

О. М. Гриценко¹, Н. М. Баран¹, Л. Дулебова², Б. В. Бережний¹¹ НУ «Львівська політехніка», кафедра хімічної технології переробки пластмас² Технічний університет Кошице, кафедра технологій, матеріалів та автоматизованого виробництва
ogryts@gmail.com

НОВИЙ МЕТОД ОДЕРЖАННЯ ТРУБЧАСТИХ ВИРОБІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ ГЕЛІВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.02.195>

Розроблено метод одержання композиційних гідрогелевих трубчастих виробів підвищеної міцності на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом. Метод полягає у формуванні гідрогелевих трубок з наступним осадженням з розчину в їх зовнішню поверхню зміцнювального шару на основі поліаміду, модифікованого полівінілпіролідом. Одержані композиційні гідрогелеві трубки, які відзначаються достатньою міцністю, пружністю, еластичністю, а також здатністю витримувати внутрішній тиск у межах 24–43 кПа (180–320 мм рт. ст.).

Ключові слова: гідрогелі, гідрогелеві композити, поліамід, полівінілпіролідон, судинні протези.

Вступ

Протези судин крові – імплантовані пристрої, які функціонують в організмі людини в постійному контакт 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 [1].

На відміну від більшості синтетичних виробів, які використовуються в медицині, протези кровоносних судин розробляються так, щоб за своїми характеристиками максимально наближатися до натуральних судин. Варто зазначити, що на цей час жоден з синтетичних протезів не є ідеальним і має низку певних недоліків. З метою використання в протезуванні протестовано великий асортимент синтетичних текстильних волокон, враховуючи Ivalon, Orlon, Nylon і Dacron, а також нетекстильні матеріали (тефлон) [2]. Однак дослідження показали, що судини на основі цих матеріалів призводять до виникнення різних ускладнень, пов'язаних зі структурними дефектами, відсутністю податливості, дилатацією, великою опірністю крові та обструкцією. На цей час ринок судинних

протезів представляють текстильні водонепроникні імплантати з поліетилентерефталату та суцільних імплантів, одержаних з політетрафторетилену [2]. Давно підтверджено біосумісність, біостабільність та високу міцність під час розтягу протезів на основі поліетилентерефталату під час експлуатації протягом тривалого часу [3]. Використовуються в медичній практиці також поліуретанові протези [4]. Однак судинні протези з синтетичних матеріалів у багатьох випадках під час експлуатації є недовговічними через тромбоз і недостатній процес загоєння [5].

Тому питання розроблення нових судинних протезів і простих технологій для їх виготовлення залишається відкритим, а дослідження, пов'язані з його вирішенням потребують продовження. Це завдання знаходиться в сфері інтересів не тільки судинних хірургів, а й дослідників у галузі хімії, механіки, біотехнології тощо.

Завдяки своїм унікальним властивостям [6–8] перспективними матеріалами для виготовлення судинних протезів вбачаються полімерні гідрогелі. Полімерні гідрогелі одержують за допомогою насичення водою високогідрофільних структурованих полімерів. Під час набрякання, як правило, спостерігається фізичний перехід із склоподібного у високоеластичний стан. Внаслідок цього 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-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП), розроблені на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка» [9–12]. ГЕМА був вибраний як основний компонент гідрогелевої сітки через його розчинність у воді, а також присутність карбонільної групи, яка здатна координувати різні сполуки [13]. Полі-2-гідроксіетилметакрилат (пГЕМА) та його кополімери характеризуються високим ступенем водопоглинання, здатністю сорбувати низькомолекулярні речовини, високими біосумісністю та низькою тромбогенністю [14–16]. ПВП привернув велику увагу завдяки своїм унікальним властивостям, такими як біосумісність, нетоксичність, розчинність в воді і багатьох органічних розчинниках, стабільність рН, спорідненість до складних як гідрофобних, так і гідрофільних речовин, а також хімічною інертністю в фізіологічних реакціях [17]. Використання ПВП відкриває додаткові можливості під час одержання та стабілізації нанопорошків металів [18, 19], модифікації різних речовин та матеріалів [20–22], удосконалення сучасних технологій [23], одержання нових функціональних матеріалів [24–26] і, відповідно, розширення галузей їх використання.

