



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **147593** (13) **U**  
(51) МПК (2021.01)  
**B01D 67/00**  
**B01D 69/12** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	<b>а 2019 03228</b>	(72) Винахідник(и):	Суберляк Олег Володимирович (UA), Баран Наталія МIRONІВНА (UA), Яцульчак Галина Володимирівна (UA), Мельник Юрій Ярославович (UA), Гриценко Олександр Миколайович (UA)
(22) Дата подання заявки:	<b>01.04.2019</b>	(73) Володілець (володільці):	НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	<b>27.05.2021</b>		
(41) Публікація відомостей про заявку:	<b>27.08.2019, Бюл.№ 16</b>		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	<b>26.05.2021, Бюл.№ 21</b>		

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН

### (57) Реферат:

Спосіб одержання композиційних гідрогелевих мембран, на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом (ПВП), полягає у нанесенні тонкого шару суміші поліаміду-6 з ПВП методом дифузійного осадження з мурашинокислого розчину. Для одержання композиційної мембрани, за допомогою осадження зміцнювального шару на основі полікапроаміду з полівінілпіролідом з розчину у мурашиній кислоті, використовують полівінілпіролідон молекулярної маси  $12 \cdot 10^3$ , а для одержання мембрани-підкладки використовують кополімери 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом молекулярної маси  $360 \cdot 10^3$ , синтезовані за допомогою радикальної полімеризації, ініційованої персульфатом калію у водному середовищі.

UA 147593 U

UA 147593 U

Корисна модель належить до хімії і технології полімерних матеріалів та композитів, зокрема до галузі одержання композиційних гідрогелевих полімерних мембран, які можуть бути використані в медицині.

Відомі полімерні дифузійні мембрани Tyvek (фірми Du Pont), Juta та ін. Особливістю таких полімерних дифузійних мембран є здатність пропускати водяну пару за рахунок будови дифузійного шару, який являє собою нетканний полімерний матеріал в вигляді волокон, між якими є вільні зони, що не перешкоджають газообміну. Виробляють ці матеріали, що складаються з декількох шарів окремих матеріалів, за рахунок з'єднання шарів, один з яких у вигляді нетканого полотна (підкладки), другий має властивості щодо газопроникнення (дифузійний шар) (Пат. ЕР № 1410900 А1, МПКВ32В 7/14, 2004).

Головними недоліками є велика щільність шарів, оскільки кожен шар виробляється окремо та повинен мати механічну міцність при формуванні всього виробу, також недоліком є неможливість керувати властивостями шарів при виготовленні виробу і забезпечення однакової адгезії усіх шарів.

Виробництво відомого матеріалу потребує застосування декількох технологічних операцій та складного обладнання.

Загальновідомі дифузійні мембрани з полімерних матеріалів виробляють з розчинів різних хімічних сполук в розчинниках (Пат RU № 2211725, С2, МПК В01D 71/64, 09.2002).

Проблема створення міцних пліткових матеріалів є загальновідомою. Згідно з фундаментальною статистичною теорією міцності в кожному матеріалі існує велика кількість різних дефектів і його загальна міцність залежить від найбільш значного дефекту, причому при збільшенні розмірів матеріалу (об'єму чи площі), загальна міцність падає (Гуль В.Е. Прочность полимеров. - М.: Химия, 1964). Тому що при деформації збільшуються всі дефекти, але найбільший дефект зростає швидше та його ріст закінчується руйнуванням всього матеріалу.

Тобто, проблема підвищення міцності має дуже велике значення в разі пліткових матеріалів, які мають малу товщину та велику площу поверхні.

Тому для підвищення міцності та покращення експлуатаційних властивостей пліткові матеріали зокрема армують різними сітками, волокнистими матеріалами. В зв'язку з цим полімерні мембрани мають, як правило, гетерогенну, багат шарову будову.

Відомий спосіб одержання композиційної полімерної мембрани з тонким поверхневим шаром (Shao P., Huang R.Y. M., Bums C.M. Composite membranes with a integrated skin layer: preparation, structural characteristic and pervaporation performance //J. Membr. Sci.-2005.-254, № 1-2. - Р. 1-11), згідно з яким на попередньо одержаний тонкий щільний поверхневий шар наносять розчин сульфонованого поліетеретеркетону у суміші розчинників з отриманням пористої полімерної мембрани-підкладки мокрим фазоінверсійним процесом. Отримана композиційна полімерна мембрана характеризується підвищеною міцністю внаслідок ефективного підсилення пористої мембрани підкладки щільним поверхневим шаром.

