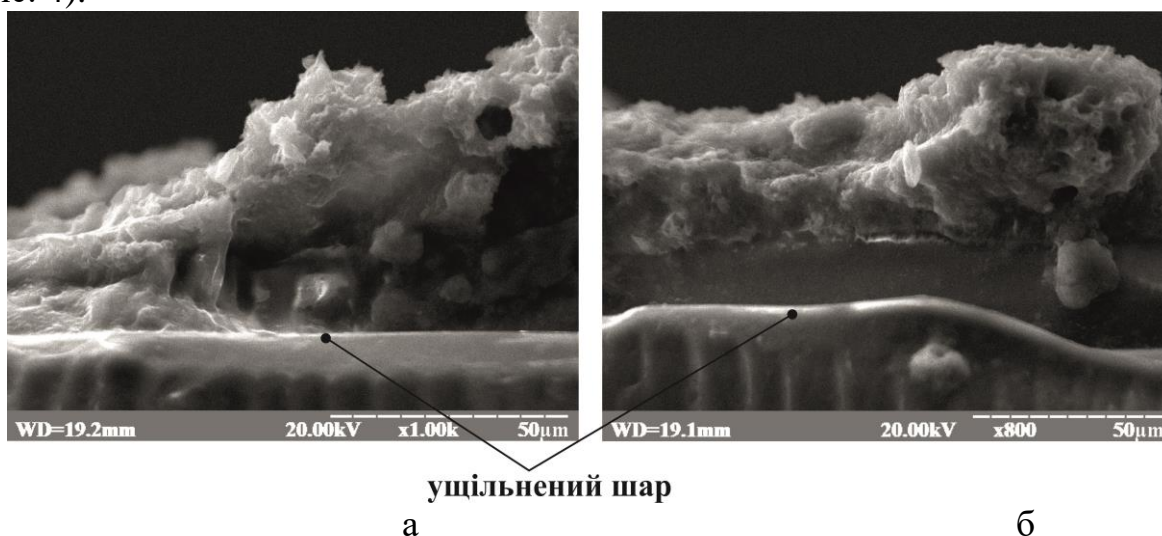


Рис. 4. СЕМ-фотографія поперечного зрізу композиційних поліакроамід - гідрогелевих мембран:  $MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$  г/моль,  $\delta = 0,5$  мм.

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О = 48:12:40 % мас.

Розчин: ПА-6/ПВП:НСООН = 7:93 % мас.; ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.;

$C_{НСООН} = 80$  % мас.;  $\tau_{випр.}$ , хв: а – 1, б – 3.

Одержані світлинні дають додаткову інформацію про щільність зміцнювального шару, який утворився у приповерхневому шарі гідрогелю. Товщина ущільненого шару зростає із збільшенням часу витримки гідрогелевої плівки у форміатному розчині ПА-6/ПВП і знаходиться в межах  $10 \div 30$  мкм.

Про склад ущільненого шару на основі ПА-6/ПВП свідчать дифрактограми, одержані під час рентгено-структурного аналізу композиційної мембрани. На дифрактограмі модифікованої поверхні

проявляються рефлекси в кутах  $2\Theta = 12,2^\circ; 19,8^\circ; 20,2^\circ; 24,6^\circ$ , що властиві для кристалічної фази, утвореної полікапроамідом, а також комплексом ПА-6/ПВП.

Для підвищення механічної міцності гідрогелеві плівки модифікували тонким шаром суміші ПА-6/ПВП, одержаного з розчину у мурашиній кислоті, використовуючи нерозчинність полікапроаміду у воді, яка знаходиться у вільному об'ємі гідрогелю. Закономірно виникає завдання встановлення впливу адсорбції і осадження комплексу ПА-6/ПВП на фізико-механічні властивості утвореної композиційної мембрани.

Залежність фізико-механічних властивостей синтезованих композиційних плівок від величини адсорбції суміші ПА-6/ПВП подано на рис. 5.

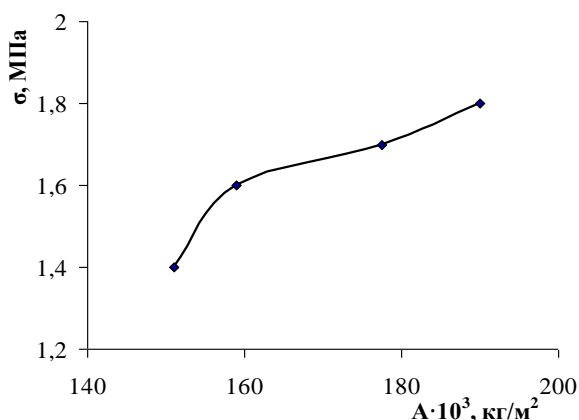


Рис. 5. Залежність напруження ( $\sigma$ , МПа) під час проривання композиційних гідрогелевих плівок від величини поверхневої адсорбції ( $A$ ,  $\text{кг/м}^3$ ) гідрогелевими плівками комплексу ПА-6/ПВП.

Гідрогель:

2-ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О=48:12:40 % мас.,

ММ<sub>ПВП</sub>=12·10<sup>3</sup> г/моль;  $\delta = 0,5$  мм.

Розчин: ПА-6/ПВП:НСООН = 7:93 % мас.;

ПА-6:ПВП = 95:5% мас.;

С<sub>НСООН</sub> = 80 % мас.; ММ<sub>ПВП</sub>=12·10<sup>3</sup> г/моль.

Із збільшенням величини адсорбції міцність плівки зростає. Це підтверджує утворення міцного ущільненого приповерхневого шару на основі ПА-6/ПВП.

Властивості композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран залежно від складу гідрогелевої матриці подано в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості композиційних гідрогелевих мембран залежно від складу гідрогелевої плівки:

ПА-6/ПВП:НСООН = 7:93 % мас., С<sub>НСООН</sub>=80 % мас.,

ПА-6:ПВП = 95:5 % мас., ММ<sub>ПВП</sub>=12·10<sup>3</sup> г/моль,

$\delta = 0,5$  мм;  $\tau_{\text{вигр.}} = 5$  хв.

