

ЛЯШОК ІРИНАКиївський національний університет технологій та дизайну
<https://orcid.org/0000-0001-9171-1075>
e-mail: lyashok.io@knutd.edu.ua**КРЮКОВА ОЛЕНА**Київський національний університет технологій та дизайну
<https://orcid.org/0000-0001-8638-3580>
e-mail: kryukova.oa@knutd.com.ua**ШВЕЦЬ ВЯЧЕСЛАВ**Київський національний університет технологій та дизайну
e-mail: svecy2528@gmail.com**КИЧУЖИНЕЦЬ МАКСИМ**Київський національний університет технологій та дизайну
e-mail: maks.nmt2023@gmail.com**ГАЛАГАН ВІКТОРІЯ**Київський національний університет технологій та дизайну
e-mail: vikgalagan69@gmail.com

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛІВ ТА ПЛІВОК ПВС НА ОСНОВІ ВОДНОГО ЕКСТРАКТУ КРОПИВИ ДВОДОМНОЇ

У статті розглянуто можливість створення на основі водного екстракту кропиви дводомної плівок та гідрогелів з полівінілового спирту (ПВС) з полісахаридами: картопляним крохмалем (Кр) та карбоксиметилкрохмалем (КМК).

Дсліджено реологічні властивості композицій ПВС, ПВС/Кр та ПВС/КМК на основі водного екстракту кропиви дводомної та встановлено, що розчин ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної та композиція розчинів ПВС/КМК характеризуються як псевдопластичні рідини, для яких в'язкість зменшується при збільшенні напружень зсуву. А композиція ПВС/Кр на основі водного екстракту кропиви дводомної відноситься до дилатантних рідин, тобто систем для яких в'язкість зростає при збільшенні швидкості деформації зсуву. Встановлено, що додавання до композиції ПВС крохмалю призводить до збільшення ступеню набрякання гідрогелів на основі водного екстракту кропиви дводомної у дистильованій воді та у фізіологічному розчині NaCl на 280% менше ніж додавання КМК. Виявлено, що додавання КМК до ПВС на основі екстракту кропиви призводить до зменшення швидкості висихання гідрогелів.

Надано рекомендації щодо застосування гідрогелів та плівок ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної з урахуванням впливу крохмалю та КМК на фізичні властивості.

Ключові слова: полівініловий спирт, водний екстракт кропиви дводомної, сорбція, фізичні властивості.

LIASHOK IRINA, KRYUKOVA OLENA, SHVETS VYACHESLAV,
KYCHUZHNETS MAXIM, HALAHAN VIKTORIYA
Kyiv National University of Technologies and Design

PHYSICAL PROPERTIES OF HYDROGELS AND PVA FILMS BASED ON AQUEOUS NETTLE EXTRACT

The article considers the possibility of creating bilayer films and hydrogels from polyvinyl alcohol (PVA) with polysaccharides: potato starch (Kr) and carboxymethyl starch (KMK) based on an aqueous extract of nettle. The rheological properties of PVA, PVA/Cr and PVA/KMK compositions based on the aqueous extract of St. Nettle were studied, and it was established that the PVA solution based on the aqueous extract of St. Nettle and the composition of PVA/KMK solutions are characterized as pseudoplastic liquids, for which the viscosity decreases with increasing shear stresses. And the PVA/Kr composition based on the aqueous extract of St. Nettle belongs to dilatant liquids, that is, systems for which the viscosity increases with an increase in the rate of shear deformation.

It was found that the sorption curves of PVA films based on the aqueous extract of stinging nettle have a form characteristic of crystalline polymer materials, the maximum value of sorption of distilled water increases by 27% when starch is added, and by 420% when CMC is added. When starch is added to the film composition, the maximum value of sorption of physiological NaCl solution increases by 35%, the addition of CMC leads to an increase in this indicator by 294%. In general, PVA films based on the aqueous extract of stinging nettle swell less in physiological NaCl solution than in distilled water, by 32%, PVA/Cr – by 24%, and PVA/CMC by 208%.