Одержані гідрогелі на основі кополімерів ГЕМА з ПВП (пГЕМА-пр-ПВП) привертають увагу еластичністю, пружністю, достатньою пористістю, високою хімічною та біологічною інертністю, антитромбогенністю [9], 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 [10], що одним з методів підвищення міцнісних характеристик виробів на основі полімерних гідрогелів є модифікування їх поверхні нанесенням додаткових зміцнювальних шарів, наприклад, на основі інтерполімерного комплексу ПА-6/ПВП за допомогою методу осаджувальної дифузії з форміатного розчину.

Мета дослідження

Метою цієї роботи є розроблення методу формування трубчастих виробів з композиційних гідрогелів на основі кополімерів пГЕМА-пр-ПВП підвищеної міцності, які можна використати як судинні протези.

Матеріали і методи досліджень

Для одержання гідрогелевих трубчастих виробів використовували: 2-гідроксіетилметакрилат (Sigma Chemical Co), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 130 Н/м², $T_{\text{кип.}} = 351\text{K}$); полівінілпіролідон (AppliChem GmbH) високої очистки з ММ 12000 перед використанням сушили за 338 К у вакуумі 2–3 год; неорганічні солі (феруму (II) сульфат, аргентуму нітрат) використовували марок ч.д.а. Для одержання модифікувального розчину використовували полікапроамід (ПА-6) торгової марки “Tagnamid-27”, мурашину кислоту маркування “ч” із вмістом основної речовини 90 %. Склад модифікувального розчину: (ПА-6/ПВП) : НСООН = 7:93 мас.%, ПА-6:ПВП = 95:5 мас.%.

Синтез пГЕМА-пр-ПВП кополімерів здійснювали у присутності FeSO₄ за температури $t = 20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ на повітрі без додаткового вакуумування вихідної композиції [27]. З метою суміщення стадій синтезу гідрофільного полімеру і подальшого його набрякання, полімеризацію проводили в воді. Синтез гідрогелю з одночасним формуванням трубчатого виробу відбувався у полімеризаційній формі.

Для підвищення механічної міцності гідрогелеві трубки модифікували тонким шаром внаслідок дифузійного осадження суміші ПА-6/ПВП з розчину у мурашиній кислоті [10]. Одностороннє нанесення тонкого поліамідного шару на поверхню гідрогелевих трубок здійснювали внаслідок контакту форміатного розчину ПА-6/ПВП з поверхнею зразка гідрогелю протягом певного проміжку часу – від 1 до 10 min із наступним випаровуванням розчинника за температури 75–80 °C протягом 30 хв. Одержані композиційні гідрогелеві трубки перед дослідженням гідратували 24 год у дистильованій воді за кімнатної температури.

Для дослідження фізико-механічних характеристик одержаних виробів використовували зразки у вигляді блоків, плівок та трубок у гідратованому стані. Деформаційно-пружні характеристики – число твердості (Н, МПа) та число пруж-

ності (E, %) – визначали на твердомірі ТШР-320 вимірюванням різниці між глибиною занурення індентора в зразок під дією попереднього та загального навантаження [27]. Границю міцності (σ , МПа) та відносьне видовження під час прориву (ϵ , %) синтезованих матеріалів визначали методом прориву плівкового зразка, закріпленого в кільцеподібному затискачі, під дією штиревого індентора з використанням розривної машини “Kimuga” типу 050/RT-6010 [10]. Для дослідження стійкості до внутрішнього тиску гідрогелевих трубчастих зразків сконструйовано лабораторну установку та розроблено методику, суть якої полягає у фіксації тиску рідини, під дією якого відбувається прорив зразка [28].

