

УДК 544.164

## ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ГИДРОКСИАПАТИТА

О.Н. МУССКАЯ<sup>1</sup>\*, В.К. КРУТЬКО<sup>1</sup>, А.И. КУЛАК<sup>1</sup>, Ю.А. ЛЕСНИКОВИЧ<sup>2</sup><sup>1</sup> ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси», ул. Сурганова 9/1, 220072, г. Минск, Беларусь<sup>2</sup> УО «Белорусский государственный университет», химический факультет, ул. Ленинградская, 14, 220050, г. Минск, Беларусь

*Исследовано влияние добавки гидроксиапатита в гелевой форме на физико-химические свойства пленочных композитов на основе 10 мас. % поливинилового спирта. Установлено ингибирующее действие гидроксиапатита на процессы дегидратации поливинилового спирта без изменения положения основных спектральных полос оптического поглощения в температурном интервале 80–210 °С, а также увеличение общего поглощения и упрочнение в 2 раза пленок поливинилового спирта в присутствии 2–9 мас. % гидроксиапатита..*

**Ключевые слова:** поливиниловый спирт, гидроксиапатит, композиционные материалы, спектр поглощения

### Введение

Перспективным подходом к уменьшению жесткости биоматериалов на основе фосфатов кальция является создание композитов с полимерной матрицей. В отличие от жесткой керамики полимерные матрицы обладают эластичностью, благодаря которой могут использоваться для получения губчатых пластин, гелей, комплексных структур со сложными пористыми сетями и каналами. Среди синтетических полимеров значительный интерес представляет поливиниловый спирт (ПВС), который обладает биосовместимостью, эластичностью и химической стабильностью. В медицинской практике ПВС используется в качестве компонента искусственного суставного хряща [1], в составе препаратов пролонгированного и остеокондуктивного действия [2, 3].

Известно [4–7], что одним из способов регулирования физико-химических свойств полимерных материалов является термическое и УФ-воздействия, которые в случае ПВС могут привести, как к частичной дегидратации полимера с образованием системы полиеновых связей [5], так и его частичному либо полному разрушению. Кроме того, введение различных добавок (наночастиц серебра [8], гетерополикислот [9] и др.) в пленку ПВС даже в незначительных количествах существенно изменяет физико-химические и биологические свойства полимерной матрицы. В частности, в присутствии сильных минеральных кислот (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl) дегидратация ПВС протекает при более низ-

ких температурах (100–140 °С), при этом образуются как короткоцепочечные, так и длинноцепочечные полиены, поглощающие в УФ и видимой области спектра [10, 11].

В связи с тем, что в состав кальцийфосфатных биоматериалов часто входит гидроксиапатит (ГА) – аналог минеральной составляющей зубной и костной тканей [12], значительный интерес представляет изучение свойств композитов ПВС/ГА.

Несмотря на разнообразные исследования [13–16], проводимые в этом направлении, действие температурного фактора – важного технологического параметра при получении и стерилизации готовых биоматериалов для костной пластики, до настоящего времени является малоизученным.

**Цель данной работы** – получение пленочных композитов ПВС/ГА, а также изучение влияния повышенной температуры и количества вводимой добавки ГА на их физико-химические свойства и стабильность.

### Материалы и методы исследования

Пленки ПВС/ГА, содержащие от 0,5 до 33,0 мас. % ГА, 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 на стеклянную подложку размером 2×7 см с последующим высушиванием на воздухе при комнатной температуре. Полученные пленки ПВС/ГА толщиной около 0,2 мм отделяли от подложки и прогревали при 85, 135, 150 и 180 °С в течение 1 ч.

\* — Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: musskaja@igic.bas-net.by

В качестве исходных компонентов для получения пленочных композитов использовали ПВС (марка 11/2 высшего сорта с содержанием ацетатных групп 5–6 %) и 5 % гель ГА, синтезированный взаимодействием гидрофосфата аммония с хлоридом кальция (Sigma-Aldrich) при pH 10–11 по ранее разработанной нами методике [17, 18]. Водные растворы 10 % ПВС готовили растворением полимера в дистиллированной воде при нагревании на водяной бане до 80 °С.

