

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

НОСОВА НАТАЛІЯ ГЕРІАНІВНА



УДК 678-13:678.744:678.046(043)

**ТЕХНОЛОГІЯ ФОРМУВАННЯ ГІДРОГЕЛЕВИХ ЗАСОБІВ МЕДИЧНОГО
ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ З ВИКОРИСТАННЯМ
РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ПОЛІПЕРОКСИДІВ**

05.17.06-технологія полімерних та композиційних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів-2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі органічної хімії у Національному університеті «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор
Самарик Володимир Ярославович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
провідний науковий співробітник кафедри
органічної хімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ващенко Юрій Миколайович,
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний
університет», професор кафедри технологій палив,
полімерних та поліграфічних матеріалів

доктор технічних наук, доцент
Добротвор Ігор Григорович,
Тернопільський національний економічний університет,
професор кафедри економічної кібернетики та
інформатики.

доктор хімічних наук, професор
Рябов Сергій Володимирович,
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН
України, завідувач відділу модифікації полімерів

Захист дисертації відбудеться 16 жовтня 2020 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07. у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. С. Бандери 12, головний корпус, аудиторія 226).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, Львів-13, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий 15 вересня 2020 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07



Дзіняк Б.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність досліджень. Відлік історії використання композиційних матеріалів можна, при бажанні, починати з античних часів. Людство уже давно помітило, що поєднання в одному матеріалі властивостей більше ніж одного матеріалу дозволяє суттєво розширити області їх застосування, досягнути значного економічного ефекту і, навіть, надати виробу комплексу властивостей, який не був притаманний жодній складовій цього композиційного матеріалу. Розвиток теорії формування композиційних матеріалів у минулому столітті спричинив стрімке збільшення їх асортименту та областей використання. Водночас створення нових композиційних матеріалів та розробка нових або вдосконалення існуючих технологій їх одержання залишається актуальним завданням. Це пояснюється постійним розвитком суспільства, збільшенням його потреб у нових матеріалах, потребою заміни традиційних матеріалів на більш дешеві з відповідними або покращеними експлуатаційними властивостями. Зокрема, на даному етапі в різних галузях (медицина, сільське господарство, хімічна промисловість, мікробіологія) спостерігається значне збільшення запиту на використання гідрогелів. Суттєвою перешкодою їх застосування є низькі фізико-механічні властивості. Підвищення фізико-механічних властивостей гідрогелів за рахунок зміни їх складу та структури здебільшого супроводжується небажаними змінами цільових характеристик. Натомість створення композиційного матеріалу у вигляді армованого гідрогелю значною мірою вирішує завдання підвищення фізико-механічних властивостей гідрогелів без суттєвих змін їх основних властивостей.

За своїми властивостями найбільш привабливими матеріалами для армування гідрогелів є промислово доступні полімери, зокрема поліолефіни. Але створення гідрогелевих виробів, у яких як армувальні елементи використані волокна з поліолефінів (наприклад у вигляді сітки) супроводжується утрудненнями, які спричинені їх діаметрально протилежними характеристиками (олеофільна природа поверхні поліолефінів та гідрофільна природа гелеутворюючого полімеру та гідрогелю в загальному). Оскільки однією з основних умов при формуванні композиційних матеріалів є забезпечення надійної міжфазної взаємодії між матрицею і армуючим елементом, то створення гідрогелю, армованого поліолефіновими елементами армування, вимагає вирішення цієї проблеми як на науковому, так і технологічному рівнях. Успішне вирішення цих проблем дозволить створювати нові композиційні матеріали, які суттєво розширять діапазон використання гідрогелів, і зокрема для медичного та біомедичного застосування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана на кафедрі органічної хімії Інституту хімії і хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка" і є частиною досліджень з тем: "Конструювання багатофазних полімерних систем з використанням гетерофункційних поліпероксидів для створення композиційних полімер-полімерних та біосумісних матеріалів" (2004-2006) держ. реєстр. № 0102U001169; «Формування полімерних гідрогелів, прищеплених до поверхонь для

біомедичного застосування» (2007-2009) держ. реєстр. № 0104U002305; «Полімерні гідрогелеві біоматеріали для конструювання дисперсних та планарних систем доставки ліків та інженерії тканин» (2010-2012) держ. реєстр. № 0110U001096; «Конструювання тераностиків на основі макромолекул псевдополіамінокислот для моніторингу доставки та вивільнення терапевтичних препаратів» (2013-2014) держ. реєстр. № 0113U003183; «Конструювання нано- і мікрочастинок ад'ювантів на основі блок-кополімерів природних амінокислот та поліетердіолів для створення вакцин» (2015-2017) держ. реєстр. № 0115U000442; госпдоговору № 0360 «Розробка хімічних та фізико-механічних характеристик поліакриламідних гідрогелевих лікувальних пов'язок прищеплених до поверхні поліпропіленової сітки та методів їх контролю» (2015-2017) держ. реєстр. № 0115U000442; госпдоговору № 0462 «Розробка технології формування прищепленого гідрогелевого покриття на поліпропіленових сітках. Розробка спеціалізованого нестандартного обладнання для реалізації даної технології» (2015-2017) держ. реєстр. № 0115U000442; госпдоговору № 0533 «Дослідження впливу особливостей реалізації технологічного процесу виробництва гідрогелевих лікувальних пов'язок на пілотній та/або напівпромисловій установці» (2015-2017) держ. реєстр. № 0115U000442. Автор дисертаційної роботи є одним з виконавців цих тем.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є створення наукових основ технології формування поліакриламідних гідрогелів медичного призначення, зокрема поліакриламідних пластин армованих поліпропіленовою сіткою з підвищеними фізико-механічними властивостями та розробка основних технологічних аспектів такої технології.

Для реалізації цієї мети в роботі необхідно було вирішити такі завдання:

- дослідити альтернативні методи одержання поліакриламідних гідрогелів армованих поліпропіленовою сіткою з одночасною реалізацією процесу ковалентного прищеплення гелеутворюючого полімеру до поліпропіленової поверхні, та на основі їх критичного аналізу окреслити області їхнього використання;
- дослідити основні закономірності процесу формування поліакриламідних гідрогелевих пластин армованих поліпропіленовою сіткою як основної стадії технологічного процесу. Визначити оптимальні параметри процесу та отримати залежності властивостей гідрогелевих пластин від умов їх отримання;
- розробити основи технології одержання поліакриламідних гідрогелів армованих поліпропіленовою сіткою та встановити умови формування гідрогелевих пластин з підвищеними фізико-механічними властивостями;
- обґрунтувати стадії та розробити технологічні рішення процесу отримання гідрогелевих пластин армованих поліпропіленовою сіткою;
- дослідити закономірності синтезу та властивості поліакриламідних пористих та глюкозочутливих гідрогелів як спеціалізованих гідрогелевих засобів медичного призначення.

Об'єкт дослідження: процес формування поліакриламідних гідрогелевих пластин армованих поліпропіленовою сіткою та технологія їх промислового

одержання для використання як гідрогелевих засобів медичного призначення з підвищеними фізико-механічними властивостями.

Предмет дослідження: формування прищеплених до модифікованої поліпероксидом N-[(трет-бутилперокси)метил]-акриламід-ко-октилметакрилат поліпропіленової поверхні гідрогелів на основі акриламіду, акрилату калію, N,N-метиленбісакриламіду та на основі поліакриламіду, полі-N-(гідроксиметил)акриламіду; властивості отриманих гідрогелів армованих поліпропіленовою сіткою; технологічний процес отримання гідрогелевих поліакриламідних пластин армованих поліпропіленовою сіткою для виробів медичного призначення.

Методи дослідження: експериментальні дані одержані з використанням стандартних методик та сучасних методів досліджень – фізико-механічних, сорбційно-десорбційних, дилатометричних. Використані: скануюча електронна мікроскопія (SEM), ПМР спектроскопія, фотоколориметрія, ІЧ спектроскопія з Фур'є перетворенням із згасаючим повним відбиттям, високоефективна рідинна хроматографія, гель-проникна хроматографія, атомно-силова мікроскопія, нуль-еліпсометрія, визначення енергетичних характеристик поверхні методом двох рідин, елементний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у теоретичному обґрунтуванні та узагальненні закономірностей перебігу хімічних і фізико-хімічних процесів формування нових композиційних матеріалів, в яких гідрофільний поліакриламідний гелеутворюючий полімер ковалентно прищеплений до макромолекул олеофільної низькоенергетичної поверхні поліпропілену, попередньо активованої пероксидними групами. Завдяки цьому:

- Вперше створено теоретичні основи отримання нового композиційного матеріалу за двома різними механізмами. Зокрема, показано, що прищеплення гелеутворюючого полімеру до поверхні, з формуванням гідрогелю товщиною 2÷5 мм, реалізується через радикальну кополімеризацію комономерів (акриламіду, N,N-метиленбісакриламіду та акрилату калію) ініційовану пероксидними групами в об'ємі реакційної маси та пероксидних груп, локалізованих в шарі модифікатора полімерної поверхні. Альтернативний механізм, дослідження якого проведено в межах даної роботи, полягає в попередньому прищепленні до пероксидованої поверхні поліпропілену наночастинок поліакриламіду з подальшим залученням його у формування поліакриламідного гелеутворюючого полімеру при використанні реакцій хімічного структурування форполімерів поліакриламіду з полі-N-(гідроксиметил)акриламіду;
- Встановлено, що за механізмом формування гелеутворюючого полімеру шляхом радикальної полімеризації до активованої поверхні поліпропілену відбувається прищеплення уже просторово-структурованих макромолекул кополімеру завдяки включенню в їх структуру полімерних ланцюгів, ріст яких ініційований поверхневими пероксидними групами за схемою «полімеризації від» та максимальне прищеплення реалізується при конверсії мономерів більше 90%. Показано, що процес прищеплення до поверхні тривимірної сітки гелеутворюючого полімеру під час її формування (від початку процесу до конверсії мономерів менше 90 %) реалізується в незначній мірі і не є

визначальним для процесу формування за даним механізмом. Розвинуто теорію формування тривимірної сітки полімеру із закріпленням її до поліпропіленової поверхні через створення і використання математичної моделі процесу з високою прогноною здатністю. Зокрема, проведені в роботі узагальнення дозволяють стверджувати, що формування прищепленого гідрогелевого шару за механізмом радикальної полімеризації реалізується лише у вузькому діапазоні конверсії мономерів, в якому відбувається узгодження швидкостей полімеризації ініційованої «від поверхні» та полімеризації ініційованої ініціатором з об'єму;

- Встановлено, що формування тривимірного каркасу за механізмом структурування форполімерів відбувається одночасно з прищепленням утворених структур до поверхні попередньо активованого та модифікованого поліакриламідом поліпропілену. Таким чином, в межах однієї роботи, вперше стало можливим порівняти властивості новоствореного композиційного матеріалу, отриманого за двома принципово різними механізмами, встановити залежність його властивостей від способу отримання, його якісного та кількісного складу, і розробити рекомендації щодо отримання гідрогелевого композиційного матеріалу медичного та біомедичного призначення.
- Проведені дослідження та узагальнення дозволили вперше створити теоретичні основи нового технологічного процесу формування гідрогелевих поліакриламідних пластин з підвищеними фізико-механічними властивостями за рахунок їх армування поліпропіленовою сіткою.

Практичне значення отриманих результатів. На основі низки досліджень в роботі створений новий композиційний матеріал – поліакриламідна гідрогелева пластина армована поліпропіленовою сіткою (патент України на винахід «Гідрогелеве полотно»), в якому поєднано властивості поліакриламідного гідрогелю з фізико-механічними властивостями поліпропіленової сітки. На основі результатів клінічних та доклінічних випробовувань, цей матеріал дозволено використовувати як новий засіб медичного призначення. Зокрема, на даний час він використовується як ефективні лікувальні пов'язки при лікуванні ряду ран різного походження при застосуванні методу вологого загоєння ран (Патент України на винахід «Гідрогелева пов'язка для лікування опікових та трофічних ран»), який у світовій практиці на сьогодні є найбільш ефективною терапією при проведенні лікування ран. В Україні ця практика не знаходить широкого застосування через недостатню потужність внутрішніх виробників і високу вартість імпортованих засобів. Створення внутрішнього виробництва гідрогелевих лікувальних пов'язок має вагомое соціальне значення, оскільки робить більш доступним новий прогресивний метод терапії для населення України.

Для реалізації промислового виробництва, на основі теоретичних основ технологічного процесу отриманих при виконанні даної роботи, створена нова технологія виробництва гідрогелевих лікувальних пов'язок, на основі якої, на виробничих площах ПП «Укртехмед» м. Київ налагоджений періодичний технологічний процес виробництва (Акти впровадження технології виробництва гідрогелевих поліакриламідних лікувальних пов'язок армованих поліпропіленовою сіткою на ПП «Укртехмед» м. Київ).

Аналіз впровадженого технологічного процесу та проведені додаткові технологічні дослідження дозволили запропонувати конструкцію та обґрунтувати режими роботи нового апарату напівперіодичного типу для формування гідрогелевої пластини армованої поліпропіленовою сіткою та нової технологічної схеми. Реалізація останньої дозволить значно понизити собівартість продукції за рахунок зменшення частки ручної праці, зменшення технологічних втрат та ймовірності отримання дефектної продукції. Крім того, така напівперіодична технологічна лінія дозволить отримувати гідрогелеві полотна великої площі, що суттєво розширить способи їх використання.

Практичне значення мають розглянуті в роботі питання щодо створення глюкозочутливих і макро- та мікропористих гідрогелів армованих поліпропіленовою сіткою. Промислова реалізація цих досліджень дозволить створити нові матеріали медичного застосування.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, проведенні досліджень, обробці та узагальненні одержаних експериментальних результатів, розробці основ технології отримання поліакриламідних гідрогелів армованих поліпропіленовою сіткою.

Робота є складовою частиною наукового напрямку, який розвивається на кафедрі органічної хімії НУ ЛП під керівництвом проф. Воронова С.А. «Розробка реакційноздатних ініціюючих систем для функціоналізації (пероксидації) міжфазних поверхонь і формування на них спеціальних полімерних наночастинок та конструювання наповнених композитів і біосумісних біодеградабельних полімерних матеріалів».

Обговорення та узагальнення одержаних експериментальних результатів, вибір напрямків практичного застосування та формулювання висновків проводилось автором спільно з науковим консультантом д.х.н., професором Самариком В.Я. Частина експериментального матеріалу була отримана здобувачем разом з д.х.н. Самариком В.Я., д.х.н. Варваренком С.М., к.х.н. Тарнавчиком І.Т., к.х.н. Фігуркою Н.В.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на: 1st International Symposium “Materials From Renewables 2016” (Fargo, USA, 19-20 July 2016); «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 27-29 березня 2017); 19th JCF-Frühjahrssymposium (spring symposium) (Mainz, Germany, March 29 – April 1, 2017); 253rd American Chemical Society «National Meeting & Exposition» Advanced Materials, Technologies, Systems & Processes (San Francisco, USA, April 2-6, 2017); ND EPSCoR State Conference (Fargo, USA, April 12, 2017); «Стан і перспективи розвитку хімічної, харчової та парфумерно-косметичної галузей промисловості» (Херсон, 17-19 травня 2017); IX International Conference In Chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9), (Kyiv, 4-9 June 2017); ACS Great Lakes Regional Meeting (Fargo, USA, June 27 – 30, 2017); 254th ACS National Meeting (Washington, USA, August 20-24, 2017); Fiber Society Conference (Athens, Greece, November 8th-10th, 2017); NDSU-KU International Symposium, (Fargo, USA October 12-13, 2017); IX Міжнародній науково-технічній конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-9) (Львів, 14-18 травня 2018р); 255th

National Meeting and Exposition of the American-Chemical-Society (ACS) – Nexus of Food, Energy, and Water (New Orleans, LA, USA, March 18-22, 2018); 2018 AOCS Annual Meeting & Expo, (Minneapolis, Minnesota, USA May 6-9, 2018); National Graduate Research Polymer Conference 2018, (Minneapolis, USA, 11-12 June 2018); 3rd International Symposium “Materials From Renewables 2018” (Fargo, USA, July 17-18, 2018); “EastWest Chemistry Conference” (Lviv, October 10-12 2018); NDSU-KU Joint Symposium on Biotechnology, Nanomaterials and Polymers (Kagoshima, Japan, October 31st-November 2nd 2018).

Публікації. Основні положення дисертації відображені у 53 друкованих працях, з них 32 статті (з них 20 статей опубліковано у наукових фахових виданнях України, 12 статей опубліковано у наукових виданнях, що включені до наукометричних баз), 4 патенти України на винахід, 17 тез доповідей на наукових міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (324 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 354 сторінок, містить 27 таблиць та 119 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, показано наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, розглянуто зв'язок роботи з науковими темами та особистий внесок здобувача, подано відомості про апробацію роботи та публікації.

