

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІВІНІЛПРОЛІДОНУ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІАМІД-ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН

О. В. СУБЕРЛЯК, Н. М. БАРАН, Ю. Я. МЕЛЬНИК,
О. М. ГРИЦЕНКО, Г. В. ЯЦУЛЬЧАК

Національний університет "Львівська політехніка"

Встановлено закономірності одержання композиційних полімерних гідрогелевих мембран на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпролідон (ПВП), які модифіковані тонким шаром суміші поліаміду-6 (ПА-6) з ПВП методом дифузійного осадження з форміатного розчину. Досліджено залежність фізико-механічних властивостей одержаних композиційних мембран від молекулярної маси ПВП як в структурі кополімеру, так і в модифікувальній суміші, а також від значення адсорбції суміші ПА-6 з ПВП вихідними гідрогелями. Показано, що міцність гідрогелевих мембран зростає зі збільшенням молекулярної маси ПВП у структурі матриці гідрогелю і її зменшенням у форміатному розчині ПА-6–ПВП.

Ключові слова: *гідрогель, полівінілпролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, поліамід-6, композиційна мембрана.*

Вступ. Полімерні гідрогелі відомі науці досить давно. Гідрогель – це сітка гідрофільних полімерних ланцюгів, яка заповнена водою. Він має високу сорбційну здатність (може містити понад 90% води і сорбувати водорозчинні речовини органічного і неорганічного походження), через це дуже гнучкий та схожий на біологічні тканини.

Гідрофільні полімерні матриці здатні до рівноважного і зворотного набрякання у воді та водних розчинах органічних і неорганічних речовин, а утворені після цього гідрогелі можна використовувати в медицині для виготовлення контактних очних лінз, терапевтичних транспортних систем, ендопротезів, пов'язок для опікової терапії, в санітарії – як вологопоглинальний засіб [1]. Однак істотним недоліком пористих гідрогелів є їх недостатні механічні властивості [2, 3]. Проблема підвищення механічної міцності таких матеріалів є надзвичайно актуальною, тому посилено досліджують формування багатошарових плівок.

Комбіновані плівкові матеріали у вигляді багатошарових плівок або покриттів виготовляють для поліпшення міцнісних характеристик, отримання бездефектних поверхневих шарів, надання плівці спеціальних властивостей [4]. Виготовляли комбіновані плівки суміщенням полімерних плівкових матеріалів із забезпеченням необхідної міжшарової адгезії. Багатокомпонентні полімерні розчини використовують для поверхневого модифікування мембран через нанесення тонких гетерошарів [5–7]. Ефективним і технологічно простим є метод нанесення тонкоплівкового покриття з розчину, що дає змогу формувати тонкі плівки з визначеною структурою, рівномірною за товщиною і розподілом функційних груп, а також варіювати як якісний, так і кількісний склад модифікувального шару, надаючи композиційним мембранам додаткових спеціальних властивостей. Здебільшого тонкий гідрогелевий шар формують за допомогою полімеризації моно-

мерної сировини на пористій, міцній підкладці [8]. Розробляють гідрогелеві матеріали, які наповнені тонкодисперсними, а також колоїдними порошками металів [9, 10].

Синтезовано [8, 11] гідрогелеві плівки прищепленою кополімеризацією композиції на основі 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП) в присутності ініціатора полімеризації персульфату калію (ПСК) у водному розчині [12]. Одержані гідрогелеві плівки на другому етапі формування композиційних мембран модифікували розчином на основі суміші ПА-6–ПВП осадженням з мурашиної кислоти, яка містить невелику кількість води. Модифікація зміцнювальним шаром з ПА-6–ПВП полягала у їх осажденні з форміатного розчину водою, яка міститься у структурі гідрогелю.

Загальновідомо [13], що міцність полімерів залежить від молекулярної маси (ММ). За невисокої ММ вони руйнуються не стільки внаслідок розриву хімічних зв'язків, скільки через ковзання макромолекул, а саме, подолання сил міжмолекулярної взаємодії. Зі зростанням ММ збільшується внесок у міцність фізичних зв'язків, які за достатньо високих її значень руйнуються внаслідок розриву хімічних зв'язків у макромолекулі [13]. Таким чином, теоретичну міцність визначає енергія руйнування зв'язків і ступінь міжмакромолекулярних взаємодій.