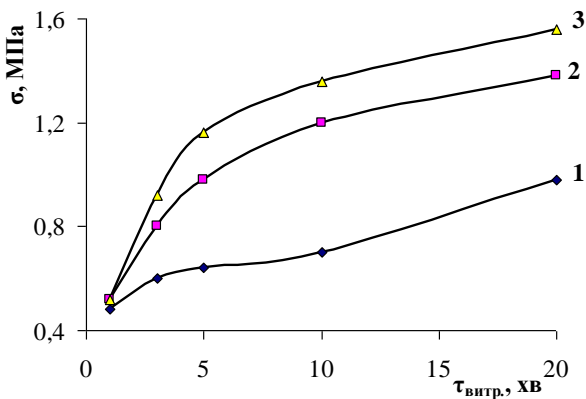
Властивості	Вміст компонентів гідрогелевої матриці 2-ГЕМА:ПВП:Н <sub>2</sub> О, % мас. (ММ <sub>ПВП</sub> = 360·10 <sup>3</sup> г/моль)		
	32 : 8 : 60	40 : 10 : 50	48 : 12 : 40
Величина поверхневої адсорбції ( $A \cdot 10^3, \text{кг/м}^2$ )	111	134	163
Напруження під час проривання ( $\sigma, \text{МПа}$ )	0,9	1,0	1,18

Із аналізу наведених експериментальних даних випливає (табл. 1), що із збільшенням кількості 2-ГЕМА-ПВП у гідрогелевій мембрані величина поверхневої адсорбції та міцність під час проривання композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран зростає. Очевидно, це викликано

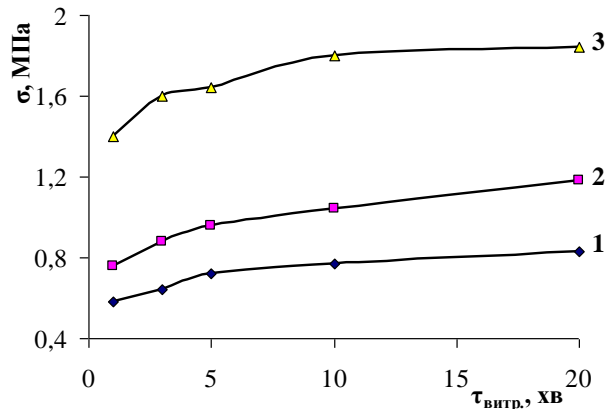
міжмолекулярними взаємодіями і спричиненими ними конформаційними змінами, які відбуваються під час насичення матриці гідрогелю макромолекулами полікапроаміду.

У четвертому розділі подано результати досліджень експлуатаційних властивостей композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран залежно від складу та умов формування.

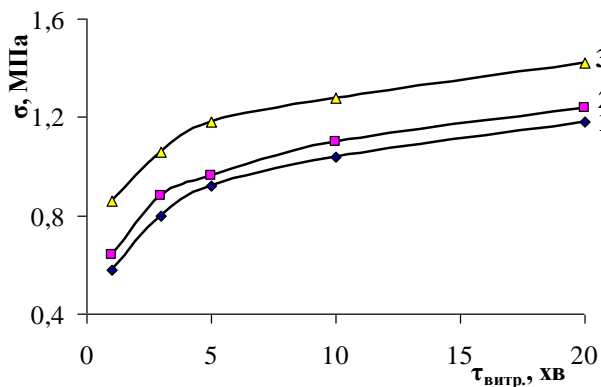
Досліджено вплив часу контакту гідрогелю з модифікувальним розчином та його концентрації на міцність композиційних мембран (рис. 6).



а) 2-ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О = 42:18:40 %мас.



б) 2-ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О = 48:12:40 % мас.



в) 2-ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О = 54:6:40 % мас.

Рис.6. Залежність напруження ( $\sigma$ , МПа) під час проривання композиційних мембран від часу витримки ( $\tau_{\text{випр.}}$ ) гідрогелю в модифікувальному розчині:  
 $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$ ,  $\delta = 0,5 \text{ мм}$ .  
 Розчин:  $S_{\text{ПА-6/ПВП}}$ , % мас.: 1 – 3, 2 – 5, 3 – 7;  $PA-6:ПВП = 95:5 \text{ \% мас.}$ ;  
 $S_{\text{НСООН}} = 80 \text{ \% мас.}$

Із збільшенням часу контакту гідрогелевої матриці з модифікувальним розчином міцність зростає (рис.6) і залежить від концентрації комплексу ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині. Значне зростання міцності спостерігається під час збільшення концентрації комплексу ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині у всіх випадках не залежно від складу гідрогелевої матриці (рис. 6 – а,б,в). Так, з концентрацією ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині 3% мас. досягається мінімальна міцність (рис. 6, кр. 1), а з концентрацією 7% мас. – максимальна міцність (рис. 6, кр. 3 (а,б,в)). Одночасно, із зростанням міцності спостерігається зменшення видовження під час проривання (рис. 7) зі збільшенням концентрації суміші ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині.

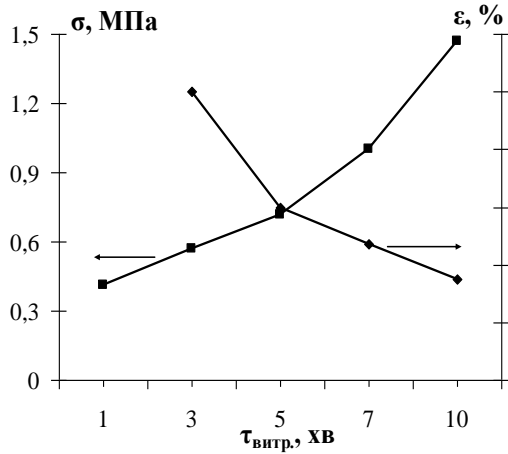


Рис. 7. Вплив часу модифікування ( $\tau_{\text{витр.}}$ , хв) гідрогелевих плівок на напруження ( $\sigma$ , МПа) під час проривання одержаних композиційних мембран:

Гідрогель:

2-ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О = 48:12:40 % мас.,  
 $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$  г/моль.