Therefore, the addition of starch to PVA compositions based on an aqueous extract of stinging nettle increases the swelling of films in both distilled water and physiological NaCl solution by almost the same 1.03 times. And the addition of KMC to PVA compositions based on an aqueous extract of stinging nettle increases the swelling of films in distilled water by 1.45 times, and in physiological NaCl solution by 1.3 times.

It was established that the addition of starch to the composition of PVA leads to an increase in the degree of swelling of hydrogels based on the aqueous extract of St. Nettle in distilled water and in physiological NaCl solution by 280% less than the addition of KMC. It was found that the addition of KMC to PVA based on nettle extract leads to a decrease in the rate of drying of hydrogels. Recommendations for the use of PVA hydrogels and films based on the aqueous extract of St. Nettle, taking into account the influence of starch and KMC on physical properties, are given.

Key words: polyvinyl alcohol, water extract of St. Nettle, sorption, physical properties.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

З появою гідрогелів та плівок розпочалася нова ера у лікуванні ран, в якій старі методи лікування, дали дорогу індивідуальному підходу, що базується на особистих потребах кожного пацієнта та результатах оцінки рани. Сучасне лікування ран, яке практикується зараз у спеціалізованих медичних центрах, ґрунтується на фізіологічних процесах і станах, а також ретельному спостереженні за раною. Враховуючи

останні досягнення у розумінні механізмів загоєння ран, а також у відповідь на підвищений попит щодо лікування ран, ринок перев'язувальних матеріалів став переповнений новими продуктами. Марлеві пов'язки, плівки, гідрогелі, гідроколоїди, альгінати і губки у складі багатьох видів перев'язувальних матеріалів зараз доступні для практикуючих лікарів [1].

З метою розширення асортименту плівкових та гідрогелевих матеріалів потрібно розробити технології виготовлення розчинів та композицій ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної та визначити вплив додавання Кр та КМК на властивості полімерних композицій, а також плівок і гідрогелів на їх основі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Багато авторів перелічили сукупність властивостей, якими повинні володіти "ідеальні" пов'язки. Окрім того, що перев'язувальні матеріали забезпечують вологу рановому середовищу, вони також мають сприяти загоєнню, захищати рану від бактерій і бруду, мати привабливий зовнішній вигляд, знеболювати, бути економічно вигідним, простими в застосуванні та не прилипати до ранової поверхні [2]. Гідрогель в повній мірі відповідає всім цим вимогам та знаходять широке застосування при лікуванні ран та пролежнів.

Численні автори підтвердили ефективність гідрогелів і при лікуванні діабетичних виразок стопи [3]. Лікування опіків також добре зарекомендували себе при застосуванні гідрогелів, їх охолоджуючий ефект володіє як знеболюючою дією, так і має терапевтичну дію. Це може обмежити ступінь теплової травми. Також гідрогелі добре себе зарекомендували при лікуванні дермоабразивних лазерних ранах та при менінгококовому ураженні шкіри. Гідрогелеві пов'язки стали популярними також серед акушерів, які використовують їх у пацієнток з потрісканими сосками під час лактації [4].

Листя кропиви дводомної рекомендують використовувати при маткових, геморойних, легневих, кишкових кровотечах. У вигляді сухого екстракту кропива входить до складу лікарських препаратів, що застосовується при лікуванні гострих і хронічних запалень печінки, при хронічних запорах, запаленні жовчних шляхів та при жовчнокам'яній хворобі. Підтверджено, що відвар рослини знижує вміст цукру в крові. Препарати кропиви застосовують як кровоспинний засіб, який посилює скорочувальну діяльність матки та підвищує зсідання крові. Препарати кропиви високоефективні також при клімактеричних, гемороїдальних та інших кровотечах.

Зовнішню кропиви використовують для лікування ревматизму (жальєть болючі місця або роблять ванни), при корості, паралічі, кропивниці, опіках та хворобах шкіри, для загоєння ран. Свіжі листки або порошок з висушених листків застосовують для лікування гнійних ран та варикозних хронічних язв.

Аналіз останніх досліджень доводить доцільність розробки плівок та гідрогелів на основі рослинних екстрактів для розширення асортименту виробів косметичного та медичного призначення.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується стаття.

Незважаючи на значну кількість досліджень є актуальним встановлення можливості створення плівок та гідрогелів з композицій ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної з додаванням полісахаридів Кр та КМК з прогнозованими властивостями.

