

Ю. Я. Мельник¹, О. О. Іванух¹, Н. Б. Семенюк¹, М. Б. Костенко², В. Й. Скорохода¹

¹ Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

² Університет Йоганна Кеплера,
Інститут полімерної науки, Австрія
yuriy.ya.melnyk@lpnu.ua

ГІДРОГЕЛЕВІ МЕМБРАНИ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ 2-ГІДРОКСИ-ЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ, МОДИФІКОВАНІ МОНТМОРИЛОНІТОМ І НАНОЧАСТИНКАМИ СРІБЛА

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.02.139>

Синтезовано гідрогелеві мембрани на основі кополімерів 2-гідроксietилметакрилату з полівінілпіроліденом, модифіковані неорганічними додатками. Досліджено вплив монтморилоніту та наночастинок срібла на властивості композиційних гідрогелевих мембран. Встановлено, що монтморилоніт покращує механічні властивості мембран, але незначно зменшує їхню проникність. Запропоновано хімізм реакції відновлення срібла з його солей із використанням полівінілпіролідону як відновника та стабілізатора. Підтверджено перспективність використання синтезованих гідрогелевих мембран, які містять спеціальні добавки, для виготовлення матеріалів біомедичного призначення з антибактеріальними властивостями.

Ключові слова: гідрогелева мембрана; 2-гідроксietилметакрилат; полівінілпіролідон; монтморилоніт; наночастинок срібла.

Вступ

Гідрогелеві матеріали, які містять (на-но)дисперсні частинки неорганічних речовин у середовищі набряклої полімерної матриці, перспективні для біомедичних застосувань. Полімерна матриця гідрогелю забезпечує еластичність, біосумісність і відгук матеріалу на зміну зовнішніх умов. Використання наповнювачів спрямоване на покращення фізико-механічних характеристик полімерних гідрогелів, а їхні функціональні властивості є потужним інструментом під час модифікування та створення гідрогелевих композитів [1, 2]. Швидкими темпами розробляються біоактивні, структурно-функціональні композиційні полімерні гідрогелі за допомогою введення до їхнього складу відповідних наповнювачів і модифікаторів [3, 4]. Причиною різноманіття й унікальності властивостей таких матеріалів, крім складу та природи компонентів, є баланс сил міжмолекулярних взаємодій, зокрема на межі фаз.

Введення неорганічного наповнювача спричиняє виникнення нових типів міжмолекулярних

взаємодій у складі гідрогелю. Взаємодія полімерних ланцюгів і молекул води із поверхнею наповнювача на межі фаз дає істотний внесок у баланс сил міжмолекулярних взаємодій усієї системи. Адсорбційну взаємодію полімерних ланцюгів на межі фаз розглядають як основний чинник, що визначає властивості композитного матеріалу.

Гідрогелеві мембрани поєднують пористу структуру та проникність з динамічними механічними властивостями та водопоглинанням полімерних гідрогелів. Швидкість дифузії через гідрогель залежить від розміру та гідрофільності/гідрофобності молекул, які проникають. Ці особливості роблять гідрогелі перспективними для виготовлення мембранних матеріалів та їх подальшого застосування в різноманітних сферах [5, 6]. Гідрогелі у вигляді плівок перспективні для використання як протимікробні покриття, протиопікові плівки, субстрати для культивування клітин і пов'язок для ран тощо. На практиці високий ступінь набрякання гідрогелів відповідає

низьким механічним властивостям гідрогелів, і навпаки, введення до складу гідрогелів додаткової кількості зшивальних агентів істотно погіршує їх сорбційну здатність [7, 8]. Існує декілька способів вирішення цієї проблеми, один з яких – створення полімерних композитів.

Велика кількість досліджень спрямована на отримання різноманітних композиційних полімерних систем, зокрема полімер-глинистих композиційних гідрогелів. Введення до складу гідрогелів частинок глини покращує механічні характеристики та може надавати їм спеціальних властивостей у разі їх інтеркалювання різними речовинами. Повідомлялося, що введення наноглини до складу гідрогелю може не тільки підвищити його міцність, але й збільшити сорбційну здатність і проникність [10]. Самі ж глинисті частинки, введені в гель, також набувають нових властивостей, зокрема, можуть зазнавати хімічної модифікації без коагуляції, а також насичення лікарськими речовинами. Є повідомлення про одержання лікувальних накомпозитних плівок із антибактеріальною дією на основі полідиметилсилоксану і монтморилоніту (ММТ) за допомогою інтеркалювання лікарської речовини в ММТ із розчину [11].

