

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА (НАНО)КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Н. М. Баран, О. М. Гриценко, В. С. Моравський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас
nataliia.m.baran@lpnu.ua

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА СОРБЦІЙНІ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛЬ/ПОЛІКАПРОАМІДНИХ ДВОШАРОВИХ МЕМБРАН

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.02.171>

Подано результати дослідження впливу молекулярної маси полівінілпіролідону (ПВП) на властивості композиційних гідрогель/полікапроамідних мембран, які одержували модифікуванням гідрогелевих плівок на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з ПВП за допомогою нанесення ультратонких шарів на основі суміші поліаміду (ПА-6) з ПВП. Встановлено, що величина взаємодії між шарами композиційних мембран, а також їх властивості – водовміст, міцність під час прориву, коефіцієнти соле- та водонепроникності, значною мірою залежать від молекулярної маси ПВП як у складі вихідної полімер-мономерної композиції, так і у модифікувальному ПА-6/ПВП розчині.

Ключові слова: двошарові мембрани; композиційні гідрогелі; 2-гідроксіетилметакрилат; полівінілпіролідон; поліамід; молекулярна маса.

Вступ

Сьогодні синтез та дослідження полімерних гідрогелів є одним із пріоритетних напрямів полімерної науки та практики, який активно розвивається. Основні галузі використання гідрогелів – медична галузь, фармацевтика, біоінженерія, косметологія тощо [1–6]. Розвиток технологій синтезу та модифікування полімерних гідрогелевих матеріалів забезпечує їм широкий спектр властивостей і, відповідно, розширення галузей застосування на практиці. Можливість одержання полімерних гідрогелів із прогнозованими експлуатаційними характеристиками – надзвичайно важливе й актуальне завдання сучасної полімерної хімії. Унікальною властивістю гідрогелів є їх здатність набрякати у воді та інших розчинниках. Нерозчинність гідрогелів забезпечується їх просторово зшитою структурою. Внаслідок сорбції води чи гідроксилвмісного органічного розчинника в таких сітчастих гідрофільних полімерах утворюється двофазна система, яка складається із ланцюгів полімеру, хімічно і (або) фізично

зв'язаних між собою, і води, яка заповнює вільний простір в сітці [7].

Гідрогелі характеризуються високою сорбційною здатністю щодо низькомолекулярних речовин, проникністю для рідин та газів, що є передумовою їх використання для виготовлення різних дифузійних мембран [7]. Однак істотним недоліком гідрогелевих мембран є їх низька механічна міцність. З метою покращення міцнісних характеристик полімерні гідрогелі модифікують, одержуючи на їх основі композиційні плівкові матеріали [8]. Наприклад, найпростішим методом підвищення міцності плівкових гідрогелів є їх армування за допомогою сітчастих матеріалів та волокон різної природи [9, 10]. Армовані гідрогелеві плівки демонструють задовільні механічні властивості, водночас характеризуються гетерогенною структурою, необхідну міцність якої можливо забезпечити лише хімічним зв'язком між полімерною матрицею та армувальною сіткою [11]. Перспективним способом покращення експлуатаційних характеристик гідрогелевих мем-

бран є одержання багат шарових матеріалів [12], наприклад, поверхневим модифікуванням за допомогою нанесення ультратонких шарів на основі багатокomпонентних полімерних розчинів [13, 14].

На особливу увагу в напрямі створення композиційних мембран підвищеної міцності заслуговують гідрогелеві матеріали на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом (пГЕМА-пр-ПВП), розроблені на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка” [15]. Запропоновано спосіб підвищення міцності мембран на основі пГЕМА-пр-ПВП кополімерів модифікуванням їх поверхні зміцнювальним полімерним шаром, який формують осадженням із форміатного розчину на основі суміші поліаміду (ПА-6) з ПВП [16].