Формулювання цілей статті

Метою наукової роботи є встановлення впливу полісахаридів: крохмалю та карбоксиметилкрохмалю на фізичні властивості плівок та гідрогелів композиції ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної.

Виклад основного матеріалу

В роботі розглянуто можливість створення на основі водного екстракту кропиви дводомної плівок та гідрогелів полівінілового спирту у композиції з полісахаридами: картопляним крохмалем та карбоксиметилкрохмалем ПВС/Кр та ПВС/КМК зі співвідношенні 1/1. Як основу гідрогелевих матеріалів використовували ПВС марки 16/1, масова частка ацетатних груп не більше 0,9–1,7%, картопляний крохмаль (Кр) ДСТУ 4286:2004 та карбоксиметильований крохмаль (КМК) CAS: 9063-38-1. Для створення основи розчинів ПВС, Кр та КМК готували водний екстракт кропиви дводомної за рецептурою 100 гр. сухої сировини листя кропиви дводомної на 1 л дистильованої води. Проводили настоювання на водяній бані 15 хв. при температурі екстракції 95°C, а потім охолодження протягом 45 хв. при кімнатній температурі. Після чого проводили проціджування з наступною фільтрацією через складчастий фільтр для виключення частин рослин в водному екстракті. На основі цього екстракту готували на водяній бані 10% розчин ПВС (40 хв.), 10% розчин Кр (10 хв.) і при кімнатній температурі 5% розчин КМК (15 хв.) та змішували у співвідношенні 1/1 композиції ПВС/Кр та ПВС/КМК.

Реологічні властивості полімерних систем є важливими технологічними характеристиками, які описують поведінку полімерних композицій при деформації. Для отримання інформації про властивості, структуру та перетворення полімерної системи необхідне дослідження залежності напруження зсуву від швидкості деформації розчинів. Найбільш важливим показником для виготовлення плівок та гідрогелів на основі водного екстракту кропиви дводомної з практичної точки зору є величина в'язкості розчину полімерної композиції ПВС, ПВС/Кр та ПВС/КМК. В'язкість розраховується, як співвідношення між напруженням зсуву τ та градієнтом швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ за формулою: $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ градієнтом швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ за формулою: $\eta = \tau / \dot{\gamma}$.

Для встановлення характеристик структурних змін, які відбуваються під дією напруження зсуву, застосовують показник індексу течії розчину n : $n = d \lg \tau / d \lg \dot{\gamma}$.

Реологічні характеристики композицій ПВС, ПВС/Кр, ПВС/КМК отримували за допомогою ротаційного віскозиметра NDJ-9S (КНР) згідно з ДСТУ 33–2003.

Для ньютонівських рідин $n=1$, але з ростом структурованості розчину та збільшенням аномальної в'язкості течії, показник n знижується. На рис. 1 наведено залежність в'язкості розчину полімерної композиції на основі ПВС, ПВС/Кр та ПВС/КМК на основі екстракту кропиви дводомної у співвідношеннях 1/1 від швидкості зсуву.

Як видно з рис. 1 для зразків ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної зі збільшенням швидкості зсуву відбувається зростання в'язкості системи. Для композицій на основі водного екстракту кропиви дводомної ПВС/Кр в'язкість практично не залежить від швидкості зсуву. А для композицій на основі водного екстракту кропиви дводомної ПВС/КМК зі збільшенням швидкості зсуву відбувається аномальне зниження в'язкості, як і для більшості класичних полімерних систем.

