

## Пленочные композиционные материалы на основе гидроксиапатита и поливинилового спирта

О.Н. Мусская<sup>1,\*</sup>, А.И. Кулак<sup>1</sup>, В.К. Крутько<sup>1</sup>, С.А. Уласевич<sup>1</sup>, Л.А. Лесникович<sup>1</sup>, Л.Ф. Суходуб<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, 220072 Минск, Беларусь  
<sup>2</sup> Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

(Получено 16.10.2014; опубликовано online 25.03.2015)

На основе геля гидроксиапатита (ГА) и раствора поливинилового спирта (ПВС) получены пленочные композиционные материалы. Показано, что с повышением содержания ГА от 0,5 до 33,0 % в пленке ПВС наблюдается преобладание эффектов светорассеяния. Установлено, что введение ГА в пленку ПВС тормозит термодеструкцию полимера без изменения положения основных спектральных полос оптического поглощения. На основании анализа изменения значений контактного угла установлено, что введение ГА в состав пленок ПВС повышает их гидрофобность, а УФ обработка таких материалов значительно увеличивает гидрофильные свойства, особенно после прогрева при 180 °С.

**Ключевые слова:** Поливиниловый спирт, Гидроксиапатит, Термодеструкция, УФ воздействие, Электронный спектр.

PACS numbers: 42.70.Jk, 82.35. – x

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Поливиниловый спирт (ПВС), благодаря биосовместимости, эластичности и химической стабильности, широко используется в медицинской практике в качестве компонента искусственного суставного хряща [1], матрицы для иммобилизации белков, ферментов, ДНК [2, 3], в составе препаратов пролонгированного действия [4]. Известны также гидрогелевые композиции на основе ПВС, коллагена и гидроксиапатита (ГА), которые стимулируют адгезию, пролиферацию и дифференциацию клеток остеобластов [5].

Как отмечалось в работах [6-9], в качестве удобных способов воздействия на физико-химические свойства ПВС и материалов на его основе являются термическое и УФ воздействие. При этом может происходить частичная дегидратация ПВС с образованием системы полииновых связей [7]. Введение кислотных катализаторов (хлоридов алюминия, железа, висмута, меди или хлористоводородной кислоты) позволяет существенно снизить температуру начала процессов дегидратации ПВС [10, 11].

В связи с тем, что в состав биоматериалов часто входят биосовместимые фосфаты кальция, преимущественно (ГА) [12-14], интерес представляет изучение влияния этих фосфатов на свойства ПВС. Значительная часть исследований в этом направлении была посвящена изучению механических и биологических свойств композитов на основе фосфатов кальция и ПВС [15-18]. Однако действие УФ излучения и температурного фактора – важных составляющих процесса стерилизации готовых биоматериалов данного типа, до настоящего времени представляется малоизученным.

Целью данной работы было получение пленочных композиционных материалов, содержащих ГА в матрице ПВС, а также исследование влияния температуры и УФ излучения на их физико-химические свойства.

### 2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Водный раствор 10 % ПВС приготавливали растворением ПВС (марка 11/2 высшего сорта с содержанием ацетатных групп 5-6 %) в дистиллированной воде при нагревании на водяной бане. Гель ГА синтезировали взаимодействием гидрофосфата аммония с хлоридом кальция (Sigma-Aldrich) при pH 10-11 по ранее разработанной методике [19, 20].

Пленочные композиционные материалы ГА / ПВС получали поливом смеси 5 % геля ГА и 10 % раствора ПВС в объемных соотношениях 1 : 1; 1 : 5; 1 : 10; 1 : 20; 1 : 50; 1 : 100 (таблица 1) на стеклянную подложку размером 2 × 7 см с последующим высушиванием на воздухе при комнатной температуре. Полученные пленки ГА / ПВС толщиной около 0,2 мм отделяли от подложки и прогревали при 85, 135, 150 и 180 °С в течение 1 ч.