Властивості гідрогелів, зокрема композиційних, а отже, і сфера їх використання, насамперед, залежать від природи полімерної матриці та компонентів вихідної композиції. ГЕМА вибрано як основний компонент гідрогелевої сітки через його розчинність у воді, а також наявність карбонільної групи, яка здатна координувати різні сполуки [17]. Полі-2-гідроксіетилметакрилат (пГЕМА) та його кополімери характеризуються високим ступенем водопоглинання, здатністю сорбувати низькомолекулярні речовини, біосумісністю та низькою тромбогенністю [18–20]. ПВП привернув велику увагу завдяки своїм унікальним властивостям, таким як біосумісність, нетоксичність, розчинність у воді та багатьох органічних розчинниках, стабільність рН, а також хімічна інертність у фізіологічних реакціях [21]. Водночас ПВП впливає на перебіг полімеризації ГЕМА (полімеризація ГЕМА в присутності ПВП відбувається за матричним механізмом), формування структури та властивості кінцевого продукту. “Матричний ефект” [15], коли молекули мономера сольватовані на полімерній матриці, сприяє зростанню швидкості полімеризації, перебігу реакції із передаванням кінетичного ланцюга на макромолекулу ПВП і утворенню прищепленого сітчастого кополімеру [15]. Під час синтезу кополімерів ГЕМА з ПВП їх структура, а, відповідно, і властивості залежатимуть не лише від вмісту ПВП у вихідній композиції, але й від його молекулярної маси

[22]. Особливо цікаве дослідження впливу молекулярної маси ПВП на адгезійну міцність між гідрогелевою підкладкою та зміцнювальним шаром.

Мета роботи – встановити закономірності впливу молекулярної маси ПВП на властивості композиційних гідрогель/полікапроамідних мембран.

Матеріали та методи досліджень

Для формування композиційних двошарових мембран використовували: 2-гідроксіетилметакрилат торгової марки Bisomer (США); ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль медичний, високого очищення, торгової марки SIAL “Sigma-Aldrich” (США) і ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль торгової марки AppliChem GmbH (Німеччина) кваліфікації “фарм.”; воду дистильовану, персульфат калію, ПА-6 торгової марки “Tarnamid-27” (Польща), мурашину кислоти маркування “ч” із вмістом основної речовини 90 %. Для одержання мембрани-підкладки використовували полімер-мономерну композицію складу: ГЕМА:ПВП:Н₂О = 48:12:40 мас. %, модифікувальний розчин складу: ПА-6/ПВП:НСООН=7:93 мас. %; ПА-6:ПВП = 95:5 мас. %.

Формування композиційних двошарових мембран здійснювали у дві стадії [23]: одержання гідрогелевих мембран-підкладок на основі пГЕМА-пр-ПВП кополімерів із подальшим їх модифікуванням ультратонким шаром суміші ПА-6/ПВП.

Значення поверхневої адсорбції ПА-6/ПВП (A , кг/м²) визначали за методикою, описаною у [23]. Границю міцності (σ , МПа) та відносне видовження під час прориву (ε , %) синтезованих матеріалів досліджували методом прориву плівкового зразка, закріпленого в кільцеподібному затискачі, під дією штирового індентора із використанням розривної машини “Kimura” типу 050/RT-6010 зі швидкістю деформування зразка 25 мм/хв [24]. Водовміст (W , %) визначали ваговим методом за різницею маси сухого та набряклого зразків [25]. Вимірювання проникності композиційних двошарових мембран для води і натрію хлориду здійснювали методом осмосу [26].

Результати досліджень та їх обговорення

Запропонований спосіб одержання композиційних гідрогелевих мембран полягає у здійсненні стадії одержання гідрогелевого плівкового виробу та стадії формування ультратонкого полімерного шару осадженням із розчинів. Спосіб забезпечує модифікацію гідрогелевих плівок на основі рідкоструктурованих кополімерів пГЕМА-пр-ПВП і утворення зміцнювальних структурованих шарів на їх поверхні. Для одержання такого шару використано модифікувальний розчин ПА-6/ПВП у мурашиній кислоті. Використання ПВП у зміцнювальному шарі забезпечує ефективну дифузію модифікувального розчину в поверхневий шар гідрогелевого плівкового виробу, що сприяє утворенню щільної поверхневої плівки і дає змогу одержати композиційні гідрогелеві мембрани підвищеної міцності, з можливістю спрямованого регулювання їх властивостей.