Товщину плівок вимірювали за допомогою індикаторного товщиноміра ТР 10–60 із точністю $\pm 0,01$ мм. Величину поверхневої адсорбції ПА-6/ПВП (A, $\text{кг}/\text{м}^2$) визначали як відношення маси утвореного модифікувального шару до площі поверхні, що підлягала модифікуванню:

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

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

Результати досліджень та їх обговорення

Вихідні ГЕМА/ПВП/Н₂О композиції характеризуються високою текучістю, що забезпечує їх здатність до переробки у трубки методом заливання. Гідрогелеві трубчасті вироби одержували у полімеризаційній формі, основними елементами якої є матриця 1 та пуансон 2 (рис. 1, а). З метою полегшення видалення виробу з форми, зовнішню формувальну поверхню (матрицю) виготовляли з поліпропілену, оскільки адгезія пГЕМА-пр-ПВП кополімерів до нього є найменшою [29]. Після стадії формування гідрогелеву трубку разом зі скляним пуансоном (рис. 1, б) видаляли з матриці 1. Перед нанесенням зміцнювального шару на зовнішню поверхню гідрогелевої трубки її гідратували у воді до рівноважно набряклого стану.

На основі здійснених досліджень виділено такі основні стадії процесу формування композиційних двошарових гідрогелевих трубчастих виробів: дозування композиції; полімеризація; механічна обробка (відтинання країв); нанесення

модифікувального шару; випаровування розчинника; гідратування гідрогелевої трубки.

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

На основі результатів попередніх досліджень [9, 27], для одержання гідрогелевих трубок використали кополімеризацію ГЕМА з ПВП в присутності феруму сульфату (II). Полімеризація відбувається з високою швидкістю за кімнатної температури, на повітрі, що дає можливість значно спростити та здешевити процес, скоротити його тривалість і розширити можливості його використання. Для синтезу використовували композиції зі складом ГЕМА : ПВП = 90–60 : 10–40 мас.ч., які містили від 50 до 200 мас.ч. розчинника Н₂О. 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 ГЕМА, підвищується в'язкість композиції, яка важко дозується та деаерується.

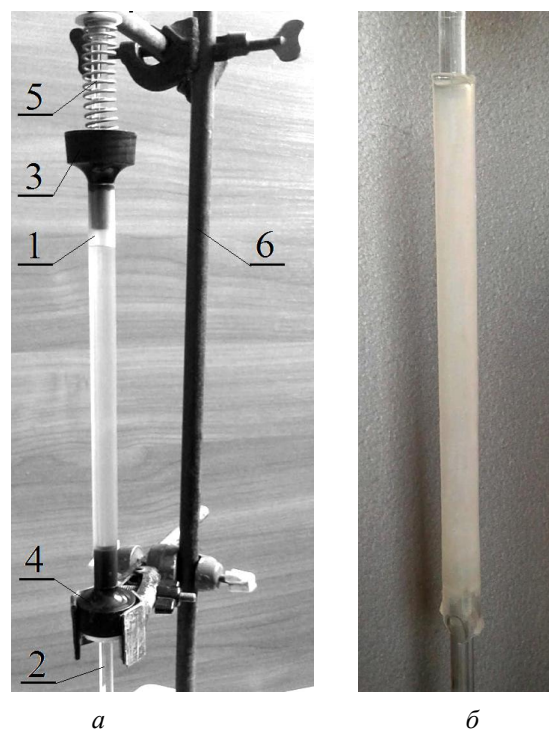


Рис. 1. Лабораторний пристрій для одержання гідрогелевих трубок (а) та гідрогелева трубка на пуансоні (б): 1 – матриця; 2 – пуансон; 3, 4 – калібрувальна вставка; 5 – притискна пружина; 6 – штатив

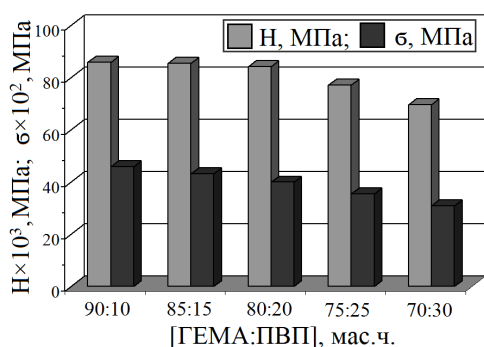
Основними фізико-механічними властивостями, які визначають придатність полімерного матеріалу для виготовлення судинних протезів є міцність, еластичність та пружність [1–5]. Міцність гідрогелевих зразків характеризували на основі результатів дослідження їх границі міцності під час прориву (σ , МПа) та числа твердості (Н, МПа). Пружність оцінювали за числом пружності (Е, %), а еластичність – за відносним видовженням під час прориву (ϵ , %). З метою встановлення композиційного складу, який би забезпечив оптимальні характеристики гідрогелевих трубчастих виробів, здійснені дослідження вмісту ПВП (рис. 2) та розчинника (рис. 3) у вихідній композиції на фізико-механічні властивості гідрогелів.

