

# ФОРМУВАННЯ НАНОКОМПОЗИТНИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ГІАЛУРОНОВОЇ КИСЛОТИ ІЗ ЗАДАНОЮ ТОПОЛОГІЄЮ ПОВЕРХНІ

О. М. Довженко<sup>1</sup>, В. Л. Демченко<sup>2</sup>, В. Б. Долгошей<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Навчально-науковий Фізико-технічний інститут

<sup>2</sup> Інститут електрозварювання імені Є. О. Патона

## Анотація

У роботі досліджено фізико-хімічні закономірності формування нанокompatитних гідрогелів на основі взаємопроникаючих полімерних сіток полівінілового спирту (ПВС) та гіалуронової кислоти (ГК). Особливу увагу приділено впливу наночастинок оксиду цинку на процеси структуроутворення, мікрофазового розділення та формування топології поверхні.

Показано, що поєднання напівкристалічної структури ПВС та біополімерної природи ГК забезпечує формування стабільної сітки з розвинутою системою водневих зв'язків. Введення наночастинок призводить до зміни локальної щільності зшивання та впливає на параметри набрякання і механічні характеристики матеріалу.

Для дослідження структури та властивостей гідрогелів використано комплекс експериментальних методів, зокрема диференціальну скануючу калориметрію (DSC), термогравіметричний аналіз (TGA) та атомно-силову мікроскопію (AFM).

Отримані результати свідчать про можливість цілеспрямованого керування морфологією та властивостями нанокompatитних гідрогелів шляхом варіювання складу та умов формування. Розроблені матеріали можуть бути використані у біомедичних застосуваннях.

**Ключові слова:** нанокompatитні гідрогелі, полівініловий спирт, гіалуронова кислота, оксид цинку, кріогелювання, топологія поверхні.

## Вступ та теоретичне обґрунтування

Протягом останнього десятиліття фокус досліджень у галузі біомедичного матеріалознавства змістився в бік розробки гібридних систем, що гармонійно поєднують синтетичну стійкість та природну функціональність [1, 2]. Особливий науковий інтерес викликають гідрогелеві матриці, призначені для прямого контакту з живими тканинами [3]. Популярність таких об'єктів обумовлена не лише їхньою здатністю до екстремального вологопоглинання, а й можливістю тонкого маніпулювання механічним відгуком та архітектурою поверхні [4, 5].

Полівініловий спирт (ПВС) традиційно розглядається як надійна полімерна система для формування кріогелів [6]. Завдяки механізму циклічного заморожування та відтавання, у системі виникають кристалічні кластери, що відіграють роль вузлів фізичного зшивання [7, 5]. У свою чергу, поєднання ПВС з гіалуроновою кислотою (ГК) дозволяє впливати на в'язкопружну поведінку композиту та покращувати його біосумісність [8, 9].

Інтеграція ПВС та ГК призводить до формування взаємопроникаючих полімерних мереж, де структура визначається водневими зв'язками та кристалі-

чними доменами [10].

## Методика експерименту

Нанокompatитні гідрогелі отримували на основі водних розчинів полівінілового спирту (ПВС) та гіалуронової кислоти (ГК). Розчини ПВС готували при температурі 85–90°C до повного розчинення полімеру з подальшим охолодженням до кімнатної температури за методиками, описаними раніше для аналогічних систем [11, 12]. Гіалуронову кислоту вводили при інтенсивному перемішуванні до формування однорідної полімерної системи.

Наночастинки оксиду срібла синтезували шляхом *in situ* в полімерній матриці ПВС-ГК, що дозволяє досягти їх рівномірного розподілу [13, 14]. Вміст нанонаповнювача варіювали в межах 0,01–0,1 мас.

Формування гідрогелів здійснювали методом кріогелювання шляхом багаторазових циклів заморожування–розморозжування [15].

Структурні та фізико-хімічні характеристики досліджували методами диференціальної скануючої калориметрії (DSC), термогравіметричного аналізу (TGA) та атомно-силової мікроскопії (AFM) [16, 17].

## Результати та обговорення

Аналіз отриманих зразків показав, що зміна складу та режимів криогелювання суттєво впливає на структуру та властивості гідрогелів. За результатами DSC встановлено, що збільшення кількості циклів заморожування–розморожування призводить до зростання ступеня кристалічності ПВС, що супроводжується підвищенням температури плавлення кристалічних доменів [7].