Наночастинки срібла (AgNP) і наноматеріали на їхній основі вважають перспективними завдяки їх протигрибковим, противірусним і антибактеріальним властивостям [12, 13]. Однак використання чистих AgNP як протимікробних агентів обмежене із різних причин. Ефективним є введення AgNP у стабільні полімерні матриці [14]. Полімерні матеріали із біологічною активністю (антибактеріальною, противірусною тощо) дуже зручні, тому актуальним є опрацювання способів надання полімерним мембранам антибактеріальних властивостей [15].

Метою роботи були дослідження, спрямовані на одержання плівкових полімерних гідрогелевих мембран, модифікованих монтморилонітом і наночастинками срібла, для надання їм спеціальних властивостей, зокрема антибактеріальних, за збереження високої проникності та міцності.

Матеріали та методи досліджень

Для досліджень використано 2-гідроксіетилметакрилат НЕМА Bisomer CAS No. 868-77-9, який очищали вакуумною перегонкою (темпера-

тура 78 °С, залишковий тиск 130 Н/м²); полівінілпіролідон PVP10 SIAL Sigma-Aldrich CAS No. 9003-39-8 з молекулярною масою 10 000 г/моль; ініціатор полімеризації – калію персульфат KPS Sigma-Aldrich CAS No. 7727-21-1 (0,3 % мас). Як неорганічний модифікувальний додаток використовували монтморилоніт [Al₂Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O] у вигляді нанопорошку ММТ CG Fluka CAS No. 1318-93-0, який є напівкристалічним гідратованим глинистим шаруватим алюмосилікатом і активним наповнювачем для полімерних композиційних матеріалів. Для одержання під час синтезу гідрогелів наночастинок срібла і надання гідрогелевим мембранам антибактеріальних властивостей до складу композицій вводили аргентуму нітрат (AgNO₃) кваліфікації хч (ГОСТ 1277–75).

Гідрогелеві мембрани одержували полімеризацією композицій ГЕМА з ПВП і неорганічними додатками у водному середовищі, за співвідношення (ГЕМА:ПВП:наповнювач):H₂O = 100:50 мас. ч. Полімеризацію з одночасним одержанням гідрогелевих плівок здійснювали у закритих скляних формах. Готували полімер-мономерні композиції, додавали до них воду з розчиненим ініціатором і модифікувальні додаки. Приготовані гомогенні композиції вакуумували та заливали у форми, герметично закривали їх покривним склом, слідкуючи, щоб туди не потрапляли бульбашки повітря, та подавали в сухо-повітряний термостат HS-32A на полімеризацію, яку здійснювали за розробленим ступеневим режимом: 55–60 °С – 2,5 год; 75–80 °С – 2 год [16]. Одержані гідрогелеві плівкові мембрани гідратували та зберігали у водному середовищі. Товщину плівок вимірювали з точністю 1×10⁻³ мм товщиноміром Microtech ТРПТ-1/30-0,001.

Фізико-механічні властивості визначали методом проривання плівки штирем за допомогою спеціального пристосування, оснащеного водяною камерою для дослідження плівок у гідратованому стані [5]. Діаметр отвору притискного кільця 10 мм, радіус заокруглення індентора 0,2 мм. За допомогою універсальної випробувальної машини Kimura 050/RT-601U за швидкості переміщення рухомої траверси 25 мм/хв визначали границю міцності під час розтягування (S_{np}) і відносне видовження під час прориву (e_{np}) за стандартною методикою [5].

Мікроскопічні дослідження здійснено із використанням сканувального електронного мікроскопа REMMA-102-02. Поверхню зразка сканували за допомогою електронного пучка діаметром кілька нанометрів із енергією електронів 0,2–40 кВ. Діапазон зміни кратності збільшення 10–30000, роздільна здатність – близько 5 нм.