Як видно з результатів, із збільшенням вмісту ПВП у вихідній композиції зменшуються

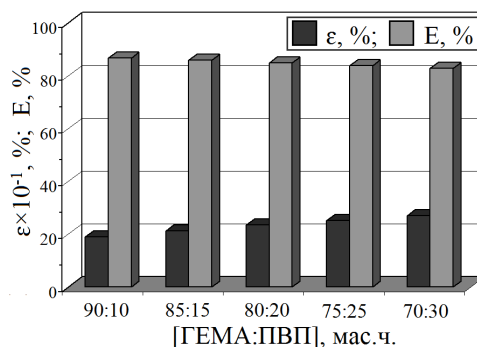
міцність та пружність гідрогелевих зразків, водночас еластичність їх зростає, що обумовлено вимиванням ПВП під час гідратації кополімеру і збільшенням вільного об'єму. Внаслідок цього, що більша кількість хімічно нез'язаних макромолекул ПВП міститься в одиниці об'єму полімеру, то менша його густина сітки і то більш розрихленим є полімер [30].

Водночас встановлено [10], що із зростанням пористості гідрогелю покращується величина адсорбція 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 ГЕМА : ПВП = 80 : 20 мас.ч. Отже, оптимальні властивості гідрогелів забезпечуються за вмісту води у вихідній композиції в межах 75 мас.ч.

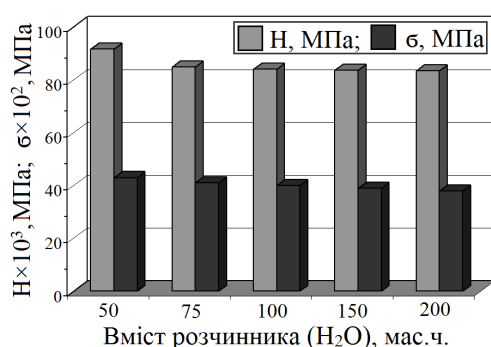


а

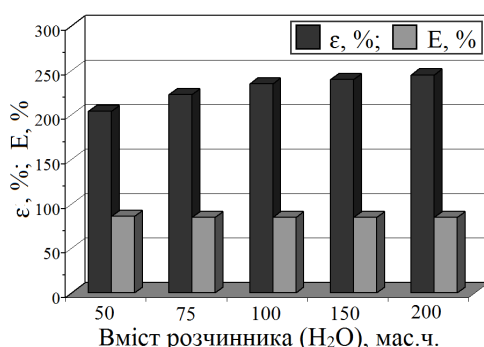


б

Рис. 2. Залежність числа твердості (Н, МПа) і границі міцності під час прориву (σ , МПа) (а), а також числа пружності (Е, %) і відносного видовження під час прориву (ϵ , %) (б) гідрогелів на основі пГЕМА-пр-ПВП кополімерів від складу вихідної композиції ГЕМА:ПВП (Композиція: $H_2O=1:1$)



а



б

Рис. 3. Залежність числа твердості (Н, МПа) і границі міцності під час прориву (σ , МПа) (а), а також числа пружності (Е, %) і відносного видовження під час прориву (ϵ , %) (б) гідрогелів на основі пГЕМА-пр-ПВП кополімерів від вмісту розчинника (ГЕМА : ПВП = 80:20 мас.ч.)

