

**РЕЗОРБИРУЕМЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА  
ОСНОВЕ НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И  
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

*Мусская О.Н., Крутько Е.Н., Крутько В.К., Глазов И.Е., Кулак А.И.*

**Мусская О.Н.**

*Кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Институт  
общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
г. Минск, Беларусь  
musskaja@igic.bas-net.by*

**Крутько Е.Н.**

*Старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии Наци-  
ональной академии наук Беларуси,  
г. Минск, Беларусь  
ev\_krutsko@igic.bas-net.by*

**Крутько В.К.**

*Кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией, Институт об-  
щей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
г. Минск, Беларусь  
tsuber@igic.bas-net.by*

**Глазов И.Е.**

*Кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт общей и  
неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
г. Минск, Беларусь  
che.glazov@mail.ru*

**Кулак А.И.**

*Доктор химических наук, академик, директор, Институт общей и неорганиче-  
ской химии Национальной академии наук Беларуси,  
г. Минск, Беларусь  
kulak@igic.bas-net.by*

*Разработаны резорбируемые пленочные полимерные материалы на основе  
натрийкарбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и поливинилового спирта (ПВС).  
Показана возможность регулирования гидрофильно-гидрофобных свойств, а  
также степени резорбции пленочных материалов Na-КМЦ / ПВС в зависимости  
от их состава и термической обработки. Выдерживание образцов в модельном  
растворе синтетической межтканевой жидкости в течение месяца выявило их  
повышенную степень резорбции (более 50 %). Полученные материалы перспек-  
тивны в качестве резорбируемых носителей для биоактивных компонентов.*

**Ключевые слова:** *резорбируемые пленочные полимерные материалы;  
натрийкарбоксиметилцеллюлоза; поливиниловый спирт.*

## **RESORBABLE FILM POLYMERIC MATERIALS BASED ON SODIUM CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND POLYVINYL ALCOHOL**

**Musskaya O.N.**

*PhD Sci. (Chemistry), Assistant Professor, Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk*

*musskaja@igic.bas-net.by*

**Krutsko E.N.**

*Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk*

*ev\_krutsko@igic.bas-net.by*

**Krut'ko V.K.**

*PhD Sci. (Chemistry), Assistant Professor, Head of the Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk*

*tsuber@igic.bas-net.by*

**Glazov I.E.**

*PhD Sci. (Chemistry), Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk*

*che.glazov@mail.ru*

**Kulak A.I.**

*Dr. Sci. (Chemistry), academician, director Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk*

*kulak@igic.bas-net.by*

*Resorbable film polymer materials based on sodium carboxymethylcellulose (Na-CMC) and polyvinyl alcohol (PVA) have been developed. The ability to control the hydrophilic-hydrophobic properties and resorption degree of Na-CMC/PVA film materials depending on their composition and heat treatment has been demonstrated. Exposure of the samples to a solution simulating synthetic interstitial fluid for a month demonstrated an increased resorption degree (over 50 %). The resulting materials hold promise as resorbable carriers for bioactive components.*

**Key words:** *resorbable film polymer materials; sodium carboxymethylcellulose; polyvinyl alcohol.*

Полимерные пленки представляют собой гибкие и эластичные материалы, которые находят широкое применение в качестве упаковочных материалов, барьерных и изоляционных мембран, носителей биоактивных компонентов и др. [1-3]. Область применения полимерных пленок определяется природой полимера, особенностями его физико-химических свойств, а также способом получения таких материалов. Известно, что в случае образования интерполимерных комплексов происходит заметное изменение их физико-химических свойств, что особенно актуально при разработке материалов на их основе с улучшенными характеристиками, например, повышенной механической прочностью. В случае разработки материалов медицинского назначения полимеры не должны вызывать аллергию, воспаление и отторжение, обеспечивая оптимальный терапевтический

эффект. Целью данной работы являлась разработка резорбируемых пленочных полимерных материалов на основе интерполимерных комплексов биосовместимых полимеров – натрийкарбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и поливинилового спирта (ПВС) в качестве носителей для активных компонентов.

Пленочные полимерные материалы получали методом полива 7 мас. % растворов Na-КМЦ (ультранизкой вязкости – 15–50 мПа·с для 4 % раствора) и ПВС ( $M_r$  72000 г/моль) при различных объемных соотношениях 1:(0,3–3,0), содержащих 0,1–3,0 об.% глицерина в качестве пластификатора. Растворы полимеров наносили на стеклянную поверхность в количестве 80–230 мкл/см<sup>2</sup> в виде одного или нескольких слоев. Каждый слой высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 1–2 суток. При получении многослойных полимерных материалов количество раствора полимера для первого слоя составляло 80 мкл/см<sup>2</sup>. Дополнительно часть образцов выдерживали при 85°C в течение 1–2 ч, особенно в случае многослойных пленочных полимерных материалов Na-КМЦ / ПВС для предотвращения их деформации при нанесении второго слоя.