У першому розділі наведено огляд видів гідрогелів отриманих на основі синтетичних та природних полімерів, які застосовуються в медичній практиці для лікування ран. Розкрито чинники, які визначають хімічні та фізико-хімічні властивості гідрогелевих матеріалів. Сформульовано вимоги до гідрогелевих матеріалів медичного призначення та пов'язані з ними особливості, які необхідно враховувати при розробленні технології їх одержання. Обґрунтована перспективність синтезу армованих гідрогелевих матеріалів, визначені напрямки та завдання досліджень, спрямованих на розв'язання науково-технічної проблеми – одержання поліакриламідних гідрогелів медичного призначення, в тому числі поліакриламідних лікувальних пов'язок армованих поліпропіленовою сіткою з підвищеними фізико-механічними властивостями.

У другому розділі розглянуто теоретичні основи технологічного процесу формування армованих поліпропіленовою сіткою поліакриламідних гідрогелів. Як елемент армування гідрогелю розглядається поліпропіленова сітка, на поверхні волокон, якої сформований реакційноздатний пероксидовмісний шар кополімеру N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід-ко-октилметакрилату. Висота прищепленого поліпероксидного шару становить 55 ± 10 нм, ступінь модифікування поверхні $95 \pm 4\%$, кількість первинно-третинних пероксидних груп на поверхні $(2,4 \div 3,0) \cdot 10^{-2}$ ммоль/м².

Особливість процесу, який досліджується в межах даної роботи, полягає в реалізації ковалентного прищеплення полімерного каркасу гідрогелю до макромолекул модифікатора на поверхні пероксидованої поліпропіленової сітки за радикальним механізмом.

В розділі, на основі експериментальних даних, проведено аналіз закономірностей перебігу реакції кополімеризації акриламід (АА), N,N-метилєнбісакриламід (БАА) та акрилату калію (ААК) з утворенням просторової сітки гідрогелю при ініціюванні радикальних процесів одночасно двома пероксидними ініціаторами, один з яких (персульфат калію (ПСК)) є в об'ємі реакційної суміші, а другий локалізується на полімерній поверхні та представляє собою первинно-третинну пероксидну групу з наношару поліпероксиду ковалентно закріпленого на поверхні (рис.1).

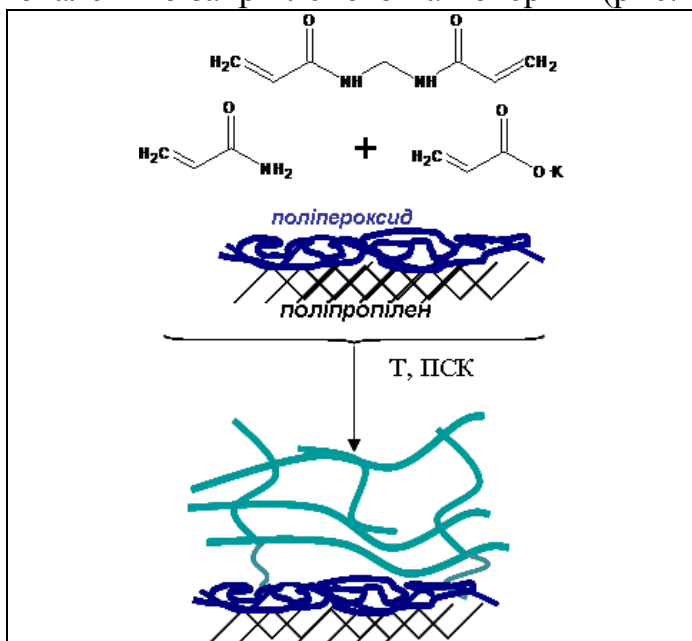


Рис. 1. Загальна схема формування армованого гідрогелю з гелеутворюючим полімером, прищепленим до поверхні поліпропіленової сітки за радикальним механізмом.

Формування полімерного каркасу гідрогелю здійснювали методом радикальної кополімеризації суміші мономерів - акриламід, акрилату калію та N,N-метилєнбісакриламід у водному середовищі, при температурі $70 \div 80$ °C, концентрації комономерів у реакційній суміші в діапазоні: акриламід $0,65 \div 1,4$ моль/дм³, акрилату калію $0,05 \div 0,2$ моль/дм³ та N,N-метилєнбісакриламід $0,015 \div 0,035$ моль/дм³.

Швидкість формування полімерного каркасу гідрогелю є одним з найбільш впливових факторів при розробці технологічного процесу. В розділі, на основі значної кількості експериментального матеріалу, висвітлюються особливості реакції

формування полімерного каркасу гідрогелю. Зокрема, показано, що швидкість кополімеризації у порівнянні з гомополімеризацією АА не суттєво змінюється за умови, що початкова концентрація АА рівна сумарній концентрації комономерів. Крім того, експериментально встановлено, що як реакція гомополімеризації АА (рис. 2), так і кополімеризації АА з БАА та АКК, супроводжується суттєвим пониженням швидкості з конверсією, яке не може бути пояснене вичерпуванням мономерів та ініціатора в реакційній суміші. На основі аналізу експериментальних даних, отриманих в межах даної роботи, а також літературних даних встановлено, що таке сповільнення швидкості реакції пояснюється суттєвим зменшенням ефективності ініціювання (рис.3), яке спричинене значним збільшенням в'язкості реакційної суміші ($\eta = 90 \div 100$ сП) і впливом кліткового ефекту на стадію генерування ініціюючих радикалів. При тому, не було встановлено суттєвого збільшення швидкості полімеризації за рахунок збільшення швидкості реакції продовження ланцюга («гель ефекту»). Слід

думати, що останній ефект не спостерігається внаслідок проведення полімеризації у не надто концентрованих ($C \leq 1,7$ моль/дм³) водних розчинах. Тобто при значній теплоємності води, енергії теплового ефекту реакції не вистачає для суттєвого розігріву реакційної суміші. Даний факт підтверджено розрахунками температурних профілів в розділі 4, де обговорюється тепловий баланс реакції і баланс теплових потоків в реакторі.

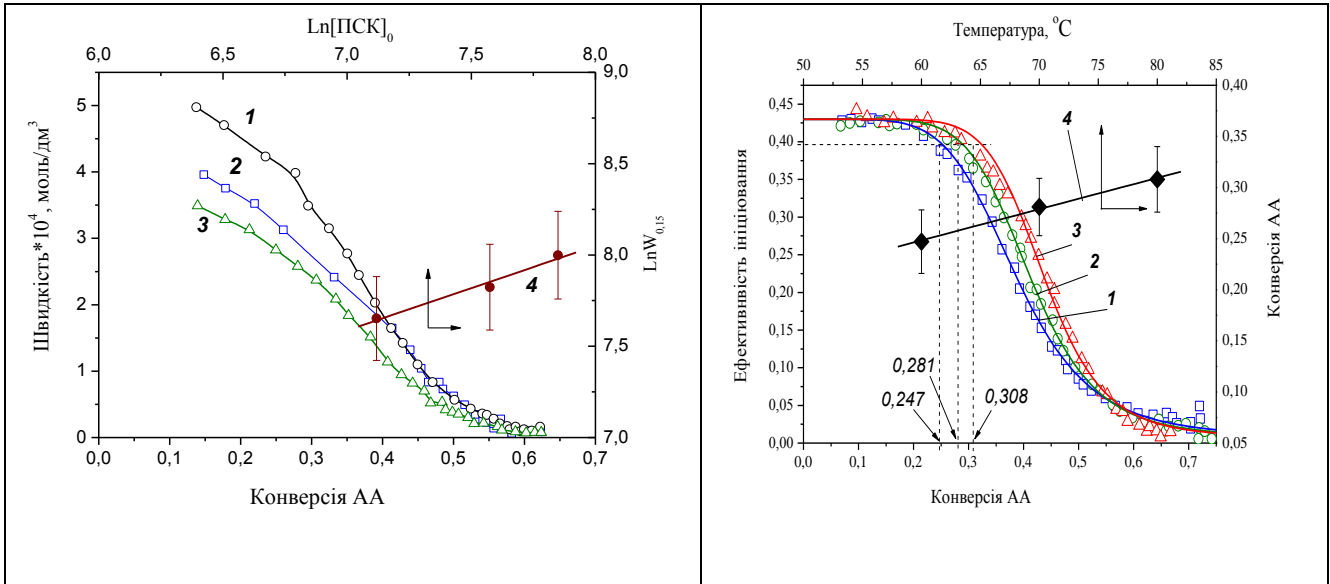


Рис.2. Криві залежності швидкості полімеризації АА від конверсії одержані при різних концентраціях ПСК. 1 – $8,10 \cdot 10^{-4}$, 2 – $5,13 \cdot 10^{-4}$, 3 – $3,90 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. 4 – логарифмічна залежність зміни початкової швидкості полімеризації від концентрації ПСК (при початковій концентрації $[AA]_0 = 1,0$ моль/дм³ та температурі 70°C).

Рис. 3. Залежність ефективності ініціювання від конверсії при різних температурах: 1 – 60°C , 2 – 70°C , 3 – 80°C . 4 – залежність зміни конверсії АА від температури (при початковій концентрації $[AA]_0 = 1,0$ моль/дм³).

Кінетичні дослідження полімеризації АА, та його кополімеризації з АКК і БАА дозволили обґрунтувати можливість використання для технологічних оцінок рівняння 1 з врахуванням залежності ефективності ініціювання від зміни конверсії (рівняння 2):

$$W_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_o}} \cdot \sqrt{2 \cdot f_x \cdot k_{\text{ПСК}}} \cdot [AA]_m \cdot \sqrt{[ПСК]} \quad (1)$$

де f_x – ефективність ініціювання, k_p – константа продовження ланцюга, k_o – константа обриву ланцюга, $k_{\text{ПСК}}$ – константа гомолітичного розпаду ПСК в водному середовищі, $[ПСК]$ – поточна концентрація ПСК.

$$f_x = 0.008 + \frac{0.422}{1 + \left(\frac{X}{X_g}\right)^9} \quad (2)$$

де X – конверсія, X_g – конверсія гелеутворення.

Завдяки суттєвому сповільненню швидкості кополімеризації (яке відбувається при конверсії 30÷50 %) досягнення глибоких ступенів полімеризації

(більше 95%) спостерігається за 15÷18 годин проведення процесу, і даний факт визначає час реалізації технологічного процесу.

В розділі детально розглядаються етапи формування полімерного каркасу гідрогелю. При проведенні кополімеризації акриламід, N,N-метиленбісакриламід та акрилату калію формуються полімерні ланцюги, що містять подвійні зв'язки (прищеплені подвійні зв'язки (ППЗ)) за рахунок ланок N,N-метиленбісакриламід. Включення полімерних ланцюгів з ППЗ в процес кополімеризації призводить до перехресного структурування та, відповідно, до формування полімерного каркасу гідрогелю.

Час гелеутворення реакційної суміші є вагомою технологічною характеристикою, яка визначає низку технологічних факторів та впливає на якісні характеристики отриманої продукції. Тому, у розділі описані систематичні дослідження процесу гелеутворення (табл. 1) та отримані регресійні рівняння залежності часу та конверсії гелеутворення від складу реакційної суміші:

$$\tau_g = 135 \pm 50 + (10.0 \pm 0.8) \cdot \frac{1}{\sqrt{[ПСК]_0}} - (45000 \pm 5500) \cdot \frac{[БАА]_0}{[АА]_0} - (2.7 \pm 1.2) \cdot \frac{1}{[БАА]_0} \quad (3)$$

де $[АА]_0$, $[БАА]_0$, $[ПСК]_0$ – початкові концентрації акриламід, N,N-метиленбісакриламід та персульфату калію, моль/дм³.

$$X_g = (1.1 \pm 0.2) - (2.8 \pm 0.9) \cdot F_{АКК} - (1.3 \pm 0.6) \cdot F_{БАА} + (6 \pm 4) \cdot \sqrt{[ПСК]_0} \quad (4)$$

де $[ПСК]_0$ – початкова концентрація персульфату калію моль/дм³, $F_{АКК}$ і $F_{БАА}$ мольні частки акрилату калію та N,N-метиленбісакриламід.

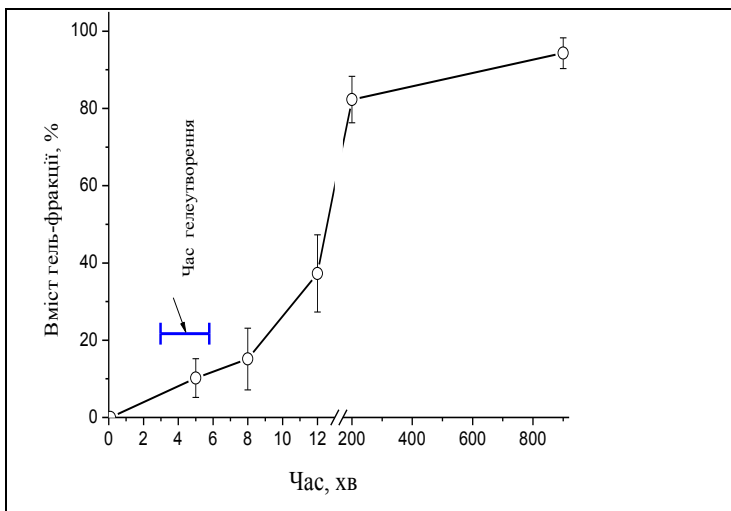


Рис. 4. Залежність вмісту гель фракції в зразках гідрогелю від часу. Початкова концентрація мономерів в реакційній суміші: $[АА]_0 = 1$ моль/дм³; $[БАА]_0 = 0,0125$ моль/дм³; $[АКК]_0 = 0,14$ моль/дм³; $[ПСК]_0 = 0,00011$ моль/дм³; $T_c = 80^\circ\text{C}$.

Як можна побачити з наведених даних, час гелеутворення в діапазоні концентрацій та температури, які досліджувались, настає практично зразу після початку реакції (від 210 до 600 с) при відносно невеликій конверсії мономерів (від 7,2 до 16,6 %). Саме після гелеутворення спостерігається різке зменшення швидкості реакції. Це можна вважати прямим підтвердженням того факту, що домінуючою причиною зменшення ефективності ініціювання є клітковий ефект. Базуючись на

цьому, в емпіричному рівнянні, яке пов'язує ефективність гелеутворення із загальною конверсією, основним параметром, який визначає умови проведення реакції, є конверсія гелеутворення X_g . Слід зазначити, що на момент гелеутворення, при якому різко починає зростати динамічна в'язкість реакційної

суміші, вміст гель фракції не перевищує $18\div 25\%$. Тобто, на момент гелеутворення, більшу частину реакційної маси складають мономери, які ще не прореагували та розгалужені макромолекули (рис.4).

Таблиця 1.

Залежність часу та конверсії гелеутворення від складу реакційної суміші*.

№	Концентрація, моль/дм ³				Час гелеутворення, с $\tau_{г}^{**}$	Інтегральний склад (на час гелеутворення)			Конверсія X_g , %	
	АА	АКК	БАА*10 ⁻²	ПСК*10 ⁻⁴		АА	АКК	БАА	Оціночна	Експериментальна
1	0,98	0,14	1,25	1,07	290	0,641	0,322	0,037	0,107	0,107
2	1,00	0,14	1,25	1,51	195	0,637	0,324	0,037	0,084	0,088
3	1,00	0,14	1,25	0,67	600	0,66	0,306	0,033	0,166	0,169
4	0,98	0,14	1,43	1,10	260	0,635	0,323	0,042	0,097	0,096
5	0,98	0,14	1,63	1,10	190	0,622	0,328	0,049	0,072	0,072
6	1,28	0,18	1,89	1,10	290	0,637	0,320	0,042	0,108	0,103
7	1,29	0,18	1,87	1,10	310	0,640	0,318	0,041	0,115	0,111
8	1,15	0,16	1,44	1,10	340	0,648	0,316	0,035	0,125	0,124
9	1,28	0,18	2,13	1,09	210	0,627	0,324	0,049	0,079	0,084
10	0,79	0,32	1,13	1,10	Однозначно час гелеутворення до 3000 с встановлений не був.					
11	0,49	0,32	0,63	1,80						

* температура 80°C; ** τ_g , фіксували за зміною в'язкості системи

На основі експериментальних даних в розділі показано, що через 900÷1000 хвилин проведення процесу, коли загальна конверсія мономерів досягає 93÷96 %, вміст гель фракції досягає 96 ± 4 % за умови, що концентрація БАА в реакційному середовищі була більша за 0,004÷0,0055 моль/дм³. При нижчих концентраціях БАА, навіть за досягнення високих ступенів конверсії, вміст гель фракції є суттєво меншим. Таким чином, можна стверджувати, що основна кількість макромолекул гель фракції утворюється лише при досягненні значних (50÷65%) значень загальної конверсії мономерів, а саме гелеутворення реакційної маси відбувається в умовах, коли вміст гель фракції ще є відносно невисоким. Водночас оцінка величини значень густини ефективних вузлів зшивки, (значення розраховані з використанням експериментально отриманих величин максимального ступеня набрякання та питомої густини гелеутворюючого полімеру (табл. 2)) дозволяє однозначно стверджувати, що лише 16÷26 % молекул БАА формують еластично ефективні вузли сітки, які впливають на максимальний ступінь набрякання та фізико-механічні властивості одержаного просторово структурованого полімеру. Решта молекул БАА або формують неефективні вузли

сітки, або залишаються в структурі гелеутворюючого полімеру як полімерні ланцюги, що містять прищеплені подвійні зв'язки.