**Таблица 1** – Состав исходной смеси геля ГА / раствор ПВС, содержание ГА ( $C_{ГА}$ ), оптическая плотность ( $D_T$ ) и коэффициент отражения ( $R$ ) за вычетом фона для пленочных композиционных материалов ГА / ПВС

Исходная смесь гель ГА / раствор ПВС		$C_{ГА}$ , % масс.	$D_T$ , отн. ед.	$R$ , %
Соотношение гель ГА / раствор ПВС, об. ед.	Содержание геля ГА, % масс.			
1 : 100	1	0,5	0,21	1
1 : 50	2	1,0	0,41	7
1 : 20	5	2,4	0,47	11
1 : 10	9	4,8	0,54	24
1 : 5	17	9,1	1,24	49
1 : 1	50	33,0	1,51	68

Рентгенофазовый анализ пленок ПВС и ГА / ПВС проводили на дифрактометре ДРОН-3 с излучением  $CuK_{\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$ . Оптические спектры пропускания

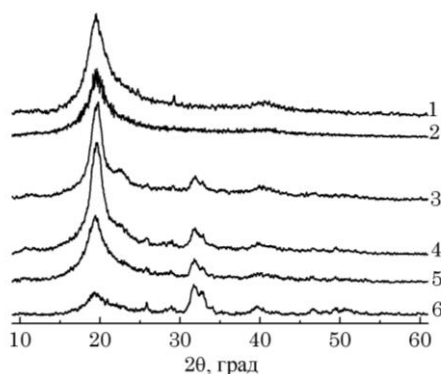
\* [musskaja@igic.bas-net.by](mailto:musskaja@igic.bas-net.by)

пленочных образцов регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453 (США); измерение коэффициента оптического отражения образцов осуществляли с помощью спектроденситометра SpectroDens (TECHNICON GmbH, Германия) на фоне черной бумаги с коэффициентом отражения 6 %. Гидрофильно-гидрофобные свойства образцов определяли методом контактного угла смачивания на приборе Contact angle Measuring system G10.

Облучение пленок ПВС и ГА / ПВС проводили полным спектром ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250 среднего давления; расстояние между лампой и образцом 10 см, время экспонирования – 10 мин.

### 3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифрактограммы исследованных образцов приведены на рис. 1. Для чистой пленки ПВС (рис. 1, кривая 1) характерно наличие основного кристаллического пика в районе  $2\theta$  20° с орторомбической элементарной ячейкой [21] и незначительного аморфного гало в районе  $2\theta$  40°. Также следует отметить наличие пика в районе  $2\theta$  29°, который, учитывая его кристалличность, отличную от основных рефлексов ПВС, скорее всего, обусловлен какой-либо примесью.

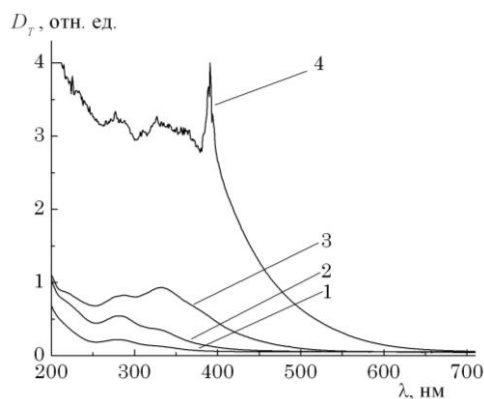


**Рис. 1** – Рентгенограммы пленок ПВС и ГА / ПВС, содержащих различное количество ГА: 1 – ПВС; 2 – 0,5 % ГА; 3 – 4,8 % ГА (150 °С); 4 – 4,8 % ГА (135 °С); 5 – 4,8 % ГА; 6 – 33,0 % ГА

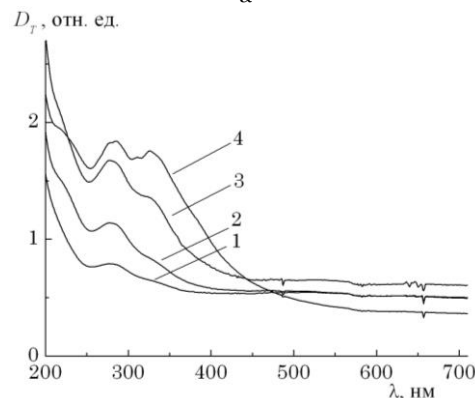
При добавлении даже незначительного (0,5 %) количества ГА, фаза ПВС становится более аморфной (рис. 1, кривая 2). Начиная с определенной величины концентрации (4,8 %), ГА начинает идентифицироваться на дифрактограммах (рис. 1, кривые 3-6). Однако во всех этих образцах основные пики апатита разрешаются плохо из-за его низкой кристалличности. Основные рефлексы ГА находятся в районе  $2\theta$  26° (плоскость (002)) и  $2\theta$  30-35° (суперпозиция четырех пиков (211), (112), (300) и (202)). Следует отметить, что с увеличением содержания ГА в композите кристалличность ПВС ухудшается (рис. 1, кривые 5, 6) в результате ослабления межмолекулярных взаимодействий. При температурной обработке пленок, содержащих ПВС и ГА, наблюдается увеличение кристалличности фазы ПВС, о чем свидетельствует рост интенсивностей рефлексов (рис. 1, кривые 3, 4).

