

ФОРМУВАННЯ ГІДРОГЕЛЕВИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ, АЛЬГІНОВОЇ КИСЛОТИ ТА Ag_2O

Х. М. Шибовська^{1,а}, В. Л. Демченко², В. Б. Долгошей¹

¹ Навчально-науковий Фізико-технічний інститут

² Інститут електрозварювання імені Є. О. Патона

Анотація

У процесі проведення досліджень сформовано серію гідрогелевих композитів на основі полівінілового спирту (ПВС), альгінової кислоти та наночастинок оксиду срібла для потенційного використання як ранових покриттів. Зразки отримували методом фізичного зшивання шляхом заморожування–розморожування (freeze–thaw). Для формування композитів використовували сіль AgNO_3 , що вводили до полімерної системи ПВС–альгінова кислота з подальшим відновленням і утворенням наночастинок Ag_2O у діапазоні концентрацій (0,01–1 %). Розглянуто особливості формування, досліджено структуру та властивості отриманих зразків. Встановлено, що поєднання ПВС, альгінової кислоти та Ag_2O забезпечує перспективні сорбційні та антимікробні властивості отриманих матеріалів.

Ключові слова: гідрогелі, полівініловий спирт, альгінова кислота, Ag_2O , freeze–thaw, нанокompозити.

Вступ

Гідрогелі є одним із найперспективніших класів матеріалів для створення сучасних ранових покриттів. Це зумовлено їхньою тривимірною гідрофільною будовою, високим вмістом води, здатністю поглинати ексудат та підтримувати вологе мікросередовище, сприятливе для перебігу репаративних процесів. Завдяки м'якості, еластичності та наближеності до властивостей м'яких тканин організму гідрогелеві матеріали добре адаптуються до поверхні ушкодження та можуть забезпечувати більш делікатний контакт із раною порівняно з традиційними сухими перев'язувальними засобами [1, 2, 3].

Як синтетичну основу таких систем доцільно використовувати полівініловий спирт (ПВС), який характеризується біосумісністю, нетоксичністю, високою гідрофільністю, здатністю до плівкоутворення та достатньою механічною стабільністю. Важливою перевагою ПВС є можливість формування фізично зшитих гідрогелів методом заморожування–розморожування (freeze–thaw). На відміну від хімічного зшивання, цей підхід не потребує використання токсичних реагентів і є придатним для одержання пористих гідрогелевих матриць біомедичного призначення. При цьому процеси фізичного зшивання та формування кристалічних доменів ПВС суттєво впливають на структурну організацію, сорбційні та механічні властивості кріогелевих систем. Саме тому ПВС залишається однією з базових полімерних платформ для створення функціональних гідрогеле-

вих матеріалів [2, 4].

Важливою відмінністю досліджуваної системи є введення альгінової кислоти як природного полісахаридного компонента. Альгінова кислота та її похідні широко застосовуються в біомедичних матеріалах завдяки гідрофільності, біосумісності, здатності утримувати вологу та придатності до створення середовища, сприятливого для загоєння ран. У поєднанні з ПВС вона може посилювати набухання, впливати на структурну організацію гідрогелю та покращувати його функціональність як ранового покриття. Додатково доцільність введення другого гідрофільного біополімеру в ПВС-систему узгоджується з даними для споріднених композицій, де такий підхід сприяв підвищенню водопоглинання кріогелів та зміні їх структурної організації [3, 2].

Для надання матеріалу антимікробної активності до складу системи доцільно вводити наночастинок оксиду срібла Ag_2O . Срібловмісні та сріблооксидні наночастинок виявляють виражену антибактеріальну дію, що робить їх перспективними для профілактики інфікування ранової поверхні. У близьких за призначенням біоматеріалах Ag_2O уже застосовувався як функціональний компонент ранових покриттів, а для кріогелів на основі ПВС і біополімерів показано антимікробну активність щодо поширених патогенів ран. Крім того, введення наночастинок Ag_2O може впливати не лише на біологічні, але й на структурні та функціональні характеристики полімерної матриці [1].