Таблиця 2.

Характеристика структури просторово структурованих кополімерів гідрогелю

№	Концентрація ¹ , моль/дм ³			Набрякання, Г _{води} /Г _{полімеру}		Питома густина полімеру, г/см ³	v _s [*] ·10 ⁻⁴ , моль/дм ³	Відношення ³
	АКК	БАА·10 ³	ПСК·10 ⁴	почат- кове	рівно- важне ²			
1	0,138	8,5	1,1	10,5	805±48	1,16±0,025	2,35±0,11	0,26
2	0,139	10,7	1,1	10,5	754±45	1,20±0,025	2,46±0,12	0,20
3	0,138	12,5	1,1	10,5	569±35	1,20±0,02	3,96±0,20	0,21
4	0,139	14,4	1,1	10,4	501±30	1,21±0,03	4,84±0,20	0,20
5	0,090	12,5	1,1	11,2	672±40	1,13±0,025	3,34±0,16	0,20
6	0,122	12,5	1,1	10,7	619±35	1,12±0,02	3,81±0,20	0,22
7	0,181	12,5	1,1	9,8	501±30	1,29±0,03	4,31±0,20	0,22
8	0,138	12,5	0,9	10,4	514±30	1,22±0,03	4,54±0,20	0,22
9	0,139	12,5	1,3	10,4	761±45	1,28±0,03	2,18±0,10	0,16

¹ - концентрація АА дорівнює 0,99 моль/дм³; ² - рівноважне набрякання зразків визначали у воді при 20°C; ³ - ефективність структурування є відношенням експериментально одержаної густини вузлів сітки, приведеної від рівноважного до початкового набрякання; *- при розрахунках експериментально одержаної густини вузлів сітки використовували значення f = 3, χ = 2,4.

Важливими експлуатаційними параметрами, що характеризують гідрогель є його рівноважний ступінь та швидкість набрякання. Це є одні з найбільш вагомих характеристик, що визначають можливість використання гідрогелів як основи лікувальних гідрогелевих пов'язок.

Основним чинником, який визначає рівноважний ступінь набрякання, є густина ефективних вузлів сітки гелеутворюючого полімеру (табл. 2), на яку, своєю чергою, найбільш вагомо впливає співвідношення БАА до АА в реакційній суміші. При тому, така залежність має гіперболічний характер, та зі збільшенням співвідношення ступінь набрякання зменшується (рис. 5). Попередні дослідження та випробовування гідрогелевих поліакриламідних пов'язок дозволили зробити висновок, що для ефективного використання ступінь їх рівноважного набрякання має бути в межах від 70 до 140 Г_{води}/Г_{полімеру} залежно від призначення. Таким чином, є два основних параметри, що визначаються співвідношенням БАА до АА, а саме досягнення високого вмісту гелю фракції та здатність до контрольованого набрякання. Узгодження цих двох параметрів визначає діапазон рекомендованих співвідношень БАА до АА в межах від 0,008 до 0,014. При проведенні кополімеризації в цьому діапазоні досягається необхідний ступінь набрякання

гідрогелю при забезпеченні умови отримання гідрогелів з вмістом гель фракції не менше як 95÷98%.

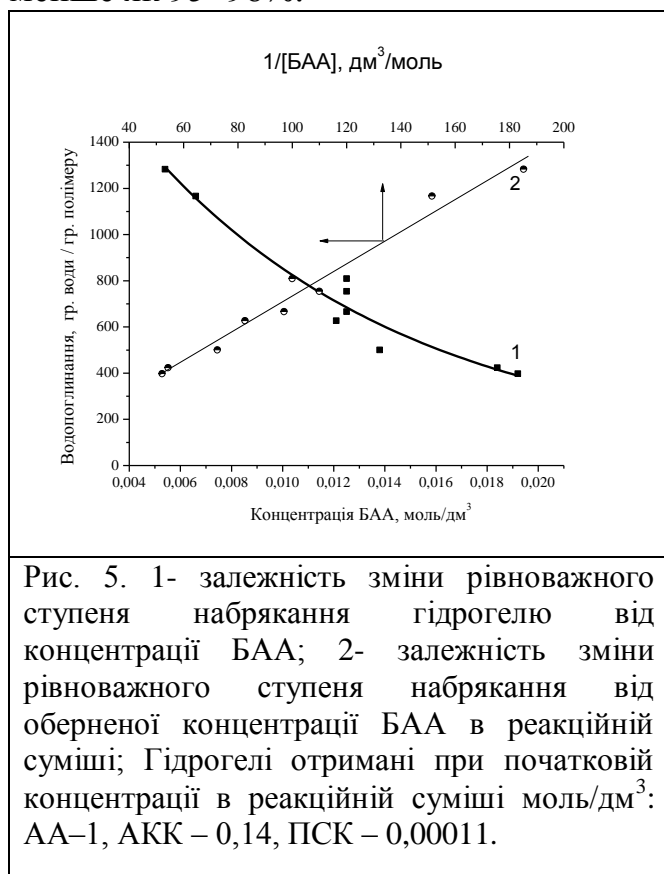


Рис. 5. 1- залежність зміни рівноважного ступеня набрякання гідрогелю від концентрації БАА; 2- залежність зміни рівноважного ступеня набрякання від оберненої концентрації БАА в реакційній суміші; Гідрогелі отримані при початковій концентрації в реакційній суміші моль/дм³: АА-1, АКК – 0,14, ПСК – 0,00011.

Введення в склад гелеутворюючого полімеру ланок акрилату калію дозволяє здійснювати контрольований вплив на швидкість набрякання гідрогелю. В роботі показано, що кількість цього компоненту або слабо впливає на рівноважний ступінь набрякання (при невисокому його вмісті в складі кополімеру), або понижає ступінь набрякання. Останнє зумовлено тим, що при підвищеному вмісті залишків АКК в складі гелеутворюючого полімеру збільшується кількість ефективних вузлів зшивки. Тобто, наявність карбоксильних груп в іонізованій формі в складі гелеутворюючого полімеру сприяє міжсегментальному відштовхуванню, в результаті чого зменшується кількість неефективних вузлів зшивки внаслідок

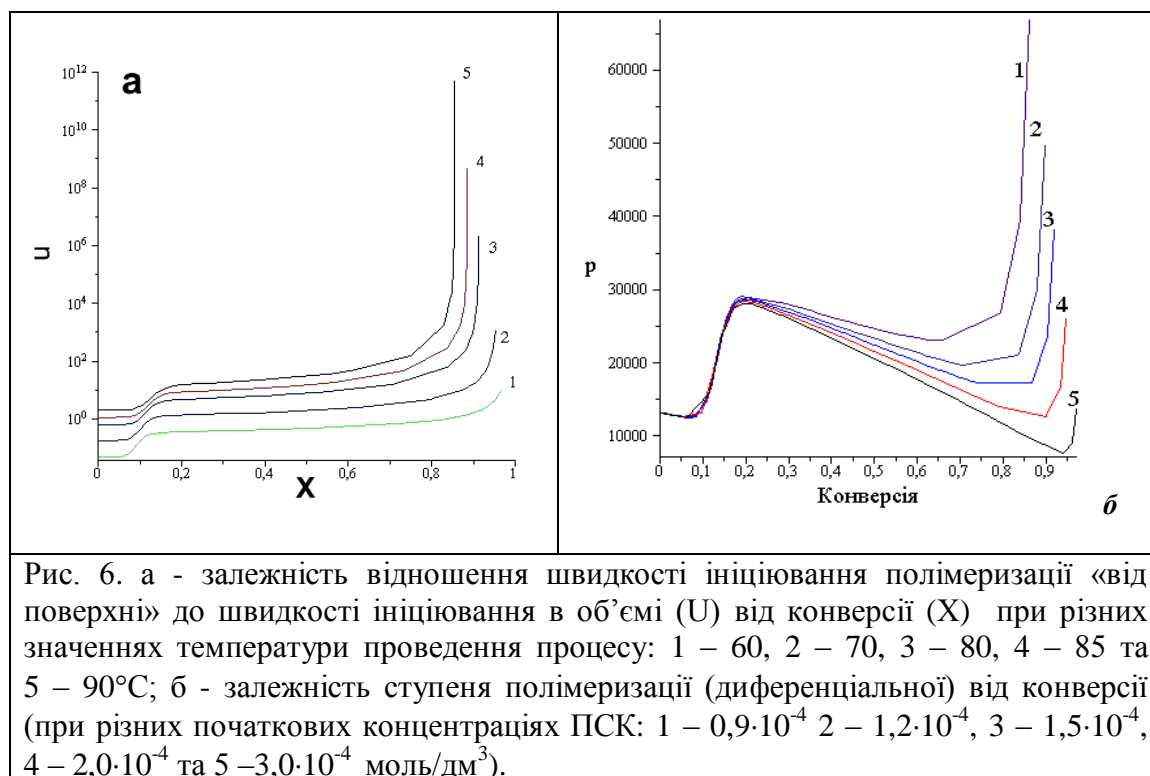
внутрішньої циклізації. Виходячи з цього, в роботі обґрунтовано діапазон оптимального співвідношення між АКК/АА в діапазоні 0,09 до 0,15.

Таким чином, склад полімеру гелеутворювача доволі однозначно визначається властивостями гідрогелевих пластин, які потрібно забезпечити для подальшого їх використання як лікувальних гідрогелевих пов'язок. Однак, фізико-механічні властивості таких гідрогелевих пластин, особливо в набряклому стані при великій площі є недостатніми для ефективного захисту ран від механічного впливу. Даний недолік, в межах даної роботи, пропонується усунути армуванням гідрогелевої пластини поліпропіленовою сіткою, тобто забезпечити ковалентне прищеплення шару гелеутворюючого полімеру гідрогелю до її поверхні.

На основі результатів кінетичних досліджень процесів кополімеризації, визначення залежності точки гелеутворення від умов проведення процесу, досліджень густини вузлів сітки у гелеутворюючому полімері та співвідношення гель та золь фракцій від конверсії, в роботі побудовано математичну модель процесу на основі статистичних методів теорії процесів, що розгалужуються. Це дозволило отримати ряд прогнозних залежностей.

Зокрема, отримані залежності зміни функційності полімеру (кількості прищеплених подвійних зв'язків), ступеня полімеризації та ступеня структурування від умов проведення процесу та конверсії. Співставлення залежності конверсії гелеутворення від загальної конверсії мономерів, отриманої методами теорії процесів, що розгалужуються, з відповідною експериментальною

залежністю дозволило підтвердити адекватність отриманої моделі. Прогнозну здатність отриманих залежностей демонструють криві зміни диференційного ступеня полімеризації від конверсії (рис.6. б), які разом з кривими залежності відношення швидкостей ініціювання спричинених пероксидними групами локалізованими на поверхні до швидкості ініціювання в об'ємі (відношення оцінене для приповерхневого шару товщиною 100 нм, рис.6.а) дозволяють проілюструвати основні етапи процесу.



Зокрема, проведені дослідження показали, що першим етапом формування гідрогелевої пластини є утворення кополімеру, який сильно збагачений (у порівнянні з реакційною сумішшю) ланками БАА і АКК. Наявність великої кількості ланок БАА в структурі утвореного кополімеру (від 20 до 50 при ступеню полімеризації від 12000 до 15000) у подальшому спричиняє процес розгалуження макромолекул кополімеру та утворення макромолекул золь фракції. Розвиток цього процесу призводить до формування макромолекул гель фракції і при досягненні її кількості 20÷25% від загальної кількості починається другий етап формування гідрогелевої пластини – етап гелеутворення. В переважній більшості умов, що досліджувались, цей перехід відбувається за короткий відрізок часу при загальній конверсії реагентів від 7 до 13 % і у часових рамках від 190 до 700 с від початку реакції. При цьому спостерігається різке збільшення динамічної в'язкості реакційної суміші. Але сформована на цьому часовому відрізку гідрогелева пластинка ще не є формостійкою, оскільки полімер в основному складається з макромолекул золь фракції та непрореагованих мономерів. Під час проходження цього етапу спостерігається різке зменшення швидкості полімеризації, утруднюється теплопередача. По його завершенню в реакційній суміші практично повністю вичерпується БАА та поступово збільшується вміст макромолекул гель

фракції до 70÷80%. По завершенню другого етапу, який переважно триває 4÷7 годин, гідрогелева пластина стає формостійкою. Третій етап - дозрівання гідрогелю, характеризується збільшенням вмісту гель фракції від 70÷80% до 92÷97%. При тому, на даному етапі тільки зароджені полімерні макрорадикали вбудовуються в макромолекули гель фракції завдяки наявності в її структурі прищеплених подвійних зв'язків. Окрім цього, початок даного етапу характеризується значним збідненням реакційної маси АКК, і можна стверджувати, що при досягненні конверсії мономерів 85÷90% в реакційній суміші повністю вичерпуються АКК і при вищих конверсіях уже утворюється гомополімер АА із дуже великою молекулярною масою.

Для того, щоб зрозуміти на якому з етапів відбувається ковалентне прищеплення гелеутворюючого полімеру до пероксидованої поліпропіленової поверхні, необхідно відстежити співвідношення кількості макромолекул зароджених в об'ємі до кількості макромолекул зароджених від поверхні на кожному з них. Дані для такого аналізу можна отримати із залежностей наведених на рис. 6.а, де показано, що при проходженні першого, другого і половини третього етапу домінує ініціювання за рахунок розкладу ініціатора ПСК розчиненого в об'ємі. У зв'язку з цим, ймовірність прищеплення до поверхні на цих стадіях є незначною. Ситуація суттєво змінюється по досягненню конверсії понад 85÷90%. У приповерхневому шарі реакційної суміші домінуючим стає процес ініціювання від поверхні. Якщо врахувати, що завдяки суттєвому збідненню реакційної суміші макрорадикалами і присутності в складі макромолекул гель фракції значної кількості прищеплених бічних груп з подвійними зв'язками, ймовірність ковалентного прищеплення гелеутворюючих полімерів суттєво зростає. Таким чином, проведені дослідження показали, що прищеплення гелеутворюючого полімеру до поверхні в даній системі реалізується при конверсії вищій за 80÷90 %. Тому, для забезпечення максимального прищеплення, є важливим проводити технологічний процес до моменту досягнення конверсії більшої за 95÷97%.

Основним завданням, що реалізується при армуванні поліпропіленовою сіткою гідрогелю є збільшення його фізико-механічних властивостей. В роботі наведено результати досліджень по визначенню ефективності прищеплення гідрогелю до поверхні залежно від його фізико-механічних властивостей. У таблиці 3 приведено значення модуля Юнга, коефіцієнта Пуассона, границі міцності на стискання, які отримано з кривих одноосного навантаження зразків неармованих гідрогелів та гідрогелевих пластин, отриманих за розробленою технологією. Спостерігається значне збільшення модуля Юнга отриманого композиційного матеріалу та отримана емпірична залежність модуля Юнга від ефективності прищеплення.

Використання непероксидованої сітки збільшує механічні властивості композиту у порівнянні з механічними властивостями неармованого гідрогелю у 9 разів. Формування поліпероксидного шару на волокнах армувальної сітки при використанні розчину пероксидовмісного кополімеру з концентрацією до 0,5% не призводить до суттєвого збільшення механічних властивостей. Це означає, що при такій концентрації поліпероксиду на поліпропіленовій поверхні не

формується суцільний прищеплений шар поліпероксиду, здатний забезпечити ефективне ініціювання від поверхні. Можна вважати, що кількості пероксидних груп у складі поліпероксиду, що наноситься при цьому з розчину не вистачає для формування такого шару. Використання розчинів поліпероксиду з концентрацією більше 0,75% уже забезпечує достатню кількість пероксидних груп для формування ефективного поліпероксидного шару, про що свідчить значне збільшення значення модуля Юнга. Так, при використанні для армування гідрогелевої пластини поліпропіленової сітки (попередньо модифікованої 1% розчином поліпероксиду) призводить до значення модуля Юнга гідрогелевої пластини 940 КПа, що у 5,5 разів перевищує значення, яке спостерігається при отриманні гідрогелевої пластини, яку армовано з використанням непероксидованої сітки.

Таблиця 3.

