

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЯЦУЛЬЧАК ГАЛИНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 678.743.2:544.773.432-025(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ
ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ
ГІДРОГЕЛЕВИХ ПЛІВОК З КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ ТА
ПОЛКАПРОАМІДУ

05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів
технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Г. В. Яцульчак

Науковий керівник

Суберляк Олег Володимирович
доктор хімічних наук, професор

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради Д 35.052.07 д.т.н., проф.

 /Б. Дзіняк/



Львів – 2021

АНОТАЦІЯ

Яцульчак Г.В. Основи технології формування композиційних гідрогелевих плівок з кополімерів полівінілпіролідону та полікапроаміду. – Кваліфікаційна наукова праця 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.

Дисертаційна робота присвячена розробленню основ технології формування композиційних гідрогелевих мембран методом фізичного модифікування сумішшю полікапроаміду з полівінілпіролідом (ПА-6/ПВП) рідкоструктурованих кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2 – гідроксіетил-метакрилатом (2-ГЕМА) і визначені характерні для мембран фізико-механічні та фізико-хімічні 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.

Розроблено основи технології формування композиційних полікапроамід-гідрогелевих плівок, досліджені їх експлуатаційні властивості та запропоновані напрямки практичного використання.

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

Ефективність роботи одержаних композиційних мембран підтверджено під час апробації в технологічному процесі осмосу та освітлення препаратів для ін'єкційного застосування "Корглікону" та "Гентаміцину сульфату".

У першому розділі висвітлено критичний 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 експлуатаційними 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 та обробки результатів.

У третьому розділі наведено результати досліджень повехневої адсорбції форміатного розчину комплексу ПА-6/ПВП гідрогелевими плівками на основі кополімерів ПВП з 2-ГЕМА, яка відбувається внаслідок проникнення форміатного розчину у приповерхневий шар гідрогелю, що супроводжується осадженням ПА-6/ПВП вільною водою, яка міститься в об'ємі гідрогелю.

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

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

Встановлено, що величина поверхневої адсорбції зростає зі збільшенням товщини гідрогелевого шару, збільшенням часу витримки гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині, із збільшенням концентрації форміатного розчину, збільшенням концентрації HCOOH, а також із введенням у вихідну гідрогелеву плівку ПВП з $M_n = 360 \cdot 10^3$ та із збільшенням кількості 2-ГЕМА–ПВП у гідрогелевій плівці. Підтверджено ефективність модифікування гідрогелів на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-ГЕМА–ПВП осадженням тонких полімерних плівок із розчинів, що дає змогу формувати на їхній поверхні зміцнені структуровані шари. За допомогою сканувальної електронної мікроскопії та рентгено–структурного аналізу підтверджено утворення зміцнювального приповерхневого шару частково кристалічної будови на основі ПА-6/ПВП та формуванням композиційних мембран.

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

На основі проведених досліджень, аналізу закономірностей зміни деформаційно-міцнісних властивостей зроблено висновок, що синтезовані композиційні гідрогелеві мембрани в більшості випадків мають кращі фізико-механічні властивості, ніж вихідні гідрогелеві плівки.

Використання ПВП з молекулярною масою $12 \cdot 10^3$ г/моль у зміцнювальному шарі в суміші з ПА-6 та ПВП з молекулярною масою $360 \cdot 10^3$ г/моль у мембрані-підкладці забезпечує високу міцність мембрани, ефективну дифузію модифікувального розчину у поверхневий шар гідрогелевої плівки, що сприяє утворенню щільної приповерхневої плівки, яка залежно від умов модифікування, дає змогу цілеспрямовано регулювати і зберігається на високому рівні її дифузійну проникність.

Плівки на основі сумішей ПА-6 з ПВП є перспективними для модифікування високопроникних гідрогелевих мембран. Модифікація дає змогу формувати у приповерхневому шарі гідрогелю, селективно-проникні і зміцнені ультратонкі шари. Встановлено, що підбором складу та концентрації модифікувального розчину ПА-6/ПВП у мурашиній кислоті можна направлено регулювати фізико-механічні і селективно-дифузійні властивості одержаних композиційних гідрогелевих мембран.

За розробленою технологією запропоновано метод формування трубчастих виробів підвищеної міцності з композиційних гідрогелів на основі кополімерів 2-ГЕМА–ПВП, що відкриває перспективу використання їх для досліджень як судинних протезів.

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

Розроблено лабораторну установку неперервного формування композиційних мембран з виконанням послідовних технологічних стадій.

Розроблено принципову двостадійну технологічну схему 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.

На підставі експериментальних даних визначено норми технологічного режиму для обох стадій технологічного процесу та коефіцієнти технологічних втрат на стадіях формування композиційних мембран.

За розробленою технологією запропоновано формувати композиційні гідрогелеві трубчасті вироби, які характеризуються підвищеною стійкістю до внутрішнього тиску ($P = 280\text{-}320$ мм рт. ст.).

В умовах технологічної лабораторії Дослідного центру АТ «Галичфарм» проведено випробування технологічного процесу формування експериментальних зразків композиційних гідрогелевих полі(вінілпіролідон-пр-2-ГЕМА)-поліамідних мембран, розробленого кафедрою хімічної технології

переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка». Результати свідчать, що технологічний процес формування може бути зреалізований 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.

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».

Ключові слова: гідрогель, 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон, полікапроамід, композиційна 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, with the possibility of its osmotic permeability control. 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.

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 polycapramide-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 has been confirmed.

The first section deals with the critical review and analysis of the literature data on modification of hydrogel membranes. Methods of composite membranes obtaining are considered in detail, the advantages and disadvantages of these methods are described. The scientific-technical reports and patents regarding the composite films obtaining are analyzed. The prospects of modifying hydrogel films to obtain composite membranes with high operating properties are shown. After the review of literature sources, the purpose and objectives of research are substantiated.

In the second section the main characteristics of the initial materials and their properties are given; the experimental procedures and methods of results processing are described.

The third section represents the experimental results concerning the surface adsorption of the formiate solution of the PA-6/PVP complex by hydrogel films

based on PVP copolymers with 2-HEMA. The adsorption occurs due to the penetration of the formiate solution into the near-surface layer of the hydrogel, accompanied by PA-6/PVP deposition with free water contained in the volume of the hydrogel.

The deposition occurs due to the solubility loss of polycaproatamide, which exists in the solution together with PVP, when formic acid is mixed with hydrogel free water. The formation of the near-surface layer is accompanied by the appearance of intermolecular bonds between the polycaproatamide macromolecules and the network chains of the hydrogel matrix.

For the correctness of the research the experiments were performed by direct contact of one surface of the hydrogel film with a modifying solution in formic acid.

It was found that the value of surface adsorption increases with the increase in hydrogel layer thickness, time of the hydrogel membrane keeping in the modifying solution, the formiate solution concentration and the formic acid concentration, as well as with the introduction of PVP with $MM = 360 \cdot 10^3$ into the original hydrogel film and with the increase of 2-HEMA-PVP amount in the hydrogel film. The modification of hydrogel based on liquid-crosslinked 2-HEMA-PVP copolymers via deposition of thin polymer films from solutions allows to form strengthening layers on their surface. Scanning electronical microscopy and X-ray structure analysis confirm the formation of strengthening near-surface layer of partially crystalline structure based on PA-6/PVP and composite membranes.

The experimental results regarding the operational properties of composite polycaproatamide-hydrogel membranes depending on their composition and conditions of their formation are presented in the fourth section.

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.

PVP with a molecular weight of $12 \cdot 10^3$ g/mol in the strengthening layer in PA-6 mixture and PVP with a molecular weight of $360 \cdot 10^3$ g/mol layer in the substrate

membrane provides a high strength of the membrane and effective diffusion of the modifying solution into the hydrogel surface layer. This contributes to the formation of a dense near-surface film and allows direct regulation of diffusion permeability depending on the modification conditions.

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.

A method for forming high-strength tubular products from composite hydrogels based on 2-HEMA-PVP copolymers has been developed, which opens the prospect of using them as vascular prostheses.

Technological basics of composite membranes formation have been developed and testing results are represented in the fifth section.

A laboratory setup for the continuous formation of composite membranes with the performance of successive technological stages has been developed.

The basic technological scheme and technological mode for the formation of composite polycaproamide-hydrogel films have been developed. The formation of composite membranes consists of two stages: 1 - formation of hydrogel films, 2 - obtaining of composite polycaproamide-hydrogel films.

On the basis of experimental data the technological mode for both stages of the process, as well as the coefficients of technological losses at the stages of composite membranes formation have been defined.

The composite hydrogel tubes were obtained according to the developed technology. They are characterized by the increased resistance to internal pressure ($P = 280-320$ Hg mm).

Experimental samples of composite hydrogel poly(vinylpyrrolidone-pr-2-HEMA)-polyamide membranes, presented by the Department of Chemical Technology of Plastics Processing of Lviv Polytechnic National University, were tested in the laboratory of the JSC Halychpharm Research Center. The results show

that technological process can be realized without additional costs and the experimental hydrogel composite membranes are promising for the production of injection solutions, in particular as filter elements at the stages of clarification and fine filtration of drug solutions.

The results of scientific research, namely the developed methods of composite polymer hydrogel membranes formation, are used for the educational process, and specifically for the lecture and laboratory courses conducted by the Department of Chemical Technology of Plastics Processing of the Lviv Polytechnic National University according to the discipline “Modern technological processes of polymer and composite materials processing” for the students of specialty 161 “Chemical Technologies and Engineering” and specialization “Chemical Technologies of Polymer and Composite Materials Processing”.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті у наукових фахових виданнях, які включено до міжнародних наукометричних баз даних:

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 адсорпції 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**, V. 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.*

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Мельник Ю. Я. Особливості формування композиційних гідрогелевих мембран / Ю. Я. Мельник, **Г. В. Яцульчак**, О. В. Суберляк, М. В. Бодак. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. – № 700. – С. 434–437. *Особистий внесок дисертанта полягає в одержанні композиційних гідрогелевих плівок, обробці та обговоренні*

результатів досліджень.

2. Мельник Ю. Я. Тонкоплівкові полімерні композити мембранного типу з підвищеними фізико-механічними властивостями / Ю. Я. Мельник, **Г. В. Яцульчак**, Н. В. Гіль, О. В. Суберляк. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 433–436. *Особистий внесок дисертанта полягає у дослідженні впливу умов формування композиційних гідрогелевих плівок на сорбційні–десорбційні властивості синтезованих плівок, обробці результатів досліджень.*

3. **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 рухомому підкладку та допоміжних елементів конструкції.*

4. **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.*

5. Мельник Ю. Я. Формування та властивості композиційних поліамід–гідрогелевих мембран / Ю. Я. Мельник, Н. М. Баран, **Г. В. Яцульчак**, М. Г. Комишна. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868. – С. 406–412. *Особистий внесок дисертанта: розроблено методику одержання композиційних полімерних мембран за допомогою модифікування їх поверхні розчинами іншого полімеру та досліджено їхні експлуатаційні властивості.*

6. Суберляк О. В. Фізико-механічні властивості плівок на основі сумішей поліаміду з полівінілпіролідон / О. В. Суберляк, Н. М. Баран, **Г. В. Яцульчак**. // «Фізико-хімічна механіка матеріалів». – 2017. – Т. 53. – № 3. – С. 93–97. *Особистий внесок дисертанта : синтезовано композиційні гідрогелеві мембрани*

на основі (ко)полімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом, модифіковані ультратонкими полікапроамідними плівками.

7. Суберляк О. В. Вплив молекулярної маси полівінілпіролідону на фізико-механічні властивості композиційних поліамід-гідрогелевих мембран / О. В. Суберляк, Н. М. Баран, Ю. Я. Мельник, О. М. Гриценко, **Г. В. Яцульчак**. // «Фізико-хімічна механіка матеріалів». – 2019. – Т. 55. – № 5. – С. 133–139. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення досліджень полімеризації, дослідження впливу складу та товщини гідрогелю на фізико-механічні властивості одержаних композиційних мембран.*

Патенти та промислові впровадження :

1. Патент 108585 України на винахід; МПК В05С 3/00, В26С 41/00, В05D 1/00. Установа для нанесення тонкого покриття на гнучку рухому підкладку / О. В. Суберляк, **Г.В. Яцульчак**, Ю.Я. Мельник; заявник і власник Національного університету «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.*

Розділи у монографіях:

1. Melnyk Y. Y. Composite Polymer Hydrogels With Prolonged Drug Release / Y. Y. Melnyk, N. B. Semenyuk, **G. V. Yatsulchak**, O. V. Suberlyak, V. Y. Skorokhoda. // Monography. International Scientific Congress. “Modern Directions in Chemistry, Biology, Pharmacy and Biotechnology”. Lviv Polytechnic Publishing House. Lviv. – 2015. – P. 179–183. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, обговорення результатів.*
2. Suberlyak O. Particularities of the composite hydrogel membranes forming using thermoplastic polyamide / O. Suberlyak, Y. Melnyk, **G. Yatsulchak**, N. Baran, T. Skorokhoda. // Monography. Technological and Design Aspects of Extrusion and Injection Moulding of Thermoplastic Polymer Composites and Nanocomposites. Lviv Polytechnic Publishing House. Lviv. – 2017. – Vol. 5. – P. 112–126. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, дослідження впливу дослідження впливу концентрації модифікувального розчину на селективно - проникні і фізико-механічні властивості синтезованих мембран.*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації :

1. Бодак М. В. Вплив природи поліаміду на експлуатаційні властивості мембран / М. В. Бодак, **Г. В. Яцульчак**, В. М. Земке, Н. М. Баран, О. В. Суберляк. // XIII наукова конференція “Львівські хімічні читання”. – Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – С. ТЗ. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, одержання зразків досліджень, дослідження фізико-механічних властивостей композитів, аналіз результатів.*
2. Баран Н. М. Вплив полівінілпіролідону на структуру поліаміду-6 в суміші / Н. М. Баран, В. М. Земке, **Г. В. Яцульчак**. // VII Відкрита українська конференція з високомолекулярних сполук. – Київ, 15-18 жовтня 2012 р. – С. 92. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення досліджень, аналіз та інтерпретація результатів.*
3. Суберляк О. В. Композиційні високогідрофільні полімерні плівки / О. В. Суберляк, Ю. Я. Мельник, **Г. В. Яцульчак**. // Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали». – Київ, березень – квітень 2014 р. – С. 168–171. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, обговорення результатів.*
4. Мельник Ю. Гідрогелеві плівки на основі кополімерів гідроксіалкілметакрилатів для лікування опіків та ран / Ю. Мельник, Н. Семенюк, **Г. Яцульчак**, Г. Дудок, В. Скорохода. // VII Міжнародна науково – технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 19 – 24 травня 2014 р. – С. 185. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, аналіз та обробка результатів.*
5. Melnyk Yu. Ya. Surface modification of hydrogel films / Yu. Ya. Melnyk, **G. V. Yatsulchak**, V. R. Tsvyk, O. V. Suberlyak. // VIII Ukrainian-Polish Conference “Polymer Special Applications”. – Bukovel, October 1 – 4, 2014. – P. 140. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, оптимізація технологічних параметрів, обговорення результатів.*

6. Melnyk Yu. Thermoplastic materials based on mixtures aliphatic polyamides and polyvinylpyrrolidone / Yu. Melnyk, N. Baran, **G. Yatsulchak**, O. Suberlyak. // Scientific - Practical International Conference “Technological and Design Aspects of Modern Methods Processing of Polymer Composites and Nanocomposites Processing”. – Lviv, February 18 – 12, 2015. – P. 33. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення досліджень, написання тези.*
7. **Яцульчак Г. В.** Особливі умови формування композиційних плівок на основі полімерних гідрогелів / **Г. В. Яцульчак**, Ю. Я. Мельник, В. Р. Цвик, О. В. Суберляк. // VII Міжнародна науково – технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”. – Дніпропетровськ, 27 – 29 квітня 2015 р. – Т.IV. – С. 137. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, обговорення результатів.*
8. **Яцульчак Г. В.** Розроблення складу інертного середовища для нанесення поліамідних плівок методом Ленгмюра – Блоджетт на гідрогелеві підкладки / **Г. В. Яцульчак**, Ю. Я. Мельник, В. Р. Цвик, О. В. Суберляк. // XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”. – Львів, 24 – 27 травня 2015 р. – С. 343. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, аналіз та обробка результатів.*
9. Melnyk Y. Hydrogel films with immobilized drug for burns and wounds treatment / Y. Y. Melnyk, N. B. Semenyuk, **G. V. Yatsulchak**, V.Y. Skorokhoda. // International Scientific Congress “Modern directions in chemistry, biology, pharmacy and biotechnology”. – Lviv, 29 September – 2 October 2015. – P. 74. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, обговорення результатів.*
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. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, оптимізація технологічних параметрів,*

обговорення результатів.

11. **Yatsulchak G.** Peculiarities of hydrogel – polyamide composition membranes formation polyvinylpyrrolidone / **G. Yatsulchak**, M. Komyshna, Y. Melnyk. // IV International Academic Conference “Chemistry & Chemical Technology 2015”. – Lviv, November 26 – 28, 2015. – P. 398 – 399. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, аналіз та обробка результатів.*

12. Melnyk Yu. Ya. The features of asymmetric hydrogel-polyamide membranes formation based on polyvinylpyrrolidone copolymers / Yu. Ya. Melnyk, **G. V. Yatsulchak**, O. V. Suberlyak. // II Ukrainian-Polish Scientific Conference “Membrane and sorption processes and technologies”. – Kyiv, December 2 – 4, 2015. – P. 244. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, оптимізація технологічних параметрів, обговорення результатів.*

13. **Яцульчак Г. В.** Композиційні гідрогелеві мембрани модифіковані розчинами поліаміду / **Г. В. Яцульчак**, Ю. Я. Мельник, О. В. Резь. // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця, 29 – 30 березня 2016 р. – С. 274. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, аналіз та обробка результатів.*

14. **Яцульчак Г.** Вплив складу та методу формування на фізико – механічні та транспортні характеристики композиційних гідрогелевих мембран / **Г. Яцульчак**, Ю. Мельник, В. Цвик, О. Суберляк. // VIII міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 16 – 21 травня 2016 р. – С. 189. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, аналіз та обробка результатів.*

15. **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. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, написання тези.*

16. Мельник Ю. Я. Модифіковані полівінілпіролідом гідрогелеві мембрани з антитромбогенними властивостями / Ю. Я. Мельник, **Г. В. Яцульчак**, С. А. Суберляк, В. Й. Скорохода. // Науково – технічний прогрес і оптимізація технологічних процесів створення лікарських препаратів: матеріали VI науково – практичної конференції з міжнародною участю. – Тернопіль, 10 – 11 листопада 2016 р. – С. 134. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, аналіз та обробка результатів.*

17. Suberlyak O. V. Biocompatible composite membrane for dialysis and ultrafiltration / O. V. Suberlyak, **H. V. Yaculchak**, N. M. Baran, Yu. Ya. Melnyk. // International Scientific Conference «Chemical technology and engineering». – Lviv, June 26 – 30, 2017. – P. 264. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення досліджень, обробка результатів.*

18. 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. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, обробка результатів.*

19. 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. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, дослідження сорбційних властивостей композиційних плівок, аналіз отриманих результатів.*

20. **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. *Особистий внесок*

дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, обговорення результатів.

21. Melnyk Yu. Hydrogel films of membrane type for biomedical application on the basis of polyvinylpyrrolidone copolymers / Yu. Melnyk, **G. Yatsulchak**, S. Suberliak, R. Petrina, V. Skorokhoda. // II International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”. – Lviv, June 24 – 28, 2019. – P. 229–231. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення досліджень, аналіз та інтерпретація результатів.*

22. Баран Н. М. Композиційні поліамід – гідрогелеві мембрани на основі полівінілпіролідону з різною молекулярною масою / Н. М. Баран, Ю. Я. Мельник, О. М. Гриценко, С. А. Суберляк, **Г. В. Яцульчак**. // II Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”. – Львів, 6 – 8 листопада 2019 р. – С. 38. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, дослідження властивостей композиційних гідрогелів, обговорення результатів.*

23. 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. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, обговорення результатів.*

24. Suberlyak O. Prospective technology of the vascular prostheses based on composite hydrogels production / O. Suberlyak, O. Grytsenko, N. Baran, **G. Yatsulchak**, V. Berezhnyu. // X International Scientific – Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, May 18 – 23, 2020. – P. 208 *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, обговорення результатів.*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	21
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	29
1.1. Полімерні гідрогелі. Властивості та застосування.....	29
1.2. Модифікування гідрогелевих мембран.....	40
1.2.1. Методи одержання композиційних мембран.....	41
1.2.2. Властивості та застосування композиційних мембран.....	46
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	50
2.1. Об'єкти дослідження.....	50
2.2. Методики проведення експериментів.....	51
2.2.1. Методика формування гідрогелевих мембран	51
2.2.2. Методика визначення змішуваності мурашиної кислоти з компонентами субфази.....	52
2.2.3. Методика одержання композиційних полікапроамід- гідрогелевих мембран.....	53
2.2.4. Методика визначення величини поверхневої адсорбції гідрогелевих мембран.....	54
2.2.5. Методика дослідження морфології зразків.....	55
2.2.6. Методика рентгено-структурного аналізу.....	55
2.2.7. Методика визначення фізико–механічних властивостей композиційних мембранних плівок під час проривання.....	55
2.2.8. Методика визначення водовмісту, сорбції і десорбції вологи композиційними гідрогелевими мембранами.....	56
2.2.9. Методика визначення осмотичної проникності полікапроамід-гідрогелевих мембран.....	57
2.2.10. Методика дослідження стійкості гідрогелевих трубчастих виробів до внутрішнього тиску.....	59
2.2.11. Методика статистичної обробки результатів досліджень.....	59
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ	

ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МЕМБРАН ПІДВИЩЕНОЇ МІЦНОСТІ.....	60
3.1. Дослідження величини поверхневої адсорбції композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран.....	60
3.2. Вплив величини поверхневої адсорбції композиційних гідрогелевих плівок на їх фізико-механічні властивості.....	71
РОЗДІЛ 4. ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН.....	75
4.1. Дослідження закономірностей одержання композиційних мембран з підвищеними фізико-механічними властивостями	75
4.2. Дослідження впливу модифікації на водовміст синтезованих композиційних гідрогелевих плівок	84
4.3. Залежність осмотичної проникності композиційних мембран від технологічних параметрів формування, ММ ПВП та їх товщини.....	87
4.4. Особливості формування композиційних трубчастих виробів на основі полімерних гідрогелів.....	96
РОЗДІЛ 5. ОПРАЦЮВАННЯ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ ЗМІЦНЕНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН.....	100
5.1. Основи технології формування композиційних мембран, їх властивості, застосування.....	100
5.2. Розроблення установки для формування композиційних гідрогелевих мембран.....	102
5.3. Розроблення технології формування композиційних трубчастих виробів на основі полімерних гідрогелів.....	106
5.4. Розроблення принципової технологічної схеми формування модифікованих композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран.....	107
ВИСНОВКИ.....	117
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	119
ДОДАТКИ.....	143

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

2-ГЕМА	– 2-гідроксіетилметакрилат
ПВП	– полівінілпіролідон
ПА-6	– полікапроамід
НСООН	– мурашина кислота
ПСК	– персульфат калію
NaCl	– хлорид натрію
ММ	– молекулярна маса, г/моль
А	– величина поверхневої адсорбції, кг/м ²
СЕМ	– скануюча електронна мікроскопія
РСА	– рентгено-структурний аналіз
σ	– напруження під час проривання, МПа
ε	– відносне видовження під час проривання, %
W	– водовміст, %
S	– сорбція, %
DS	– десорбція, %
G/S	– осмотична проникність, моль/м ²
α_{NaCl}	– коефіцієнт солепроникності, моль/(м ² ·год)
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	– коефіцієнт водопроникності, л/(м ² ·год)
τ	– час, год
τ _{випр.}	– час витримки гідрогелевих плівок в модифікувальному розчині, хв

ВСТУП

Актуальність теми. У сучасному світі з високорозвиненими технологіями інтенсивно розповсюджується 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 матеріалу 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. Поєднувати за допомогою певного способу модифікування властивості 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 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-полікапроаміду та встановлення технологічних умов формування композиційних мембран із прогнозованими властивостями.

Для досягнення зазначеної мети необхідно 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 композиційних мембран для натрію хлориду залежно від структури та умов формування;

– розробити технологічну схему одержання 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 лабораторних установок та оброблялися 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 $\alpha_{\text{NaCl}} = 0,86 \div 7,80$ моль/(м²·год).

Вперше запропоновано конструкцію і виготовлено лабораторну установку для неперервного формування композиційних гідрогелевих мембран на основі гідрогелевих плівок 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÷2,0 МПа за збереження коефіцієнта осмотичної проникності NaCl в межах 0,86÷7,80 моль/(м²·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 полікапроамід–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: VIII Ukrainian-Polish Scientific Conference “Polymers of Special Applications” (Bukovel, 2014); XIII, XV Науковій конференції “Львівські хімічні читання” (Львів, 2011, 2015); VII

Відкритій українській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 2012); VIII Міжнародній науково-технічній WEB-конференції “Композиційні матеріали” (Київ, 2014); 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); VII Міжнародній науково - технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (Дніпропетровськ, 2015); International Scientific Congress “Modern Directions in Chemistry, Biology, Pharmacy and Biotechnology” (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); IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2016); 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).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 40 наукових праць, зокрема 13 наукових статей, 1 патент України на винахід, 2 розділи у 2 монографіях та 24 тези доповіді 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 4 додатках на 30 сторінках друкованого тексту. Робота містить 39 рисунків та 10 таблиць. Список використаних літературних джерел – 201 найменування.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Полімерні гідрогелі. Властивості та застосування

Відома велика кількість органічних і неорганічних, природних і синтетичних сполук, здатних поглинати воду. Дана здатність визначає реологічні, фізико-хімічні та інші властивості полімерів. Гідрогелі першого типу виділені в окрему групу полімерних матеріалів в зв'язку зі здатністю поглинати та утримувати дуже велику кількість води і розчинів, що в сотні і тисячі разів може перевищувати масу сухої речовини [1-4]. Здатність до швидкого набрякання зумовлена наявністю тривимірної сітчастої структури, утвореної макромолекулами полімерної матриці з відносно малою густиною поперечних зв'язків. Під час взаємодії з водою число вузлів зшивання не змінюється, незважаючи на це, відстань між ланцюгами може значно збільшуватися внаслідок набрякання у воді [1-4].

Отже, гідрогелі – це гідрофільні полімерні сітки, здатні вбирати велику кількість води або окремих біологічних рідин [1, 2]. Сітки складаються з гомополімерів або кополімерів, які нерозчинні у зв'язку з наявністю хімічного або фізичного зшивання [5]. Останні забезпечують структуру сітки і фізичну цілісність.

Гідрогелі є матеріалами, що складаються з води та тривимірного макромолекулярного каркасу, який сорбує воду за допомогою гідрофільних функціональних груп. Отже, полімерні гідрогелі є тривимірними полімерними сітками, які набрякали у воді або у водних розчинах [6]. На мікроскопічному рівні гелі – це тверді матеріали, які мають певну кількість нанопор, заповнених рідиною. Така структура зумовлює створення провідних каналів для направленого руху іонів. Для отримання гідрогелевих спеціальних мембран в основному використовується синтез за наявності сильної кислоти – сульфатної або фосфатної [7]. Такі гелі проявляють іонопровідні або іонообмінні властивості, їх застосовують в таких електрохімічних приладах, як паливні

елементи, сенсори, електрохімічні пристрої тощо. Характеристики електроліту залежать від структури та морфології гідрогелевої матриці. Так, додавання високополярних органічних або неорганічних кислот, знижує кристалічність та еластичність поліакриламідних гелів [8], оскільки молекули сильної кислоти викликають руйнування водневих зв'язків між самоасоційованими амідними групами та між амідними групами і молекулами води.

Гідрогелі використовують для створення нових виробів медичного та біотехнологічного призначення і у процесах тканинної інженерії [9]. Значну увагу дослідники приділяють гідрогелям на основі природних полімерів – біополімерів [10, 11], і це пов'язано з їх біосумісністю та здатністю до біодеградації. Їх перевага полягає в тому, що вони є біотолерантними, внаслідок чого, навіть продукти метаболізму не проявляють токсичної дії. Стабільність структури і властивостей полімерних матриць досягається за допомогою введення у мономерну чи полімер-мономерну суміш зшивальних агентів, які утворюють нерозчинну хімічно стабільну сітку [10]. Гідрогелі утворюються у зв'язку з гідратацією у водному середовищі гідрофільних груп, що знаходяться в складі таких систем, а утворення міжмолекулярних зшивань запобігає розчиненню полімеру.

В останні роки великою зацікавленістю дослідників відзначаються синтетичні гідрогелі у зв'язку з їх інтенсивно зростаючим використанням у медицині та біотехнології [12-16]. Використання в медичній практиці гідрогелів завдяки їхнім унікальним властивостям розширює її можливості. Особливо перспективними вважаються пористі полімерні гідрогелі для використання в процесах доставлення ліків, як препарати для зв'язування та контрольованого вивільнення ліків, тканинної інженерії та регенеративної медицини, протиопікових пов'язок, розділення і очищення білків як імплантатів [5, 17-28].

Загальновідомі властивості гідрогелів, які є характерними для використання їх як біоматеріалів, включають набрякання і зміну механічних властивостей. Загальні механічні властивості гідрогелів засновані на теоріях як

в'язкоеластичності, так і високоеластичності. Гідрогелі, як правило, є не міцні в порівнянні з іншими еластомерами внаслідок високого вмісту води. Звідси, важливо проаналізувати їх механічні властивості для того, щоб визначити конкретні напрямки застосування. Експериментально механічні властивості гідрогелів, як правило, важко виміряти внаслідок випаровування води під час експерименту [29].

Необхідно зауважити, що кількість сорбованого розчинника величина зворотніх деформацій залежать від ступеню зшивання макромолекул, який виражається кількістю мостикових зв'язків на одиницю маси зшитого полімеру [4]:

$$\nu = \frac{1}{M_c} = \frac{\sigma}{\rho \cdot R \cdot T} (\lambda - \lambda^{-2}), \quad (1.1)$$

де: M_c – молекулярна маса фрагменту сітки між двома сусідніми хімічними вузлами, г/моль;

λ – ступінь розтягування фрагменту під час набрякання;

ρ – густина полімеру, г/см³;

T – температура дослідження, К;

σ – напруження, яке виникає під час набрякання, яке можна визначити із залежності:

$$\sigma = n \cdot R \cdot T \left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L} \right)^2 \right], \quad (1.2)$$

де: L_0 і L – довжина (лінійний розмір) вихідного зразка і довжина набряклого зразка. Число зшивок в одиниці маси визначається із залежності:

$$C = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M_c}, \quad (1.3)$$

Тоді напруження набрякання залежить від ступеня набрякання і визначається за допомогою рівняння Муні-Ривліна:

$$\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = C_1 + C_2 \frac{1}{\lambda}, \quad (1.4)$$

Нахил прямої дає значення C_2 , а C_1 визначається за допомогою екстраполяції ($1/\lambda \rightarrow 0$) прямої. Для набряклих зразків $C_2 \rightarrow 0$. Залежність $\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}}$ від λ^{-1} повинна бути прямою лінією.

Згідно теорії Флорі-Хатенса, яка базується на основі зміни вільної енергії змішування полімера і розчинника, рівноважний ступінь набрякання можна визначити, використовуючи залежність:

$$q^{\frac{5}{3}} \approx \left(\frac{V_0}{\nu} \right) \cdot \left(\frac{1}{2} - \aleph \right) \bar{V}_1, \quad (1.5)$$

де: V_0 – об'єм полімера;

ν – кількість фрагментів ланцюгів, які здатні до еластичної деформації;

\aleph - параметр Хатікса;

\bar{V}_1 - парціальний молярний об'єм розчинника.

Більш конкретне рівняння, яке характеризує зв'язок між ступенем зшивання і набрякання записується наступним чином [4]:

$$\nu = \frac{1}{M_c} = \frac{\nu_1 + \aleph \cdot \nu_1^3 + \ln(1 - \nu_2)}{\rho_n \cdot \bar{V}_1 \cdot \left(\nu_2^{\frac{3}{2}} - \frac{\nu_1}{2} \right)}, \quad (1.6)$$

де: ν_1 і ν_2 – об'ємна частка розчинника і полімеру;

ρ_n – густина полімеру.

При цьому:

$$\nu_2 = \frac{1}{1 + Q}, \quad (1.7)$$

коли

$$Q = \frac{m_p}{\rho_p} \cdot \frac{\rho_n}{m_n}, \quad (1.8)$$

де: m_p і m_n – маси розчинника і полімеру;

ρ_p – густина розчинника.

Рівняння (1.6) придатне для полімерів з малою кількістю зшивок [4].

Отже, кількість сорбованої низькомолекулярної рідини чи пари та фізико-механічні властивості полімерного матеріалу можна пояснювати ступенем

зшивання (ν) полімеру і величиною молекулярної маси міжвузлового полімерного фрагменту (M_c) [4].

Набрякання гідрогелю прямо впливає на механічні властивості, оскільки воно корелює зі складом і густиною зшивання сітки [3]. Полімерні гелі представляють собою набряклі в розчиннику довгі полімерні ланцюги, зшиті один з одним поперечними ковалентними зв'язками (зшивками) в єдину просторову сітку (рис. 1.1) [30]. Такі гідрогелі здатні поглинати і утримувати в собі велику кількість води. Завдяки цим властивостям їх називають молекулярними губками. Також гелі, що містять заряджені групи, мають високу здатність поглинати воду, що характерно для поліелектролітних гелів. У водному середовищі вони дисоціюють з утворенням заряджених ланок і низькомолекулярних протиіонів [30]. Однак під час дисоціації в макромолекулі полімеру іони одного заряду, наприклад, позитивні, залишаються зв'язаними з макромолекулою, а негативні (тобто протиіони) існують у вільному стані, в розчиннику (рис.1.1). Внаслідок відштовхування однойменно заряджених іонів фрагменти сітки розгорнуті і напружені. В результаті зразок гелю збільшується в розмірах, тобто набрякає, поглинаючи розчинник [30].

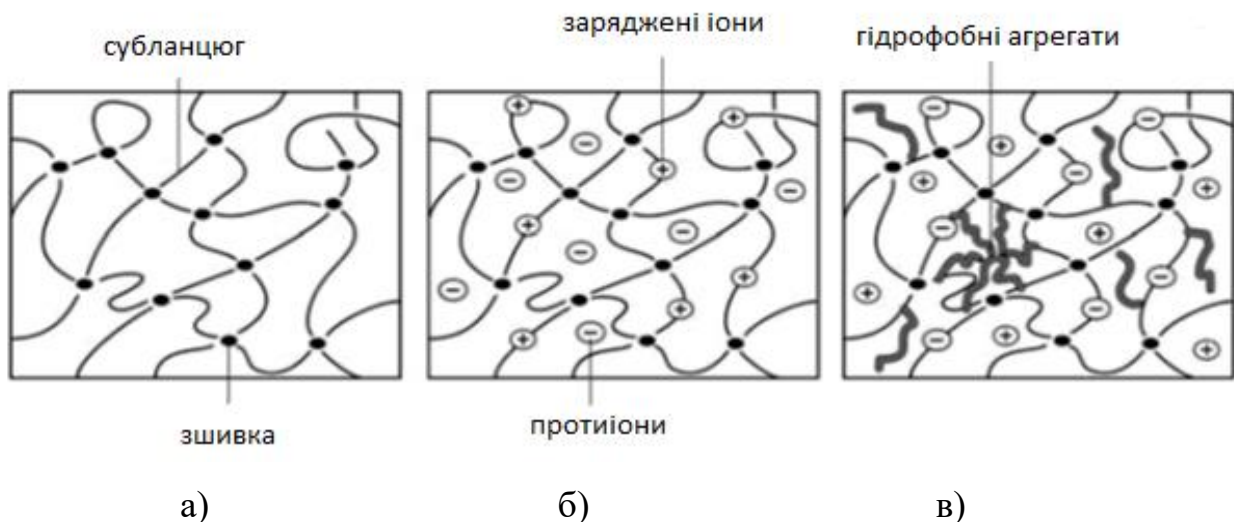


Рис. 1.1. Схема будови полімерних матриць гелю:

а) незаряджена полімерна сітка, б) поліелектролітна полімерна сітка з протиіонами у розчиннику, в) полімерна сітка з гідрофобними групами.

У набряканні гелю відіграють роль і низькомолекулярні протиіони, які вільно дифундують в розчині набуваючи трансляційної ентропії. Але покинути об'єм гідрогелю вони не можуть, оскільки це призведе до порушення електронейтральності [30]. Внаслідок цього, поверхня поліелектролітної мембрани є непроникною для протиіонів. Протиіони, які знаходяться в об'ємі гідрогелю, займають якомога більший об'єм для забезпечення трансляційного руху. Це прояв ефекту «розпирання», який викликаний осмотичним тиском в результаті набрякання гелю. Отже, сильне набрякання поліелектролітних гелів у воді обумовлено як електростатичним відштовхуванням однойменно заряджених ланок, так і осмотичним тиском протиіонів [31-33]. Тому, у випадку невеликої кількості заряджених ланок в макромолекулі, гель набрякає завдяки осмотичному тиску протиіонів.

Велика кількість розчинника в набряклому гелі сприяє появі фазових переходів. Ці переходи обумовлені фізичними взаємодіями між фрагментами сітки, що супроводжується витісненням розчинника з гелю в зовнішній розчин. Фазовий перехід відбувається стрибкоподібно, призводячи до зменшення розмірів в сотні разів. Ці зміни помітні неозброєним оком (рис.1.2) [34].

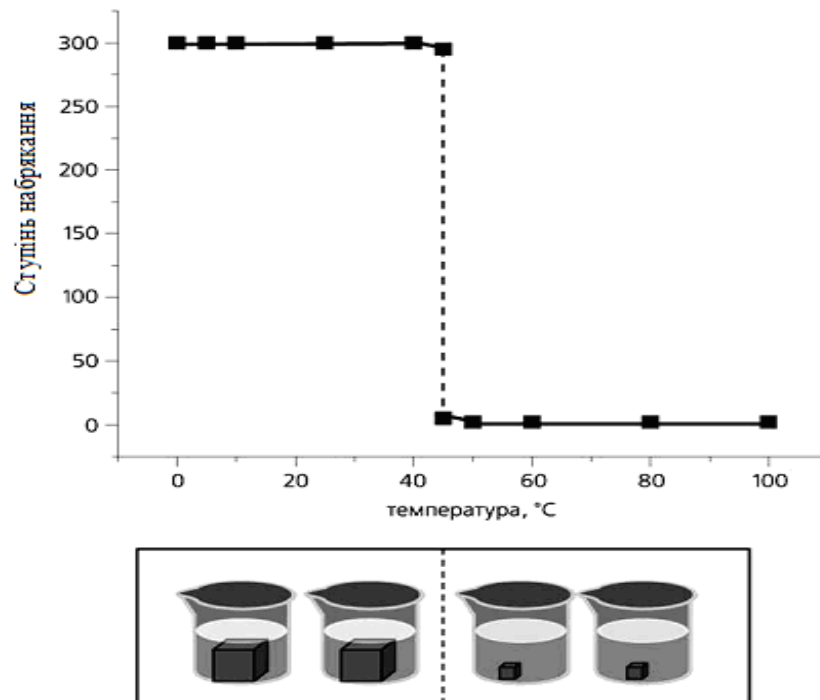


Рис. 1.2. Колас полімерного гелю під час нагрівання

Різке зменшення об'єму гелю за невеликої зміни зовнішніх умов називається колапсом [32, 34]. Сили притягання, які викликають колапс, обумовлені гідрофобними взаємодіями або утворенням водневих зв'язків. Колапс неминуче відбувається під час незначних впливах зовнішніх чинників (температура, рН, склад розчинника) [34, 35].

Ліки вже давно почали поміщати в полімерні матриці, щоб препарат повільно виділявся із носія і завдяки цьому здійснював пролонговану дію [30]. Щоб ввести його в гелевий носій, необхідно помістити зразок гелю в розчин з лікарською речовиною і він потрапить в середину полімерної матриці. Після чого гель висушують, видаляючи розчинник, і тоді він стає лікарською формою. Якщо цей «контейнер» знову помістити в розчинник, лікарська речовина буде виділятися тим швидше, чим більша степінь набрякання гелю. Так полімерна матриця контролює швидкість виділення ліків. Але, крім цього, вона може забезпечити його доставку безпосередньо до тієї ділянки організму, яка потребує цей препарат [30].