Модифікування гідрогелевих плівок сумішшю ПА-6–ПВП обґрунтоване високою міцністю плівок на цій основі [14]. Такі плівки одержували випаровуванням розчину. Тому досліджували вплив на міцність гідрогелю осажденної за допомогою води плівки. Можна відзначити, що гідрогелі на основі високомолекулярного полівінілового спирту характеризуються високою міцністю [2, 15]. Водночас інформації про вплив молекулярної маси ПВП на міцність гідрогелів і композиційних плівок на їх основі немає, тому ці дослідження є важливі для досягнення зміцнювального ефекту гідрогелевих плівок.

Мета роботи – встановити закономірності формування гідрогелевих композиційних мембран за допомогою осадження у поверхневому шарі гідрогелю з розчину суміші ПА-6–ПВП та вплив молекулярної маси ПВП на їхні фізико-механічні властивості як в суміші ПА-6–ПВП, так і у структурі полімерної основи гідрогелю.

Обладнання та методики досліджень. Для полімеризації гідрогелевої мембрани використали ГЕМА ($\rho_{20} = 1079 \text{ kg/m}^3$) торгової марки Bisomer® (США), очищений та перегнаний у вакуумі; ПВП з ММ $12 \cdot 10^3$ медичний, високої очистки, торгової марки SIAL “Sigma-Aldrich” (США) і ПВП з ММ $3,6 \cdot 10^5$ торгової марки AppliChem GmbH (Німеччина) класифікації “фарм.”, який перед використанням сушили у вакуумі за 338 К упродовж 2...3 h; ініціатор полімеризації – персульфат калію марки “ч.д.а.”, розчинник – бідистилят.

Для модифікування гідрогелевих мембран використали полікапроамід (ПА-6) торгової марки “Tarnamid-27”; ПВП ММ $12 \cdot 10^3$ і $3,6 \cdot 10^5$ та мурашину кислоту марки “ч” із вмістом основної речовини 90%.

Полімеризували полімер-мономерну суміш на основі ГЕМА–ПВП в присутності персульфату калію у водному середовищі, модифікували одержану плівку розчином на основі суміші ПА-6–ПВП з мурашиної кислоти (НСООН), а також визначали поверхневу адсорбцію A та фізико-механічні властивості синтезованих композиційних поліамід-гідрогелевих мембран за методиками, описаними раніше [12].

Товщину гідрогелевої підкладки δ вимірювали за допомогою індикаторного товщиноміра підвищеної точності ТРПТ-1/30-0,001 “Мікротех”.

Результати досліджень та їх обговорення. Щоб підвищити механічну міцність, гідрогелеві плівки модифікували тонким шаром суміші ПА-6–ПВП з розчину у мурашиній кислоті. Односторонньо нанесли тонкий поліамідний шар на

поверхню гідрогелевих плівок через контакт форміатного розчину ПА-6–ПВП з поверхнею зразка гідрогелю впродовж 1...10 min із подальшим випаровуванням розчинника за температури 75...80°C протягом 30 min. Одержані композиційні гідрогелеві плівки промивали водою до повного видалення мурашиної кислоти, яке контролювали зміною рН у промивній воді. Для досліджень використовували плівки у гідратованому стані після витримки їх у дистильованій воді упродовж 24 h. Такий метод дає змогу підвищити міцність гідрогелевих плівок внаслідок використання ефекту осадження у поверхневому шарі міцної плівки на основі ПА-6–ПВП з мурашиного розчину водою, яка міститься в гідрогелі [12].

Першочергове завдання – встановити закономірності одностороннього дифузійного осадження модифікувальної суміші у поверхневому шарі гідрогелевої плівки.