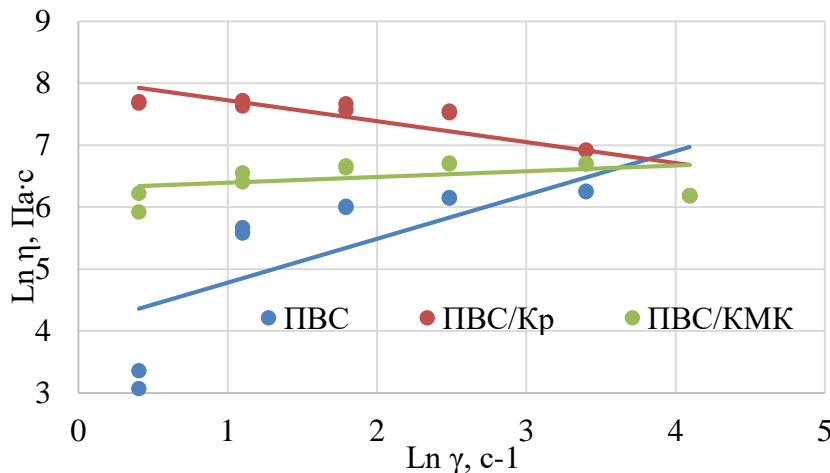


Рис 1. Залежність в'язкості розчину полімерної композиції на основі ПВС, ПВС/Кр та ПВС/КМК на основі водного екстракту кропиви дводомної у співвідношеннях 1/1 від швидкості зсуву

В досліджуваному інтервалі швидкостей зсуву, в'язкість розчинів композиції на основі ПВС, ПВС/Кр та ПВС/КМК на основі водного екстракту кропиви дводомної відповідає ступеневому закону та описується рівнянням Оствальда–де Вілла: $\eta = K \gamma^{n-1}$, де K – коефіцієнт консистентності, що залежить як від природи матеріалу, так і від виду вимірювальної апаратури, та n – індекс течії. За рівняннями ліній тренду в роботі було визначено константи K та n для розчинів досліджуваних композицій, дані наведені в таблиці.

Таблиця

Розрахункові значення констант K та n рівняння Оствальда–де Вілл для розчинів ПВС, ПВС/Кр та ПВС/КМК на основі водного екстракту кропиви дводомної

Композиція ПВС	Рівняння лінії тренду	R^2	n	K
ПВС	$y = 0,7075x + 4,074$	0,5787	0,2925	4,074
ПВС/Кр	$y = -0,338x + 8,0625$	0,7428	1,338	8,0625
ПВС/КМК	$y = 0,1857x + 6,1775$	0,714	0,98143	6,1775

Аналізуючи отримані дані таблиці встановлено, що розчин ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної та композиція розчинів ПВС/КМК показали $n < 1$, що характеризує їх як псевдопластичні рідини, для яких в'язкість зменшується при збільшенні напружень зсуву. При дослідженні композиції ПВС/Кр на основі водного екстракту кропиви дводомної індекс течії розчину n зростає, це, ймовірно, пов'язане зі зниженням структурованості системи, при цьому показник $n > 1$ при збільшенні коефіцієнту K . Отже, композиція ПВС/Кр на основі водного екстракту кропиви дводомної відноситься до дилатантних рідин, тобто систем для яких в'язкість зростає при збільшенні швидкості деформації зсуву.

На основі досліджуваних композицій ПВС, ПВП/Кр та ПВП/КМК одержували гідрогелі заморожуванням при температурі $-15^\circ C$ протягом 24 годин з наступним поступовим розморожуванням при кімнатній температурі. При цьому кріоструктурування відбувається при заморожуванні, а Кр і КМК – при розморожуванні [5]. Плівки отримували методом поливу та висушуванням протягом 48 годин при $20^\circ C$.

В роботі досліджено сорбційні властивості пліткових та гідрогелевих матриць полівінілового спирту з крохмалем (Кр) або карбоксиметильованим крохмалем (КМК) на основі водного екстракту кропиви дводомної.

Сорбційні властивості пліткових та гідрогелевих матеріалів оцінювали ваговим методом за зміною ступеню набрякання X (%) за розрахунковою формулою:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$$

де m_2 – маса зразка в певний момент часу перебування у воді, г; m_1 – маса сухого зразка, г. На рис. 2 наведено криві сорбції гідрогелів полівінілового спирту з Кр або КМК на основі водного екстракту кропиви дводомної.