Фізико-механічні характеристики армованих гідрогелевих пластин

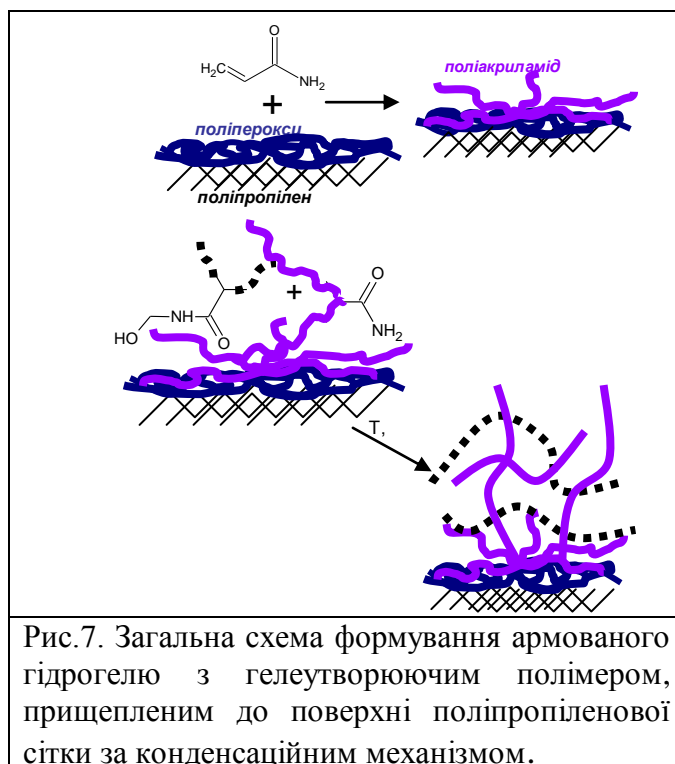
№	Наявність поліпропіленової сітки	Концентрація поліпероксиду*, %	Ступінь набрякання, г води/ г полімеру	Модуль Юнга, кПа E	Коефіцієнт Пуассона μ	Границя міцності Па
1	-	-	10,5	19±5	0,49±0,03	14202
2	+	0	10,5	170±35	0,5±0,03	20100
3	+	0,25	10,5	220±30	0,45±0,03	28000
4	+	0,50	10,5	216±60	0,5±0,03	29000
6	+	0,75	10,5	620±50	0,45±0,04	33000
7	+	1,00	10,5	940±50	0,45±0,02	39000
8	+	0	13,9	120±40	0,45±0,04	24275
9			16,2	140±20	0,42±0,03	18430
10			33,5	130±20	0,42±0,04	15230
11	+	1,00	13,9	595±50	0,45±0,07	33700
12			16,2	440±50	0,46±0,04	28242
13			33,5	165±40	0,5±0,04	22120

* концентрація поліпероксиду в розчині, з якого формується наносар поліпероксиду на поверхні, визначає висоту пероксидованого шару прищепленого до поліпропіленової поверхні.

Слід зазначити, що набрякання гідрогелю у воді зменшує ефект перевищення значення модуля Юнга при використанні пероксидованої сітки над непероксидованою. Так, при аналізі даних таблиці 3 (зразки 8, 9, 10 та 11, 12, 13) спостерігаємо, що з ростом ступеня набрякання зразків відбувається зменшення значення модуля Юнга як при використанні пероксидованої, так і непероксидованої сітки, і співвідношення їх значень змінюється від 5,5 до 1,3 рази.

Отже, показано, що прищеплення гелеутворюючого полімеру до поліпропіленової поверхні проявляється на рівні фізико-механічних властивостей отриманого композиту і ці фізико-механічні показники можуть бути кількісною оцінкою ефективності прищеплення.

У третьому розділі наведені результати досліджень альтернативного методу формування армованих поліпропіленовою сіткою поліакриламідних гідрогелів. Його відмінність полягає в тому, що одержання гідрогелевих пластин відбувається при структуруванні форполімерів полі-N-(гідроксиметил)акриламід та поліакриламіду внаслідок взаємодії метилольних груп полі-N-(гідроксиметил)акриламід та амідних груп поліакриламід у присутності поліпропіленової сітки, поверхня якої модифікована ланцюгами поліакриламід (рис. 7).

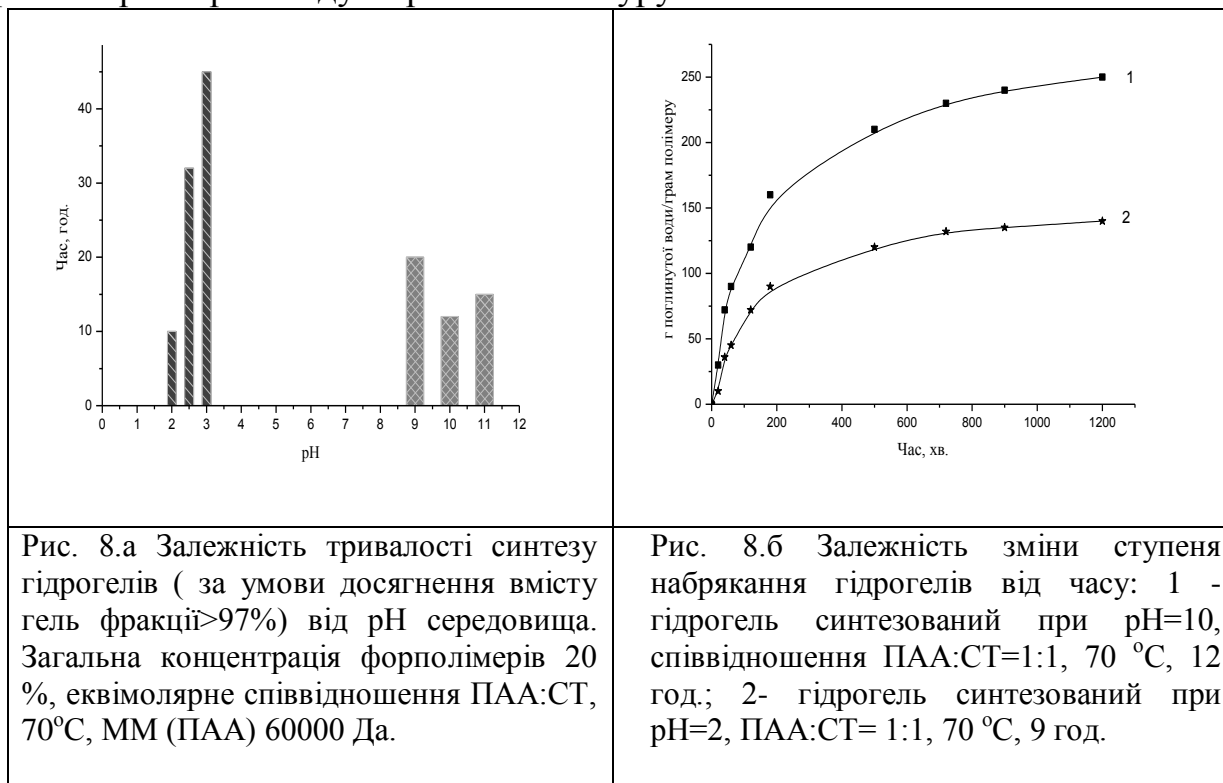


Одночасне структурування макромолекул поліакриламід, які є в об'ємі реакційного середовища та макромолекул поліакриламід прищепленого до поверхні волокон поліпропіленової сітки дозволяє закріпити полімерний каркас гідрогелю до поверхні.

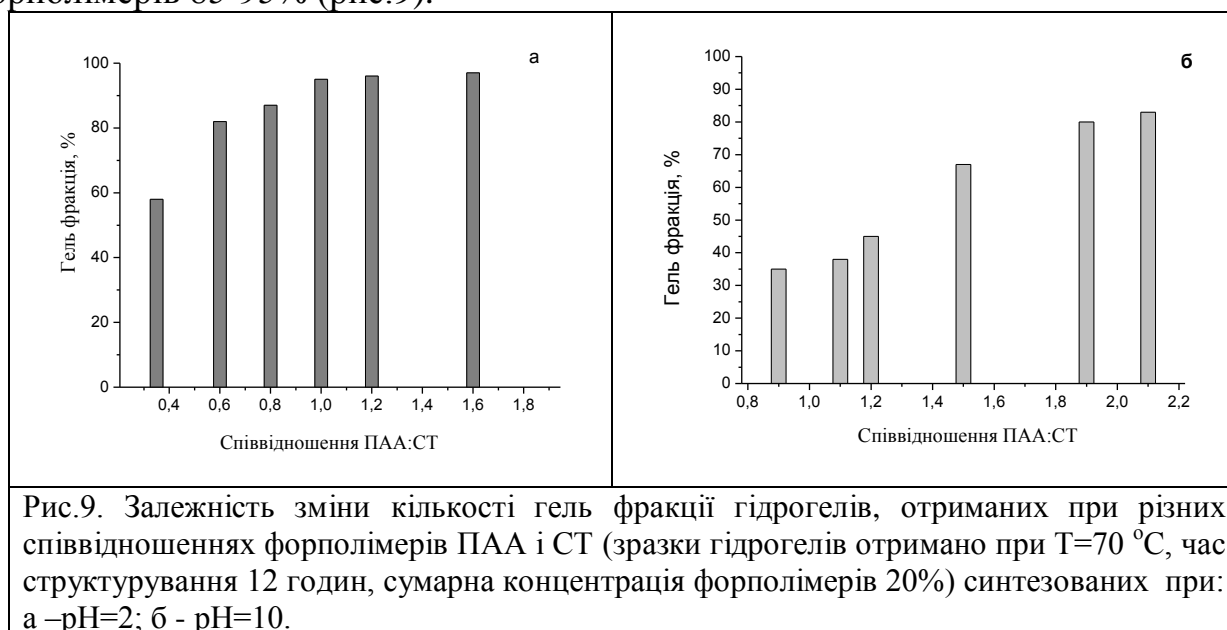
За результатами модельних досліджень утворення полімерного каркасу гідрогелю встановлено, що його властивості можна регулювати при зміні умов отримання, а саме рН-середовища, концентрації, співвідношення між полі-N-(гідроксиметил)-акриламідом і поліакриламідом та тривалості проведення реакції.

Визначено (рис.8 а), що при проведенні синтезу в області значень $2 \leq \text{pH} \leq 3$ та $9 \leq \text{pH} \leq 11$ тривалість повного структурування зразків знаходиться в інтервалі від 9 до 45 годин, при тому спостерігалось суттєве збільшення швидкості структурування при рН розчину $2 \leq$ та ≥ 10 . Ступінь набрякання гідрогелів у залежності від рН середовища, при якому вони синтезовані, змінюється в

широкому діапазоні (рис. 8.б), що можна пояснити проходженням структурування форполімерів акриламідів за різними конкуруючими механізмами.



При вивченні впливу співвідношень форполімерів на ступінь структурування визначено, що при співвідношеннях форполімерів від 1:0,6 до 1:1,6 при проведенні структурування при рН=2 та від 1:1,6 до 1:2,2 при проведенні структурування при рН=10 досягається ступінь структурування форполімерів 85-95% (рис.9).



Проведені дослідження дозволили охарактеризувати процеси утворення полімерної матриці гідрогелю, визначити зони оптимальності та отримати характеристики гідрогелю. Встановлено, що використання форполімерів з різною

молекулярною масою, зміна співвідношення між ними, зміна водневого показника середовища при синтезі гідрогелів дозволяє конструювати полімерний каркас гідрогелів, регулювати їх фізичні та фізико-механічні властивості в широких межах.

При дослідженні процесів прищеплення ланцюгів поліакриламідю до пероксидованої поверхні поліпропілену показано, що ефективність процесу визначається рядом факторів, а саме кількістю пероксидних груп на поверхні поліпропілену, концентрацією акриламідю та значенням рН-середовища при проведенні стадії модифікування.

Підтвердженням факту прищеплення ланцюгів поліакриламідю до пероксидованої поверхні поліпропілену є результати досліджень зміни характеристик поверхні при використанні атомно-силової мікроскопії (AFM) поверхні, еліпсометричного аналізу та FTIR-спектроскопії. Проведені при застосуванні атомно-силової мікроскопії дослідження поверхні поліпропілену до та після модифікування поліакриламідом демонструють, що в процесі прищеплення шару поліакриламідю відбуваються зміни мікрорельєфу поверхні (рис. 10 а), що є підтвердженням формування прищепленого полімерного покриття на поверхні поліпропілену.

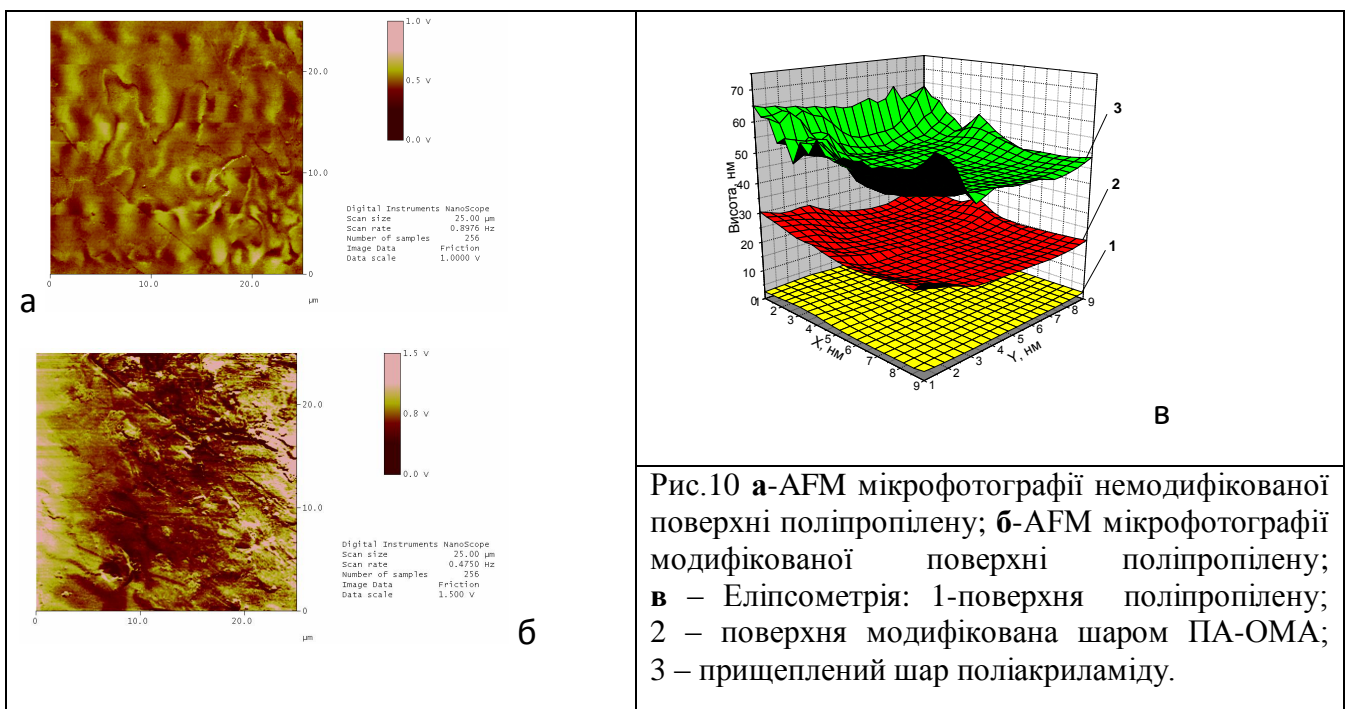


Рис.10 **а**-AFM мікрофотографії немодифікованої поверхні поліпропілену; **б**-AFM мікрофотографії модифікованої поверхні поліпропілену; **в** – Еліпсометрія: 1-поверхня поліпропілену; 2 – поверхня модифікована шаром ПА-ОМА; 3 – прищеплений шар поліакриламідю.

На рисунку 10. б приведено еліпсометричний «мапінг», який ілюструє прищеплення шару поліакриламідю (3) до модельної поверхні поліпропілену (1) модифікованої прищепленим шаром поліпероксиду ПА-ОМА (2). Результати еліпсометричного аналізу підтверджують, що до пероксидовмісного шару ПА-ОМА висотою 20 ÷ 24 нм прищеплено шар поліакриламідю висотою 25 ÷ 35 нм. На основі експериментальних даних отримані умови формування армованих гідрогелів при закріпленні гелеутворюючого полімеру до модифікованої полімерної поверхні та визначені їх фізико-механічні властивості (табл. 4).

Встановлено, що залучення ланцюгів поліакриламід у прищеплених до полімерної поверхні в реакції формування міжмолекулярних зв'язків, при одночасному перебігу реакції утворення міжмолекулярних зв'язків в об'ємі, призводить до ковалентного закріплення гідрогелю до поверхні поліпропіленової сітки.

Таблиця 4.

Умови формування армованих гідрогелів при структуруванні форполімерів та їх основні характеристики¹

№	Сумарна концентрація ПАА та СТ, %	С _{ПЕГ} , %	Характеристика сітки	Набрякання у воді, Г _{води} /Г _{полімеру} (на 6 годину)	Коефіцієнт Пуассона μ	Модуль Юнга, кПа Е
1	8	4	модифікована ²	27,4	0,46	420
2	10	4	модифікована	22,4	0,47	520
3	15	4	модифікована	25,5	0,49	870
4	20	4	модифікована	23,1	0,48	830
5	15	6	модифікована	18,8	0,46	824
6	10	8	модифікована	20,1	0,46	634
7	15	8	модифікована	27,8	0,49	892
8	20	8	модифікована	16,3	0,48	874
9	15	-	-	19,2	0,46	20
10	15	4	-	20,7	0,46	50
11	15	4	немодифікована	20,1	0,48	110
12	15	4	пероксидована ³	18,4	0,49	330
13	15	4	модифікована	25,5	0,49	870

¹ - співвідношення ПАА÷СТ = 1÷1, молекулярна маса ПАА 60000, температура реакції 80 °С, рН=2, час реакції 15 годин.