Показано, що зі збільшенням тривалості витримування гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині поверхнева адсорбція суміші ПА-6 з ПВП зростає (рис. 1). Водночас бачимо, що адсорбція відбувається з різною швидкістю, досягаючи різного значення, залежно від молекулярної маси ПВП. За введення у вихідну гідрогелеву плівку ПВП з $MW = 3,6 \cdot 10^5$ поверхнева адсорбція зростає (рис. 1, крива 3). Очевидно, це пов'язано з тим, що макромолекули високомолекулярного ПВП розрихлюють полімерну сітку, вільний простір якої, заповнюється модифікувальним розчином полімерної суміші на основі ПА-6–ПВП. Водночас за використання низькомолекулярного ПВП у гідрогелевій основі поверхнева адсорбція є нижчою (рис. 1, крива 1). Це можна пояснити так: модифікувальний розчин на основі суміші ПА-6–ПВП проникає в поверхневий шар у незначній кількості, утворюючи при цьому на поверхні плівку.

Рис. 1. Залежність поверхневої адсорбції суміші ПА-6–ПВП із мурашинокислого розчину від тривалості модифікування гідрогелевих плівок. Гідрогель – ГЕМА:ПВП:Н₂O = 48:12:40 mass%, MW_{PVP} : 1, 2 – $12 \cdot 10^3$, 3 – $3,6 \cdot 10^5$; розчин – (ПА-6–ПВП):НСООН = 7:93 mass%, [НСООН] = 80 mass%, ПА-6:ПВП = 95:5 mass%, MW_{PVP} : 1 – $3,6 \cdot 10^5$; 2, 3 – $12 \cdot 10^3$; $\delta = 0,5$ mm.

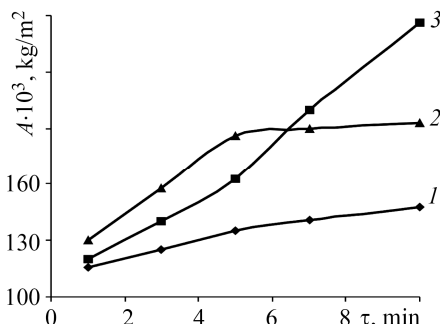


Fig. 1. Dependence of surface adsorption of polyamide-6 (PA-6)–polyvinylpyrrolidone (PVP) blend formic acid solution on modification time of hydrogel films.

Hydrogel – HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate):PVP:H₂O = 48:12:40 mass%,
molecular weight MW_{PVP} : 1, 2 – $12 \cdot 10^3$, 3 – $3,6 \cdot 10^5$;
solution – (PA-6–PVP):НСООН = 7:93 mass%, [НСООН] = 80 mass%,
PA-6:PVP = 95:5 mass%, MW_{PVP} : 1 – $3,6 \cdot 10^5$; 2, 3 – $12 \cdot 10^3$; $\delta = 0.5$ mm.

Дослідженнями встановлено, що поверхнева адсорбція ПА-6–ПВП є вищою у гідрогелевих плівках, коли у модифікувальному розчині використаний ПВП з $MW = 12 \cdot 10^3$, ніж за ПВП з $MW = 3,6 \cdot 10^5$. Водночас бачимо, що розчин з полівінілпіролідом нижчої молекулярної маси найшвидше дифундує в гідрогель, але при цьому швидко утворюється щільна плівка на основі ПА-6–ПВП, що, практично, зупиняє адсорбцію (рис. 1, крива 2). Це пояснюють так: що менша в'язкість модифікувального розчину, то легше рідка фаза проникає в пори приповерхневого шару гідрогелевої основи. Під час дифузії розчину відбуваються два процеси – осадження суміші ПА-6 з ПВП водою, яка міститься в об'ємі гідрогеле-

лю, і утворення фізичних міжмолекулярних зв'язків між полімерами осажденної суміші і ланцюгами сітки кополімеру ГЕМА-ПВП гідрогелевої матриці.

Важливими фізико-механічними властивостями модифікованих плівок є їх міцність і видовження за прориву. Встановлено [14, 16, 17], що плівки на основі суміші ПА-6 з ПВП, одержані випарюванням розчину, відзначаються підвищеною міцністю і задовільним водопоглинанням завдяки утворенню між ними інтерполімерного комплексу.