Отже, поєднання ПВС, альгінової кислоти та Ag_2O є науково обґрунтованим підходом до створення гі-

^аshybobska.tina-ipt@lil.kpi.ua

дрогелевих матеріалів, перспективних для лікування ранових поверхонь. У зв'язку з цим актуальним є дослідження процесів формування та структурної організації гідрогелевих композицій ПВС-альгінова кислота- Ag_2O , а також аналіз впливу срібловмісного компонента на потенційні властивості отриманих матеріалів.

Метою роботи було формування гідрогелевих композитів на основі полівінілового спирту, альгінової кислоти та наночастинок Ag_2O методом заморожування-розморожування (freeze-thaw), а також аналіз особливостей утворення срібловмісної фази у полімерній матриці та оцінка перспектив використання отриманих матеріалів як ранових покриттів.

1. Матеріали та методи

1.1. Матеріали

Для формування гідрогелевих композитів використовували полівініловий спирт (ПВС), альгінову кислоту, нітрат срібла AgNO_3 та дистильовану воду. Як полімерну основу системи застосовували ПВС. Альгінову кислоту використовували як природний полісахаридний компонент. Нітрат срібла AgNO_3 застосовували як прекурсор наночастинок Ag_2O . Як розчинник використовували дистильовану воду.

Для приготування полімерної композиції готували водний розчин ПВС у співвідношенні 4,645 г ПВС на 26,61 мл дистильованої води. Окремо готували розчин альгінової кислоти у співвідношенні 0,155 г альгінової кислоти на 31 мл дистильованої води.

Для введення срібловмісного компонента використовували водні розчини AgNO_3 різної концентрації. Контрольний зразок формували без додавання AgNO_3 .

1.2. Методика формування гідрогелевих композитів

Гідрогелеві композити на основі ПВС, альгінової кислоти та Ag_2O формували методом фізичного зшивання шляхом заморожування-розморожування (freeze-thaw). Даний підхід широко використовується для отримання криогелевих систем завдяки можливості формування просторово-зшитой полімерної структури без застосування токсичних хімічних зшивачів.

На першому етапі готували водний розчин полівінілового спирту. Для цього 4,645 г ПВС розчиняли у 26,61 мл дистильованої води при температурі близько 95 °C за постійного перемішування до утворення однорідного прозорого розчину. Висока температура забезпечувала повне розчинення ПВС та формування гомогенної полімерної системи.

Окремо готували розчин альгінової кислоти у співвідношенні 0,155 г кислоти на 31 мл дистильованої води. Розчинення проводили при кімнатній температурі (~20 °C) за перемішування протягом приблизно 30 хв до утворення однорідного в'язкого розчину.

Після приготування окремих компонентів розчини ПВС та альгінової кислоти змішували між собою та перемішували протягом 5 хв до формування однорідної полімерної композиції. На наступному етапі до системи додавали водні розчини AgNO_3 відповідної концентрації та продовжували перемішування при температурі близько 85 °C протягом 30 хв.

Склад сформованих зразків наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Склад досліджуваних гідрогелевих композитів

Зразок	Вміст Ag_2O	Маса AgNO_3 , г
PVA-Alg	0 %	–
PVA-Alg-0.01Ag	0.01 %	0.000746
PVA-Alg-0.05Ag	0.05 %	0.0037
PVA-Alg-0.1Ag	0.1 %	0.00746
PVA-Alg-0.5Ag	0.5 %	0.037
PVA-Alg-1Ag	1 %	0.0746

У процесі нагрівання та перемішування відбулася взаємодія іонів срібла Ag^+ із функціональними групами полімерної системи, що супроводжувалося формуванням срібловмісної нанофази у полімерній матриці. Відповідно до літературних даних, у системах ПВС-полісахарид- Ag^+ при температурі близько 85 °C спостерігається утворення наночастинок оксиду срібла Ag_2O [1, 5].