Спостерігається значний вплив армування модифікованою поліпропіленовою сіткою на механічні властивості гідрогелевої пластини, тобто армування немодифікованою поліпропіленовою сіткою призводить до росту механічних властивостей вдвічі, введення пероксидованої сітки призводить до зростання в шість разів, а застосування модифікованої поліакриламідом сітки у вісімнадцять разів.

У четвертому розділі проведено порівняльний аналіз методів отримання армованих гідрогелів за методом радикальної полімеризації і за методом хімічного структурування форполімерів та обґрунтовано вибір методу радикальної полімеризації для створення технології отримання гідрогелевих пластин армованих поліпропіленовою сіткою (табл. 5).

Таблиця 5.

Технологічні норми та експлуатаційні характеристики технологічних ліній отримання гідрогелевих пластин армованих поліпропіленовою сіткою.

№		Метод радикальної полімеризації	Метод хімічного структурування форполімерів
1.	Кількість стадій при реалізації технології	4	6
2.	Тип процесу	напівперіодичний	періодичний
3.	Температурний режим, °С	80-85	70-80
4.	Тривалість стадії формування гідрогелевої пластини, год.	15÷18	15÷20
5.	Експлуатаційні характеристики:		
	5.1. Ступінь набрякання за 6 годин у воді, грам води на грам полімеру	70÷140	10÷80
	5.2. Максимальне набрякання, грам води на грам полімеру	800÷1200	150÷500
	5.3. Максимальне навантаження, кПа	300÷390	120÷180

Схема технологічного процесу одержання армованої поліпропіленовою сіткою гідрогелевої пластини наведена на рис.11. При виготовленні гідрогелевої пластини технологічний процес її одержання поділяється на сім стадій. У розділі розглянуто технологічні аспекти та особливості проведення окремих стадій одержання гідрогелів за методом радикальної полімеризації: формування гідрогелів; відмивання сформованих гідрогелів від низькомолекулярних сполук; зневоднення гідрогелів.

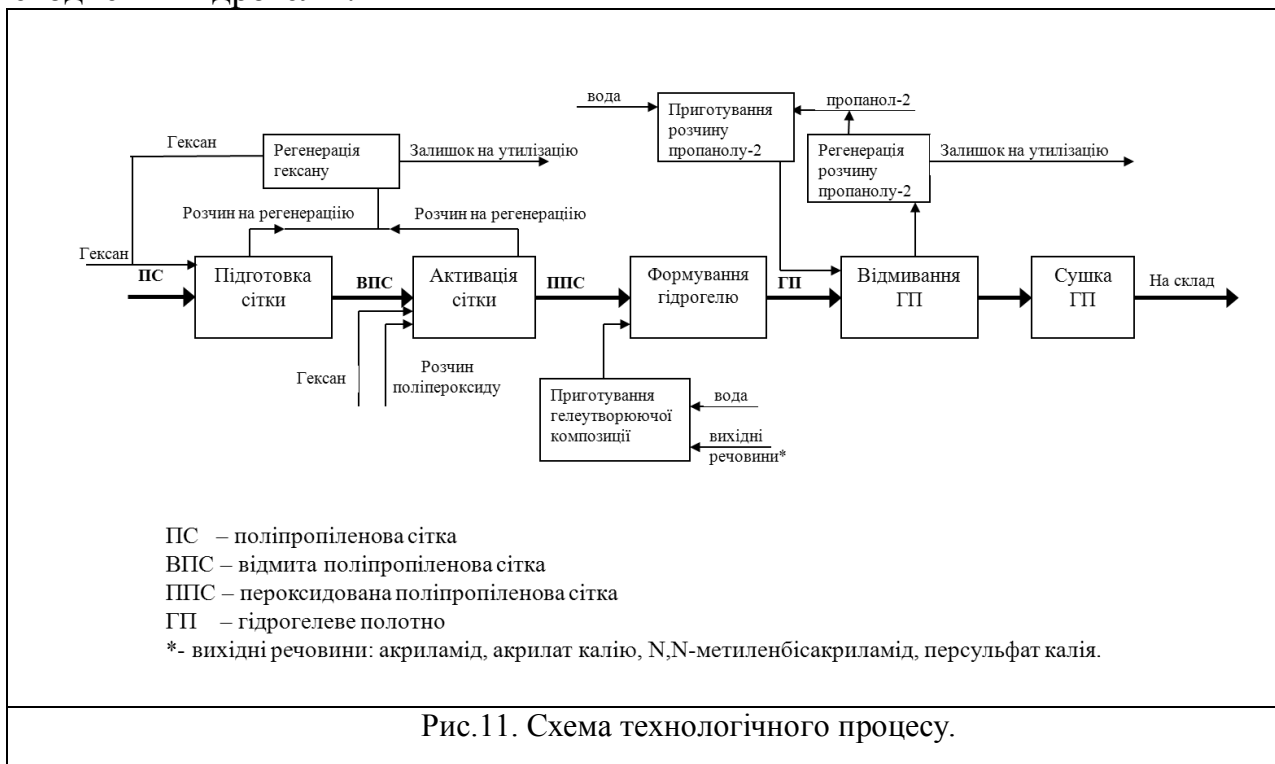
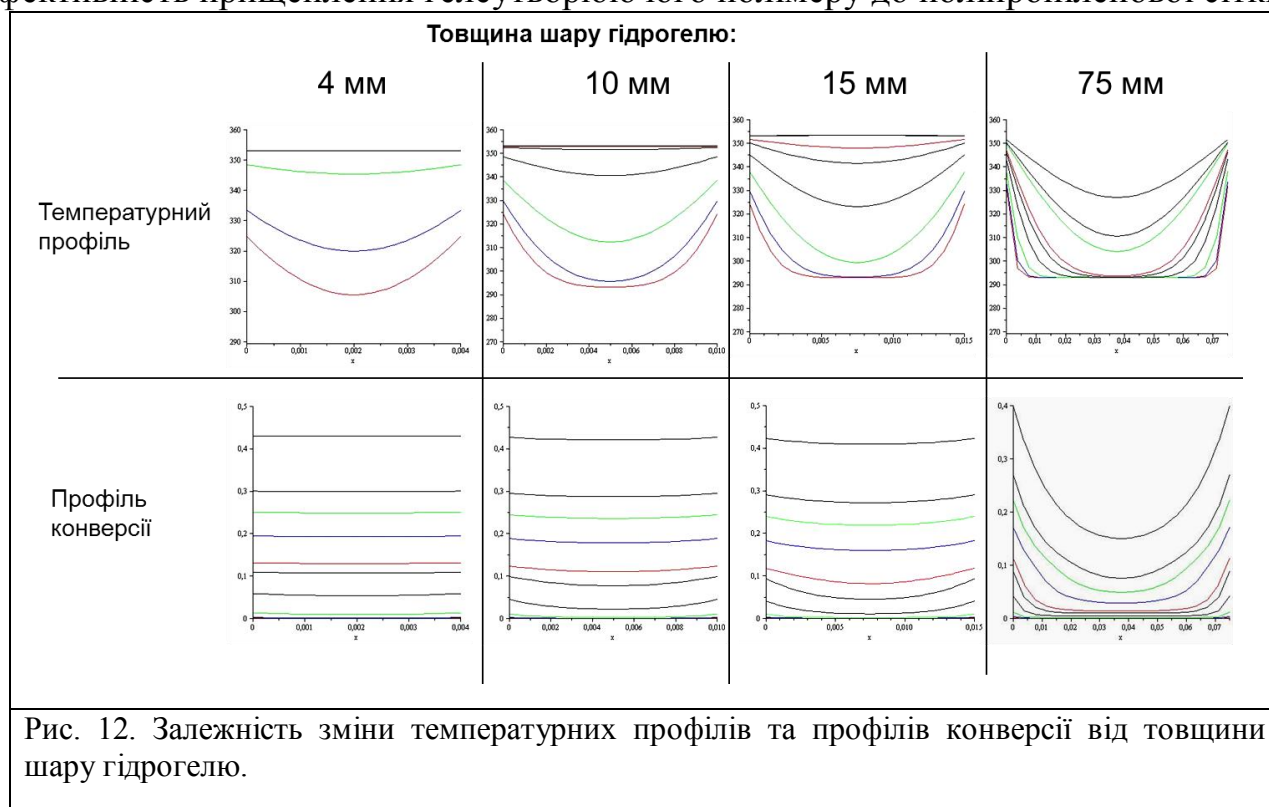


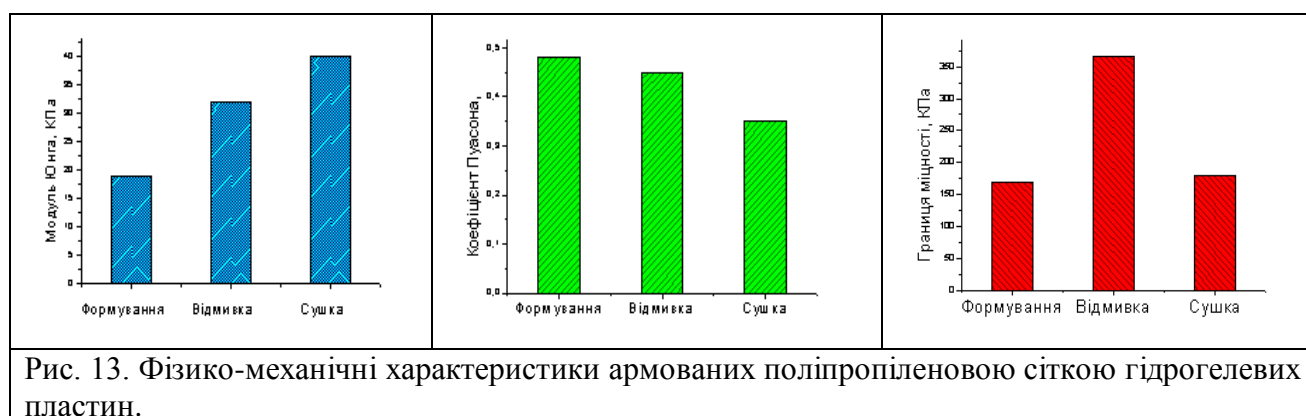
Рис.11. Схема технологічного процесу.

Проведені дослідження демонструють, що при формуванні армованої гідрогелевої пластини важливим є забезпечення рівномірності температури по

всьому об'єму реакційного середовища. Значний температурний градієнт при формуванні гідрогелевих пластин спричиняє неоднорідність формування гідрогелю, що негативно відображається на його якості і суттєво впливає на ефективність прищеплення гелеутворюючого полімеру до поліпропіленової сітки.



Моделювання процесів теплообміну (рис. 12.) дозволило отримати залежності зміни температурних профілів та профілів конверсії від товщини шару гідрогелю на стадії формування та дозволило встановити, що якісне формування гідрогелевої пластини можливе в тому випадку, якщо забезпечується термостатування при 80°C гелю товщиною до $10\div 12$ мм. В даному розділі показано, що при виробництві гідрогелевих пластин армованих поліпропіленовою сіткою великої площі значний вплив на якість виробів має контракція реакційного середовища на пізніх стадіях формування гідрогелевих пластин та зменшення їх об'єму на стадії зневоднення. Описано, що відсутність конструктивних рішень, які запобігають появі внутрішніх напружень на цих стадіях призводить до руйнування цілісності гідрогелевих пластин. В розділі запропоноване конструкційне вирішення вказаної технологічної проблеми.



Встановлений склад гідрогелю на різних стадіях технологічного процесу (табл. 6) та визначені його основні фізико-механічні характеристики (рис.13).

Таблиця 6.

Усереднений по серії експериментів склад гідрогелю на різних стадіях процесу формування гідрогелевих пластин армованих поліпропіленовою сіткою.

Компоненти	Гелеутворююча композиція	Після формування гідрогелю, конверсія $\approx 97\%$	Після відмивання	Після висушування
Гелеутворюючий кополімер	--	8,48 \pm 0,2	23,7 \pm 0,6	52,8 \pm 0,3
АА	7,03	0,22 \pm 0,03	<0,00044	<0,00044
АКК	1,53	<0,00015	<0,00005	<0,00005
БАА	0,192	<0,00002	<0,00001	<0,00001
ПЕГ-400	4,0	4,0 \pm 0,03	3,2 \pm 0,4	6,7 \pm 0,5
Вода	87,25	87,3 \pm 0,8	71,4 \pm 0,9	40,7 \pm 0,9
2-пропанол	--	--	1,9 \pm 0,5	<0,2
Разом	100			52,8 \pm 0,3

Розроблена технологія реалізована на пілотній установці продуктивністю 15 дм²/добу з розміром пластин 1 \times 1.5 дм² та укрупненій пілотній установці продуктивністю 180 дм²/добу з розміром пластини 4 \times 3 дм² на виробничих площах ПП «Укртехмед». Технологічна схема, що впроваджена на даному виробництві, передбачає проведення кожної технологічної стадії в окремому апараті, процес гелеутворення відбувається в касетних формах, що завантажуються в апарат. Досвід накопичений при отриманні гідрогелевих пов'язок за даною технологією та результати досліджень проведення кожної стадії розробленої технології дозволили спроектувати процес отримання гідрогелевих пластин за новою технологічною схемою.

Для забезпечення ефективного та найбільш економічно обґрунтованого процесу виготовлення гідрогелевих пластин, армованих поліпропіленовою сіткою, запропонований апарат напівперіодичного типу. Схему конструкції реакторного модуля апарату приведено на рис.14, а включення його в технологічну схему зображено схемою наведеною на рис.15. Такий апарат забезпечить реалізацію всіх стадій виготовлення гідрогелевої пластини, а саме деаерацію пероксидованої поліпропіленової сітки, формування та дозрівання гідрогелю армованого поліпропіленовою сіткою, відмивання від

низькомолекулярних сполук та зневоднення гідрогелевих пластин у напівперіодичному режимі. Під останнім слід розуміти, що поліпропіленова сітка, у вигляді стрічки, поступово буде переміщатись з однієї секції апарату в наступну секцію після завершення чергової технологічної стадії. В цьому апараті процес виготовлення гідрогелевих пластин виглядатиме у такий спосіб. Зверху апарату, декількома (5÷10 шт.) паралельними стрічками з рулонів, подається пероксидована поліпропіленова сітка. У першій секції апарату (I) сітка деаерується. При тому, необхідно забезпечити видалення повітря з мікропор поверхні поліпропіленової сітки. Після секції (I), деаеровані частини стрічок поліпропіленової сітки подаються у секцію формування гідрогелю (II а). Дана секція обладнана плоско-паралельними формами, що спроможні переходити в робочий стан (змикатись) після заповнення секції гелеутворюючою композицією і розмикатись після досягнення гідрогелевими пластинами формостійкості. В цій секції поліпропіленова сітка повинна бути напружена як по ширині, так і по висоті, для точного позиціонування між стінками форми. Після переміщення у секцію сітки і позиціонування секції в робочому положенні вона заповнюється деаерованою гідрогелевою композицією. Це дозволяє почати процес формування гідрогелю. Для цього в порожнини стінки форм подається вода, термостатована при 80-83⁰С. Вона швидко, завдяки великій площі теплообміну і малій (не більше 4-6 мм) товщині шару гелеутворюючої композиції, нагріває суміш до температури проведення процесу і відбувається формування гідрогелю впродовж 5 годин. За цей час відбувається формування гідрогелю до стадії, на якій пластина є формостійкою.

Після досягнення формостійкості та розмикання форми стрічка переміщається з секції IIа в секцію дозрівання IIб. Дана секція продувається інертним газом (азотом) нагрітим до відповідної температури. Завдяки цьому, дозрівання гідрогелевої пластини відбувається в газовій атмосфері. Використання на цій стадії такого способу термостатування є можливим завдяки тому, що швидкість реакції полімеризації уже є незначною і теплопередача від гідрогелю до газу може забезпечити відведення тепла реакції. При тому, відсутність стінок форми на цьому етапі формування гідрогелю, які необхідні при термостатуванні з використанням рідких теплоносіїв, унеможлиблює прилипання гідрогелю до них.

Час стадії дозрівання гідрогелевої пластини є практично у два рази довший за час формування гідрогелю. Тому висота секції приблизно в два рази більша і час перебування пластини в цій секції в два рази довший. По завершенню дозрівання гідрогелева пластина переміщається в секцію відмивання (III).

Сформована гідрогелева пластина по направляючих рейках переміщається у секцію відмивання. Відмивання проводиться водним розчином пропанолу-2. Секція є вузкою від секції дозрівання гідрогелю на величину, яка необхідна для ослаблення натягу пластини. Таке ослаблення необхідне для того, щоб під час відмивки не формувались тріщини в гідрогелевій пластині внаслідок колапсу гелю.