Важливо встановити як будуть змінюватись фізико-механічні властивості гідрогелевих плівок після осадження на їхньому поверхневому шарі суміші ПА-6-ПВП у вигляді ультратонких плівок. Результати досліджень фізико-механічних характеристик композиційних гідрогелевих мембран наведені на рис. 2-4.

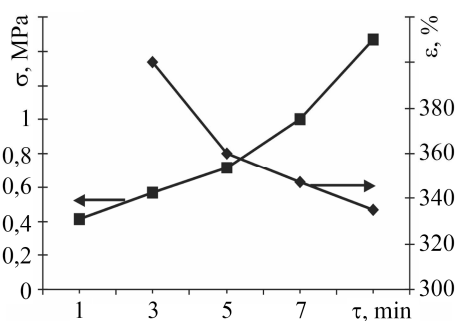


Рис. 2. Вплив тривалості (τ) модифікування гідрогелевих плівок на міцність (σ) і видовження (ϵ) за прориву одержаних композиційних мембран. Гідрогель – ГЕМА:ПВП:Н₂О = 48:12:40 mass%, $MW_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$; розчин – (ПА-6-ПВП):НСООН = 7:93 mass%, [НСООН] = 80 mass%, ПА-6:ПВП = 95:5 mass%, $MW_{\text{ПВП}} = 3,6 \cdot 10^5$; $\delta = 0,5$ mm.

Fig. 2. Influence of modification time (τ) of hydrogel films on strength (σ) and elongation (ϵ) at breakthrough of obtained composite membranes. Hydrogel – HEMA:PVP:H₂O = 48:12:40 mass%, $MW_{\text{PVP}} = 12 \cdot 10^3$; solution – (PA-6-PVP):HCOOH = 7:93 mass%, [HCOOH] = 80 mass%, PA-6:PVP = 95:5 mass%, $MW_{\text{PVP}} = 3.6 \cdot 10^5$; $\delta = 0.5$ mm.

Показано, що міцність гідрогелевої плівки зростає зі збільшенням тривалості її витримки у модифікувальному розчині. Водночас спостерігаємо зменшення видовження за прориву (рис. 2). Ці зміни пов'язані зі збільшенням адсорбції суміші поверхневим шаром гідрогелю, що супроводжується зростанням товщини осажденної плівки, міцнішої і штивнішої внаслідок утворення міжмолекулярних зв'язків.

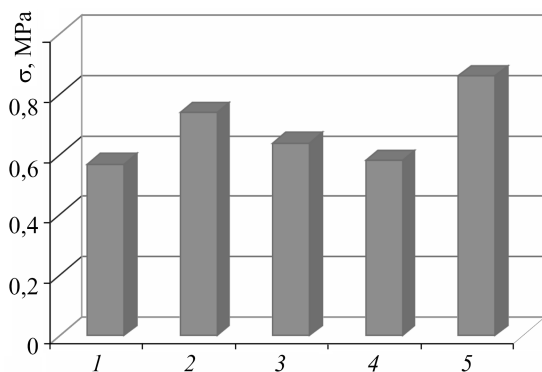


Рис. 3. Вплив складу гідрогелю і модифікувальної полімерної суміші на міцність за прориву композиційних плівок. Гідрогель – ГЕМА:ПВП:Н₂О: 1-3 – 48:12:40, 4, 5 – 32:8:60 mass%; $MW_{\text{ПВП}}$: 1 – $12 \cdot 10^3$, 2-5 – $3,6 \cdot 10^5$; розчин – (ПА-6-ПВП):НСООН = 7:93 mass%, [НСООН] = 80 mass%, ПА-6:ПВП = 95:5 mass%, $MW_{\text{ПВП}}$: 1, 3, 4 – $3,6 \cdot 10^5$; 2, 5 – $12 \cdot 10^3$; $\delta = 0,5$ mm, $\tau = 3$ min.