Для одержання композиційних мембран використано методику формування ультратонкої полікапроамідної плівки на водовмісній поверхні гідрогелю. Проведеними дослідженнями показано, що осадження зміцнювального шару на основі суміші ПА-6/ПВП відбувається з розчину мурашиної кислоти у присутності води набряклої гідрогелевої мембрани-підкладки. Осадження здійснюється внаслідок зменшення розчинності суміші ПА-6/ПВП, спричиненого змішуванням вільної води з об'єму гідрогелю із мурашиною кислотою.

Основною характеристикою композиційних мембран, яка впливає на їхні міцнісні властивості, є адгезія зміцнювального шару до гідрогелевої підкладки. Зв'язок зміцнювального шару із гідрогелевою підкладкою забезпечується, переважно, завдяки сорбції модифікувального розчину порами гідрогелю. Водночас адгезія зміцнювального шару до гідрогелевої підкладки залежить від умов технологічного процесу, а саме тривалості модифікування – часу витримання гідрогелевої мембрани-підкладки у модифікувальному розчині. На рис. 1 наведено результати дослідження значення поверхневої адсорбції одержаних двошарових композиційних гідрогель/полікапроамід мембран залежно від часу модифікування та $MM_{ПВП}$.

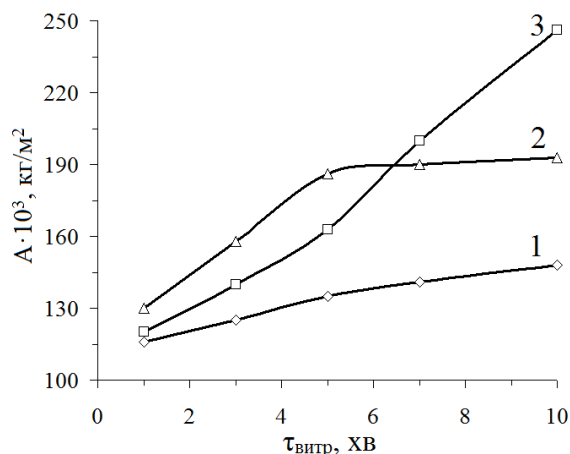


Рис. 1. Залежність поверхневої адсорбції (A , $\text{кг}/\text{м}^2$) від часу модифікування ($\tau_{\text{випр.}}$, хв) та $MM_{\text{ПВП}}$. Гідрогель ($\delta = 0,5$ мм): $MM_{\text{ПВП}}$: 1, $2 - 12 \cdot 10^3$, 3 – $3,6 \cdot 10^5$. Розчин: $MM_{\text{ПВП}}$: 1 – $3,6 \cdot 10^3$, 2, 3 – $12 \cdot 10$

Як бачимо, зі збільшенням часу витримання гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині поверхнева адсорбція шару на основі ПА-6/ПВП зростає. Водночас спостерігається вплив на адсорбцію різної молекулярної маси ПВП. Використання у вихідній полімер-мономерній композиції ПВП з $MM = 3,6 \cdot 10^5$ сприяє зростанню поверхневої адсорбції (рис. 1, кр. 3). У цьому випадку макроланцюги високомолекулярного полівінілпіролідону розрихлюють полімерну сітку, у вільний простір якої дифундує форміатний розчин полімерної суміші ПА-6/ПВП. У разі використання у полімер-мономерній композиції ПВП із меншою молекулярною масою ($12 \cdot 10^3$ г/моль) поверхнева адсорбція є значно нижчою (рис. 1, кр. 1). Можливо, модифікувальний розчин проникає у поверхневий шар гідрогелевої підкладки у малій кількості, утворюючи на її поверхні плівку.