Проникність синтезованих гідрогелевих мембран вимірювали методом осмосу із використанням лабораторного осмометра і 4 % водного розчину натрію хлориду за стандартною методикою [17]. Кількість речовини, що проникла, визначали за допомогою вимірювання електропровідності дистильованої води, в яку крізь гідрогелеву мембрану потрапили йони солі. Електропровідність водного розчину визначено за допомогою кондуктометра (солеміра) “HANNA” DIST-1. Вивчали кінетику проникнення солі через одиницю площі (G/S) гідрогелевої мембрани із часом.

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідженнями встановлено, що найбільшою міцністю під час розтягування характеризуються синтезовані гідрогелеві мембрани на основі ГЕМА/ПВП, які містять монтморилоніт, проте вони відзначаються меншою еластичністю (рис. 1) порівняно з вихідними ненаповненими гідрогелевими мембранами. Введення до складу гідрогелевих мембран наночастинок срібла для надання їм бактерицидних властивостей призводить до незначного зменшення їхньої міцності та відносного видовження під час проривання плівки порівняно з вихідними ненаповненими ГЕМА/ПВП-мембранами. Водночас міцність синтезованих гідрогелевих мембран зростає зі збільшенням їхньої товщини, лише для наповнених монтморилонітом майже не змінюється, що може бути причиною осідання наповнювача у нижню частину мембрани під час полімеризації (рис. 1).

Зменшення еластичності наповнених монтморилонітом гідрогелевих мембран на основі ГЕМА/ПВП пояснюється тим, що неорганічні частинки жорсткі порівняно із гнучким полімером, що призводить до зменшення здатності гідрогелів до розтягування.

Щоб уможливити практичне використання синтезованих гідрогелевих мембран на основі кополімерів ГЕМА/ПВП як лікувальних і проти-

опікових плівок, визначали їх дифузійну проникність під час осмосу.

Встановлено, що проникність усіх трьох типів синтезованих гідрогелевих мембран на основі ГЕМА/ПВП зі зростанням товщини закономірно зменшується (рис. 2). Введення до складу ГЕМА/ПВП-мембран монтморилоніту призводить до зниження їх проникності для натрію хлориду, причому вона зменшується у разі збільшення кількості ММТ у складі гідрогелевої мембрани.

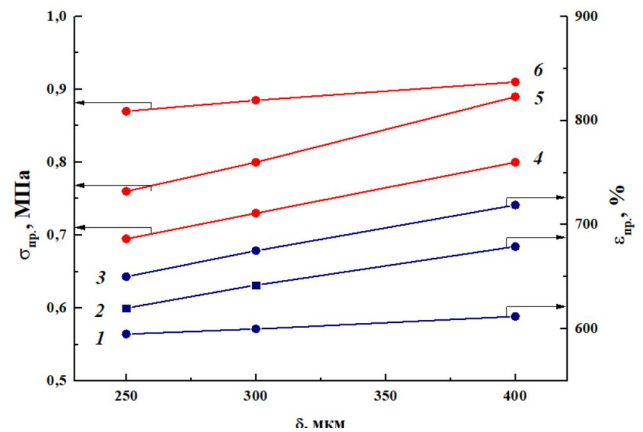


Рис. 1. Залежність міцності ($\sigma_{пр}$) і відносного видовження ($\varepsilon_{пр}$) під час проривання гідрогелевих мембран від їхнього складу та товщини (δ).

Склад мембрани, мас %:

1, 6 – ГЕМА:ПВП:ММТ = 80:14:6;

2, 4 – ГЕМА:ПВП:AgNO₃ = 80:19:1;

3, 5 – ГЕМА:ПВП = 80:20

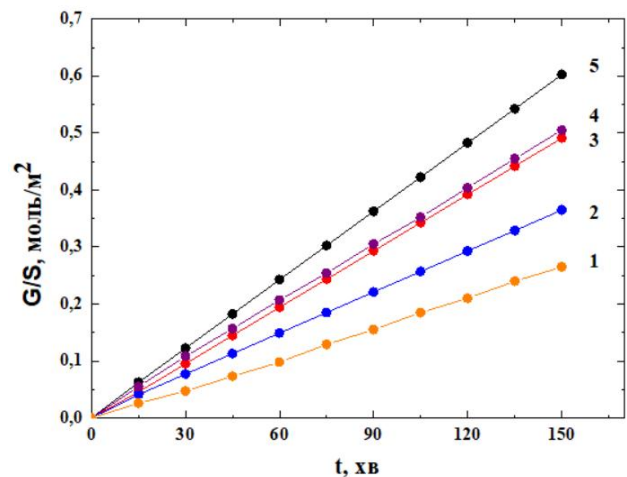


Рис. 2. Кінетика проникнення натрію хлориду через синтезовані гідрогелеві мембрани.