Дифференциальный термический анализ образцов проводили в потоке аргона (разрешение ТГ 2 мкг) на совмещенном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC LUXX (Германия) при скорости нагрева 10,0 °С/мин, скорости подачи аргона

20 мл/мин; масса навески составляла 29–58 мг.

Морфологию поверхности пленочных образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 Carl Zeiss (Германия). Оптические спектры пропускания пленок регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453 (США).

Прочность разрыва ( $\sigma$ ) и относительное удлинение ( $\epsilon$ ) пленок определяли по кривой растяжения, полученной при испытании на разрывной машине Testometric M350-10CT (Англия), скорость растяжения 1 мм/мин.

## Результаты и их обсуждение

Согласно данным дифференциального терми-

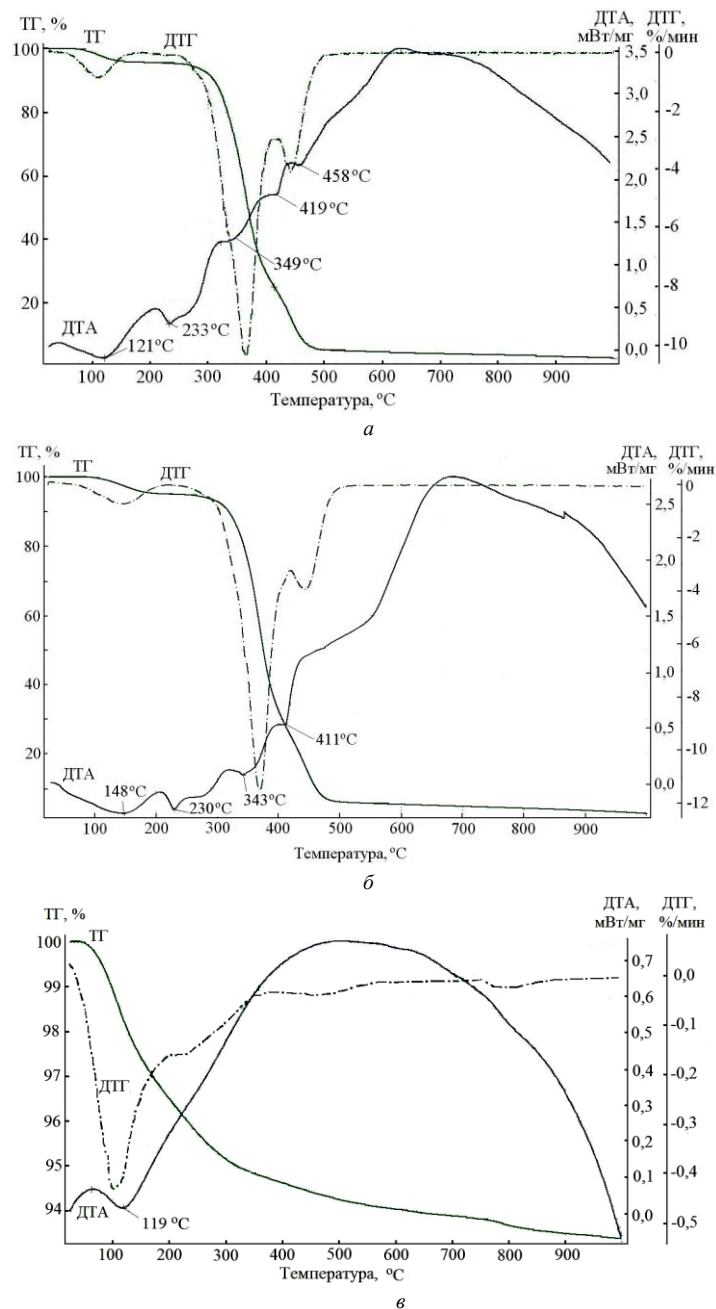


Рисунок 1 – ТГ, ДТГ, ДТА кривые пленки ПВС (а), пленочного композита ПВС/ 5% ГА (б), порошка ГА (в)

ческого анализа термические превращения пленки ПВХ происходят в 3 основные стадии (рис. 1а). Первая стадия в интервале температур 55–170 °С сопровождается удалением адсорбированной воды и частичной деструкцией ПВХ; при 121 °С наблюдается эндотермический пик и потери массы составляют 5 %. На второй стадии (209–420 °С) продолжается деструкция ПВХ, видны эндозффекты при 233, 349, 419 °С, общая потеря массы составляет 75 %. На третьей стадии завершается деструкция полимера и его полное сгорание происходит при 600 °С.