Термогравіметричний аналіз показав, що введення гіалуронової кислоти дещо знижує термічну стабільність матеріалу, однак додавання наночастинок оксиду срібла частково компенсує цей ефект за рахунок формування додаткових міжмолекулярних взаємодій [10, 18].

Дослідження методом атомно-силової мікроскопії продемонструвало істотні зміни топології поверхні. Для немодифікованих зразків характерна відносно гладка поверхня, тоді як введення наночастинок призводить до формування вираженої мікрорельєфної структури з підвищеною шорсткістю [19, 20].

Встановлено, що кратність криогенного впливу є визначальним фактором формування топології пор. Зокрема, зі збільшенням кількості циклів криогелювання ступінь набрякання композитів зменшується, що корелює зі зростанням щільності фізичної сітки та частки вузлів зшивання [21, 15]. Також такі системи демонструють значну антимікробну активність [22].

## Висновки

У роботі встановлено закономірності формування нанокompозитних гідрогелів на основі полівінілового спирту та гіалуронової кислоти.

Показано, що поєднання ПВС і ГК забезпечує утворення стабільної взаємопроникаючої полімерної сітки з розвиненою системою водневих зв'язків. Введення наночастинок оксиду срібла дозволяє ефективно модифікувати морфологію та топологію поверхні матеріалу.

Доведено, що варіювання параметрів криогелювання дає змогу цілеспрямовано керувати структурою, термічними характеристиками та здатністю до набрякання гідрогелів.

Отримані матеріали є перспективними для використання у біомедичних застосуваннях, зокрема у системах регенерації тканин та ранових покриттях.

## Перелік використаних джерел

1. Composite Hydrogels for Biomedical Applications / A. Grover [et al.] // *Advanced Physicochemical Strategies in Biomedical Engineering*. — Springer, 2024. — Chap. 9. — DOI: [10.1007/978-3-031-46383-3\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-031-46383-3_9).
2. Li J., Mooney D. J. Smart hydrogels as functional biomaterials for tissue engineering // *Nature Reviews Materials*. — 2016. — Vol. 1. — P. 16071. — DOI: [10.1038/natrevmats.2016.71](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.71).
3. Hoffman A. S. Hydrogels for biomedical applications // *Advanced Drug Delivery Reviews*. — 2002. — Vol. 54. — P. 3–12. — DOI: [10.1016/S0169-409X\(02\)00004-5](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(02)00004-5).
4. Poly(vinyl alcohol) Hydrogels: The Old and New Functional Materials / M. Wang, J. Bai, K. Shao, [et al.] // *International Journal of Polymer Science*. — 2021. — Vol. 2021. — DOI: [10.1155/2021/5590927](https://doi.org/10.1155/2021/5590927).
5. Cryogels: freezing unveiled by thawing / A. Kumar, R. Mishra, Y. Reinwald, S. Bhat // *Materials Today*. — 2010. — Vol. 13. — P. 42–44. — DOI: [10.1016/S1369-7021\(10\)70015-4](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70015-4).
6. Physically Cross-Linked PVA Hydrogels as Potential Wound Dressings / A. Gorska [et al.] // *Pharmaceutics*. — 2024. — Vol. 16, no. 1. — P. 104. — DOI: [10.3390/pharmaceutics16010104](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16010104).
7. Hassan C. M., Peppas N. A. Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels // *Macromolecules*. — 2000. — Vol. 33. — P. 2472–2480. — DOI: [10.1021/ma990087j](https://doi.org/10.1021/ma990087j).
8. Preparation and characterization of PVA/SA/HA composite hydrogels for wound dressing / Y. Jiang [et al.] // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. — 2019. — Vol. 24. — P. 132–141. — DOI: [10.1080/1023666X.2018.1541813](https://doi.org/10.1080/1023666X.2018.1541813).
9. Hyaluronic acid: A review of its biology, regeneration, and drug delivery applications / H. S. Tiwary [et al.] // *Journal of Drug Delivery*. — 2022. — P. 1–15. — DOI: [10.1155/2022/9431872](https://doi.org/10.1155/2022/9431872).
10. Wound Dressing Cryogel Materials Based on Poly(vinyl alcohol), Hyaluronic Acid, and Ag<sub>2</sub>O Nanoparticles / V. Demchenko [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2025. — Vol. 17. — P. 53312–53326. — DOI: [10.1021/acsami.1c01496](https://doi.org/10.1021/acsami.1c01496).
11. Poly(vinyl alcohol)-alginate physically crosslinked hydrogel membranes: Characterization and bioevaluation / E. A. Kamoun [et al.] // *Arabian Journal of Chemistry*. — 2015. — Vol. 8, no. 1. — P. 38–47. — DOI: [10.1016/j.arabjc.2013.12.003](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.003).
12. Alginate/PVA-based hydrogel matrices with Echinacea purpurea extract / K. Bialik-Wąsas [et al.] // *International Journal of Polymeric Materials*. — 2021. — Vol. 70. — P. 195–206. — DOI: [10.1080/00914037.2019.1691515](https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1691515).
13. Preparation, Characterization, Antimicrobial and Antiviral Properties of Silver-containing Nanocomposites / V. Demchenko [et al.] // *ACS Applied Bio Materials*. — 2022. — Vol. 5. — P. 2576–2585. — DOI: [10.1021/acsabm.2c00124](https://doi.org/10.1021/acsabm.2c00124).
14. Novel approach to formation of silver-containing nanocomposites by thermochemical reduction of Ag<sup>+</sup> ions / B. Л. Демченко [et al.] // *Applied Nanoscience*. — 2020. — Vol. 10. — P. 5409–5419. — DOI: [10.1007/s13204-020-01548-1](https://doi.org/10.1007/s13204-020-01548-1).