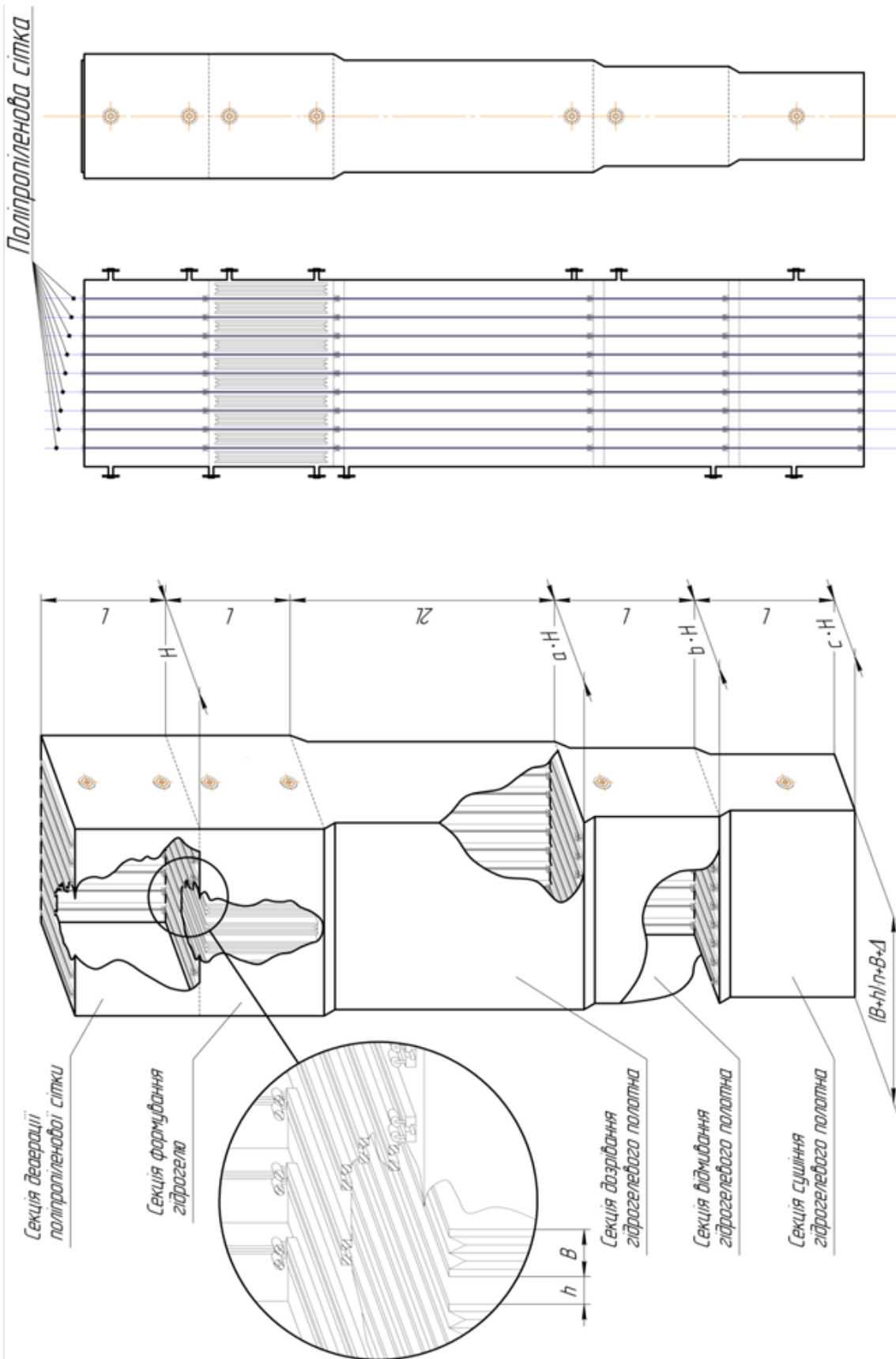


Рис.14. Схема апарату.

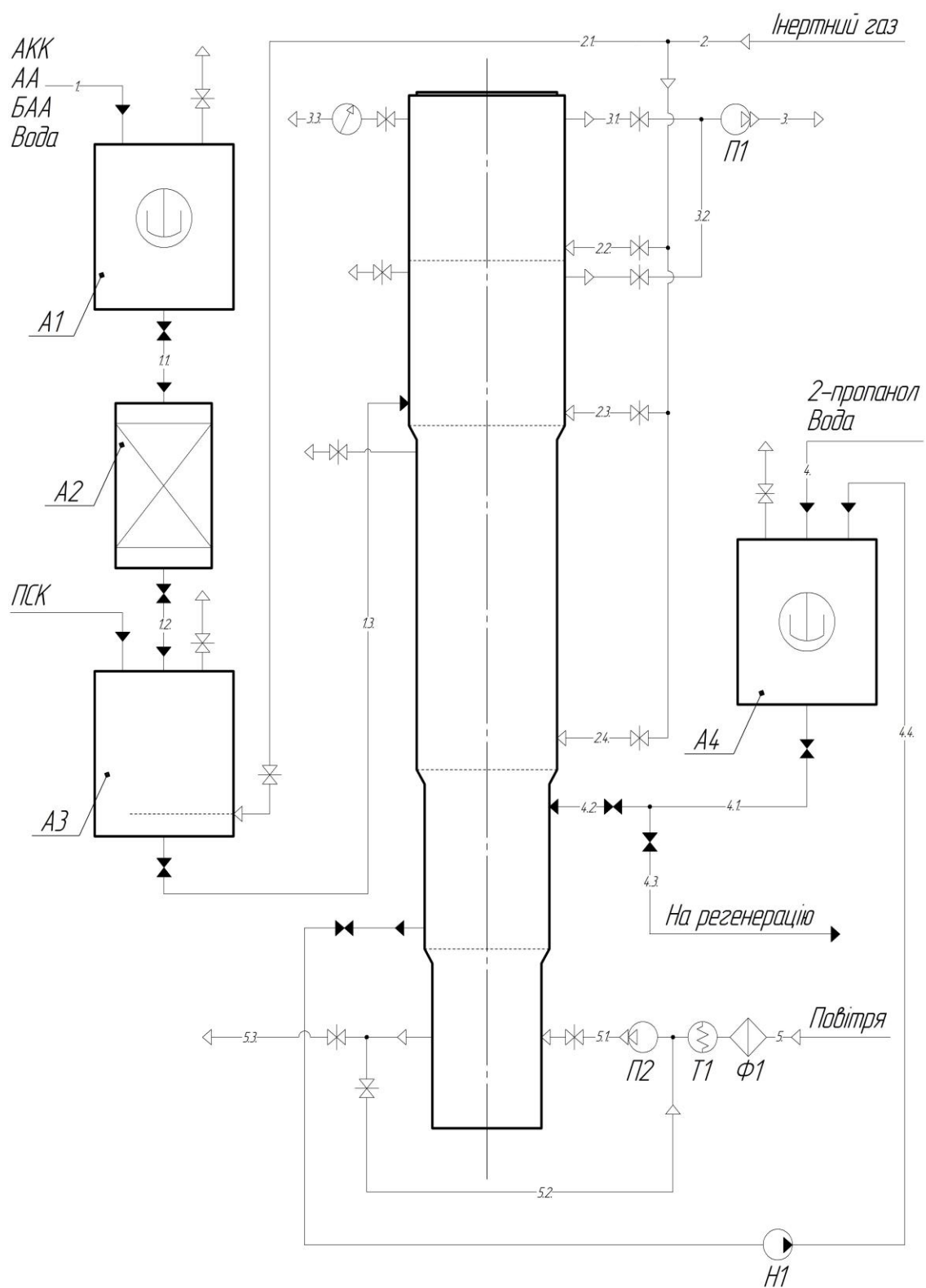


Рис. 15. Схема реакційного модуля для формування гідрогелевих пластин армованих поліпропіленою сіткою.

Останньою секцією, куди потрапляє гідрогелева пластина, є секція сушіння (IV). Конструкція даної секції аналогічна до конструкції секції відмивання (III) за тієї лише відмінності, що у неї, замість водного розчину пропанолу-2, подають повітря з визначеною вологістю та температурою. Після зневоднення, гідрогелева пластина вивантажується з даної секції, обрізується і відправляється на склад.

Час роботи установки визначається часом дозрівання гідрогелю в секції Пб. Час дозрівання гідрогелю визначається як час досягнення 95÷98 % конверсії мономерів і становить 10÷11 годин. Оскільки гідрогелева пластина в цій секції знаходиться в два рази довше за інші, то це означає, що час між переміщеннями пластин між секціями становить 5÷5,5 годин. Тобто, кожних 5÷5,5 годин з цього апарату вивантажується 5÷10 (в залежності скільки паралельних стрічок було введено в апарат) зневоднених гідрогелевих пластин. Якщо геометрія апарату (геометрія секції Пб) передбачала виготовлення пластин розміром $0,8 \times 1,0 \text{ м}^2$, то орієнтовна продуктивність цього апарату становить від 16 до 32 м^2 гідрогелевих пластин за добу. Запропонований варіант апарату дозволяє мінімізувати частку ручної праці при виготовленні гідрогелевих пластин, яка, як показав досвід виробництва на пілотних установках, вкладає вагомий внесок у собівартість готової продукції (гідрогелевої пов'язки). Це в свою чергу дозволяє суттєво зменшити роздрібну ціну гідрогелевих лікувальних пов'язок та робить доступним їх використання для лікування ран за вологим способом.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень щодо впливу складу та якості основної вихідної сировини на характеристики одержаних гідрогелевих пластин. Досліджено зміну активності ряду акрилових мономерів в залежності від концентрації та присутності в їх складі домішок, що інгібують перебіг радикальної полімеризації. Встановлено границі активності мономерів при яких забезпечується виробництво якісних гідрогелевих пластин. Розроблена методика визначення вмісту залишкових кількостей акриlamіду, N,N-метилен-біс-акриlamіду та акрилату калію в гідрогелевій пов'язці. Розроблена методика визначення якості отриманих гідрогелевих пластин, за якою оцінюється ефективність прищеплення полімерного каркасу гідрогелю до поверхні поліпропіленової сітки. Розроблений комплекс методів контролю активності акрилових мономерів, які забезпечують контрольований перебіг технологічного процесу у виробництві армованих поліакриlamідних гідрогелевих матеріалів у поєднанні з методами контролю їх фізико-механічних властивостей.

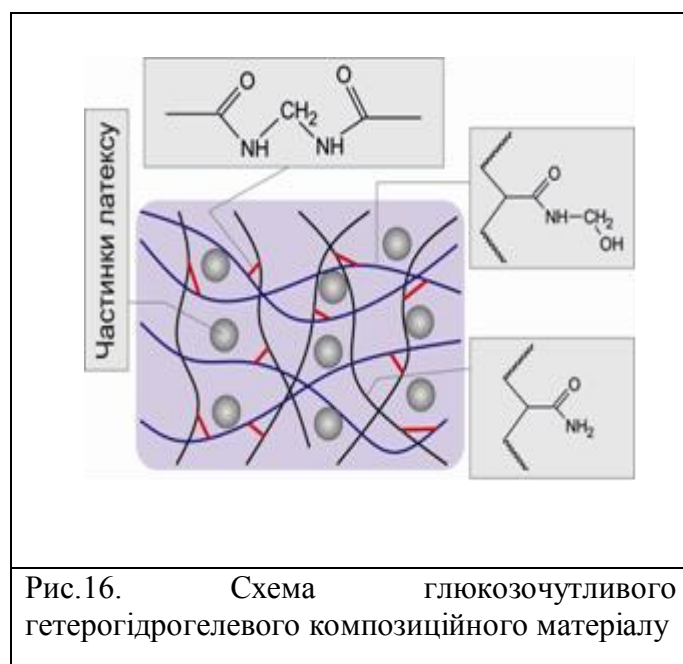
У шостому розділі приведено результати досліджень щодо створення засобів медичного призначення двох типів: перші – це гідрогелеві матеріали, які характеризуються високою швидкістю поглинання; другі – це гідрогелеві матеріали із зовнішньо чутливою структурою, які володіють оптичними властивостями.

Досягнення високої швидкості поглинання відбувається внаслідок збільшення площі набрякання за рахунок створення пористої структури гідрогелю. Представлено результати досліджень: • отримання армованих поліпропіленовою сіткою макропористих гідрогелів, синтезованих за методом хімічного структурування при взаємодії поліакриlamіду та полі-N-

(гідроксиметил)-акриламід у присутності пороутворювача 2,2'-азо-дізобутиронітрилу та поверхнево-активного амінофункційного поліестеру; • синтезу армованих мікропористих гідрогелів, отриманих при кополімеризації акриламід у з акрилатом калію і N,N-метиленабіакриламідом в присутності активованої полімерної сітки, на якій ковалентно закріплено ініціюючу систему та додаткового ініціатора в розчині (персульфату калію), та у присутності дисперсії частинок, яка складається з 2,2'-азо-дізобутиронітрилу стабілізованого полівінілацетатом та полівініловим спиртом.

Показано, що синтезовані макро- та мікропористі армовані гідрогелі характеризуються швидкістю набрякання, яка в 8 - 12 разів більша в порівнянні зі зразками гідрогелів отриманих без пороутворювача. Збільшення швидкості поглинання дозволяє розширити області використання таких армованих гідрогелів, зокрема як гідрогелевих пов'язок кровоспинної дії.

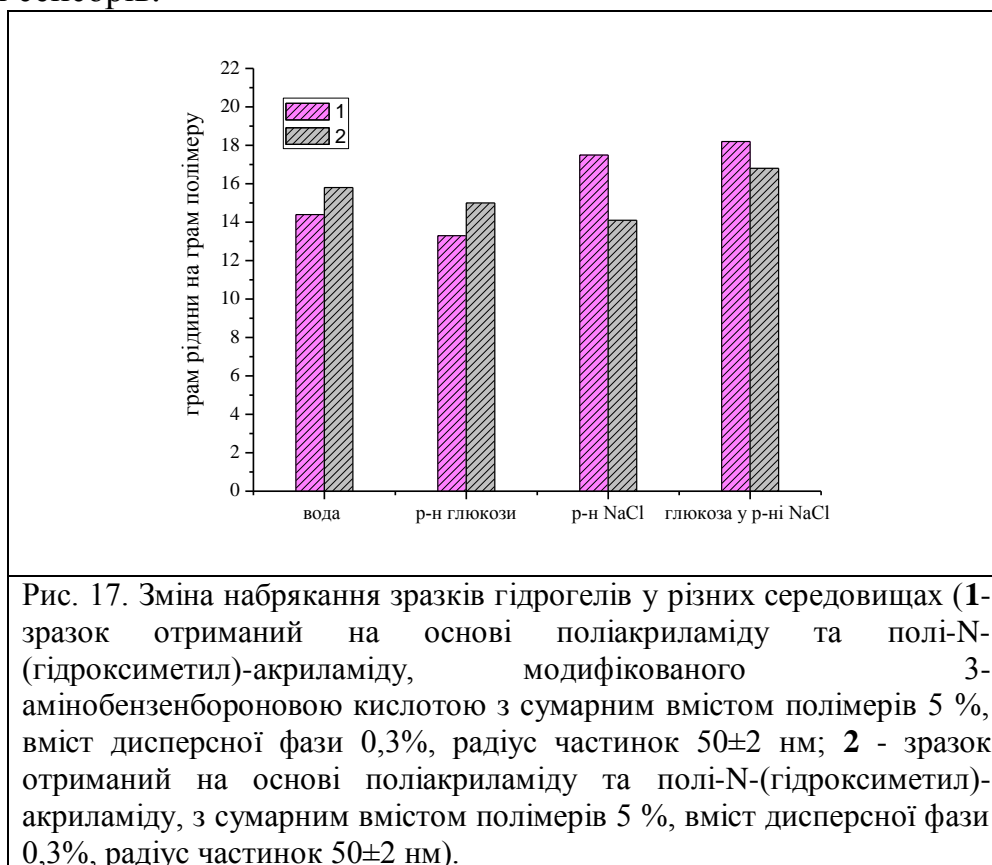
У цьому розділі наведено результати досліджень по синтезу глюкозочутливого гетерогідрогелевого композиційного матеріалу на основі поліакриламід у та полі-N-(гідроксиметил)-акриламід у, модифікованого 3-амінобензенбороною кислотою та полістирольних латексних частинок (рис.16).



Визначено оптимальні умови отримання гетерогідрогелю (концентрація та молекулярна маса форполімерів, вміст дисперсної фази). Показано, що в залежності від зміни ступеня набрякання гетерогідрогелевого матеріалу створюється відповідний оптичний ефект, спричинений Релеєвським розсіюванням променю білого світла при його проходженні через модифікований фрагментами боронової кислоти поліакриламідний гідрогель, в об'ємі якого, в ході формування, були дисперговані наночастинки дисперсної фази заданого розміру.

Встановлено, що синтезовані гетерогідрогелеві матеріали мають зовнішньо чутливу тривимірну структуру до зміни концентрації глюкози (рис.17) та

забезпечують оптичний відгук, що дозволяє використовувати їх як матеріал для створення сенсорів.