Электронный спектр пропускания исходной (непрогретой) пленки ПВС характеризуется незначи-

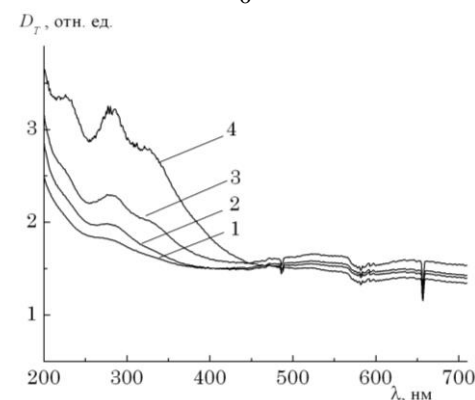
тельным поглощением ацетатными группами в области 200-400 нм (рис. 2а, кривая 1) [22]. При повышении температуры прогрева пленок ПВС от 135 до 150 °С заметно возрастает интенсивность полосы в области 260-300 нм; прогрев при 180 °С приводит к дальнейшему возрастанию (в 12-20 раз) оптической плотности в максимумах поглощения, причем появление ряда новых полос поглощения, согласно [10, 11], можно связать с наложением интенсивных полос от полиеновых фрагментов с тремя сопряженными связями на полосы поглощения ненасыщенных карбонильных фрагментов типа  $R-(CH=CH)_2-CO-OH$ ,  $R-(CH=CH)_2-CO-N$ ,  $R-(CH=CH)_2-CO-R$ , где R – фрагмент цепи ПВС –  $(CH_2-CHON)_m-$  с числом звеньев  $m$ .



**а**



**б**



**в**

**Рис. 2** – Спектры поглощения пленок ПВС (а) и ГА / ПВС, содержащих 4,8 (б) и 33,0 % (в) ГА: 1 – 20; 2 – 135; 3 – 150; 4 – 180 °С

При введении ГА в пленку ПВХ происходит увеличение общего поглощения, преимущественно, вследствие усиления эффектов светорассеяния (рис. 2б, в). Величина оптической плотности, определенная из спектров пропускания в области 600-800 нм, с повышением содержания ГА существенно возрастает – от 0,21 до 1,51 отн. ед. при увеличении содержания ГА от 0,5 до 33 % (таблица 1). При определении коэффициента отражения  $R$ , обусловленного оптическим отражением от частиц ГА, имеет место подобная зависимость – рост от 1 до 68 % при увеличении содержания ГА в пленке от 0,5 до 33 % (таблица 1).

При прогреве пленки ГА / ПВХ в диапазоне 135-180 °С, как и в случае пленок ПВХ, возрастает интенсивность полосы в области 260-300 нм, особенно существенно с повышением концентрации ГА (рис. 2б, в, кривые 2-4).

Таким образом, повышение температуры прогрева пленок ГА / ПВХ приводит как к росту поглощения в области спектральных максимумов, так и к повышению уровня общего поглощения (фона) в видимой и УФ области. Для сопоставления значений оптической плотности образцов с варьируемым содержанием ГА данный фон, обусловленный эффектами рассеяния, вычитался. Установлено, что значение первого максимума оптической плотности, определенного за вычетом фона рассеяния ( $D'_{Tmax(280\text{ нм})}$ ), в интервале температур 20-135 °С незначительно увеличивается при повышении содержания ГА от 0 до 10 %, а затем не изменяется (рис. 3а, кривые 1-3). При прогреве пленок при 150-180 °С изменение оптической плотности происходит иначе: при введении 0,5-5 % ГА оптическая плотность уменьшается в 1,5 раза, а дальнейшее повышение содержания ГА до 10-33 % приводит к возрастанию значения оптической плотности. Из этих данных можно заключить, что торможение процесса деструкции ПВХ наиболее выражено при 180 °С, что наглядно подтверждается изменением оптической плотности, полученной при отражении,  $D_R$  для образцов с различным содержанием ГА (рис. 3б).