Як показують результати досліджень, поверхнева адсорбція шару на основі ПА-6/ПВП вища у композиційних мембранах, для зміцнення яких використано модифікувальні розчини з ПВП з меншою молекулярною масою. Водночас, можна зазначити, що модифікувальний розчин, який містить ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль, дифундує у гідрогель з більшою швидкістю, однак формування щільної плівки на основі ПА-6/ПВП зменшує адсорбцію (рис. 1, кр. 2).

Утворення ущільненого приповерхневого шару на основі ПА-6/ПВП підтверджено дослідженням макроструктури композиційних мембран

за допомогою сканувальної електронної мікроскопії зламу сухої плівки. Товщина ущільненого шару зростає зі збільшенням часу витримки гідрогелевої плівки у форміатному розчині ПА-6/ПВП і міститься у межах $10\div 30$ мкм.

Додатковим підтвердженням присутності зміцнювального шару на основі ПА-6/ПВП є результати рентгеноструктурного аналізу одержаних композиційних мембрани. Дифрактограма гідрогелевої поверхні характерна для повністю аморфного матеріалу. На дифрактограмі модифікованої поверхні проявляються рефлекси в кутах $2\Theta = 12,2^\circ; 19,8^\circ; 20,2^\circ; 24,6^\circ$, які є характерними для кристалічної фази, утвореної полікапроамідом, а також комплексом ПА-6/ПВП.

Міцність модифікувального шару та рівно-важно набряклих композиційних мембран характеризували руйнівним напруженням під час

проривання (σ , МПа), еластичність – відносним видовженням під час проривання (ϵ , %). Під час досліджень встановлено, що фізико-механічні властивості зміцнювального шару залежать від концентрації суміші ПА-6/ПВП у модифікувальному розчині та змінюються за екстремальною залежністю (див. таблицю). Максимальні значення граничного напруження та відносного видовження під час проривання характерні для плівок, одержаних із концентрацією полімерної суміші ПА-6/ПВП 7 мас. %. Однотипна зміна міцнісних і деформаційних характеристик є наслідком морфології структури, яка проявляється зменшенням γ -фази і появою дрібнокристалічної α -фази в поліамідній матриці [27]. Водночас можливо припустити також утворення просторової сітки внаслідок хімічної взаємодії ПА-6 із ПВП.

Залежність фізико-механічних характеристик плівок на основі суміші ПА-6/ПВП від її концентрації в мурашиній кислоті (ПА-6: ПВП = 95:5 % мас.; $MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$ г/моль)

Властивості	Концентрація полімерної суміші ($C_{ПА-6/ПВП}$), % 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 у конкретних умовах і одержаних за доступними методами [28]. Поєднання властивостей плівок на основі суміші ПА-6/ПВП і плівок із кополімерів пГЕМА-пр-ПВП повинно забезпечити ефект зміцнення гідрогелю. З цією метою встановлено вплив молекулярної маси ПВП і товщини композиційних гідрогель/полікапроамідних плівок на їх міцність під час проривання. Результати досліджень наведено на рис. 2. Як показують результати, міцність композиційних гідрогелевих мембран на основі кополімеру ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль є вищою, порівняно з композиційними мембранами, гідрогелеву підкладку яких одержано у присутності ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль. Водночас на міцнісні характеристики композиційних мембран впливає і різна молекулярна маса ПВП, який міститься у модифікувальному розчині.

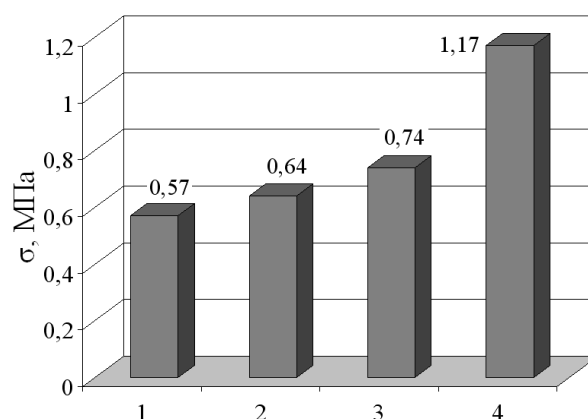


Рис. 2. Вплив молекулярної маси ПВП і товщини композиційних плівок на їх міцність під час проривання, σ , МПа: Гідрогель: $MM_{ПВП}$: 1 – $12 \cdot 10^3$, 2–4 – $3,6 \cdot 10^3$; Розчин: $MM_{ПВП}$, г/моль: 1,2 – $3,6 \cdot 10^3$, 3,4 – $12 \cdot 10^3$; δ , мм: 1–3 – 0,5, 4 – 0,3