Більшість гідрогелів відносяться до біодеградабельних полімерних матеріалів [22, 36, 37]. Вони, як правило, розпадаються під впливом ферментів. Ферменти знаходяться в живому організмі і можуть призводити до деградації *in vivo*. Здатність контролювати розпад гідрогелю є важливим для сфер застосування біоматеріалів, оскільки розпад визначають такі властивості, як розмір комірки гідрогелю, що забезпечує звільнення захоплених молекул і дифузії позаклітинних компонентів матриці [38-41]. Є також випадки застосування, коли розпад клітин може бути небажаним, зокрема тоді, коли утримування клітин в оболонці (капсулі) є необхідним для запобігання імунної реакції.

Полімерні гідрогелі – це гідрофільно зшиті макромолекулярні системи, які здатні утримувати значні кількості води [4]. Водночас вони зберігають властивості, які притаманні твердим тілам (певна форма, механічні властивості). Поєднання таких властивостей гідрогелів зумовлює широкий спектр їх застосування, а саме – сорбенти, йонообмінні та газорозділювальні

мембрани, замітники біологічних тканин, структуроутворювачі харчових продуктів, матеріали для м'яких контактних лінз, носії лікарських засобів тощо.) [11, 36, 42].

Останнім часом підвищуються вимоги до дифузійно-транспортних та механічних властивостей гідрогелевих матеріалів, що дає змогу створювати унікальні вироби, наприклад м'які контактні лінзи з високою киснепроникністю, носії не розчинних у воді лікарських засобів, сорбентів, які здатні поглинати як гідрофільні, так і гідрофобні речовини, нові мембранні матеріали тощо [43-48]. Прогрес і розширення напрямків використання, внаслідок створення композиційних гідрогелів, що містять різні за будовою і призначенням компоненти, кожен із яких виконує певні функції, є надзвичайно актуальними.

Існує велика кількість застосувань гідрогелів, зокрема в фармацевтичній та медичній галузі [16, 21, 49-52]. Висока адаптивність гідрогелів до натуральної живої тканини, робить їх найбільш ефективними, як замітники натуральних біологічних тканин. Це пов'язано з високим вмістом води і м'якою консистенцією, яка схожа на натуральну тканину [53, 54]. Біосумісність даних матеріалів викликана високим вмістом води в їхньому складі. Таким способом, гідрогель можна використовувати для контактних лінз [43, 51], матеріалів для штучної шкіри [11], мембран для біодатчиків [55], пристроїв доставки ліків [16, 30] і накладок для штучних сердець [50, 56, 57], а також як компонент косметичних засобів [58, 59].

Сучасні дослідження та розробки в галузі мембранних технологій зосереджені на вдосконаленні властивостей відомих синтетичних мембран. Дослідження направлені на одержання нових композиційних і гібридних мембран із функціональних полімерних гідрогелів [60]. Попри велику кількість переваг, полімерні гідрогелі мають і недоліки. Їх пориста структура надає змогу сорбувати розчини, в той же час, роблячи їх вразливими до механічних навантажень [42]. Недостатня міцність гідрогелів не дає змоги використовувати

їх за підвищених тисків та навантажень, а отже і звужує сферу їх застосування на практиці.

На кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка» попередньо встановлені закономірності одержання високогідрофільних мембран на основі композицій гідроксіалкіл(мет)акрилатів із ПВП. Встановлено взаємозв'язок параметрів комплексоутворення між мономером та ПВП у вихідній композиції зі складом і структурними параметрами полімерної сітки [61-63]. Виявлені ефективні способи направленої формування структури і регулювання властивостей досліджуваних мембран [3, 64, 65].

Також авторами [66-68] проведені дослідження полімеризації композицій 2-ГЕМА з ПВП у присутності мінеральних наповнювачів (гідроксіапатиту, монтморилоніту і воластоніту). Встановлено вплив природи та кількості мінерального наповнювача на кінетику полімеризації і склад кополімерів. Підтверджено можливість одержання в структурі композиту частинок срібла реакцією відновлення нітратів срібла третинним атомом нітрогену ПВП. Синтезовані срібловмісні композити проявляють фунгібактерицидні властивості, зокрема, проти *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* і *Aspergillus niger* [66-68].

Досліджено полімеризацію гідрофобних вінільних мономерів у водних розчинах ПВП під дією ультразвуку [69, 70]. Вивчено вплив ультразвуку на деструкцію водорозчинних полімерних матриць та запропоновано механізм реакції одержання блок- та прищеплених кополімерів вінільних мономерів з ПВП. Синтезовано кополімери у вигляді плівок та досліджено їхні основні властивості, зокрема фізико-механічні та сорбційно-дифузійні [46].

Під час вирішенні питань застосування гідрогелевих матеріалів можна виділити два основних напрямки: використання в індивідуальному стані і в складі композицій. В індивідуальному стані гідрогелі як джерело або поглинач вологи традиційно використовують в медицині (лінзи, імплантати, дренажні матеріали, покриття для лікування ран і опіків) [50, 51, 71-75], в сільському

господарстві як вологоутримуюючих добавок в ґрунт [76-78]. У зазначених областях використання велике значення мають дві основні властивості гідрогелів: здатність до поглинання та утримування протягом тривалого часу екстремально великих кількостей води і водних розчинів, а також здатність до зміни властивостей внаслідок невеликої зміни зовнішніх параметрів (кислотності, температури, розчинника).

Унікальні властивості гідрогелів дають змогу застосовувати їх в наступних процесах, зокрема: для виділення і очищення білків, зневоднення суспензій і концентрування білкових розчинів, для створення зворотньо-розчинних біокатализаторів з регульованою активністю, як сенсорні системи [79, 80]. Перспективне застосування гідрогелів в медицині полягає у використанні їх як інертної вологоутримувальної основи для лікарських засобів, заснованої на пролонгації дії ліків, які повільно виділяються в організм з полімерного носія, водночас не вступаючи у взаємодію з ліками [16, 30].

Полімерні гідрогелі знаходять широке застосування в різних галузях, пов'язаних з медициною і біотехнологією. Ряд унікальних властивостей роблять ці полімерні системи вельми привабливими для напрямків медицини та біотехнології, таких, як тканинна і клітинна інженерія, технологія імплантатів і біологічно активних систем і цілого ряду інших напрямків [2, 42, 52, 73].

В загальній перспективності використання гідрогелів характерною є їхня невисока механічна міцність, що утруднює їх використання на практиці [48]. Утруднене використання гідрогелевих мембран, наприклад для гемодіалізу, а також гемо- та ультрафільтрації. Тому підвищення міцності гідрогелевих мембран, зі збереженням їх проникності для водних розчинів низькомолекулярних речовин, є актуальним і потребує вирішення [81].

В останні роки спостерігається тенденція до використання гідрогелів в складі композицій. Так, наприклад, у агрохімії розробляють нові препарати для капсулювання насіння [77]. Ефективність дії і біологічну активність таких препаратів підвищують використовуючи композиції, що включають вологоутримувальну основу (гідрогель), мікроелементи і комплексоутворювач,

що дає змогу «подавати» поживні речовини рослинам в комплексному вигляді [76, 77]. Під час розроблення такого роду композицій необхідно враховувати кілька чинників: стійкість гідрогелю до дії солей, його сумісність з комплексоутворювачем, стійке вологопоглинання, підвищені механічні властивості тощо. Такі композиції в літературі практично не описані. Основною перевагою капсулюючих препаратів на основі гідрогелів є зворотність процесу накопичення і віддачі вологи насінню, що забезпечує баланс зволоження. Застосування гідрогелю для пророщування насіння забезпечує високу швидкість проростання і збільшує схожість посаджених насінин [78]. Можливість регулювання ступеня набрякання, його високий рівень, гелева консистенція, сумісність з різними за складом дисперсними системами обумовлюють перспективність використання гідрогелевих матеріалів як колоїдної основи для миючих і захисних препаратів [82]. Також в останні роки з'явилася тенденція використання косметичних масок і патчів для лица на гідрогелевій основі. Гідрогель, з якого виготовлені такі маски, забезпечує помітний «реанімувальний» ефект. І хоча самі по собі маски і патчі на гідрогелевій основі [83] – вже ефективні засоби, для підвищення результату до них додають різні додаткові компоненти [82]: гіалуронову кислоту, колаген, комплекси антиоксидантів, ефірні олії, екстракти лікарських рослин, а іноді – навіть равликовий слиз [82].

На сьогоднішній день відомі композиційні металонаповнені гідрогелеві матеріали у вигляді плівок, які використовуються в медицині, електротехніці, приладобудуванні. Залежно від природи металу композиційний гідрогель може набувати електро- та теплопровідних, магнітних, антибактеріальних та інших властивостей [84-87].

У застосуванні та адаптації гідрогелів до медичних цілей, здійснюють розробки матеріалів, які дають змогу вирішити проблеми із доставкою ліків [30, 88, 89]. Гідрогелі також використовуються як носії, які можуть взаємодіяти з слизовою оболонкою в шлунково-кишковому тракті, кишечнику, носі та інших

частинах тіла через їх здатність подовжувати час перебування в місці доставки [30, 37].

Пористість гідрогелів можна регулювати за допомогою полімеризації з різною кількістю розчинника. Тоді пористість суттєво залежить від кількості розчинника у вихідній композиції за незмінного співвідношенням мономер:ПВП [63].

Для практики найбільш цікаві гідрогелі з максимальною кількістю води. Істотним недоліком таких гідрогелів є їх недостатні механічні властивості. Проблема їх підвищення є надзвичайно актуальною [44, 65].

Вирішити цю проблему можна шляхом створення нових полімерних композиційних плівок, які характеризуються підвищеною міцністю внаслідок ефективного підсилення пористої мембрани-підкладки щільним поверхневим шаром [90, 91].

1.2. Модифікування гідрогелевих мембран

У зв'язку із розширенням використання мембранних процесів у різних галузях народного господарства виникає потреба в мембранах, що поєднуюватимуть різноманітні властивості, такі як висока продуктивність і селективність, гідрофільність (гідрофобність), специфічна селективність, біо- та гемосумісність, бактерицидність, придатність до стерилізації, висока термо- та хімічна стійкість тощо [92-95].

Для того, щоб мембрани можна було використати на практиці, необхідно, щоб вони мали високу проникність, а також високу затримуючу здатність. Хоча, з фізико-хімічної точки зору, такі вимоги є принципово розбіжними. Однак, таке протиріччя вдалося подолати шляхом створення анізотропних мембран, що складаються з двох шарів [96].

Для підвищення міцності існуючих мембран на основі полімерних гідрогелів використовують різноманітні методи їх модифікації органічними та неорганічними наповнювачами [97], полімерами та їх сумішами [98]. Вдале

комбінування різноманітних матеріалів дає можливість створення композиційних матеріалів з унікальними властивостями. Тому є доцільним створення композиційних полімерних мембран методом модифікування гідрогелевих мембран полімерами для покращення їх експлуатаційних характеристик.

Перспективним для модифікування полімерних гідрогелів є розчини на основі аліфатичних поліамідів. Плівки, сформовані з них, характеризуються гідروفільними властивостями та підвищеними міцнісними характеристиками. Встановлено добру сумісність поліаміду-6 (ПА-6) з ПВП [99-101].

Перспективною представляється модифікація поліаміду-6 ПВП методом змішування їх у мурашинокислому розчині з наступним упарюванням розчинника [102]. Встановлена можливість регулювання надмолекулярної структури, фізико-механічних і теплофізичних властивостей плівок від умов їх обробки після формування. Одержаний композит буде використаний для зміцнення гідрогелів на основі кополімерів ПВП з оксиалкіленметакрилатів.

1.2.1. Методи одержання композиційних мембран

Одним з перспективних напрямів одержання нових полімерних мембран є формування композиційних мембран послідовною комбінацією кількох мембран – пористої підкладки та одного або кількох тонких поверхневих шарів [103]. Композиційні мембрани, як правило, складаються зі щільного активного бар'єрного ультратонкого шару чи покриття, що знаходиться на пористій підкладці. Тонкі бар'єрні шари і товсті підкладки можна формувати з різних полімерів, що дає змогу досягти необхідних властивостей, які неможливо досягнути з одного матеріалу. Як полімер-підкладка для виготовлення мембранних матеріалів вагомий науковий та практичний інтерес викликають гідрогелі з регульованою структурою на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-ГЕМА з ПВП [104, 105], які є високопроникними для водних розчинів, біотолерантними і їх ефективно використовують для виготовлення

мембранних пристроїв, зокрема медичного призначення. Проте істотним недоліком таких мембран, що різко обмежує їхнє застосування, є невисока механічна міцність [104, 105].

Основними методами для отримання подібних мембран є методи, засновані на принципі інверсії фаз (осадження за допомогою розчинника і нанесення під час занурення) [106]. Інші методи засновані на реакції полімеризації з утворенням ультратонкого шару полімеру (міжфазна полімеризація, плазмова полімеризація, полімеризація *in situ* на поверхні мембрани, модифікація (прищеплення) [107]. Як приклад, можна розглянути конкретні методи:

- осадження за допомогою випаровування розчинника [108-110]

Для того, щоб отримати щільну однорідну мембрану необхідно випаровувати розчинник в інертному середовищі, для того, щоб виключити контакт з парами води. Таким методом отримують асиметричні мембрани, у яких селективний шар виконаний з того ж матеріалу, що і підкладка.

- нанесення під час занурення [109, 110]

Використовуються полімерні матеріали того ж типу, що й під час отримання ультрафільтраційних мембран [109, 110]. Матеріал занурюється у розчин з малою концентрацією полімеру (менше 1%). Далі, на відміну від методу формування пористих мембран, отримана плівка на підкладці проходить термообробку, завдяки якій випаровується розчинник і відбувається зшивання полімерних молекул. Товщина шару за таким методом не перевищує 1 мкм. Отримані мембрани методом занурення використовують в процесах зворотного осмосу.

- міжфазна полімеризація [111]

Під час перебігу міжфазної полімеризації відбувається реакція за участю двох реагуючих мономерів на міжфазному шарі двох розчинників, які не змішуються. Підкладка, яка зазвичай є ультрафільтраційною або мікрофільтраційною мембраною, занурюють у водний розчин, що містить активний мономер (або олігомер). Плівка занурюється у вторинну ванну, що

містить розчинник, який не змішується з водою, але у ньому розчиняється другий активний мономер. Два активних мономера реагують з утворенням щільного полімерного шару. Для більш повної реакції на міжфазній поверхні і для зшивання водорозчинного мономера часто застосовується нагрівання. Таким методом формують плівки товщиною менше 50 нм [111].

- плазмова полімеризація [112-115]

Метод модифікації в плазмі передбачає полімеризацію мономерів на поверхні мембрани. Плазмова полімеризація – це процес, за якого органічні мономери розщеплюються та розкладаються на активні частинки, які ініціюють полімеризацію в плазмі. Після цього активні частинки рекомбінують з утворенням полімеру на поверхні мембрани. Під час плазмової полімеризації всі леткі органічні молекули, навіть ті, що не містять функціональних груп, можуть реагувати з утворенням полімеру [112-115]. Метод модифікації в плазмі використовують як метод поверхневої модифікації .

- модифікація мембран (прищеплення) [116]

Існує фізична і хімічна модифікація мембран. За допомогою модифікації можливо значно змінити властивості. До одного з видів модифікації мембран відноситься прищеплення. Зокрема, радіаційно-індуковане прищеплення дає змогу ввести в полімер ряд різних ланок та груп. Полімерна плівка опромінюється пучком електронів, що приводить до генерування радикалів. Потім плівку занурюють у ванну з мономером і мономер дифундує в плівку [116]. Полімеризація ініціюється радикальними центрами в полімерному субстраті, полімер, що утворюється, ковалентно зв'язується з основним полімером. В реакції прищеплення не всі види полімерів можуть бути використані в полімеризації. В таких випадках в них повинні бути присутні реакційно здатні групи, але цей метод дає змогу ввести як кислотні і основні, так і нейтральні групи.

Прищеплювальна полімеризація найбільш перспективна тоді, коли вихідна полімерна матриця є частково кристалічною. Кристаліти перешкоджають надлишковому набуханню мембрани, а, отже, і втраті селективності [117].

Для отримання селективно-проникних мембран необхідно здійснювати прищеплення по всій товщині полімерної матриці.

Модифікацію мембран використовують у випадку потреби поліпшення їх транспортних і експлуатаційних характеристик [118]. Всі способи модифікації можна умовно розділити на фізичні, завдяки яким змінюються фізичні властивості, і хімічні, які змінюють хімічну структуру під дією різних хімічних і фізико-хімічних впливів. У свою чергу за ступенем впливу способи модифікації можуть бути об'ємними, що змінюють властивості у всьому об'ємі, і поверхневими, що змінюють властивості поверхні. Останні, як правило, використовуються саме для модифікації мембран [118].

Найпоширенішим способом модифікації є хімічне зшивання, яке використовується, перш за все, для підвищення експлуатаційних характеристик мембран (зокрема, хімічної та термічної стійкості), а також для збільшення селективності розділення, що досягається зменшенням рухливості полімерних ланцюгів. У деяких випадках пропонується функціалізація поверхні мембран (галогелування, сульфування і т.д.), оброблення мембран безпосередньо в мембранному апараті [105]. Встановлено, що фторування не лише покращує транспортні характеристики, а й підвищує стійкість мембран до дії температури і корозійно-агресивних середовищ. Однак, при у цьому способі модифікації з'являється необхідність оброблення мембрани для видалення продуктів взаємодії мембрани і модифікувальних агентів.

Відомі сучасні високоефективні методи модифікування композиційних мембран, які завдяки хімічній, фізико-хімічній або фізичній дії на робочу поверхню надають готовим виробам нові властивості, які впливають на ефективність в процесах розділення [119-121].

Перспективним є також використання для мембранних матеріалів кополімерів. Зі зміною складу полімеру-матриці можуть змінюватися транспортні та експлуатаційні характеристики в широких межах [122].

Для формування композитних плівок мембранного типу на основі гетерогенної структури використовують різноманітні методи, зокрема, методи

інверсії фаз і отримання композиційних плівок нанесенням покриттів. Інверсія фаз є дуже гнучкою технологією, яка дає змогу отримувати всі види морфологій плівок мембранного типу [106, 109, 123]. Метод інверсії фаз є універсальним, оскільки його можна комбінувати з іншими методами для досягнення кращого результату в отриманні високо- та супергідрофобних мембран. Окрім того, за його допомогою можна отримувати мембрани з використанням об'ємного модифікування, а також надавати гідрофобності мембрані поверхневою функціоналізацією [124, 125].

Комбіновані полімерні плівки можуть бути отримані будь-яким відомим способом, які використовують для виготовлення багат шарових матеріалів [109, 123]. Покриття з розчинів полімерів наносять за допомогою філь'єр, валиків, розпилюванням розчину, зануренням підкладки матеріалу в розчин тощо. Вибір методу визначається в'язкістю розчину, складом рідких компонентів (велике значення має леткість рідин), товщиною необхідного покриття. Метод занурення застосовують для двостороннього покриття і просочення плівкових матеріалів і для отримання покриттів, зокрема під час виготовлення тонкоплівкових полімерних композитів мембранного типу [109, 123, 126]. Формування двошарових плівок гетерогенної структури нанесенням полімерного розчину на підкладковий шар дає змогу одержати плівкові композити з бездефектним тонким поверхневим шаром. Технологічно доцільним і водночас ефективним є спосіб нанесення тонкоплівкового покриття зануренням пористої підкладки у полімерний розчин, що дає змогу формувати композиційні пористі плівки з функціоналізованими поверхневими полімерними шарами.

Заслуговує уваги метод фізико-хімічного модифікування гідрогелевих плівок і створення багат шарових комбінованих мембран [123]. Створення комбінованих мембран набуває останнім часом усе більшого розвитку, оскільки їх формування дає змогу спростити процес виготовлення завдяки вилученню з технологічного циклу деяких операцій, наприклад, змішування, склеювання.

Для поверхневого модифікування мембран тонкими гетерошарами використовують багатоконпонентні полімерні розчини [109, 125]. Метод осадження плівок із розчинів дає змогу формувати тонкі плівки з визначеною структурою, однорідні за товщиною і розподілом функціональних груп, а також у широких межах варіювати як якісний, так і кількісний склад модифікувального шару, водночас надаючи композиційним мембранам додаткових спеціальних властивостей [109, 123]. Нанесення тонкого шару можливе за допомогою осадження ПА-6/ПВП плівок водою, що міститься у вільному об'ємі гідрогелю [100]. Здебільшого тонкий гідрогелевий шар формують за допомогою полімеризації мономерної сировини на пористій міцній підкладці [11]. Розробляють гідрогелеві матеріали, які наповнені тонкодисперсними, а також колоїдними порошками металів [84, 86].

Авторами [100, 125] попередньо розроблений метод формування селективно проникних мембран на основі сумішей поліамід–ПВП, одержаних із форміатних розчинів. З метою формування композиційних полімерних мембран підвищеної міцності на гідрогелеву плівку з однієї сторони наносили тонкий шар на основі інтерполімерного комплексу ПА-6/ПВП за допомогою методу осаджувальної дифузії цієї полімерної суміші з форміатного розчину внаслідок контакту його з поверхнею зразка гідрогелю [68].

1.2.2. Властивості та застосування композиційних мембран

В даний час для виробництва мембран використовують, в більшості випадків, синтетичні високомолекулярні органічні сполуки, тобто полімери або їх композиції, обсяг виробництва яких становить три чверті від всього асортименту вироблених мембран [109].

Вибір одного або декількох полімерів для створення мембрани не є випадковим, а ґрунтується на певних структурних властивостях полімерних з'єднань, які визначають, з одного боку, макроскопічними властивостями,

такими як термічна, хімічна і механічна стабільність і, з іншого боку, мікроскопічними (внутрішніми) властивостями полімеру [123].

Структурні властивості полімерів у великій мірі залежать від взаємодії між окремими макромолекулами. Між полімерними ланцюгами існують первинні сили взаємодії, що виражаються ковалентним зв'язком, і вторинні сили взаємодії. Числом ковалентних зв'язків можна управляти в процесі виробництва. Даний процес називається радикальною полімеризацією і може бути досягнутий за рахунок збільшення температури [127].

Введення наповнювачів (цеолітів і солей) для одержання модифікованих мембран, як правило, використовується для збільшення селективності і потоку як у випадку поділу водно-органічних сумішей, так і у випадку поділу сумішей органічних компонентів різних класів. Існуюче різноманіття комерційно доступних цеолітів, робить цей спосіб модифікації досить універсальним. У випадку наповнення мембран неорганічними солями існує небезпека вилуговування добавок під час контакту мембрани з рідиною, що розділяють.

Введення нелетких добавок (з вмістом компонентів не більше 5% мас.) в відливальний розчин надає змогу зменшити число технологічних операцій і кількість обладнання необхідного для модифікації мембран. Під час випаровування розчинника добавки мимовільно переміщуються до поверхні формованої мембрани і модифікують її поверхню, незначно змінюючи фізичні властивості полімеру. У таких випадках, як правило, збільшується селективність і незначно знижується проникність, а також знижується забрудненість мембрани [47].

Використання гомогенних сумішей полімерів (полімери сумісні у всьому діапазоні складів), як правило, дає змогу отримувати мембрани з більшою селективністю і проникністю, а також з поліпшеними механічними властивостями і більш стабільними в контакті з сумішами, що розділяють, ніж мембрани з кожного з полімерів окремо [103].

Відомо [127], що від молекулярної маси залежить міцність полімерів, яка визначається енергією руйнування зв'язків і ступенем міжмакро-молекулярних взаємодій.

Сучасні дослідження проводять у напрямку одержання композиційних мембран з модифікувальним гідрогелевим шаром. Пориста структура жорсткої основи (мембрани), структура та склад гідрогелю, характер їх взаємодії (розподілом гелю по поверхні та у порах підкладки, фізико-хімічними процесами заповнення пор і прищеплення полімерних ланцюгів на поверхні) [128-131] – взаємодія всіх цих чинників дає змогу отримати велику кількість повністю відмінних одна від одної композиційних мембранних систем з абсолютно різними можливостями практичного використання, серед яких: сенсорність та біокаталітичні властивості, специфічне масове розділення, контрольоване очищення від забруднень, біомедична інженерія і технології мікросистем [128-131].

На сьогодні в хімічній і нафтохімічній промисловості мембранні методи застосовують для розділення азеотропних сумішей, очищення і концентруванні розчинів, очищення або виділення високомолекулярних сполук з розчинів, що містять низькомолекулярні компоненти тощо. В біотехнології та медичній промисловості – для виділення і очищення біологічно активних речовин, вакцин, ферментів тощо. В харчовій промисловості – для концентрування фруктових соків, молока, отримання високоякісного цукру тощо. Найбільш широкого застосування мембранні процеси знайшли під час очистки води і водних розчинів, очищення стічних вод [107].

Дослідниками [132] було розроблено полімерні мікропористі мембрани за допомогою різних органічних розчинників та досліджено вплив цих розчинників на морфологію поверхні, розмір та форм пор.

Отже, аналіз літературних джерел свідчить про перспективність полімерних гідрогелів як специфічних матеріалів у багатьох галузях використання. Їх специфічність обумовлена унікальними властивостями, які в більшості випадків близькі до властивостей природних, зокрема, живих тканин.

Саме це сприяє використанню гідрогелів у медичній практиці, в аграрному секторі, але, також і у електроніці, електротехніці, тощо. Сповільнюючим чинником інтенсивного розповсюдження їх використання є недостатні механічні властивості, що обумовлює всесторонні наукові дослідження, покликані підвищити механічну стійкість. Дослідження направлені на розроблення методів модифікації полімерних гідрогелів з бажаними фізико-механічними властивостями. Ці методи повинні стати основою технології формування таких матеріалів та виробів на їх основі.

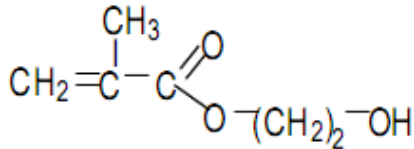
В зв'язку з цим, метою наших досліджень було: здійснити модифікацію гідрогелевих мембран невисокої міцності шаром суміші на основі полікапроаміду з ПВП у мурашинокислому розчині і провести дослідження фізико-механічних і дифузійно-транспортних характеристик одержаних композиційних мембран.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкти дослідження

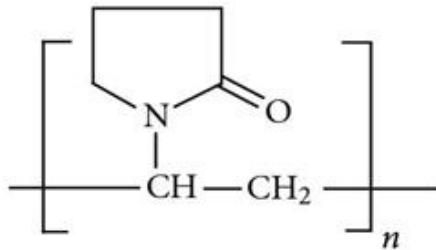
2-Гідроксіетилметакрилат (2-ГЕМА):



безбарвна в'язка рідина, $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$,
 $\text{MM} = 130,14 \text{ г/моль}$. Очищували перегонкою
у вакуумі (залишковий тиск 130 Н/м^2 ,
 $t_{\text{кип}} = 78 \text{ }^\circ\text{C}$).

Використовували 2-ГЕМА торгової марки Bisomer (ТУ 6-01-1240-80).

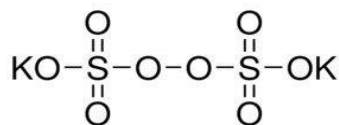
Полівінілпіролідон (ПВП) [133]:



жовто-білий порошок, добре розчиняється
у воді, $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$; $n_D^{20} = 1,52$; $\text{MM} =$
 $(12,6 \div 360) \cdot 10^3 \text{ г/моль}$; $t_{\text{розм.}} = 150-180 \text{ }^\circ\text{C}$.

ПВП використовували високої очистки
(ТУ 64-9-03-86).

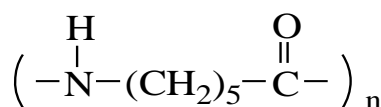
Персульфат калію (ПСК):



біла тверда речовина, добре розчиняється
у воді. $\rho = 2,48 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл.}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $\text{MM} = 270,322 \text{ г/моль}$.

В лабораторній практиці ПСК використовують як ініціатор і прискорювач процесів полімеризації і поліконденсації під час отримання пластмас, синтетичних каучуків і латексів. Для досліджень використовували маркування "чда" ГОСТ 4146-75.

Полікапрямід (ПА-6):



лінійний, аліфатичний полімер. Біла
речовина, без запаху, $\rho^{20} = 1,14 \text{ г/см}^3$,
 $\text{MM} = (10 \div 35) \cdot 10^3 \text{ г/моль}$, $t_{\text{пл.}} = 225 \text{ }^\circ\text{C}$,
ступінь кристалічності $\sim 40-70 \%$.

Для досліджень використовували ПА-6 (“Tarnamid-27”) – виробництво фірми Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A. (Польща).

Мурашина кислота (НСООН) – безбарвна рідина з різким запахом, розчинна у воді. $\rho^{20} = 1,22 \text{ г/см}^3$; ММ = 46,03 г/моль; $n_D^{20} = 1,3714$; $t_{пл.} = 8,4 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{кип.} = 100,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для досліджень використовували маркування “ч” ГОСТ 5848-73.

Вода (H₂O) – безбарвна прозора рідина, без смаку і запаху. $\rho^{20} = 0,998 \text{ кг/см}^3$; ММ = 18 г/моль, $t_{пл.} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип.} = 100^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,333$. Технічні умови на очищену воду відповідають вимогам ГОСТ 6709-72 на дистильовану воду.

Хлорид натрію (NaCl) – тверда прозора хімічна сполука, добре розчиняється у воді (5,8 моль/л при 18 °С). $\rho = 2,165 \text{ кг/см}^3$, ММ = 58,44 г/моль, $t_{пл.} = 801 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{кип.} = 1413 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,5442$.

Для досліджень використовували маркування ГОСТ 4233-77.

2.2. Методики проведення експериментів

2.2.1. Методика формування гідрогелевих мембран

У вигляді плівок гідрогелеві мембрани отримували розчиняючи мономер-полімерні композиції у водному середовищі. В присутності ініціатора персульфат калію здійснювали полімеризацію композицій 2-ГЕМА і ПВП у спеціально виготовлених формах з силікатного скла в повітряному термостаті [134, 135]. Для приготування композиції ПВП розчиняли в 2-ГЕМА, а ініціатор персульфат калію (ПСК) розчиняли у воді. Після розчинення компонентів, розчини змішували і за допомогою магнітної мішалки ретельно перемішували протягом 15 хв. Для повного видалення повітря отриману гомогенну композицію вакуумували, розливали у наперед приготовлені форми і проводили процес полімеризації у сухо-повітряному термостаті. Для проведення реакції застосовували трьохступеневий режим: 55–60 °С – 2,5 год,

75-80 °C – 2,5 год і 85 °C – 1 год. Форми, після поступового охолодження, поміщували у водяну баню на 1 год. Для повного видалення непрореагованого мономеру гідрогелеві мембрани промивали у дистильованій воді протягом 24 год. Для подальших досліджень мембрани зберігали в гідратованому стані.

2.2.2. Методика визначення змішаності мурашиної кислоти з компонентами субфази

У ділильній лійці змішували з інтенсивним струшуванням протягом 1 хв. 20 см³ тетраклориду карбону (CCl₄) із 20 см³ HCOOH (співвідношення 1:1) та залишали відстоюватись на визначений час. Суміш розшаровувалася на 2 шари, а саме CCl₄ утворював нижню фазу, а HCOOH розміщувалася зверху. За допомогою ділильної лійки CCl₄ відділяли від HCOOH і поміщали в іншу ділильну лійку для наступного проведення аналізу для визначення вмісту розчиненої кислоти в тетраклориді карбону згідно ГОСТ 20288 - 74. До 20 см³ CCl₄ додавали 8 см³ дистильованої води у співвідношенні 1:0,4 (CCl₄:H₂O) і струшували протягом 1 хв. Суміш розшаровувалася відразу без утворення емульсії з водою. За допомогою ділильної лійки відділяли водну фазу, до якої додавали 2 краплі 1%-ного спиртового розчину метиленового червоного і титрували 0,1 N водним розчином гідроксиду натрію.

Вміст HCOOH (K, г) у 100 см³ тетраклориду карбону розраховували за формулою згідно методики :

$$K = 0,0046 \cdot 5 \cdot V \quad (2.1)$$

де: 0,0046 – маса HCOOH, що відповідає 1 см³ розчину гідроксиду натрію концентрації точно 0,1 моль/дм³, г;

5 – коефіцієнт перерахунку об'єму субфази на 100 см³;

V – об'єм розчину гідроксиду натрію концентрації 0,1 моль/дм³, витрачений на титрування, см³.

Проводили також дослідження із субфазою ($\rho_{\text{субфази}} = 1,257 \text{ г/см}^3$), що складалася з суміші CCl₄ і циклогексану (CCl₄:C₆H₁₂ = 60:40 % об.). У даному

випадку під час струшування органічної суміші з водою утворювалася емульсія, яка розділялася на 2 шари, верхній водний шар та нижній органічний шар – емульсія, яка складалася з CCl_4 і C_6H_{12} та дрібних крапель води. Проводили аналіз після відстоювання емульсії до повного висвітлення розчину та без відстоювання, тобто для титрування відбирався верхній, водний шар.

Проводили також дослідження, коли HCOOH обережно наливали у ділильну лійку до органічної субфази і вона розміщувалася зверху. Контакткування відбувалося лише на межі розділу фаз без перемішування.

2.2.3. Методика одержання композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран

Модифікувальний розчин одержували розчиненням ПА-6 у HCOOH , яка містила різну кількість води, за допомогою магнітної мішалки [136, 137]. Після повного розчинення полікапроаміду додавали ПВП і знову здійснювали перемішування.

Гідрогелеву мембрану виймали з дистильованої води і знімали шар поверхневої води за допомогою фільтрувального паперу. Після чого її поміщали на скляну пластину і закріплювали краї спеціальною рамкою. Занурювали рамку з гідрогелевою мембраною у форміатний полікапроамідний розчин з концентрацією 7 % протягом 1, 3, 5, 7 та 10 хв. Шар полімерного розчину на гідрогелеву плівку наносили односторонньо [135, 138].

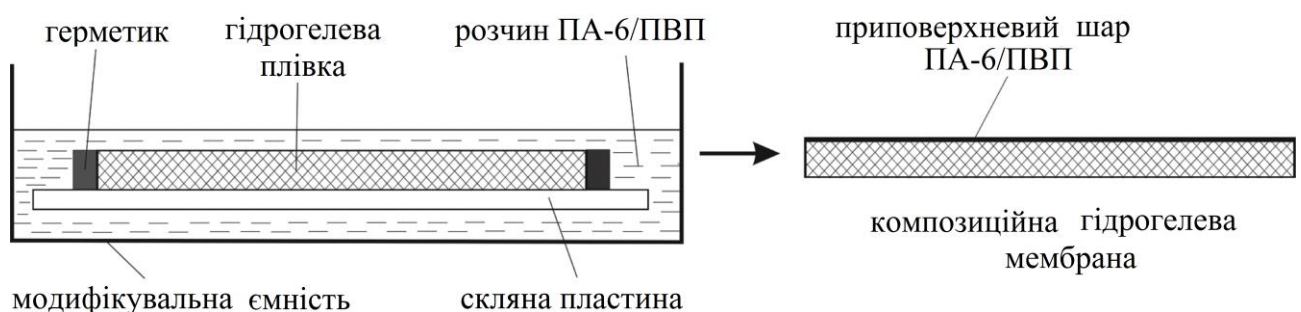


Рис. 2.1. Схема формування композиційної мембрани

Після витримування мембрани у розчині її виймали, дали стекти протягом 15с і поміщали у сухо-повітряний термостат, нагрітий до 80°C на 30 хв. Одержані композиційні мембрани виймали, охолоджували до кімнатної температури і поміщали у дистильовану воду на 12 год для гідратації до рівноважного набряклого стану, після чого проводили гідротермообробку за температури 50 °C протягом 30 хв.

2.2.4. Методика визначення величини поверхневої адсорбції гідрогелевих мембран

Для дослідження поверхневої адсорбції з дистильованої води виймали гідрогелеву плівку і за допомогою фільтрувального паперу знімали шар поверхневої води. Плівку зважували і закріплювали рамкою на скляній пластині. За допомогою штангенциркуля вимірювали площу модифікувальної поверхні.

Занурювали рамку з гідрогелевою мембраною у форміатний полікапроамідний розчин з концентрацією 7 % протягом 1, 3, 5, 7 та 10 хв. Шар полімерного розчину на гідрогелеву плівку наносили односторонньо. Після витримування мембрани у розчині її виймали, дали стекти протягом 15 с і поміщали у сухо-повітряний термостат, нагрітий до 80 °C на 30 хв. Одержані композиційні мембрани виймали, охолоджували до кімнатної температури і поміщали у дистильовану воду на 12 год для гідратації до рівноважного набряклого стану. Отриману модифіковану полікапроамід-гідрогелеву мембрану виймали з води, за допомогою фільтрувального паперу знімали шар поверхневої води і зважували [139].

Величину поверхневої адсорбції (A , кг/м²) визначили як відношення маси модифікувального шару до площі модифікувальної поверхні:

$$A = (m_{\text{мод.}} - m_{\text{ноч}}) / S_{\text{мод.}}, \quad (2.2)$$

де: $m_{\text{ноч}}$ – маса мембрани до модифікування розчином полімеру, кг;

$m_{\text{мод.}}$ – маса мембрани після нанесення модифікувального шару, кг;

$S_{\text{мод.}}$ – площа модифікувальної поверхні, м².

2.2.5. Методика дослідження морфології зразків

Для дослідження морфології та структурних характеристик мембран у сухому стані використовували скануючу електронну мікроскопію. Дослідження зразків здійснювали за допомогою растрового мікроскопу електронного – мікроаналізатора РЕММА-102-02.

2.2.6. Методика рентгено-структурного аналізу

Рентгенографічні дослідження здійснювали на дифрактометрі ДРОН-4-07.

2.2.7. Методика визначення фізико–механічних властивостей композиційних мембранних плівок під час проривання

Дослідження фізико-механічних властивостей композиційних гідрогелевих мембран досліджували на розривній машині «Kimura» типу 050/RT-6010 методом проривання плівки у гідратованому стані, яка закріплена в кільцеподібному затискачі, під дією штирового індентора зі швидкістю деформування зразка 100 мм/хв у водяному резервуарі для зразка [140, 141].

Товщину зразків з точністю $\pm 0,01$ мм вимірювали за допомогою мікрометра типу МК 50-1. Гідрогелеву плівку закріплювали у комірці (рис. 2.2).

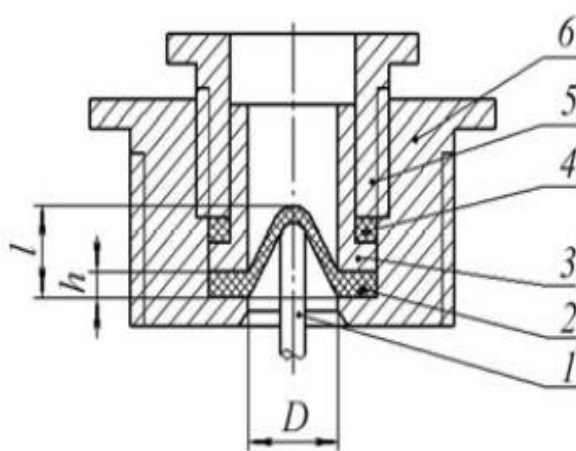


Рис 2.2. Схема комірки для визначення фізико-механічних властивостей композиційних гідрогелевих мембран:

- 1- індентор штировий;
- 2- досліджуваний зразок;
- 3- притискна втулка;
- 4- фторопластова прокладка;
- 5- притискна гайка;
- 6- обойма.

Напруження під час проривання плівки (σ , МПа) визначали за формулою:

$$\sigma_p = \frac{F}{D \cdot h} \cdot 10^{-6}, \quad (2.3)$$

де F – зусилля, за якого зразок руйнується, Н;

D – діаметр отвору притискного кільця, м;

h – товщина плівки, м.

Відносне видовження під час проривання плівки (ε , %) розраховували за формулою:

$$\varepsilon_p = 257 \frac{l}{D} - 25, \quad (2.4)$$

де l – переміщення індентора від моменту зіткнення зі зразком до моменту проривання, м.

2.2.8. Методика визначення водовмісту, сорбції і десорбції вологи композиційними гідрогелевими мембранами

Водовміст композиційних гідрогелевих мембран визначали ваговим методом. Зразки плівок у вигляді прямокутника 15×15 мм поміщали в бюкс в повітряний термостат і висушували до постійної маси протягом 6 год за температури 80°C . Після цього закривали бюкс пришліфованою кришкою, охолоджували до кімнатної температури і зважували зразки. Потім зразки поміщали в посудину з дистильованою водою і витримували протягом 24 год та проводили зважування гідратованих плівок.