Fig. 3. Influence of hydrogel composition and modifying polymer mixture on strength at breakthrough of composite films. Hydrogel – HEMA:PVP:H₂O: 1-3 – 48:12:40, 4, 5 – 32:8:60 mass%; MW_{PVP} : 1 – $12 \cdot 10^3$, 2-5 – $3.6 \cdot 10^5$; solution – (PA-6-PVP):HCOOH = 7:93 mass%, [HCOOH] = 80 mass%, PA-6:PVP = 95:5 mass%, MW_{PVP} : 1, 3, 4 – $3.6 \cdot 10^5$; 2, 5 – $12 \cdot 10^3$; $\delta = 0.5$ mm, $\tau = 3$ min.

Модифіковані плівки на основі гідрогелевих мембран на базі кополімеру з ПВП ММ = $3,6 \cdot 10^5$ міцніші (рис. 3), ніж одержані з ПВП ММ = $12 \cdot 10^3$. Разом з тим, міцність різна залежно від ММ ПВП у модифікувальному розчині. Це можна пояснити так: ПВП з ММ = $3,6 \cdot 10^5$ у гідрогелевій плівці сприяє розрихленню полімерної сітки, вільний об'єм якої заповнюється модифікувальним розчином на основі ПВП з ММ = $12 \cdot 10^3$, утворюючи щільний шар, а за використання ПВП ММ = $12 \cdot 10^3$ у полімерній матриці гідрогелю модифікувальний розчин проникає в поверхневий шар у суттєво меншій кількості, утворюючи, здебільшого, на поверхні плівку, яка не міцно з'єднана з гідрогелевою плівкою.

Отже, встановлено (рис. 3, криві 2, 5), що міцність композиційних поліамід-гідрогелевих мембран є вищою за вмісту низькомолекулярного ПВП ($12 \cdot 10^3$) у модифікувальному розчині, коли вихідна гідрогелева плівка одержана з кополімеру на основі ПВП з ММ = $3,6 \cdot 10^5$. Виявлено, що міцність модифікованих мембран за однакової тривалості модифікування відчутніше зростає зі зменшенням товщини гідрогелевої плівки (рис. 4), що свідчить про більший внесок зміцнювального шару у міцність, коли він співмірний з товщиною гідрогелю.

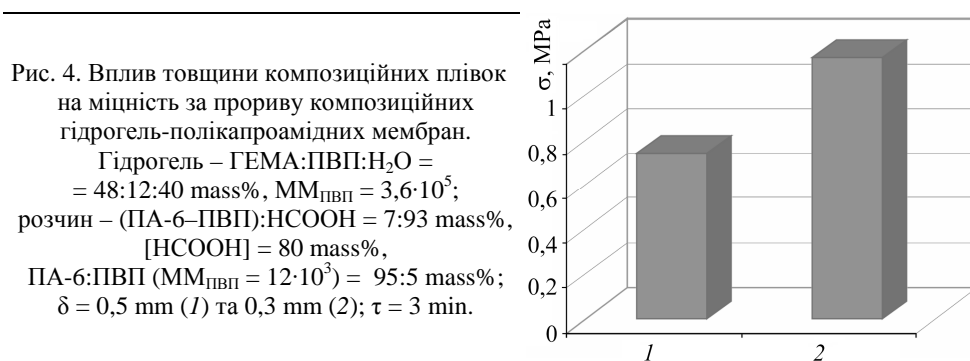


Рис. 4. Вплив товщини композиційних плівок на міцність за прориву композиційних гідрогель-полікапроамідних мембран. Гідрогель – ГЕМА:ПВП:Н₂О = 48:12:40 mass%, ММ_{ПВП} = $3,6 \cdot 10^5$; розчин – (ПА-6-ПВП):НСООН = 7:93 mass%, [НСООН] = 80 mass%, ПА-6:ПВП (ММ_{ПВП} = $12 \cdot 10^3$) = 95:5 mass%; δ = 0,5 mm (1) та 0,3 mm (2); τ = 3 min.

Fig. 4. Influence of composite films thickness on strength at breakthrough of composite hydrogel-polycapraamide membranes. Hydrogel – HEMA:PVP:H₂O = 48:12:40 mass%: MW_{PVP} = $3.6 \cdot 10^5$; solution – (PA-6-PVP):HCOOH = 7:93 mass%, [HCOOH] = 80 mass%, PA-6:PVP (MW_{PVP} = $12 \cdot 10^3$) = 95:5 mass%; δ = 0.5 mm (1) and 0.3 mm (2); τ = 3 min.