Отриману полімерну композицію охолоджували приблизно до 60 °C та розливали у поліетиленові пакети рівномірним шаром для подальшого формування гідрогелевих матеріалів. Формування криогелів здійснювали методом циклічного заморожування-розморожування за умов, аналогічних описаним у літературі [1].

Під час freeze-thaw обробки у полімерній системі відбувалося формування фізичних вузлів зшивання. Такі процеси суттєво впливають на структурну організацію, сорбційні та механічні властивості гідрогелевих систем.

У результаті проведеної методики було отримано серію гідрогелевих композитів ПВС-альгінова кислота з різним вмістом Ag_2O . На рисунку 2 наведено етапи формування полімерних композитів та зовнішній вигляд отриманих зразків.

Зі збільшенням концентрації наночастинок Ag_2O спостерігалось поступове посилення жовтого забарвлення зразків, що може бути пов'язано з формуванням срібловмісної нанофази у полімерній матриці та узгоджується з літературними даними щодо срібловмісних полімерних систем.

2. Механізм утворення срібловмісної нанофази в системі ПВС-альгінова кислота- Ag_2O

Нітрат срібла AgNO_3 є добре розчинною у воді сіллю та виступає джерелом іонів срібла Ag^+ у полімерній системі. Після введення водного розчину AgNO_3 у композицію ПВС-альгінова кислота відбувається рівномірний розподіл іонів срібла в об'ємі полімерної



Рис. 1. Схема формування кріогелевих композитів ПВС-альгінова кислота- Ag_2O .

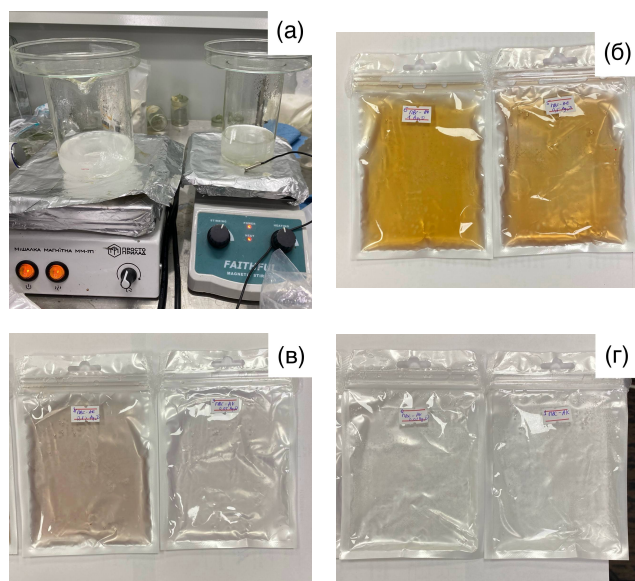
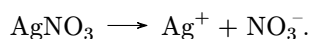


Рис. 2. Формування полімерних композитів ПВС-альгінова кислота- Ag_2O : а – процес приготування та перемішування компонентів; б-г – зовнішній вигляд сформованих зразків із різною концентрацією Ag_2O .

матриці. Подальші фізико-хімічні процеси у системі супроводжуються формуванням наночастинок Ag_2O у структурі гідрогелю.

Дисоціацію нітрату срібла у водному середовищі можна описати реакцією:



Функціональні групи альгінової кислоти та полівінілового спирту здатні взаємодіяти з іонами срібла Ag^+ . Наявність у структурі полімерів гідроксильних та карбоксильних груп сприяє координації іонів срібла та їх локалізації у полімерній матриці. У результаті міжмолекулярних взаємодій полімерна система може виконувати роль стабілізуючого середовища для формування срібловмісної нанофази.

Альгінова кислота при цьому може брати участь не лише у формуванні гідрофільного середовища, але й у структурній організації полімерної сітки за рахунок взаємодії карбоксильних груп із іонами срібла.