Розчин:

(ПА-6/ПВП):НСООН = 7:93 % мас.,  
 $C_{\text{НСООН}} = 80$  % мас., ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.,  
 $MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$  г/моль,  $\delta = 0,5$  мм.

Ці зміни пов'язані із збільшенням величини адсорбції суміші поверхневим шаром гідрогелю, що супроводжується зростанням товщини осажденої штивної плівки вищої міцності внаслідок утворення міжмолекулярних фізичних зв'язків.

Для модифікованих гідрогелевих мембран на основі кополімеру 2-ГЕМА з ПВП  $MM = 360 \cdot 10^3$  г/моль міцність є вищою, ніж таких, що одержані з ПВП з  $MM = 12 \cdot 10^3$  г/моль (рис. 8). Разом з тим, міцність різна залежно від  $MM_{\text{ПВП}}$  в модифікувальному розчині. Це можна пояснити тим, що ПВП з  $MM = 360 \cdot 10^3$  г/моль у гідрогелевій матриці сприяє утворенню рідшої полімерної сітки, вільний об'єм якої заповнюється модифікувальним розчином на основі ПВП з  $MM = 12 \cdot 10^3$  г/моль, з утворенням штивного шару, а з використанням ПВП з  $MM = 12 \cdot 10^3$  г/моль у полімерній матриці гідрогелю, модифікувальний розчин з  $MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$  г/моль проникає в поверхневий шар у значно меншій кількості, утворюючи, в основному, на поверхні плівку, яка не міцно з'єднана з гідрогелевою основою.

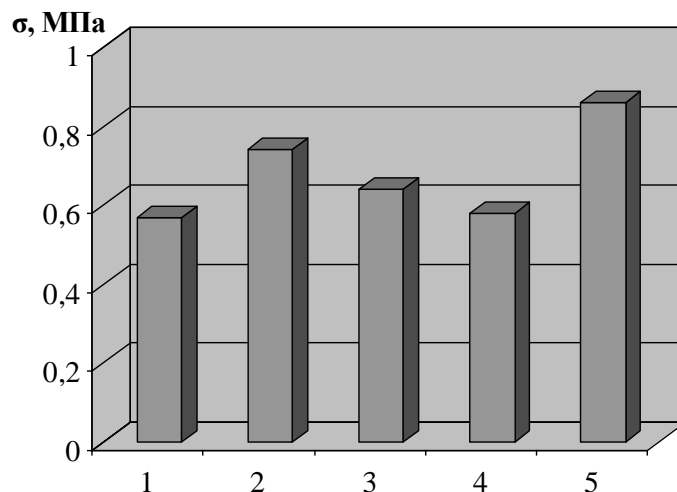


Рис. 8. Вплив складу гідрогелю і модифікувальної полімерної суміші на напруження ( $\sigma$ , МПа) під час проривання композиційних мембран:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О, % мас.: 1-3 – 48:12:40, 4, 5 – 32:8:60;  
 $MM_{\text{ПВП}}$ , г/моль: 1 –  $12 \cdot 10^3$ , 2-5 –  $360 \cdot 10^3$ .

Розчин: (ПА-6/ПВП):НСООН = 7:93 % мас.,  $C_{\text{НСООН}} = 80$  % мас.,  
 $MM_{\text{ПВП}}$ , г/моль: 1,3,4 –  $360 \cdot 10^3$ , 2,5 –  $12 \cdot 10^3$ ;  $\delta = 0,5$  мм,  $\tau_{\text{витр.}} = 3$  хв.

Отже, встановлено (рис. 8, пп. 2, 5), що міцність композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран є вищою за вмісту низькомолекулярного ПВП ( $12 \cdot 10^3$  г/моль) в модифікувальному розчині, коли вихідна гідрогелева матриця одержана з кополімеру на основі ПВП з  $MM = 360 \cdot 10^3$  г/моль.

Досліджували вплив товщини композиційних гідрогель-полікапроамідних мембран на їх напруження під час проривання (рис. 9).

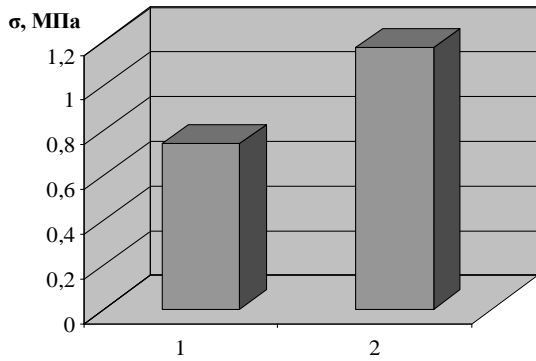


Рис. 9. Вплив товщини ( $\delta$ , мм) композиційних плівок на напруження ( $\sigma$ , МПа) під час проривання:  
 Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О=48:12:40 %мас.,  
 $MM_{ПВП}=360 \cdot 10^3$  г/моль;  
 $\delta$ , мм: 1– 0,5, 2 – 0,3;  $\tau_{випр.} = 3$  хв.  
 Розчин: (ПА-6/ПВП):НСООН=7:93 %мас.,  
 ПА-6:ПВП=95:5 % мас.,  $C_{НСООН}=80$  %мас.,  
 $MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$  г/моль.

Встановлено, що міцність одержаних композиційних мембран за однакового часу модифікування відчутніше зростає із зменшенням товщини гідрогелевої плівки (рис. 9), що свідчить про більший вклад зміцнювального шару у міцність, коли він співрозмірний з товщиною гідрогелевої плівки.

На основі проведених досліджень, аналізу закономірностей зміни деформаційно-міцносних властивостей можна зробити висновок, що синтезовані композиційні гідрогелеві мембрани можуть мати різні фізико-механічні властивості, які в більшості випадків є вищими, ніж вихідні гідрогелеві плівки.

Залежність осмотичної солепроникності та коефіцієнтів водо- та солепроникності композиційних гідрогель-полікапроамідних мембран від молекулярної маси ПВП подано на рисунку 10.