При введении 5 % ГА в пленку ПВХ (рис. 1б) процессы дегидратации на первой стадии происходят при более высоких температурах (80–210 °С), эндозффект наблюдается при 148 °С. Однако на второй и третьей стадии добавка ГА практически не влияет на деструкцию пленки ПВХ. Положение эндозффектов в интервале температур 210–600 °С практически не изменяется. Следует отметить, что при нагревании порошка индивидуального ГА (рис. 1в) потери массы незначительны и составляют 3,5 % при 200 °С и до 6 % при дальнейшем его нагревании до 900 °С, что соответствуют удалению адсорбированной и кристаллогидратной воды, как было показано нами ранее [19].

Таким образом, введение ГА в состав пленки ПВХ затормаживает дегидратацию полимера в температурном интервале 80–210 °С. В связи с этим более детальное изучение физико-химических свойств композитных пленок ПВХ/ГА осуществляли после прогрева при относительно невысоких температурах (85, 135, 150 и 180 °С).

Непрогретые пленки ПВХ являются оптически

прозрачными, при введении в их состав ГА визуально наблюдается уменьшение пропускающей способности. Согласно данным СЭМ (рис. 2а), введение ГА в состав пленки ПВХ приводит к повышению ее неоднородности, что особенно заметно при 33 % содержании ГА. На снимках таких образцов видны хаотично расположенные агломераты частиц (рис. 2б).

Прогрев пленок ПВХ и ПВХ / 5 % ГА приводит к окрашиванию образцов от светло-желтого (при 135 °С) до темно-коричневого (при 180 °С). Поверхность пленки становится более гладкой, отдельные частицы и агломераты покрыты слоем полимера, однако на некоторых участках пленки видны следы ее частичной деформации (рис. 2в).

Оптический спектр непрогретой пленки ПВХ характеризуется незначительным поглощением в области 200–400 нм (рис. 3а, кривая 1), соответствующим ацетатным группам согласно [20]. При введении ГА в пленку ПВХ происходит увеличение общего поглощения, преимущественно, вследствие усиления эффектов светорассеяния (рис. 3а, кривые 2, 3). Величина оптической плотности при 600 нм с повышением содержания ГА до 33,0 мас. % существенно возрастает по сравнению с исходной пленкой ПВХ и составляет 1,51 отн. ед. Предполагается, что ПВХ располагается на поверхности ГА и взаимодействует с ним за счет ОН-групп, склеивая частицы ГА в достаточно большие агрегаты, что подтверждается литературными данными [21].

При повышении температуры прогрева пленок ПВХ и ПВХ/ГА от 135 до 150 °С повышается уро-