У цьому розділі наведено характеристики речовин, які використовуються у роботі, методи їх очистки, а також методи досліджень та аналізів.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-практичну проблему – на основі проведених комплексних досліджень створено композиційний матеріал – поліакриламідний гідрогель армований поліпропіленовою сіткою, досліджені його властивості та розроблена технологія його виробництва, яка пройшла широку промислову апробацію. Отриманий матеріал зареєстрований державною службою України з лікарських засобів як виріб медичного призначення, як гідрогелеві лікувальні пов'язки.

1. Показано, що значне підвищення фізико-механічних властивостей поліакриламідної гідрогелевої пластини армованої поліпропіленовою сіткою, відбувається лише при умові ковалентного прищеплення гелеутворюючого просторово-структурованого полімеру до поверхні армуючого матеріалу. Реалізувати таке прищеплення можливо при використанні поліпропіленової сітки, поверхня якої модифікована пероксидовмісним шаром з залученням макроланцюгів, полімеризація яких ініційована від поверхні до процесу формування просторової сітки гідрогелю. Введення в гідрогель немодифікованої сітки збільшує фізико-механічні властивості матеріалу, визначеного одноосним навантаженням перпендикулярно площині сітки в 5-6 раз. У випадку реалізації ковалентного закріплення гелеутворюючого полімеру до поверхні армувальної

поліпропіленової сітки фізико-механічні властивості при одноосному навантаженні зростають у 35-45 раз.

2. Встановлено, що закріплення гелеутворюючого полімеру до поверхні поліпропілену з реалізацією підвищених фізико-механічних властивостей виробу можливо здійснити за рахунок двох, принципово різних методів його формування: радикальною кополімеризацією мономерів при одночасному ініціюванні радикальним ініціатором з об'єму реакційної суміші та пероксидними групами, що локалізовані на поверхні поліпропілену та хімічним структуруванням форполімерів поліакриламідом з полі-N-(гідроксиметил)-акриламідом із залученням у процес гелеутворення поліакриламідних ланцюгів попередньо прищеплених до поверхні поліпропілену. Порівняльний аналіз властивостей одержаних за цими двома методами композиційних матеріалів та стадійності процесу їх отримання, дозволив обґрунтовано обрати метод радикальної кополімеризації для технологічної реалізації процесу отримання армованих гідрогелевих пластин.

3. Показано що функціоналізація форполімерів методом полімераналогічних перетворень та їх наступне структурування реалізується ефективніше та технологічно простіше, ніж модифікування уже сформованого гідрогелю що дозволяє використовувати метод хімічного структурування для отримання гідрогелевих композиційних матеріалів із специфічними функціональними властивостями (пористих, глюкозочутливих та ін..)

4. Показано, що в діапазонах концентрацій мономерів (АА $0,95 \div 1,35$ моль/дм³, АКК $0,1 \div 0,2$ моль/дм³; БАА $0,015 \div 0,035$ моль/дм³) та ініціатора ПСК ($0,00009 \div 0,00018$ моль/дм³) при досягненні глибоких стадій процесу радикальної полімеризації спостерігається значне сповільнення процесу, яке не може бути пояснене вичерпуванням реагентів. Встановлено, що цей ефект характерний як для гомополімеризації акриламідом, так і для його кополімеризації з акрилатом калію та з N,N-метиленабісакриламідом відбувається в результаті значного зменшення ефективності ініціювання що є наслідком значного збільшення в'язкості середовища (ефект «клітки») при утворенні гідрогелю. Врахування даного ефекту при проектуванні технологічного процесу має вагоме значення. Показано, що швидкість реакції кополімеризації, з достатньою для технологічних задач точністю, можна описати основним рівнянням швидкості полімеризації АА при умові врахування зміни ефективності ініціювання з конверсією. Врахування таких закономірностей перебігу кополімеризації при проектуванні технологічного процесу здійснено через отримання емпіричних рівнянь залежності ефективності ініціювання ПСК для діапазону концентрацій $0,00006 \div 0,00018$ моль/дм³ при температурі 80 °С.

5. Визначення залежності точки гелеутворення від умов проведення процесу, дослідження густини вузлів сітки в гелеутворюючому полімері та співвідношення гель та золь фракцій від конверсії дозволило побудувати адекватну математичну модель процесу радикальної кополімеризації. Опираючись на прогнознi властивості останньої з врахування експериментальних даних та даних по ефективності ініціювання пероксидними групами, що локалізовані на поверхні поліпропілену, вперше були об'єктивно розмежовані

етапи перебігу процесу гелеутворення з прищепленням гелеутворюючого полімеру до поверхні поліпропілену. Зокрема показано, що прищеплення гелеутворюючого полімеру до пероксидованої поверхні поліпропілену реалізується при конверсії більше 60 %. Обов'язковою умовою реалізації процесу прищеплення є співрозмірність або домінування процесу ініціювання від поверхні в приповерхневому шарі та значне збільшення ступеню полімеризації макромолекул, що формуються в цей період. Показано, що за одночасного виконання даних умов експоненціально зростає прищеплення зі збільшенням конверсії та набуває максимальних значень при досягненні конверсії мономерів понад 92%. В цьому діапазоні конверсії спостерігається і суттєве зростання фізико-механічних властивостей армованих гідрогелів для отримання яких процес полімеризації необхідно проводити до загальної конверсії мономерів більше 95%.

6. Встановлено, що гелезування реакційної суміші відбувається уже при загальній конверсії мономерів $4\div 12\%$, але на цій стадії вміст золь фракції не перевищує 20% і гель не отримує властивостей пружного тіла; в діапазоні конверсій від 10% до $20\div 35\%$ спостерігається перебудова морфології гелю: золь фракція вбудовується в гель фракцію і уже при конверсіях більших за $20\div 35\%$ (в залежності від умов синтезу) гель набуває властивостей пружного тіла і втрачає властивість текучості. Із врахуванням цього показано, що при реалізації технологічного процесу формування армованих гідрогелевих пластин в діапазоні конверсій від 35 до 70% форми можна розмикати, що дозволяє запобігти адгезії гідрогелю до стінок форми і подальше формування гідрогелю можна проводити поза формою, при тому гель не втратить геометрії визначеною формою.

7. Важливим, для забезпечення високої ефективності прищеплення гелеутворюючого полімеру до поліпропіленової поверхні, є проведення процесу в температурному діапазоні від 75 до 85°C. При формуванні гідрогелю при температурі менше за 75°C, навіть при високих конверсіях, не досягається необхідного балансу між швидкостями ініціювання від поверхні та об'ємі, в результаті чого не реалізується основна вимога - формування ковалентних зв'язків між поверхнею модифікованого поліпропілену і полімером гелеутворювачем.

8. Встановлено діапазон оптимальні концентрації комономерів в реакційній суміші: акриламід $0,95\div 1,35$ моль/дм³, акрилату калію $0,1\div 0,2$ моль/дм³; N,N-метиленбісакриламід $0,015\div 0,035$ моль/дм³ та ініціатору персульфату калію $0,00009\div 0,00018$ моль/дм³. При зміні концентрацій мономерів та співвідношень між ними в цих діапазонах можливо отримати армовані гідрогелеві пластини які мають високі фізико-механічні властивості але різні характеристики що дозволяє на їх основі отримувати різні типи гідрогелевих засобів медичного призначення.

9. Визначено оптимальні умови одержання поліакриламідних армованих гідрогелевих пластин із високими фізико-механічними властивостями методом хімічного структурування та отримано залежності впливу на властивості гідрогелів температури, рН-середовища, концентрації, співвідношення між форполімерами (полі-N-(гідроксиметил)-акриламідом) і поліакриламідом) та тривалості проведення реакції.

10. Отримано функціонально модифіковані спеціалізовані гідрогелі медичного призначення. Макро- та мікропористі армовані гідрогелі, які у порівнянні з непористими аналогами характеризуються у 8-12 разів вищою швидкістю набрякання. І гідрогелеві матеріали, які мають зовнішньо чутливу тривимірну структуру до зміни концентрації глюкози та забезпечують оптичний відгук, що дозволяє використовувати їх як матеріал для створення сенсорів.

11. Розроблена нова конструкція напівперіодичного реакційного апарату (модуля), в якому процес одержання гідрогелевої пластини реалізується в оптимальному режимі з мінімальними затратами ручної праці. Комплексні дослідження стадій підготовки поліпропіленової сітки, формування гідрогелю, його очищення та зневоднення, в яких відслідковувались властивості гідрогелю на кожній стадії (в тому числі вплив умов проведення стадій на якість прищеплення до поверхні) дозволили вперше запропонувати нову технологію одержання поліакриламідного гідрогелевого полотна армованого поліпропіленовою сіткою.

Основний зміст роботи викладено в таких публікаціях:

Статті у фахових виданнях України.

1. Фігурка Н.В. Синтез та властивості гетерогідрогелевих матеріалів / Н.В. Фігурка, **Н.Г. Носова**, А.В. Стасюк, М.І. Нагорняк, С.Б. Германович, В.Я. Самарик // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2017. – № 868: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 333–340. *(Особистий внесок здобувача: запропоновано метод синтезу гетерогідрогелевих матеріалів, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*
2. **Носова Н.Г.** Пористі поліакриламідні гідрогелі - одержання та властивості / Н.Г. Носова, В.Я. Самарик, С.М. Варваренко, М.В. Ференс, А.В. Вороновська, М.І. Нагорняк, С.В. Хом'як, З.Я. Надашкевич, С.А. Воронов // Вопросы химии и химической технологии – 2016. – № 5-6. – С. 78 – 86. *(Особистий внесок здобувача: синтез та дослідження властивостей поліакриламідних гідрогелів, обробка експериментальних даних, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*
3. Смут А.Б. Одержання полі-N-гідроксиметилакриламідну, модифікованого глютаміною кислотою, та гідрогелів на його основі / А.Б. Смут, М.І. Нагорняк, І.А. Дронь, С.І. Винницька, **Н.Г. Носова** // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2016. – № 841: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 433–438. *(Особистий внесок здобувача: розроблення методики синтезу полі-N-гідроксиметилакриламідну, модифікованого глютаміною кислотою, встановлення його будови, участь у обговоренні результатів експериментів і написання статті).*
4. **Носова Н.Г.** Особливості термолізу пероксидних груп у складі кополімерів / Н.Г. Носова // Полімерний журнал. – 2015. – т. 37, № 1. – С. 68-73.
5. Тарнавчик І.Т. Сорбція альбуміну на поверхні частинок дисперсної фази поліестеретерів / І.Т. Тарнавчик, **Н.Г. Носова**, А.В. Панченко, А.Б. Максимів, С.М. Варваренко// Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2015. – № 812 : Хімія,

технологія речовин та їх застосування. – С. 465-470. *(Особистий внесок здобувача: аналіз колоїдно-хімічних властивостей полімерів та дисперсій частинок, участь у обговоренні результатів експериментів, написання статті).*

6. **Носова Н.Г.** Синтез полімерів на основі 3-амінобензенборонової кислоти та полі (N-гідроксиметилакриламід) / Н.Г. Носова// Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2014. – № 787: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 398–402.

7. Варваренко С.М. Вплив структури макромолекул псевдополіамінокислот на їх коефіцієнт розподілу в системі вода-октанол / С.М.Варваренко, Н.В.Фігурка, В.Я.Самарик, А.С.Воронов, І.А.Дронь, І.Т.Тарнавчик, **Н.Г.Носова**, В.Б.Вострес, С.А.Воронов // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №3. – С. 45–57. *(Особистий внесок здобувача: аналіз колоїдно-хімічних властивостей макромолекул псевдополіамінокислот, обробка експериментальних даних, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*

8. Варваренко С.М. Нові амфіфільні амінофункційні поліестери та дисперсні системи на їх основі / С.М.Варваренко, **Н.Г.Носова**, І.А.Дронь, А.С. Воронов, Н.В. Фігурка, І.Т. Тарнавчик, Р.С. Тарас, В.Б. Вострес, В.Я. Самарик, С.А. Воронов // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 5. – С. 27–32. *(Особистий внесок здобувача: синтез амфіфільних амінофункційних поліестерів, аналіз їх колоїдно-хімічних властивостей, обробка експериментальних даних, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*

9. Самарик В.Я. Особливості набухання у воді та колапсу у водо-етанольних розчинах поліакриламідних гідрогелей з полімерним каркасом, закріпленим на поліпропіленовій сітці / В.Я. Самарик, **Н.Г. Носова**, Н.В. Пузько, Р.С. Тарас, В.В. Тавокін // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2011. – № 700: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 373-377. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, обговорення результатів і написанні статті).*

10. Samaryk V. Peculiarities of peroxide-containing reactive copolymers synthesis/ V.Samaryk, **N.Nosova**, S.Varvarenko, I.Tarnavchuk, N.Puzko, S.Voronov. // Chemistry and Chemical Technology. – 2011. – Vol. 5, № 4. – P. 377–383. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, обробка експериментальних даних, написання статті).*

11. Варваренко С.М. Термоліз пероксидних груп зі складу кополімерів у конденсованій фазі / С.М. Варваренко, Н.В. Пузько, **Н.Г. Носова**, Р.С. Тарас, І.Т. Тарнавчик // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2010. – № 677: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 390–394. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів та написання статті).*

12. Варваренко С.М. Гідрогелі на основі поліакриламід) як матриці для синтезу наночастинок срібла / С.М. Варваренко, Н.В. Пузьков, Р.С. Тарас, І.Т. Тарнавчик, **Н.Г. Носова**, С.А. Воронов // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2010. – № 677: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 395–400. *(Особистий*

внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, участь у написанні статті).

13. Самарик В.Я. Основні закономірності прищеплення поліакриламідних ланцюгів до пероксидованої поліпропіленової поверхні / В.Я. Самарик, С.М. Варваренко, **Н.Г. Носова**, І.Т. Тарнавчик, С.А. Воронов, Н.В. Пузько // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 274-278. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів).*

14. Варваренко С.М. Особливості активації поліпропіленової поверхні з використанням N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід-ко-октилметакрилату / С.М. Варваренко, В.Я. Самарик, І.Т. Тарнавчик, **Н.Г. Носова**, С.А. Воронов // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 279-283. *(Особистий внесок здобувача: синтез кополімеру N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід-ко-октилметакрилату, проведення активації поверхні, обробка експериментальних даних, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*

15. Тарнавчик І.Т. Новий метод синтезу пористих гідрогелів / І.Т. Тарнавчик, В.Я. Самарик, **Н.Г. Носова**, С.М. Варваренко, С.А. Воронов // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2008. – № 609: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 338-340. *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, участь у написанні статті).*

16. Тарнавчик І.Т. Формування гідрогелей прищеплених до полімерної поверхні для біомедичних застосувань / І.Т. Тарнавчик, В.Я. Самарик, А.С. Воронов, С.М. Варваренко, **Н.Г. Носова**, А.М. Когут, С.А. Воронов // Доповіді НАН України. – 2008. – № 9. – С.130– 135. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів та написання статті).*

17. **Носова Н.Г.** Особливості молекулярно-масового та функціонального розподілу кополімерів 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну з вищими (мет)акрилатами / Н.Г. Носова, С.М. Варваренко, В.Я. Самарик // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2006. – № 553: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 258–262. *(Особистий внесок здобувача: синтез кополімерів 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну з вищими (мет)акрилатами та дослідження їх властивостей, участь у обговоренні результатів експериментів і у написанні статті).*

18. Варваренко С.М. Пероксидація полімерних поверхонь поліперестерами / С.М. Варваренко, Ю.Б. Стецишин, В.Я. Самарик, **Н.Г. Носова**, І.Т. Тарнавчик // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2005. – № 529: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 236 – 239. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів та написання статті).*

19. Самарик В.Я. Активація полімерної поверхні поліпероксидами: конструювання наношарів “прищепленням від” або “прищепленням до” / В.Я. Самарик, Ю.В. Ройтер, С.М. Варваренко, **Н.Г. Носова**, Ю.Б. Стецишин,

С.А. Воронов // Доповіді НАН України. – 2004. – № 4. – С.136 –141. *(Особистий внесок здобувача: синтез поліпероксидів, дослідження властивостей полімерної поверхні, участь у обговоренні результатів експериментів, участь у написанні статті).*

20. Стецишин Ю.Б. Модифікація поверхні поліолефінів за допомогою гетерофункціональних поліпероксидів / Ю.Б. Стецишин, І.Т. Тарнавчик, В.Я. Самарик, **Н.Г. Носова**// Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2004. – № 516: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 166-169. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів).*

Статті у фахових виданнях України, які входять до міжнародних наукометричних баз:

21. Samaryk V. Optical Properties of Hydrogels Filled with Dispersed Nanoparticles / V. Samaryk, S. Varvarenko, **N. Nosova**, N. Fihurka, A. Musyanovych, K. Landfester, N. Popadyuk, S. Voronov // Chemistry and Chemical Technology. – 2017. – Vol.11, № 4. – P. 449 – 453. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів та написання статті).*