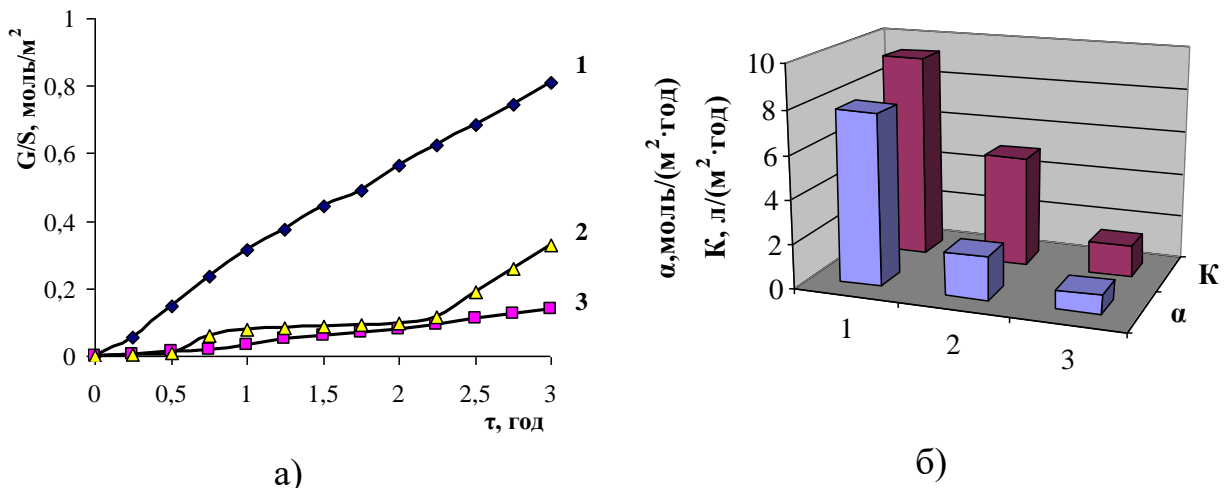


Рис. 10. Залежність осмотичної солепроникності (а) та коефіцієнтів водо- та солепроникності (б) композиційних гідрогель-полікапроамідних мембран від часу ( $\tau$ , год) та молекулярної маси ПВП:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О = 48:12:40 % мас.,  
 $MM_{ПВП}$ , г/моль: 1, 2-  $360 \cdot 10^3$ , 3 -  $12 \cdot 10^3$ .

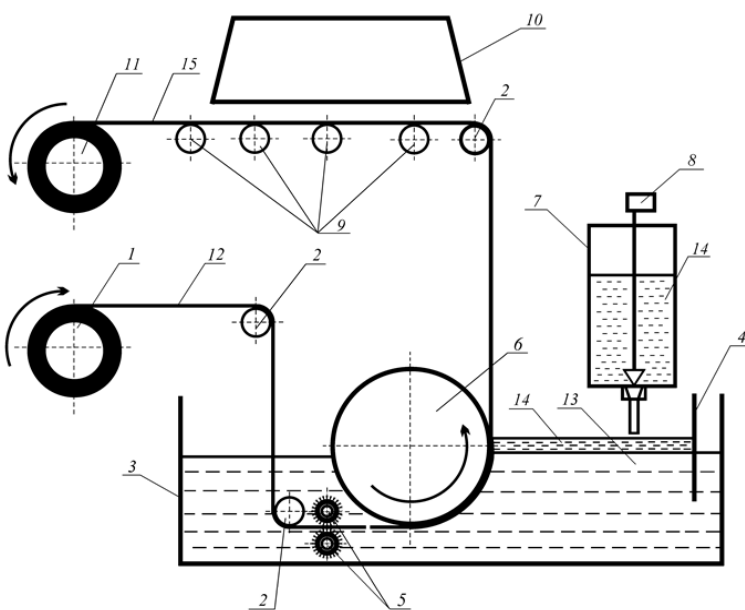
Розчин: (ПА-6/ПВП):НСООН = 7:93 % мас., ПА-6:ПВП=95:5 % мас.,  
 $MM_{ПВП}$ , г/моль: 1 -  $12 \cdot 10^3$ , 2,3 -  $360 \cdot 10^3$ ,  $C_{НСООН} = 80$  % мас.,  $\tau_{випр.} = 5$  хв.

Дослідженнями залежності осмотичної солепроникності композиційних мембран від молекулярної маси ПВП встановлено, що найвища солепроникність характерна для композиційних плівок, коли у модифікувальному розчині використаний ПВП з  $MM = 12 \cdot 10^3$  г/моль, а у гідрогелевій підкладці ПВП з  $MM = 360 \cdot 10^3$  г/моль (рис. 10, п. 1(б)). Одночасно видно, що найнижча солепроникність спостерігається, коли у модифікувальному розчині використаний ПВП з  $MM = 360 \cdot 10^3$  г/моль, а у гідрогелевій підкладці ПВП з  $MM = 12 \cdot 10^3$  г/моль (рис. 10, кр. 3).

Отже, використання ПВП з молекулярною масою  $12 \cdot 10^3$  г/моль у зміцнювальному шарі з ПА-6, а також ПВП з молекулярною масою  $360 \cdot 10^3$  г/моль у мембрані-підкладці забезпечує високу міцність мембрани, ефективну дифузю модифікувального розчину у поверхневий шар гідрогелевої плівки, що сприяє утворенню щільної приповерхневої плівки з можливістю направленою регулювання її дифузійної проникності, яка зберігається на високому рівні.

**У п'ятому розділі** розроблені основи технології формування композиційних гідрогелевих мембран та результати їх випробування.

Для формування композиційних гідрогелевих мембран розроблено лабораторну установку (рис. 11) неперервного формування композиційних мембран з виконанням послідовних технологічних стадій. Для нанесення тонкого покриття на гнучку рухоми підкладку використовують привідний барабан у ванні для рідини (субфази), рух якого дає змогу наносити покриття на гідрогелеву плівку з поверхні субфази, а наявність сушильної камери – контролювати режим сушіння і формування композиційної полімерної плівки. Конструкція установки дає змогу здійснювати модифікацію неперервним способом за швидкості протягування гідрогелевої плівки (0,02 м/год), яка забезпечує розрахований час контакту плівки з розчином.



