

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА (НАНО)КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Н. М. Баран, О. В. Суберляк, О. М. Гриценко, В. С. Моравський

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас
natabmk@ukr.net

ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН, ОДЕРЖАНИХ МОДИФІКУВАННЯМ В ОБ’ЄМІ

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.158>

Описано метод синтезу композиційних гідрогелевих мембран на основі кополімерів 2-гідроксietилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП), з одночасним модифікуванням в об’ємі розчином суміші поліаміду-6 (ПА-6) з ПВП, за різної концентрації реакційної маси у воді. Досліджено вплив кількості води, яка міститься у складі реакційної композиції, на фізико-механічні властивості та водопоглинання одержаних мембран.

Ключові слова: гідрогель; модифікування в об’ємі; 2-гідроксietилметакрилат; полівінілпіролідон; поліамід.

Вступ

Сучасні дослідження та розробки в галузі полімерних і мембранних технологій зосереджені на інноваціях, які дають можливість вдосконалювати властивості відомих синтетичних мембран. Провідне місце у цих дослідженнях посідає одержання новітніх композиційних або гібридних мембран із функціональними полімерними гідрогелями [1]. Останнім часом полімерні гідрогелі, завдяки високому вмісту води та біосумісності, привертають велику увагу та істотно удосконалюються під час проектування, синтезу і використання біологічних та біомедичних виробів [2]. Значна частина сучасних досліджень у галузі гідрогелевих матеріалів спрямована на розроблення та синтез гідрогелів з покращеними властивостями з можливістю використання в тканинній інженерії, біотехнології, направленій доставці ліків, створенні лікарських засобів пролонгованої дії тощо [2–6].

Асортимент гідрогелевих матеріалів сьогодні забезпечує виготовлення величезної кількості різних типів мембран на їх основі, які, залежно від необхідного комплексу властивостей, знаходять використання у різних галузях науки та практики. Комплекс властивостей гідрогелевих мембран залежить від природи та пористої структури полімерної матриці.

Серед широкого кола гідрофільних полімерів перспективними є кополімери на основі 2-гідроксietилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП). Такі матеріали характеризуються технологічними перевагами одержання та поєднанням унікальних властивостей, що зумовлює перспективу їх використання, наприклад, як гідрогелевих медичних пов’язок [7], контактних лінз [8], судинних протезів [9], матеріалів для регенерації пошкоджених тканин [10], як систем іммобілізації ферментів [11], систем доставки ліків [12], для видалення забруднень із художніх полотен [13], електрично керованих елементів оптичних систем [14] тощо.

Відомо [15], що кополімери ГЕМА мають комплекс цінних властивостей, що дає можливість одержувати на їх основі полімерні матеріали з різними експлуатаційними характеристиками. Введення в макромолекулярні ланцюги поліакрилатів ланок ГЕМА надає полімерам прозорість, гідрофільність, нетоксичність, добру сумісність із тканинами живого організму та інші властивості, які зумовлюють можливість їх застосування для синтезу носіїв біологічно активних речовин, пролонгаторів лікарських препаратів, виготовлення імплантатів, антитромбогенних матеріалів, плівок, контактних лінз, мембран, гідрогелів різного призначення [16–20].

ПВП використовують сам по собі як замінник плазми, сорбент, загущувач косметичних мазей, розчинний носій ліків, модифікатор для ферментів і комономер у біоадгезивах, які отверджуються ультрафіолетовим випромінюванням. ПВП з успіхом застосовують для одержання полімерних гідрогелів. [21]. Використання ПВП надає додаткові можливості під час модифікації різних речовин та матеріалів, удосконалення сучасних технологій, одержання нових функціональних матеріалів і, відповідно, розширення галузей їх використання [22, 23].

Спосіб прищепленої кополімеризації ГЕМА на ПВП видається особливо перспективним завдяки великим можливостям одержання полімерної матриці з гідрогелю [22]. Отримані гідрогелі на основі кополімерів ГЕМА з ПВП (ПВП-пр-пГЕМА) привертають увагу еластичністю, пружністю, достатньою пористістю, високою хімічною та біологічною інертністю, антитромбогенністю [22], що забезпечує можливість їх використання як матеріалів для одержання мембран. Однак недоліком, який обмежує використання одержаних матеріалів для виготовлення мембран, є їхні недостатні міцнісні характеристики. Тому проблема покращення фізико-механічних характеристик гідрогелевих матеріалів на основі ПВП-пр-пГЕМА кополімерів нині актуальна.