Таким чином, гідрогелеві трубки формували з використанням вихідної полімер-мономерної композиції складу ГЕМА:ПВП:Н₂О = 80:20:75 мас.ч. і ініціувальної системи на основі сульфату заліза (II). 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 гідрогеля [23]. Дослідження здійснювали, використовуючи плівкові зразки. Звичайно, що час витримання зразка у модифікувальному розчині буде впливати на характеристики модифікувального шару і композиту загалом. Встановлено [10], що витримання зразків у модифікувальному розчині позитивно впливає на міцність композиційного гідрогелю. Однак після 5 хв модифікування різко погіршуються пружність та еластичність композитів. Водночас досліджено, що тривалість витримання гідрогелевих плівкових зразків у модифікувальному розчині позитивно впливає на величину поверхневої адсорбції суміші ПА-6 з ПВП.

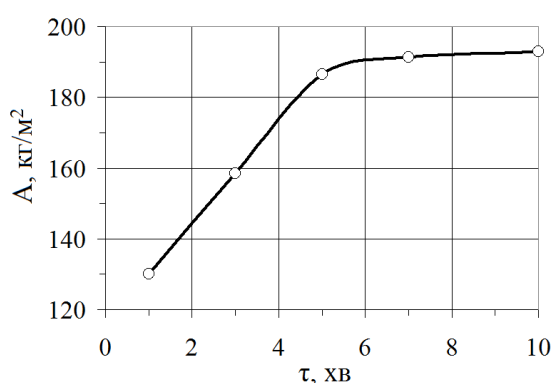


Рис. 4. Залежність поверхневої адсорбції (A , $\text{кг}/\text{м}^2$) із мурашинокислого розчину суміші ПА6/ПВП від часу (τ , хв) модифікування гідрогелевих плівок (ГЕМА:ПВП:Н₂О = 80:20:75 мас.ч.)

Водночас існують відомості [29], що протезна трансплантатна інфекція є одним з основних ускладнень судинної хірургії, яке пов'язане з високим рівнем захворюваності. Основною причиною інфекції судинного трансплантата є забруднення під час первісної хірургічної процедури. Найпоширенішими бактеріями, які культивуються з заражених трансплантатів, є

Встановлено (рис. 4), що адсорбція зміцнювального шару до гідрогелевої підкладки прямолінійно зростає протягом перших 5 хв витримання гідрогелевого зразка у модифікувальному розчині, після чого величина адсорбції змінюється незначно. Таким чином для наступних досліджень встановлюємо тривалість стадії витримання гідрогелевих трубок у модифікувальному розчині 5 хв.

На основі одержаних результатів та, використовуючи спроектоване лабораторне обладнання, відформовані трубчаті гідрогелеві зразки з різним складом вихідної полімер-мономерної композиції. Міцність трубчастих виробів, придатних для використання як судинних протезів, додатково характеризують здатністю витримувати внутрішній тиск. З цією метою здійснені дослідження стійкості одержаних гідрогелевих трубок до внутрішнього тиску (рис. 5). Як бачимо, стійкість до розриву від внутрішнього тиску модифікованих зразків майже удвічі є вищою за міцність немодифікованих і знаходиться в допустимих межах експлуатації кровоносних судин.

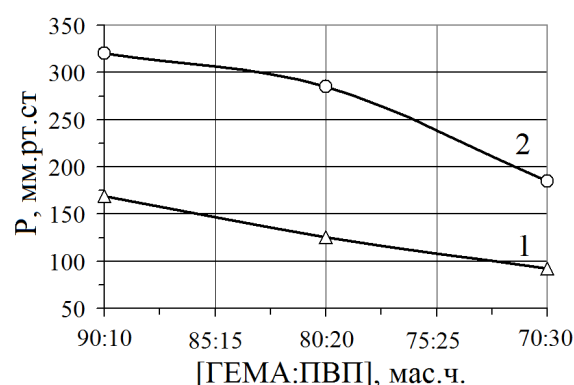


Рис. 5. Залежність максимального тиску на розрив (P , мм рт. ст.) від складу вихідної композиції (композиція: Н₂О = 1:1 мас.ч.): 1 – гідрогелевий трубчастий зразок на основі кополімеру пГЕМА-пр-ПВП; 2 – гідрогелевий трубчастий зразок (ПА/ПВП)/ пГЕМА-пр-ПВП

Staphylococcus aureus, Staphylococcus epidermidis, діфтероїди і грамнегативні кишкові організми [31].