*Рис. 11. Схема лабораторної установки для формування композиційних гідрогелевих мембран:*  
 1 – вузол розмотування гідрогелевої плівки;  
 2 – напрямні ролики;  
 3 – ванна для субфази;  
 4 – бар'єр;  
 5 – щітки;  
 6 – привідний барабан;  
 7 – живильна ємність;  
 8 – дозатор;  
 9 – підтримувальні ролики;

10 – сушильна камера; 11 – вузол намотування композиційної плівки; 12 – гідрогелева плівка; 13 – рідка органічна субфаза; 14 – модифікувальний розчин; 15 – композиційна мембрана.

Технологічний процес формування гідрогелевої плівки складається із послідовних стадій:

- підготовки вихідних компонентів;
- приготування суміші полімеру, мономеру та ініціатора;
- фільтрування вихідної композиції;
- деаерування композиції;
- формування гідрогелевої плівки полімеризацією у формі;
- промивання і гідротермічна обробка отриманої гідрогелевої плівки;
- намотування і пакування гідрогелевої плівки.

Розроблено принципову технологічну схему (рис. 12) і норми технологічного режиму формування композиційних полікапроамід-гідрогелевих плівок. Формування композиційних мембран складається з двох стадій: 1 – формування гідрогелевих плівок, 2 – одержання композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран.

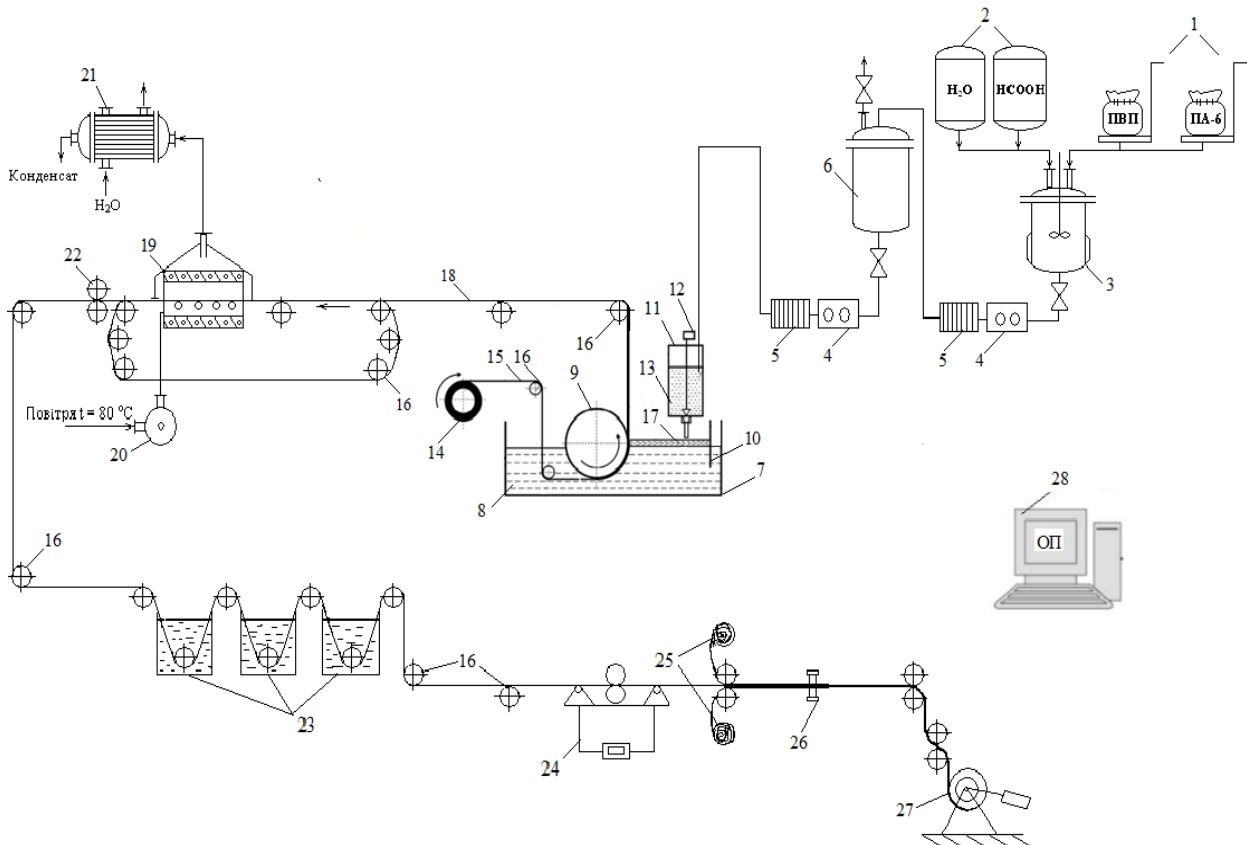


Рис. 12. Принципова технологічна схема формування композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран

1 – вагові дозатори; 2 – об'ємні дозатори рідких компонентів; 3 – апарат для приготування формувального розчину; 4 – pompa; 5 – фільтр; 6 – відстійник для видалення повітря; 7 – ванна для субфазы; 8 – рідка органічна субфаза; 9 – привідний барабан; 10 – бар'єр; 11 – живильна ємність; 12 – дозатор; 13 – полімерний розчин; 14 – вузол розмотування гідрогелевої плівки; 15 – гідрогелева плівка; 16 – направляючі ролики; 17 – модифікувальний розчин; 18 – модифікована композиційна мембрана; 19 – сушильна тунельна камера; 20 – вентилятор; 21 – холодильник; 22 – тягові валки; 23 – ванна для промивання; 24 – дефектоскопія; 25 – поліетиленова плівка для капсулювання; 26 – пристрій для зварювання; 27 – намотувальний пристрій, 28 – оператор процесу.