У полімерній системі ПВС-альгінова кислота- Ag^+ створюються умови для формування срібловмісної нанофази Ag_2O . Згідно з літературними даними, у подібних полімерних композиціях утворення Ag_2O може відбуватися без використання додаткових токсичних відновників, що є важливою перевагою для біомедичних матеріалів.

Формування Ag_2O у полімерній системі може бути пов'язане з локальними фізико-хімічними процесами за участю функціональних груп ПВС та альгінової кислоти, які створюють середовище, сприятливе для утворення срібловмісної нанофази.

Полімерна матриця ПВС-альгінова кислота виконує стабілізуючу функцію та перешкоджає агрегації срібловмісних частинок. Просторове обмеження всередині полімерної сітки може впливати на розмір та розподіл срібловмісної нанофази у структурі гідрогелю. Подібний підхід є перспективним для створення функціональних нанокompозитних матеріалів біомедичного призначення.

Крім того, формування срібловмісної нанофази у полімерній матриці потенційно може впливати на структурні, сорбційні та функціональні характеристики гідрогелевої системи.

Під час формування зразків спостерігалася зміна забарвлення полімерних композицій зі збільшенням концентрації срібловмісного компонента (рис. 2), що узгоджується з процесами формування срібловмісної нанофази у полімерних системах, описаними в літературі. Зміна забарвлення композицій також може бути пов'язана з оптичними властивостями наночастинок Ag_2O .

3. Очікувані властивості та перспективи застосування

Гідрогелеві композити на основі полівінілового спирту, альгінової кислоти та срібловмісної нанофази Ag_2O є перспективними матеріалами для біомедичних застосувань, зокрема для створення сучасних ранових покриттів. Поєднання синтетичного полімеру ПВС та природного полісахаридного компонента дозволяє формувати кріогелеві системи з потенційно високими сорбційними та функціональними властивостями [1, 2, 4].

Було встановлено, що введення альгінової кислоти до складу полімерної матриці може впливати на структурну організацію полімерної сітки, підвищуючи гідрофільність та водопоглинальну здатність матеріалу. Це пов'язано з наявністю у структурі альгінової кислоти функціональних груп, здатних активно взаємодіяти з молекулами води та утримувати вологу в об'ємі гідрогелевої системи. Висока сорбційна здатність є важливою характеристикою ранових покриттів, оскільки забезпечує поглинання надлишкового ексудату та підтримання вологого середовища, необхідного для процесів регенерації тканин.

Метод заморожування-розморожування (freeze-thaw) забезпечує формування пористої кріогелевої структури за рахунок утворення фізичних вузлів

зшивання у полімерній матриці. Наявність пористої структури є важливим фактором для транспорту води, кисню та низькомолекулярних речовин у полімерній системі. Таким чином, структурна організація кріогелю може суттєво впливати на сорбційні та функціональні характеристики сформованих матеріалів.

Додавання срібловмісної нанофази Ag_2O потенційно може забезпечувати антибактеріальні властивості отриманих гідрогелів. Відомо, що срібловмісні системи проявляють антимікробну активність щодо широкого спектра грампозитивних та грамнегативних мікроорганізмів, що є важливим для профілактики інфекційних ускладнень при лікуванні ран [1].

Крім того, полімерна матриця ПВС–альгінова кислота може виконувати стабілізуючу функцію щодо срібловмісної нанофази, забезпечуючи її більш рівномірний розподіл у структурі матеріалу та стабілізацію структурної організації гідрогелю [1, 6]. Встановлено, що зміна концентрації Ag_2O може впливати на структурні, сорбційні та функціональні характеристики сформованих полімерних композицій.

Подальші дослідження планується спрямувати на детальне вивчення водопоглинальних властивостей, структурних особливостей та фізичних характеристик отриманих гідрогелевих матеріалів залежно від концентрації срібловмісного компонента та умов freeze–thaw обробки. Водопоглинальні властивості планується досліджувати гравіметричним методом шляхом визначення зміни маси зразків після витримки у дистильованій воді протягом заданих часових інтервалів.