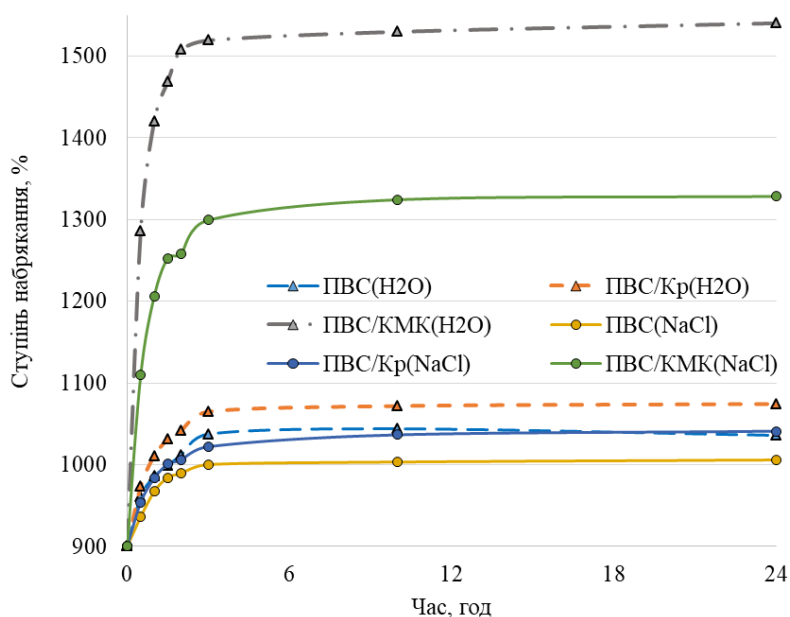


Рис. 2. Сорбція дистильованої води та фізіологічного розчину NaCl гідрогелів ПВС, ПВС/Кр та ПВС/КМК на основі екстракту кропиви дводомної

Для всіх зразків через 3 годин сорбції дистильованої води або фізіологічного розчину NaCl встановлюється рівноважне значення ступеню набрякання, що свідчить про просторово шиту структуру гідрогелів. Максимальні ступені набрякання гідрогелів на основі водного екстракту кропиви дводомної у дистильованій воді становлять 1038% для ПВС, 1065% для ПВС/Кр та 1519% для гідрогелів ПВС/КМК. Тобто додавання у композицію ПВС крохмалю збільшує ступінь набрякання на 27%, а КМК - на 481%. При набряканні у фізіологічному розчині NaCl ступінь набрякання гідрогелів на основі водного екстракту кропиви дводомної становить 1000% для ПВС, 1022% для ПВС/Кр та 1300% для ПВС/КМК. Додавання крохмалю призводить до збільшення ступеню набрякання гідрогелів на основі водного екстракту кропиви дводомної на 22%, а додавання КМК – на 300%. Отже для одержання гідрогелів на основі водного екстракту кропиви дводомної з високими сорбційними властивостями доцільно використовувати композицію ПВС/КМК.

Для гідрогелів, як вологовмісних матеріалів, важливим показником є процес висихання. На рисунку 3 наведені криві десорбції гідрогелів полівінілового спирту з Кр або КМК на основі водного екстракту кропиви дводомної.

Як видно з рисунка, криві десорбції мають класичний вигляд, а додавання крохмалю та КМК призводить до зменшення швидкості висихання. При чому гідрогелі ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної з додаванням крохмалю висихають повільніше ніж гідрогелі з додаванням КМК. Через 24 години висихання зразки ПВС/Кр мають на 100%, а ПВС/КМК на 56% більший вологовміст ніж зразки гідрогелів ПВС. Через 48 годин фіксується повне висихання ПВС гідрогелів, в той час коли в гідрогелях ПВС/Кр залишається 41% води, а в ПВС/КМК – 20%.