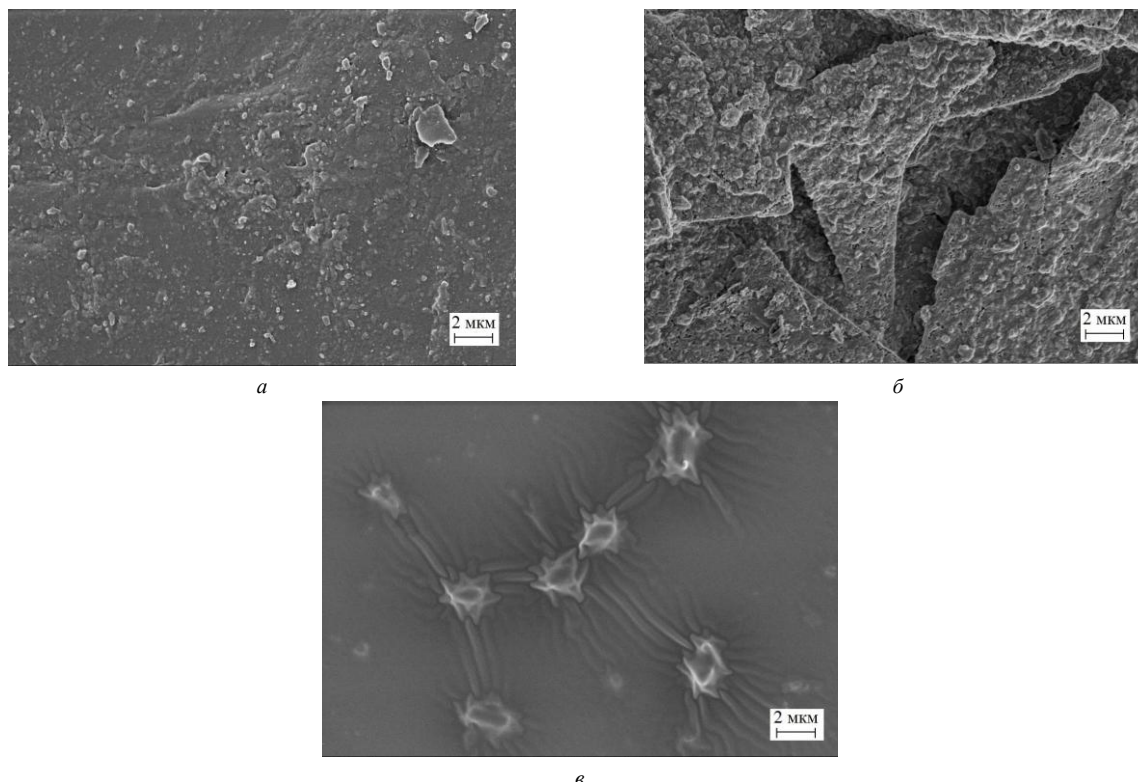


Рисунок 2 – Морфология поверхности пленок ГА/ПВХ: а – 4,8; б – 33,0; в – 4,8 (180°С) % ГА

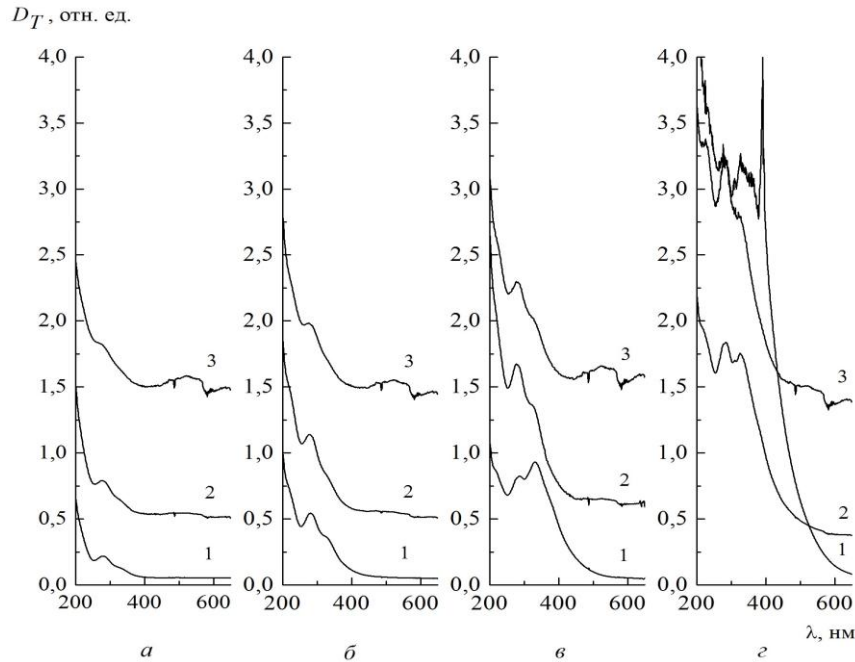


Рисунок 3 – Спектры поглощения пленок ПВС и ПВС/ГА, содержащих ГА (%): 1 – 0; 2 – 5,0; 3 – 33,0, которые были прогреты при 85 °C (а), 135 °C (б), 150 °C (в), 180 °C (г)

вень общего поглощения и заметно возрастает интенсивность полосы в области 260–300 нм (рис. 3б, в). Кроме того, появляется новый пик поглощения пленки ПВС при  $\lambda_{\max} = 320$  нм (рис. 3б, в, кривая 1) и с увеличением концентрации ГА данный пик становится малозаметным (рис. 3б, в, кривые 2, 3).