Таким образом, данные рентгенофазового анализа и оптической спектродетекции свидетельствуют о том, что прогрев пленок ПВХ, а также введение в их состав ГА, оказывает влияние на структуру полимера, а также на процессы его термодеструкции. В связи с тем, что при прогреве полимера происходит дегидратация, также представляло интерес изучение гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности пленок ПВХ, исходных и с введенным ГА.

Величина контактного угла пленки исследуемого ПВХ составляет 48° и при прогреве от 20 до 180 °С несколько увеличивается вследствие задубливания полимера (таблица 2). Обработка УФ в течение 10 мин пленки ПВХ, непрогретой и прогретой при 135-180 °С, способствует дополнительному повышению величины контактного угла на 8-17°.

Введение ГА в состав пленки ПВХ приводит к незначительному увеличению ее гидрофобности; контактный угол возрастает на 3-5° (таблица 2). В отличие от пленок ПВХ гидрофильность композиций

ГА / ПВХ после УФ обработки несколько повышается. В частности, контактный угол образцов, предварительно прогретых при 180 °С, после УФ обработки уменьшается на  $23 \pm 10^\circ$ .

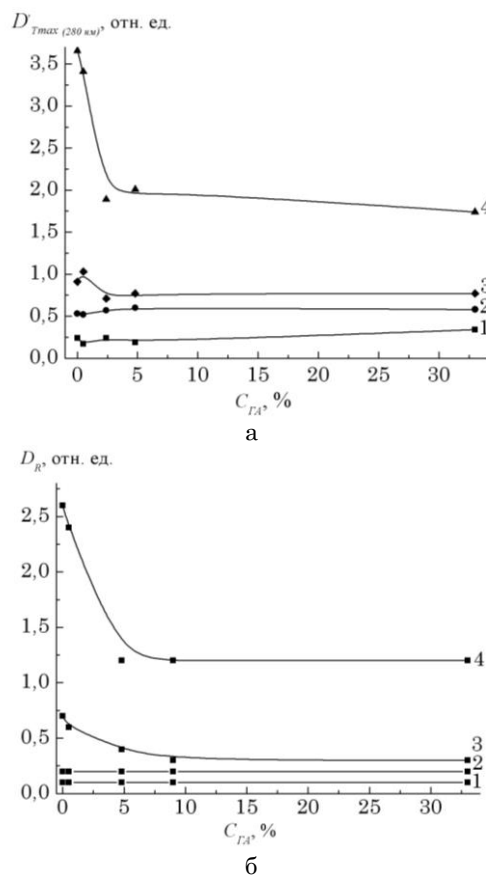


Рис. 3 – Зависимость  $D'_{Tmax(280\text{ нм})}$  (а) и  $D_R$  (б) от содержания ГА в пленочном композиционном материале ГА / ПВХ: 1 – 20; 2 – 135; 3 – 150; 4 – 180 °С

Таблица 2 – Значения величины контактного угла пленки ПВХ и композиционного материала ГА / ПВХ

Образец	Температура прогрева, °С	Контактный угол, град	
		без УФ	после УФ (10 мин)
ПВХ	20	48 ± 1	59 ± 8
	135	58 ± 2	65 ± 10
	150	62 ± 1	62 ± 1
	180	66 ± 2	56 ± 10
ГА / ПВХ (содержание ГА 4,8 %)	20	53 ± 2	51 ± 2
	135	59 ± 3	57 ± 3
	150	66 ± 5	60 ± 3
	180	69 ± 10	46 ± 10

Следует отметить, что изменения абсолютной величины контактного угла пленок ПВХ и ГА / ПВХ под действием УФ облучения являются относительно небольшими и характеризуются значительным разбросом, обусловленным амфифильностью полимера и значительными колебаниями исходных значений величины контактного угла 44-72° [23-26].