Це можна пояснити тим, що ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль у гідрогелевій плівці сприяє, як відзначено вище, розрихленню полімерної сітки,

вільний об'єм якої заповнюється інтерполімером на основі ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль із утворенням штивного шару. З використанням ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль під час синтезу полімерної матриці модифікувальний розчин проникає в об'єм гідрогелю у значно меншій кількості, утворюючи, переважно, плівку на поверхні, зв'язок якої з гідрогелевою підкладкою значно слабший (рис. 1), тому і вплив її на загальну міцність композиційної плівки менший.

Встановлено, що міцність композиційних мембран за однакового часу витримування гідрогелевої мембрани-підкладки у модифікувальному розчині зростає зі зменшенням товщини гідрогелевої підкладки (рис. 2, кр. 4), що свідчить про більший внесок зміцнювального шару в загальну міцність композиційних мембран, особливо коли цей шар співрозмірний із товщиною гідрогелевої підкладки.

Важливими експлуатаційними характеристиками гідрогелевих матеріалів є їх здатність до набрякання у розчинниках та дифузійно-транспортні властивості. Здатність до набрякання у розчинниках має першочергове значення, оскільки саме ця властивість визначає такі властивості матеріалу, як еластичність, біотолерантність та проникність для низькомолекулярних речовин. Здатність до набрякання одержаних матеріалів характеризували їх водовмістом (W , %). У роботі досліджено залежності водовмісту від молекулярної маси ПВП (рис. 3, а) та часу витримки гідрогелевих плівок у модифікувальному розчині (рис. 3, б).

Як бачимо, для композиційних плівок, гідрогелева підкладка яких одержана з використанням ПВП з молекулярною масою $MM_{ПВП} = 360 \cdot 10^3$ г/моль, водовміст є вищим, порівняно з підкладками, які одержані у присутності ПВП з $MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$ г/моль. Дослідженнями встановлено, що збільшення часу витримки гідрогелевих плівок в формувальному розчині призводить до зменшення водовмісту композиційних мембран (рис. 3, б).

Дослідження проникності одержаних композиційних мембран щодо води і розчинів солей здійснювали за методикою, яку запропонував Карелін [26], використовуючи метод осмосу без прикладення зовнішнього тиску. На рис. 4 подано результати коефіцієнтів соле- і водопро-никності композиційних гідрогель/полікапроамідних мембран.

Подібно до здатності водопоглинання, ПВП з різними молекулярними масами (у складі вихідної полімер-мономерної композиції та модифікувального розчину) аналогічно впливає на проникність композиційних плівок. Найвищі коефіцієнти соле- і водопро-никності характерні для двошарових композиційних плівок, гідрогелевий шар яких отримано у присутності ПВП з $MM = 360 \cdot 10^3$ г/моль, а модифікувальний розчин містить ПВП з $MM = 12 \cdot 10^3$ г/моль (рис. 4, кр. 1). Відповідно, найнижча проникність у композиційних матеріалів із низькомолекулярним ПВП у мембрані-підкладці та із високомолекулярним ПВП у зміцнювальному шарі (рис. 4, кр. 3).