Одним із методів підвищення міцності гідрогелів є створення композиційних матеріалів на їх основі методом модифікування різними способами. Одним зі способів модифікування є армування гідрогелів. Армування забезпечує гідрогелям високу міцність, жорсткість, сталість форми, підвищує їх теплостійкість [24]. Однак внаслідок гетерогенності армовані матеріали вразливі до утворення внутрішніх дефектів та мікротріщин у випадку зовнішніх впливів.

Встановлено, що одним із 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 [25–27]. Однак обмеженнями розробленого методу з технологічного погляду є його трудомісткість, багатостадійність та довготривалість.

У цій роботі запропоновано метод одержання композиційних мембран на основі пГЕМА-пр-ПВП кополімерів модифікацією в об'ємі. Метод полягає у введенні в об'єм гідрогелю розчину полімерних матриць на основі ПА-6/ПВП. Оскільки розроблений метод новий, то, щоб оцінити можливість його практичного використання, необхідно дослідити вплив модифікації в об'ємі на фізико-механічні характеристики одержаних композиційних мембран на основі ПВП-пр-пГЕМА кополімерів.

Мета роботи

Мета роботи – дослідити фізико-механічні властивості композиційних мембран, одержаних на основі гомогенної суміші ПВП/2-ГЕМА та інтерполімерного комплексу з ПА-6/ПВП методом модифікування в об'ємі.

Матеріали та методи досліджень

Для отримання гідрогелевих мембран використано: 2-гідроксіетилметакрилат (Sigma Chemical Co), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 130 Н/м^2 , $T_{\text{кип.}}=78 \text{ }^\circ\text{C}$); полівінілпіролідон (AppliChem GmbH) високого очищення з ММ 12000 перед використанням сушили за $65 \text{ }^\circ\text{C}$ у вакуумі 2–3 год. Полімеризацію здійснювали за участі ініціатора радикального типу персульфату калію (ПСК), який двічі перекристалізували з водного розчину. Для одержання модифікувального розчину використано полікапроамід (ПА-6) торгової марки “Taramid-27”, мурашину кислоту (НСООН) маркування “ч” із вмістом основної речовини 90 %.

Композиційні мембрани одержували у полімеризаційній формі, суміщаючи стадію формування та стадію полімеризації вихідної композиції.

Товщину плівок вимірювали за допомогою індикаторного товщиноміра ТР 10–60 із точністю $\pm 0,01 \text{ мм}$.

Водовміст композиційних гідрогелевих мембран визначали ваговим методом. Зразки плівок у вигляді прямокутника $15 \times 15 \text{ мм}$ сушили в повітряному термостаті до постійної маси протягом 6 год за температури $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Після цього закривали бюкс пришліфованою кришкою, охолоджували до кімнатної температури і зважували. Потім зразки поміщали в посудину з дистильованою водою, витримували протягом 24 год та зважували рівноважно гідратовані зразки.

Водовміст розраховували за формулою:

$$W_{H_2O} = \frac{m_{\Gamma} - m_c}{m_{\Gamma}} \times 100\%,$$

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

Границю міцності (σ , МПа) та відносне видовження під час прориву (ε , %) композиційних мембран визначали методом прориву плівкового зразка, закріпленого в кільцеподібному затискачі, під дією штирового індентора з використанням розривної машини “Kimura” типу 050/RT-6010 зі швидкістю деформування зразка 25 мм/хв.

Границю міцності під час прориву (σ , МПа) та відносне видовження під час прориву (ε , %) розраховували за формулами:

$$\sigma = \frac{F}{D \cdot h} \cdot 10^{-6},$$

$$\varepsilon = 257 \cdot \frac{l}{D} - 25,$$

де F – зусилля, за якого зразок руйнується, Н; D – діаметр отвору притискного кільця, м; h – товщина плівки, м; l – переміщення індентора від моменту зіткнення зі зразком до його прориву, м (рис. 1).

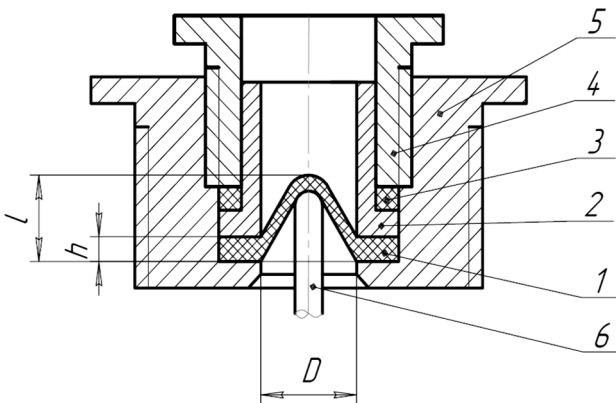


Рис. 1. Схема комірки для визначення фізико-механічних властивостей плівок методом прориву:

1 – плівка; 2 – втулка притискна; 3 – прокладка фторопластова; 4 – гайка притискна; 5 – обойма; 6 – штировий індентор

Результати досліджень та їх обговорення

Передумовою реалізації розробленого методу одержання композиційних мембран на основі ПВП-пр-пГЕМА кополімерів є висока реакційна здатність ПВП/ГЕМА композицій, можливість

здійснення полімеризації у присутності розчинника (H_2O) із досягненням високої пористості полімерної матриці. Встановлено, що висока реакційна здатність ПВП/ГЕМА композицій зумовлена так званим “матричним ефектом” [22], оскільки молекули мономера сольватовані на полімерній матриці (рис. 2), що сприяє зростанню швидкості полімеризації.

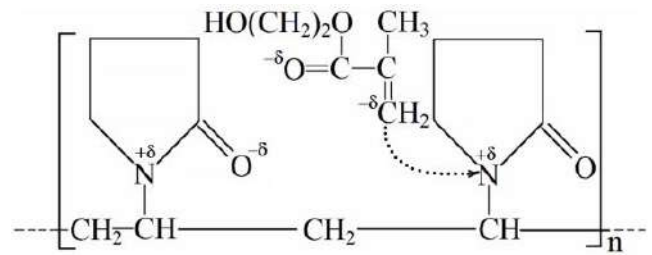


Рис. 2. Потрійний комплекс із перенесенням заряду ПВП/ГЕМА

Роль матриці у цьому випадку відіграє ПВП. Відбувається просторова орієнтація ГЕМА в напрямку полімерних ланцюгів ПВП, що і забезпечує сприятливі кінетичні умови росту. Введення до системи ПВП/ГЕМА інтерполімерного комплексу з ПА-6/ПВП, безумовно, забезпечить рівномірний розподіл макромолекул ПА-6 в об'ємі ПВП/ГЕМА композиції та гомогенність гідрогелевого композиту.

Вихідні ГЕМА/ПВП/ H_2O /ПА-6/ $HCOOH$ композиції характеризуються високою текучістю, що забезпечує їх здатність до перероблення у формах методом заливання. Композиційні гідрогелеві мембрани одержували у полімеризаційній формі, оформляюча порожнина якої обмежена двома плоскими скляними поверхнями.

На основі результатів попередніх досліджень [25–27] для одержання композиційних мембран використали суміш ПА-6/ПВП = 95:5 мас. %, а також кополімеризацію ГЕМА з ПВП у присутності ПСК за тріступеневим режимом: 50–55 °С – 2,5 год, 75–80 °С – 2 год і 85 °С – 1 год. Склад вихідної композиції, з огляду на її технологічність [28, 29], використовували в межах ГЕМА : (ПВП : ПА/ПВП) = 80 : 20 мас. ч. Такий вміст ГЕМА зумовлений тим, що за більшого вмісту істотно збільшується час тверднення композицій, а також зменшується сорбційна здатність кополімерів. Зменшення вмісту

ГЕМА у вихідній композиції спричиняє технологічні ускладнення – підвищується в'язкість композиції, яка важко дозується, деаерується, а також ускладнюється заповнення оформляючої порожнини форми. Водночас використання полімер-мономерної композиції складу ГЕМА:ПВП=80:20 мас. ч. забезпечує порівняно високі міцнісні та пружні

властивості зі збереженням достатньо високих еластичності та водовмісту гідрогелів на основі ПВП-пр-пГЕМА кополімерів [9].

Процес одержання гідрогелевих мембран на основі кополімерів ПВП-пр-пГЕМА, модифікованих поліамідом (ПА-6/ПВП-пр-пГЕМА), наведено на рис. 3.