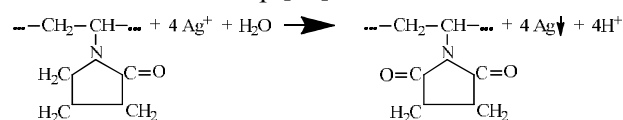
Склад композиції: ГЕМА:ПВП:ММТ, % мас.:

1, 2, 4 – 80:14:6; 3 – 80:20:0; 5 – 80:18:3;

$C_{NaCl} = 4$ % мас.; d , мкм: 1–3 – 350; 4, 5 – 250

Це може свідчити про концентрування наповнювача у нижній частині гідрогелевої плівки, що слугує додатковою перешкодою для проникнення крізь них розчиненого у воді натрію хлориду. Також це можна пояснити зменшенням розміру пор гірогелевої мембрани внаслідок наявності неорганічних включень у полімерній матриці, що утруднює проходження крізь них розчиненої речовини.

Щоб надати синтезованим гідрогелям фунгіцидних властивостей, у їхній структурі формували наночастинки срібла, використовуючи компонент гідрогелю (ПВП) як активний відновник і стабілізатор [18]:



Якісно підтверджує утворення наночастинок срібла забарвлення розчину – від світло-сірого до темно-коричневого (що залежить від кількості утворених наночастинок та їх розмірів і форми).

Для встановлення розміру та форми НЧ Ag виконано дослідження з використанням ТЕМ (рис. 3).

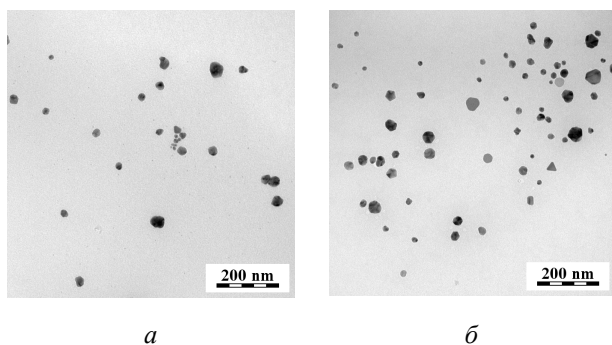


Рис. 3. ТЕМ-зображення утворених дисперсій: ПВП:AgNO₃, % мас.: а – 91:9; б – 95:5

За досліджуваного співвідношення реагентів наночастинки срібла переважно одержують у вигляді сфер, трикутних призм і багатогранників різних розмірів.

Вихідні компоненти та продукти взаємодії ПВП із солями срібла охарактеризовано за допомогою FTIR-спектроскопії, що підтвердило запропонований вище хімізм реакції [18].

Розроблені срібловмісні гідрогелі у вигляді плівок проявили високу фунгіцидну вла-

стивість *in vitro* щодо тест-штамів *Staphylococcus aureus* ATCC 43300, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Escherichia coli* ATCC 2592, *Bacillus subtilis* ATCC 6633 [18].

Водночас проникність синтезованих срібловмісних гідрогелевих мембран майже на одному рівні з вихідними ГЕМА/ПВП мембранами та незначно зменшується зі збільшенням вмісту срібла (рис. 4).