Водовміст розраховували за формулою:

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\Gamma} - m_{\text{C}}}{m_{\Gamma}} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

де m_{Γ} – маса гідратованого зразка, г;

m_{C} – маса висушеного зразка, г.

Зразки плівок розмірами $100 \times 50 \times 0,4$ мм кліматизували в ексикаторі з вентилятором протягом 24 год над насиченим розчином NaNO_2 (відносна

вологість повітря 65 %), після цього їх зважували і поміщали над насиченим розчином Na_2HPO_4 (відносна вологість 95 %). Через 16 год зразки зважують, поміщують на 8 год над насиченим розчином NaNO_2 за температури 20 °С, після цього знову проводять зважування.

Сорбцію води (S) визначали за формулою:

$$S = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

Десорбцію води (DS) визначали за формулою:

$$DS = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \cdot 100\%, \quad (2.7)$$

де m_1 – маса зразка після 24 год кліматизації над розчином NaNO_2 , г;

m_2 – маса зразка після 16 год сорбції над розчином Na_2HPO_4 , г;

m_3 – маса зразка після 8 год десорбції над розчином NaNO_2 , г.

За результат визначення приймають середнє арифметичне вимірів трьох зразків.

Статистична похибка складає $5 \div 8$ %.

2.2.9. Методика визначення осмотичної проникності полікапроамід-гідрогелевих мембран

Проникність полікапроамід-гідрогелевих мембран вимірювали використовуючи метод осмосу, запропонований Кареліним [123]. Як модельний, був вибраний 4% водний розчин натрію хлориду. Для визначення осмотичної проникності використовували осмометр, який поміщений в ємність з дистильованою водою (рис. 2.3).

Осмометр заповнюють розчином солі і за зміною рідини в капілярі визначали кількість солі, яка проникла через досліджувану мембрану використовуючи кондуктометр-солемір типу DIST-1. Знімання показів приладу здійснювали кожні 15 хв. Кількість солі, яка проникла через мембрану, визначають за її вмістом в ємності 5.

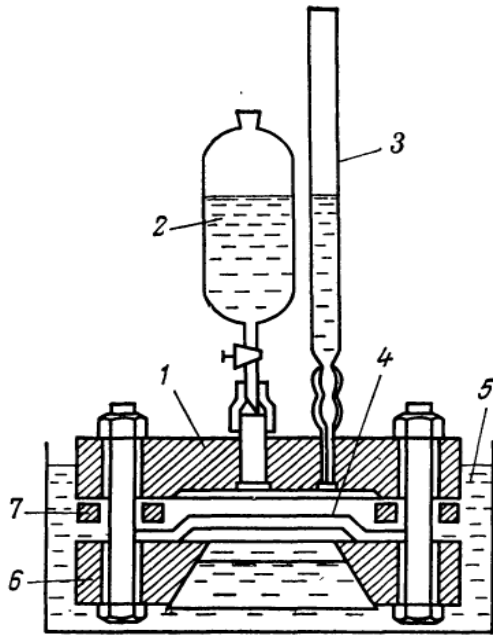


Рис. 2.3. Схема приладу для визначення осмотичної проникності мембран:

- 1 – кришка осмометра,
- 2 – ємність для розчину солі,
- 3 – вимірювальний капіляр,
- 4 – мембрана,
- 5 – ємність з водою,
- 6 – корпус осмометра,
- 7 – прокладка.

Коефіцієнт осмотичної солепроникності (α_{NaCl} , моль/(м²·год)) розраховували за формулою [123]:

$$\alpha_{\text{NaCl}} = \frac{G}{S \cdot \tau \cdot C}, \quad (2.8)$$

де: G – кількість солі, що пройшла через досліджувану мембрану, моль;

S – ефективна площа мембрани м²;

τ – тривалість осмотичного процесу, год;

C – концентрація вихідного розчину солі, ($C_{\text{NaCl}} = 4\%$).

Коефіцієнт осмотичної водопроникності ($K_{\text{H}_2\text{O}}$, л/(м²·год)) розраховують за формулою [123]:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Q}{S \cdot \tau \cdot C}, \quad (2.9)$$

де: Q – кількість води, що пройшла через досліджувану мембрану, л;

S – ефективна площа мембрани м²;

τ – тривалість осмотичного процесу, год;

C – концентрація вихідного розчину солі ($C_{\text{NaCl}} = 4\%$).

2.2.10. Методика дослідження стійкості гідрогелевих трубчастих виробів до внутрішнього тиску

Для дослідження стійкості до внутрішнього тиску гідрогелевих зразків сконструйовано лабораторну установку (рис. 2.4) та розроблено методику, суть якої полягає у фіксації тиску рідини, під дією якого відбувається проривання зразка [143]. Внутрішній тиск, який фіксують за допомогою манометра 2, створюють у трубчастому зразку 1 за допомогою води, що подається через наскрізний отвір у кінчному штуцері 3.

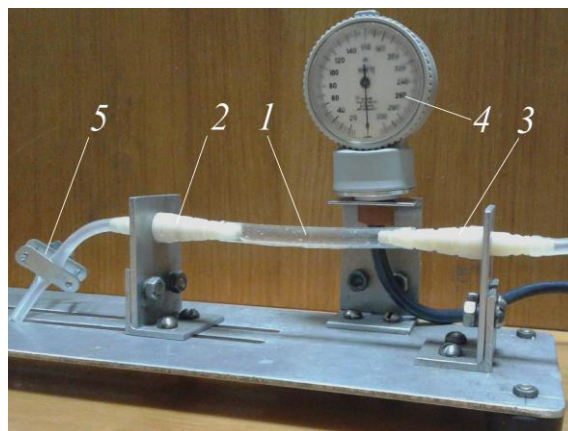


Рис. 2.4. Лабораторна установка для дослідження стійкості гідрогелевих трубчастих виробів до внутрішнього тиску:

1 – трубчастий гідрогелевий зразок; 2, 3 – кінчні штуцери кріплення дослідного зразка; 4 – манометр; 5 – затискач.

2.2.11. Методика статистичної обробки результатів досліджень

Статистичну обробку здійснювали за методом [144, 145] з визначенням величини стандартного відхилення результатів та коефіцієнту варіації.

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБЛЕННЯ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МЕМБРАН ПІДВИЩЕНОЇ МІЦНОСТІ

Пропонується здійснювати формування композиційних гідрогелевих мембран за допомогою методу осадження зміцнювального шару на основі суміші ПА-6/ПВП з розчину НСООН під дією води, яка міститься в об'ємі гідрогелю. Осадження відбувається внаслідок втрати розчинності полікапроаміду, який знаходиться в комплексі з ПВП, під час змішування мурашиної кислоти з вільною водою гідрогелю.

Змішування НСООН з водою викликає втрату розчинної здатності цієї суміші по відношенню до полікапроаміду і тому утворюється в приповерхневому шарі ультратонка плівка. У приповерхневому шарі утворюються міжмолекулярні зв'язки між макромолекулами полікапроаміду і структурною сіткою матриці гідрогелю.

Для розроблення основ технології необхідне встановлення закономірностей осадження комплексу ПА-6/ПВП в приповерхневому шарі гідрогелю залежно від концентрації кислоти, концентрації модифікувального розчину, будови полімерної матриці гідрогелю, часу осадження, товщини гідрогелевої плівки.

3.1. Дослідження величини поверхневої адсорбції композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран [139, 146]

Плівкові матеріали використовуються, зокрема, як полімерні покриття, а також один із способів модифікації полімерних плівок. За призначенням плівкові матеріали діляться на індивідуальні плівки, покриття, багатошарові, або комбіновані плівкові матеріали [90].

Як слідує з огляду літератури, з'єднання плівок здійснюється нанесенням рідкої композиції на поверхню твердої полімерної і неpolімерної підкладки або

склеюванням полімерних плівок між собою, можливе також зварювання (коекструзією) [90].

Опрацювання технології одержання композиційних полімерних мембран виконували, досліджуючи вплив концентрації ПА-6/ПВП у розчині, концентрації HCOOH, часу нанесення розчину і часу упарювання кислоти з композиційної плівки на величину поверхневої адсорбції і як наслідок – на фізико-механічні властивості одержаних мембран та на їхню проникність [138].

Дослідження виконували в два етапи. На першому етапі досліджували умови формування гідрогелевої підкладки, а саме співвідношення полімерної та водної фази, температурний режим затвердіння матриць (три стадії підвищення температури) і умови гідратації одержаних гідрогелевих плівок товщиною 0,35 і 0,5 мм. Одержані гідрогелеві плівки використовували для встановлення впливу умов модифікування гідрогелю тонким шаром на основі ПА-6/ПВП.

Гідрогелеві матеріали поряд з гідрофільними властивостями і високою сумісністю з біологічними тканинами повинні мати й інші цільові характеристики, такі як проникність, фізико-механічні властивості матеріалу в гідратованому стані тощо [47, 64]. Поєднання в одному матеріалі цих властивостей дає змогу створювати спеціальні полімерні вироби, зокрема нові мембранні матеріали медико-біологічного призначення. Цих цілей можна досягти за допомогою використання композиційних гідрогелів. Метод нанесенням тонких плівок на пористі матриці із поверхні інертної рідкої фази дає змогу одержувати композиційні мембрани з ультратонким шаром полімеру. Для нанесення органічних речовин достатньо використовувати водну фазу або водні розчини, проте використання розчинів полімерів, які осаджуються у воді, зокрема поліамідів, вимагає підбору інертного середовища та розроблення його складу для одержання полімерних покриттів на твердих матрицях.

Дослідження впливу субфази здійснювали для розроблення технологічної схеми формування плівки.

Для одержання композиційних мембран було обрано метод осадження на водовмісну поверхню гідрогелю ультратонкої полікапроамідної плівки.

Осаджений шар полікапроаміду утримується у гідрогелі внаслідок фізичної взаємодії макромолекул підкладки і модифікувального шару.

Беручи до уваги склад модифікувальних розчинів на основі форміатних розчинів сумішей ПА-6 і ПВП, як рідку інертну фазу було обрано суміш циклогексану (C_6H_{12}) та чотирьохлористого вуглецю (CCl_4), які необмежено змішуються між собою. Одночасно, циклогексан не взаємодіє із жодним з компонентів модифікувального розчину, проте має низьку густину, а CCl_4 , своєю чергою, за високої густини нерозчинний і не взаємодіє з водою [147, 148] та ПА-6 [149], проте у ньому частково розчиняються ПВП у кількості, меншій за 1 % [150] і $HCOOH \sim 3\%$ [147].

Дослідження здійснювали з найагресивнішим компонентом модифікувального розчину, а саме 90 % $HCOOH$ та рідкою інертною фазою, яка складалася із суміші циклогексану і чотирьохлористого вуглецю [146]. Експериментальними дослідженнями підбрано кількісний склад рідкої субфази, що складається із суміші циклогексану і чотирьохлористого вуглецю у співвідношенні 40:60 % об., густина якої становить $1,257 \text{ г/см}^3$, що дає змогу розтікатися на її поверхні модифікувальним розчинам на основі сумішей ПА-6/ПВП в розчинювальній системі: $HCOOH$ – вода (90 %-ний водний розчин $HCOOH$ має густину $1,204 \text{ г/см}^3$). Титрометричними дослідженнями встановлено, що такий склад субфази забезпечує її мінімальну фізичну взаємодію з компонентами модифікувального розчину, зокрема розчинність $HCOOH$ в ній значно зменшується і становить менше 0,5 %.

Взаємодію рідкої органічної фази з $HCOOH$ досліджували за максимального їх контакту, чого досягали інтенсивним перемішуванням та у контакті на межі фаз – коли кислоту обережно наливали на поверхню рідкої субфази без додаткового перемішування. Дослідженнями встановлено, що розчинність $HCOOH$ значно залежить від умов контактування фаз (рис. 3.1). Встановлено, що інтенсивне перемішування фаз призводить до утворення емульсії $HCOOH$ в органічній фазі, яка з часом розшаровується, і вміст $HCOOH$ у субфазі з часом зменшується. За контакту на межі фаз $HCOOH$ – субфаза

кількість кислоти зростає внаслідок незначної розчинності кислоти у розчинниках, проте не перевищує 0,5 %.

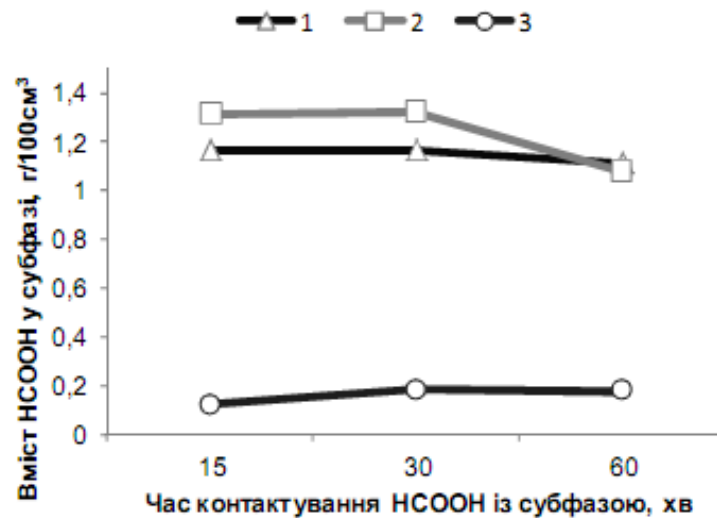


Рис. 3.1. Залежність вмісту мурашиної кислоти у рідкій субфазі від умов їх контактування:

1, 2 – перемішування HCOOH із субфазою, 3 – без перемішування, на межі фаз;
 1 – без відстоювання емульсії органічної субфазу з водою перед титруванням;
 2, 3 – відстоювання емульсії органічної субфазу з водою перед титруванням протягом 24 год; склад субфазу: $CCl_4 + C_6H_{12} = 60:40$ % об.

Під час отримання мембран на підкладці велике значення має вибір підкладки для забезпечення доброї адгезії [123]. Зв'язок мембранного шару з підкладкою здійснюється в основному за рахунок затікання розчину в пори підкладки і затвердіння його у вигляді “гачків”.

Для коректності методу адсорбції суміші ПА-6/ПВП, проводили експерименти за безпосереднього контакту поверхні гідрогелевих плівок з модифікувальним розчином у мурашиній кислоті.

Величину поверхневої адсорбції модифікованих мембран визначали за методикою 2.2.4.

Результати досліджень величини поверхневої адсорбції композиційних полікапроамід – гідрогелевих мембран зведені у табл. 3.1 і на рис. 3.2-3.6.

Таблиця 3.1

Залежності величини поверхневої адсорбції модифікованих гідрогелевих плівок від складу гідрогелю і модифікувальної полімерної суміші
 ($MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$ г/моль; ПА-6:ПВП = 95:5 %мас.; $C_{НСООН}$, % мас.: 1,2,4-7- 80,;
 δ , мм: 1 – 0,35, 2-7 – 0,5)

№ 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				
	2-ГЕМА	ПВП	H ₂ O	90 % НСООН	ПА-6/ПВП	НСООН	1	3	5	7	10
1	48	12	40	-	7	93	94,4	136	134	140	145,8
2	48	12	40	-	7	93	130	159,0	177,5	180	190
3*	48	12	40	-	7	93	116,6	126	140	165,3	186
4	48	12	40	-	10	90	152	170	196,3	202	212
5	26,6	6,7	66,7	-	7	93	-	-	100	116,6	126
6	60	15	20	5	7	93	225,24	245	266,1	275	290,4
7	48	12	35	5	7	93	128	131,53	138,11	146,74	160

*– $C_{НСООН} = 75\%$ мас.

Дослідженнями встановлено, що поверхнева адсорбція зростає зі збільшенням часу витримки гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині (рис. 3.2, табл. 3.1), а також зі збільшенням концентрації форміатного розчину (рис. 3.2, кр. 3; табл. 3.1 поз. 2,4).

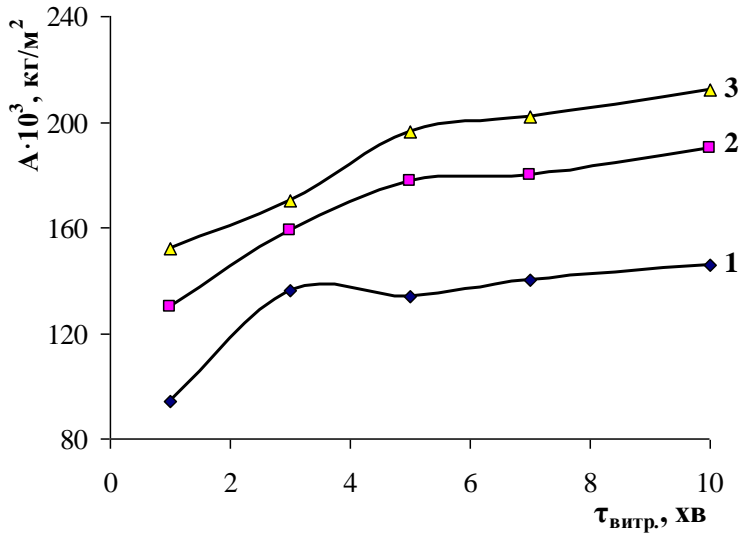


Рис. 3.2. Залежність величини поверхневої адсорбції (A , кг/м²) із форміатного розчину комплексу ПА-6/ПВП від часу модифікування ($\tau_{випр.}$, хв).
 Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:H₂O = 48:12:40 % мас.;
 $MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$ г/моль; δ , мм: 1 – 0,35; 2,3 – 0,5.

Розчин: ПА-6/ПВП:НСООН, % мас.: 1, 2 – 7:93; 3 – 10:90;

ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.; $MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$ г/моль; $C_{НСООН} = 80\%$ мас.

Одночасно встановлено, що зі збільшенням товщини гідрогелевого шару величина поверхневої адсорбції є дещо вищою (рис. 3.2, кр. 2; табл. 3.1, поз. 1, 2). Очевидно, це пов'язано з тим, що макромолекули ПВП розпушують полімерну сітку і мають більший об'єм вільного простору який, заповнюється модифікувальним розчином полімерної суміші на основі ПА-6/ПВП.

Встановлено, що за вмісту великої кількості води у гідрогелевій мембрані із збільшенням часу модифікування, спостерігається зниження величини поверхневої адсорбції (рис. 3.3; табл. 3.1, поз. 2,5).

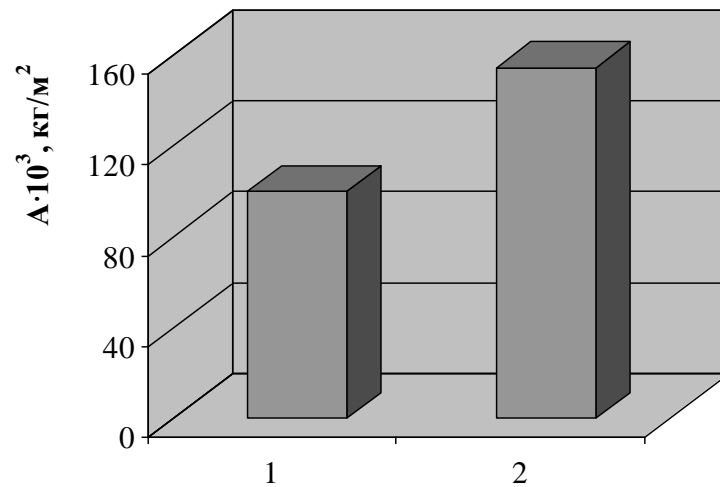


Рис. 3.3. Залежність величини поверхневої адсорбції (A , $\text{кг}/\text{м}^2$) із форміатного розчину комплексу ПА-6/ПВП від складу гідрогелевої плівки:

$$MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3 \text{ г/моль}, \delta = 0,5 \text{ мм.}$$

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП: H_2O , % мас.: 1 – 26,6:6,7:66,7; 2 - 48:12:40.

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

$$C_{\text{НСООН}} = 80 \text{ % мас.}; \tau_{\text{випр.}} = 5 \text{ хв.}$$

Також досліджували вплив кількості 2-ГЕМА у вихідній гідрогелевій композиції за різної концентрації НСООН , її вплив на величину поверхневої адсорбції композиційних мембран (рис. 3.4, табл. 3.1, поз. 6,7).

Показано, що величина поверхневої адсорбції є вищою у композиційних ПА-6/ПВП мембранах за більшого вмісту 2-ГЕМА–ПВП у гідрогелевій основі (за меншого вмісту води у вихідній композиції).

Збільшення часу контакту гідрогелевої плівки з модифікувальним розчином, закономірно, приводить до зростання величини адсорбції ПА-6/ПВП (рис. 3.4). Однак невеликі домішки НСООН до вихідної композиції синтезу гідрогелю сприяє суттєвому зростанню величини адсорбції ПА-6/ПВП, коли вміст води менший, ніж у композиції без кислоти (рис. 3.3).

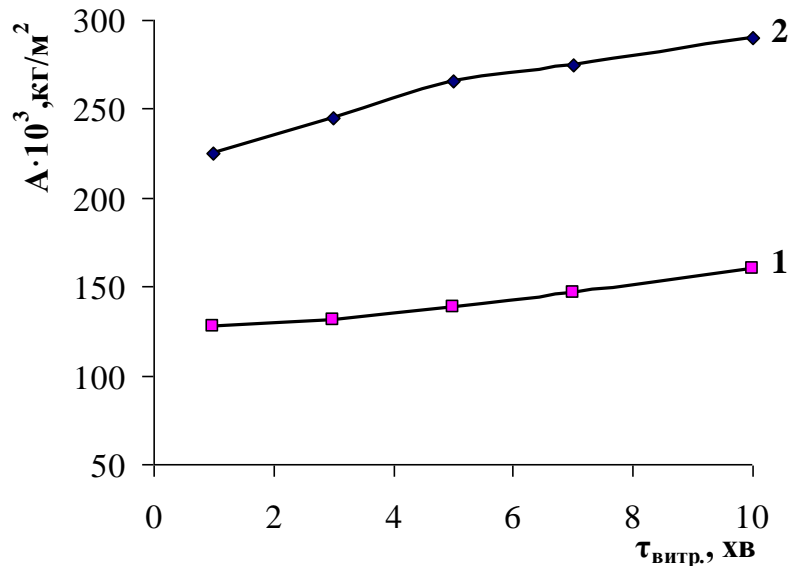


Рис. 3.4. Залежність величини поверхневої адсорбції (A , $\text{кг}/\text{м}^2$) із форміатного комплексу ПА-6/ПВП від часу модифікування ($\tau_{\text{випр.}}$, хв).

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП: H_2O :НСООН, % мас.: 1- 48:12:35:5, 2 - 60:15:20:5;

$C_{\text{НСООН}} = 90$ % мас.; $\text{MM}_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль; $\delta = 0,5$ мм.

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

$\text{MM}_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль; $C_{\text{НСООН}} = 80$ % мас.

Результати визначення величини поверхневої адсорбції композиційних полікапроамід-гідрогелевих плівок, залежно від концентрації НСООН, подано на рис.3.5.

Дослідженнями встановлено, що величина поверхневої адсорбції зростає пропорційно до збільшення концентрації НСООН (рис. 3.5; табл. 3.1, поз. 2,3). Збільшення концентрації НСООН у модифікувальному розчині може свідчити про факт сильної взаємодії кислоти як розчинника з полікапроамідом, внаслідок чого зменшується частка міжмолекулярної взаємодії ПА-6 з ПВП з утворенням комплексу [151]. Вода у цьому випадку діє як розбавлювач розчину

і не виступає співрозчинником, послаблюючи сольватацію кислотою макромолекул полікапроаміду.

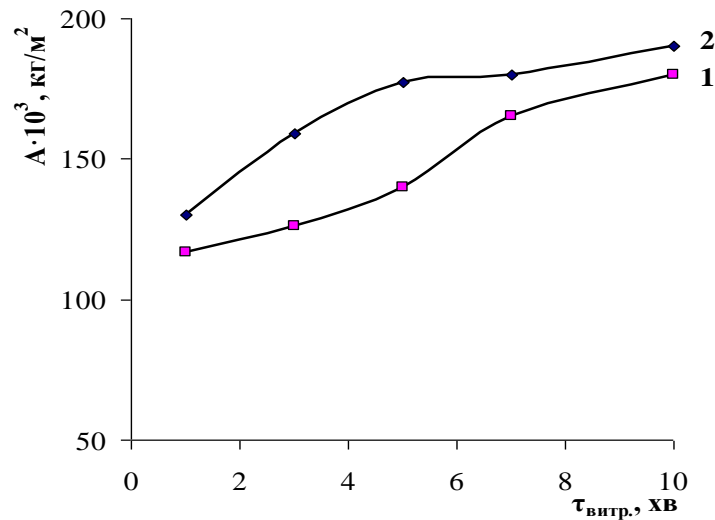


Рис. 3.5. Залежність величини поверхневої адсорбції (A , кг/м^3) із форміатного комплексу ПА-6/ПВП з різною концентрацією НСООН у модифікувальному розчині від часу модифікування ($\tau_{\text{випр.}}$, хв):

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП: H_2O = 48:12:40 % мас.; $\text{MM}_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль;

$$\delta = 0,5 \text{ мм.}$$

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

$$\text{MM}_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3 \text{ г/моль}; C_{\text{НСООН}} \text{ \% мас.: } 1 - 75, 2 - 80.$$

На рисунку 3.6 представлені результати дослідження поверхневої адсорбції з використанням ПВП з молекулярною масою $12 \cdot 10^3$ г/моль і $360 \cdot 10^3$ г/моль.

Показано, що зі збільшенням часу витримки гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині величина поверхневої адсорбції суміші ПА-6 з ПВП зростає (рис. 3.6). Адсорбція відбувається з різною швидкістю, досягаючи різного значення, залежно від молекулярної маси ПВП. За рахунок введення у вихідну гідрогелеву плівку ПВП з $\text{MM} = 360 \cdot 10^3$ г/моль, величина поверхневої адсорбції зростає (рис. 3.6, кр. 3). Очевидно, це пов'язано з тим, що макромолекули високомолекулярного ПВП розпушують полімерну сітку, вільний простір якої, заповнюється модифікувальним розчином полімерної суміші на основі ПА-6/ПВП. Водночас, у випадку використання низькомолекулярного ПВП у гідрогелевій основі, величина поверхневої

адсорбції є нижчою (рис. 3.6, 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.

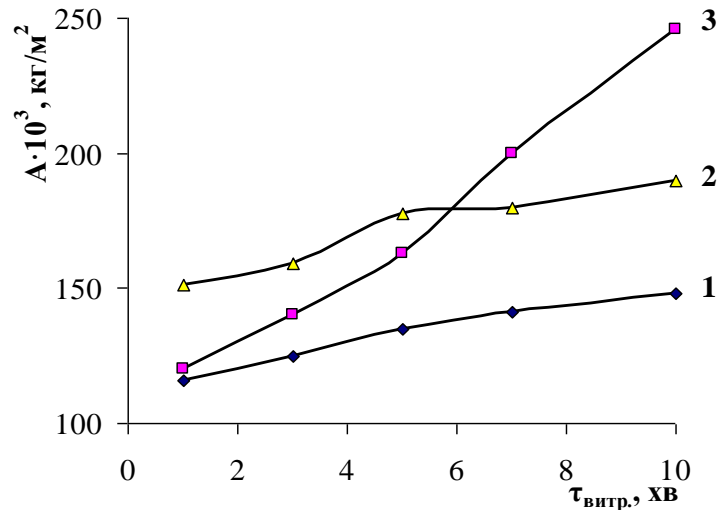


Рис. 3.6. Залежність величини поверхневої адсорбції (A , кг/м^2) із форміатного розчину комплексу ПА-6/ПВП від часу модифікування ($\tau_{\text{внтр.}}$, хв) гідрогелевих плівок:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП: H_2O = 48:12:40 % мас. $MM_{\text{ПВП}}$: 1,2 – $12 \cdot 10^3$ г/моль, 3 – $360 \cdot 10^3$ г/моль; $\delta = 0,5$ мм.

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

$MM_{\text{ПВП}}$: 1 – $360 \cdot 10^3$ г/моль, 2,3 – $12 \cdot 10^3$ г/моль; $C_{\text{НСООН}}$ = 80 % мас.

Дослідженнями встановлено, що поверхнева адсорбція ПА-6/ПВП є вищою у гідрогелевих плівках, коли у модифікувальному розчині використаний ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль, ніж тоді, коли у розчині використаний ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль. Одночасно розчин з ПВП нижчої молекулярної маси найшвидше дифундує в гідрогель, але у той же час швидко утворюється щільна плівка на основі ПА-6/ПВП, що, практично, зупиняє адсорбцію (рис. 3.6, кр. 2), як наслідок меншого вільного об'єму у гідрогелевій матриці, у синтезі якої використовували ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль. Це пояснюється тим, що чим менша в'язкість модифікувального розчину, тим легше відбувається

проникнення рідкої фази в пори приповерхневого шару гідрогелевої основи. Під час дифузії розчину відбуваються два процеси – осадження суміші ПА-6 з ПВП водою, що міститься в об'ємі гідрогелю і утворення фізичних міжмолекулярних зв'язків між полімерами осадженої суміші і ланцюгами сітки кополімеру 2-ГЕМА–ПВП гідрогелевої матриці.

Утворення ущільненого приповерхневого шару на основі ПА-6/ПВП підтверджується дослідженнями макроструктури композиційних мембран за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) злому сухої плівки. Результати досліджень зображені на рис. 3.7.

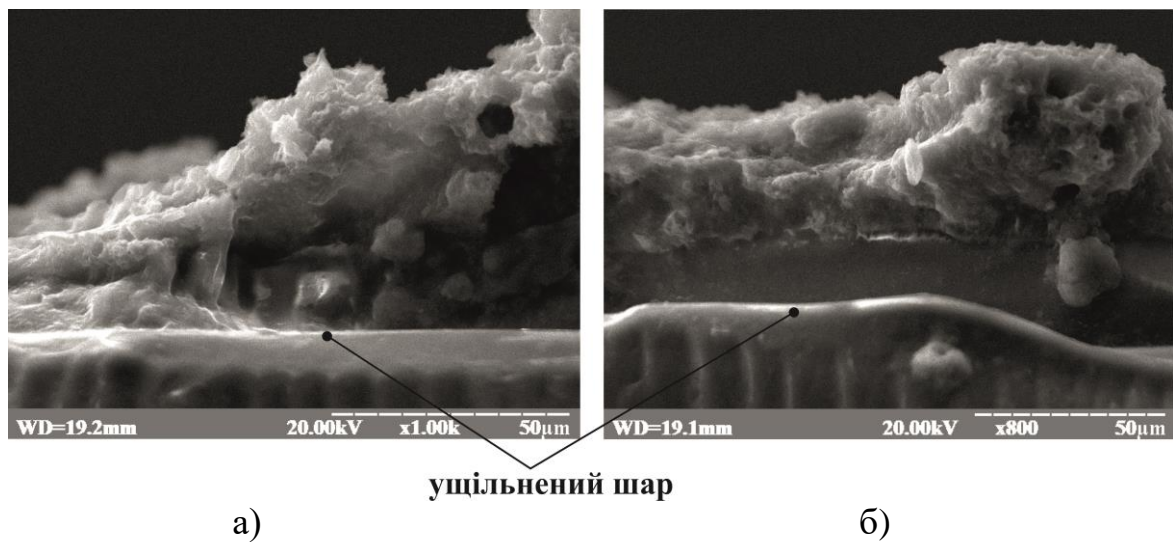


Рис. 3.7. СЕМ-фотографії поперечного зрізу композиційних поліакрамід - гідрогелевих мембран: $MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$ г/моль, $\delta = 0,5$ мм.

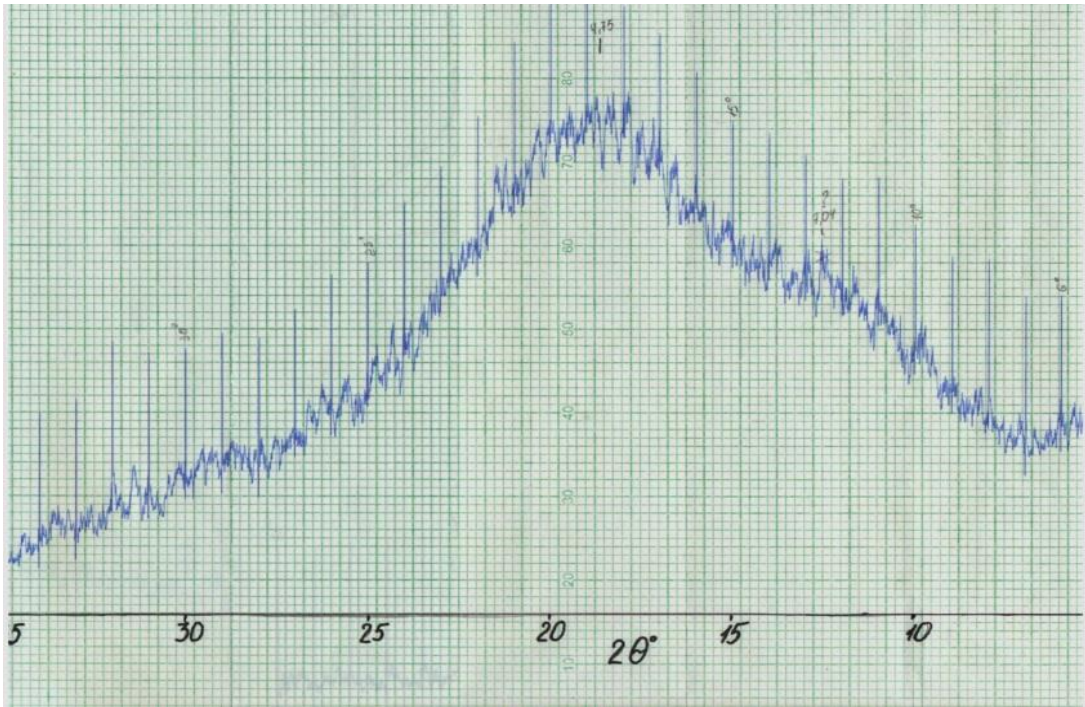
Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП: H_2O = 48:12:40 % мас.

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

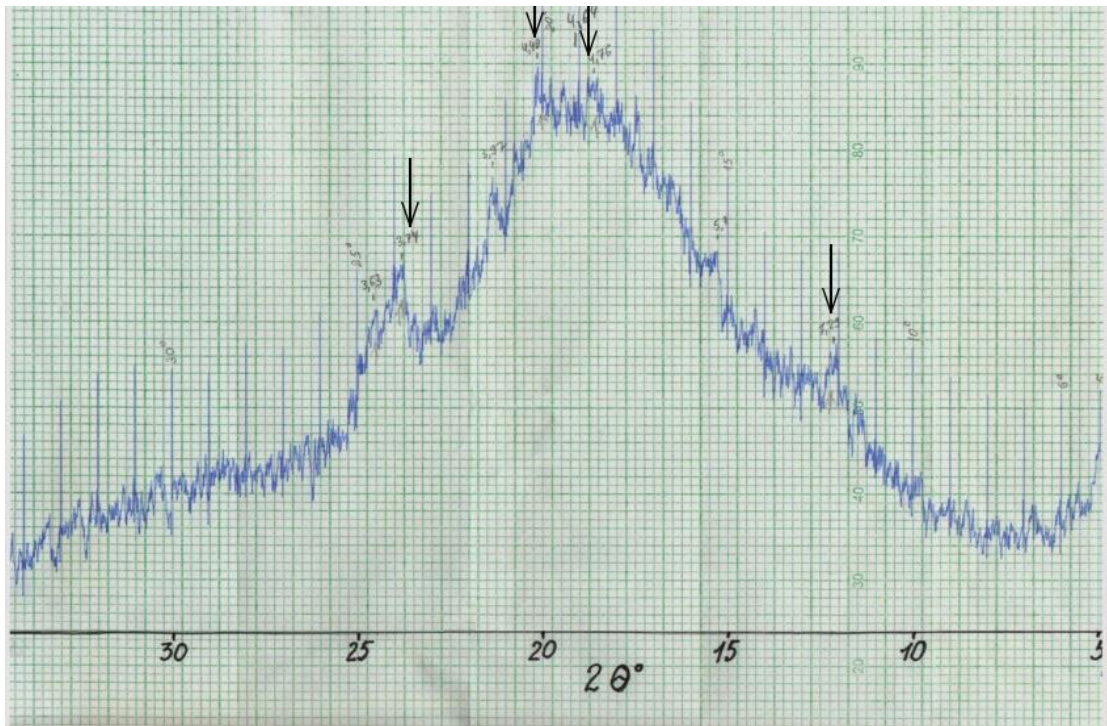
$C_{HCOOH} = 80$ % мас.; $\tau_{витр.}$, хв: а — 1, б — 3.

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

Про склад ущільненого шару на основі ПА-6/ПВП свідчать дифрактограми одержаних з поверхонь композиційної мембрани (рис. 3.8).



а)



б)

Рис. 3.8. Рентгенограми зразків композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран: $MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$ г/моль, $\delta = 0,5$ мм.

а) Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О = 48:12:40 % мас.;

б) Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О = 48:12:40 % мас.

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

$C_{НСООН} = 80$ % мас.; $\tau_{випр.} = 1$ хв.

Дифрактограма одержана в процесі опромінення гідрогелевої поверхні і характерна для повністю аморфного матеріалу (рис. 3.8, а). У той час, як на дифрактограмі зі сторони ущільненого шару проявляються рефлекси, властиві для кристалічної фази утвореної поліамідом-6, а також комплексом ПА-6/ПВП (рис. 3.8, б). Піки кристалічної фази проявляються за $2\Theta = 12,2^\circ; 19,8^\circ; 20,2^\circ; 24,6^\circ$.

3.2. Вплив величини поверхневої адсорбції композиційних гідрогелевих плівок на їх фізико-механічні властивості [138, 139, 152]

Плівкові матеріали займають особливе місце серед продуктів переробки пластмас. Це пояснюється мінімальною витратою сировини на одиницю продукції, широким асортиментом, який дає змогу вибрати плівку з необхідним комплексом властивостей та можливістю модифікування їх у необхідному напрямі. Перспективним напрямом виготовлення нових полімерних плівок є фізико-хімічне модифікування плівок і створення багатошарових комбінованих матеріалів [90]. Створення комбінованих плівок набуває останнім часом усе більшого розвитку, оскільки їх формування дає змогу спростити процес виготовлення завдяки вилучення з технологічного циклу деяких операцій. З метою підвищення міцнісних характеристик плівок виготовляють комбіновані багатошарові плівки, що зменшує товщину виробу і дає змогу одержувати бездефектний поверхневий шар. Одночасно, такий метод може надавати плівці складну конфігурацію зі спеціальними властивостями [90].

Виготовлення комбінованих плівок здійснюється в умовах необхідної міжшарової адгезії. Використання різноманітних методів фізичної та хімічної модифікації забезпечує вплив на фізико-механічні та експлуатаційні властивості матеріалів. Спочатку перетворення, наприклад, надмолекулярних структур полімерів відбувається під впливом фізичних чинників. Зміни в хімічній будові макромолекул відбуваються під час хімічної модифікації.

Для підвищення механічної міцності гідрогелеві плівки модифікували тонким шаром суміші ПА-6/ПВП, одержаного з розчину у НСООН, використовуючи нерозчинність полікапроаміду у воді, яка знаходиться в об'ємі гідрогелю.

Напруження і відносне видовження плівок під час проривання визначали за методикою 2.2.7, описаною в розділі 2.

Оскільки синтезовані плівки призначені для експлуатації у гідратованому стані, тому перед дослідженнями фізико-механічних характеристик їх витримували у воді протягом 24 год.

Вплив величини адсорбції суміші ПА-6/ПВП на фізико-механічні властивості синтезованих композиційних плівок подано на рис. 3.9.