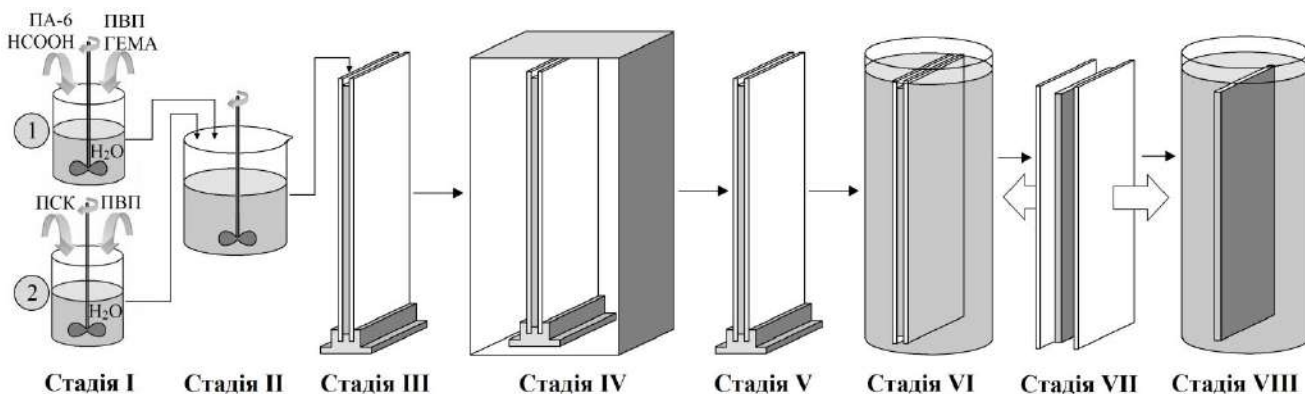


Рис. 3. Принципова схема одержання композиційних гідрогелевих мембран на основі ПА-6/ПВП-пр-пГЕМА кополімерів. Стадії технологічного процесу:

I – приготування розчинів 1 і 2 для формувальної композиції ($T = 20-25\text{ }^{\circ}\text{C}$);

II – одержання формувальної композиції ($T = 20-25\text{ }^{\circ}\text{C}$);

III – дозування формувальної композиції у полімеризаційну форму ($T = 20-25\text{ }^{\circ}\text{C}$);

IV – полімеризація ($T = 50-55\text{ }^{\circ}\text{C} - 2,5\text{ год}$; $T = 75-80\text{ }^{\circ}\text{C} - 2\text{ год}$; $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C} - 1\text{ год}$);

V – охолодження форми із виробом на повітрі до кімнатної температури ($T = 20-25\text{ }^{\circ}\text{C}$);

VI – витримування форми з виробом у водяній бані ($T = 20-25\text{ }^{\circ}\text{C}$);

VII – розмикання форми і видалення мембрани;

VIII – гідратація мембрани у дистильованій воді ($\tau = 24\text{ год}$) та гідротермооброблення ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau=30\text{ хв}$)

Розглянемо суть методу. На першому етапі ПА-6 розчиняють у НСООН, яка містить різну кількість води. Після повного розчинення ПА-6 додають частину ПВП та, після повного його розчинення, вводять ГЕМА. В іншій ємкості здійснюють розчинення ПСК у воді та додають решту ПВП. Після одержання двох гомогенних розчинів їх ретельно перемішують протягом декількох хвилин. Отриману гомогенну композицію розливають у наперед приготовлені форми і полімеризують у сухо-повітряному термостаті. Для проведення реакції полімеризації використовують триступеневий режим: $50-55\text{ }^{\circ}\text{C} - 2,5\text{ год}$, $75-80\text{ }^{\circ}\text{C} - 2\text{ год}$ і $85\text{ }^{\circ}\text{C} - 1\text{ год}$. Після завершення стадії полімеризації форми охолоджують до кімнатної температури, після чого поміщають у водяну баню на 1 год. Після цього форми розмикають і видаляють готові вироби. Для повного видалення мурашиної кислоти одержані композиційні мембрани промивають у дистильованій воді протягом 24 годин,

після чого здійснюють їх гідротермооброблення за температури $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хв.

Серед основних характеристик, які визначають придатність полімерного матеріалу для виготовлення мембран, – міцність, еластичність та здатність набрякати у розчинниках, зокрема у воді [30]. Міцність плівкових гідрогелевих зразків характеризували на основі результатів дослідження їх границі міцності під час прориву (σ , МПа), еластичність оцінювали за відносним видовженням під час прориву (ϵ , %), а здатність набрякати у воді – за водовмістом (W , %).

Композиційні мембрани синтезували, використовуючи водний розчин ПВП/ГЕМА і мурашинокислий розчин на основі суміші ПА-6/ПВП за співвідношення компонентів: $80\text{ГЕМА} : (14\div 19)\text{ПВП} : (6\div 1)\text{ПА-6/ПВП} : 27\text{НСООН} : (50\div 100)\text{H}_2\text{O}$ (мас. ч.). Встановлено, що з підвищенням вмісту ПА-6 в об'ємі гідрогелевого композиту зростають його міцність та еластичність (рис. 4).