#### 4. ВЫВОДЫ

На основе геля ГА и раствора ПВС получены пленочные композиционные материалы с содержанием ГА 0,5-33 %. Анализ оптических спектров этих пленок свидетельствует о наличии выраженных эффектов светорассеяния, возрастающих с повышением содержания ГА. Введение ГА в состав пленок ПВС приводит к торможению процесса термодеструкции полимера без изменения положения основных спектральных полос оптического поглощения. При введении ГА гидрофобность пленок ПВС повышается, а

действие УФ обработки пленок ГА / ПВС, напротив, приводит к усилению гидрофильных свойств, особенно после прогрева пленок при 180 °С.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках совместного проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X13К-057) и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант № Ф54.4-012).

### Composite Films Based on Hydroxyapatite and Polyvinyl Alcohol

O.N. Musskaya<sup>1</sup>, A.I. Kulak<sup>1</sup>, V.K. Krut'ko<sup>1</sup>, S.A. Ulasevich<sup>1</sup>, L.A. Lesnikovich<sup>1</sup>, L.F. Suchodub<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Belarus, 9/1, Sarganova Str., 220079 Minsk, Belarus

<sup>2</sup> Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

Composite films based on hydroxyapatite (HA) gel and polyvinyl alcohol (PVA) were obtained. Light scattering of composite films in the PVA film is increased with growth of HA content from 0.5 to 33.0 %. The introduction of HA in PVA film leads to the inhibition of thermal degradation of the polymer without changing the position of the main spectral bands in UV-Vis absorption spectra. The introduction of HA into the PVA film promotes their hydrophobicity, while UV light leads to the significant increase in the hydrophilicity, especially after its heating at 180 °C.

**Keywords:** Polyvinyl alcohol, Hydroxyapatite, Thermal decomposition, UV treatment, UV-Vis absorption spectra.

### Плівкові композиційні матеріали на основі гідроксилапатиту і полівінілового спирту

О.Н. Мусская<sup>1</sup>, А.И. Кулак<sup>1</sup>, В.К. Крутько<sup>1</sup>, С.А. Уласевич<sup>1</sup>, Л.А. Лесникович<sup>1</sup>, Л.Ф. Суходуб<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут загальної і неорганічної хімії НАН Білорусь, вул. Сурганова, 9/1, 220079 Мінськ, Білорусь

<sup>2</sup> Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

На основі гелю гідроксилапатиту (ГА) і розчину полівінілового спирту (ПВС) отримані плівкові композиційні матеріали. Показано, що з зростанням вмісту ГА від 0,5 до 33 % в плівці ПВС спостерігається переважуючий ефект світлорозсіювання, який стає все більшим з підвищенням концентрації ГА. Встановлено, що введення ГА в плівку ПВС гальмує термодеструкцію полімера без змін основних смуг оптичного поглинання. На основі аналізу змін величин кута дотику, знайдено, що введення ГА в склад плівок ПВС підвищує їх гідрофобність, а УФ обробка таких матеріалів значно підвищує їх гідрофільні властивості, особливо після прогріву при 180 °С.

**Ключові слова:** Полівініловий спирт, Гідроксилапатит, Термодеструкція, УФ обробка, електронний спектр.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yudong Zheng, Yingjun Wang, Xiaofeng Chen, Liu Qing, Huai Yang, *J. Comp. Mater.* **41** No 17, 2071 (2007).
2. S.S. Caramori, K.F. Fernandes, L.B. Carvalho-Júnior, *Revista Processos Químicos* **4** No 7, 46 (2010).
3. А.А. Антипова, Т.Н. Юданова, М.А. Папков, Е.Н. Милукина, Л.С. Гальбрайх, *Хим. волокна* No 2, 21 (2010) (А.А. Antipova, T.N. Yudanova, M.A. Papkov, Ye.N. Milyukina, L.S. Gal'braikh, *Khim. volokna* No 2, 21 (2010)).
4. Kunal Pal, A.K. Banthia, D.K. Majumdar, *J. Biomater. Appl.* **21**, 75 (2006).
5. W. Song, D.C. Markel, X. Jin, T. Shi, W. Ren, *J. Biomed. Mater. Res. A* **100A** No 11, 3071 (2012).
6. H. Kaczmarek, A. Podgorski, *J. Photochem. Photobiol. A* **191**, 209 (2007).
7. A. Sionkowska, J. Skopinrska, M. Wisniewski, *Polym. Degrad. Stab.* **83**, 117 (2004).
8. S.P. Vijayalakshmi, G. Madras, *J. Appl. Polym. Sci.* **102**, 958 (2006).
9. S. Aroraa, S. Lala, C. Sharmab, K.R. Anejab, *Der Chemica Sinica* **2** No 5, 75 (2011).
10. А.И. Кулак, Г.В. Бондарева, О.А. Щуревич, *Журн. прикл. спектр.* **80** No 1, 33 (2013) (А.И. Kulak, G.V. Bondareva, O.A. Shchurevich, *Zhurn. prikl. spektr.* **80** No 1, 33 (2013)).
11. А.И. Кулак, Г.В. Бондарева, О.А. Щуревич, *Журн. прикл. спектр.* **80** No 3, 397 (2013) (А.И. Kulak, G.V. Bondareva, O.A. Shchurevich, *Zhurn. prikl. spektr.* **80** No 3, 397 (2013)).
12. О.Н. Мусская, А.И. Кулак, Л.А. Лесникович, и др., *Журн. общ. хим.* **82** No 8, 1258 (2012) (O.N. Musskaya, A.I. Kulak, L.A. Lesnikovich, G.V. Butovskaya, S.A. Ulasevich, V.K. Krut'ko, O.A. Sycheva, *Zhurn. Obshch. khim.* **82** No 8, 1258 (2012)).