Прогрев при 180 °C (рис. 3г) приводит к дальнейшему возрастанию оптической плотности в максимумах поглощения и появлению ряда новых полос поглощения, соответствующих полиеновым фрагментам с тремя сопряженными связями и ненасыщенным карбонильным фрагментам ( $R-(CH=CH)_2-CO-OH$ ,  $R-(CH=CH)_2-CO-R$ , где R – фрагмент цепи ПВС  $-(CH_2-CHOH)_m-$  с числом звеньев ( $m$ ) согласно [10, 11]. Следует отметить, что другие пики на спектрах поглощения не появляются. Они всего лишь становятся более интенсивными и яркими с ростом температуры.

Сравнительный анализ значений первого максимума оптической плотности, определенного за вычетом фона рассеяния ( $D'_{T_{\max}}$  при 280 нм), показал, что в интервале температур 20–135 °C оптическая плотность пленок ПВС и ПВС/ГА практически не изменяется при различном содержании ГА (2,4–33,0 мас. %) (рис. 4). Повышение температуры прогрева пленок до 150–180 °C приводит к резкому повышению значений оптической плотности. Максимальные значения оптической плотности характерны для пленок ПВС без ГА либо с минимальным его содержанием (0,5 мас. %), что особенно становится заметно при 180 °C. Из этих данных можно заключить, что в присутствии 2–33 мас. % ГА происходит торможение процесса деструкции ПВС в температурном интервале 150–180 °C.

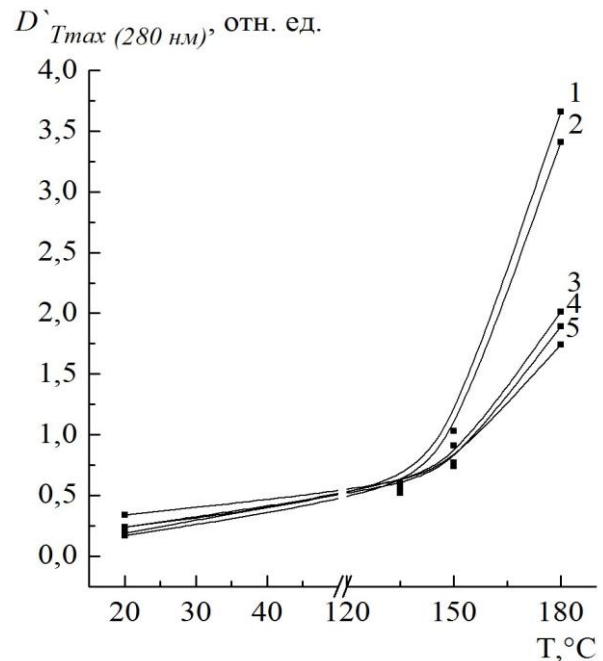


Рисунок 4 – Зависимость оптической плотности, полученной при отражении, от температуры прогрева пленочного композита ПВС/ГА, содержащего ГА (%): 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 2,4; 4 – 5,0; 5 – 33,0

Результаты механических испытаний показали, что при относительной деформации ( $\epsilon$ ) 3 % предел прочности на разрыв пленки ПВС составляет 40,8 МПа, а при  $\epsilon=3-8$  % для нее характерно пластическое течение полимера (рис. 5, кривая 1).

Введение 2–9 мас. % ГА в пленки ПВС приводит к повышению их прочности до 88,8 МПа (рис. 5, кривые 2, 3), однако при достаточно высоком содержании ГА (33 мас. %) пленки становятся хрупкими и разрушаются при незначительной нагрузке

(17,3 МПа) практически сразу по всей площади в последней точке кривой при незначительной деформации 0,7%. Прогрев пленок до 135–150 °С также способствует разрушению образцов при более низком значении напряжения разрыва (рис. 5, кривые 4, 5), но при большей величине деформации по сравнению с исходными непрогретыми пленками.