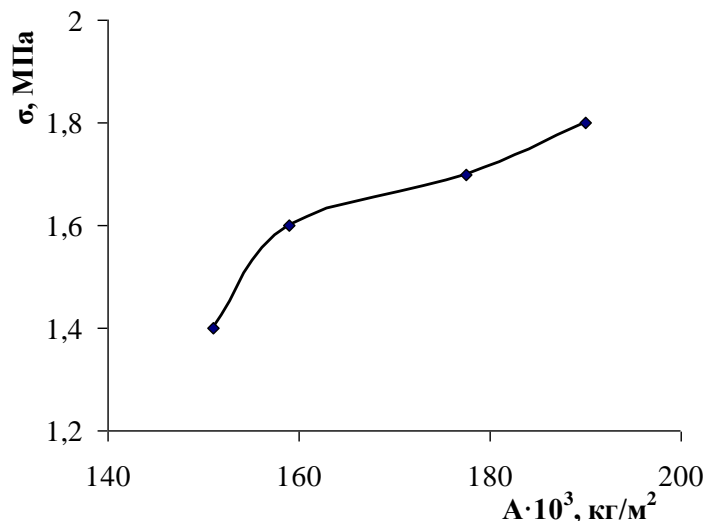


Рис. 3.9. Залежність напруження (σ , МПа) під час проривання композиційних гідрогелевих плівок від величини поверхневої адсорбції (A , кг/м³) із форміатного розчину комплексу ПА-6/ПВП:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О = 48:12:40 % мас., $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль;
 $\delta = 0,5$ мм.

Розчин: ПА-6/ПВП:НСООН = 7:93 % мас.; ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.;
 $C_{\text{НСООН}} = 80$ % мас.; $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль.

Із збільшенням часу модифікування гідрогелевих мембран, а отже, і величини адсорбції, міцність зростає. Це підтверджує утворення ущільненого, міцного приповерхневого шару на основі ПА-6/ПВП.

Властивості композиційних полікапроамід–гідрогелевих мембран, залежно від складу гідрогелевої матриці, подано в табл.3.2.

Таблиця 3.2

Фізико-механічні властивості композиційних гідрогелевих мембран

Залежно від складу гідрогелевої плівки:

ПА-6/ПВП:НСООН = 7:93 % мас., $C_{НСООН} = 80$ % мас.,

ПА-6:ПВП($MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$ г/моль) = 95:5 % мас., $\delta = 0,5$ мм, $\tau_{випр.} = 5$ хв.

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

Із аналізу наведених експериментальних даних випливає (табл. 3.2), що із збільшенням кількості 2-ГЕМА–ПВП у гідрогелевій мембрані величина поверхневої адсорбції та напруження під час проривання композиційних полікапроамід–гідрогелевих мембран зростає. Очевидно, це викликано міжмолекулярними взаємодіями і спричиненими ними конформаційними змінами, які відбуваються під час насичення поверхні гідрогелю макромолекулами полікапроаміду.

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що величина поверхневої адсорбції зростає зі збільшенням товщини гідрогелевого шару, збільшенні часу витримування гідрогелевої мембрани в модифікувальному розчині, зі збільшенням концентрації форміатного розчину, збільшення концентрації НСООН, а також із введенням у вихідну гідрогелеву плівку ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль та із збільшенням кількості 2-ГЕМА–ПВП у гідрогелевій мембрані.

2. Підтверджено ефективність модифікування гідрогелів на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-ГЕМА–ПВП осадженням тонких полімерних плівок із розчинів, що дає змогу формувати на їхній поверхні зміцнені структуровані шари.

3. За допомогою сканувальної електронної мікроскопії та рентгено – структурного аналізу підтверджено утворення зміцнювального приповерхневого шару на основі ПА-6/ПВП композиційних мембран.

4. Основні результати наукових досліджень, які є описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях: [138, 139, 146, 152, 184, 185, 188, 195, 196, 197].

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН

Для гідрогелевих мембран важливими вимогами до експлуатаційних властивостей є поєднання високих фізико-механічних та дифузійно-транспортних характеристик. Однак для гідрогелів, зазвичай, підвищення водовмісту і проникності супроводжується суттєвим погіршенням механічних властивостей, тому пошук ефективних способів направленої формування структури кополімерів є надзвичайно перспективним в науковому та практичному застосуванні.

Створення нових композиційних мембран дає змогу одержувати полімерні матеріали з покращеними властивостями.

До експлуатаційних властивостей композиційних мембран відносяться: фізико-механічні властивості (напруження і відносне видовження під час проривання), продуктивність, їх стійкість до термічних, біологічних, хімічних, теплових та радіаційних впливів та ін. [109].

Достатньо високі значення проникності є важливим показником композиційних мембран, але цього недостатньо для практичної реалізації цих плівок. Підвищена міцність мембранних плівок є однією з умов тривалої їх експлуатації, оскільки такі плівки можуть витримувати значні навантаження без істотних змін пористої структури і геометричних розмірів [109].

4.1. Дослідження закономірностей одержання композиційних мембран з підвищеними фізико-механічними властивостями

[135, 139, 146, 152-154]

Одними з найважливіших експлуатаційних характеристик полімерного матеріалу є фізико-механічні властивості, які, в значній мірі, визначають області їх використання, а також умови експлуатації. В зв'язку з цим

представляють інтерес дослідження напруження і видовження під час проривання композиційних мембран.

Все частіше використання полімерних мембран у медичній галузі вимагає розроблення технологічних методів одержання мембранних матеріалів комбінуванням різноманітних їх складових шарів для покращення функціональних властивостей. Композиційні мембрани переважно складаються з двох або більше послідовно розташованих плівок, кожна з яких забезпечує певні параметри фільтраційного процесу чи якості композиту загалом [146]. Гідрогелеві мембрани характеризуються доброю проникністю, проте недостатньою міцністю, що звужує сферу їх використання, тому актуальною стає проблема підсилення гідрогелевих плівок методом поверхневого модифікування шарами зміцнювального матеріалу так, щоб зберегти розділювальну здатність гідрогелевих мембран та покращити їхні фізико-хімічні властивості. Такі мембрани можна використовувати в умовах підвищеного тиску, зокрема, в процесах ультрафільтрації або гемодіалізу [146].

Для покращення фізико-механічних властивостей гідрогелеві плівки модифікували тонким шаром суміші ПА-6/ПВП [152], одержаного з форміатного розчину, використовуючи нерозчинність полікапроаміду у воді, яка знаходиться в об'ємі гідрогелю.

Оскільки одержані композиційні полікапроамід-гідрогелеві плівки призначені для використання у гідратованому стані, тому перед дослідженнями міцнісних характеристик їх витримували у воді протягом 24 год.

Дослідженнями встановлено взаємозв'язок між композиційним складом і кількістю розчинника та властивостями мембран-підкладок [138] (таблиця 4.1).

За результатами досліджень показано, що зі збільшенням вмісту ПВП підвищується еластичність і знижується механічна міцність гідрогелевих мембран. Ці зміни викликані тим, що утворюється полімерна сітка зі збільшеними фрагментами ланцюга між двома вузлами зшивання внаслідок введення в полімерну сітку об'ємних макромолекул ПВП [3].

Залежність фізико-механічних властивостей гідрогелевих мембран-підкладок на основі кополімерів 2-ГЕМА–ПВП від складу гідрогелю

№ з/п	Склад гідрогелю, % мас.			Напруження під час проривання, σ , МПа	Відносне видовження під час проривання, ϵ , %
	2-ГЕМА	ПВП	H ₂ O		
1	45	5	50	0,46	190
2	40	10	50	0,40	235
3	26,65	6,65	66,7	0,38	245
4	35	15	50	0,31	270

Одночасно, частка ПВП, яка не включена в полімерну сітку вимивається під час гідратації, що сприяє розпушенню полімерної матриці, а отже, зростає рухливість окремих сегментів ланцюга у сітці [3]. Довші фрагменти ланцюга між вузлами зшивання під дією зусилля розтягу здатні випрямлятися більше, ніж короткі, що є причиною підвищеної деформативної здатності полімеру. Зі збільшенням вмісту ПВП напруження під час проривання мембран знижується, що викликано зменшенням кількості ланцюгів макромолекул в одиниці об'єму набряклого полімеру, які протидіють руйнівному напруженню [3]. Ці явища сприяють збільшенню в об'ємі гідрогелю кількості води, що є причиною зростання величини адсорбованого шару.

Під час дослідження фізико-механічних властивостей плівок на основі окремих сумішей ПА-6/ПВП, одержаних з розчинів, від концентрації полімерної суміші у них, встановлено, що міцність і деформація плівок зростає з максимумом за концентрації полімерної суміші 7 % мас. (табл. 4.2).

Однотипна зміна максимального напруження і видовження під час розтягування є наслідком морфології структури, яка проявляється зменшенням γ -фази і появою дрібнокристалічної α -фази в полікапроамідній матриці [155]. Хоча можна припустити утворення просторової сітки внаслідок хімічної взаємодії ПА-6 з ПВП.

*Фізико-механічні властивості плівок на основі сумішей ПА-6/ПВП,
одержаних з розчинів, від концентрації полімерної суміші*

Властивості	Концентрація полімерної суміші ($C_{\text{ПА-6/ПВП}}$), % мас.			
	5	7	10	15
Напруження під час проривання (σ , МПа)	24	31	29	28
Відносне видовження під час проривання (ϵ , %)	104	161	154	160

Вибір індивідуальних плівок для комбінування визначається комплексом властивостей окремих складників, необхідних для використання в конкретних умовах і одержаних за доступними методами [152]. Поєднання властивостей плівок на основі суміші ПА-6/ПВП і плівок з кополімерів ПВП-пр-2-ГЕМА повинні забезпечити ефект зміцнення гідрогелю.

Важливими фізико-механічними властивостями модифікованих плівок є їх напруження і видовження під час проривання. Дослідженнями встановлено [136, 151, 156], що плівки на основі суміші ПА-6 з ПВП одержані упарюванням розчину відзначаються підвищеною міцністю і задовільним водопоглинанням, завдяки утворенню між ними інтерполімерного комплексу.

Важливим завданням було встановити, як будуть змінюватись фізико-механічні властивості гідрогелевих плівок після осадження у їх поверхневому шарі суміші ПА-6/ПВП у вигляді ультратонких плівок.

Досліджено вплив часу контакту гідрогелю з модифікувальним розчином та його концентрації на міцність композиційних мембран (рис. 4.1, 4.2) [135, 139]. Встановлювали вплив складу вихідної композиції гідрогелю, концентрації модифікувального розчину у 80 %-й НСООН, а також – вплив співвідношення ПА-6:ПВП у розчині.

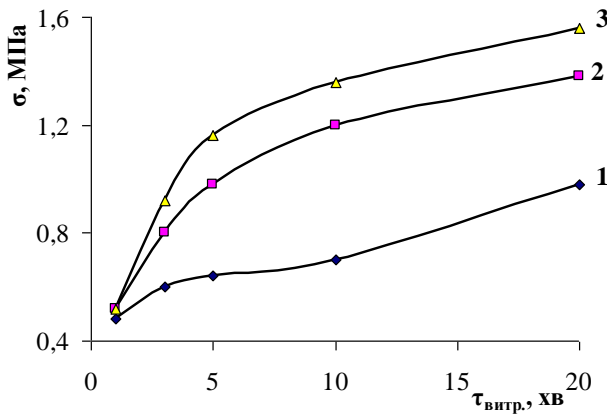
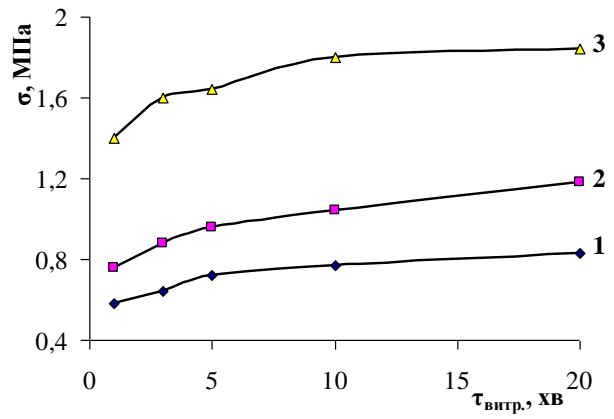
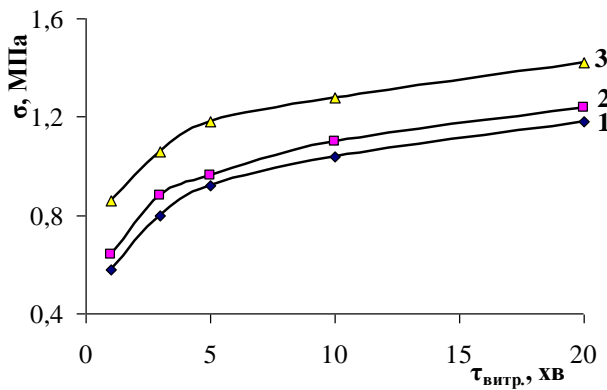
а) 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О = 42:18:40 %мас.б) 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О = 48:12:40 %мас.в) 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О = 54:6:40% мас.

Рис. 4.1. Залежність напруження (σ , МПа) під час проривання композиційних мембран від часу витримки ($\tau_{\text{витр.}}$) гідрогелю в модифікувальному розчині:

$M_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль, $\delta = 0,5$ мм.

Розчин: $C_{\text{ПА-6/ПВП}}$, % мас.: 1 – 3, 2 – 5, 3 – 7; ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.;

$C_{\text{НСООН}} = 80$ % мас.

Зі збільшенням часу витримки гідрогелю з модифікувальним розчином напруження під час проривання зростає (рис. 4.1) і залежить від концентрації комплексу ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині. Значне зростання міцності спостерігається зі збільшенням концентрації комплексу ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині у всіх випадках не залежно від складу гідрогелевої матриці (рис. 4.1 – а,б,в). Так, з концентрацією ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині 3 % мас. спостерігається мінімальне напруження під час проривання (рис. 4.1, кр. 1), а за концентрації 7 % мас. – максимальне (рис. 4.1, кр. 3).

Зростання міцності зі збільшенням часу витримки гідрогелю з модифікувальним розчином і збільшенням концентрації ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині можна пояснити утворенням на гідрогелевій плівці щільного приповерхневого шару на основі суміші ПА-6/ПВП.

Під час дослідження композиційних мембран із співвідношенням ПА-6:ПВП = 100:0 % мас. у модифікувальному розчині також спостерігається зростання напруження під час проривання за збільшення концентрації ПА-6 у модифікувальному розчині (рис. 4.2). Однак максимальне напруження є меншим, ніж для композиційних мембран з концентрацією полімерного комплексу ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині 7 % мас. (рис. 4.2, кр. 3,4)

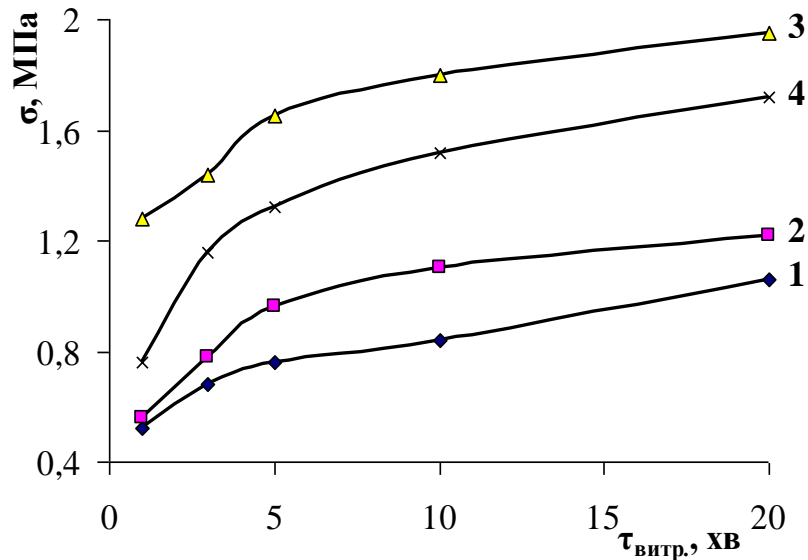


Рис. 4.2. Залежність напруження під час проривання (σ , МПа) композиційних мембран від часу витримки ($\tau_{\text{втр.}}$) гідрогелю в модифікувальному розчині та його концентрації:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О = 42:18:40 % мас; $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль;
 $\delta = 0,5$ мм.

Розчин: $C_{\text{ПА-6/ПВП}}$, % мас.: 1 - 3; 2 - 5; 3 - 7; 4 - 10. ПА-6:ПВП = 100:0 % мас.;
 $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль; $C_{\text{НСООН}} = 80$ % мас.

Склад вихідної композиції – головний чинник, який визначає властивості одержаних композиційних мембран. Як свідчать результати досліджень, введення в склад гідрогелевої матриці гліцерину сприяє тому, що такі композиційні плівки мають достатньо високі фізико-механічні властивості (рис. 4.3). Як бачимо, із збільшенням часу витримки гідрогелю, що містить гліцерин під час модифікування, напруження зростає за аналогічного збільшення концентрації ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині.

Отже, додавання гліцерину у невеликих кількостях може бути корисним, оскільки напруження під час проривання плівки не знижується, але він буде відігравати роль пластифікатора у плівці, зменшуючи випаровування води з гідрогелю.

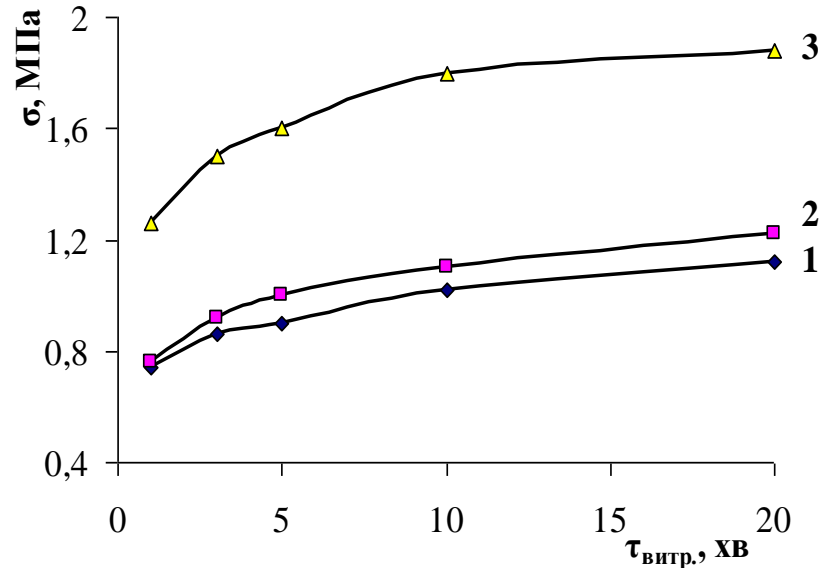


Рис. 4.3. Залежність напруження під час проривання (σ , МПа) композиційних мембран від часу витримки ($\tau_{\text{випр.}}$) гідрогелю в модифікувальному розчині та його концентрації:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О:Гліцерин = 48:12: 33:7 %мас.

$MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль, $\delta = 0,5$ мм.

Розчин: $C_{\text{ПА-6/ПВП}}$, % мас.: 1 - 3; 2 - 5; 3 - 7; ПА-6:ПВП = 95:5%;

$MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль; $C_{\text{НСООН}} = 80$ % мас.

Встановлено вплив молекулярної маси ПВП на напруження під час прориву модифікованих мембран. Результати досліджень фізико-механічних характеристик композиційних гідрогелевих мембран з різною молекулярною масою ПВП наведені на рисунку 4.4-4.6.

Показано, що міцність гідрогелевої плівки зростає зі збільшенням часу витримки її у модифікувальному розчині. Одночасно, із зростанням міцності спостерігається зменшення видовження під час проривання (рис. 4.4). Ці зміни пов'язані із збільшенням величини адсорбції суміші поверхневим шаром гідрогелю, що супроводжується зростанням товщини осажденої плівки вищої

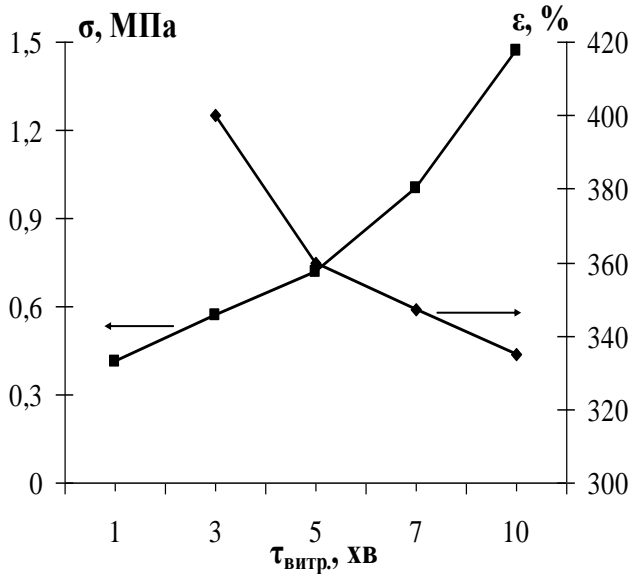


Рис. 4.4. Вплив часу модифікування ($\tau_{\text{випр.}}, \text{ хв}$) гідрогелевих плівок на напруження під час проривання ($\sigma, \text{ МПа}$) одержаних композиційних мембран:

Гідрогель:

2-ГЕМА:ПВП:Н₂О=48:12:40 % мас.,
 $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$, $\delta = 0,5 \text{ мм}$.

Розчин:

(ПА-6/ПВП):НСООН = 7:93 % мас.,

ПА-6:ПВП= 95:5 % мас.,

$C_{\text{НСООН}} = 80 \%$ мас.,

$MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$.

міцності і більш штвної внаслідок утворення міжмолекулярних фізичних зв'язків [153, 154].

Для модифікованих гідрогелевих мембран на основі кополімеру ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$ міцність є вищою (рис. 4.5), ніж таких, що одержані з ПВП $MM = 12 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$. Разом з тим, міцність різна залежно від $MM_{\text{ПВП}}$ в модифікувальному розчині. Це можна пояснити тим, що ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$ у гідрогелевій плівці сприяє розпушенню полімерної сітки, вільний об'єм якої заповнюється модифікувальним розчином на основі ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$ з утворенням штвного шару. З використанням ПВП $MM = 12 \cdot 10^3 \text{ г/моль}$ у полімерній матриці гідрогелю, модифікувальний розчин проникає в поверхневий шар у значно меншій кількості, утворюючи, в основному, плівку на поверхні, яка не міцно з'єднана з гідрогелевою основою.

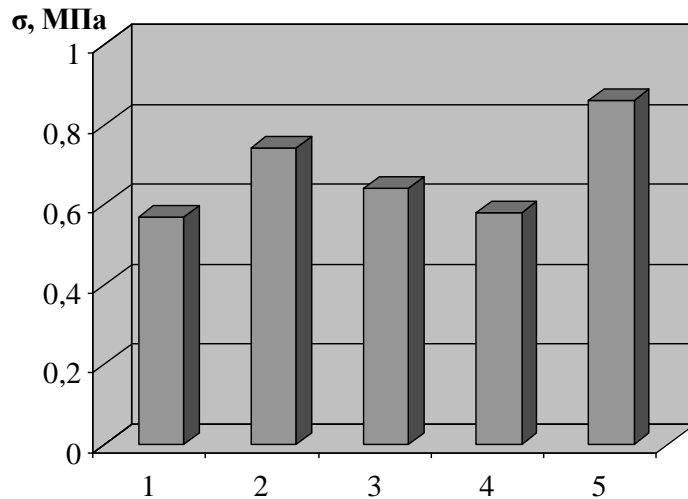


Рис. 4.5. Вплив складу гідрогелю і модифікувальної полімерної суміші на напруження під час проривання (σ , МПа) композиційних плівок:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О, % мас.: 1–3 – 48:12:40, 4, 5 – 32:8:60;

$MM_{\text{ПВП}}$: 1 – $12 \cdot 10^3$ г/моль, 2-5 – $360 \cdot 10^3$ г/моль; $\delta = 0,5$ мм.

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

$C_{\text{НСООН}} = 80$ % мас., $MM_{\text{ПВП}}$: 1,3,4 – $360 \cdot 10^3$ г/моль, 2,5 – $12 \cdot 10^3$ г/моль; $\tau_{\text{випр.}} = 3$ хв.

Отже, встановлено (рис. 4.5, п. 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 плівка одержана з кополімеру на основі ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль [153, 154].

Досліджували вплив товщини композиційних гідрогель–полікапроамідних мембран на напруження під час їх проривання (рис. 4.6).

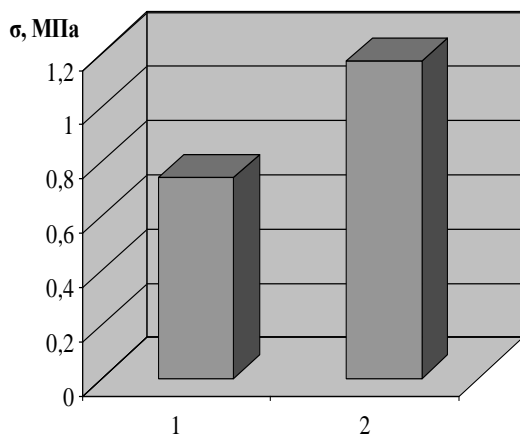


Рис. 4.6. Вплив товщини (δ , мм) композиційних плівок на напруження (σ , МПа) під час проривання:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О=48:12:4 %мас.,

$MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$ г/моль;

δ , мм: 1 – 0,5, 2 – 0,3.

Розчин: (ПА-6/ПВП):НСООН=7:93 %мас.,

ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.,

$MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль, $C_{\text{НСООН}} = 80$ % мас.;

$\tau_{\text{випр.}} = 3$ хв.

Встановлено, що міцність модифікованих мембран за однакового часу модифікування відчутніше зростає зі зменшенням товщини гідрогелевої плівки (рис. 4.6), що свідчить про більший вклад зміцнювального шару у міцність, коли він співрозмірний з товщиною гідрогелю.

На основі проведених досліджень деформаційно-міцнісних властивостей можна зробити висновок, що синтезовані нами композиційні гідрогелеві мембрани можуть мати різні фізико-механічні властивості, які в більшості випадків є вищими, ніж вихідні гідрогелеві плівки внаслідок їх поверхневої модифікації сумішшю на основі ПА-6/ПВП за допомогою осадження її у вигляді штивної плівки водою, яка міститься у гідрогелевій основі.

4.2. Дослідження впливу модифікації на водовміст синтезованих композиційних гідрогелевих плівок [157]

Рівноважне водопоглинання є важливою характеристикою гідрофільних полімерних матеріалів. Здатність до водопоглинання є характерним через те, що вони експлуатуються у водному середовищі.

Фізико-механічні властивості мембран та їх проникність в значній мірі залежать від кількості сорбованої вологи. Підвищення сорбційних характеристик синтезованих плівок на основі гідрофільних полімерів може бути наслідком зростання їх пористості, оскільки збільшення пористості гідрофільного матеріалу збільшує об'єм, який може заповнити вода під час гідратації плівки. Однак сорбована вода знаходиться не тільки у вільному об'ємі, але її частка фізично зв'язана внаслідок наявності гідрофільних груп в полімері, які є більш доступні за вищої пористості.

В роботі проведені дослідження залежностей водовмісту від часу витримки гідрогелевих плівок в модифікувальному розчині, впливу молекулярної маси ПВП і товщини гідрогелевого шару.

Дослідженнями встановлено, що збільшення часу витримки гідрогелевих плівок в модифікувальному розчині призводить до зменшення водовмісту модифікованих мембран (рис. 4.7).

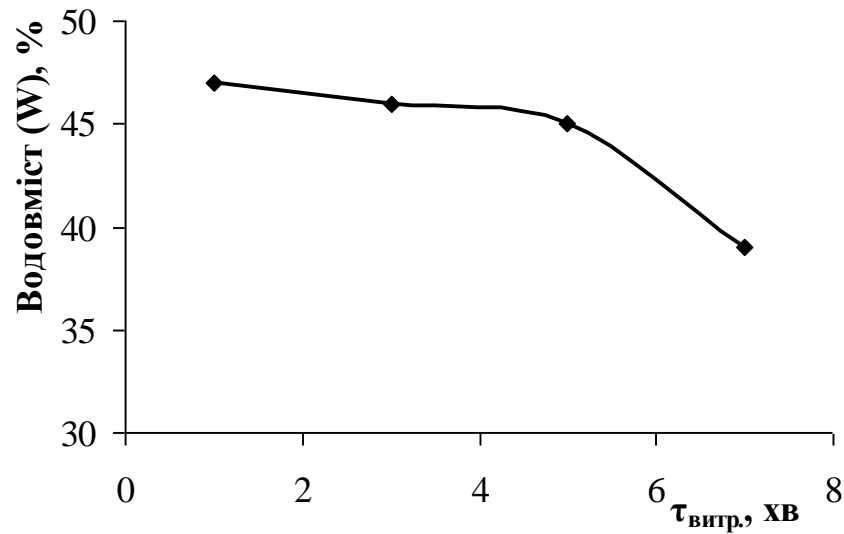


Рис. 4.7. Вплив часу витримки ($\tau_{\text{випр.}}$, хв) гідрогелевих плівок у модифікувальному розчині на їх водовміст (W, %):

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О=48:12:40 % мас., $M_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль,
 $\delta = 0,5$ мм.

Розчин: ПА-6/ПВП:НСООН = 7:93 % мас., ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.,
 $M_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$ г/моль, $C_{\text{НСООН}} = 80$ % мас.

На рисунку 4.8 представлені результати дослідження водовмісту композиційних мембран з використанням ПВП з молекулярною масою $12 \cdot 10^3$ г/моль і $360 \cdot 10^3$ г/моль.

Як бачимо, для модифікованих плівок з $M_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$ г/моль у гідрогелевій плівці водовміст є вищим, ніж з ПВП з $M = 12 \cdot 10^3$ г/моль, хоча це підвищення є не значним (рис. 4.8).

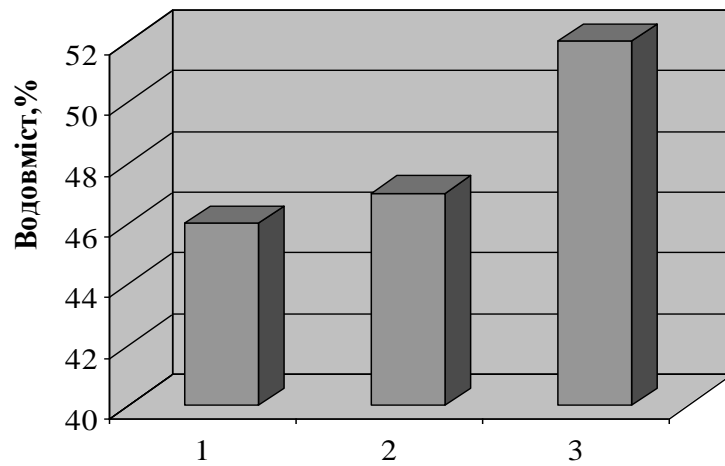


Рис. 4.8. Вплив молекулярної маси ПВП композиційних гідрогель-полікапроамідних мембран на їх водовміст (W , %):

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП: H_2O = 48:12:40 % мас.: $MM_{ПВП}$: 1 – $12 \cdot 10^3$ г/моль, 2,3 – $360 \cdot 10^3$ г/моль, $\delta = 0,5$ мм.

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

Дослідженнями встановлено, що зменшення товщини гідрогелевого шару приводить до зменшення водовмісту модифікованих мембран (рис. 4.9).

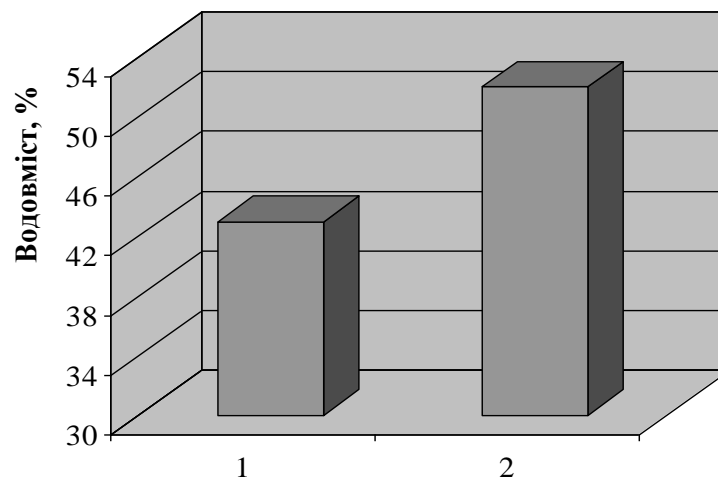


Рис. 4.9. Вплив товщини гідрогелевих плівок (δ , мм) на водовміст (W , %) композиційних мембран:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП: H_2O = 48:12:40 % мас.: $MM_{ПВП} = 360 \cdot 10^3$ г/моль; δ , мм: 1 - 0,25; 2- 0,5.

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

Досліджували сорбційні властивості синтезованих плівкових композитів щодо вологи повітря і десорбції води. Встановлено, що велике значення на формування пористої структури двошарових плівок має склад суміші ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині (табл. 4.3) [157].

Таблиця 4.3

Залежність сорбційних властивостей композиційних полімерних плівок на основі кополімерів 2-ГЕМА:ПВП від композиційного складу модифікувального розчину

(Розчинник: НСООН:Н₂О=80:20 %мас.; С_{ПА-6/ПВП}=1 %мас.; Т_{ун}=80 °С; τ_{ун}=60с.)

№ з/п	Склад модифікувальної суміші, % мас.		Сорбція вологи, S, %	Десорбція вологи, DS, %	Водопоглинання, W, %
	ПА-6	ПВП			
1	100	0	19,1	15,5	58,2
2	99	1	23,5	18,9	60,7
3	98	2	25,1	19,5	62,7
4	95	5	26,7	22,0	64,9
5	90	10	30,6	26,3	83,9

Синтезовані плівки вирізняються високими сорбційними характеристиками, які можна направлено регулювати полімерним складом модифікувального розчину. Так, плівки, сформовані під час використання модифікувальних розчинів із більшим вмістом ПВП, характеризуються підвищеними волого- і водопоглинанням [157].

4.3. Залежність осмотичної проникності композиційних мембран від технологічних параметрів формування, ММ ПВП та їх товщини

[135, 142, 152, 158-160]

Використання полімерних мембран у медичній галузі вимагає розроблення технологічних методів одержання мембранних матеріалів комбінуванням різноманітних їх складових шарів для надання необхідних функціональних

властивостей. Композиційні мембрани переважно складаються з двох або більше послідовно розташованих плівок, кожна з яких забезпечує певні параметри фільтраційного процесу чи якості композиту загалом. Встановлено, що створені композиційні гідрогелеві мембрани характеризуються високою сорбційною здатністю по відношенню до води, які можна регулювати технологічними умовами і зміною складу композицій. Досягнуто значного підсилення гідрогелевих плівок методом поверхневого модифікування утворенням шарів зі зміцнювального матеріалу. Водночас необхідно зберегти розділювальну здатність гідрогелевих мембран та осмотичну проникність для водних розчинів. Тоді такі мембрани можна використовувати в умовах підвищеного тиску, зокрема, в процесах ультрафільтрації або гемодіалізу [146].

Важливою для медичних застосувань властивістю мембран є здатність до дифузії водних розчинів солей та лікарських речовин.

Проникність синтезованих мембран для води та розчинів солей без прикладення зовнішнього тиску вимірювали, використовуючи метод осмосу, за методикою, запропонованою Карелінім [123]. Осмос – однобічна дифузія крізь напівпроникну перегородку (мембрану), яка відокремлює розчин від чистого розчинника або розчину меншої концентрації. Цей процес зумовлений прагненням системи до термодинамічної рівноваги і вирівнювання концентрацій розчину з обох боків мембрани [123]. Він відіграє важливу роль у фізіологічних процесах, використовується під час дослідження полімерів, біологічних структур. Оскільки осмос процес статичний і довготривалий, як модельну речовину використовували 4 % розчин натрію хлориду.

Осмотичну проникність та коефіцієнт солепроникності синтезованих композиційних мембран визначали залежно від товщини гідрогелевої композиції, часу витримки гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині, а також залежно від молекулярної маси ПВП.

Результати осмотичної солепроникності модифікованих композиційних мембран наведені на рисунках 4.10-4.12. Як бачимо з результатів досліджень, у

всіх випадках спостерігається зростання осмотичної солепроникності зі збільшенні тривалості процесу осмосу.

Результати дослідження осмотичної солепроникності від концентрації ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині наведені на рис. 4.10 [135, 142].

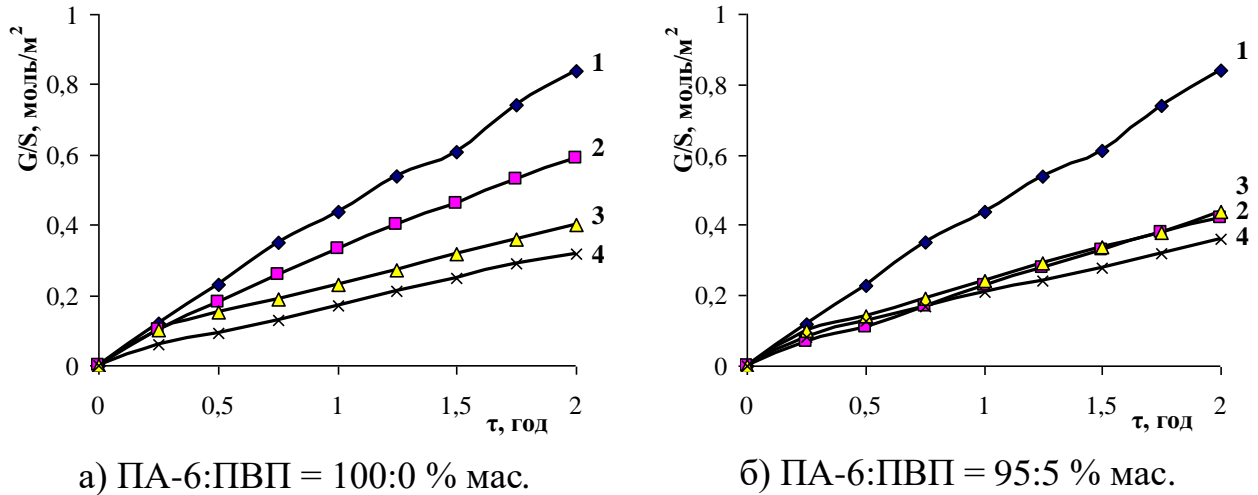


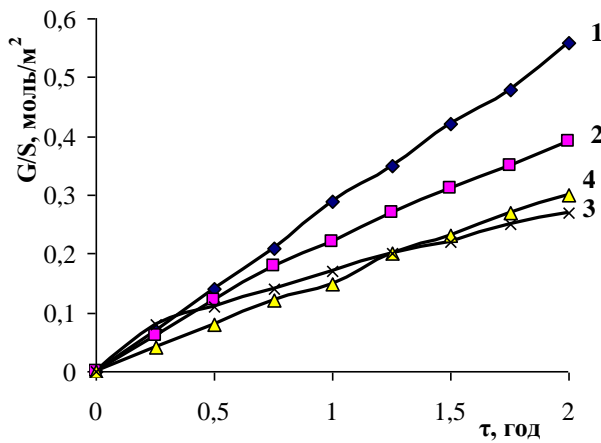
Рис. 4.10. Осмотична солепроникність (G/S , моль/м²) композиційних гідрогелевих мембран для натрію хлориду від часу (τ , год) та концентрації модифікувального розчину ($C_{\text{ПА-6/ПВП}}$, % мас.):

$$M_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3 \text{ г/моль}; C_{\text{NaCl}} = 4 \text{ \% мас.}$$

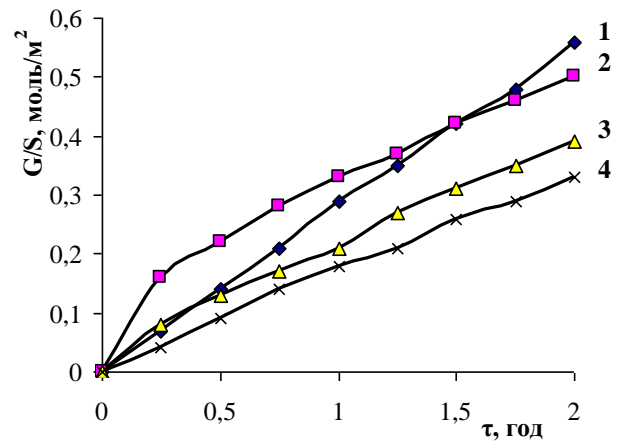
Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О = 42:18:40 % мас., $\delta = 0,5$ мм.

Розчин: (ПА-6/ПВП):НСООН, % мас.: 1 – немодифікована плівка, 2 – 3:97, 3 – 5:95, 4 – 7:93.

Найвища солепроникність спостерігається для композиційних мембран, одержаних за вмісту ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині 3 % мас. і в подальшому дещо знижується зі збільшенням ПА-6/ПВП в розчині (рис. 4.10, кр. 2, 4) порівняно з чистою гідрогелевою плівкою (рис. 4.10, кр. 1). Це пояснюється тим, що із збільшенням концентрації ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині, у приповерхневому шарі гідрогелевої матриці утворюється більш щільна плівка на основі ПА-6/ПВП.