22. Varvarenko S. Synthesis and colloidal properties of polyesters based on glutamic acids and glycols of different nature / S. Varvarenko, I. Tarnavchyk, A. Voronov, N.Fihurka, I. Dron, **N. Nosova**, R. Taras, V. Samaryk, S. Voronov // Chemistry and Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7, № 2. – P. 161–168. *(Особистий внесок здобувача: аналіз колоїдно-хімічних властивостей макромолекул псевдополіамінокислот, обробка експериментальних даних, участь у обговоренні результатів експериментів і написанні статті).*

Статті у закордонних виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз:

23. Samaryk V. Formation of Coatings with Tailored Properties on Polyperoxide-Modified Polymeric Surfaces / V. Samaryk, A. Voronov, I. Tarnavchyk, S. Varvarenko, **N. Nosova**, O. Budishevskaya, A. Kohut, S. Voronov // Progress in Organic Coatings. – 2012. – V. 74, № 4. – P. 687–696. *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, участь у написанні статті).*

24. Samaryk V. Interface radical reactions of functional polyperoxides for fabrication of three-dimensional polymeric structures / V. Samaryk, A. Voronov, I. Tarnavchyk, S. Varvarenko, **N. Nosova**, A. Kohut, S.Voronov // In “Radical Polymerization: New Developments”, Nova Science Publishers Inc. – Chapter 1. – 2012. –P. 3 – 62. *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, участь у написанні статті).*

25. Varvarenko S. Polyolefin surface actyvation by grafting of functional polyperoxide / S.Varvarenko, A. Voronov, V. Samaryk, I. Tarnavchyk, Y. Roiter, S. Minko, **N. Nosova**, A. Kohut, and S.Voronov // Reactive and Functional Polymers. – 2011. – V.71 . – P. 210-218. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, написання статті).*

26. Varvarenko S. Prediction of interfacial interactions between polymer layers / S.Varvarenko, V. Samaryk, **N. Nosova**, N. Puzko, R. Taras, I. Tarnavchyk, A. Voronov, A. Kohut, S. Voronov // *Macromolecular Symposia*. – 2010. – V. 298. – P. 72 – 78. *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, участь у написанні статті).*
27. Varvarenko S. Covalent grafting of polyacrylamide-based hydrogels to a polypropylene surface activated with functional polyperoxide / S.Varvarenko, A.Voronov, V.Samaryk, I.Tarnavchyk, **N.Nosova**, A.Kohut, S.Voronov // *Reactive and Functional Polymers*. – 2010. – V. 70, № 9. – P. 647– 655. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів та написання статті).*
28. Samaryk V.Ya. A New Acrylamide-Based Peroxide Monomer: Synthesis and Copolymerization with Octyl Methacrylate / V.Ya. Samaryk, I.T. Tarnavchyk, A.S. Voronov, S.M. Varvarenko, **N.G. Nosova**, A.M. Kohut, S.A. Voronov// *Macromolecules*. – 2009. – V.42, № 17. – P. 6495–6500. *(Особистий внесок здобувача: оброблення експериментальних даних, обговорення результатів, участь у написанні статті).*
29. Tarnavchyk I. Reactive Hydrogel Networks for Fabrication of Metal-Polymer Nanocomposites / I. Tarnavchyk, A. Voronov, A. Kohut, **N. Nosova**, S.Varvarenko, V. Samaryk, S. Voronov // *Macromol.Rapid.Commun.* – 2009. – V. 30, № 18. – P. 1564 – 1569. *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів, участь у написанні статті).*
30. Samaryk V. A Versatile Approach to Develop Porous Hydrogels with a Regular Pore Distribution and Investigation of their Physicomechanical Properties / V. Samaryk, A. Voronov, I.Tarnavchyk, A. Kohut, **N. Nosova**, S. Varvarenko, S. Voronov // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – V. 114. – P. 2204-2212. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдань, виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів та написання статті).*
31. Samaryk V. Formation of Polymer Nanolayers with Special Properties at Polymer Surfaces / V. Samaryk, S. Varvarenko, I. Tarnavchyk, **N. Nosova**, N. Puzko, S. Voronov // *Macromolecular Symposia*. – 2008. –V. 267, № 1. – P.113–117. *(Особистий внесок здобувача: дослідження властивостей модифікованої полімерної поверхні, обговорення результатів та написання статті).*
32. **Nosova N.** Polypropylene surface peroxidation with heterofunctional polyperoxides / N. Nosova, Y. Roiter, V.Samaryk, S.Varvarenko, Y. Stetsyshyn, S. Minko, M. Stamm, S. Voronov // *Macromolecular Symposia*. – 2004. – № 210. –P.339 – 348. *(Особистий внесок здобувача: виконання частини експериментальної роботи, обговорення результатів та написання статті).*

Патенти на винахід:

33. Патент 117637 України на винахід; МПК: А61L 15/60 (2006.01), А61L 15/22 (2006.01), С08L 101/14 (2006.01). Гідрогелеве полотно / Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., **Носова Н.Г.**, Фігурка Н.В., Дронь І.А.,

Воронов А.С., Тарнавчик І.Т.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № u 2017 01914; заявл. 27.02.2017; опубл. 26.06.2017; бюл. № 12., бюл. № 12.

34. Патент 106270 України на винахід; МПК: C08G 63/12 (2006.01), C08G 63/685 (2006.01), C08G 63/66 (2006.01), C08G 63/668 (2006.01). Амфіфільні блок-кополімери N-похідних природніх двоосновних амінокислот та поліетерів гліколів / Варваренко С.М., Воронов А.С., Самарик В.Я., **Носова Н.Г.**, Тарнавчик І.Т., Пузько Н.В., Дронь І.А., Тарас Р.С., Воронов С.А.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2012 11041; заявл. 24.09.2012; опубл. 11.08.2014; бюл. № 15.

35. Патент 88594 України на винахід; МПК (2009): A61L 15/00. Гідрогелева пов'язка для лікування опікових та трофічних ран / Варваренко С.М., Самарик В.Я., **Носова Н.Г.**, Тарнавчик І.Т., Пузько Н.В., Когут А.М., Воронов С.А., Савчин В.С., Галібей І. Б.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2009 02763; заявл. 25.03.2009; опубл. 26.10.2009; бюл. № 20.

36. Патент 85990 України на винахід; МПК (2009): C08J 7/00, C07C 409/00, C07C 407/00. N-[(алкіл(аралкіл)перокси)-метил]акриламіді як пероксидні мономери / Тарнавчик І.Т., Самарик В.Я., Воронов А.С., Варваренко С.М., **Носова Н.Г.**, Пузько Н.В., Когут А.М., Воронов С.А.; заявник і власник НУ «Львівська політехніка». – № а 2008 10210; заявл. 08.08.2008; опубл. 10.03.2009; бюл. № 3.

Публікації у збірниках матеріалів та тез доповідей міжнародних і вітчизняних наукових конференцій:

1. Voronov S., Tokarev V., Samaryk V., Varvarenko S., Stetsyshyn Yu., Roiter Yu., **Nosova N.** Chemische Modifizierung peroxidierter Polymeroberflächen für die Anwendung in der Medizin // Abstract book of International Symposium "Technomer 2003. 18 Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren". - Chemnitz. 13-15 November. - 2003. - P.118

2. **Nosova N.**, Samaryk V., Roiter Yu., Varvarenko S., Stetsyshyn Yu., Minko S., Stamm M., Voronov S Polypropylene surface peroxidation with heterofunctional polyperoxides // Abstract book of 2nd International Symposium on "Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interfaces". - Dresden, 28 September - 1 October 2003. - 2003. - S2/20

3. S.Voronov, V. Samaryk, Yu. Stechyshyn, S.Varvarenko, **N.Nosova**, Yu.Royter Neues berflächenveredlungsverfahren von Kunststoffteilen durch Polyperoxiden // Abstract book of International Symposium "Technomer 2005". - Chemnitz. - 2005. - P.118.

4. Tarnavchyk I., Samaryk V., Varvarenko S., **Nosova N.**, Voronov S. Hydrogels Inoculated to Peroxidized Polymer Surface // 3rd International Symposium on "Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts, and at Interfaces", September 23-26, Dresden, Germany.-2007.-P2-14.

5. **Nosova N.**, Samaryk V., Varvarenko S., Tarnavchyk I., Puzko N., Voronov S. Reactivity of Peroxide Groups of Different Nature in the Process of Peroxidation of Polymer Surfaces // 3rd International Symposium on “Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts, and at Interfaces”, September 23-26, Dresden, Germany.-2007.-P2-15.
6. Samaryk V., Voronov A., Varvarenko S., **Nosova N.**, Tarnavchyk I., Kohut A., Voronov S. Hydrogels, covalently grafted to polymer surface // Abstract APST conference, Austria, Linz, Juli 8 - 10, 2009. – С. 15.
7. S. Varvarenko, V. Samaryk, **N. Nosova**, N. Puzko, I. Tarnavchyk, A. Voronov, A. Kohut, S. Voronov “Regulation of the carbon-chain polymer surface properties” // World Forum for Advanced Materials POLYCHAR 18, 7-10.04, 2010, Siegen, Germany P. P76
8. Puzko N., Varvarenko S., Samaryk V., **Nosova N.**, Tavokin V., Voronov S. Formation of hydrogels with controlled physical-mechanical properties // The Abstract Book of the 14th JCF Frühjahrssymposium, Rostock, Germany, 18-21 March, 2012, P.190
9. Vynnytska S.I., Samaryk V.Ya., **Nosova N.G.**, Voronov S.A., Tarnavchyk I.T. Polymer surface modifiers with peroxide groups of different nature // 18th JCF-Frühjahrssymposium (spring symposium), Kiel, Germany, 2016, March 16-19, p. 190.
10. Ференс М.В., **Носова Н.Г.**, Кірянчук В.Ф., Вороновська А.В., Варваренко С.М., Воронов С.А. Поверхево-активні поліестеретери та композиції гідрогелів на їх основі // Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів», Львів, Україна, 21-23 вересня, 2016, С. 98.
11. Смут А.Б., **Носова Н.Г.**, Винницька С.І., Олекса В.В., Самарик В.Я. // Водна дисперсія динітрил азо-біс-ізомасяляної кислоти (N,N'-азо-ізобутиронітрил) та її властивості // Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів», Львів, Україна, 21-23 вересня, 2016, С.99.
12. М.В. Раневська, А.В. Стасюк, І.А. Дронь, **Н.Г. Носова**. Формування гетерогідрогелевих композиційних матеріалів.// III Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», Шостка, Україна, 23-25 листопада 2016 р., С. 69.
13. Stasiuk A., Fihurka N., **Nosova N.**, Samaryk V., Varvarenko S. Polyacrylamide porous hydrogels – preparation and properties.-IX International conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9).-2017.-Kyiv, Ukraine.-June 4-9.-P.72.
14. Viktoriia Oleksa, Mykhailo Nagornyak, Nataliia Fihurka, **Nataliia Nosova** Glucose sensitive hydrogels for creation of biosensors // 20th JCF-Frühjahrssymposium, Konstanz, Germany, 2018, March 21-24, p. 159.
15. A. Stasiuk, I. Dron, **N. Nosova**, V. Samaryk Influence of reinforcement of hydrogels by polypropylene nets on their physical and mechanical properties // 20th

JCF-Frühjahrssymposium Jung Chemiker Forum, Konstanz, Germany, 2018, March 21st – 24th, p. 292.

16. Майкович О.В., Борденюк О.Ю., **Носова Н.Г.** Формування гідрогелів на поверхні полімерів // II Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», – Житомир, Україна, 16 травня 2018, с.285

17. N. Fihurka, **N.Nosova**, S. Hermanovych, A. Stasyuk, V. Samaryk. Approaches for improving physical and mechanical properties of hydrogels// International conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2018), 27 - 30 August, Kyiv, p.519.

АНОТАЦІЯ

Носова Н.Г. Технологія формування гідрогелевих засобів медичного призначення на основі поліакриламідів з використанням реакційноздатних поліпероксидів – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 - Технологія полімерних і композиційних матеріалів. – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2020.

Дисертаційна робота присвячена розробленню основ технології одержання гідрогелевих матеріалів на основі кополімерів акриламідів при використанні нових методів, зокрема синтезу тривимірного полімерного каркасу гідрогелю за одночасного ініціювання радикальних процесів в об'ємі та з поверхні модифікованої реакційноздатними поліпероксидними модифікаторами і утворення гідрогелю армованого поліпропіленовою сіткою. Такі гідрогелеві матеріали, поєднуючи властивості полімерів різної природи, набувають покращених експлуатаційних характеристик: гідрогелева структура забезпечує біосумісність з тканинами живого організму, здатність сорбувати і вивільняти лікарські препарати, еластичність і атравматичність, а матеріал армуючого полімеру – необхідну механічну міцність при технологічних операціях виробництва і застосуванні. Такий підхід забезпечує можливість в широких межах керувати властивостями гідрогелевої матриці для досягнення оптимальних параметрів при її використанні як гідрогелевих лікувальних пов'язок.

Ключові слова: поліакриламід, поліпероксид, акрилат калію, кополімер, армований гідрогель, поліпропіленова медична сітка, композиційний гідрогель.

АННОТАЦИЯ

Носова Н.Г. Технология формирования гидрогелевых средств медицинского назначения на основе полиакриламида при использовании реакционно-способных полипероксидов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.06 - Технология полимерных и композиционных материалов.

– Национальный университет «Львівська політехніка», Министерства образования и науки Украины, Львов, 2020.

Диссертационная работа посвящена разработке основ технологии получения гидрогелевых материалов на основе сополимеров акриламида при использовании новых методов, в частности, синтеза трёхмерного полимерного каркаса гидрогеля при одновременном иницировании радикальных процессов в объеме и от поверхности полипропилена, модифицированной реакционно-способными полипероксидными модификаторами с образованием гидрогеля, армированного полипропиленовой сеткой. Такие гидрогелевые материалы, сочетая свойства полимеров различной природы, приобретают улучшенные эксплуатационные характеристики: гидрогелевая структура обеспечивает биосовместимость с тканями живого организма, способность абсорбировать и высвобождать лекарственные препараты, эластичность и атравматичность, а материал армирующего полимера - необходимую механическую прочность при технологических операциях производства и использования готового изделия. Такой подход обеспечивает возможность в широких пределах управлять свойствами гидрогелевой матрицы для достижения оптимальных параметров при ее использовании в качестве гидрогелевых лечебных повязок.

Ключевые слова: полиакриламид, полипероксид, акрилат калия, сополимер, армированный гидрогель, полипропиленовая медицинская сетка, композиционный гидрогель.

SUMMARY

Nosova N.G. Technology of forming polyacrylamide-based hydrogel medical products using reactive polyperoxides. – Qualified scientific work published in manuscript form.

Thesis for Doctoral Degree (Technical Sciences) in specialty 05.17.06 "Technology of polymer and composite materials". - Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2020.

The dissertation deals with the development of technology for producing hydrogel materials based on the acrylamide copolymers using novel methods, in particular, synthesis of three-dimensional hydrogel network with simultaneous initiation of radical processes in the volume and from the surface modified with reactive polyperoxide and formation of hydrogel reinforced with polypropylene mesh with increased physical and mechanical properties. The increased physico-mechanical properties of polyacrylamide hydrogels are achieved due to the covalent grafting of the gel-forming polymer to the polypropylene surface.

Hydrogel materials obtained according to the proposed technology, acquire improved performance characteristics due to the combined properties of polymers of different nature. Hydrogel structure provides biocompatibility with tissues of a living organism, the ability to absorb and release drugs, atraumatic technique; the reinforcing polymer material provides necessary mechanical strength during the technological

operations in the production and application of this hydrogel material. This combination gives the possibility to control the properties of the hydrogel matrix to achieve optimal parameters when used as hydrogel therapeutic dressings. A peculiarity proposed in this work is the covalent attachment of the gel-forming polymer to the polypropylene surface allowing the resulting material to be integrated into a coherent structure and thus obtaining the characteristics of a composite. In such a way the integrity of the hydrogel material is maintained when swollen, dried, and at high loads. Covalent attachment to the polypropylene surface is realized by pre-forming a reactive polyperoxide nanolayer on the surface, namely the N-[(tert-butyl peroxy) methyl]acrylamide with octyl methacrylate copolymer.

The theoretical bases of the gel-forming polymer grafting process to the polypropylene surface were examined and used to determine the technological parameters of the production process. The technological scheme of the process with the parameters optimization and equipment design was proposed. The technological parameters and design of the basic equipment were grounded on the empirical data obtained during the industrial operation of the pilot plants for the production of hydrogel therapeutic dressings.

Keywords: polyacrylamide, polyperoxide, potassium acrylate, copolymer, reinforced hydrogel, polypropylene medical mesh, composite hydrogel.

Підписано до друку 14.09.20
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк на різнографі. Зам. №14/09-1
Ум. друк. арк. 1,8
Наклад 100 прим.

Видавництво “Галич-Прес”
Видавець ФОП Король І.В.
м. Львів, вул. Гнатюка, 17
Ел. пошта: lvivprint@ukr.net. Тел. 096-59-88-924
Свідоцтво ДК №5353 від 24.05.2017 р.