Поєднання в розробленому методі процесів одержання трубчастих виробів і відновлення йонів металів на стадії полімеризації [12], забезпечило можливість одержання композиційних сріблонатованих трубчастих

гідрогелів з бактерицидними та антифунгальними властивостями, що підтверджено медико-біологічними дослідженнями на прикладі тест-культур бактерій *Escherichia coli* (*E. coli*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Staphylococcus epidermidis* (*S. epidermidis*), *Streptococcus viridans* (*Str. viridans*) і диплоїдного грибка *Candida albicans* (*C. albicans*).

Внаслідок порівняльного аналізу бактерицидних та антифунгальних властивостей ненаповнених та Ag(0)-наповнених гідрогелів щодо використаних мікроорганізмів встановлено, що ненаповнені гідрогелі не проявляють бактерицидних та антифунгальних властивостей. Водночас матеріали, які містять Ag(0) блокують ріст бактерій та грибів (таблиця).

Бактерицидна та антифунгальна активність сріблоразповнених гідрогелевих трубок, одержаних на основі кополімерів ГЕМА з ПВП

Величина зони затримки росту мікроорганізмів, мм				
<i>S. aureus</i>	<i>S. epidermidis</i>	<i>Str. viridans</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
12, 10, 9	12, 8, 9	11, 11, 9	3, 3, 0	11, 11, 7

Висновки

Опрацьовано особливості технології формування композиційних двошарових гідрогелевих трубок на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом, які зміцнені шаром полімерної суміші полікапроамід/полівінілпіролідон. Одержано трубчаті гідрогелеві вироби з підвищеною міцністю з можливістю забезпечення бактерицидних та антифунгальних властивостей.

Запропонована технологія є простою для впровадження у виробництво, не потребує складного апаратурного оформлення. Така технологія є пріоритетною і потребує розвитку, враховуючи перспективність одержуваних виробів. Одержані композиційні двошарові гідрогелеві трубки з підвищеною міцністю рекомендовано для подальших доклінічних досліджень на можливість використання як протезів кровоносних судин.

References

1. Popova I. V., Stepanova A. O., Sergeevichev D. S., Akulov A. E., Zakharova I. S., Pokushalov A. A., Laktionov P. P., Karpenko A. A. (2015) Comparative study of three vascular grafts produced by electrospinning in vitro and in vivo. *Patologiya krovoobrashcheniya i kardiokhirurgiya*, 19(4), 63–71. [in Russian].
2. Khlif H., Abdessalem S. B., Dhouib S., Sakli F. (2011). Contribution to the Improvement of Textile Vascular Prostheses Crimping. *Trends in Applied Sciences Research*, 6, 1019–1027. DOI: 10.3923/tasr.2011.1019.1027.
3. Marzougui S., Abdessalem S. B., Sakli, F. (2009). Viscoelastic behavior of textile artificial ligaments / S. Marzougui, S. B. Abdessalem, F. Sakli. *J. Applied Sci*, 9, 2794–2800. <https://DOI: 10.3923/jas.2009.2794.2800>.

4. Grasl C., Bergmeister H., Stoiber M., Schima H., Weigel G. (2010). Electrospun polyurethane vascular grafts: In vitro mechanical behavior and endothelial adhesion molecule expression. *J. Biomed. Mater. Res.*, 93A, 716–723. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32584>.

5. Chlupác J., Filová E., Bacáková L. (2010). Vascular prostheses: 50 years of advancement from synthetic towards tissue engineering and cell therapy. *Rozhledy*, 89, 85–94.

6. Khan S., Ullah A., Ullah K., Rehman N. (2016). Insight into hydrogels. *Designed Monomers and Polymers*, 19(5), 456–478. <http://dx.doi.org/10.1080/15685551.2016.1169380>.