Технологічна схема формування композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран є продовженням рис. 11 і здійснюється виконанням стадій у неперервному режимі:

- підготовки вихідних компонентів (сушіння, дозування) і приготування розчинювальної системи;
- приготування суміші полімерів і утворення формувального розчину;
- фільтрування модифікувального розчину;
- деаерування модифікувального розчину;
- нанесення розчину на гідрогелеву плівку і сушіння;
- промивання отриманої модифікованої плівки;
- дефектоскопія плівки, намотування і пакування композиційної полікапроамід-гідрогелевої плівки.

За розробленою технологією одержані композиційні гідрогелеві трубчасті вироби, які характеризуються підвищеною стійкістю до внутрішнього тиску ( $P = 280 \div 320$  мм рт. ст.), що дає змогу передбачати використання таких трубчастих виробів для досліджень як штучні кровоносні судини, враховуючи тромборезистентність гідрогелю.

В умовах технологічної лабораторії Дослідного центру АТ «Галичфарм» проведено випробування технологічного процесу формування експериментальних зразків композиційних гідрогелевих полі(вінілпіролідон-пр-2-ГЕМА)-поліамідних мембран. Результати свідчать, що технологічний процес формування може бути здійснений без додаткових витрат, а гідрогелеві композиційні мембрани є перспективними у технологічному процесі виробництва ін'єкційних розчинів, зокрема як фільтр-елементи на стадії освітлювальної та тонкої фільтрації розчинів ліків.

## ВИСНОВКИ

1. У дисертації вирішено важливе науково-практичне завдання – розроблено основи технології формування композиційних гідрогелевих плівок підвищеної міцності з кополімерів ПВП і 2-ГЕМА за допомогою формування зміцнювального шару осадженням комплексу ПА-6/ПВП вільною в об'ємі гідрогелю водою під час контакту поверхні набряклої гідрогелевої плівки з форміатним розчином комплексу.
2. Встановлено закономірності осадження і показано, що для формування композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран з максимальною величиною адсорбції ПА-6/ПВП є гідрогелі зі співвідношенням 2-ГЕМА:ПВП = 80:20 % мас., коли  $MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$  г/моль та концентрація модифікувального розчину 7 % мас., що містить ПВП з  $MM = 12 \cdot 10^3$  г/моль.
3. Підтверджено за допомогою сканувальної електронної мікроскопії та рентгено-структурного аналізу утворення щільного зміцнювального шару частково кристалічної будови на основі ПА-6/ПВП товщиною 10-30 мкм у приповерхневому об'ємі композиційної гідрогелевої плівки.
4. Встановлено взаємозв'язок фізико-механічних властивостей композиційних мембран з величиною адсорбції комплексу ПА-6/ПВП, під час зміни концентрації та співвідношення ПА-6:ПВП в модифікувальному розчині,

концентрації НСООН як розчинника, молекулярної маси ПВП, як у матриці гідрогелю, так і у модифікувальному розчині. Встановлено, що величина поверхневої адсорбції зростає зі збільшенням концентрації ПА-6/ПВП, часу витримування гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині у випадку введення у вихідну гідрогелеву плівку ПВП з  $MW = 360 \cdot 10^3$  г/моль; водночас показано, що напруження під час проривання композиційних мембран зростає у 2÷5 разів.

5. Встановлено залежності осмотичної соле- та водопроникності одержаних композиційних мембран від їх складу і умов формування та показано, що осмотична соле- та водопроникність зменшуються незначно у порівнянні з вихідними гідрогелями. За максимального напруження під час проривання мембрани 1,2÷2,0 МПа, коефіцієнт осмотичної солепроникності зберігається в межах 0,86÷7,80 моль/(м<sup>2</sup>·год), а коефіцієнт водопроникності в межах 3,2÷9,3 л/(м<sup>2</sup>·год).
6. Вперше запропоновано нову конструкцію установки для неперервного формування гідрогелевих композиційних мембран методом поверхневого осадження з розчину ПА-6/ПВП під час руху плівки по поверхні розчину. Конструкція установки захищена патентом України на винахід.
7. Розроблено двостадійний процес і принципову технологічну схему з використанням сконструйованої установки формування композиційних мембран, в умовах АТ «Галичфарм» проведено випробування технологічного процесу формування мембран і підтверджено, що технологічний процес може бути здійснений без додаткових витрат.
8. Одержані композиційні гідрогелеві мембрани проявили високу ефективність в процесі очищення ін'єкційних розчинів методом мікрофільтрації за технологічної різниці перепадів тисків, що підтверджено на АТ «Галичфарм» актом випробувань.
9. Запропонований процес формування гідрогелевих трубчастих виробів підвищеної стійкості до внутрішнього тиску (280-320 мм рт. ст.), які, враховуючи тромборезистентні властивості синтезованих гідрогелів, в перспективі можуть бути рекомендовані для досліджень у виготовленні кровоносних судин.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Suberlyak O. V. Physicomechanical Properties of the Films Based on Polyamide–Polyvinylpyrrolidone Mixtures / O. V. Suberlyak, N. M. Baran, **H. V. Yatsul'chak**. // Materials Science. – 2017. – Vol. 53. – No. 3. – P. 392–397. *Особистий внесок дисертанта: дослідження впливу умов формування композиційних гідрогелевих плівок на фізико-механічні властивості синтезованих плівок, обґрунтування результатів та написання статті.*
2. Suberlyak O. V. Formation of Composite Hydrogel Membranes / O. V. Suberlyak, N. M. Baran, Yu. Ya. Melnyk, **G. V. Yatsulchak**. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2018. – No. 3 (118). – С. 121–126. *Особистий внесок дисертанта полягає у дослідженні впливу складу гідрогелевої плівки на адсорбційні та селективні властивості одержаних композиційних мембран.*
3. Баран Н. М. Формування композиційних плівкових гідрогелевих мембран