а) ПА-6:ПВП = 100:0 % мас.



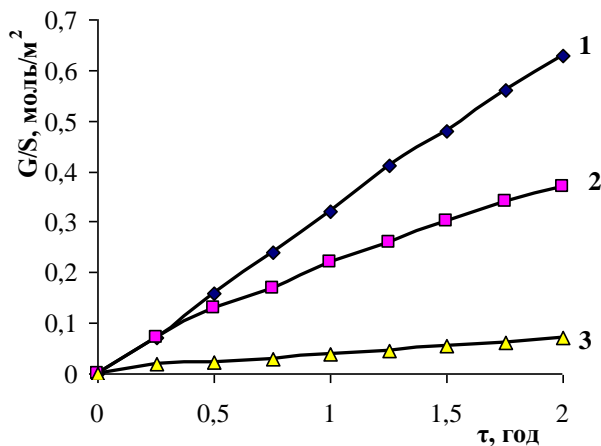
б) ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.

Рис. 4.11. Осмотична солепроникність (G/S , моль/м²) композиційних гідрогелевих мембран для натрію хлориду від часу (τ , год) та концентрації модифікувального розчину: $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль; $C_{\text{NaCl}} = 4$ % мас.; $\delta = 0,5$ мм.

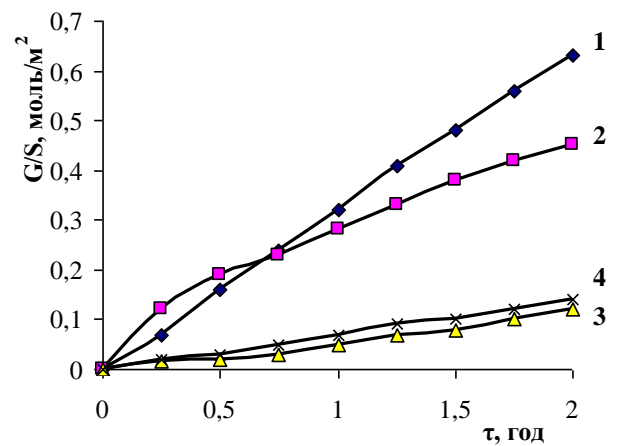
Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О = 48:12:40 % мас.

Розчин: (ПА-6/ПВП):НСООН, % мас.: 1 – немодифікована плівка,

2 – 3:97, 3 – 5:95, 4 – 7:93.



а) ПА-6:ПВП = 100:0 % мас.



б) ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.

Рис. 4.12. Осмотична солепроникність (G/S , моль/м²) композиційних гідрогелевих мембран для натрію хлориду від часу (τ , год) та концентрації модифікувального розчину: $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль; $C_{\text{NaCl}} = 4$ % мас.; $\delta = 0,5$ мм.

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О = 54:6:40 % мас.

Розчин: (ПА-6/ПВП):НСООН, % мас.:

1 – немодифікована плівка, 2 – 3:97, 3 – 5:95, 4 – 7:93.

Встановлено, що збільшення концентрації ПА-6/ПВП у складі модифікувального форміатного розчину обумовлює незначне зниження осмотичної солепроникності (рис. 4.10-4.12) не залежно від складу гідрогелевої матриці. Зниження солепроникності обумовлене утворенням щільнішої плівки на основі комплексу ПА-6/ПВП, однак це зниження не є суттєвим, тому не може обмежити сферу застосування одержаних мембран. Одночасно коефіцієнт солепроникності модифікованих мембран зберігає аналогічну залежність і знаходиться в межах $0,86 \div 7,7$ моль/(м²·год) (табл. 4.4). Найбільший, у порівнянні з немодифікованою гідрогелевою плівкою, коефіцієнт солепроникності властивий для концентрації модифікувального розчину 3 % мас., та є значно менший, коли $C_{\text{ПА-6/ПВП}} = 7$ % мас.

Таблиця 4.4

Вплив композиційного складу гідрогелю і модифікувального розчину на осмотичну солепроникність, коефіцієнти соле- та водопроникності композиційних мембран

(ПА-6/ПВП):НСООН, % мас.	ПА-6:ПВП = 100:0 % мас.			ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.		
	G/S, моль/м ²	α_{NaCl} , МОЛЬ/(М ² ·ГОД)	$K_{\text{H}_2\text{O}}$, Л/(М ² ·ГОД)	G/S, моль/м ²	α_{NaCl} , МОЛЬ/(М ² ·ГОД)	$K_{\text{H}_2\text{O}}$, Л/(М ² ·ГОД)
2-ГЕМА:ПВП:Н ₂ О = 42:18:40 % мас.						
немодифікована	0,44	11,11	39,28	0,44	11,11	39,28
3:97	0,33	-	-	0,23	-	-
5:95	0,23	5,74	3,57	0,24	5,98	71,43
7:93	0,17	4,15	53,57	0,21	5,13	35,71
2-ГЕМА:ПВП:Н ₂ О = 48:12:40 % мас.						
немодифікована	0,29	7,2	-	0,29	7,2	-
3:97	0,23	-	-	0,33	8,18	96,43
5:95	0,15	3,79	42,86	0,22	5,37	64,28
7:93	0,17	4,15	14,29	0,18	4,4	57,14
2-ГЕМА:ПВП:Н ₂ О = 54:6:40 % мас.						
немодифікована	0,32	8,06	96,43	0,32	8,06	96,43
3:97	0,22	5,5	107,14	0,28	-	-
5:95	0,04	0,98	-	0,05	1,22	3,57
7:93				0,07	1,71	10,71

Молекулярна маса ПВП також впливає на осмотичну проникність та коефіцієнти соле- і водопроникності композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран (рис. 4.13-4.16).

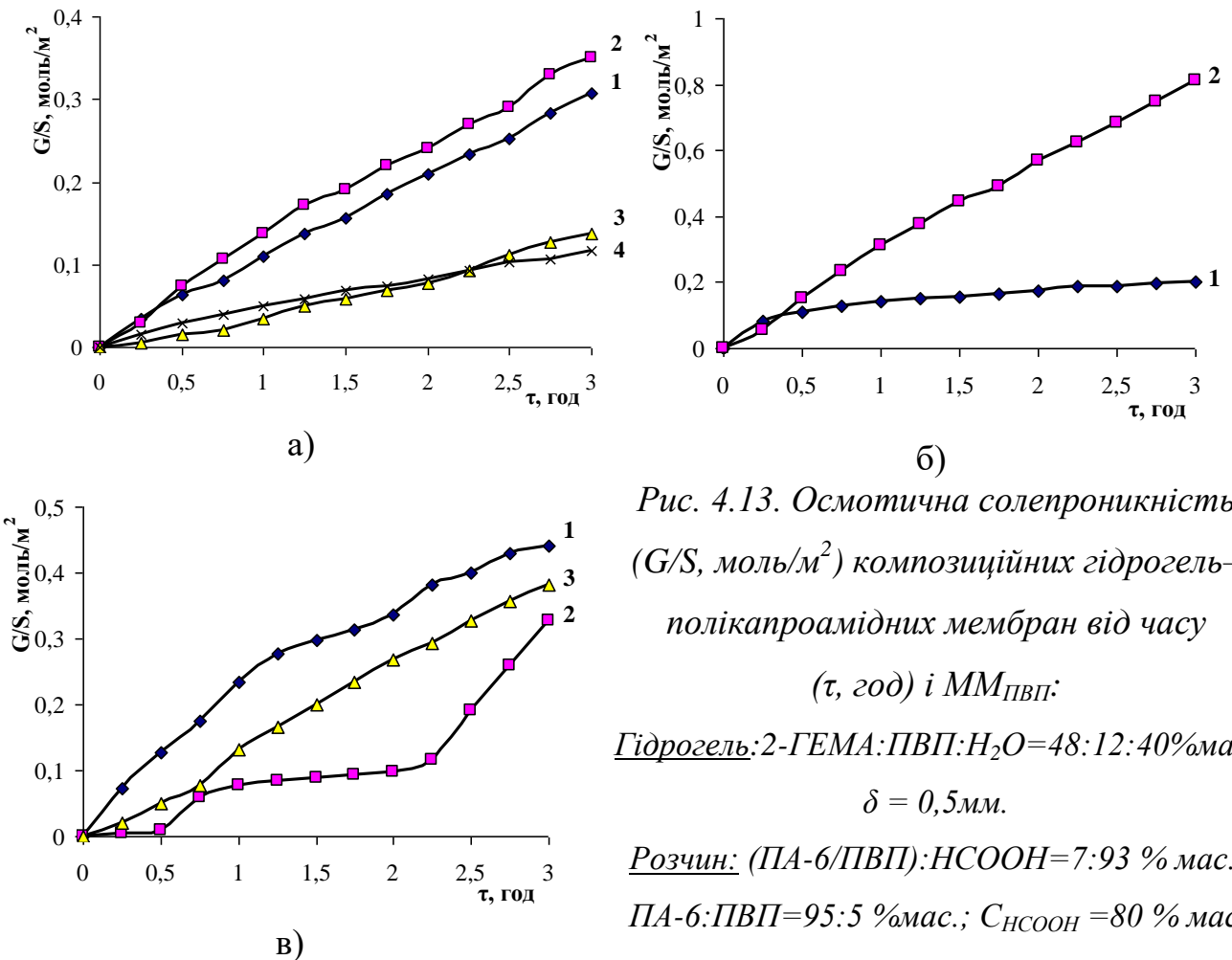


Рис. 4.13. Осмотична солепроникність (G/S , моль/м²) композиційних гідрогель-полікапроамідних мембран від часу (τ , год) і $MM_{ПВП}$:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О=48:12:40%мас.

$\delta = 0,5$ мм.

Розчин: (ПА-6/ПВП):НСООН=7:93 % мас.;

ПА-6:ПВП=95:5 %мас.; $C_{НСООН} = 80$ % мас.

а) Гідрогель: $MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$ г/моль; розчин: $MM_{ПВП} = 360 \cdot 10^3$ г/моль;

$\tau_{випр.}$, хв.: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7.

б) Гідрогель: $MM_{ПВП} = 360 \cdot 10^3$ г/моль; розчин: $MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$ г/моль;

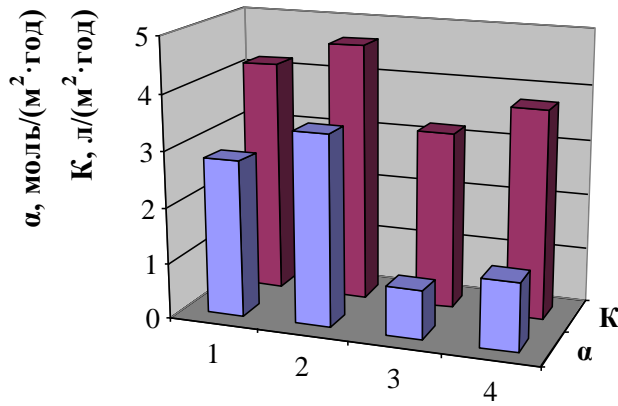
$\tau_{випр.}$, хв.: 1 – 3, 2 – 5.

в) Гідрогель: $MM_{ПВП} = 360 \cdot 10^3$ г/моль; розчин: $MM_{ПВП} = 360 \cdot 10^3$ г/моль;

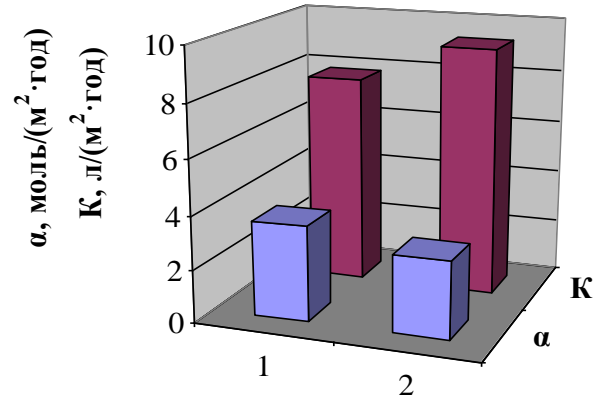
$\tau_{випр.}$, хв.: 1 – 3, 2,3 – 5; δ , мм: 1,2 – 0,5, 3 – 0,25.

Виходячи з приведених залежностей, осмотична солепроникність та коефіцієнти соле- і водопроникності композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран змінюються на різну величину, залежно від молекулярної маси ПВП, як у структурі матриці, так і у суміші з ПА-6 у модифікувальному розчині. Так, за вмісту ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль у вихідній гідрогелевій плівці

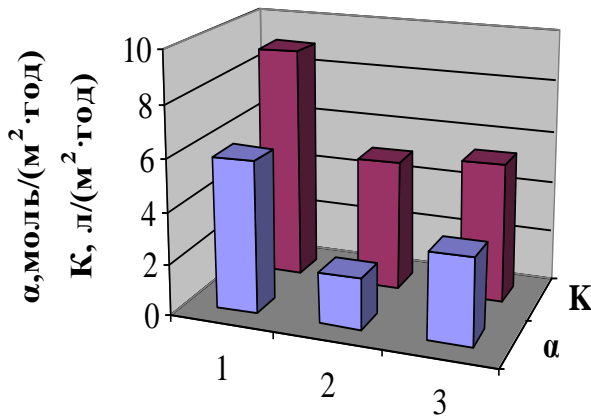
та ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль в модифікувальному розчині (рис. 4.13(а) та 4.14(а)) найвища осмотична солепроникність, яка оцінена коефіцієнтом солепроникності композиційних мембран є вища за часу витримки гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині 3 хв.



а)



б)



в)

Рис. 4.14. Залежність коефіцієнта солепроникності (α_{NaCl} , моль/($\text{м}^2 \cdot \text{год}$)) та коефіцієнта водопроникності ($K_{\text{H}_2\text{O}}$, л/($\text{м}^2 \cdot \text{год}$)) композиційних гідрогель–полікапроамідних мембран від часу (τ , год) і $MM_{\text{ПВП}}$:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП: H_2O =48:12:40%мас.

$\delta = 0,5$ мм.

Розчин: (ПА-6/ПВП): HCOOH =7:93 % мас.;

ПА-6:ПВП=95:5 %мас.; $C_{\text{HCOOH}} = 80$ % мас.

а) Гідрогель: $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль; розчин: $MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$ г/моль;

$\tau_{\text{випр.}}$, хв.: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 7.

б) Гідрогель: $MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$ г/моль; розчин: $MM_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ г/моль;

$\tau_{\text{випр.}}$, хв.: 1 – 3, 2 – 5.

в) Гідрогель: $MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$ г/моль; розчин: $MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$ г/моль;

$\tau_{\text{випр.}}$, хв.: 1 – 3, 2, 3 – 5; δ , мм: 1, 2 – 0,5, 3 – 0,25.

Однак, за вмісту ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль у гідрогелевій плівці та ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль в модифікувальному розчині (рис. 4.13(б) та 4.14(б))

найвища осмотична проникність та коефіцієнти соле- і водопроникності композиційних мембран спостерігається за часу витримки гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині 5 хв.

За вмісту ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль як у вихідній гідрогелевій плівці, так і у модифікувальному розчині (рис. 4.13(в) та 4.14(в)) спостерігається найвища осмотична солепроникність та коефіцієнти соле- і водопроникності за часу витримки гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині 3 хв. Під час дослідження солепроникності композиційних мембран залежно від їх товщини, бачимо, що тонші плівки мають вищу осмотичну солепроникність та коефіцієнти соле- і водопроникності (рис. 4.13(в) та 4.14(в), кр. 2,3), коли $MM_{\text{ПВП}} = 360 \cdot 10^3$ г/моль і в гідрогелі і в розчині. У той час, максимальна солепроникність досягається за наявності ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль у гідрогелі і $12 \cdot 10^3$ г/моль – у розчині для плівки з $\delta = 0,5$ мм (рис. 4.13(б)) [152].

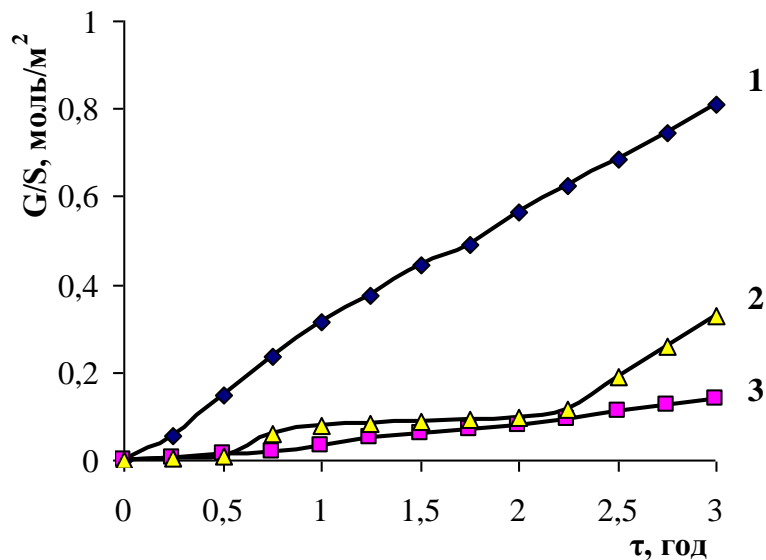


Рис. 4.15. Залежність осмотичної солепроникності (G/S , моль/м²)

композиційних гідрогель–полікапроамідних мембран від часу (τ , год) і $MM_{\text{ПВП}}$:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О=48:12:40%мас., $MM_{\text{ПВП}}$, 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.,

$MM_{\text{ПВП}}$, г/моль: 1 - $12 \cdot 10^3$, 2,3 - $360 \cdot 10^3$, $C_{\text{НСООН}} = 80$ % мас., $\tau_{\text{вир}} = 5$ хв.

Як бачимо з отриманих результатів (рис. 4.15, 4.16), найвища осмотична проникність та коефіцієнти соле- та водопроникності (рис. 4.16) властиві 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. 4.15, кр. 1), а найнижча солепроникність – 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. 4.15, кр. 3).

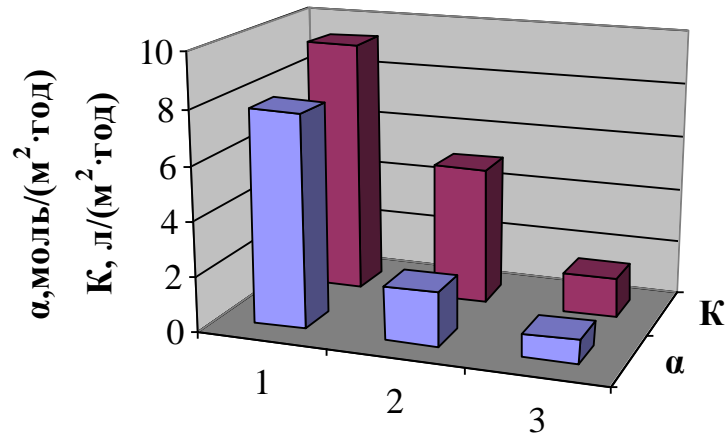


Рис. 4.16. Залежність коефіцієнта солепроникності (α_{NaCl} , моль/(м²·год)) та коефіцієнта водопроникності ($K_{\text{H}_2\text{O}}$, л/(м²·год)) композиційних гідрогель–полікапроамідних мембран від часу (τ , год) і $MM_{\text{ПВП}}$:

Гідрогель: 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О=48:12:40 %мас., $MM_{\text{ПВП}}$, 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.,

$MM_{\text{ПВП}}$, г/моль: 1 - $12 \cdot 10^3$, 2,3 - $360 \cdot 10^3$, $C_{\text{НСООН}}$ = 80 % мас., $\tau_{\text{випр}}$ =5 хв.

Таким чином, підсумовуючи результати експериментальних досліджень, можна стверджувати, що використання ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль у зміцнювальному шарі з ПА-6 та ПВП 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 приповерхневої плівки та формуванню композиційної гідрогелевої мембрани підвищеної міцності та достатньо високої осмотичної проникності, з можливістю направленої її регулювання.

4.4. Особливості формування композиційних тубчастих виробів на основі полімерних гідрогелів [143]

Протези судин крові – імплантовані пристрої, які функціонують в організмі людини в постійному контакті з кров'ю. Переважно, з цією метою використовують власні судини пацієнта, вилучені з інших частин тіла. Створення синтетичних матеріалів для виробництва зразків судинних протезів та імплантів з покращеними властивостями – актуальне завдання, яке обумовлене дефіцитом здорових судин для заміщення уражених ділянок артерій і вен [161].

На відміну від більшості синтетичних виробів, які використовують в медицині, протези кровоносних судин розробляють таким чином, щоб за своїми характеристиками максимально відповідати біологічним судинам. У зв'язку з цим, питання розроблення нових судинних протезів і простих технологій для їх виготовлення залишається відкритим, а дослідження, пов'язані з вирішенням цього питання потребують продовження. Це завдання знаходиться в сфері інтересів не тільки судинних хірургів, а й дослідників в галузі хімії, механіки, біотехнології тощо.

Завдяки своїм унікальним властивостям [162-164] перспективними матеріалами для виготовлення судинних протезів вбачаються полімерні гідрогелі. Полімерні гідрогелі характеризуються високою сорбційною здатністю щодо низькомолекулярних речовин, проникністю для рідин та газів, що є передумовою їх використання у різних галузях науки та техніки.

Особливої уваги заслуговують матеріали на основі кополімерів 2-ГЕМА з ПВП, розроблені на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка» [65, 85, 138, 165].

Одержані гідрогелі на основі рідкоструктурованих кополімерів ПВП з 2-ГЕМА (пГЕМА-пр-ПВП) мають еластичність, пружність, достатню пористість, високу хімічну та біологічну інертність, антитромбогенність [65], що забезпечує перспективу їх використання, як матеріалів для протезів судин.

Однак, недоліком, який обмежує використання одержаних матеріалів для виготовлення судинних протезів є недостатні їх міцнісні характеристики, а також відсутність технології виготовлення протезів.

Встановлено, що одним з методів підвищення міцнісних характеристик виробів на основі полімерних гідрогелів є модифікування їх поверхні нанесенням додаткових зміцнюючих шарів, зокрема, на основі інтерполімерного комплексу ПА-6/ПВП за допомогою методу осаджувальної дифузії з форміатного розчину [138].

Досліджено склади структури 2-ГЕМА:ПВП = 90÷60 : 10÷40 масових частин з використанням від 50 до 200 масових частин розчинника (H₂O). Нижня межа вмісту ПВП викликана тим, що за меншого його вмісту суттєво (до 24 год.) збільшується час тверднення композицій. Верхня межа зумовлена технологічними ускладненнями – за більшого вмісту ПВП зростає тривалість його розчинення в 2-ГЕМА, підвищується в'язкість композиції, яка важко дозується та деаерується.

Основними фізико-механічними властивостями, які передбачають використання полімерного матеріалу для виготовлення судинних протезів є міцність, еластичність та пружність [161, 166-169].

Встановлено, що міцність та пружність гідрогелевих зразків зменшуються зі збільшенням вмісту ПВП у вихідній композиції, водночас еластичність їх зростає, що обумовлено утворенням полімерної сітки з меншим ступенем зшивання, а також вимиванням хімічно незв'язаного ПВП, що сприяє збільшенню вільного об'єму [86].

Водночас встановлено [138], що зі зростанням пористості гідрогелю покращується величина адсорбції модифікувального шару до гідрогелевої підкладки.

Відносно високі міцнісні та пружні властивості, із збереженням достатньо високих еластичності та поверхневої адсорбції, характерні для полімер-мономерної композиції складу 2-ГЕМА:ПВП =80:20 мас. ч.

Отже, оптимальні властивості гідрогелів забезпечуються за вмісту води у

вихідній композиції в межах 75 мас. ч. Таким чином, гідрогелеві трубчасті вироби формували з використанням вихідної полімер-мономерної композиції складу 2-ГЕМА:ПВП:Н₂О = 80:20:75 мас.ч.

Для підвищення фізико-механічних властивостей трубчастих виробів на основі пГЕМА-пр-ПВП гідрогелів їх модифікували тонким шаром суміші ПА-6/ПВП, утвореного з форміатного розчину осадження вільною водою гідрогелю [170, 171]. Дослідження здійснювали, використовуючи плівкові зразки (див. розділ 4). Таким чином, для наступних досліджень встановлюємо тривалість стадії витримування гідрогелевих трубчастих виробів у модифікувальному розчині до 5 хв.

На основі одержаних результатів та використовуючи спроектоване лабораторне обладнання, були відформовані трубчасті гідрогелеві зразки з різним складом вихідної полімер-мономерної композиції (розділ 2, методика 2.2.10).

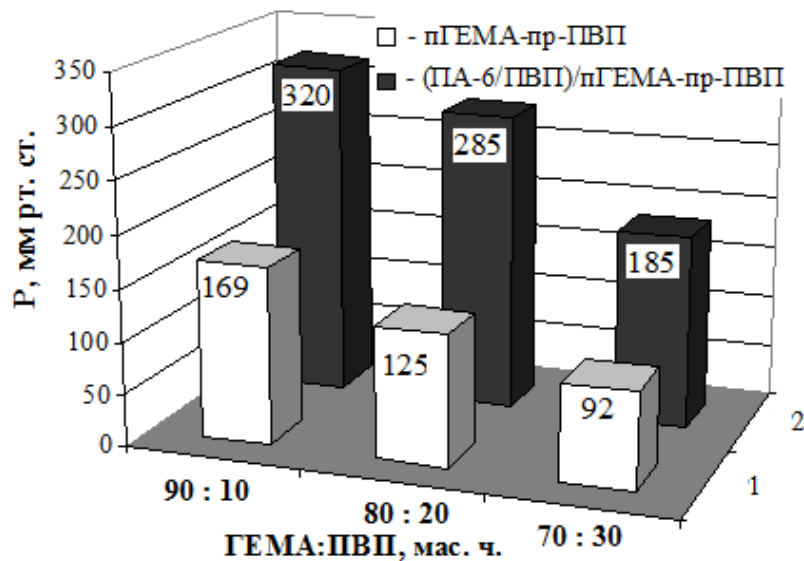


Рис. 4.17. Залежність максимального тиску на розрив (P) від складу вихідної композиції (композиція:вода = 1:1 мас. ч.):

- 1 – гідрогелевий трубчастий зразок на основі кополімеру пГЕМА-пр-ПВП;
2 – гідрогелевий трубчастий зразок (ПА-6/ПВП)/ пГЕМА-пр-ПВП.

Міцність трубчастих виробів, придатних для використання як судинних протезів, додатково повинні характеризуватися здатністю витримувати внутрішній тиск. З цією метою здійснені дослідження стійкості одержаних

гідрогелевих трубчастих виробів до внутрішнього тиску (рис. 4.17). Як бачимо, стійкість до розриву від внутрішнього тиску модифікованих зразків майже у два рази є вищою за міцність немодифікованих і знаходиться в допустимих межах експлуатації кровоносних судин [172].

Висновки до розділу 4

1. Дослідженнями встановлено, що розчини на основі сумішей ПА-6 з ПВП у мурашиній кислоті є ефективними модифікаторами високопроникних гідрогелевих мембран, які дають змогу формувати композиційні мембрани зі зміцненими селективно-проникними наночастинами. Підбором складу та концентрації модифікованого розчину можна регулювати фізико-механічні і селективно-дифузійні властивості утворених композиційних гідрогелевих мембран.

2. Розроблено метод формування трубчастих виробів з композиційних гідрогелів на основі кополімерів 2-ГЕМА-ПВП підвищеної міцності, які можуть бути рекомендовані для досліджень у виготовленні кровоносних судин.

3. Основні результати наукових досліджень, які є описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях: [135, 138, 139, 142, 143, 146, 152 – 154, 157 – 160, 170 – 172, 178 – 183, 186, 189 – 192, 196, 198].

РОЗДІЛ 5

ОПРАЦЮВАННЯ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ ЗМІЦНЕНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН

5.1. Основи технології формування композиційних мембран, їх властивості, застосування [135, 142, 160]

Формування композиційних полімерних мембран пов'язане з двома технологічними процесами: виготовленням пористої підкладки та нанесенням на неї тонкого дрібнопористого селективного шару [109, 123, 173]. За останні десятиліття був створений широкий асортимент композиційних полімерних мембран, придатних для очищення та опріснення природних і стічних промислових вод, а також різноманітних технологічних розчинів. Мікро- та ультрафільтраційні мембрани з асиметричною пористою структурою використовуються для очищення води від колоїдів, розчинених органічних речовин із доволі великою молекулярною масою, синтетичних та природних полімерів тощо [142].

Проте традиційні інверсійно-коагуляційні методи формування композиційних мембран із концентрованих полімерних розчинів мають багато істотних недоліків, що стосуються як технології виготовлення мембран, так і їх структури та властивостей [135, 142]. До таких недоліків належать не чітко виражена асиметричність пористої структури (що значно знижує їх розділювальну здатність) та низькі фізико-механічні властивості мембран.

Вказані недоліки меншою мірою проявлятимуть себе під час одержання композиційних мембран з асиметричною структурою, у яких щільний поверхневий шар нанесений на пористу мембрану–підкладку [135]. Ці два шари виготовляють з різних полімерних матеріалів. Досягненням у технології композиційних мембран є те, що кожен такий шар може бути оптимізований для отримання необхідних експлуатаційних властивостей мембрани. Поверхневий шар у композиційних мембранах може бути виготовлений з матеріалу (наприклад, еластомеру), яким важко маніпулювати у межах методу

інверсії фаз, проте набагато ефективніше, наприклад, під час осадження за допомогою занурення [135].

Цей прийом дає змогу застосовувати доволі просту методику, яка використовується для формування композиційних мембран з дуже тонким, але щільним поверхневим шаром [135]. Цей принцип дії показаний схематично на рис. 5.1. У цьому випадку плівкова мембрана-підкладка занурюються у спеціальний розчин, що містить полімер, олігомер або мономер. Нанесення полімерних плівкових покриттів методом витягування з розчину (dip-coating) – традиційна методика модифікування твердої поверхні ультратонкими покриттями [174, 175].

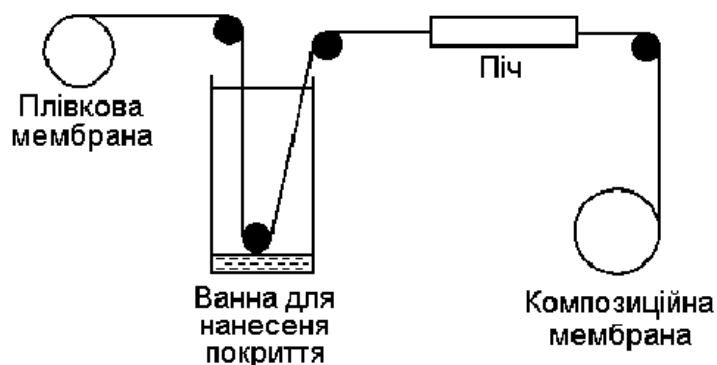


Рис. 5.1. Схема нанесення тонкого шару покриття під час занурення [109]

Для одержання композиційних полімерних мембран використовують метод модифікування їх поверхні тонким шаром іншого полімеру. Метод полягає у нанесенні розчину полімеру на поверхню напівпроникної мембрани-підкладки [98, 176]. Внаслідок дифузії розчину в поверхневий шар відбувається осадження полімеру модифікатора [139].

Для формування ультратонких полікапроамідних мембран використовували розчини полімерних сумішей ПА-6 та ПВП у суміші НСООН та води. Одностороннє нанесення тонкого полікапроамідного полімерного шару на поверхню гідрогелевих плівок здійснювали методом їх витягування з модифікувального розчину (dip-coating) із подальшим випаровуванням розчинника за температури 75...80 °С [135]. Цей метод особливо підходить для нанесення тонких полімерних плівок з одночасним осадженням у поєднанні з витягуванням із розчину. Схема цього методу показана на рис. 5.2 [160].

Підкладка виймається з розчину полімеру з регульованою швидкістю. Одночасна дія поверхневого натягу розчину і сили зсуву на поверхні розділу вздовж лінії рідина – повітря – підкладка (лінія меніску) створює умови для випаровування леткого розчинника, концентрування розчину і його однорідного розподілу по поверхні субстрату під дією сили тяжіння і поверхневого натягу. Тому товщина полімерної плівки регулюється концентрацією розчину і швидкістю витягування. Для гнучких полімерних ланцюгів вона є обернено пропорційною до останньої [160, 175].

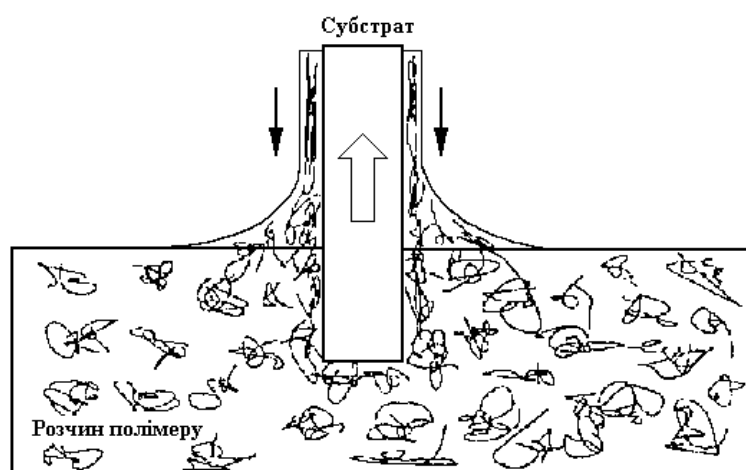


Рис. 5.2. Нанесення полімерних покриттів методом витягуванням із розчину

Суттєвою перевагою методу нанесення ультратонких шарів методом витягування з розчину є простота апаратурного оформлення та низькі витрати полімерного матеріалу. Цей метод придатний для одержання багат шарових плівок [175].

5.2. Розроблення установки для формування композиційних гідрогелевих мембран [146, 177]

Для формування композиційних гідрогелевих мембран нами розроблено лабораторну установку (рис. 5.3), у якій розташування привідного барабана у ванні для рідини (субфази), оснащеного бар'єром, дає змогу наносити покриття на гідрогелеву плівку з поверхні субфази, а наявність сушильної камери – з

можливістю контролювати режим сушіння і формування композиційної полімерної плівки.

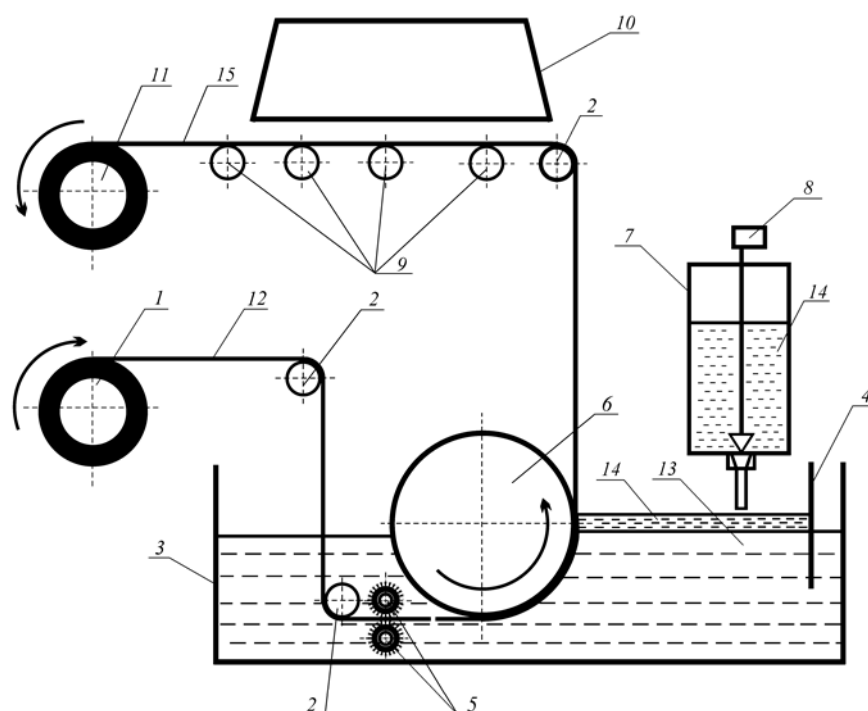


Рис. 5.3. Схема лабораторної установки для формування композиційних гідрогелевих мембран:

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 мембрани; 12 – гідрогелева плівка; 13 – рідка органічна субфаза; 14 – модифікувальний розчин; 15 – композиційна мембрана.

Установка, схему якої наведено на рис. 5.3 [146, 177], містить вузол розмотування гідрогелевої плівки, формувальний пристрій з привідним барабаном, вузли висушування та намотування композиційної мембрани і напрямні ролики між ними, а також живильну ємність. Формувальний пристрій виконано у вигляді ванни, за всією шириною якої встановлено привідний барабан, оснащеної бар’єром, виконаним з можливістю горизонтального переміщення, а також щітками, розташованими перед привідним барабаном, при цьому вузол висушування композиційної мембрани виконано у вигляді

сушильної камери, а живильна ємність розташована над ванною між привідним барабаном та бар'єром. Це забезпечує утворення тонкого покриття на гідрогелевій плівці нанесенням з поверхні рідини, що дає змогу отримати бездефектну композиційну гідрогелеву мембрану з необхідною механічною міцністю.

Установка працює наступним чином. Шпулю з гідрогелевою плівкою встановлюють у вузол розмотування 1, а вільний кінець плівки огинає всі вузли установки, зокрема проходить напрямний ролик 2, поміж щіток 5, огинає привідний барабан 6, який розташований по всій ширині ванни 3, напрямний ролик 2 та підтримувальні ролики 9 і закріплюють у вузлі намотування 11. Ванну 3, виготовлену з політетрафторетилену (фторопласту), наповнюють рідиною (субфазою) 13. На поверхню субфазу 13, що знаходиться між привідним барабаном 6 та бар'єром 4, із живильної ємності 7 дозують модифікувальний розчин 14 і пересуванням бар'єру 4 встановлюють його товщину. Включають вузол розмотування гідрогелевої плівки 1, привідний барабан 6, вузол намотування композиційної плівки 11, сушильну камеру 10. Швидкість руху привідного барабану встановлюють в межах 0,02 м/год для забезпечення відповідного часу контакту гідрогелевої плівки з модифікувальним розчином. Гідрогелева плівка 12 за допомогою напрямних роликів 2 переміщується крізь рідку субфазу 13, очищається щітками 5, огинає привідний барабан 6 і на виході із субфазу контактує з модифікувальним розчином 14, який наноситься на її поверхню, огинає напрямний ролик 2 і переміщується підтримувальними роликами 9 через сушильну камеру 10, де розчинник випаровується за температури 75...80 °С і отримана в результаті композиційна мембрана у гідратованому стані 154 намотується на бобіну у вузлі намотування 11. Отже, нами опрацьовано технологію, конструкцію установки і підібрано склад субфазу для виготовлення композиційних полімерних матеріалів у вигляді підкладкового гідрогелевого шару, що з одного боку покритий зміцненим ультратонким проникним полікапроамідним шаром. Метод одержання композиційної мембрани полягає в осадженні з поверхні

рідкої субфази ультратонкої полікапроамідної мембрани на водовмісній поверхні гідрогелю [146, 177]. Товщина і міцність осадженої полімерної плівки залежить від концентрації модифікувального розчину, часу контакту гідрогелевої мембрани з розчином і режиму упарювання розчинника. Перспективність розробленого методу полягає у заміні принципу нанесення поверхневого шару зануренням підкладки на безпосередній контакт з керованим часом поверхні гідрогелю з тонким шаром модифікувального розчину. За такого методу осаджена ультратонка плівка міцно утримується на поверхні гідрогелю внаслідок фізичної взаємодії споріднених полімерів підкладки і поверхневого модифікувального шару [146, 177].

Отже, внаслідок дослідження особливостей формування композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран можна запропонувати технологічну схему їх отримання, яка складається з таких стадій:

1) формування гідрогелевих мембран:

- підготовлення 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.

2) одержання композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран:

- підготовлення вихідних компонентів (сушіння, дозування) і приготування розчинювальної системи;
- приготування суміші полімерів і утворення модифікувального розчину;
- фільтрування модифікувального розчину;
- деаерування модифікувального розчину;
- нанесення модифікувального розчину на гідрогелеву плівку і сушіння;

- промивання отриманої модифікованої мембрани;
- дефектоскопія мембрани, намотування і пакування композиційної полікапроамід-гідрогелевої мембрани.