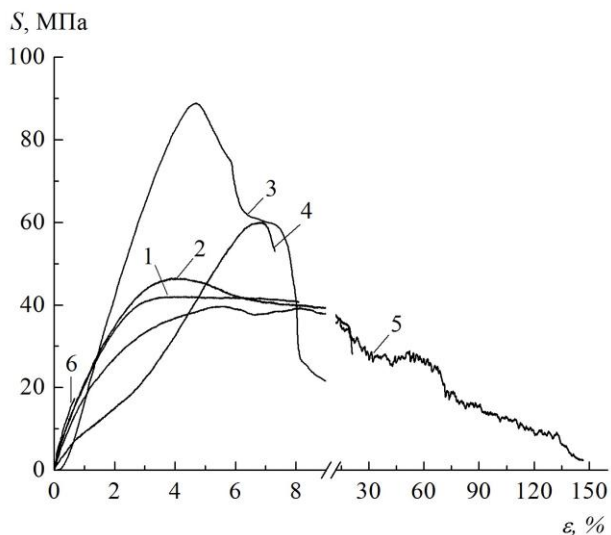


Рисунок 5 – Зависимость напряжения прочности на разрыв от относительной деформации пленочного композита ПВС/ГА, содержащего ГА (%): 1 – 0; 2 – 2,4; 3 – 9,0; 4 – 9,0 (135 °С); 5 – 9,0 (150 °С); 6 – 33,0 (135 °С)

## Выводы

Методами дифференциального термического анализа, сканирующей электронной микроскопии, оптической спектрофотометрии и механических испытаний на прочность при разрыве установлено, что введение ГА в состав пленок ПВС затормаживает процессы дегидратации на первой стадии термодеструкции полимера, а также способствует упрочнению пленок при содержании ГА до 9 мас.%. Показано, что дальнейшее повышение содержания ГА в пленке ПВС является нецелесообразным, поскольку приводит к появлению хрупкости и разрушению образцов при небольших значениях напряжения разрыва.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ГПНИ «Химические технологии и материалы» (задание 1.04) и гранта Всемирной федерации ученых (World Federation of Scientists 2016–2017).

*Авторы выражают благодарность сотруднику Физического факультета БГУ А.К. Кулешову за помощь в проведении механических испытаний композитных пленок*

## Обозначения

ГА – гидроксиапатит; ДТА – дифференциальный термический анализ; ДТГ – дифференциальная термогравиметрия; ПВС – поливиниловый спирт; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ТГ – термогравиметрия.