із поліамідним шаром / Н. М. Баран, Ю. Я. Мельник, С. А. Суберляк, **Г. В. Яцульчак**, В. М. Земке. // Chemistry, Technology and Application of Substances = Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2018. – Vol. 1. – No. 2. – P. 132–135. *Особистий внесок дисертанта: дослідження впливу поверхневої адсорції гідрогелевих плівок на фізико-механічні властивості одержаних композиційних мембран, написання статті.*

4. Suberlyak O. V. Influence of the Molecular Weight of the Polyvinylpyrrolidone on the Physicomechanical Properties of Composite Polyamide Hydrogel Membranes / O. V. Suberlyak, N. M. Baran, Yu. Ya. Melnyk, O. M. Grytsenko, **H. V. Yatsulchak**. // Materials Science. – 2020. – Vol. 55. – No. 5. – P. 758–764. *Особистий внесок дисертанта полягає у дослідженні впливу складу гідрогелю на фізико-механічні властивості одержаних композиційних мембран.*

5. Suberlyak O. V. Regularities of strengthening of film hydrogel membranes based on 2-hydroxyethylmetacrylate copolymers and polyvinylpyrrolidone / O. V. Suberlyak, N. M. Baran, Yu. Ya. Melnyk, O. M. Grytsenko, **G. V. Yaculchak**. // Functional Materials. – 2020. – Vol. 27. – No. 2. – P. 329–333. *Особистий внесок дисертанта: проведена модифікація гідрогелевих плівок, а також досліджено вплив концентрації модифікувального розчину на селективно-проникні властивості одержаних композиційних мембран.*

6. Suberlyak O. Formation Features of Tubular Products on the Basis of Composite Hydrogels / O. Suberlyak, O. Grytsenko, N. Baran, **G. Yatsulchak**, B. Berezhnyy. // Chemistry and Chemical Technology. – 2020. – Vol. 14. – No. 3. – P. 312–317. *Особистий внесок дисертанта: автором проведена модифікація гідрогелевих трубчастих виробів та випробування їх на міцність, обґрунтування одержаних результатів.*

7. **Яцульчак Г. В.** Метод формування композиційних мембран на основі гідрогелевих плівок / **Г. В. Яцульчак**, Ю. Я. Мельник, В. Р. Цвик, О. В. Суберляк. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – № 812. – С. 399–403. *Особистий внесок дисертанта полягає у розробленні лабораторної установки для нанесення тонкого покриття на рухому підкладку та допоміжних елементів конструкції.*

8. **Яцульчак Г. В.** Композиційні мембрани з гетерошаром на основі сумішей поліамід – полівінілпіролідон / **Г. В. Яцульчак**, Ю. Я. Мельник, М. Г. Комишна. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – № 841. – С. 472–477. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, участь у виконанні експериментальних досліджень, обговорення результатів.*

9. Патент 108585 України на винахід; МПК В05С 3/00, В26С 41/00, В05D 1/00. Установка для нанесення тонкого покриття на гнучку рухому підкладку / О. В. Суберляк, **Г. В. Яцульчак**, Ю. Я. Мельник; заявник і власник Національний університет «Львівська політехніка». – № а 201406226; заявл. 05.06.2014. Опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. *Особистий внесок дисертанта: запропонована ідея винаходу, проведений патентний пошук, формула винаходу.*

10. **Яцульчак Г. В.** Технологія одержання композиційних полімерних мембран на основі гідрогелів і сумішей поліамід – полівінілпіролідон

**Г. В. Яцульчак**, Ю. Я. Мельник, О. В. Суберляк. // II Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин». – Львів, 5 – 7 листопада 2015 р. – С. 73.

11. **Yatsulchak G.** Peculiarities of hydrogel – polyamide composition membranes formation polyvinylpyrrolidone / **G. Yatsulchak**, M. Komysna, Y. Melnyk. // IV International Academic Conference “Chemistry & Chemical Technology 2015”. – Lviv, November 26 – 28, 2015. – P. 398–399.

12. **Яцульчак Г.** Властивості композиційних гідрогелевих мембран, модифікованих поліамідами з розчинів / **Г. Яцульчак**, Ю. Мельник, В. Цвик, О. Суберляк. // Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів». – Львів, 21 – 23 вересня 2016 р. – С. 75.

13. Baran N. Development of the forming technology of combined membranes based of hydrogel and polycapraamide / N. Baran, Y. Melnyk, O. Grytsenko, **G. Yatsulchak**, K. Shapoval. // VI International Academic Conference “Chemistry & Chemical Technology 2017”. – Lviv, November 23 – 25, 2017. – P. 87–88.

14. Suberlyak O. The basics of technology of composite hydrogel membranes forming / O. Suberlyak, N. Baran, Y. Melnyk, **G. Yaculchak**. // III Ukrainian-Polish Scientific Conference “Membrane and sorption processes and technologies”. – Kyiv, December 12 – 14, 2017. – P. 48–49.

15. **Yatsulchak G. V.** The formation of composite film hydrogel membranes with polyamide layer / **G. V. Yatsulchak**, N. M. Baran, Y. Y. Melnyk., O. M. Grytsenko, N. V. Chopyk. // II International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”. – Lviv, June 24 – 28, 2019. – P. 212–213.

16. Баран Н. Роль молекулярної маси полівінілпіролідону у формуванні комбінованих гідрогелевих мембран підвищеної міцності / Н. Баран, О. Суберляк, О. Гриценко, Ю. Мельник, **Г. Яцульчак**. // X Міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали”. – Львів, 18 – 23 травня 2020 р. – С. 191–192.

## АНОТАЦІЯ

**Яцульчак Г.В.** Основи технології формування композиційних гідрогелевих плівок з кополімерів полівінілпіролідону та полікапроаміду. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів. – Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України. Львів, 2021.

У дисертаційній роботі розроблено основи технології формування композиційних гідрогелевих мембран на основі рідкоструктурованих кополімерів полівінілпіролідону з п-2-ГЕМА та полікапроаміду і визначені характерні для мембран властивості.