7. Jumadilov T., Abilov Z., Kondaurov R., Himersen H., Yeskalieva G., Akylbekova M., Akimov A. (2015). Influence of Hydrogels Initial State on their Electrochemical and Volume-Gravimetric Properties in Intergel System Polyacrylic Acid Hydrogel and Poly-4-vinylpyridine Hydrogel. *Chemistry & Chemical Technology*, 9(4), 459–462. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht09.04.459>

8. Gibas I., Janik H. (2010). Review: Synthetic Polymer Hydrogels for Biomedical Applications. *Chemistry & Chemical Technology*, 4(4), P. 297–304.

9. Suberlyak O., Skorokhoda V. (2018). Hydrogels based on polyvinylpyrrolidone copolymers. In S. Haider, A. Haider (Ed.), *Hydrogels* (pp. 136–214). London: IntechOpen. DOI: 10.5772/intechopen.72082.

10. Grytsenko O. M., Hnatchuk N. M., Suberlyak O. V. (2013). Vplyv initsiyuvalnoy systemy na strukturu ta vlastyosti hidroheliiv na osnovi kopolimeriv polivinilpirolidonu. *Skhidno-Yevropeyskyy zhurnal peredovyykh tekhnolohiy – Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5/8(65), 59–63. [in Ukrainian].

11. Skorokhoda V. (2010). Matrix polymerization of 2-Hydroxyethylmethacrylate in the presence of polyvinylpyrrolidone in permanent magnetic field. *Chemistry & Chemical Technology*, 4, 191–196.