Проте ця композиційна мембрана за полімерним матеріалом і властивостями не придатна для застосування в медико-біологічних цілях.

Найбільш близьким до корисної моделі є композиційна полімерна мембрана та спосіб її одержання, який включає формування на полімерній мембрані-підкладці тонкого поверхневого шару осадженням з розчину полімерів і подальше випаровування розчинника (Пат. України № 94173. Спосіб одержання композиційних полімерних мембран. Суберляк О.В., Мельник Ю.Я., Скорохода В.Й. Опубл. 11.04.2011. - Бюл. № 7). Як полімерні мембрани-підкладки використали гідрогелі на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом, а для одержання тонкого поверхневого шару були використані: аліфатичний поліамід, полівінілпіролідон, мурашина кислота, вода.

Проте, такі композиційні полімерні мембрани мають не надто високу міцність.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити спосіб одержання з гідрогелевих плівок композиційних мембран підвищеної міцності, з можливістю направленою регулювання їх властивостей.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання композиційних гідрогелевих мембран, за яким формують на полімерній мембрані-підкладці зміцнювальний шар осадженням з розчину полімерів і подальше випаровування розчинника, згідно з корисною моделлю, як зміцнювальний шар використовують розчин поліпропіламіду (ПА-6) з полівінілпіролідом (ПВП) молекулярної маси (ММ)  $12 \cdot 10^3$  у мурашиній кислоті, а як мембрану-підкладку використовують гідрогелеву плівку на основі рідкофракціонованих кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (2-ГЕМА) з полівінілпіролідом молекулярної маси  $360 \cdot 10^3$  у водному середовищі, при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

2-гідроксіетилметакрилат	32-48
полівінілпіролідон	8-12
(молекулярної маси $360 \cdot 10^3$ )	
вода	60-40.

Використання полівінілпіролідону з молекулярною масою  $12 \cdot 10^3$  у зміцнювальному шарі та полівінілпіролідону з молекулярною масою  $360 \cdot 10^3$  у мембрані-підкладці забезпечує ефективну дифузію розчину у поверхневий шар гідрогелевої плівки, що сприяє утворенню щільної поверхневої плівки і дає змогу одержати композиційні гідрогелеві мембрани підвищеної міцності, з можливістю направленою регулювання їх властивостей. Такі мембрани можуть бути використані в медицині.

Для виготовлення мембрани-підкладки були використані: 2-ГЕМА торгової марки Bisomer® (США); ПВП (ММ= $360 \cdot 10^3$ ) торгової марки AppliChem GmbH (Німеччина) кваліфікації "фарм."; вода дистильована (ГОСТ 6709-72), а для виготовлення зміцнювального шару - ПА-6 торгової марки "Tarnamid-27"; ПВП (ММ= $12 \cdot 10^3$ ) медичний, високої очистки, торгової марки SIAL "Sigma-Aldrich" (США); мурашина кислота маркування "ч"; вода дистильована (ГОСТ 6709-72). Величину поверхневої адсорбції синтезованих композиційних поліамід-гідрогелевих мембран визначали за методикою, описаною (Suberlyak O.V., Baran N.M., Melnyk Y.Y., Yatsulchak G.V. Formation of composite hydrogel membranes // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. - 2018. - № 3. - Р. 121-126). Фізико-механічні властивості мембран визначали методом прориву плівки, закріпленої в кільцеподібному затискачі, під дією штирового індентора, згідно з відомою методикою (ТУ 42-2.11-05-89. - С. 11).

Спосіб здійснювали так. Синтезують гідрогелеві мембрани-підкладки прищепленою кополімеризацією композиції на основі 2-ГЕМА з ПВП (ММ= $360 \cdot 10^3$ ) в присутності ініціатора полімеризації персульфату калію у водному середовищі. Застосовують триступеневий режим процесу:  $55^\circ\text{C}$ -3 год.,  $75^\circ\text{C}$ -1,5 год.,  $85^\circ\text{C}$ -1,5 год. Перед формуванням зміцнювального шару синтезовані плівки гідратують у воді до рівноважно набряклого стану. Тонкий зміцнювальний шар наносять односторонньо на поверхню гідрогелевих плівок внаслідок контакту розчину ПА-6 у суміші з ПВП (ММ= $12 \cdot 10^3$ ) у мурашиній кислоті з поверхнею гідрогелевої плівки із подальшим випаровуванням розчинника за температури  $75 \dots 80^\circ\text{C}$ . Формування зміцнювального шару на гідрогелевій підкладці полягала у осадженні ПА-6-ПВП з мурашинокислого розчину водою, яка міститься у структурі гідрогелю.