## Литература

1. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol) / hydroxylapatite hybrid hydrogels / Yudong Zheng [et al.] // J. Composite Mater. – 2007. – Vol. 41, № 17. – P. 2071–2082.
2. Pal, K. Polyvinyl alcohol–gelatin patches of salicylic acid: preparation, characterization and drug release studies / K. Pal, A.K. Banthia, D.K. Majumdar // J. Biomater. Appl. – 2006. – Vol. 21. – P. 75–91.
3. Poly(vinyl alcohol) / collagen / hydroxyapatite hydrogel: Properties and in vitro cellular response / W. Song [et al.] // J. Biomed. Mater. Res. A. – 2012. – Vol. 100A, № 11. – P. 3071–3079.
4. Kaczmarek, H. The effect of UV-irradiation on poly(vinyl alcohol) composites with montmorillonite / H. Kaczmarek, A. Podgorski // J. Photochem. Photobiol. A. – 2007. – Vol. 191. – P. 209–215.
5. Sionkowska, A. Photochemical stability of collagen / poly(vinyl alcohol) blends / A. Sionkowska, J. Skopinrska, M. Wisniewski. // Polym. Degrad. Stab. – 2004. – Vol. 83. – P. 117–125.
6. Vijayalakshmi, S.P. Photodegradation of poly(vinyl alcohol) under UV and pulsed-laser irradiation in aqueous solution / S.P. Vijayalakshmi, G. Madras. // J. Appl. Polymer. Sci. – 2006. – Vol. 102. – P. 958–966.
7. Synthesis, thermal and antimicrobial studies of chitosan / starch / poly(vinyl alcohol) ternary blend films / S. Arora [et al.] // Der Chemica Sinica. – 2011. – Vol. 2, № 5. – P. 75–86.
8. Потапов, А.Л. Морфология серебряных наночастиц, сформированных в поливинилспиртовой пленке / А.Л. Потапов, Н.А. Иванова, В.Е. Агабеков // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т. 2, № 3. – С. 24–29.
9. Получение и оптические свойства поляризационных пленок на основе нанокомпозитов поливиниловый спирт-гетерополикислота / Н.И. Сушко [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т. 2, № 3. – С. 30–34.
10. Кулак, А.И. Влияние хлорида алюминия на формирование системы полисопряженных связей на начальной стадии термического разложения поливинилового спирта / А.И. Кулак, Г.В. Бондарева, О.А. Щуревич // ЖПС. – 2013. – Т. 80, № 1. – С. 33–38.
11. Кулак, А.И. Ширина запрещенной зоны и оптические переходы в полиенах, образующихся при термической деструкции поливинилового спирта / А.И. Кулак, Г.В. Бондарева, О.А. Щуревич // ЖПС. – 2013. – Т. 80, № 3. – С. 397–402.
12. Нанокомпозиционные биоматериалы на основе ксерогеля гидроксиапатита / О.Н. Мусская [и др.] // ФХС. – 2011. – Т. 37, № 5. – С. 702–713.
13. Effect of preparation methods on mechanical properties of PVA/HA composite hydrogel / Dekun Zhang [et al.] // J. Biomic Eng. – 2010. – Vol. 7. – P. 235–243.
14. Synthesis of poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofibers incorporating hydroxyapatite nanoparticles as future implant materials / F.A. Sheikh [et al.] // Macromol. Res. – 2010. – Vol. 18, № 1. – P. 59–66.
15. Asran, A.Sh. Polyvinyl alcohol–collagen–hydroxyapatite biocomposite nanofibrous scaffold: Mimicking the key features of natural bone at the nanoscale level / A.Sh. Asran, S. Henning, G.H. Michler // Polymer. – 2010. – Vol. 51, No 4. – P. 868–876.
16. In vitro behaviors of hydroxyapatite reinforced polyvinyl alcohol hydrogel composite / Gang Wu [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 107, No 2–3. – P. 364–369.

17. Влияние способа дегидратации геля гидроксиапатита на физико-химические свойства нанокристаллического ксерогеля / В.К. Крутько [и др.] // ЖОХ. – 2007. – Т. 77, № 3. – С. 366–373.
18. Образование гидроксиапатита в условиях комбинированной обработки геля на стадии вторичного созревания / С.А. Уласевич [и др.] // ЖОХ. – 2015. – Т. 85, № 1. – С. 3–8.
19. Кинетика дегидратации ксерогеля гидроксиапатита в неизотермических условиях / О.Н. Мусская [и др.] // ЖОХ. – 2012. – Т. 82, № 8. – С. 1258–1262.
20. Смирнов, Л.В. Электронные спектры поглощения поливинилового спирта / Л.В. Смирнов, Н.В. Платонова, Н.П. Куликова // ЖПС. – 1968. – Т. 8, № 2. – С. 309–314.
21. Сафронова, Т.В. Керамика на основе гидроксиапатита кальция, синтезированного в присутствии ПВС / Т.В. Сафронова, М.А. Шехирев, В.И. Путляев // Стекло и керамика. – 2007. – № 11. – С. 32–36.

---

O.N. Muskaya, V.K. Krut'ko, A.I. Kulak, Yu. A. Lesnikovich  
**Composite films based on polyvinyl alcohol and hydroxyapatite**

The effect of the hydroxyapatite addition in the gel form on the physicochemical properties of composite films based on 10% polyvinyl alcohol was studied. It has been established that hydroxyapatite has an inhibitory effect on polyvinyl alcohol dehydration without changing the position of the main spectral bands of optical absorption at the temperature range 80–210 °C; and promoted hardening in 2 times of polyvinyl alcohol films in the presence of 2–9 wt. % hydroxyapatite.

**Keywords:** polyvinyl alcohol, hydroxyapatite, composite materials, absorption spectrum.

*Поступила в редакцию 14.04.2017.*

© О.Н. Мусская, В.К. Крутько, А.И. Кулак, Ю.А. Лесникович, 2017