5.3. Розроблення технології формування композиційних трубчастих виробів на основі полімерних гідрогелів [143]

Вихідні 2-ГЕМА/ПВП/Н₂О композиції характеризуються високою текучістю, що забезпечує їх здатність до перероблення у трубки методом заливання. Гідрогелеві трубчасті вироби одержували у полімеризаційній формі, основними елементами якої є матриця та пуансон (рис. 5.4) [143]. З метою полегшення видалення виробу з форми, зовнішню формувальну поверхню (матрицю) виготовляли з поліпропілену, оскільки адгезія пГЕМА-пр-ПВП кополімерів до нього є найменшою.

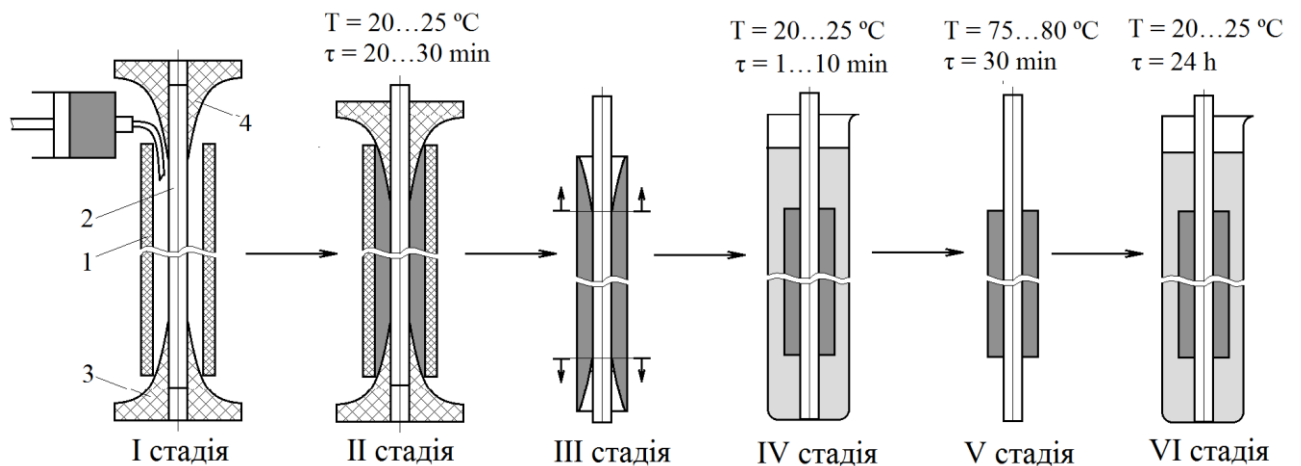


Рис. 5.4. Принципова схема одержання трубчастих виробів на основі композиційних гідрогелів.

Стадії: I – дозування композиції; II – полімеризація; III – відтинання країв; IV – нанесення модифікувального шару; V – випаровування розчинника; VI – гідратування. (1 – матриця; 2 – пуансон; 3, 4 – калібрувальна вставка.)

Таким чином, на основі здійснених досліджень можливо виділити наступні основні стадії процесу формування композиційних гідрогелевих трубчастих виробів (рис. 5.4): дозування композиції; полімеризація; механічна обробка

(відтинання країв); нанесення модифікувального шару; випаровування розчинника; гідратування композиційного трубчастого виробу.

Використання розробленої форми зі змінними формотвірними елементами забезпечує одержання трубчастих виробів (рис. 5.5) з геометричними розмірами: довжина – від 100 до 400 мм, внутрішній діаметр – від 3 до 10 мм, товщина стінки – від 0,2 до 2 мм.

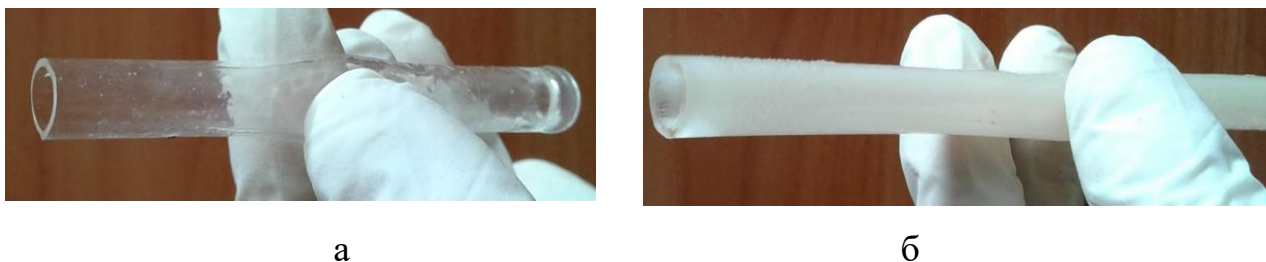


Рис. 5.5. Трубчасті вироби на основі: а – гідрогелю пГЕМА-пр-ПВП; б – композиційного гідрогелю полі(ПВП-пр-ГЕМА)+(ПА-6/ПВП)

Запропонована технологія є простою для впровадження у виробництво, не потребує складного апаратного оформлення. Така технологія є пріоритетною і потребує розвитку, враховуючи перспективність одержуваних виробів.

5.4. Розроблення принципової технологічної схеми формування композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран

Розроблено двостадійну принципову технологічну схему (рис. 5.6, 5.7) і норми технологічного режиму формування композиційних полікапроамід-гідрогелевих плівок. Технологічний процес одержання таких композиційних плівок складається із стадій, які вище перелічені (див. 5.2).

1 стадія - формування гідрогелевих мембран:

З об'ємних мірників 1 та вагових дозаторів 2 подають у змішувачі 3 H_2O та ПСК і 2-ГЕМА та ПВП. Одержані розчини із змішувачів 3 поступають у змішувач 4, після чого, отриману полімер-мономерну композицію за допомогою вакуумного насоса 5 фільтрують крізь фільтр 6 і подають на

фільєру 7 і рухому полімерну стрічку 8. Плівка, за допомогою направляючих валків 9 подається в сушильну камеру 10, куди відцентровим вентилятором 11 подається нагріте повітря. Для завершеності реакції застосовували трьохступеневий режим: 55-60 °С – 2,5 год, 75-80 °С – 2,5 год і 85 °С – 1 год. Відпрацьоване повітря поступає в холодильник 12 для конденсації розчинника.

Одержана гідрогелева плівка тяговими валками 13 подається у ванну на промивання 14 для видалення залишкового розчинника. Після промивання плівки її піддають гідротермічній обробці (термостабілізація) ($T=50\pm 5$ °С) 15, після чого плівка подається у ванну для промивання 14. Готові гідрогелеві плівки поступають на намотувальний пристрій 16.

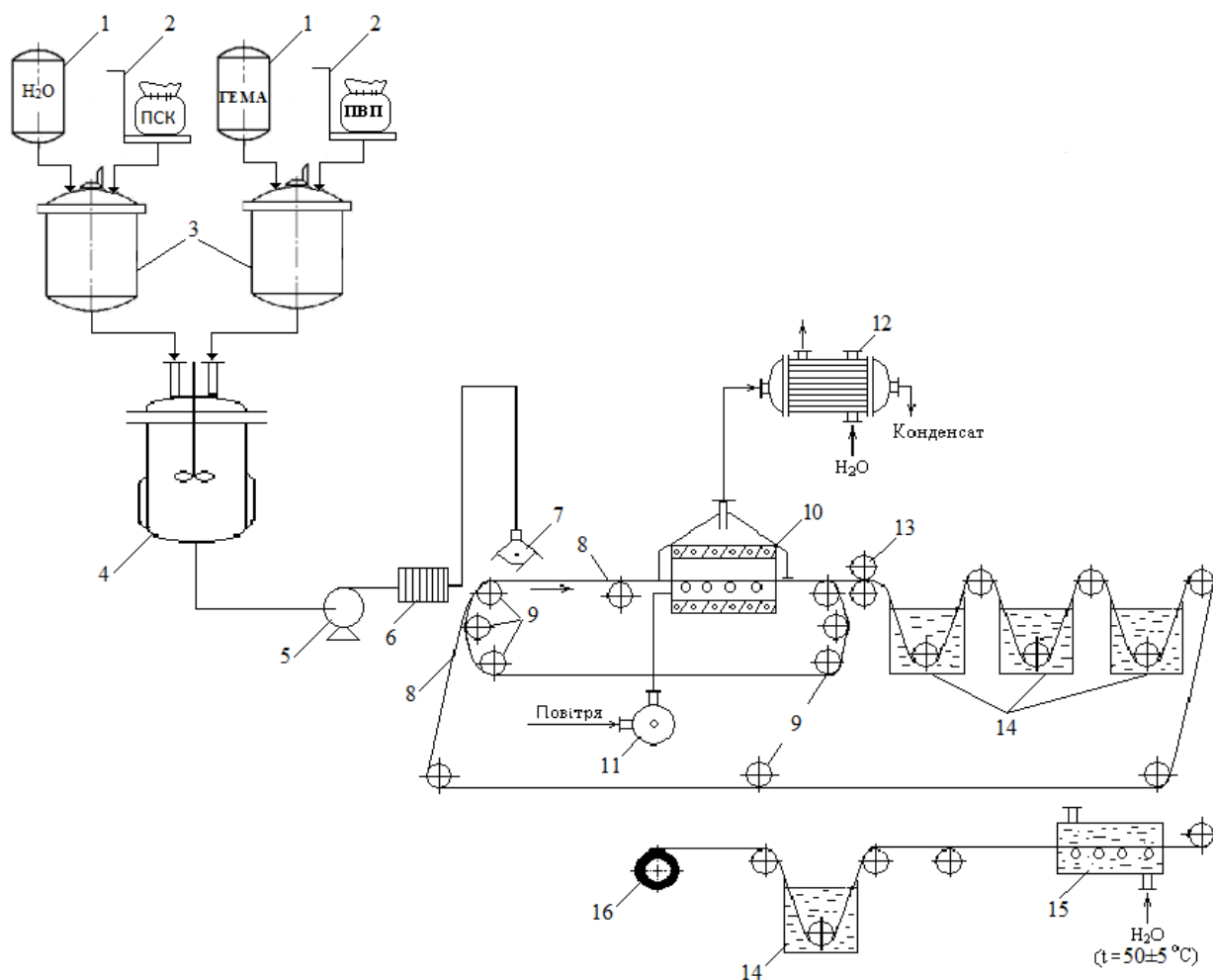


Рис. 5.6. Принципова технологічна схема формування гідрогелевих плівок:

1 – об’ємні дозатори рідких компонентів; 2 – вагові дозатори; 3 – змішувачі; 4 – апарат для приготування формувального розчину; 5 – насос; 6 – фільтр; 7 – фільєра (формувальний ніж); 8 – рухома полімерна стрічка

(поліпропіленова); 9 – направляючі валки; 10 – сушильна тунельна камера; 11 – вентилятор; 12 – холодильник; 13 – тягові валки; 14 – ванна для промивання; 15 – ванна для гідротермічної обробки плівок; 16 – намотувальний пристрій.

2 стадія - одержання композиційних полікапроамід-гідрогелевих мембран.

Дозаторами 1 ваговим методом здійснюють дозування сипучих компонентів. В апарат 3 з резервуарів-дозаторів 2 подається розчинник. Також сюди ж подаються і сипучі компоненти, спочатку подають ПА-6 до повного розчинення, а потім – ПВП. В апараті 3 компоненти перемішуються до повного розчинення і за допомогою помпи 4 подаються через фільтр 5 у відстійник 6 для видалення повітря (деаерування). Ця операція необхідна для того, що бульбашки повітря або іншого газу, що залишаються в формувальному розчині, можуть призвести утворення до утворення дефектів. Розчин з відстійника 6 за допомогою помпи 4 через фільтр 5 подається у ванну для субфази 7. На поверхню субфази 8, що знаходиться між привідним барабаном 9 та бар'єром 10, із живильної ємності 11 за допомогою дозатора 12 дозують полімерний розчин 13 і пересуванням бар'єру 10 встановлюють його товщину. Із вузла розмотування 14 гідрогелева плівка 15 за допомогою направляючих валків 16 переміщається через рідку субфазу 8, огинає привідний барабан 9 і на виході із субфази контактує з модифікувальним розчином 17, який наноситься на її поверхню. За допомогою направляючих валків 16 модифікувальна композиційна плівка 18 подається в сушильну камеру 19, куди відцентровим вентилятором 20 подається нагріте до температури 80 °С повітря. Відпрацьоване повітря поступає в холодильник 21 для конденсації розчинника.

Для видалення залишкового розчинника одержана композиційна плівка тяговими валками 22 подається у ванну для промивання 23. Для визначення дефектів плівка поступає в пристрій 24. В кінці технологічного процесу проводять стадію фасування у поліетиленовий рукав 25. Готові плівки поступають на намотувальний пристрій 27.

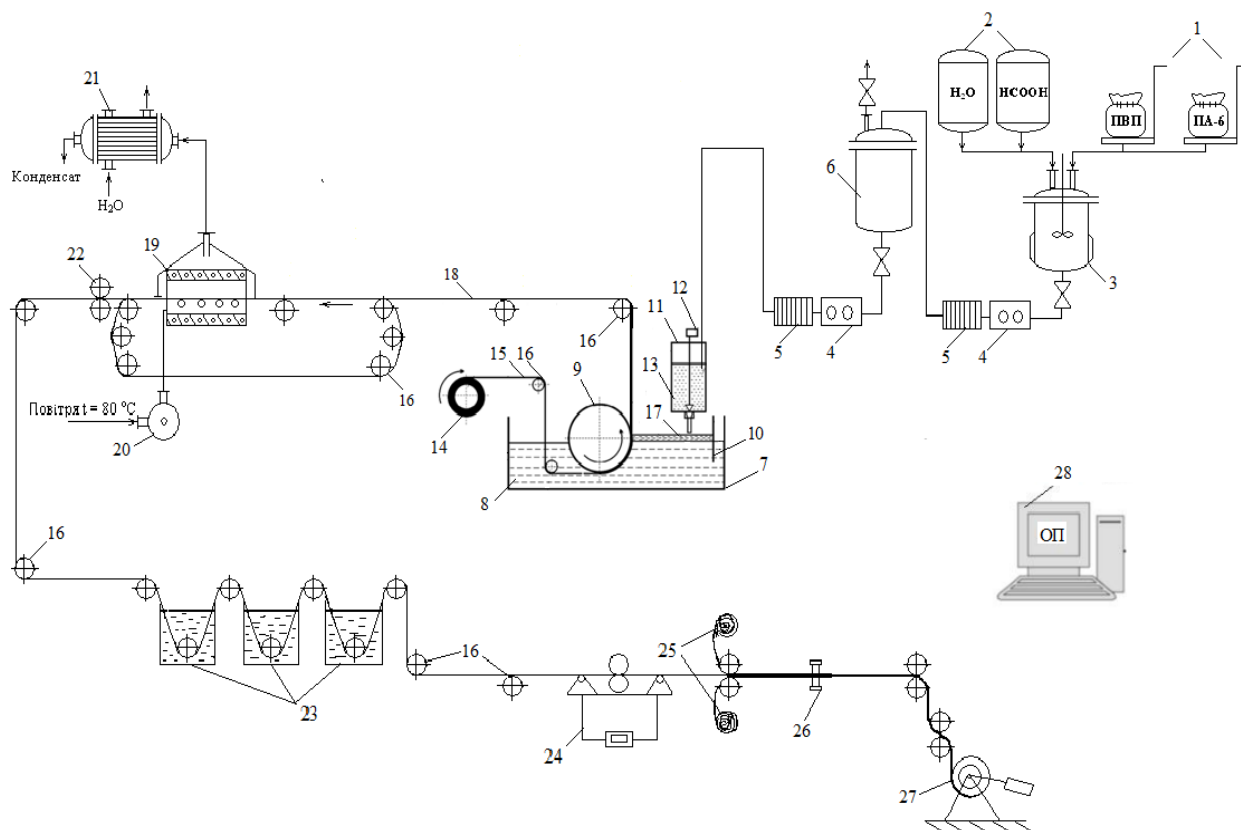


Рис. 5.7. Принципова технологічна схема формування композиційних поліакроамід-гідрогелевих мембран

1 – вагові дозатори; 2 – об’ємні дозатори рідких компонентів; 3 – апарат для приготування формувального розчину; 4 – помпа; 5 – фільтр; 6 – відстійник для видалення повітря; 7 – ванна для субфази; 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.

На основі проведених експериментів встановлений склад композиції (табл. 5.1.)

*Склад формувальної композиції для одержання композиційних
полікапроамід-гідрогелевих мембран*

№ з/п	Найменування сировини	ГОСТ або ТУ	Вміст композиції, мас.ч.
Склад гідрогелевої композиції (ГК)			
1.	2-гідроксіетилметакрилат (2-ГЕМА)	ТУ 6-01-1240-80	48±0,5
2.	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86	12±0,1
3.	Персульфат калію (ПСК)	ГОСТ 4146-75	0,3±0,01
4.	Дистильована вода	ГОСТ 6709-72	40±0,3
Склад модифікувального розчину (МР)			
5.	Полікапроамід (ПА-6)	Tarnamid-27 (Польща)	6,7±0,1
6.	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86	0,3±0,1
7.	Мурашина кислота (НСООН)	ГОСТ 5848-73	82,7±0,6
8.	Дистильована вода	ГОСТ 6709-72	10,3±0,1

(ГК:МР = 96:4 мас.ч.)

Норми технологічного режиму для розробленої схеми подані в табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Норми технологічного режиму

Найменування операції	Умови приготування
1 стадія - Приготування гідрогелевої композиції:	
1. Підготовка сировини:	
- перегонка 2-ГЕМА	t = 96 °С; τ = 3 год За тиску 4 мм рт ст
- перекристалізація ПСК	В етанолі
- сушіння ПВП	t = 55±5 °С; τ = 3 год За атмосферного тиску

2. Одержання формувального розчину:	
- розчинення 2-ГЕМА і ПВП	$t = 18 \div 25 \text{ } ^\circ\text{C}$; до повного розчинення
- розчинення 2-ГЕМА і ПСК	$t = 18 \div 25 \text{ } ^\circ\text{C}$; до повного розчинення
3. Фільтрування розчину	Під вакуумом
4. Формування композиційних мембран:	
- нанесення розчину на полімерну стрічку, полімеризація	$t = 55-60 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau = 2,5$ год; $t = 75-80 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau = 2,5$ год; $t = 85 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ год.
- охолодження гідрогелевої плівки	до кімнатної температури
5. Промивання гідрогелевої плівки	$t = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau = 24$ год
6. Гідротермічна обробка	$t = 50 \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ год.
7. Промивання гідрогелевої плівки	$t = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau = 2$ год
2 стадія - Приготування модифікувального розчину:	
1. Сушіння полімерних компонентів:	
- ПА-6	$t = 80 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau = 6$ год (сухо-повітряний термостат)
- ПВП	$t = 55 \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau = 3$ год За атмосферного тиску
2. Одержання модифікувального розчину:	
- розчинення ПА-6 і ПВП	Розчинник – мурашина кислота, $t = 18 \div 25 \text{ } ^\circ\text{C}$; до повного розчинення
3. Фільтрування розчину	$t = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$; $P = 14$ мм. рт. ст.
4. Формування композиційних мембран:	
- нанесення розчину на гідрогелеву плівку і висушування	$t = 80 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau = 0,5$ год
- охолодження плівки	до кімнатної температури
5. Промивання плівки від залишків мурашиної кислоти у дистильованій воді	$t = 20 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau = 24$ год

Запропонована схема формування композиційних полікапроамід-гідрогелевих плівок дає змогу регулювати процес одержання гідрогелевих плівок модифікованих тонким шаром суміші ПА-6/ПВП, одержаного з формиатного розчину.

На основі експериментальних даних було визначено коефіцієнти технологічних втрат на стадіях формування композиційних мембран (табл. 5.3) та норми витрат вихідної сировини (табл. 5.4).

Таблиця 5.3

Коефіцієнт технологічних втрат по стадіях

№ з/п	Стадія процесу	Коефіцієнт технологічних втрат
Приготування гідрогелевої композиції:		
1.	Підготовка сировини:	
	а) перегонка 2-ГЕМА	0,35
	б) перекристалізація ПСК	0,22
	в) сушіння ПВП	0,1
2.	Приготування розчину (загальні втрати)	0,05
3.	Фільтрування	0,08
4.	Нанесення розчину на полімерну стрічку	0,07
5.	Сушіння	0,01
6.	Гідротермічна обробка	0,02
7.	Пакування	0,05
Приготування модифікувального розчину:		
1.	Сушіння сировини	
	а) ПА-6	0,05
	б) ПВП	0,1
2.	Приготування розчину (загальні втрати)	0,06
3.	Фільтрування	0,09
4.	Нанесення розчину на гідрогелеву плівку	0,09
5.	Сушіння	0,02
6.	Пакування	0,01

Норми витрат сировини на 1 кг композиційної мембрани

(з врахуванням втрат)

№ з/п	Найменування сировини	ГОСТ або ТУ	Витрати на 1 кг матеріалу, г
Склад гідрогелевої композиції			
1.	2-гідроксіетилметакрилат (2-ГЕМА)	ТУ 6-01-1240-80	782,4
2.	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86	165,6
3.	Персульфат калію (ПСК)	ГОСТ 4146–75	4,5
4.	Дистильована вода	ГОСТ 6709-72	512
Склад модифікувального розчину			
5.	Полікапроамід (ПА-6)	Tarnamid-27 (Польща)	50,6
6.	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86	2,3
7.	Мурашина кислота (НСООН)	ГОСТ 5848-73	625,3
8.	Дистильована вода	ГОСТ 6709-72	77,9

Таблиця 5.5

Зведені норми витрат сировини на 1 кг полімерного матеріалу

(з врахуванням втрат)

№ з/п	Найменування сировини	ГОСТ або ТУ	Витрати на 1 кг матеріалу, г
1.	2-гідроксіетилметакрилат (2-ГЕМА)	ТУ 6-01-1240-80	782,4
2.	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86	167,9
3.	Персульфат калію (ПСК)	ГОСТ 4146–75	4,5
4.	Дистильована вода	ГОСТ 6709-72	589,9
5.	Полікапроамід (ПА-6)	Tarnamid-27 (Польща)	50,6
6.	Мурашина кислота (НСООН)	ГОСТ 5848-73	625,3

В умовах АТ «Галичфарм» проведено випробування розроблених експериментальних зразків гідрогелевих полі(вінілпіролідон-пр-ГЕМА)-поліамідних мембран і доведена висока ефективність використання у технологічному процесі виробництва ін'єкційних розчинів, що підтверджено актом випробувань (додаток А).

На основі експериментальних досліджень розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання композиційних поліамід – гідрогелевих плівок (додаток Б) та проведено випробування технологічного процесу формування композиційних поліамід - гідрогелевих мембран на АТ «Галичфарм» (додаток В). Випробуваннями встановлено, що технологічний процес формування зміцненої гідрогелевої плівки можливо реалізувати у лабораторії Дослідного центру АТ «Галичфарм» без додаткових витрат і рекомендовано використання виготовлених плівок для одержання лікарських форм пролонгованої дії.

Розроблені методики формування композиційних полімерних гідрогелевих мембран на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідонем та полікапроаміду впроваджені в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка» та 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", що підтверджено актом впровадження (додаток Г).

Висновки до розділу 5

1. Розроблено лабораторну установку для безперервного формування композиційних гідрогелевих мембран, а також двостадійну принципову технологічну схему формування композиційних полікапроамід – гідрогелевих мембран. Встановлено норми технологічного режиму і витрат сировини, розраховані коефіцієнти технологічних втрат по стадіях.
2. Опрацьовано особливості технології формування трубчастих виробів на основі композиційних гідрогелів з рідкоструктурованих кополімерів 2-ГЕМА з ПВП, які зміцнені шаром полімерної суміші ПА-6/ПВП.
3. Одержані композиційні трубчасті вироби з підвищеною міцністю рекомендовано для подальших доклінічних досліджень на можливість використання їх як штучні кровоносні судини.
4. Основні результати наукових досліджень, які є описані в даному розділі, опубліковані у наукових працях: [135, 142, 146, 160, 177, 187, 188, 190, 192 – 195 , 199 – 201].

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. Встановити 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 $MM = 360 \cdot 10^3$ 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 солева 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/(м²·год), а коефіцієнт водопроникності в межах 3,2÷9,3 л/(м²·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 ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета имени Н. И. Лобачевского, 2003. – 368 с.
2. Chobit M. R. The synthesis and investigation of swelling hydrogels composite filling by gelatin / M. R. Chobit, Yu. V. Panchenko. // Chemistry, Technology and Application of Substances. – Lviv: Lviv Politechnic Publishing House, 2019. – Vol 2. – № 1. – P. 145–152.
3. Суберляк О. В. Закономірності одержання та властивості гідрогелевих мембран / О. В. Суберляк, Ю. Я. Мельник, В. Й. Скорохода. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – Т. 50. – № 6. – С. 105–111.
4. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров / С. П. Папков. – Москва: Химия, 1974. – 255 с.
5. Полимеры медицинского назначения / Под ред. Сэноо Манабу. – Москва: Медицина, 1981. – 248.
6. Hennink W. E. Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels / W. E. Hennink, C. F. van Nostrum. // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2012. – Vol. 64. – P. 223–236.
7. Лопатин В. В. Полиакриламидные гидрогели в медицине / В. В. Лопатин, А. А. Аскадский. – Москва: Научный мир, 2004. – 264 с.
8. Лозинский В. И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения / В. И. Лозинский. // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – № 6. – 585 с.
9. Nonarkar H. Applications of Biopolymers I: Chitosan / H. Nonarkar, M. Barikani. // Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly. – 2009. – Vol. 140. – № 12. – P. 1403–1420.
10. Методика отримання гідрогелів біомедичного призначення на основі хітозану та дослідження їхніх властивостей / Г. А. Побігай, В. В. Коновалова, Н. М. Гнатчук, А. Ф. Бурбан. // Наукові записки. НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2011. – Випуск 118. – С. 17–21.

11. Штучний еквівалент шкіри на основі кополімерних гідрогелевих мембран з іммобілізованими мезенхімними стовбуровими клітинами людини / [О. О. Косенко, Л. Л. Лукаш, Ю. М. Самченко, та ін.] // Біополімери і клітина. – 2006. – Т. 22. – № 6. – С. 446–451.
12. A Study of Water in Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/methyl methacrylate) Copolymer / F. Quinn, E. Kampff, G. Smyth, V. McBrierty. // *Macromolecules*. – 1988. – Vol. 21. – P. 3191–3198.
13. Hydrogel Networks as Nanoreactors: A Novel Approach to Silver Nanoparticles for Antibacterial Applications / Y. M. Mohan, K. Lee, T. Premkumar, K. E. Geckeler. // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48. – Is. 1. – P. 158–164.
14. Rosiak J. M. Hydrogels and Their Medical Applications / J. M. Rosiak, F. Yoshii. // *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research. Section B*. – 1999. – Vol. 151. – P. 56–64.
15. Galaev I. Y. Smart polymers and what they could do in biotechnology and medicine / I. Y. Galaev, B. Mattiasson. // *Trends Biotechnology*. – 1999. – Vol. 17. – № 8. – P. 335–340.
16. Physicochemical Foundations and Structural Design of Hydrogels in Medicine and Biology / N. A. Peppas, Y. Huang, M. Torres-Lugo, J. H. Ward, J. Zhang. // *Annual Review of Biomedical Engineering* – 2000. – Vol. 2. – P. 9–29.
17. Omidian H. Advanced in superporous hydrogels / H. Omidian, J. G. Rocca, K. Park. // *Journal of Controlled Release*. – 2005. – Vol. 102. – P. 3–12.
18. Jiang H. Microlenses: Properties, Fabrication and Liquid Lenses / H. Jiang, X. Zeng. // Florida : CRC Press, 2013. – 228 p.
19. Hoffman A. S. Hydrogels for biomedical applications / A. S. Hoffman. // *Advanced Drug Delivery reviews*. – 2002. – Vol. 43. – P. 3–12.
20. Hydrogels in pharmaceutical formulations / N. A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa. // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2000. – Vol. 50. – Is. 1 – P. 27–46.
21. Peppas N. A. Hydrogels in Medicine and Pharmacy / N. A. Peppas. – Florida: CRC Press, 1986. – Vols. 1–3. – P. 192.

22. Park K. Biodegradable hydrogels for drug delivery / Edited by K. Park, W. S. W. Shalaby, H. Park – Basle: Technomic Publishing Co., 1993. – 252 p.
23. Baldwin S. P. Materials for protein delivery in tissue engineering / S. P. Baldwin, W. M. Saltzman. // *Advanced Drug Delivery reviews*. – 1998. – Vol. 33. – P. 71–86.
24. Gombotz W. R. Biodegradable polymers for protein and peptide drug delivery / W. R. Gombotz, D. K. Pettit. // *Bioconjugate Chemistry*. – 1995. – Vol. 6. – P. 332–351.
25. Drury J. L. Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications / J. L. Drury, D. J. Mooney. // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24. – P. 4337–4351.
26. Gehrke S. H. Synthesis and properties of hydrogels used for drug delivery / S. H. Gehrke. // *Transport Processes in Pharmaceutical Systems*. / Edited by L. A. Gordon, P. I. Lee, E. M. Topp. – New York: Marcel Dekker, Inc. – 2000. – P. 473–546.
27. Ген-активированные гидрогели в регенеративной медицине / И. Я. Бозо, А. И. Билялов, М. О. Мавликеев, Р. В. Деев. // *Гены и клетки*. – 2019. – Т. 12. – № 1. – С. 6–11.
28. Wound Dressings for Wound Healing and Drug Delivery / [G. H. Kim, Y. M. Kang, K. N. Kang et al.] // *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. – 2011. – Vol. 8. – Is. 1. – P. 1–7.
29. Wieczorek W. Proton conducting polymer gels based on a polyacrylamide matrix / W. Wieczorek, Z. Florjanczyk, J. R. Stevens. // *Electrochimica Acta*. – 1995. – Vol. 40. – P. 2327–2330.
30. Филиппова О. Е. “Умные” полимерные гидрогели / О. Е. Филиппова. // *Журнал «Природа»*. – 2005. – № 8. – С. 11–17.
31. Гросберг А. Ю. Физика в мире полимеров / А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов. – Москва: Наука, 1989. – 208 с. – (Библиотечка «Квант»; вып. 74).

32. Хохлов А. Р. Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах / А. Р. Хохлов, Е. Е. Дормидонтова. // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – № 2. – С. 113–128.
33. Хохлов А. Р. Восприимчивые гели / А. Р. Хохлов. // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 11. – С. 138–142.
34. Филиппова О. Е. «Восприимчивые» полимерные гели / О. Е. Филиппова. // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – Т. 42. – № 12. – С. 2328–2352.
35. Галаев Ю. В. Умные полимеры в биотехнологии и медицине / Ю. В. Галаев // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 5. – С. 505–524.
36. Штильман М. И. Биодegradация полимеров / М. И. Штильман. // Журнал Сибірського федерального університету: Біологія. – 2015. – Т. 8. – № 2. – С. 113–130.
37. Биодegradируемые макропористые полимерные гидрогели на основе поливинилового спирта и 2-гидроксиэтилкрахмала / А. А. Артюхов, А. А. Моргачева, А. Н. Кусков, М. И. Штильман. // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – № 4. – С. 2–8.
38. Молекулярні механізми міжклітинної комунікації : монографія [Г. О. Ушакова, В. С. Недзвецкий, С. В. Кириченко]; за ред. Г. О. Ушакової. – Дніпро: ЛПРА, 2018. – 216 с.
39. Створення гідрогелів на основі пероксихітозану з первинно-третинними пероксидними фрагментами для медичного застосування / Н. Ю. Соломко, І. А. Дронь, О. Г. Будішевська, С. А. Воронов // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2008. – № 622. – С. 156–162.
40. Лишко В. К. Мембраны и жизнь клетки / В. К. Лишко, М. И. Шевченко. – Киев: Наукова думка, 1987. – 104 с.
41. Ченцов Ю. С. Введение в клеточную биологию / Ю. С. Ченцов. – Москва: Академкнига, 2004. – 495 с.

42. Ahmed E. M. Hydrogel: preparation, characterization and applications: A review / E. M. Ahmed // *Journal of Advanced Research*. – 2015. – Vol. 6. – No. 2. – P. 105–121.
43. Бактерицидні гідрогелеві матеріали м'які контактні лінзи на їх основі / В. Ю. Скорохода, Н. Б. Семенюк, Ю. Я. Мельник, І. З. Дзяман, О. В. Суберляк. / *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 841. – 2016. – С. 428–432.
44. The polyvinylpyrrolidone graft copolymers and soft contact lenses on their basis / [O. Suberlyak, V. Skorokhoda, N. Kozlova et al.] // *Scientific Journal «ScienceRise»*. – 2014. – Vol. 5. – No. 3 (5). – P. 52–57.
45. Regular trends in synthesis of sorption-active granular copolymers of methacrylic acid esters with polyvinylpyrrolidone / O. V. Suberlyak, N. B. Semenyuk, G. D. Dudok, V. I. Skorokhoda. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2012. – Vol. 85. – No. 5. – P. 830–838.
46. Film Hydrogels on the Basis of Polyvinilpyrrolidone Copolymers with Regulated Sorption-Desorption Characteristics / [V. Skorokhoda, Yu. Melnyk, N. Semenyuk et al.] // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2017. – Vol. 11. – No. 2. – P. 171–174.
47. Павлюченко В. Н. Композиционные полимерные гидрогели / В. Н. Павлюченко, С. С. Иванчев. // *Высокомолекулярные соединения*. – 2009. – Т. 51. – № 7. – С. 1075–1095.
48. Suberlyak O. High-hydrophilic membranes for dialysis and hemodialysis / O. Suberlyak, J. Melnyk, and N. Baran. // *Engineering Biomaterials*. – 2007. – № 63–64. – P. 18–19.
49. Лавров Н. А. Полиакрилаты в медицине / Н. А. Лавров, Т. С. Крыжановская. // *Пластические массы*. – 1995. – № 2. – С. 42–43.
50. Порівняльний аналіз асортименту лікарських засобів для місцевого лікування опіків на національному та закордонних ринках / Б. В. Вонс,

- М. Б. Чубка, Т. А. Грошовий, І. П. Стечишин. // Фармацевтичний журнал. – 2019. – № 4. – С. 4–11.
51. Слісенко О. Метод одержання органо-неорганічних гідрогелей на основі поліакрилової кислоти та функціоналізованого органосилану / О. Слісенко, В. Будзінська, І. Бей. // XVII Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019». – Львів, 3–5 червня 2019 р. – С. 392.
52. Суберляк О. В. Гідрогелеві полімери і вироби для медицини / О. В. Суберляк // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 1997. – № 332. – С. 104–108.
53. Варваренко С. М. Створення композицій гідрогелів як матриць для трансдермальних систем доставки ліків / С. М. Варваренко // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 413–418.
54. Preparation of a biomimetic nanocomposite scaffold for bone tissue engineering via mineralization of gelatin hydrogel and study of mineral transformation in simulated body fluid / [M. Azami, M. J. Moosavifar, N. Baheiraei et al.] // Journal of Biomedical Materials Research. Part A. – 2012. – Vol. 100. – No. 5. – P. 1347–1355.
55. Оксид графену: одержання, властивості, застосування / Н. А. Гаврилюк, О. М. Шевчук, Г. П. Приходько, М. Т. Картель. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6. – № 4. – С. 413–448.
56. Polymer gels: Fundamentals and biomedical applications / D. Derossi, K. Kajiwara, Y. Osada, A. Yamauchi. – New York and London: Plenum Press, 1991. – 345 p.
57. Probing the degree of crosslinking of a cellulose based superabsorbing hydrogel through traditional and NMR techniques / [F. Lenzi, A. Sannino, A. Borriello et al.] // Polymer. – 2003. – Vol. 44. – No. 5. – P. 1577–1588.
58. Чобіт М. Р. Одержання комплексних гідрогелів поліакриламідю як основи косметичних засобів / М. Р. Чобіт, Р. М. Білозір, В. С. Токарев. // Вісник

- Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868. – С. 310–317.
59. Антимікробна активність гідрогелевих матеріалів на основі кополімерів полівінілпіролідону в комплексі з екстрактами *Calendula officinalis* і *Arnica montana* / С. А. Суберляк, Р. О. Петріна, О. М. Гриценко, О. В. Федорова. // *Chemistry, Technology and Application of Substances*. – 2020. – Vol. 3. – No. 1. – P. 135–141.
 60. Композиційні мембрани на основі полімерних гідрогелів та ультрафільтраційних мембран із функцією РН- і термочутливості / [В. Коновалова, Ю. Самченко, О. Чикета та ін.] // *Наукові записки НаУКМА: Хімічні науки і технології*. – 2012. – Т. 131. – С. 12–18.
 61. Суберляк О. В. Влияние комплексообразования на полимеризацию ОЭМА в присутствии ПВП / О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, И. Г. Тхир. // *Высокомолекулярные соединения*. – 1989. – Т. 31 – № 5. – С. 336–340.
 62. Суберляк О. В. Макромолекулярний ініціатор полімеризації метакрилатів комплексного типу / О. В. Суберляк, О. С. Заїкіна. // *Доповіді АН УРСР*. – 1990. – № 11Б. – С. 53–56.
 63. Суберляк О. В. Вплив фізико-хімічних ефектів матричної полімеризації полівінілпіролідон – (мет)акрилатних композицій на дифузійно-транспортні характеристики гідрогелевих мембран / О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, Ю. Я. Мельник. // *Наукові записки НаУКМА: Хімічні науки і технології*. – 2007. – Т. 66. – С. 33–38.
 64. Structure controlled formation and properties of highly hydrophilic membranes based on polyvinylpyrrolidone copolymers / V. Skorokhoda, Yu. Melnyk, N. Semenyuk, O. Suberlyak. // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2012. – Vol. 6 – No. 3. – P. 301–305.
 65. Suberlyak O. Hydrogels based on polyvinylpyrrolidone copolymers / O. Suberlyak, V. Skorokhoda // *Hydrogels* / Edited by S. Haider, A. Haider – London: IntechOpen, 2018. – С. 23–44.

66. Mineral Filled Porous Composites Based On Polyvinylpyrrolidone Copolymers With Bactericidal / V. Skorokhoda, N. Semenyuk, I. Dziaman, O. Suberlyak. // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2016. – Vol. 10. – No. 2. – P. 187–192.
67. Obtaining Peculiarities And Properties Of Polyvinylpyrrolidone Copolymers With Hydrophobic Vinyl Monomers / V. Skorokhoda, Yu. Melnyk, N. Semenyuk, O. Suberlyak. // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2015. – Vol. 9. – No. 1. – P. 55–59.
68. Закономірності одержання композиційних гідрогелевих матеріалів на основі (ко)полімерів 2-гідроксиетилметакрилату / О. З. Галишин, Ю. Я. Мельник, Н. В. Гіль, О. В. Дерев'яно. // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2012. – № 726. – С. 413–417.
69. Використання ультразвуку в реакціях одержання кополімерів полівінілпіролідону та (нано)композитів на їхній основі / [Н. Б. Семенюк, Х. В. Левицька, І. З. Дзяман та ін.] // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2018. – № 886. – С. 220–225.
70. Effect on Obtaining and Properties of Osteoplastic Porous Composites / [V. Skorokhoda, I. Dziaman, G. Dudok et al.] // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2019. – Vol. 13. – No. 4. – P. 429–435.
71. Пат. 97240 України на винахід. МПК: А61L 15/28, А61L 15/18. Спосіб виготовлення ранових пов'язок на основі гідрогелю / Д. Хмелєвська, У. Гричка, В. Мігдал, П. Кік, А. Г. Хмелєвські. – № а200810581; заявл. 21.08.2008, опубл. 25.01.2012, бюл.№ 2.
72. Суберляк О. В. Перспективи створення гідрофільних полімерів для контактних лінз / О. В. Суберляк, В. Й. Скорохода, В. Є. Левицький // *Хімічна промисловість України*. – 2002. – № 4. – С. 19–22.