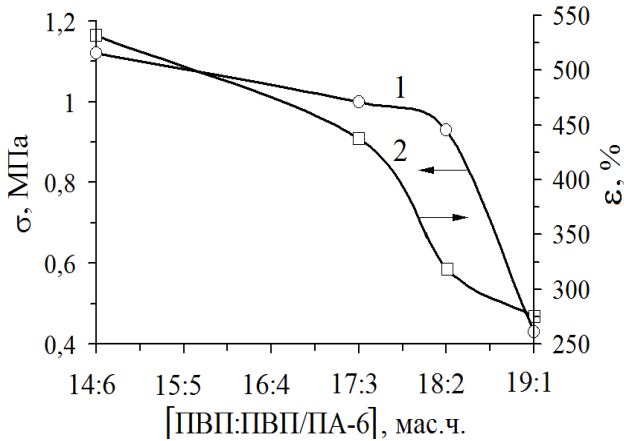


Рис. 4. Вплив співвідношення ПВП : ПА-6/ПВП на границю міцності (1) та відносне видовження під час прориву (2) композиційних мембран 80ГЕМА : 20(ПВП : ПА-6/ПВП) : 50H₂O, мас. ч.; ММ_{ПВП} = 12·10³; δ = 0,5 мм)

Для подальших досліджень вибрано співвідношення ПВП : ПА-6/ПВП = 18 : 2 мас. ч., оскільки за більшого вмісту ПА-6 у формувальній композиції зростає її в'язкість, що значно ускладнює заповнення оформляючої порожнини форми.

З метою суміщення стадій одержання гідрофільного полімеру і подальшого його набрякання синтез модифікованих мембран проводили у присутності розчинника – води, вивчаючи залежність властивостей отриманих композиційних мембран від кількості розчинника у формувальній композиції. У будь-якому випадку розведення композиції розчинником призводить до погіршення границі міцності під час прориву зразків у набряклому стані (рис. 5). Водночас підвищення вмісту розчинника в композиції супроводжується підвищенням еластичності композитів – відносне видовження під час прориву зростає.

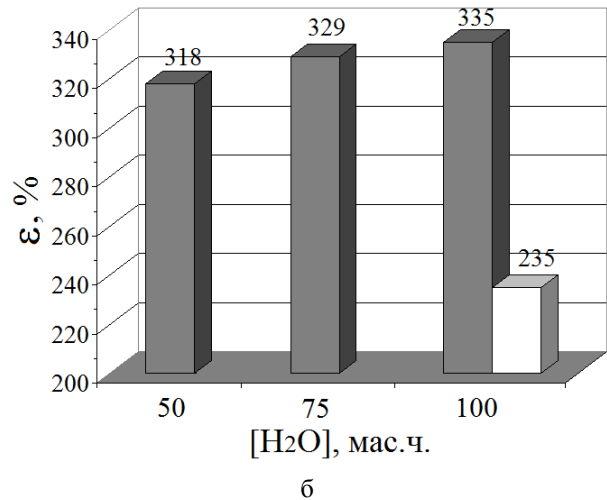
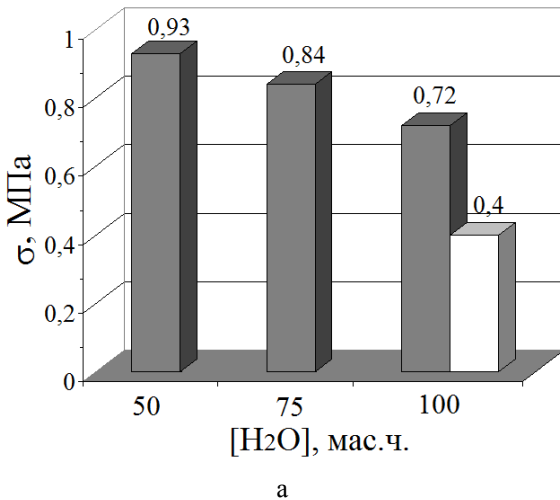


Рис. 5. Вплив вмісту води у формувальній композиції на границю міцності (а) і відносне видовження під час прориву (б) композиційних мембран.

Склад мембрани: 80ГЕМА : (18ПВП : 2ПА-6/ПВП), мас.ч.; ММ_{ПВП} = 12·10³; δ = 0,5 мм.

■ композиційна гідрогелева мембрана; □ гідрогелева мембрана (ГЕМА:ПВП=80:20 мас. ч.)