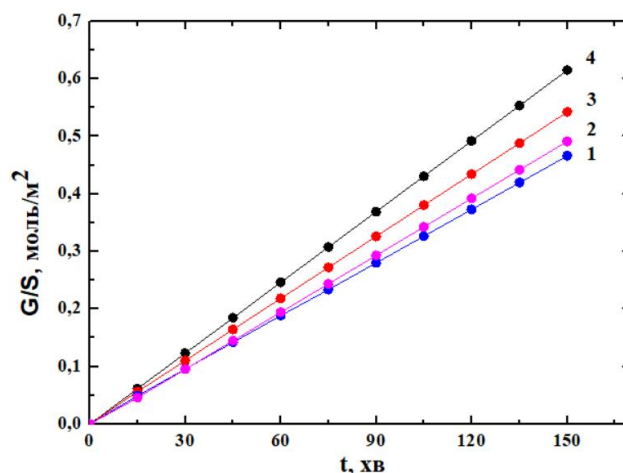


Рис. 4. Кінетика проникнення натрію хлориду через срібловмісні гідрогелеві мембрани: склад композиції: ГЕМА:ПВП:AgNO₃, % мас.: 1 – 80:19,5:0,5; 2, 4 – 80:19,9:0,1; 3 – 80:20:0; C_{NaCl} = 4 % мас.; d, мкм: 1–3 – 350; 4 – 250

Висновки

Синтезовано гідрогелеві мембрани на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА із ПВП, модифіковані спеціальними неорганічними додатками.

Виконані фізико-механічні дослідження показали, що найкращими фізико-механічними властивостями характеризуються композитні плівки на основі кополімерів ГЕМА/ПВП, наповнених монтморилонітом. Додавання монтморилоніту призводить до незначного зменшення їхньої осмотичної проникності для модельної речовини – натрію хлориду. Введення до складу гідрогелевих мембран наночастинок срібла дещо знижує їх механічну міцність, проте їхня проникність залишається на високому рівні та залежить, переважно, від товщини мембрани.

Встановлено, що монтморилоніт підвищує міцність, незначно зменшує еластичність і про-

никність гідрогелевих ГЕМА/ПВП-мембран, а введення наночастинок срібла майже не змінює ці властивості. Наявність у структурі гідрогелів наночастинок срібла надає їм фунгібактерицидних властивостей, що відкриває додаткові можливості для створення лікувальних і протиопікових плівок.