Встановлено, що використання полівінілпіролідону з молекулярною масою  $12 \cdot 10^3$  г/моль у зміцнювальному шарі з ПА-6/ПВП та полівінілпіролідону з молекулярною масою рівною  $360 \cdot 10^3$  г/моль у мембрані-підкладці забезпечує ефективну дифузію розчину у поверхневий шар

гідрогелевої плівки, що сприяє утворенню щільної поверхневої плівки та формуванню композиційної гідрогелевої мембрани підвищеної міцності, з можливістю направленою регулювання її дифузійної проникності. Утворення зміцнювального приповерхневого шару на основі ПА-6/ПВП композиційних мембран підтверджується за допомогою сканувальної електронної мікроскопії та рентгено–структурного аналізу.

Досліджено вплив складу формувальної суміші, умови формування і обробки композиційної мембрани на фізико-механічні, сорбційні властивості та селективно–транспортні характеристики плівок мембранного типу.

Встановлено, що гідрогелеві плівки, модифікувані тонким шаром суміші ПА-6/ПВП з розчину у мурашиній кислоті, підвищеної міцності, можуть бути використані в медицині та фармацевтиці.

Підтверджена придатність сформованих мембран в процесах осмосу, а також під час освітлення препаратів “Гентаміцину сульфат” та “Корглікон”, для очищення води від солей важких металів тощо.

**Ключові слова:** гідрогель, 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон, полікапроамід, композиційна мембрана.

## АННОТАЦИЯ

**Яцульчак Г.В. Основы технологии формирования композиционных гидрогелевых пленок из сополимеров поливинилпирролидона и поликапроамида . – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – технология полимерных и композиционных материалов. – Национальный университет “Львовская политехника” МОН Украины. Львов, 2021.

В диссертационной работе разработаны основы технологии формирования композиционных гидрогелевых пленок на основе жидкоструктурированных сополимеров поливинилпирролидона и поликапроамида и определены характерные для мембран свойства.

Установлено, что использование поливинилпирролидона с молекулярной массой  $12 \cdot 10^3$  г/моль в укрепляющем слое из ПА-6 и поливинилпирролидона с молекулярной массой равной  $360 \cdot 10^3$  г/моль в мембране-подкладке обеспечивает эффективную диффузию раствора в поверхностный слой гидрогелевой пленки, что способствует образованию плотной поверхностной пленки и формированию композиционной гидрогелевой мембраны повышенной прочности, с возможностью направленного регулирования ее диффузионной проницаемости. Образование укрепляющего приповерхностного слоя на основе ПА-6/ПВП композиционных мембран подтверждается с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгено - структурного анализа.

Изучено влияние состава формирующей смеси, условия формирования и обработки на физико-механические, сорбционные свойства и селективно-транспортные характеристики пленок мембранного типа.

Установлено, что гидрогелевые пленки модифицированы тонким слоем смеси ПА- 6/ПВП из раствора в муравьиной кислоте и формирование

композиционной гидрогелевой мембраны повышенной прочности, могут быть использованы в медицине и фармацевтике.

Подтвержденная пригодность сформированных мембран в процессах осмоса, а также во время осветления препаратов "Гентамицина сульфата" и "Коргликона", для очистки воды от солей тяжелых металлов и т.п.

**Ключевые слова:** гидрогель, 2-гидроксиэтилметакрилат, поливинилпирролидон, поликапроамид, композиционная мембрана.

## SUMMARY

**Yatsulchak G.V. Technological basics of composite hydrogel films formation from polyvinylpyrrolidone copolymers and polycaproamide -** According to the rights of the manuscript.

Dissertation for a Candidate degree in Technical Sciences in specialty 05.17.06 – Technology of Polymeric and Composite Materials. - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine. Lviv, 2021.

The dissertation deals with the development of technological basics of composite hydrogel films formation via physical modification by a polycaproamide with polyvinylpyrrolidone (PA-6/PVP) mixture, which is a liquid-crosslinked copolymer of (polyvinylpyrrolidone) PVP and 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA), and with determination of physico-mechanical and physico-chemical properties typical of membranes.

It was found that polyvinylpyrrolidone with a molecular weight of  $12 \cdot 10^3$  g/mol in the strengthening layer of PA-6/PVP and with a molecular weight of  $360 \cdot 10^3$  g/mol in the substrate membrane promotes the formation of a composite hydrogel membrane of high strength. Researches have shown that PA-6/PVP based films are effective for modifying the highly permeable hydrogel membranes allowing to form functionally strengthened selectively permeable nanolayers on their surface. It is defined that by the selection of the composition and concentration of the modifying solution of PA-6/PVP in formic acid can be used to regulate the physico-mechanical and selective-diffusion properties of the obtained composite hydrogel membranes.

The formation of a strengthening near-surface layer based on PA-6/PVP composite membranes was confirmed by scanning electron microscopy and X-ray structure analysis.

Researches have shown that PA-6/PVP based films are effective for modifying the highly permeable hydrogel membranes allowing to form selectively permeable strengthened nanolayers on their surface. To regulate the physico-mechanical and selective-diffusion properties of composite hydrogel membranes it is necessary to select the composition and concentration of the modified solution of PA-6/PVP.

When analyzing the experimental results and the regularities of deformation-strength properties it is possible to give a conclusion that the synthesized composite hydrogel membranes can have better physical and mechanical properties which in most cases are higher, than those of the initial hydrogel films.

The influence of the forming mixture composition, the formation and processing conditions on the physico-mechanical and sorption properties, as well as on selective-transport characteristics of membrane-type films has been investigated.

The technological basics of the composite polycaproamide-hydrogel films formation have been developed, their operational properties were investigated and the directions of practical application were proposed.

It was found that hydrogel films of high strength modified with a thin layer of the PA-6/PVP mixture from a formic acid solution can be used in medicine and pharmaceuticals.

The suitability of the formed membranes for the osmosis process, for the clarification of "Gentamicin sulfate" and "Korglikon" drugs, for the purification of water from heavy metal salts, etc. have been confirmed.

A method for forming high-strength tubular products from composite hydrogels based on HEMA-PVP copolymers has been developed.

**Key words: hydrogel, 2-hydroxyethyl methacrylate, polyvinylpyrrolidone, polycaproamide, composite membrane.**