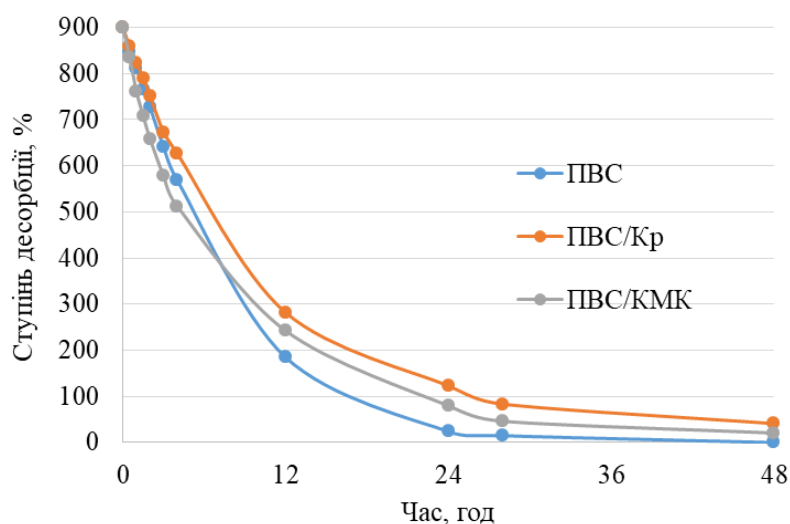


Рис. 3. Залежність десорбції води з гідрогелів ПВС, ПВС/Кр та ПВС/КМК на основі водного екстракту кропиви дводомної від часу висихування

В роботі були досліджені зразки плівкових полімерних матеріалів ПВС, ПВС/Кр та ПВС/КМК на основі водного екстракту кропиви дводомної. На рис. 4 наведена залежність ступеню набрякання в дистильованій воді та фізіологічному розчині від часу занурення зразків плівок на основі водного екстракту кропиви дводомної.

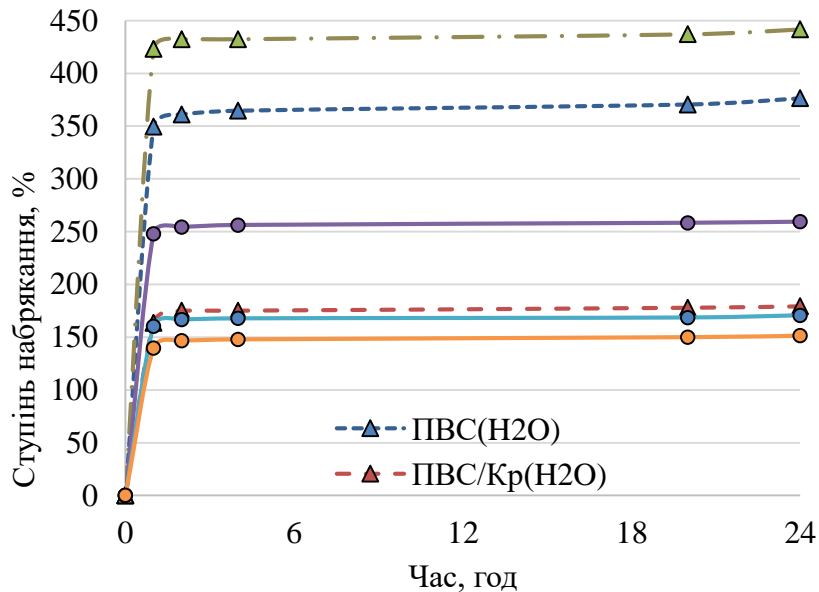


Рис. 4. Сорбція дистильованої води та фізіологічного розчину NaCl плівок ПВС, ПВС/Кр та ПВС/КМК на основі екстракту кропиви дводомної

Для всіх зразків плівок криві сорбції мають характерний для кристалічних полімерних матеріалів вид. Для плівок ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної максимальне значення сорбції дистильованої води при додаванні крохмалю збільшується на 27%, а при додаванні КМК – на 420 %. Аналогічні дані були отримані при дослідженні максимальної сорбції фізіологічного розчину NaCl плівками ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної. При додаванні до композиції плівки крохмалю максимальне значення сорбції фізіологічного розчину NaCl збільшується на 35 %, додавання КМК призводить до збільшення цього показника на 294%. В цілому плівки ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної на 32 % менше набухають у фізіологічному розчині NaCl ніж у дистильованій воді, ПВС/Кр – на 24 % менше, а ПВС/КМК на 208% менше.

Отже додавання до композицій ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної крохмалю збільшує набрякання плівок і у дистильованій воді і у фізіологічному розчині NaCl практично однаково у 1,03 рази. А додавання до композицій ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної КМК збільшує набрякання плівок у дистильованій воді у 1,45 рази, а у фізіологічному розчині NaCl – у 1,3 рази.

Тобто, в залежності від сорбційної здатності плівки з додаванням КМК можуть бути рекомендовані для використання в умовах необхідності більшого поглинання (до 200%) біологічних рідин, а плівки ПВС та ПВС/Кр на основі водного екстракту кропиви дводомної - для використання в умовах необхідності поглинання невеликої кількості (до 30%) біологічних рідин.