15. Mechanical and structural properties of PVA-based cryogels / M. Lotfollahi [et al.] // *Polymer Testing*. — 2018. — Vol. 67. — P. 136–145. — DOI: [10.1016/j.polymertesting.2018.02.019](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.02.019).
16. Structural Studies of Silver Nanoparticles in Hydrogel Composites / O. S. Sukhanevych, I. V. Olkhovyk, A. V. Kotko, [et al.] // *Metallophysics and Advanced Technologies*. — 2025. — Vol. 47, no. 12. — P. 1257–1268. — DOI: [10.15407/mfint.47.12.1257](https://doi.org/10.15407/mfint.47.12.1257).
17. Advanced thermal analysis of nanocomposite polymers / L. Zhang [et al.] // *Thermochimica Acta*. — 2017. — Vol. 655. — P. 112–120. — DOI: [10.1016/j.tca.2017.06.015](https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.015).
18. Полімерні гідрогелі на основі полівінілового спирту і оксиду цинку / В. Л. Демченко, С. Д. Загородня, Н. П. Рибальченко, [et al.] // *Вісник НТУУ "КПІ імені Ігоря Сікорського"*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. — 2025. — No. 3. — P. 70–77. — DOI: [10.20535/2617-9741.3.2025.313456](https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2025.313456).
19. Graphene oxide-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite hydrogels / J. Liang [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2010. — Vol. 2, no. 4. — P. 1117–1133. — DOI: [10.1021/am100055u](https://doi.org/10.1021/am100055u).
20. Synthesis and antimicrobial activity of silver-nanoparticle-decorated polymers / J. Jain [et al.] // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. — 2020. — Vol. 6. — P. 400–409. — DOI: [10.1016/j.nano.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.nano.2010.12.004).
21. Simultaneous hydrogel crosslinking and silver nanoparticle formation / M. T. S. Alcantara [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. — 2019. — Vol. 165. — P. 108369. — DOI: [10.1016/j.radphyschem.2019.108369](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108369).
22. Antimicrobial and antiviral activity of polymer hydrogels based on polyvinyl alcohol and ZnO nanoparticles / N. P. Rybalchenko [et al.] // *Microbiological Journal*. — 2025. — DOI: [10.15407/microbiolj87.01.070](https://doi.org/10.15407/microbiolj87.01.070).

*Роботу виконано за фінансової підтримки гранту Національного фонду досліджень України «Розробка біополімерних нанокомпозитних матеріалів для стимуляції регенерації живих тканин та загоєння ран» (ідентифікатор заявки 2023.05/0009).*