12. Suberlyak O. V., Skorokhoda, V. Y., Grytsenko O. M. (2000). Naukovi aspekty rozroblennya tekhnolohiyi syntezu hidrofilnykh kopolimeriv polivinilpirolidonu. *Voprosy khymyy u khymycheskoy tekhnolohy*, 1, 236–238. [in Ukrainian].
13. Montheard J., Chatzopoulos M., Chappard D. (1992). 2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA): chemical properties and applications in biomedical fields. *Journal of Macromolecular Science*, 32, 1–34. <https://doi.org/10.1080/15321799208018377>.
14. Yanez F., Concheiro A., Alvarez-Lorenzo C. (2008). Macromolecule release and smoothness of semiinterpenetrating PVP–pHEMA networks for comfortable soft contact lenses. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 69, 1094–1103. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2008.01.023>.
15. Malešić N., Rusmirović J., Jovašević J. (2014). Antimicrobial Hydrogels Based on 2-hydroxyethylmethacrylate and Itaconic Acid Containing Silver (I) Ion. *Tehnika*, 69, 563–568. DOI: 10.5937/tehnika1404563M.
16. Prasitsilp M., Siriwittayakorn T., Molloy R., Suebsanit N., Siriwittayakorn P., Veeranondha S., (2003). Cytotoxicity study of homopolymers and copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate and some alkyl acrylates for potential use as temporary skin substitutes. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14, 595–600. <https://doi.org/10.1023/A:1024066806347>.
17. Teodorescu M., Bercea M. (2015). Poly(vinylpyrrolidone) – a versatile polymer for biomedical and beyond medical applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54, 923–943. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.979506>.
18. Reverberi A., Salerno M., Lauciello S., Fabiano B. (2016). Synthesis of copper nanoparticles in ethylene glycol by chemical reduction with vanadium (+2) salts. *Materials*, 9, 809–820. <https://doi.org/10.3390/ma9100809>.
19. Grytsenko O. M., Hayduk A. V., Bedl'ova Kh. M., Gaydos I. (2016). Strukturni kharakterystyky khimichno vidnosnoho nikelyu yak napovnyuvacha polimernykh hidroheliiv. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika"*, 841, 351–357. [in Ukrainian].
20. Fan M., Zhang L., Wang R., Guo H., Jia S. (2017). Facile and controllable synthesis of iron nanoparticles directed by montmorillonite and polyvinylpyrrolidone. *Applied Clay Science*, 144, 1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.022>.
21. Bashtyk Y., Fechan A., Grytsenko O., Hotra Z., Kremer I., Suberlyak O., Aksimentyeva O., Horbenko Y., & Kotsarenko, M. (2019). Electrical elements of the optical systems based on hydrogel – electrochromic polymer composites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 672(1), 150–158. DOI:10.1080/15421406.2018.1550546.
22. Grytsenko O. M., Skorokhoda V. Y., Shapoval P. Y., Bukhvak I. V. (2000). Doslidzhennya pryshcheplenoyi polimeryzatsiyi na PVP, initsiyovanyoi solyamy metaliv zminnoyi valentnosti. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika"*, 414, 82–85. [in Ukrainian].
23. Suberlyak O. V., Baran N. M., Yatsul'chak H. V. (2017). Physicomechanical properties of the films based on polyamide–polyvinylpyrrolidone mixtures. *Materials Science*, 53, 392–397. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0087-6>
24. Suberlyak O., Grytsenko O., Hishchak Kh., Hnatchuk N. (2013). Researching influence the nature of metal on mechanism of synthesis polyvinylpyrrolidone metal copolymers. *Chemistry and Chemical Technology*, 7, 289–294. <http://ena.lp.edu.ua:8080/handle/ntb/23488>.
25. Roy N., Saha N.: PVP-based hydrogels: synthesis, properties and applications [in:] F. V. Câmara and L. J. Ferreira (Ed.), *Hydrogels: Synthesis, Characterization and Applications*. Nova Science, Hauppauge, NY, USA, 2012, 227–252.
26. Grytsenko O. M., Naumenko O. P., Suberlyak O. V., Dulebova L., Berezhnyy B. V. (2020). The technological parameters optimization of the graft copolymerization 2-hydroxyethyl methacrylate with polyvinylpyrrolidone for nickel deposition from salts. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 1, 25–32. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-128-1-25-32
27. Suberlyak O., Grytsenko O., Kochubei V. (2015). The role of FeSO₄ in the obtaining of polyvinylpyrrolidone copolymers. *Chemistry & Chemical Technology*, 9, 429–434. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht09.04.429>.
28. Suberlyak O., Grytsenko O., Baran N., Yatsulchak G., Berezhnyy B. (2020). Formation Features of Tubular Products on the Basis of Composite Hydrogels. *Chemistry & Chemical Technology*, 14(3), 312–317. <https://doi.org/10.23939/chcht14.03.312>.
29. Grytsenko O., Spišák E., Dulebová L., Moravskii V., Suberlyak O. (2015). Sorption capable film coatings with variable conductivity. *Materials Science Forum*, 818, 97–101. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.818.97>.
30. Suberlyak O. V., Hrytsenko O. M., Hishchak K. Y. (2016). Influence of the metal surface of powder filler on the structure and properties of composite materials based on the co-polymers of methacrylates with polyvinylpyrrolidone. *Materials Science*, 52, 155–164. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9938-9>.
31. Sousa J. V., Antunes L., Mendes C., Marinho A., Gonçalves A., Gonçalves Ó., Matos, A. (2014). Prosthetic vascular graft infections: A center experience. *Angiologia e Cirurgia Vascolar*, 10(2), 52–57. [https://doi.org/10.1016/S1646-706X\(14\)70050-3](https://doi.org/10.1016/S1646-706X(14)70050-3).

О. М. Грищенко, Н. М. Баран, Л. Дулебова, Б. В. Бережний

O. M. Grytsenko¹, N. M. Baran¹, L. Dulebova², B. V. Berezhnyy¹

¹Department of Chemical Technology of Plastics Processing

²Technical University of Kosice, Department of Technology,
Materials and Automated Production

ogryts@gmail.com

A NEW OBTAINING METHOD OF TUBULAR PRODUCTS BASED ON POLYMER GELS

The method for obtaining composite hydrogel tubular products with the increased strength on the basis of copolymers of 2-hydroxyethylmethacrylate with polyvinylpyrrolidone has been developed. The method consists in the formation of hydrogel tubes with a subsequent precipitation from the solution into their outer surface of the reinforced layer based on polyamide, modified with polyvinylpyrrolidone. The obtained composite hydrogel tubes are characterized by the sufficient strength, resilience, elasticity, as well as the ability to withstand an internal pressure within 24–43 kPa (180–320 mm Hg).

Key words: hydrogels, hydrogel composites, polyamide, polyvinylpyrrolidone, vascular prostheses.