Отримані результати можуть бути використані при подальшому виконанні дипломної роботи, присвяченої дослідженню структури та властивостей полімерних гідрогелів ПВС–альгінова кислота– Ag_2O для лікування ранових поверхонь.

Висновки

У роботі сформовано серію гідрогелевих композитів на основі полівінілового спирту, альгінової кислоти та срібловмісної нанофази з різною концентрацією AgNO_3 . Формування матеріалів здійснювали методом фізичного зшивання шляхом заморожування–розморожування (freeze–thaw), що забезпечує формування просторово-зшитого кріогелевої структури без використання токсичних хімічних зшивачів.

Показано можливість формування срібловмісної нанофази Ag_2O у полімерній матриці ПВС–альгінова кислота в процесі формування композитів. Спостережувана зміна забарвлення зразків зі збільшенням концентрації срібловмісного компонента узгоджується з процесами утворення Ag_2O у полімерних системах, описаними в літературі.

Встановлено, що поєднання ПВС, альгінової кислоти та срібловмісної нанофази Ag_2O може забезпечувати формування гідрогелевих матеріалів із перспективними сорбційними, структурними та антимікробними властивостями для використання як ранових

покриттів.

Подальші дослідження планується спрямувати на детальне вивчення водопоглинальних, структурних та фізичних характеристик отриманих гідрогелевих композитів залежно від концентрації срібловмісного компонента та умов freeze–thaw обробки.

Отримані результати свідчать про перспективність системи ПВС–альгінова кислота– Ag_2O для подальших досліджень у напрямку створення функціональних гідрогелевих матеріалів медичного призначення.

Перелік використаних джерел

1. Wound Dressing Cryogel Materials Based on Poly(vinyl alcohol), Hyaluronic Acid, and Ag_2O Nanoparticles / V. Demchenko, Y. Mamunya, I. Sytnyk, M. Iurzhenko, N. Rybalchenko, S. Zahorodnia, O. Demchenko, S. Rushkovsky, D. Kunytskyi, D. Zeng, V. Talaniuk, M. Musiol // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2025. — Vol. 17. — P. 53312–53326. — DOI: [10.1021/acsami.5c14960](https://doi.org/10.1021/acsami.5c14960).
2. Poly(vinyl alcohol)-alginate physically crosslinked hydrogel membranes for wound dressing applications: Characterization and bio-evaluation / E. A. Kamoun, E.-R. S. Kenawy, T. M. Tamer, M. A. El-Meligy, M. S. Mohy Eldin // *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).
3. Aderibigbe B. A., Buyana B. Alginate in Wound Dressings // *Pharmaceutics*. — 2018. — Vol. 10, no. 2. — P. 42. — DOI: [10.3390/pharmaceutics10020042](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics10020042).
4. Physically Cross-Linked PVA Hydrogels as Potential Wound Dressings / A. Gorska, E. Baran, J. Knapik-Kowalczyk, J. Szafraniec-Szczesny, M. Paluch, P. Kulinowski, A. Mendyk // *Pharmaceutics*. — 2024. — DOI: [10.3390/pharmaceutics16111388](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16111388).
5. Structural Studies of Silver Nanoparticles in Hydrogel Composites / O. S. Sukhanevych, I. V. Olkhovych, A. V. Kotko, M. V. Iurzhenko, V. L. Demchenko, D. V. Kunytskyi, V. B. Neimash, G. E. Monastyrskyi // *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).
6. Особливості структури та властивості полімерних мембран на основі полівінілового спирту і наночастинок Ag/ZnO / В. Л. Демченко, Д. В. Куницький, А. І. Маринін, Н. П. Рибальченко, П. Ю. Заремба // *Наукові праці НУХТ*. — 2025. — Т. 31, № 5. — С. 236–246. — DOI: [10.24263/2225-2924-2025-31-5-19](https://doi.org/10.24263/2225-2924-2025-31-5-19).

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).