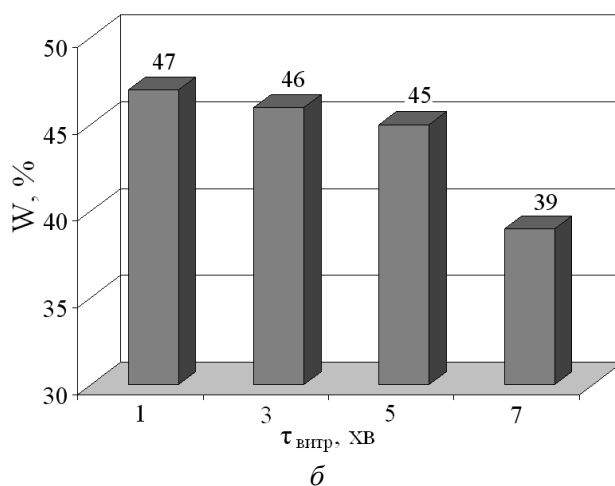
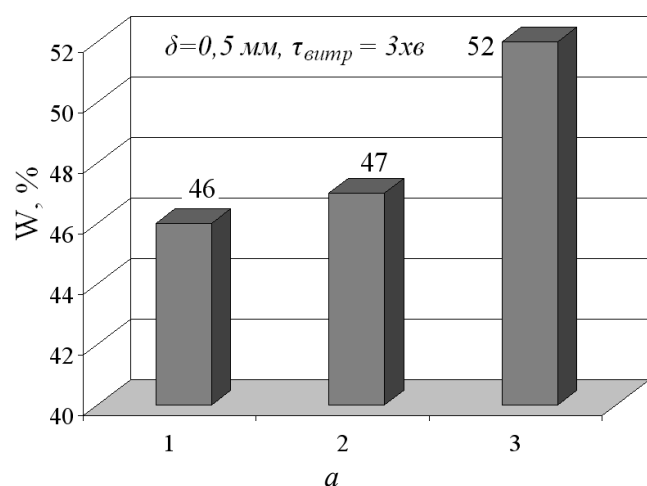


Рис. 3. Залежність водовмісту (W , %) композиційних мембран від:
 а – молекулярної маси ПВП: Гідрогель: $MM_{ПВП}$, г/моль: 1 – $12 \cdot 10^3$, 2, 3 – $360 \cdot 10^3$. Розчин: $MM_{ПВП}$, г/моль: 1, 2 – $360 \cdot 10^3$, 3 – $12 \cdot 10^3$; б – часу формування зміцнювального шару: Гідрогель: $MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$ г/моль. Розчин: $MM_{ПВП} = 360 \cdot 10^3$ г/моль

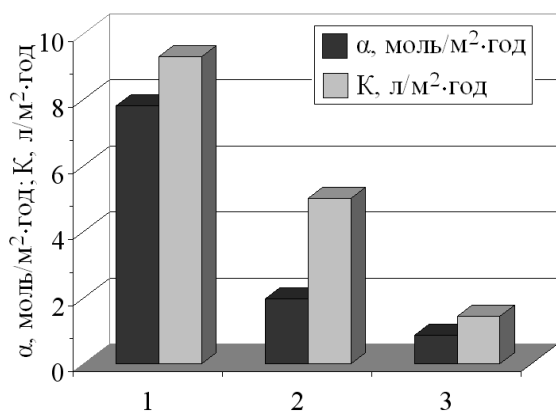


Рис. 4. Вплив $MM_{ПВП}$ на коефіцієнт солепроникності (α_{NaCl} , моль/м²·год) та коефіцієнт водопроникності (K_{H_2O} , л/м²·год) композиційних гідрогель/полікапроамідних мембран: Гідрогель: $MM_{ПВП}$, г/моль: 1, 2 – $360 \cdot 10^3$, 3 – $12 \cdot 10^3$. Розчин: $MM_{ПВП}$, г/моль: 1 – $12 \cdot 10^3$, 2, 3 – $360 \cdot 10^3$