На основі досліджень деформаційно-міцнісних властивостей можна зробити висновок, що синтезовані композиційні гідрогелеві мембрани можуть мати різні фізико-механічні властивості, які здебільшого є вищими, ніж вихідних гідрогелевих плівок, внаслідок їх поверхневої модифікації сумішшю на основі ПА-6-ПВП за допомогою осадження її у вигляді щільної плівки водою, яка міститься у гідрогелевій основі.

ВИСНОВКИ

Дослідженнями встановлена можливість формування двошарових композиційних гідрогелевих мембран на основі кополімерів полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом за допомогою дифузійного осадження суміші ПА-6-ПВП з форміатного розчину. Міцність одержаних композиційних мембран, порівняно з вихідними гідрогелевими плівками, є вищою внаслідок утворення у поверхневому шарі щільної плівки. Така будова одержаної композиційної мембрани нагадує будову натуральної шкіри. Показано, що поверхнева адсорбція зростає зі збільшенням тривалості витримування гідрогелевої плівки в модифікувальному розчині. Крім того, адсорбція є вищою, коли гідрогелеві плівки одержані на основі ПВП з ММ = $3,6 \cdot 10^5$, а модифікувальний розчин утворений з ПВП молекулярної маси $12 \cdot 10^3$. Це пов'язано з тим, що сітка на основі високомолекулярного

ПВП у гідрогелі рихліша, з більшим вільним об'ємом, який краще заповнюється модифікувальним розчином. Встановлено, що зі збільшенням тривалості витримки гідрогелевих плівок у модифікувальному розчині їх міцність зростає, проте видовження зменшується. Водночас встановлено, що міцність мембран більше зростає за низькомолекулярного ПВП ($MW = 12 \cdot 10^3$) у модифікувальному розчині і за зменшення товщини вихідної гідрогелевої плівки.

РЕЗЮМЕ. Установлены закономерности получения композиционных полимерных гидрогелевых мембран на основе *редкоструктурированных* сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата с поливинилпирролидоном (ПВП), модифицированных тонким слоем смеси полиамида-6 (ПА-6) с ПВП методом диффузного осаждения из формиатного раствора. Исследованы физико-механические свойства полученных композиционных мембран в зависимости от молекулярной массы ПВП как в структуре кополимера, так и в модифицирующей смеси, а также от адсорбции смеси ПА-6 с ПВП выходными гидрогелями. Показано, что прочность гидрогелевых мембран возрастает с увеличением молекулярной массы ПВП в структуре матрицы гидрогеля и ее уменьшением в формиатном растворе ПА-6–ПВП.

Ключевые слова: *гидрогель, поливинилпирролидон, 2-гидроксиэтилметакрилат, полиамид-6, композиционная мембрана.*

SUMMARY. The regularities of formation of composite polymeric hydrogel membranes based on 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) liquid structured copolymers, modified with a thin layer of polyamide-6 (PA-6) and PVP mixture by the method of diffusion deposition from formic solution, are established. The physical and mechanical properties of the obtained composite membranes depending on the PVP molecular weight in copolymer structure and in modifying solution, as well as a degree of PA-6 and PVP mixture absorption by initial hydrogels, are investigated. It is shown that the strength of hydrogel membranes increases with the PVP molecular weight increase in the structure of hydrogel matrix and with its decrease in the PA-6–PVP formiate solution.