Кількість розчинника у вихідній композиції є важливим фактором, що визначає структуру гідрогелевих матеріалів, а саме впливає на ступінь зшивання полімерної сітки. Встановлено [22], що підвищення вмісту води у вихідній композиції спричиняє зростання молекулярної маси фрагмента ланцюга між вузлами зшивання (M_c), а отже, формування полімерної сітки з меншою густиною зшивання, що і є основним чинником втрати міцності. Зростання відносного видовження за прориву зі збільшенням вмісту розчинника у полімермономерній композиції також зумовлене його

впливом на структуру кополімеру. Внаслідок введення у композицію розчинника утворюється сітка зі збільшеними розмірами фрагментів ланцюгів між вузлами зшивання із підвищеною здатністю до конформаційних змін. Також підвищена пористість полімеру зменшує просторові перешкоди для конформаційних змін. Тому, за дії навантаження, довші відрізки ланцюгів між вузлами зшивання здатні випрямлятися більшою мірою, ніж короткі, що і сприяє підвищенню ϵ . Водночас, виконавши порівняльний аналіз властивостей немодифікованих [30] та одержаних композиційних

мембран, ми встановили, що модифікування гідрогелів поліамідом в об'ємі покращує їхні міцнісні властивості та підвищує еластичність.

Оскільки одержані мембрани експлуатуються у водному середовищі, важливо дослідити їх здатність до водопоглинання, а також вплив кількості розчинника у вихідній композиції на сорбційні характеристики композиційних гідрогелів, модифікованих в об'ємі (рис. 6).

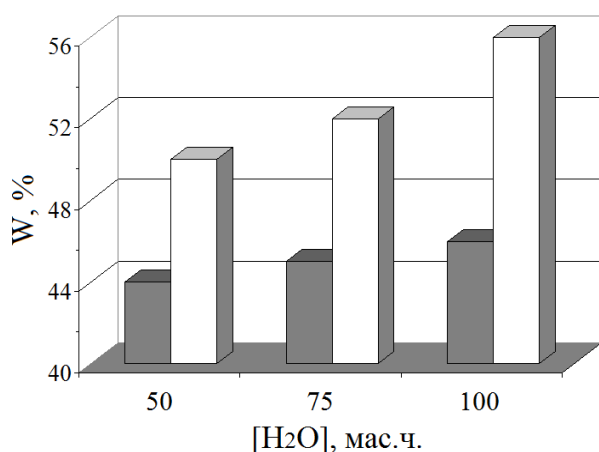


Рис. 6. Вплив кількості води у формувальній композиції на водовміст гідрогелевих мембран ($MM_{ПВП} = 12 \cdot 10^3$; $\delta = 0,5$ мм):

- композиційна гідрогелева мембрана (80ГЕМА : (18ПВП : 2ПА-6/ПВП), мас.ч.);
- гідрогелева мембрана (ГЕМА:ПВП=80:20 мас. ч.)

Закономірно, що, як і у випадку немодифікованих ПВП-пр-пГЕМА, зі збільшенням вмісту розчинника у вихідній композиції підвищується його вміст в об'ємі кополімеру, що впливає на зростання M_c і, відповідно, збільшення сорбційної здатності [22, 30]. Однак водовміст композиційних гідрогелів значно менший, порівняно з немодифікованими.

Висновки

Методом суміщення процесів синтезу полімерної матриці та модифікації в об'ємі одержано композиційні гідрогелеві мембрани на основі кополімерів ГЕМА з ПВП. Розроблений метод особливо привабливий з практичного погляду, оскільки процеси полімеризації, модифікування та формування мембрани відбуваються за одну стадію в полімеризаційній формі, що забезпечує можливість одержання гомогенного гідрогелевого композиту з ізотропними властивостями.

Модифікування гідрогелів на основі кополімерів ГЕМА з ПВП в об'ємі за допомогою інтерполімерного комплексу ПА-6/ПВП забезпечує зростання їх міцнісних властивостей та еластичності, порівняно з немодифікованими, водночас здатність до водопоглинання погіршується. Встановлено, що збільшення вмісту розчинника у формувальній композиції призводить до погіршення границі міцності під час прориву та підвищення еластичності й водовмісту композиційних мембран.

Роботу виконано за фінансової підтримки держбюджетної теми “ДБ/Інтерполімер”.