References

1. Can, V., Abdurrahmanoglu, S., Okay, O. (2007). Unusual swelling behavior of polymer-clay nanocomposite hydrogels. *Polymer*, 48(17), 5016–5023. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.06.066
2. Rose, S., Dizeux, A., Narita, T., Hourdet, D., Marcellan, A. (2013). Time Dependence of Dissipative and Recovery Processes in Nanohybrid Hydrogels. *Macromolecules*, 46(10), 4095–4104. DOI: 10.1021/ma400447j
3. Mohan, Y. M., Lee, K., Premkumar, T., Geckeler, K. E. (2007). Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications. *Polymer*, 48(1), 158–164. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.10.045
4. Haraguchi, K., Li, H., Matsuda, K., Takehisa T., Elliott, E. (2005). Mechanism of Forming Organic/Inorganic Network Structures during In-situ Free-Radical Polymerization in PNIPA–Clay Nanocomposite Hydrogels. *Macromolecules*, 38(8), 3482–3490. DOI: 10.1021/ma047431c
5. Suberlyak, O., Melnyk, Y., Skorokhoda, V. (2015). Regularities of preparation and properties of hydrogel membranes. *Materials Science*, 50(6), 889–896. doi: 10.1007 / s11003-015-9798-8
6. Melnyk, Y., Stetsyshyn, Y., Skorokhoda, V., Nastishin, Y. (2020). Polyvinylpyrrolidone-graft-poly(2-hydroxyethylmethacrylate) hydrogel membranes for encapsulated forms of drugs. *Journal of Polymer Research*, 27(11), 1–11, 354. DOI: 10.1007/s10965-020-023335-7
7. Yang, Q., Adrus, N., Tomicki, F., Ulbricht, M. (2011). Composites of functional polymeric hydrogels and porous membranes, *Journal of Materials Chemistry*, 21(9), 2783–2811. DOI: 10.1039/c0jm02234a
8. Skorokhoda, V. Y., Melnyk, Y. Y., Shalata, V. Y., Skorokhoda, T. V., Suberliak, S. A. (2017). An investigation of obtaining patterns, structure and diffusion properties of biomedical purpose hydrogel membranes. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1, 6(85), 50–55. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.92368
9. Liu, p., Zhang, l. (2007). Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents, *Separation and Purification Technology*, 2007, 58(1): 32–39. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.07.007
10. Meng, N., Zhou, N.-L., Zhang, S.-Q., Shen, J. (2009). Synthesis and antimicrobial activities of polymer/montmorillonite–chlorhexidine acetate nanocomposite films, *Applied Clay Science*. 42(3-4), 667–670. DOI: 10.1016/j.clay.2008.06.016
11. Fragal, V. H., Cellet, T. S., Pereira, G. M., Fragal, E. H., Costa, M. A., Nakamura, C. V., Asefa, T., Rubira, A. F., Silva, R. (2016). Covalently-layers of PVA and PAA and in situ formed Ag nanoparticles as versatile antimicrobial surfaces. *Intern. Journal of Biol. Macromol*, 91, 329–337. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.05.056
12. Rai, M., Yadav, A., Gade, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27(1), 76–83. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.09.002
13. Zheng, Y., Cai, C., Zhang, F., Monty, J., Linhardt, R. J., Simmons, T. J. (2016). Can natural fibers be a silver bullet? Antibacterial cellulose fibers through the covalent bonding of silver nanoparticles to electrospun fibers. *Nanotechnology*, 27(5), 055102. DOI: 10.1088/0957-4484/27/5/055102
14. Tsai, T. T., Huang, T. H., Chang, C. J., Yi-Ju Ho, N., Tseng, Y. T., Chen, C. F. (2017). Antibacterial cellulose paper made with silver-coated gold nanoparticles, *Scientific Reports*. 7(1), 3155. DOI: 10.1038/s41598-017-03357-w
15. Dudok H. D., Semenyuk N. B., Skorokhoda V. Y., Mel'nyk YU. YA., Shalata V. YA. (2021). Doslidzhennya zakonomirnostey oderzhannya nanochastynok sribla z vykorystanniam polivinilpirolidonu ta yikh vplyv na funhibakterytsydni vlastyivosti kompozytiv. *Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya*, 4(1), 237–242. DOI: 10.23939/ctas2021.01.237
16. Mel'nyk, Yu. Ya., Kos, P. O., Suberlyak, O. V. (2020). Doslidzhennya kinytyky pryshcheplenoyi polimeryzatsiyi u tonkomu shari 2-hidroksietylmetakrylatu z polivinilpirolidonom. *Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya*, 3(1), 209–213. DOI: 10.23939/ctas2020.01.209
17. Dubyaga, V. P., Perepechkin, L. P., Katalevskiy, E. E. (1981). Polymer membranes. M.: Khimiya, 232.
18. Dudok, H. D., Semenyuk, N. B., Skorokhoda, V. Y., Hubriy Z. V. (2022). Vykorystannya polivinilpirolidonu yak vysokoefek–tyvnoho vidnovnyka ta stabilizatora v reaktsiyakh syntezu nanochastynok sribla. *Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya*, 5(2), 185–190. DOI: 10.23939/ctas2022.02.185

Ю. Я. Мельник, О. О. Иванух, Н. Б. Семенюк, М. Б. Костенко, В. Й. Скорохода

Y. Y. Melnyk¹, O. O. Ivanukh¹, N. B. Semenyuk¹, M. B. Kostenko², V. Y. Skorokhoda¹

¹ Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology and Plastics Processing

² Johannes Kepler University Linz (Austria), Institute of Polymer Science

**HYDROGEL MEMBRANES BASED ON COPOLYMERS
OF 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE WITH POLYVINYLPIRROLIDONE,
MODIFIED WITH MONTMORILLONITE AND SILVER NANOPARTICLES**

Hydrogel membranes based on copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate with polyvinylpyrrolidone, modified with inorganic additives were synthesized. The influence of montmorillonite and silver on the properties of synthesized composite hydrogel membranes was studied. It was established that montmorillonite improves the mechanical properties of membranes, but slightly reduces their permeability. The chemistry of the recovery reaction of silver from its salts using polyvinylpyrrolidone as a reducing agent and stabilizer is proposed. The conducted studies confirmed the prospects of using synthesized hydrogels based on HEMA/PVP copolymers which contain special additives for the marking of biomedical materials with antibacterial properties.

Key words: hydrogel membrane; 2-hydroxyethyl methacrylate; polyvinylpyrrolidone; montmorillonite; silver nanoparticles.