73. Вплив біомедичних імплантатів на навколишні тканини / [К. А. Джума, В. П. Притула, В. В. Храпач та ін.] / Хірургія України. – 2017. – № 1. – С. 98–108.
74. Ранозаживляющее действие гидрогеля на основе полигуанидинов / [О. С. Очиров, Я. Г. Разуваева, Н. С. Бадмаев и др.] // Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра Сибирского отделения российской академии медицинских наук. – 2016. – Т. 1. – № 5 (111). – С. 117–120.
75. Ранозаживляющее действие гидрогеля полигексаметиленгуанидин гидрохлорида при ожогах / [С. Н. Лебедева, О. С. Очиров, С. А. Стельмах и др.] // Acta Biomedica Scientifica. – 2017. – Т. 2. – № 4. – С. 93–96.
76. Пат. 120804 на корисну модель. МПК А01В 79/02, А01G 27/06. Спосіб внесення гідрогелю в ґрунт / В. О. Петров, В. Т. Діордієв, В. Б. Гулевський, О. В. Ковальов, В. М. Івасюк. – № u20170180027; заявл. 24.02.2017; опубл. 27.11.2017; бюл.№ 22.
77. Кушнар'ов А. Дослідження процесу капсулювання насіння овочевих культур / А. Кушнар'ов, Л. Мазурик. // Техніка і технології АПК: Науково – виробничий журнал. – 2011. – № 4. – С. 23–25.
78. Вплив водоутримуючих гранул (гідрогелю) Dari Dar на формування біометричних параметрів і врожайність огірка / Н. П. Садовська, Г. Б. Попович, А. Ф. Гамор, М. І. Горинецька. // Таврійський науковий вісник. – 2017. – № 98. – С. 122–127.
79. Кагава Я. Биомембры / Я. Кагава, пер. с япон. // Москва: Высшая школа, 1985. – 303 с.
80. Активні гідрогелі на основі декстранметакрилатів / В. А. Дончак, Р. С. Юр'єв, Х. І. Гаргай, Л. М. Ріпак. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка": Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2008. – № 622. – С. 172–174.
81. Chai Q. Hydrogels for biomedical applications: their characteristics and the mechanisms behind them / Q. Chai, Y. Jiao, X. Yu // Gels. – 2017. – Vol. 6. – No. 3. – P. 1–15.

82. Толочна К. О. Вплив консервантів на зберігання гелевої основи для косметичних засобів / К. О. Толочна, Є. О. Гальчевська, Т. З. Богдан. // Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної конференції «Біотехнологія XXI століття». – Київ, 22 квітня, 2016 р. – С. 91.
83. Баранова І. І. Обґрунтування складу та технології гелю-маски з бодягою / І. І. Баранова, О. Г. Башура, Є. В. Гладух. // Вісник фармації. – 2010. – № 4. – С. 15–18.
84. Research Of Influence Of The Metal Nature On The Mechanism Of Polyvinylpyrrolidone Metal Copolymers Synthesis / O. Suberlyak, O. Grytsenko, K. Hischak, N. Hnatchuk. // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7. – No. 3. – P. 289–294.
85. Technological features in obtaining highly effective hydrogel dressings for medical purposes / [O. Grytsenko, A. Pokhmurska, S. Suberliak et al.] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – Vol. 6. – No. 6. (96). – P. 6–13.
86. Suberlyak O. 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 / O. Suberlyak, O. Grytsenko, Kh. Hischak // Materials Science – 2016. – Vol. 2. – No. 52. – P. 155–164.
87. Novel Ni/pHEMA-gr-PVP Composites Obtained by Polymerization with Simultaneous Metal Deposition: Structure and Properties / [O. Grytsenko, I. Gajdos, O. Suberlyak et al.] // Materials. – 2019. – Vol. 12. – No. 12. – P. 1956–1973.
88. Радиационно-химический синтез и свойства гидрогелей на основе модифицированного поливинилового спирта / [А. В. Дуфлот, Н. К. Китаева, А. А. Артюхов и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2013. – № 2. – С. 31–38.
89. R. Langer Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology / R. Langer, N. A. Peppas. // AIChE Journal. – 2003. – Vol. 49. – Is. 12. – P. 2990–3006.

90. Каган Д. Ф. Многослойные и комбинированные пленочные материалы / Д. Ф. Каган, В. Е. Гуль, Л. Д. Самарина. – Москва: Химия, 1989. – 288 с.
91. Шаповал К.О. Закономірності формування композиційних гідрогелевих мембран на основі кополімерів полівінілпіролідону і полікапроаміду / К. О. Шаповал, О. В. Суберляк, Н. М. Баран // Збірник тез доповідей II туру Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт зі спеціальності «Хімічні технології та інженерія». – Дніпро, 2019. – С.82.
92. A catechol-based biomimetic strategy combined with surface mineralization to enhance hydrophilicity and anti-fouling property of PTFE flat membrane / [S. Xue, C. Li, J. Li et al.] // Journal of Membrane Science. – 2017. – Vol. 524. – No. 15. – P. 409–418.
93. Biodegradable hydrogels based on stereocomplex formation between lactic acid oligomers grafted to dextran / S. Jong, S. Smedt, J. Demeester, C. Nostrum. // Journal of Controlled Release. – 2001. – Vol. 1–3. – No. 72. – P. 47–56.
94. Hayama M., Yamamoto K., Kohori F., Sakai K. How polysulfone dialysis membranes containing polyvinylpyrrolidone achieve excellent biocompatibility // Journal of Membrane Science. – 2004. – Vol. 234. – Is. 1–2. – P. 41–49.
95. Asymmetric chitosan membranes prepared by dry/wet phase separation: a new type of wound dressing for controlled antibacterial release / [F. Mi, Yu. Wu, Sh. Shyu et al.] // Journal of Membrane Science. – 2003. – Vol. 212. – Is. 1–2. – P. 237–254.
96. Брык М.Т. Мембранная технология в промышленности / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк, А. А. Твердый. – Киев: Техника, 1990. – 246 с.
97. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы / О. В. Ершова, С. К. Ивановский, Л. В. Чупрова, А. Н. Бахаева. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4 (ч.1). – С. 14–18.
98. Фазуллин Д. Д. Композиционные мембраны с модифицированным поверхностным слоем / Д. Д. Фазуллин, Г. В. Маврин, Р. Г. Мелконян. //

- Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 9–1 (16). – С. 45–47.
99. Суберляк О. В. Модифікація поліаміду полівінілпіролідом і біологічно сумісні матеріали для імплантації / О. В. Суберляк, Ю. М. Кошкуль, Ю. Я. Мельник. // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 6. – С. 100–104.
100. Suberlyak O. V. Formation of membranes from aliphatic polyamide-polyvinylpyrrolidone blends / O. V. Suberlyak, Yu. Ya. Mel'nik, N. M. Baran. // Russian Journal of Applied Chemistry – 2009. – Vol. 82. – No. 10. – P. 1898–1901.
101. Баран Н. М. Формування та властивості гідрофільних мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП / Н. М. Баран, Ю. Я. Мельник, О. В. Суберляк. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. – № 529. – С. 246–250.
102. Regularities of films forming on the basis of polyamide-polyvinylpyrrolidone mixtures / [O. Suberlyak, N. Baran, A. Gnatowski et al.] // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – Vol. 6. – No. 1. – P. 73–76.
103. Брик М. Т. Енциклопедія мембран: у 2 т. / М. Т. Брик. – Київ: Видавничий дім “Києво-Могилянська академія”, 2005. –Т. 1. – 658 с.
104. Suberlyak O. Formation and properties of hydrogel membranes based cross-linked copolymers of methacrylates and water-soluble polymers / O. Suberlyak, J. Melnyk, V. Skorokhoda. // Engineering of Biomaterials. Krakow.– 2009. – Vol. 12 – No. 86. – P. 5–8.
105. Суберляк О. В. Функціонально-активні полімерні мембрани – перспективний тип мембран для природних процесів / О. В. Суберляк, Ю. Я. Мельник, В. Й. Скорохода. // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 4. – С. 42–46.
106. Модификация композиционных мембран / И. Ш. Абдуллин, Р. Г. Ибрагимов, В. В. Парошин, О. В. Зайцева. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012.– № 15. – С. 76-84.

107. Хванг С. Мембранные процессы разделения / С. Хванг, К. Каммермейер. – Москва: Химия, 1981. – 464 с.
108. Модифікування пористих полімерних мембран плівками Ленгмюра-Блоджетт / Н. І. Вороніна, Р. Р. Нігматулін, М. Т. Брик, О. В. Толмачов. // Функціональні матеріали. – 1995. – Т. 2. – № 3. – С. 327–330.
109. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. / М. Мулдер. – Москва: Мир, 1999. – 513 с.
110. Composite materials prepared by phase inversion deposition of polyacrylonitrile onto porous polyethylene films / [A. S. Olifirenko, E. Yu. Rosova, N. N. Saprykina et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – Vol. 82. – No. 8. – P. 1447–1455.
111. Современные методы изготовления композиционных мембран / И. Ш. Абдуллин, Р. Г. Ибрагимов, О. В. Зайцева, В. В. Парошин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 9. – С. 24–34.
112. Huang C. The effect of plasma surface modification from a rotary plasma reactor on the styrene grafting onto a polypropylene surface / C. Huang, C. Chen. // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 153. – No. 2. – P. 194–202.
113. Plasma modified polymers as a support for enzyme immobilization 1. Allyl alcohol plasma / [I. Gancarz, J. Bryjak, M. Bryjak et al.] // European Polymer Journal – 2003. – Vol. 39. – Is. 8. – P. 1615–1622.
114. Ясуда Х. Полимеризация в плазме / Х. Ясуда. – Москва: Мир, 1988. – 374 с.
115. N-butylamine plasma modifying ultrafiltration polysulfone membranes / G. Pozniak, I. Gancarz, M. Bryjak, W. Tylus // Desalination. – 2002. – Vol. 146. – Is. 1–3 – P. 293–299.
116. Development of hydrogel polyelectrolyte membranes with fixed sulpho- groups via radical copolymerization of acrylic monomers / [I. A. Stadniy, V. V. Konovalova, Yu. M. Samchenko et al.] // Materials Sciences and Applications. – 2011. – Vol. 2. – No. 4 – P. 270–275.
117. Паршин О. С. Методи отримання високогідрофобних та супергідрофобних полімерних мембран для процесу мембранної дистиляції / О. С. Паршин,

- А. Ф. Бурбан, П. В. Вакулюк. // Наукові Записки. Хімічні науки і технології. – 2015. –Т. 170. – С. 16–24.
118. Вакулюк П. В. Модифіковані полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : спец. 05.17.06 "технологія полімерних і композиційних матеріалів" / Вакулюк Поліна Василівна – Львів, 2019. – 40 с.
119. Композиционные мембраны / И. Ш. Абдуллин, Р. Г. Ибрагимов, В. В. Парошин, О. В. Зайцева. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012.– № 15. – С. 67–75.
120. Modification of commercial water treatment membranes by ion beam irradiation / [I. Escobar, K. Good, M. Coleman et al.] // Desalination. – 2002. – Vol 146. – P. 259–264.
121. Особенности физико-химического модифицирования мембранных материалов / И. Ш. Абдуллин, Е. С. Нефедьев, Р. Г. Ибрагимов, Р. Т. Галлямов. // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 11. – С. 137–143.
122. Fang, Y. Surface Modification of Membranes / Y. Fang, Z.-K. Xu, J. Wu. // Membrane Materials, Characterization and Module Design. – 2013. – P. 1–16.
123. Дубяга В. П. Полимерные мембраны / В. П. Дубяга, Л. П. Перепечкин, Е. Е. Каталевский. – Москва: Химия, 1981. – 232 с.
124. Vakuliuk P. V. Polymer membranes with enhanced stability to biofouling / P. V. Vakuliuk, I. M. Furtat, O. O. Yatseyko. // Membrane and sorption materials and technologies : present and future. – Kiev : ART OK. – 2018. – P. 24–27.
125. Lai W.-C. Preparation and characterization of novel poly(vinylidene fluoride) membranes using self-assembled dibenzylidene sorbitol for membrane distillation / W.-C. Lai, L.-T. Cheng. // Desalination. – 2014. – Vol. 332. – Is. 1. – P. 7–17.

126. Шерышев М. А. Формование полимерных листов и пленок / М. А. Шерышев [под ред. В.А. Брагинского]. – Ленинград: Химия, 1989. – 119 с.
127. Каргин В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – Москва: Химия, 1967. – 232 с.
128. Pastoor K. J. Anion Effects on the Phase Transition of N-Isopropylacrylamide Hydrogels / K. J. Pastoor, C. V. Rice // *Journal of Polymeric Science*. – 2012. – Vol. 50. – Is. 7. – P. 1374–1382.
129. Wound pH-Responsive Sustained Release of Therapeutics from a Poly(NIPAAm-co-AAc) Hydrogel / I. Banerjee, D. Mishra, T. Das, T. K. Maiti // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. – 2012. – Vol. 23.– Is. 1–4. – P. 111–132.
130. Adrus N. Novel hydrogel pore-filled composite membranes with tunable and temperature-responsive size-selectivity / N. Adrus, M. Ulbricht. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – Is. 7. – P. 3088–3098.
131. Composites of functional polymeric hydrogels and porous membranes / Q. Yang, N. Adrus, F. Tomicki, M. Ulbricht. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21. – Is. 9. – P. 2783–2811.
132. Dry-cast process for synthetic microporous membranes: physico-chemical analyses through morphological studies / Q. T. Nguyen, O. T. Alaoui, H. Yang, C. Mbareck // *Journal of Membrane Science* – 2010. – Vol. 358. – No. 1–2. – P. 13–25.
133. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров / Ф. П. Сидельковская. – Москва: Наука, 1970. – 150 с.
134. Suberlyak O. Regularities of Preparation and Properties of Hydrogel Membranes / Suberlyak O., Melnyk Yu., Skorokhoda V. // *Materials Science*. – 2015. – Vol. 50. – No. 6. – P. 889–896.
135. Формування та властивості композиційних поліамід-гідрогелевих мембран / Ю. Я. Мельник, Н. М. Баран, Г. В. Яцульчак, М. Г. Комишна. //

- Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868. – С. 406–412.
136. Мельник Ю.Я. Розчинна модифікація поліаміду-6 полівінілпіролідом і гідрофільні проникні плівки / Ю.Я. Мельник, Н.М. Баран, О.В. Суберляк // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2004. – № 497. – С. 147–150.
137. Баран Н. М. Формування та властивості гідрофільних мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП / Н. М. Баран, Ю. Я. Мельник, О. В. Суберляк // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. – № 529. – С. 246–250.
138. 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.
139. Формування композиційних плівкових гідрогелевих мембран із поліамідним шаром / Н. М. Баран, Ю. Я. Мельник, С. А. Суберляк, Г. В. Яцульчак, та ін. // *Chemistry, Technology and Application of Substances = Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2018. – Vol. 1. – No. 2. – Р. 132–135.
140. Баран Н. М. Вплив умов термообробки на властивості мембран на основі сумішей ПА-6-ПВП / Н. М. Баран, Ю. Я. Мельник, О. В. Суберляк // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. – № 590. – С. 363–367.
141. Наповнені гідрогелеві плівки для систем контрольованого вивільнення речовин / О. З. Галишин, Ю. Я. Мельник, А. Р. Ємець, В. Й. Скорохода // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 67. – С. 408–411.
142. 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.

143. Formation Features of Tubular Products on the Basis of Composite Hydrogels / O. Suberlyak, O. Grytsenko, N. Baran, G. Yatsulchak et al. // Chemistry and Chemical Technology. – 2020. – Vol. 14. – No. 3. – P. 312–317.
144. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Часть 1 / Перевод с англ. под ред. Коршака В. В. – Москва: Мир, 1983. – 384 с.
145. Бондарь А. Г. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии / А. Г. Бондарь, Г. А. Статюха, И. А. Потяженко. – Киев: Высшая школа, 1980. – 263 с.
146. 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.
147. Коган В. Б. Справочник по растворимости. Т.1. Бинарные системы. Кн.2. / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. – Москва - Ленинград: АН СССР, 1962. – 1961 с.
148. Райхарт К. Растворители и эффекты среды в органической химии / Перевод с англ. под ред. Петросяна В. С. – Москва.: Мир, 1991. – 763 с.
149. Нельсон У. Е. Технология пластических масс на основе полиамидов / Перевод. с англ. под ред. А. Я. Малкина. – Москва.: Химия, 1979. – 256 с.
150. Bühler V. Polyvinylpyrrolidone – Excipients for Pharmaceuticals (Povidone, Crospovidone and Copovidone) / V. Bühler. – Berlin: Springer-Verlag, 2005. – 263 с.
151. Суберляк О. В. Дослідження взаємодій в системі поліамід – полівінілпіролідон в розчинах / О. В. Суберляк, Н. М. Баран, Ю. Я. Мельник. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2008. – № 609. – С. 356–360.
152. 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.
153. Вплив молекулярної маси полівінілпіролідону на фізико-механічні властивості композиційних поліамід–гідрогелевих мембран / О. В. Суберляк, Н. М. Баран, Ю. Я. Мельник, О. М. Гриценко, Г. В. Яцульчак. // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2019. – Т. 55. – № 5. – С. 133–139.
154. 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.
155. Хувинк Р. Химия и технология полимеров. Т.1. Основы химии полимеров / Р. Хувинк, А. Ставерман. – Москва: Химия, 1965. – 676 с.
156. Баран Н. М. Властивості мурашинокислих розчинів сумішей поліамід-6-полівінілпіролідон / Н. М. Баран, Ю. Я. Мельник, О. В. Суберляк. // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С. 282–285.
157. Тонкоплівкові полімерні композити мембранного типу з підвищеними фізико-механічними властивостями / Ю. Я. Мельник, Г. В. Яцульчак, Н. В. Гіль, О. В. Суберляк. // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 433–436.
158. Особливості формування композиційних гідрогелевих мембран / Ю. Я. Мельник, Г. В. Яцульчак, О. В. Суберляк, М. В. Бодак. // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. – № 700. – С. 434–437.
159. Composite Polymer Hydrogels with Prolonged Drug Release / Y. Y. Melnyk, N. B. Semenyuk, G. V. Yatsulchak, O. V. Suberlyak, V. Y. Skorokhoda. // *Monography. International Scientific Congress. “Modern Directions in Chemistry, Biology, Pharmacy and Biotechnology”*. Lviv Polytechnic Publishing House. – 2015. – P. 179–183.

160. Particularities of the Composite Hydrogel Membranes Forming Using Thermoplastic Polyamide / O. Suberlyak, Y. Melnyk, G. Yatsulchak, N. Baran, T. Skorokhoda // Monography. Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Lviv Polytechnic Publishing House. Lviv. – 2017. – Vol. 5. – P. 112–126.
161. Сравнительное исследование трех типов протезов, изготовленных методом электроспиннинга в эксперименте *in vitro* и *in vivo* / [И. В. Попова, А. О. Степанова, Д. С. Сергеевичев и др.] // Патология кровообращения и кардиохирургия. – 2015. – Т. 19. – № 4. – С. 63–71.
162. Insight into hydrogels / S. Khan, A. Ullah, K. Ullah, N. Rehman. // Designed Monomers and Polymers. – 2016. – Vol. 19. – Is. 5. – P. 456–478.
163. Phenomenon of Remote Interaction and Sorption Ability of Rare Cross-linked Hydrogels of Polymethacrylic Acid and Poly-4-vinylpyridine in Relation to Erbium Ions / [T. Jumadilov, R. Kondaurov, A. Imangazy et al.] // Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – Vol. 13. – No. 4. – P. 451–458.
164. Gibas I. Review: synthetic polymer hydrogels for biomedical applications / I. Gibas, H. Janik. // Chemistry and Chemical Technology. – 2010. – Vol. 4. – No. 4. – P. 297–304.
165. Skorokhoda V. Matrix polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate in the presence of polyvinylpyrrolidone in permanent magnetic field / V. Skorokhoda. // Chemistry and Chemical Technology. – 2010. – Vol. 4. – No. 3. – P. 191–196.
166. Contribution to the Improvement of Textile Vascular Prostheses Crimping / H. Khelif, S. Ben Abdessalem, S. Dhoub, F. Sakli // Trends in Applied Sciences Research. – 2011. – Vol. 6. – Is. 9. – P. 1019–1027.
167. Marzougui S. Viscoelastic Behavior of Textile Artificial Ligaments / S. Marzougui, S. B. Abdessalem, F. Sakli // Journal of Applied Sciences. – 2009. – Vol. 9. – Is. 15. – P. 2794–2800.
168. Electrospun polyurethane vascular grafts: *In vitro* mechanical behavior and endothelial adhesion molecule expression / [C. Grasl, H. Bergmeister,

- M. Stoiber et al.] // Journal of Biomedical Materials Research. – 2010. – Vol. 93A. – Is. 2. – P. 716–723.
169. Chlupac J. Vascular prostheses: 50 years of advancement from synthetic towards tissue engineering and cell therapy / J. Chlupac, E. Filova, L. Vacakova // Rozhledy v Chirurgii: Mesicnik Ceskoslovenske Chirurgicke Spolecnosti. – 2010. – Vol. 89. – No. 1. – P. 85–94.
170. Суберляк О. В. Фізико-механічні властивості плівок на основі сумішей поліаміду з полівінілпіролідом / О. В. Суберляк, Н. М. Баран, Г. В. Яцульчак. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2017. – Т. 53. – № 3. – С. 93–97.
171. Suberlyak O.V. Physicomechanical Properties of the Films based on Polyamide–Polyvinylpyrrolidone Mixtures // O. V. Suberlyak, N. M. Baran, H. V. Yaculchak // Materials Science. – 2017. – Vol. 53. – No. 3. – С. 392–397.
172. Prosthetic vascular graft infections: A center experience / [J. Sousa, L. Antunes, C. Mendes et al.] // Angiologia e Cirurgia Vascular. – 2014. – Vol. 10. – Is. 2. – P. 52–57.
173. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембраны / Перевод с англ. А. И. Мудрагеля, А. И. Костина. – Москва: Химия, 1991. – 336 с.
174. Scriven L. E. Deposition of thin films on solid substrates via dip-coating / C. J. Blinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich (Eds.) // In: Better Ceramics Through Chemistry III, Pittsburgh, PA. – 1988. – Vol. 121. – P. 367–377.
175. Brinker C. J. Dip Coating / C. J. Brinker // In: Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. (Eds.), Springer-Verlag Wien. – 2013. – P. 233–261.
176. Новые композиционные мембраны с селективным слоем на основе системы полианилин – поли-(N-винилпирролидон) / С. В. Осадченко, Я. О. Межуев, Ю. В. Коршак, М. И. Шпильман // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2013. – №. 2 (1). – С. 79–85.
177. Пат. 108585 України на винахід; МПК В05С 3/00, В26С 41/00, В05D 1/00. Установка для нанесения тонкого покрытия на гнучку рухому підкладку /

- Суберляк О.В., Яцульчак Г.В., Мельник Ю.Я. – № а201406226; Заявл. 05.06.2014, Опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9.
178. Вплив природи поліаміду на експлуатаційні властивості мембран / М. В. Бодак, Г. В. Яцульчак, В. М. Земке, Н. М. Баран, О. В. Суберляк // XIII наукова конференція “Львівські хімічні читання”.– Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – С. ТЗ.
179. Баран Н. М. Вплив полівінілпіролідону на структуру поліаміду-6 в суміші / Н. М. Баран, В. М. Земке, Г. В. Яцульчак // VII Відкрита українська конференція з високомолекулярних сполук. – Київ, 15-18 жовтня 2012 р. – С. 92.
180. Суберляк О. В. Композиційні високогідрофільні полімерні плівки / О. В. Суберляк, Ю. Я. Мельник, Г. В. Яцульчак // Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали». – Київ, березень – квітень 2014 р. – С. 168–171.
181. Гідрогелеві плівки на основі кополімерів гідроксіалкілметакрилатів для лікування опіків та ран / Ю. Мельник, Н. Семенюк, Г. Яцульчак, Г. Дудок, В. Скорохода // VII Міжнародна науково – технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 19 – 24 травня 2014 р. – С. 185.
182. Surface modification of hydrogel films / Yu. Ya. Melnyk, G. V. Yatsulchak, V. R. Tsvyk, O. V. Suberlyak // VIII Ukrainian-Polish Conference “Polymer Special Applications”. – Bukovel, October 1 – 4, 2014. – P. 140.
183. Thermoplastic materials based on mixtures aliphatic polyamides and polyvinylpyrrolidone / Yu. Melnyk, N. Baran, G. Yatsulchak, O. Suberlyak // Scientific - Practical International Conference “Technological and Design Aspects of Modern Methods Processing of Polymer Composites and Nanocomposites Processing”. – Lviv, February 18 – 12, 2015. – P. 33.
184. Особливі умови формування композиційних плівок на основі полімерних гідрогелів / Г. В. Яцульчак, Ю. Я. Мельник, В. Р. Цвик, О. В. Суберляк // VII Міжнародна науково – технічна конференція студентів, аспірантів

- та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”. – Дніпропетровськ, 27 – 29 квітня 2015 р. – Т. IV. – С. 137.
185. Розроблення складу інертного середовища для нанесення поліамідних плівок методом Ленгмюра – Блоджетт на гідрогелеві підкладки / Г. В. Яцульчак, Ю. Я. Мельник, В. Р. Цвик, О. В. Суберляк // XV наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015”. – Львів, 24 – 27 травня 2015 р. – С. 343.
186. Hydrogel films with immobilized drug for burns and wounds treatment / Y. Y. Melnyk, N. B. Semenyuk, G. V. Yatsulchak, V. Y. Skorokhoda // International Scientific Congress “Modern directions in chemistry, biology, pharmacy and biotechnology”. – Lviv, 29 September – 2 October 2015. – P. 74.
187. 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.
188. 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.
189. Melnyk Yu. Ya. The features of asymmetric hydrogel-polyamide membranes formation based on polyvinylpyrrolidone copolymers / Yu. Ya. Melnyk, G. V. Yatsulchak, O. V. Suberlyak // II Ukrainian-Polish Scientific Conference “Membrane and sorption processes and technologies”. – Kyiv, December 2 – 4, 2015. – P. 244.
190. Яцульчак Г. В. Композиційні гідрогелеві мембрани модифіковані розчинами поліаміду / Г. В. Яцульчак, Ю. Я. Мельник, О. В. Резь // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». – Вінниця, 29 – 30 березня 2016 р. – С. 274.

191. Вплив складу та методу формування на фізико – механічні та транспортні характеристики композиційних гідрогелевих мембран / Г. Яцульчак, Ю. Мельник, В. Цвик, О. Суберляк // VIII міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 16 – 21 травня 2016 р. – С. 189.
192. 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.
193. Модифіковані полівінілпіролідом гідрогелеві мембрани з антитромбогенними властивостями / Ю. Я. Мельник, Г. В. Яцульчак, С. А. Суберляк, В. Й. Скорохода. // Науково – технічний прогрес і оптимізація технологічних процесів створення лікарських препаратів: матеріали VI науково – практичної конференції з міжнародною участю. – Тернопіль, 10 – 11 листопада 2016 р. – С. 134.
194. Biocompatible composite membrane for dialysis and ultrafiltration / O. V. Suberlyak, H. V. Yaculchak, N. M. Baran, Yu. Ya. Melnyk // International Scientific Conference «Chemical technology and engineering». – Lviv, June 26 – 30, 2017. – P. 264.
195. Development of the forming technology of combined membranes based of hydrogel and polycaproamide / 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.
196. 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.

197. 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.
198. Hydrogel films of membrane type for biomedical application on the basis of polyvinylpyrrolidone copolymers / Yu. Melnyk, G. Yatsulchak, S. Suberliak, R. Petrina, V. Skorokhoda // II International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”. – Lviv, June 24 – 28, 2019. – P. 229–231.
199. Композиційні поліамід – гідрогелеві мембрани на основі полівінілпіролідону з різною молекулярною масою / Н. М. Баран, Ю. Я. Мельник, О. М. Гриценко, С. А. Суберляк, Г. В. Яцульчак // II Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”. – Львів, 6 – 8 листопада 2019 р. – С. 38.
200. 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.
201. Prospective technology of the vascular prostheses based on composite hydrogels production / O. Suberlyak, O. Grytsenko, N. Baran, G. Yatsulchak, B. Berezhnyy // X International Scientific – Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, May 18 – 23, 2020. – P. 208.

ДОДАТКИ



Акціонерне товариство відкритого типу "Галичфарм"



АКТ

випробувань експериментальних зразків композиційних гідрогелевих полі(вінілпіролідон-пр-2-ГЕМА)-поліамідних мембран розроблених Національним університетом «Львівська політехніка» на кафедрі хімічної технології переробки пластмас

В умовах Технологічної лабораторії Дослідного центру АТ «Галичфарм» в період з 4.11.2019 р. по 29.11.2019 р. проведено випробування експериментальних зразків композиційних гідрогелевих полі(вінілпіролідон-пр-2-ГЕМА)-поліамідних мембран, представлених кафедрою хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка».

Досліджувані полімерні матеріали були використані як фільтруючі мембрани при освітлювальній фільтрації препаратів «Корглікон, розчин для ін'єкцій, 0,6 мг/мл» та «Гентаміцину сульфат, розчин для ін'єкцій, 40 мг/мл». Процес фільтрації відбувався в умовах мікрофільтрації ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, перепад тиску $\Delta P = 0,5\text{ кг/см}^2$).

Отримані результати:

При використанні досліджуваних зразків в якості фільтруючих мембран показник колірності препарату «Корглікон, розчин для ін'єкцій, 0,6 мг/мл» зменшився з показника «більше еталону Y4», згідно з Державною Фармакопеею України, до показника «менше еталону Y5», препарату «Гентаміцину сульфат, розчин для ін'єкцій, 40 мг/мл» зменшився з показника «більше еталону GY4» до показника «менше еталону GY5» та відбулося позбавлення розчинів від механічних мікрровключень, що відповідає технологічним вимогам освітлення розчинів.

Висновок. Результати підтверджують, що дослідні гідрогелеві композиційні мембрани, розроблені на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка» є перспективними у технологічному процесі виробництва ін'єкційних розчинів, зокрема як фільтроелементи на стадії освітлювальної та тонкої фільтрації.

Від ДЦ АТ «Галичфарм»

Ст. інженер-технолог
Литвин Н.П. _____

Начальник ТЛ ДЦ
Шалата В.Я. _____

Від НУ « Львівська політехніка»

Зав. кафедрою ХТПП, д.х.н., проф.
Суберляк О.В. _____

Н.с., к.т.н. Баран Н.М. _____

Ст.н.с. Мельник Ю.Я. _____

Додаток Б

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”



“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Директор з наукової роботи

Демидов І.В.

2020р.

ТИМЧАСОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ
на виготовлення експериментальної партії композиційних
поліамід – гідрогелевих плівок

“РОЗРОБЛЕНО”


зав. кафедри хімічної технології
переробки пластмас, д.х.н., проф.

 Суберляк О.В.


к.т.н., науковий співробітник
кафедри ХТПП

 Баран Н.М.

старший науковий
співробітник кафедри ХТПП

 Мельник Ю.Я.

аспірант кафедри ХТПП

 Яцульчак Г.В.

Термін дії регламенту до 31 травня 2021р.

ЗМІСТ

1. Характеристика продукції, що виготовляється, вихідної сировини та матеріалів	3
1.1 Характеристика продукції, що виготовляється	3
1.2. Характеристика вихідної сировини та матеріалів	4
2. Матеріальний баланс процесу	6
3. Опис технологічного процесу	7
3.1. Підготовка вихідної сировини	8
3.2. Підготовка хімічного посуду та обладнання	8
3.2.1. Підготовка скляного посуду	8
3.2.2. Підготовка обладнання для формування КПП-плівок	9
3.3. Технологія формування композиційних поліамід – гідрогелевих плівок (КПП-плівок)	10
4. Норми технологічного процесу	12
5. Можливі несправності технологічного процесу, їх причини і способи усунення	14
6. Загальні положення роботи технологічної лінії за нормальних умов	16
7. Аналітичний контроль виробництва	16
8. Основні правила безпеки ведення технологічного процесу	18
9. Правила аварійної зупинки виробництва	19
10. Відходи виробництва, стічні води і викиди в атмосферу	20
Додаток 1. Інструкція з техніки безпеки під час виготовлення КПП-плівок	21
Додаток 2. Інструкція з протипожежної безпеки під час виготовлення КПП-плівок	26
Додаток 3. Перелік ГОСТ та ТУ використаних реактивів та матеріалів	27

Зм.	Арк	№ докum.	Підпис	Дата		Лім.	Лист	Листів
Розробив		Баран Н.М.	<i>Біс</i>		Тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії композиційних поліамід – гідрогелевих плівок			
		Яцульчак Г.В.	<i>Яцульчак</i>				2	27
Перевірів		Суберляк О.В.	<i>Суберляк</i>			НУ "Львівська політехніка" кафедра ХТПП		
Н. Контр.		Мельник Ю.Я.	<i>Мельник</i>					
Затвердив								

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦІЇ, ЩО ВИГОТОВЛЯЄТЬСЯ, ВИХІДНОЇ СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ

1.1. Характеристика продукції, що виготовляється

Композиційні поліамід – гідрогелеві плівки (КПГ-плівки) підвищеної міцності представляють собою полімерні напівпроникні плівкові матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (2-ГЕМА), зміцнені шарами комплексу полікапроамід – полівінілпіролідон (ПА-6/ПВП). Отримують зміцнені КПГ-плівки за допомогою осадження полімерного комплексу ПА-6/ПВП у приповерхневому об'ємі гідрогелевої плівки. Одержання КПГ-плівки відбувається у три етапи: одержання гідрогелевої плівки – матриці (ГПМ), приготування форміатного розчину на основі полімерної суміші ПА-6/ПВП заданої концентрації, одержання КПГ-плівки за допомогою одностороннього модифікування поверхні ГПМ форміатним розчином ПА-6/ПВП заданої концентрації.

ГПМ одержується внаслідок вільнорадикальної кополімеризації попередньо приготовлених полімер-мономерної композиції (ПМК) та ініціатора полімеризації персульфату калію (ПСК) у водному середовищі. Для повного видалення повітря здійснюють вакуумування гомогенної суміші вакуум – помпою. Для здійснення полімеризації, залиту у плоско - паралельні скляні форми полімерну композицію піддають нагріванню у сухо - повітряному термостаті у три етапи: 55-60°C – 2,5 години; 75-80°C – 2,5 години; 85°C – 1 годину.

Для приготування форміатних розчинів здійснюють розчинення ПА-6 та ПВП у мурашиній кислоті, 80% концентрації.

КПГ-плівки одержують методом одностороннього занурення ГПМ у форміатний розчин на основі ПА-6/ПВП, осадження ультратонкого шару комплексу ПА-6/ПВП у приповерхневому об'ємі ГПМ та подальшої термо- та гідротермообробки одержаної КПГ-плівки.

Склад КПГ-плівки повинен відповідати вимогам, наведеним в табл.1.1 даного технологічного регламенту.

Склад КПГ-плівок

№ п/п	Найменування сировини	ГОСТ або ТУ	Вміст в композиції
			мас.ч.
Склад полімер-мономерної композиції (ПМК)			
1.	2-гідроксіетилметакрилат (2-ГЕМА)	ТУ 6-01-1240-80	48±0,5
2.	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86	12±0,1
3.	Персульфат калію (ПСК)	ГОСТ 4146-75	0,3±0,01
4.	Вода дистильована	ГОСТ 6709-72	40±0,3
Склад форміатних розчинів на основі ПА-6/ПВП (МР)			
5.	Полікапроамід (ПА-6)	Tarnamid-27 (Польща)	6,7±0,1
6.	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86	0,3±0,1
7.	Мурашина кислота (НСООН)	ГОСТ 5848-73	82,7±0,6
8.	Вода дистильована	ГОСТ 6709-72	10,3±0,1

(ПМК:МР = 96:4 мас.ч.)

1.2. Характеристика вихідної сировини та матеріалів

Таблиця 1.2

№ з/ п	Назва сировини	ГОСТ або ТУ	Показники за ГОСТ або ТУ	Показники, обов'язкові для перевірки
1	2	3	4	5
1.	2-ГЕМА	ТУ 6-01-1240-80	1. Зовнішній вигляд – безбарвна в'язка прозора рідина. 2. Вміст основної речовини, %, не менше 98,5 3. Полімер – відсутній. 4. Густина при 20°C, г/см ³ 5. Кислотність на МАК, %, не більше 0,25. 6. Вміст ДМЕГ, %, не більше 0,35. 7. Вміст МДЕГ, %, не більше 1,0. 8. Вміст води, %, не більше 0,1. 9. Вміст інгібітора, %, не більше 0,003	Зовнішній вигляд Густина

Продовження табл.1.2

1	2	3	4	5
2.	ПВП	ТУ 64-9-03-86	1. Зовнішній вигляд – білий або жовтуватий порошок з характерним слабким запахом. 2. Розчиняється у воді, етанолі. 3. Густина, г/см ³ , 1,190 4. Температура розм'якшення, °С, в межах 140-160.	Зовнішній вигляд Розчинність
3.	ПСК	ГОСТ 4146-75	1. Зовнішній вигляд – білі тверді кристали. 2. Добре розчинний у воді. 3. Температура плавлення сухого ПСК, °С, <100. 4. Густина в г/см ³ , 2,48.	Зовнішній вигляд Розчинність
4.	Вода дистильована	ГОСТ 6709-72	1. Зовнішній вигляд – прозора рідина. 2. Температура кипіння в °С, 100. 3. Густина, г/см ³ , 0,998. 4. Питома електропровідність в мкСм/см, 5. 5. Показник заломлення, $n_D^{20} = 1,333$.	Зовнішній вигляд
5.	ПА - 6	Tarnamid-27 (Польща)	1. Біла рогоподібна речовина, без запаху і смаку. 2. Густина, г/см ³ , 1,13–1,14. 3. Ступінь кристалічності в %, ~ 60. 4. Температура плавлення в °С, 225 . 5. Частково розчинний у мурашиній, сірчаній концентрованих кислотах.	Зовнішній вигляд Розчинність
6.	Мурашина кислота	ГОСТ 5848-73	1. Безбарвна рідина з різким запахом. 2. Густина, г/см ³ , 1,2196 г/см ³ . 3. Показник заломлення $n_D^{20} = 1,3714$. 4. Температура кипіння, °С, 100,7.	Зовнішній вигляд

* Показники за ГОСТ або ТУ для марок «х.ч.»

2. МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ПРОЦЕСУ

Таблиця 2.1

Коефіцієнт технологічних втрат по стадіях

№ з/п	Стадія процесу	Коефіцієнт технологічних втрат
Приготування гідрогелевої композиції:		
1.	Підготовка сировини:	
	а) перегонка 2-ГЕМА	0,35
	б) перекристалізація ПСК	0,22
	в) сушіння ПВП	0,1
2.	Приготування розчину (загальні втрати)	0,05
3.	Фільтрування	0,08
4.	Нанесення розчину на полімерну стрічку	0,07
5.	Сушіння	0,01
6.	Гідротермічна обробка	0,02
7.	Пакування	0,05
Приготування форміатного розчину:		
1.	Сушіння сировини	
	а) ПА-6	0,05
	б) ПВП	0,1
2.	Приготування розчину (загальні втрати)	0,06
3.	Фільтрування	0,09
4.	Нанесення розчину на гідрогелеву плівку	0,09
5.	Сушіння	0,02
6.	Пакування	0,01

Таблиця 2.2

Норми витрат сировини на 1 кг полімерного матеріалу (з врахуванням втрат)

№ з/п	Найменування сировини	ГОСТ або ТУ	Витрати на 1 кг матеріалу, г
1	2	3	4
Склад гідрогелевої композиції			
1.	2-гідроксіетилметакрилат (2-ГЕМА)	ТУ 6-01-1240-80	782,4
2.	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86	165,6
3.	Персульфат калію (ПСК)	ГОСТ 4146-75	4,5

Продовження табл.2.2.

1	2	3	4
4.	Дистильована вода	ГОСТ 6709-72	512
Склад модифікувального розчину			
5.	Полікапроамід (ПА-6)	Tarnamid-27 (Польща)	50,6
6.	Полівінілпіролідон (ПВП)	ТУ 64-9-03-86	2,3
7.	Мурашина кислота (НСООН)	ГОСТ 5848-73	625,3
8.	Дистильована вода	ГОСТ 6709-72	77,9

3. ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Технологічний процес одержання КПП-плівки ґрунтується на зміцненні ГПМ методом занурення її в форміатний розчин ПА-6/ПВП, осадження комплексу ПА-6/ПВП у приповерхневому шарі ГПМ за допомогою дистильованої води, що міститься у вільному об'ємі гідрогелю з подальшою гідротермообробкою одержаної КПП-плівки.

Процес одержання КПП-плівки є періодичним і складається з наступних стадій:

1 стадія – одержання ГПМ:

- підготовка вихідних матеріалів;
- підготовка хімічного посуду та форм;
- приготування ПМК, формування та одержання ГПМ;
- видалення ГПМ з форми, промивання, гідротермічна обробка плівки, дефектоскопія і пакування ГПМ.

2 стадія –приготування форміатних розчинів на основі полімерної суміші ПА-6/ПВП:

- дозування ПА-6 та ПВП;
- розчинення суміші полімерів і одержання форміатного розчину заданої концентрації.