#### Приклад 1

Синтезували мембрану-підкладку такого складу: 32 % мас. 2-ГЕМА; 8 % мас. ПВП (ММ= $360 \cdot 10^3$ ) і 60 % мас. води (табл. 1). Як зміцнювальний шар одержували суміш полікапроаміду з полівінілпіролідон (ММ= $12 \cdot 10^3$ ) із концентрацією 7 % мас. у мурашиній кислоті. Здійснювали контактування гідрогелевої мембрани-підкладки з розчином на основі ПА-6 з ПВП у мурашиній кислоті протягом 5 хв і після осадження на її поверхні тонкого шару з суміші ПА-6 та ПВП розчинник випаровували протягом 30 хв за температури  $75 \dots 80^\circ\text{C}$ . Одержані композиційні гідрогелеві мембрани перед визначенням властивостей гідратували протягом 24 год. У дистильованій воді. Властивості одержаної композиційної мембран наведені в табл. 2.

#### Приклад 2

Композиційну гідрогелеву мембрану одержували аналогічно, використовуючи мембрану-підкладку такого складу: 40 % мас. 2-ГЕМА; 10 % мас. ПВП (ММ= $360 \cdot 10^3$ ) і 50 % мас. води (табл. 1). Як зміцнювальний шар використовували суміш полікапроаміду з полівінілпіролідон (ММ= $12 \cdot 10^3$ ) з концентрацією 7 % мас. у мурашиній кислоті. Властивості одержаних композиційних мембран наведені в табл. 2.

#### Приклад 3

Композиційну гідрогелеву мембрану одержували аналогічно, використовуючи мембрану-підкладку такого складу: 48 % мас. 2-ГЕМА; 12 % мас. ПВП (ММ= $360 \cdot 10^3$ ) і 40 % мас. води (табл. 1). Як зміцнювальний шар використовували суміш полікапроаміду з полівінілпіролідон (ММ= $12 \cdot 10^3$ ) з концентрацією 7 % мас. у мурашиній кислоті. Властивості одержаних композиційних мембран наведені в табл. 2.

Як видно з таблиці 2, використання полівінілпіролідону з молекулярною масою  $12 \cdot 10^3$  у зміцнювальному шарі і полівінілпіролідону з молекулярною масою  $360 \cdot 10^3$  у мембрані-підкладці дає змогу одержати композиційні гідрогелеві мембрани, які характеризуються підвищеною міцністю, що дає змогу передбачити розширення областей їх використання.

Таблиця 1

Склад композиційних гідрогелевих мембран

Компоненти	Вміст	компонентів,	% мас.
	1	2	3
ГЕМА	32	40	48
ПВП	8**	10**	12**
H <sub>2</sub> O	60	50	40
Концентрація ПА-6-ПВП у розчині	7*	7*	7*

Молекулярна маса ПВП: \* -  $12 \cdot 10^3$ , \*\* -  $360 \cdot 10^3$ .

Таблиця 2

Властивості композиційних гідрогелевих мембран

Властивості	Композиційна гідрогелева мембрана		
	1	2	3
Величину поверхневої адсорбції (A, кг/м <sup>2</sup> )	111	134	163
Міцність при прориванні (σ, МПа)	0,9	1,0	1,18

\* - товщина мембран 0,5 мм; час модифікування 5 хв.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб одержання композиційних гідрогелевих мембран, за яким формують на полімерній мембрані-підкладці зміцнювальний шар осадженням з розчину полімерів і подальше випаровування розчинника, який **відрізняється** тим, що як зміцнювальний шар використовують розчин полікапроаміду з полівінілпіролідом молекулярної маси  $12 \cdot 10^3$  у мурашиній кислоті, а як мембрану-підкладку використовують гідрогелеву плівку на основі рідкоструктурованих
- 10 кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом молекулярної маси  $360 \cdot 10^3$  у водному середовищі, при такому співвідношенні компонентів, мас. %:  
 2-гідроксіетилметакрилат 32-48  
 полівінілпіролідон (молекулярної маси  $360 \cdot 10^3$ ) 8-12  
 вода 60-40.