Висновки

Отже, на основі результатів виконаних досліджень можна зробити висновок, що властивості композиційних двошарових мембран великою мірою залежать від молекулярної маси полівінілпіролідону, який використовують для їх одержання. Встановлено, що міцнісні, сорбційні властивості та проникність отриманих матеріалів можна регулювати в широких межах, використовуючи ПВП із різними молекулярними масами як у гідрогелевій підкладці, так і у модифікувальному розчині. Водночас міцність та водовміст двошарових композиційних гідрогель/полікапроамідних мембран, а також їх коефіцієнти соле- і водопроникності є вищими у випадку використання у полімер-мономерній композиції високомолекулярного ПВП ($MM_{ПВП} = 360 \cdot 10^3$ г/моль) під час синтезу гідрогелевої підкладки та низькомолекулярного ($MM_{ПВП} = 2 \cdot 10^3$ г/моль) для одержання розчину ПА-6/ПВП з метою формування зміцнювального шару. Такий ефект пояснюється “рихлішою” сіткою гідрогелевої підкладки на основі високомолекулярного ПВП, з більшим вільним об’ємом, який краще заповнюється модифікувальним розчином.

References

- Hoffman, A. S. (2012). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 18–23. DOI: 10.1016/j.addr.2012.09.010.
- Chobit, M. R. (2018). Zastosuvannya peroksydovanykh polisakharydiv dlia oderzhannia hidrohelevykh kompozytiv. *Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannya*, 1 (1), 139–144. doi.org/ 10.23939/ctas2018.01.139

- Abass, A., Stuart, S., Lopes, B. T. Zhou, D., Geraghty, B., Wu, R., & Elsheitk, A. (2019). Simulated optical performance of soft contact lenses on the eye. *PLoS ONE*, 14(5), e0216484. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0216484>
- Larrañeta, E., Stewart, S., Ervine, M., Al-Kasasbeh, R., & Donnelly, R. (2018). Hydrogels for Hydrophobic Drug Delivery. Classification, Synthesis and Applications. *Journal of Functional Biomaterials*, 9(1), 13. <https://doi.org/10.3390/jfb9010013>.
- Rafieian, S., Mirzadeh, H., Mahdavi, H., & Masoumi, M. E. (2018). A review on nanocomposite hydrogels and their biomedical applications. *Science and Engineering of Composite Materials*, 26(1), 154–174. <https://doi.org/10.1515/secm-2017-0161>.
- Lebediev, V. V., Tykhomyrova, T. S., Savchenko, D. O., Lozovytskyi, A. O., Lytvynenko, Ye. I. (2020). Vyvchennia osoblyvosti helevtvorennia ta reolohichnykh protsesiv hidrohelei na osnovi zhelatynu dlia kosmetolohii ta medytsyny. *Intehrovani tekhnolohii ta enerhozhberezhennia*, 4, 3–10. doi.org/10.20998/2078-5364.2020.4.01.
- Laftah, W. A., Hashim, S., & Ibrahim, A. N. (2011). Polymer hydrogels: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50, 1475–1486. DOI:10.1080/03602559.2011.593082
- Mel’nyk, Yu. Ya., Baran, N. M., Yatsul’chak, H. V., & Komysyna M. H. (2017). Formuvannya ta vlastyvoli kompozytsiynykh poliamid-hidrohelevykh membran. *Visnyk NU “LP” “Khimiya, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannya”*, 868, 406–412.
- Avramenko, V. L., Pidgorna, L. P., Cherkashchyna, G. M., & Bliznyuk, O. V. (2018). Technology of production and processing of polymers for medical and biological purposes: monograph. Kharkiv: Technology Center, 356.
- Maikovych, O. V., Nosova, N. G., Yakoviv, M. V., Varvarenko, S. M., & Voronov, S. A. (2021). Composite materials based on polyacrylamide and gelatin reinforced with polypropylene microfiber. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 1, 45–54. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-134-1-45-54.
- Varvarenko, S., Voronov, A., Samaryk, V., Tarnavchik, I., Nosova, N., Kohut, A., & Voronov, S. (2010). Covalent grafting of polyacrylamide-based hydrogels to a polypropylene surface activated with functional polyperoxide. *Reactive and Functional Polymers*, 70(9), 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.05.014>.
- Przyluski, J., Poitarzewski, Z., & Wiczorek, W. (1997). Proton-conducting hydrogel membranes. *Polymer*, 39(18), 4343–4347. doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00525-9.
- Fomina, A. P., Lesovoj, D. E., Artyuhov, A. A., & Shtilman M. I. (2011). Biodegradiruemye polimernye gidrogeli na osnove proizvodnykh krahmala i polivinilovogo spirta. *Uspehi v himii i himicheskoi tekhnologii*, 3(19), 83–87.