13. О.Н. Мусская, А.И. Кулак, В.К. Крутько, Л.А. Лесникович, С.А. Уласевич, *ФХС* **37** No 5, 702 (2011) (O.N. Musskaya, A.I. Kulak, V.K. Krut'ko, L.A. Lesnikovich, S.A. Ulasevich, *FKpS* **37** No 5, 702 (2011)).
14. О.Н. Мусская, А.И. Кулак, В.К. Крутько, и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* **11** No 4, 781 (2013) (O.N. Musskaya, A.Y. Kulak, V.K. Krut'ko, et al., *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohiyi* **11** No 4, 781 (2013)).
15. Dekun Zhang, Junjie Duan, Dagang Wang, Shirong Ge, *J. Bionic Eng.* **7**, 235 (2010).
16. F.A. Sheikh, N.A.M. Barakat, M.A. Kanjwal, Soo Jin Park, Dae Kwang Park, Hak Yong Kim, *Macromol. Res.* **18** No 1, 59 (2010).
17. A.Sh. Asran, S. Henning, G.H. Michler, *Polymer* **51** No 4, 868 (2010).
18. Gang Wu, Bing Su, Wenguang Zhang, Chengtao Wang, *Mater. Chem. Phys.* **107** No 2-3, 364 (2008).
19. В.К. Крутько, А.И. Кулак, Л.А. Лесникович, и др., *Журн. общ. хим.* **77** No 3, 366 (2007) (V.K. Krut'ko, A.I. Kulak, L.A. Lesnikovich, et al., *Zhurn. obshch. khim.* **77** No 3, 366 (2007)).
20. С.А. Уласевич, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак, Л.А. Лесникович, Т.В. Сафронова, *Журн. прикл. хим.* **86** No 2, 161 (2013) (S.A. Ulasevich, V.K. Krut'ko, O.N. Musskaya, A.I. Kulak, L.A. Lesnikovich, T.V. Safronova, *Zhurn. prikl. khim.* **86** No 2, 161 (2013)).
21. И.Ю. Просанов, Н.В. Булина, К.Б. Герасимов, *ФТТ* **55** No 10, 2016 (2013) (I.Yu. Prosanov, N.V. Bulina, K.B. Gerasimov, *Solid State Phys.* **55** No 10, 2016 (2013)).
22. Л.В. Смирнов, Н.В. Платонова, Н.П. Куликова, *Журн. прикл. спектр.* **8** No 2, 309 (1968) (L.V. Smirnov, N.V. Platonova, N.P. Kulikova, *Zhurn. prikl. spektr.* **8** No 2, 309 (1968)).
23. К.М. Шакешэфф, С. Эвора, И. Сорано, Р. Лангер, *J. Colloid Interface Sci.* **185**, 538 (1997).
24. Lin Feng, Yanlin Song, Jin Zhai, Biqian Liu, Jian Xu, Lei Jiang, Daoben Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** No 7, 800 (2003).
25. R. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, G.B.Y. Christie, G.T. Lonergan, *Polym. Testing* **23**, 17 (2004).
26. O.N. Tretinnikov, Y. Ikada, *Langmuir* **10**, 1606 (1994).