References

- Konovalova, V. V., Samchenko, Yu. M., Chyketa, O. O., Androniuk, Yu. O., Pobihai, H. A., Komarskyi, S. A., Burban, A. F. (2012). Kompozytsiini membrany na osnovi polimernykh hidroheliiv ta ultrafiltratsiinykh membran iz funktsiieiu rN – i termochutlyvosti. *Naukovi zapysky NaUKMA*, 131, 12–18.
- Langer, R., Peppas, N. A. (2003). Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology. *AICHE J.*, 49(12), 2990–3006. <https://doi.org/10.1002/aic.690491202>
- Langer, R. (2000). Biomaterials in drug delivery and tissue engineering: one laboratory's experience. *Acc. Chem. Res.*, 33(2), 94–101. doi: 10.1021/ar9800993
- Peppas, N. A., Hilt, J. Z., Khademhosseini, A., Langer, R. (2006). Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology. *Advanced Materials*, 1(11), 1345–1360. doi: 10.1002/adma.200501612
- Slaughter, B. V., Khurshid, S. S., Fisher, O. Z., Khademhosseini, A., Peppas, N. A. (2009). Hydrogels in regenerative medicine. *Advanced Materials*, 21 (2–33), 3307–3329. doi: 10.1002/adma.200802106
- Lu, S., Anseth, K. S. (1999). Photopolymerization of multilaminated poly(HEMA) hydrogels for controlled release. *J. Controlled Release*, 57, 291–300. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(98\)00125-4](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(98)00125-4)
- Tang, Q., Yu, J.-R., Chen, L., Zhu, J., Hu, Z.-M. (2010). Preparation and properties of morphology controlled poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/poly(N-vinyl pyrrolidone) double networks for biomedical use. *Curr. Appl. Phys.*, 10, 766–770. doi:10.1016/j.cap.2009.09.012.
- 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. doi:10.1016/j.ejpb.2008.01.023.