14. Minko, S. (2006). Responsive Polymer Brushes. *J. of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 46, 397–420. DOI: 10.1080/15583720600945402
15. Suberlyak, O., & Skorokhoda, V. (2018). Hydrogels based on polyvinylpyrrolidone copolymers. Haider & A. Haider (Eds.), *Hydrogel*, 136–214. London, UK: IntechOpen. DOI: 10.5772/intechopen.72082.
16. Suberlyak, O. V., Baran, N. M., & Yatsul'chak, H. V. (2017). Physicomechanical properties of the films based on polyamide–polyvinylpyrrolidone mixtures. *Materials Science*, 53(3), 392–397. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0087-6>.
17. 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>.
18. 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>.
19. 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
20. Prasitsilp, M., Siriwitayakorn, T., Molloy, R., Suebsanit, N., Siriwitayakorn, 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>
21. 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>.
22. Baran, N. M., Grytsenko, O. M., Mel'nyk, Yu. Ya., Yatsul'chak, H. V. (2021). Osoblyvosti oderzhannya ta vlastyvoli kombinovanykh hidrohelevykh membran na osnovi polikaproamidu i kopolimeriv polivinilpirolidonu. *Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya*, 4(2), 203–209. <https://doi.org/10.23939/ctas2021.02.203>
23. Baran, N. M., Mel'nyk, Yu. Ya., Suberlyak, S. A., Yatsul'chak, H. V., & Zemke, V. M. (2018). Formuvannya kompozytsiynykh plivkovykh hidrohelevykh membran. *Visnyk Natsional'noho universytetu "L'vivs'ka politekhnika". Seriya: Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya*, 1(2), 132–135. <https://ena.lpnu.ua/handle/ntb/46344>
24. Suberlyak, O., Grytsenko, O., Baran, N., Yatsul'chak, 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>.
25. 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>.
26. Dubyaga, V. P., Perepechkin, L. P., & Katalvskiy, Ye. Ye. (1981). *Polimernyye membrany*. Moskva: Khimiya.
27. Ahmed Enas M., Aggor Fatma S., Awad Ahmed M., & El-Aref Ahmed T. (2013). An innovative method for preparation of nanometal hydroxide superabsorbent hydrogel. *Carbohydr Polym.*, 91, 693–698. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.056.
28. Suberlyak O. V., Baran N. M., Melnyk Yu. Ya., Grytsenko O. M., & Yaculchak G. V. (2020). Regularities of strengthening of film hydrogel membranes based on 2-hydroxyethylmethacrylate copolymers and polyvinylpyrrolidone. *Functional Materials*, 27(2), 329–333. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm27.02.329>.

N. M. Baran, O. M. Grytsenko, V. S. Moravskiy
Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology of Plastics Processing

INFLUENCE OF POLYVINYLPIRROLIDONE MOLECULAR WEIGHT ON THE SORPTION AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF HYDROGEL/POLYCAPROAMIDE TWO-LAYER MEMBRANES

The paper presents the study results of the molecular weight effect of polyvinylpyrrolidone (PVP) on the properties of composite hydrogels/polycapraamide membranes, which were obtained by modifying hydrogel films based on copolymers of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) with PVP by applying ultra-thin layers on the basis of a polyamide (PA-6) with PVP mixture. It was found that the interaction magnitude between the layers of composite membranes, as well as their properties – water content, tensile strength, salt and water permeability coefficients, largely depend on the molecular weight of PVP as in the original polymer-monomer composition and in the modifying PA-6/PVP solution.

Key words: two-layer membranes; composite hydrogels; 2-hydroxyethylmethacrylate; polyvinylpyrrolidone; polyamide; molecular weight.