3 стадія – одержання КПП-плівки:

- нанесення розчину на ГПМ, сушіння та гідратація КПП-плівки;

– промивання, дефектоскопія, намотування і пакування КПП-плівки.

3.1. Підготовка вихідної сировини

Під час одержання КПП-плівки допускається використання сировини за наявності паспорту якості.

2-ГЕМА зберігають в скляних затемнених бутлях в холодильнику за температури не вище 5°C. Зберігання мономерів понад 1 місяця дозволяється лише у присутності розчиненого інгібітора (гідрохінона) в кількості від 0,02 до 0,03 %, з метою запобігання самовільної полімеризації.

Транспортування і зберігання ПВП здійснюють згідно ТУ 64-9-03-86. Оскільки ПВП є дуже гідрофільним матеріалом, його тривале зберігання після сушіння можливе лише в герметичних ємностях.

Ініціатор ПСК зберігають у закритій тарі згідно ГОСТ 4146–75

Поліамід – 6 зберігають без особливого упакування в приміщенні, що виключають пряме попадання вологи.

Дистильовану воду зберігають у герметично закритих поліетиленових або фторопластових пляшках або іншій тарі, що забезпечує стабільну якість води, згідно ГОСТ 6709-72. Транспортування і зберігання мурашиної кислоти здійснюють згідно ГОСТ 5848-73.

Режими і методи очищення вихідних компонентів наведено в таблиці 3.1.

3.2. Підготовка хімічного посуду та обладнання

3.2.1. Підготовка скляного посуду

Хімічний посуд та обладнання, яке використовується для роботи, необхідно ретельно вимити та висушити. Для миття посуду використовують 10-15% водні розчини кальцинованої соди (ГОСТ 5100-85) або поверхнево-активні речовини (ПАР), хромову суміш, органічні розчинники (ацетон марки «ч» (ГОСТ 2768-84), оцтову кислоту (ГОСТ 61-75) та дистильовану воду (ГОСТ 6709-72).

Посуд промивають підігрітим розчином ПАР, після чого змивають водопровідною і ополіскують дистильованою водою. Органічні домішки, нерозчинні в ПАР і воді, змивають ацетоном чи оцтовою кислотою з подальшим виконанням вищевказаних операцій.

Посуд, забруднений неорганічними смолами і органічними речовинами, замочують на 1-2 години в хромовій суміші. Після цього хромову суміш зливають в колбу для зберігання, а посуд промивають великою кількістю водопровідної води і ополіскують дистильованою водою.

Нерозчинні полімери і смоляні плівки видаляють кип'ятінням протягом 1 години в 10% розчині лугу. Після кип'ятіння промивають великою кількістю води, обов'язково 5% розчином соляної кислоти марки «хч» (ГОСТ 4204-77), водопровідною і дистильованою водою.

Вимитий посуд сушать в термошафі (ТУ 64-1-909-80) за температури $(90\pm 10)^\circ\text{C}$. Посуд вважається чистим, якщо після ополіскування дистильованою водою на стінках не залишається краплин.

3.2.2. Підготовка обладнання для формування КПП-плівок

Композиційні поліамід – гідрогелеві плівки одержують методом одностороннього нанесення тонкого полімерного розчину на поверхню ГПМ, використовуючи установку для нанесення тонкого покриття на гнучку рухому підкладку (рис. 3.1.) (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 НУ «Львівська політехніка». – № а 201406226; заявл. 05.06.2014. Опубл. 12.05.2015, Бюл. №9.)

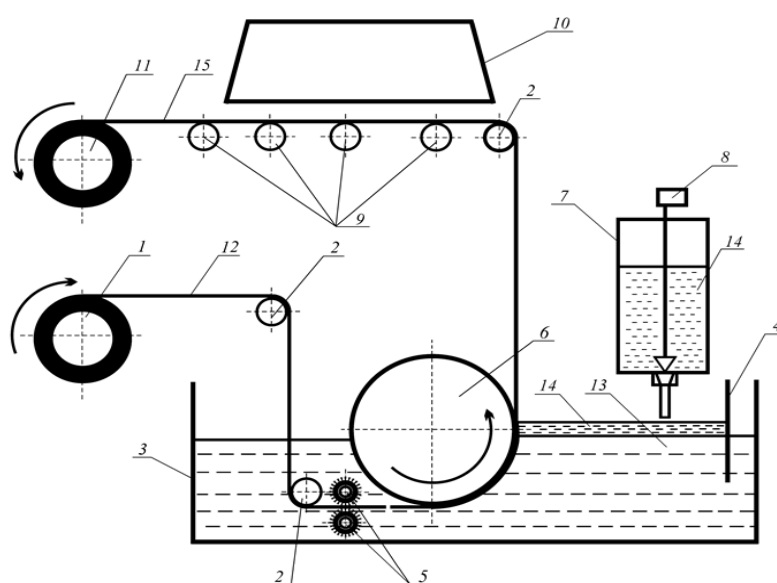


Рис. 3.1. Установку для нанесення тонкого покриття на гнучку рухому підкладку

Установка, схему якої наведено на рис. 3.1, містить вузол розмотування гідрогелевої плівки 1, формувальний пристрій з привідним барабаном 6, вузли висушування 10 та намотування композиційної плівки 11, а також живильну ємність 14. Формувальний пристрій виконано у вигляді ванни 3 з привідним барабаном 6, оснащеної бар'єром 4, виконаним з можливістю горизонтального переміщення. Це забезпечує утворення тонкого покриття на гідрогелевій плівці нанесенням з поверхні рідини, що дає можливість отримати бездефектну композиційну гідрогелеву мембрану з необхідною механічною міцністю.

3.3. Технологія формування композиційних поліамід – гідрогелевих плівок (КПГ-плівок)

Загальна кількість необхідних реагентів розраховується на основі заданої товщини плівки та даних матеріальних розрахунків. Дозування відбувається зважуванням вихідних речовин на лабораторних або аналітичних вагах (залежно від кількості). Кількість кожного компоненту розраховується на основі вмісту їх у композиції (табл.1.1).

Послідовність операцій:

1. Формування та одержання гідрогелевої плівки – матриці (ГПМ).

У суху чисту ємність для змішування, об'єм якої перевищує розрахований об'єм 2-ГЕМА втричі, оснащену магнітною мішалкою, наливають необхідну для полімеризації кількість 2-ГЕМА. Вмикають мішалку і додають зважену кількість ПВП. Перемішування проводять до повного розчинення ПВП за кімнатної температури (не вище 25°C). Тривалість перемішування становить 10 – 15 хв. Одночасно, в іншу ємність для змішування, оснащену магнітною мішалкою типу ММЗМ (ТУ 25-11-834-80), дозують розраховану кількість дистильованої води. Вмикають мішалку та додають розраховану кількість ПСК і продовжують перемішувати до повного розчинення солі. Одержані розчини повинні бути візуально гомогенними, без механічних домішок. До ємності з полімерами додають одержаний водний розчин ПСК і перемішують протягом 5 – 8 хв. Приготовлену ПМК фільтрують на установці МФО-2 через плівковий фільтрувальний матеріал з діаметром пор 1 мкм у чистий стакан та деаерують вакуумним насосом 2НВР-5ДМ (ТУ 28-04-804-79) до повного видалення повітря. Готова ПМК зберігає текучість протягом 1 години. Приготовлену ПМК розливають у спеціально виготовлені плоско – паралельні

форми з силікатного скла та поміщають у сухо – повітряний термостат, в якому здійснюється нагрівання форм з метою прискореного проведення вільно радикальної кополімеризації до повного її завершення. Нагрівання форм проводять у три етапи : 55 - 60 °С – 2,5 години, 75 - 80 °С – 2,5 години і 85 °С – 1 годину. Форми, після поступового охолодження, видаляють з форм і поміщають у водяну баню на 1 годину. Промиті плівки візуально перевіряють на наявність браку, не рівні краї – обрізають. Для повного видалення непрореагованого мономеру ГПМ додатково промивають у дистильованій воді протягом 24 годин. Готову ГПМ намотують в рулон і пактують.

2. Приготування форміатного розчину на основі суміші полімерів ПА-6/ПВП.

Для одержання форміатного розчину проводять розчинення полімерів ПА-6 та ПВП у мурашиній кислоті за кімнатної температури (не вище 25°C). У суху чисту ємність, оснащену магнітною мішалкою, об'ємним дозатором наливають розраховану кількість мурашиної кислоти і додають відміряну кількість дистильованої води для досягнення заданої концентрації мурашиної кислоти. Вмикають мішалку і перемішують протягом 1 хвилини. Спочатку додають зважену кількість ПА-6, який є важко розчинним полімером і продовжують перемішування до повного його розчинення. Тривалість розчинення складає від 30 хвилин до 1,5 години, в залежності від концентрації кислоти і від кількості ПА-6, що розчиняється. Після цього додають зважену кількість ПВП і продовжують перемішування до повної розчинності полімеру (~10хвилин). Кінцевий розчин повинен бути візуально прозорим та гомогенним.

3. Одержання композиційної поліамід – гідрогелевої плівки (КПГ-плівки).

Рулон ГПМ, призначеної для нанесення тонкого покриття, встановлюють у вузол розмотування 1, а вільний кінець підкладки огинає всі вузли установки, зокрема проходить направляючий ролик 2, поміж щіток 5, огинає привідний барабан 6, який розташований по всій ширині ванни 3, направляючий ролик 2 та підтримуючі ролики 9 і закріплюють у вузлі намотування 11. Ванну 3 наповнюють рідиною 13, що не змішується з форміатним розчином суміші ПА-6/ПВП. На поверхню 10 рідини 13, що знаходиться між привідним барабаном 6 та бар'єром 4 із живильної ємності 7 дозують форміатний розчин суміші ПА-6/ПВП 14 і пересуванням бар'єра 4 встановлюють його товщину. Включають вузол розмотування ГПМ 1, привідний барабан 6, вузол намотування КПГ-плівки 11, сушильну камеру 10. Швидкість руху привідного

барабану встановлюють в межах 0,02 м/год для забезпечення відповідного часу контакту гідрогелевої плівки з модифікувальним розчином ГПМ 12, за допомогою направляючих роликів 2 переміщається крізь рідину 13, очищується щітками 5, огинає привідний барабан 6 і на виході із рідини 13 контактує з розчином полімеру 14, який наноситься на її поверхню, огинає направляючий ролик 2 і переміщується по підтримуючих роликах 9 через сушильну камеру 10, де за 80°C висушується протягом 30 хвилин. Отриману КПП-плівку охолоджують до кімнатної температури і поміщають у дистильовану воду на 12 годин для гідратації до рівноважного набряклого стану. Після чого проводять гідротермообробку за температури 50°C протягом 30 хвилин. Після візуального контролю КПП-плівки пакують у герметичні поліетиленові пакети згідно ГОСТ 12302-83 і направляють на зберігання.

4. НОРМИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО РЕЖИМУ

Таблиця 4.1

№ з/п	Найменування операцій	Склад сировини	Тривалість операції, год	Температура, °С	Тиск, МПа (мм. рт. ст.)			
1	2	3	4	5	6			
Підготовка вихідних матеріалів								
1.	Очищення 2-ГЕМА вакуумною перегонкою	2-ГЕМА						
а)	відбір першої фракції					температура парів 65±5	1,2·10 ⁻³ -2,7·10 ⁻³ (15-20)	
б)	відбір другої фракції					температура парів 73±1	0,7·10 ⁻³ -0,1·10 ⁻³ (5-1)	
в)	відбір третьої фракції	температура парів 81±5	0,7·10 ⁻³ -0,1·10 ⁻³ (5-1)					
2.	Висушування ПВП	ПВП	1	50-60	Атмосферний			
3.	Перекристалізація ПСК	ПСК		кімнатна	Атмосферний			
4.	Сушіння ПА-6	ПА-6	6	80±2				
Приготування полімер - мономерної композиції (ПМК)								
5.	Приготування ПМК	2-ГЕМА ПВП ПСК Вода дистильована						
а)	дозування					0,3	кімнатна	атмосферний
б)	розчинення та змішування					0,2	Кімнатна	Атмосферний
в)	фільтрування	0,2	кімнатна	від 16·10 ⁻³ до 13·10 ⁻³				

Продовження табл. 4.1

1	2	3	4	5	6
г)	деаерація		0,03...0,05	кімнатна	від $46,7 \cdot 10^{-3}$ до $53,3 \cdot 10^{-3}$ (від $46 \cdot 10^{-2}$ до $52,6 \cdot 10^{-2}$; від 350 до 400)
Формування та одержання гідрогелевої плівки – матриці (ГПМ)					
б.	Завантаження		0,03	кімнатна	Атмосферний
7.	Полімеризація:				
а)	підвищення температури до 55°C		до 0,5	55	атмосферний
б)	витримка за 55°C		2,5	55 ± 1	атмосферний
в)	підвищення температури до 75°C		до 0,2	75 ± 1	атмосферний
г)	витримка за 75°C		2,5	75 ± 1	атмосферний
д)	підвищення температури до 85°C		до 0,2	85 ± 1	атмосферний
е)	витримка за 85°C		1	85 ± 1	атмосферний
є)	охолодження		2		атмосферний
8.	Вивантаження та аналіз		0,5	кімнатна	атмосферний
9.	Промивання плівки		24	кімнатна	атмосферний
10.	Гідротермічна обробка		0,5	50 ± 5	атмосферний
11.	Пакування		0,5	кімнатна	атмосферний
Приготування форміатного розчину на основі суміші полімерів ПА-6/ПВП					
12.	Дозування ПА-6, ПВП і НСООН	ПА-6 ПВП НСООН	до 1	кімнатна	атмосферний
13.	Розчинення ПА-6 та ПВП	ПА-6 ПВП НСООН	до 1	кімнатна	атмосферний
14.	Фільтрування розчину	ПА-6 ПВП НСООН	0,2	кімнатна	від $16 \cdot 10^{-3}$ до $13 \cdot 10^{-3}$
Одержання композиційної поліамід – гідрогелевої плівки (КПГ-плівки)					
15.	Нанесення форміатного розчину ПА-6/ПВП на поверхню ГПМ		до 0,15	кімнатна	атмосферний
16.	Висушування		0,5	80 ± 2	атмосферний
17.	Охолодження		0,1	кімнатна	атмосферний
18.	Промивання		24	кімнатна	атмосферний
19.	Пакування		0,5	кімнатна	атмосферний

5. МОЖЛИВІ НЕСПРАВНОСТІ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ, ЇХ ПРИЧИНИ І СПОСОБИ УСУНЕННЯ

Таблиця 5.1

№ п/п	Описання несправностей	Можливі причини виникнення несправностей	Способи усунення несправностей
1	2	3	4
1.	Очищення 2-ГЕМА:		
а)	не досягається температура парів 76-86°C;	Низька температура бані.	Підвищити температуру бані.
б)	швидке збільшення в'язкості 2-ГЕМА у відгінному кубі;	Недостатня теплоізоляція ректифікаційного дефлегматора. Недостатній вміст інгібітора. Висока температура бані.	Покращити теплоізоляцію азбестовим шнуром. Очистити куб. Залити нову порцію 2-ГЕМА із збільшеним вмістом інгібітора.
в)	зруйнувався один з елементів установки для перегонки;	Неякісний інгібітор.	Очистити куб. Залити нову порцію 2-ГЕМА з якісним інгібітором.
г)	у перегнаному 2-ГЕМА містять-ся домішки, кількість яких перевищує норму	Наявність в 2-ГЕМА полімерної фракції. Неякісне скло. Неправильно з'єднані елементи установки. Недотриманий режим перегонки.	2-ГЕМА не може бути використане у роботі Вимкнути вакуум. Забрати теплову баню. Замінити зруйнований елемент установки. Повторити перегонку.
2.	Перекристалізація ПСК: Сіль не відповідає показникам.	Не витриманий режим перекристалізації.	Повторити перекристалізацію відповідно до ГОСТу.
3.	На промитому і висушеному посуді присутні плями забруднень	Неякісна промивка. Сушка в умовах запилення.	Промивку повторити. Сушити в чистому середовищі.
4.	Приготування композиції. Після фільтрування в ПМК присутні механічні включення	Надто великий розмір пор фільтрувальної тканини.	Використати фільтр з меншим розміром пор. Збільшити кількість шарів тканини.
5.	Завантаження композиції у форми. Утруднене завантаження через високу в'язкість композиції.	Збільшений час завантаження. Підвищена концентрація ПСК. Порушені умови зберігання 2-ГЕМА.	Повторити приготування композиції із дотриманням технологічного режиму. Перегнати новий 2-ГЕМА.
6.	Формування плівки		
а)	різна товщина плівки за довжиною;	Порушено горизонтальний рівень форми.	Встановити форму горизонтально.

Продовження табл. 5.1

1	2	3	4
б) в)	в об'ємі плівки присутні бульбашки. недостатня міцність КПП-плівки.	Порушення режиму деаерації ПМК Присутність полімеру в 2-ГЕМА. Недостатній час контакту поверхні ГПМ з форміатним розчином. Не достатня концентрація ПА-6 в розчині.	Повторити приготування композиції із дотриманням технологічного режиму. Використати свіжо перегнаний 2-ГЕМА. Зменшити час обертання привідного барабану. Повторити приготування форміатного розчину із дотриманням умов технологічного режиму.
7.	Видалення виробу з форми Адгезія матеріалу плівки до поверхні форми.	Неякісно підготовлена форма.	Повторити підготовку форми згідно технологічних норм.

6. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ РОБОТИ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ЛІНІЇ ЗА НОРМАЛЬНИХ УМОВ

Перед початком робіт необхідно перевірити справність хімічних установок, апаратів, електрообладнання, наявність і стан хімічного посуду, перевірити наявність сировини і відповідність її вимогам технічних умов.

Все обладнання повинно бути чистим і сухим. У приміщенні повинен бути відсутній пил, температура повітря $18 \div 25^\circ\text{C}$, вологість 60%. Вимоги безпеки з вмісту шкідливих речовин, температури і вологості в робочій зоні повинні відповідати ГОСТ 12.1.005-88 і ГОСТ 12.1.007-76; вимоги до вентиляційних систем – ГОСТ 12.4.021-75. Обслуговуючий персонал повинен працювати в чистому спецодязі. Вимоги до застосування засобів колективного і індивідуального захисту працюючих – згідно ДСТУ 7239:2011, вимоги спецодягу – згідно ГОСТ 12.4.016-83 (зм.1), вимоги до засобів захисту рук – згідно ГОСТ 12.4.020-82.

Аналітичний контроль виробництва здійснюється згідно таблиці 7.1.

7. АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ВИРОБНИЦТВА

Таблиця 7.1

№ п/п	Найменування стадії процесу, місця відбору проб	Контрольовані параметри, ГОСТ або ТУ	Частота контролю	Норми або технологічні показники	Методи випробувань
1	2	3	4	5	6
ПІДГОТОВКА ВИХІДНИХ РЕАГЕНТІВ					
1.	Очищення 2-ГЕМА.	1. Зовнішній вигляд 2. Густина за 20°C , г/см ³ 3. Вміст ДМЕГ, %	кожна партія кожна партія кожна партія	Прозора безбарвна в'язка рідина 1,03 не більше 0,2	ТУ 6-01-1240-80
2.	Підготовка ПВП.	1. Зовнішній вигляд 2. Вологість	кожна партія кожна партія	Білий або ледь жовтуватий порошок з характерним слабким запахом не більше 2%	ТУ 64-9-03-86
3.	Перекристалізація ПСК.	1. Зовнішній вигляд	кожна партія	Білі тверді кристали	ГОСТ 4146-75
4.	Висушування ПА-6	1. Вологість	кожна партія	Біла роноподібна речовина, без запаху і смаку	Tarnamid (Польща)

Продовження табл. 7.1

1	2	3	4	5	6
ВИГОТОВЛЕННЯ ПРОДУКТУ					
1.	Підготовка скляного посуду.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Відсутність жирних плям, вологи, пилу	Візуально
2.	Підготовка об-ладнання для формування КПП-плівок.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Відсутність жирних плям, плівок, змазки, вологи, пилу	Візуально
3.	Приготування ПМК	Зовнішній вигляд	кожна партія	Прозорий гомогенний розчин без грудок	Візуально
4.	Фільтрування ПМК	Зовнішній вигляд	кожна партія	Прозорий розчин без нерозчинних грудок та механічних домішок	Візуально
5.	Формування ГПМ.	1. Час. 2. Температура	кожна партія кожна партія	Згідно таб.5.1. Згідно таб.5.1.	Візуально
6.	Одержання ГПМ.	Зовнішній вигляд	кожна партія	Зовнішній вигляд	Візуально
7.	Приготування форміатного розчину	Зовнішній вигляд	кожна партія	Прозорий розчин без нерозчинних грудок та механічних домішок	Візуально
8.	Фільтрування форміатного розчину	Зовнішній вигляд	кожна партія	Прозорий розчин без нерозчинних грудок та механічних домішок	Візуально
9.	Нанесення форміатного розчину на поверхню ГПМ	1. Час. 2. Швидкість обертання барабану	кожна партія	Прозорий розчин без нерозчинних грудок та механічних домішок	Візуально
10.	Висушування КПП-плівки	1. Час. 2. Температура	кожна партія кожна партія	Згідно таб.5.1. Згідно таб.5.1.	Візуально
ГОТОВИЙ ПРОДУКТ					
1.	КПП-плівка	1. Зовнішній вигляд. 2. Різна товщина за довжиною плівки	кожна партія кожна партія	Однорідний матеріал без бульбашок, з гладкою поверхнею, рівними краями. Не більше 1 %	Візуально Візуально за допомогою штангенциркуля

8. ОСНОВНІ ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ВЕДЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

У виробництві КПП-плівок використовують речовини, які відносять до пожежонебезпечних і мають ту чи іншу ступінь токсичності (мономер, концентрована мурашина кислота, тощо).

В технологічному процесі використовується обладнання з електронагрівом, електроприводом, ртутні манометри, скляний посуд, вакуум, витяжні шафи, тощо. Регулюється температура автоматично, вимірюється ртутним термометром.

Допуск обслуговуючого персоналу до апаратів дозволяється після проведення інструктажу, навчання на робочому місці і складання іспиту.

Виробничий процес одержання КПП-плівок за протипожежними нормами відноситься до категорії Б, за санітарними нормами – до групи III б, за класифікацією ПУЕ – до класу II-I.

Причиною аварій, пожеж, нещасних випадків можуть бути порушення правил експлуатації обладнання, норм технологічного режиму і правил техніки безпеки.

Для запобігання таких випадків необхідно:

- витримувати норми технологічного режиму;
- працювати у добре вентильованих приміщеннях;
- використовувати обладнання згідно правил його експлуатації;
- слідкувати за справністю заземлення електрообладнання;
- працювати у відповідному спецодязі.

Для гасіння пожежі використовують вуглекислотні вогнегасники, пісок, ковдру.

Готовий продукт є невибухонебезпечний та нетоксичний. У відкритому полум'ї загоряється. Під час горіння КПП-плівки гасять водою.

9. ПРАВИЛА АВАРІЙНОЇ ЗУПИНКИ ВИРОБНИЦТВА

Аварійну зупинку здійснюють у випадку тривалого припинення подачі електроенергії під час виробництва, води на стадії очищення 2-ГЕМА, під час виходу з ладу вакуум-насосів, у випадку пожежі.

Для аварійної зупинки виробництва необхідно вимкнути все електрообладнання, стравити вакуум і прийняти заходи до усунення несправності або ліквідування пожежі.

Для запобігання аварії необхідно строго дотримуватися правил техніки безпеки і виробничої санітарії, виконувати інструкції з обслуговування обладнання, не допускати порушення встановлених норм технологічного режиму, не залишати виробничий процес без нагляду, слідкувати за станом обладнання і своєчасно усувати дефекти.

10. ВІДХОДИ ВИРОБНИЦТВА, СТІЧНІ ВОДИ І ВИКИДИ В АТМОСФЕРУ

Відходами виробництва є кубові залишки після перегонки 2-ГЕМА, залишки форміатного розчину ПА-6/ПВП у мурашиній кислоті. Ці відходи збираються в окрему ємність і вивозяться на звалище.

Стічними водами є вода після миття елементів установки для нанесення тонкого покриття на рухому підкладку, після промивання плівок та ємностей, що використовувалися для приготування ПМК та форміатного розчину ПА-6/ПВП, а також вода, що використовується у холодильниках установки для перегонки 2-ГЕМА. Стічні води під час виробництва КПП-плівок дозволяється зливати у загальну каналізацію.

Відходи мономеру. 2-ГЕМА (перша фракція і кубовий залишок після перегонки) переносять у відкриту поліетиленову ємність. Додають 0,5 мас.% від загальної кількості відходів мономеру пероксиду бензоїлу, перемішують 10 хвилин вручну, після чого додають 15 ± 5 мл 10%-ного водного розчину FeSO_4 (ГОСТ 6981-94). Ємність залишають під витяжкою протягом 48 годин. Твердий поліГЕМА, що утворюється, є нетоксичним продуктом і вивозиться на загальне звалище або подрібнюється для використання у гідропоніці.

Залишки форміатного розчину ПА-6/ПВП. Залишки форміатного розчину ПА-6/ПВП обробляють дистильованою водою, відфільтровують осаджений ПА-6 і висушують у вакуум –баросушарці. Висушений порошок додають до ПА-6 під час виробництва невідповідальних конструктивних виробів.

ІНСТРУКЦІЯ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС ВИГОТОВЛЕННЯ КПП-ПЛІВОК.

Загальні вимоги

Дана інструкція поширюється на усі види робіт, які здійснюються під час одержання КПП-плівок: очищення мономеру 2-ГЕМА, приготування полімер-мономерної композиції (ПМК), полімеризація, модифікування поверхні ГПМ форміатним розчином суміші ПА-6/ПВП, висушування КПП-плівки.

Приміщення, в яких проводяться роботи з одержання КПП-плівок, повинні бути обладнані загальною припливно-витяжною механічною вентиляцією, а процес модифікації поверхні ГПМ слід проводити у витяжній шафі лабораторії.

Під час виготовлення КПП-плівок використовують (мет)акриловий мономер – 2-ГЕМА, полімери – полівінілпіролідон та поліамід-6, ініціатор – персульфат калію, розчинник – мурашина кислота. 2-ГЕМА – токсична, легкозаймиста речовина. Персульфат калію – речовина, що може викликати алергічні реакції і бронхіальні астми. ПВП – нетоксична речовина, яка часто застосовується у медичній практиці, ПА-6 – нетоксичний полімер, який має велику зносостійкість та міцність. Мурашина кислота – токсична летка рідина, відноситься до речовин 2-го класу небезпеки (ГОСТ 12.1.007-76). Під час тривалого контакту здатна подразнювати слизові оболонки людини, а також залишати опіки на шкірі.

Під час роботи використовують електроприлади, електронагрівальні пристрої та установки, вакуум-установка.

До роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, які пройшли інструктаж з техніки безпеки і склали іспит. У випадку нещасних випадків або появи небезпеки аварії необхідно негайно припинити роботу, знеструмити лабораторію, надати першу допомогу потерпілому і терміново повідомити керівництво.

Спеціальні вимоги.

Перед початком роботи. Перевірити:

- відсутність витоку газу в лабораторії;
- справність загальної припливно-витяжної механічної вентиляції та витяжної шафи.
- справність електрообладнання і заземлення;
- наявність і справність індивідуальних засобів захисту (гумові рукавиці, захисна маска і окуляри, респіратор, гумовий фартух);
- наявність індивідуальних засобів пожежегасіння (хімічний та вуглекислотний вогнегасник, ковдра, пісок).
- наявність аптечки і засобів надання першої медичної допомоги.

Після перевірки лабораторії працівник вмикає витяжну вентиляцію, одягає спецодяг і приступає до роботи.

Під час роботи. В хімлабораторії можуть здійснюватись роботи з очищення мономерів, з дослідження процесів полімеризації, синтезу, модифікації та вивчення властивостей полімерів. Всі роботи пов'язані з використанням легкозаймистих, горючих, токсичних речовин, електроприладів, вакууму.

Правила безпечної роботи з 2-гідроксіетилметакрилатом (2-ГЕМА)

Роботи з 2-ГЕМА необхідно виконувати з увімкненою витяжною вентиляцією, на відстані від відкритих джерел вогню.

Під час перегонки використовувати тільки обігрівальні прилади з закритими спіралями. Зберігати мономер необхідно в темних бутлях в холодильнику за температури $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Зливи збирати в спеціальні ємності для органічних зливів.

У випадку попадання 2-ГЕМА в очі або на шкіру рук і обличчя, необхідно промити ці частини тіла великою кількістю проточної води.

Правила безпечної роботи з персульфатом калію

Під час роботи з препаратом слід застосовувати індивідуальні засоби

захисту (респіратор, гумові рукавиці, захисні окуляри), оскільки під час попадання препарату на шкіру, слизові оболонки, кишково – шлунковий тракт чи у дихальні шляхи здатен викликати алергічні реакції, дерматити, бронхіальну астму.

Приміщення, в яких проводять роботи з препаратом, повинні бути обладнані загальною припливно-витяжною механічною вентиляцією. Аналіз препарату слід проводити у витяжній шафі лабораторії.

Препарат зберігають у закритій тарі у закритих складських приміщеннях.

Правила безпечної роботи з мурашиною кислотою (МК)

Мурашина кислота відноситься до речовин 2-го класу небезпеки (ГОСТ 12.1.007-76). Гранично допустима концентрація її в повітрі робочої зони виробничих приміщень (ГДК) складає 1 мг/м. У випадку перевищення гранично допустимої концентрації пари мурашиної кислоти діють дратівливо на слизову оболонку верхніх дихальних шляхів і очей; мурашина кислота викликає також опік шкіри.

Під час роботи з препаратом слід застосовувати індивідуальні засоби захисту відповідно до типових галузевих норм. Не допускати потрапляння препарату всередину організму. Перша допомога при опіках - рясне промивання водою.

Приміщення, в яких проводяться роботи з препаратом, повинні бути обладнані загальною припливно-витяжною механічною вентиляцією. Аналіз препарату слід проводити у витяжній шафі лабораторії.

Мурашина кислота - легкозаймиста рідина з температурою спалаху 60 °С. Водний розчин, що містить 85% мурашиної кислоти, є горючою рідиною з температурою спалаху (у відкритому тиглі) 71 °С, температурою займання 83°С. Роботи з препаратом слід проводити далеко від вогню. У випадку загоряння для гасіння слід застосовувати розпорошену воду. Повинна бути забезпечена максимальна герметизація технологічного обладнання.

У випадку попадання на шкіру чи слизові оболонки слід промити великою кількістю води та звернутися до лікаря.

Зберігають МК у герметично закоркованій скляній тарі у складських приміщеннях.

Правила безпечної роботи із скляним посудом

Під час складання установок із скляного посуду, а також з'єднання окремих частин за допомогою гумових шлангів і інших роботах зі склом необхідно захищати руки рушником. Слідкувати, щоб кінці скляних трубок були оплавлені та зволожувати їх гліцерином.

Скляний та кварцовий посуд для використання під вакуумом необхідно попередньо випробувати в умовах максимального вакууму. Перед випробовуванням посуд необхідно обгорнути рушником або надіти чохол з металевої сітки.

Під час роботи з використанням вакууму необхідно надіти захисні окуляри або маску. Установку загородити від працівника захисним щитком.

У випадку змішування або розчинення речовин з виділенням тепла, а також для нагріву необхідно використовувати посуд з термостійкого скла.

Правила безпечної роботи з електрообладнанням

Працювати дозволяється тільки з робочим обладнанням, виготовленим згідно вимог ПУЕ для роботи у хімічній лабораторії. Підведення струму необхідно здійснювати лише гнучкими кабелями з гумовою ізоляцією. Всі прилади та електропристрої повинні бути заземленими неізольованим мідним або плетеним дротом із січенням не менше 1,5 мм². Електронагрівні пристрої встановлюють на азбестових підкладках або керамічній плитці. Після виявлення несправностей електрообладнання необхідно вимкнути та викликати електрика.

У випадку загоряння дротів або електроприладів, які перебувають під напругою, необхідно негайно вимкнути струм та гасити вуглекислотним вогнегасником, сухим піском або ковдрою.

Заходи першої допомоги

У випадку ураження працівника електричним струмом необхідно вимкнути струм, винести потерпілого на повітря, за необхідності зробити штучне дихання. Про випадок повідомити керівництво.

Під час поранення склом краї рани змастити йодом і накласти стерильну пов'язку. У випадку поранення вен накладають джгут вище рани, прикріплюють записку з вказаним часом накладання джгута та викликають швидку.

У разі термічних опіків першого ступеня (почервоніння) на опік накладають спиртовий компрес, після чого змащують протиопіковим засобом. У випадку опіків другого ступеня (поява пухирів) накладають марлю, зволожену 5%-ним розчином перманганату калію і роблять пов'язку.

Під час хімічних опіків рану необхідно промити великою кількістю води протягом 10-15 хв, після чого обробити:

- а) опіки кислотами – слабким розчином питної соди (5%-ним);
- б) опіки лугами – слабким розчином оцтової або лимонної кислоти

Після попадання хімічних речовин в очі, їх необхідно промити великою кількістю проточної води. У випадку отруєння хімічними речовинами потерпілого виносять на свіже повітря, звільняють від тісного одягу, терміново викликають швидку допомогу. Про усі випадки аварій і нещасних випадків, що викликають травмування працівників, терміново повідомляють керівництво.

Після закінчення роботи.

В кінці робочого дня працівник прибирає робоче місце. Зливи та надлишки здає на склад. Вимикає електроприлади, газ, воду, освітлення та витяжну вентиляцію. Обов'язково миє руки. Засоби індивідуального захисту залишає у спеціально відведених місцях.

У випадку невиконання даної інструкції на працівника очікує дисциплінарне покарання. В цьому випадку здійснюють повторний інструктаж на робочому місці з реєструванням у журналі, а також – повторне екзаменування знань з техніки безпеки.

ІНСТРУКЦІЯ З ПРОТИПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС ВИГОТОВЛЕННЯ КІГ-ПЛИВОК

1. До роботи допускаються особи, які пройшли інструктаж з протипожежної техніки.
2. Робота дозволяється тільки за наявності індивідуальних засобів пожежегасіння (пісок, ковдра, вогнегасники – вуглекислотний і хімічний), діючій вентиляції і наявності води.
3. Під час роботи з горючими речовинами дозволяється користуватись нагрівними приладами з закритими спіралями
4. Балони під тиском мають бути розміщені в окремих приміщеннях на відстані 1-1,5м від електроприладів та вогню.
5. Запаси легкозаймистих рідин на ділянці не повинні перевищувати денної норми, але не більше 3 л. В кінці робочого дня залишки необхідно здати на склад. Всі горючі речовини необхідно зберігати в спеціальних металічних ящиках з азбестовим футеруванням та подушкою з піску.
6. У випадку виникнення пожежі слід терміново повідомити пожежну службу, вимкнути електричний струм та приступити до гасіння, використовуючи індивідуальні засоби пожежегасіння:
 - у разі займання легко займистих речовин та інших хімічних речовин використовувати пінний вогнегасник, пісок, ковдру, а також, у відповідних випадках, розпилену воду;
 - у разі займання електрообладнання або електродротів – вуглекислотний вогнегасник типу ОУ.

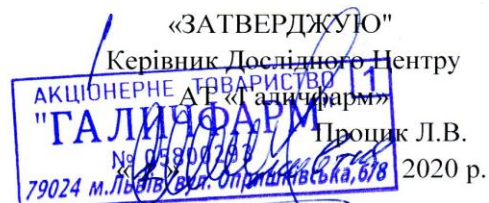
Перелік ГОСТ та ТУ використаних реактивів та матеріалів

№ з/п	ГОСТ, ТУ	Назва ГОСТ, ТУ	Номер пункту, у якому подано посилання
1	2	3	4
1	ТУ 6-01-1240-80	2-гідроксіетилметакрилат (2-ГЕМА)	1.1, 1.2, 2, 7
2	ТУ 64-9-03-86	полівінілпіролідон з молекулярною масою від 12 000 до 360 000 (ПВП)	1.1, 1.2, 3, 3.1, 7
3	ГОСТ 4146-75	персульфат калію (ПСК)	1.1, 1.2, 2, 3.1, 7
4	ГОСТ 6709-72	вода дистильована	1.1, 1.2, 2, 3.1, 3.2.1
5	Tarnamid-27	полікапроамід (ПА-6)	1.1, 1.2, 2, 7
6	ГОСТ 5848-73	мурашина кислота (НСООН)	1.1, 1.2, 2, 3.1, дод.1
7	ГОСТ 5100-85	сода кальцинована	3.2.1
8	ГОСТ 2768-84	ацетон марки «ч»	3.2.1
9	ГОСТ 61-75	оцтова кислота	3.2.1
10	ГОСТ 4204-77	соляна кислота марки «хч»	3.2.1
11	ТУ 64-1-909-80	Термошафа	3.2.1
12	ТУ 25-11-834-80	магнітна мішалка типу ММЗМ	3.3
13	ТУ 28-04-804-79	вакуум - насос 2НВР-5ДМ	3.3
14	ГОСТ 12302-83	поліетиленові пакети	3.3
15	ГОСТ 12.4.021-75	вентиляційні системи.	6
16	ГОСТ 12.1.005-88	загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони	6
17	ГОСТ 12.1.007-76	шкідливі речовини	6
18	ДСТУ 7239:2011	засоби індивідуального захисту	6
19	ГОСТ 12.4.016-83	одяг спеціальний захисний	6
20	ГОСТ 12.4.020-82	засоби індивідуального захисту рук	6
21	ГОСТ 6981-94	сульфат заліза	10

Додаток В



Акціонерне товариство «Галичфарм»



АКТ

випробовувань технологічного процесу формування композиційних гідрогелевих полі(вінілпіролідон-пр-2-ГЕМА)- поліамідних мембран розроблених Національним університетом «Львівська політехніка» на кафедрі хімічної технології переробки пластмас

В умовах Технологічної лабораторії Дослідного центру АТ «Галичфарм» в період з 6.10.2020 р. по 9.10.2020 р. здійснені випробовування технологічного процесу формування селективно-сорбційної гідрогелевої плівки зміцненої полікапроамід-полівінілпіролідоновим приповерхневим шаром, описаного у тимчасовому регламенті, розробленого на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка».

Проводили синтез гідрогелевої плівки на основі реакційної композиції 2-ГЕМА:ПВП:Н₂O = 48:12:40 % мас. Виготовлену гідрогелеву плівку піддавали модифікації з використанням розчину ПА-6:ПВП= 6,7:0,3% мас.

Встановили:

Розроблений технологічний процес формування зміцненої гідрогелевої плівки можливо реалізувати у лабораторії Дослідного центру АТ «Галичфарм» без додаткових витрат і рекомендувати виготовлені плівки для одержання лікарських форм пролонгованої дії.

Від ДЦ АТ «Галичфарм»

Старший інженер-технолог ДЦ
Литвин Н.П.

Начальник ТЛ ДЦ

Шалата В.Я.

Від НУ «Львівська політехніка»

Зав. кафедрою ХТПП, д.х.н., проф.
Суберляк О.В.

Аспірантка Яцульчак Г.В.

Н.с., к.т.н., Баран Н.М.

Ст.н.с., Мельник Ю.Я.

Додаток Г

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор

Національного університету
“Львівська політехніка”

Давидчак О.Р.

_____ 2020 р.



А К Т

про впровадження результатів НДР “Наукові основи технології одержання полімерних наногідрогелів підвищеної міцності зі спеціальною функційністю” (шифр: Інтерполімер) у навчальний процес

Комісія науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій у складі: проф. Атаманюк В.М., доц. Ларук М.М., проф. Братичак М.М., проф. Суберляк О.В., Яцульчак Г.В., склала акт про те, що результати науково-дослідної роботи “Наукові основи технології одержання полімерних наногідрогелів підвищеної міцності зі спеціальною функційністю” (номер держреєстрації 0120U102211) використовуються та впроваджені в навчальний процес кафедри ХТПП у теоретичні і лабораторні заняття, а саме:

– розроблені методики формування композиційних полімерних гідрогелевих мембран на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом та полікапроаміду 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”;

– результати досліджень формування композиційних полімерних гідрогелевих мембран на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом та полікапроаміду використовуються під час виконання магістерських кваліфікаційних робіт студентами спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія”.

Голова науково-методичної
ради ІХХТ, проф.  В.М. Атаманюк

Члени комісії: доц.  М.М. Ларук

проф.  М.М. Братичак

проф.  О.В. Суберляк

асп.  Г.В. Яцульчак