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

Встановлено, що розчин ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної та композиція розчинів ПВС/КМК характеризуються як псевдопластичні рідини, для яких в'язкість зменшується при збільшенні напружень зсуву. А композиція ПВС/Кр на основі водного екстракту кропиви дводомної відноситься до дилатантних рідин, тобто систем для яких в'язкість зростає при збільшенні швидкості деформації зсуву.

Враховуючи реологічні характеристики розчинів ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної з додаванням крохмалю та КМК розроблено технологію виготовлення гідрогелів методом кріоструктурування та плівок методом поливу.

В результаті проведених досліджень підтверджено, що гідрогелі ПВС на основі водного екстракту кропиви дводомної з додаванням крохмалю та КМК мають просторово зшиту структуру. Встановлено, що додавання до композиції крохмалю призводить до збільшення ступеню набрякання у дистильованій воді та фізіологічному розчині NaCl гідрогелів на основі водного екстракту кропиви дводомної на 22%, а додавання КМК – на 300%. Також відмічено, що додавання екстракту кропиви призводить до зменшення швидкості висихання гідрогелів. Плівки на основі водного екстракту кропиви дводомної з додаванням КМК можуть бути рекомендовані для використання в умовах необхідності більшого поглинання (до 200%) біологічних рідин, а плівки ПВС та ПВС/Кр на основі водного екстракту кропиви дводомної - для використання в умовах необхідності поглинання невеликої кількості (до 30%) біологічних рідин.

Література

1. Moore J, Smith A.P, Steinberg J.S. A comprehensive review of topical agents. *Podiatry Today*. 2002;15:40-47.
2. Mir, M.; Ali, M.N.; Barakullah, A.; Gulzar, A.; Arshad, M.; Fatima, S.; Asad, M. Synthetic Polymeric Biomaterials for Wound Healing: A Review. *Prog. Biomater.* 2018; 7, 1–21.
3. Simões, D.; Miguel, S.P.; Ribeiro, M.P.; Coutinho, P.; Mendonça, A.G.; Correia, I.J. Recent Advances on Antimicrobial Wound Dressing: A Review. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2018; 127: 130–141.
4. Lopes A.I.; Pintado M.M.; Tavaría, F.K. Plant-Based Films and Hydrogels for Wound Healing. *Microorganisms* 2024; 12, 438. <https://doi.org/10.3390/microorganisms12030438>.
5. Ляшок І.О.; Плаван В.П.; Іщенко О.В.; Годунко А.А.; Швець В.В. Властивості гібридних гідрогелів з додаванням модифікованого крохмалю та глини монтморилонітового типу. *Вісник КНУТД. Серія Технічні науки*. 2023; 3(14): 47-55. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.3.5>

References

1. Moore J, Smith A.P, Steinberg J.S. A comprehensive review of topical agents. *Podiatry Today*. 2002;15:40-47.
2. Mir, M.; Ali, M.N.; Barakullah, A.; Gulzar, A.; Arshad, M.; Fatima, S.; Asad, M. Synthetic Polymeric Biomaterials for Wound Healing: A Review. *Prog. Biomater.* 2018, 7, 1–21.
3. Simões, D.; Miguel, S.P.; Ribeiro, M.P.; Coutinho, P.; Mendonça, A.G.; Correia, I.J. Recent Advances on Antimicrobial Wound Dressing: A Review. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2018, 127: 130–141.
4. Lopes A.I.; Pintado M.M.; Tavaría, F.K. Plant-Based Films and Hydrogels for Wound Healing. *Microorganisms* 2024, 12, 438. <https://doi.org/10.3390/microorganisms12030438>.
5. Liashok I.O.; Plavan V.P.; Ishchenko O.V.; Hodunko A.A.; Shvets V.V. Vlastyivosti hibrydnykh hidroheliiv z dodavanniam modyfikovanoho krokhmaliiu ta hlyny montmorylonitovoho typu. *Visnyk KNUTD. Seriiia Tekhnichni nauky*. 2023; 3(14): 47-55. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.3.5>