Keywords: *hydrogel, polyvinylpyrrolidone, 2-hydroxyethyl methacrylate, polyamide-6, composite membranes.*

1. Suberlyak O., Melnyk J., and Baran N. High-hydrophilic membranes for dialysis and hemodialysis // *Engng. of Biomaterials*. – 2007. – № 63–64. – P. 18–19.
2. Suberlyak O. V. and Skorokhoda V. Hydrogels based on polyvinylpyrrolidone copolymers // *Hydrogels* / Ed. by S. Haider, A. Haider: – London: IntechOpen, 2018. – P. 23–44.
3. *The polyvinylpyrrolidone graft copolymers and soft contact lenses on their basis* / O. Suberlyak, V. Skorokhoda, N. Kozlova, Yu. Melnyk, N. Semenyuk, N. Chopyk // *Science Rise*. – 2014. – № 5 (3/5). – P. 52–57.
4. Przyluski J., Poitarzewski Z., and Wieczorek W. Proton-conducting hydrogel membranes // *Polymer*. – 1997. – **39**, № 18. – P. 4343–4347.
5. Langer R. and Peppas N. A. Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology // *AIChE Journal*. – 2003. – **49**, Is. 12. – P. 2990–3006.
6. *Биодеградируемые* макропористые полимерные гидрогели на основе поливинилового спирта и 2-гидроксиэтилкрахмала / А. А. Аргюхов, А. А. Моргачева, А. Н. Кусков, М. И. Штильман // *Все материалы. Энциклопед. справ.* – 2016. – № 4. – С. 2–8.
7. Minko S. Responsive Polymer Brushes // *J. of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. – 2006. – **46**. – P. 397–420.
8. Суберляк О. В., Мельник Ю. Я., Скорохода В. Й. Закономірності одержання та властивості гідрогелевих мембран // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2014. – **50**, № 6. – С. 105–111. (Suberlyak O., Melnyk Yu., and Skorokhoda V. Regularities of preparation and properties of hydrogel membranes // *Materials Science*. – 2015. – **50**, № 6. – P. 889–896.)
9. *Research of influence of the metal nature on the mechanism of polyvinylpyrrolidone metal copolymers synthesis* / O. Suberlyak, O. Grytsenko, K. Hischak, N. Hnatchuk // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – **7**, № 3. – P. 289–294.
10. Суберляк О. В., Гриценко О. М., Гищак Х. Я. Вплив металічної поверхні порошкового наповнювача на структуру та властивості композиційних матеріалів на основі кополі-

- мерів метакрилатів з полівінілпіролідом // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – **52**, № 2. – С. 14–22.
- (*Suberlyak O., Grytsenko O., and Hischak Kh.* Influence of the metal surface of powder filler on the structure and properties of composite materials based on the co-polymers of methacrylates with polyvinylpyrrolidone // *Materials Science*. – 2016. – **52**, № 2. – P. 155–164.)
11. *Structure Controlled formation and properties of highly hydrophilic membranes based on polyvinylpyrrolidone copolymers* / V. Skorokhoda, Yu. Melnyk, N. Semenyuk, O. Suberlyak // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2012. – **6**, № 3. – P. 301–305.
 12. *Formation of composite hydrogel membranes* / O. V. Suberlyak, N. M. Baran, Y. Y. Melnyk, G. V. Yatsulchak // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2018. – № 3. – P. 121–126.
 13. *Каргин В. А., Слонимський Г. Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. – М.: Химия, 1967. – 232 с.
 14. *Suberlyak O. V., Mel'nik Yu. Ya., and Baran N. M.* Formation of membranes from aliphatic polyamide–polyvinylpyrrolidone blends // *Russian J. of Appl. Chem.* – 2009. – **82**, № 10. – P. 1898–1901.
 15. *Suberlyak O. V. and Zaikina O. S.* Regularities of polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate in the presence of polyvinyl alcohol. – 1993. – **59**. – P. 992–997.
 16. *Суберляк О. В., Баран Н. М., Яцульчак Г. В.* Фізико-механічні властивості плівок на основі сумішей поліаміду з полівінілпіролідом // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – **53**, № 3. – С. 93–97.
- (*Suberlyak O. V., Baran N. M., and Yaculchak H. V.* Physicomechanical properties of the films based on polyamide–polyvinylpyrrolidone mixtures // *Materials Science*. – 2017. – **53**, № 3. – P. 392–397.)
17. *Regularities of films forming on the basis of polyamide–polyvinylpyrrolidone mixtures* / O. Suberlyak, N. Baran, A. Gnatowski, T. Jaruga, Yu. Melnyk // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2012. – **6**, № 1. – P. 73–76.

Одержано 21.02.2019