9. Suberlyak, O., Grytsenko, O., Baran, N., Yatsulchak, G., Berezhnyy, B. (2020). Formation features of tubular products on the basis of composite hydrogels. *Chem. Chem. Technol.*, 14, 312–317.
10. Jovašević, J., Dimitrijević, S., Filipović, J., Tomić, S., Mičić, M., Suljovrujić E. (2011). Swelling, mechanical and antimicrobial studies of Ag/P(HEMA/IA)/PVP semi-IPN hybrid hydrogels. *Acta Phys. Pol.*, 120, 279–283. doi: 10.12693/APhysPolA.120.279.
11. Ciardelli, G., Cristallini, C., Barbani, N., Benedetti, G., Crociani, A., Trivison, L., Giusti, P. (2002). Bioartificial polymeric materials: -amylase, poly(2-hydroxyethyl methacrylate), poly(N-vinylpyrrolidone) system. *Macromol. Chem. Phys.*, 203 (1666–1673). doi:10.1002/1521-3935(200207)203:10/11<1666::aid-macp1666>3.0.co;2-d.
12. Frutos, P., Diez-Peña, E., Frutos, G., Barrales-Rienda, J. (2002). Release of gentamicin sulphate from a modified commercial bone cement. Effect of (2-hydroxyethyl methacrylate) comonomer and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) additive on release mechanism and kinetics. *Biomaterials.*, 23, 3787–3797. doi:10.1016/s0142-9612(02)00028-5.
13. Domingues, J., Bonelli, N., Giorgi, R., Baglioni, P. (2013). Chemical semi-IPN hydrogels for the removal of adhesives from canvas paintings. *Appl. Phys. A.*, 114, 705–710. doi:10.1007/s00339-013-8150-0.
14. 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. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 672, 150–158. doi: 10.1080/15421406.2018.1550546.
15. Lavrov, N. A. (2018). Himicheskaya modifikatsiya i svoystva polimerov 2-gidroksietilmet-akrilata. *Plast. massyi*, (7–8), 3–10. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-7-8-3-10>.
16. Malyugin, B. E., Borzenok, S. A., Mushkova, I. A., Ostrovskiy, D. S., Popov, I. A., Shkandina, Yu. V. (2017). Issledovanie biosovmestimosti materialov dlya vnutririgovichnykh linz na modeli kulturyi kletok stromyi rogovitsyi cheloveka. *Vestnik transplantologii i iskusstvennykh organov*, 19(1), 74–81. <https://doi.org/10.15825/1995-1191-2017-1-74-81>.
17. Semeniuk, N. B., Kohut, O. O., Chernyhevych, I. D., Neboha, H. B., Skorokhoda, V. Y. (2015). Osoblyvosti oderzhannia sferychnykh hidroheliiv dlia system kontrolovanoho vyviltannia likiv. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika". Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia*, (812), 404–408. http://nbuv.gov.ua/UJRN/VNULPX_2015_812_71.
18. Suberliak, O. V., Hrytsenko, O. M., Koval, Yu. B., Voloshkevych, P. P. (2014). Metalonapovneni hidroheleviiv plivky. *Zakonomirnosti tekhnolohii oderzhannia vidtsentrovym formuvanniam. Khimichna promyslovisht Ukrainy*, 5(124), 33–39. <https://sci.ldubgd.edu.ua/bitstream/123456789/2097/1/4.pdf>
19. Habiboallah, G., Nasroallah, S. & Mahdi, Z. (2008). Histological evaluation of Curcuma onagagee formulation and hyaluronic acid on gingival healing in dog. *Journal of Ethnopharmacology*, 120(3), 335–341. doi: 10.1016/j.jep.2008.09.011
20. Kim, G. H, Kang, Y. M. & Kang, K. N. (2011). Wound Dressings for Wound Healing and Drug Deliver. *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 8(1), 1–7.
21. Teodorescu, M., Bercea, M. Poly(vinylpyrrolidone) – a versatile polymer for biomedical and beyond medical applications. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2015, 54, 923–943. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.979506>.
22. Suberlyak, O.; Skorokhoda, V. (2018). Hydrogels based on polyvinylpyrrolidone copolymers. In *Hydrogels*; Haider, S., Haider, A., Eds.; IntechOpen: London, UK; 136–214. doi:10.5772/intechopen.72082.
23. Roy, N.; Saha, N. (2012). PVP-based hydrogels: synthesis, properties and applications. In *Hydrogels: Synthesis, Characterization and Applications*; Câmara, F., Ferreira, L., Eds.; Nova Science Publishers Inc.: Hauppauge, NY, USA, 227–252.
24. Avramenko, V. L., Pidhorna, L. P., Cherkashchyna, H. M., Blyzniuk, O. V. (2018). Tekhnolohiia vyrobnytstva ta pererobky polimeriv medyko-bioloichnoho pryznachennia: navch. posib. Kharkiv. Tekhnolohichniy Tsent, 356.
25. Baran, N. M., Melnyk, Yu. Ya., Suberliak, S. A., Yatsulchak, H. V., Zemke, V. M. (2018). Formuvannia kompozytsiinykh plivkovykh hidrohelevykh membran. *Chemistry, technology and application of substances*, 1(2), 132–135. http://nbuv.gov.ua/UJRN/chtaps_2018_1_2_23
26. Suberlyak, O. V., Baran, N. M., Melnyk, Y. Y., Grytsenko, O. M., Yatsulchak, H. V. (2020). Influence of the molecular weight of polyvinylpyrrolidone on the physicomechanical properties of composite polyamide hydrogel membranes. *Materials Science*, Vol. 55, iss. 5, 758–764. doi: 10.1007/s11003-020-00368-3
27. Suberlyak, O. V., Baran, N. M., Melnyk, Y. Y., Yatsulchak, G. V. (2018). Formation of composite hydrogel membranes. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 3 (118), 121–126. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchem_2018_3_19
28. Hrytsenko, O. M., Skorokhoda, V. Y., Yadushynskiy, R. Ya. (2004). Strukturni parametry ta vlastyvoli kopolimeriv 2-OEMA-PVP, oderzhanykh v

prysutnosti Fe²⁺. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politehnika"*. (488), 300–303.

29. Hrytsenko, O. M., Skorokhoda, V. I., Shapoval, P. I., Bukhvak, I.V. (2000). Doslidzhennia pryshcheplenoї polimeryzatsii na PVP, initsiiovanoi soliamy metaliv zminnoi valentnosti. *Visnyk DU "Lvivska politehnika"*.

Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia. (414), 82–85.

30. Suberlyak, O. V., Mel'nyk, Yu. Ya., Skorokhoda, V. I. (2015). Regularities of preparation and properties of hydrogel membranes. *Materials Science*, 50, 889–896.

N. M. Baran, O. V. Suberlyak, O. M. Grytsenko, V. S. Moravskiy

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology of Plastics Processing

THE PROPERTIES OF HYDROGEL MEMBRANES OBTAINED BY MODIFICATION IN THE VOLUME

The method of the composite hydrogel membranes synthesis based on the 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) with simultaneous modification in the volume by the mixture of polyamide-6 (PA-6) and PVP solution with varying the concentration of the reaction mixture in the water has been described in this study. The influence of the water content in the reaction composition on the physical mechanical properties and water absorption of the obtained membranes has been investigated. oplastic porous composies
Key words: hydrogel; hybrid; modification in the volume; 2-hydroxyethyl methacrylate; polyvinylpyrrolidone; polycaproamide.