Гидрофильно-гидрофобные свойства пленочных материалов оценивали методом лежащей капли [4], измеряя краевые углы смачивания с использованием фотографических изображений осесимметричных лежащих капель. В качестве смачивающей жидкости использовали дистиллированную воду. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с излучением  $CuK_{\alpha}=1,5405\text{ \AA}$ . ИК-спектроскопию образцов осуществляли на ИК-Фурье-спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>, используя метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с кристаллом германия, охлаждаемым жидким азотом. Оптические спектры пропускания пленочных полимерных материалов регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453. Оценку резорбируемости образцов проводили путем выдерживания в модельном растворе синтетической межтканевой жидкости SBF (Simulated Body Fluid), приготовленным согласно методике [5], в течение от одних суток до месяца.

Выявлено, что механические свойства полученных пленочных материалов зависят, как от природы полимеров, так и толщины готовых образцов. При использовании растворов полимеров в небольшом количестве (80 мкл/см<sup>2</sup>) получают тонкие пленки (толщина 0,04 мм), которые легко рвутся при отделении их от стеклянной поверхности. Повышенной жесткостью обладают толстые пленки (толщина 0,2 мм), полученные при использовании растворов полимеров в количестве 230 мкл/см<sup>2</sup>. В случае использования растворов полимеров в количестве 150 мкл/см<sup>2</sup> получают эластичные пленки толщиной 0,1 мм, которые достаточно прочные и не рвутся при снятии их со стеклянной поверхности. Пленки на основе Na-КМЦ по сравнению с ПВС являются жесткими, неэластичными. В случае смеси полимеров эластичные пленки получают при содержании ПВС больше 50 % (соответствует соотношениям Na-КМЦ / ПВС 1:(1–3)). Дополнительная температурная обработка при 85°C не приводит к заметному изменению механических свойств полимерных пленок, определяющих их деформируемость и способность восстанавливать форму при отделении от стеклянной поверхности.

Полимерные пленки после высушивания при комнатной температуре характеризуются контактным углом смачивания  $30\text{--}51^\circ$ , что свидетельствует об их высокой гидрофильности. Следует отметить, что пленочные материалы на основе Na-КМЦ являются хорошо растворимыми и более гидрофильными по сравнению с ПВС. В случае использования интерполимерных комплексов Na-КМЦ / ПВС, как правило, гидрофильно-гидрофобные свойства пленок на их основе определяются количеством ПВС. Дополнительное выдерживание пленочных полимерных материалов при  $85^\circ\text{C}$  (соответствует температуре стеклования ПВС) приводит к снижению гидрофильности поверхности с увеличением продолжительности от 1 до 2 ч, как для ПВС, так и Na-КМЦ / ПВС за счет структурирования полимеров. Характерно, что контактный угол многослойных пленок ( $43\text{--}62^\circ$ ) меньше по сравнению с однослойными пленками аналогичного состава ( $46^\circ$ ), поскольку поверхность первого слоя является гидрофильной и хорошо смачивается при последующем нанесении нового слоя из водного раствора полимера, что приводит к изменению надмолекулярной структуры полимеров.

Согласно данным рентгенофазового анализа пленочные материалы (рис. 1) содержат аморфные (рефлексы Na-КМЦ при  $21,6^\circ$ , ПВС – при  $2\theta$   $19,7^\circ$ ) и кристаллические (рефлексы полимеров при  $2\theta$   $12,6^\circ$ ,  $25,1^\circ$  и  $29,7^\circ$ ) области, что согласуется с литературными данными [6–8]. Термическая обработка при  $85^\circ\text{C}$  пленок, содержащих ПВС, сопровождается формированием более кристаллической структуры полимера и проявляется в снижении смачиваемости их поверхности (рис. 2).

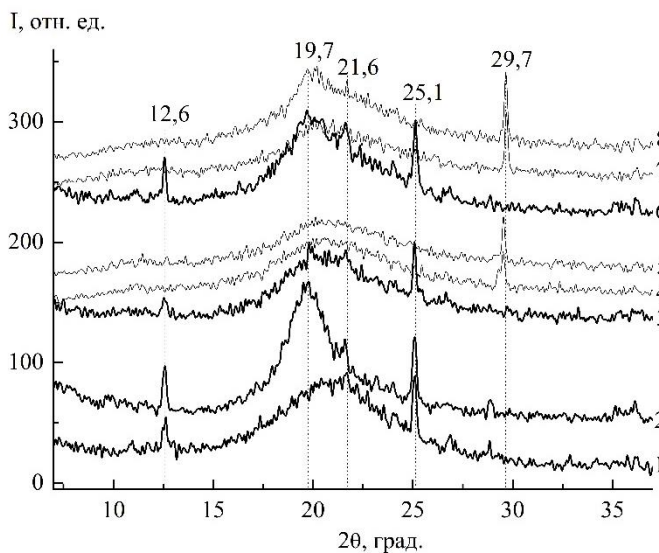


Рис. 1. Дифрактограммы пленочных полимерных материалов с содержанием глицерина 1,5 об.% в различных соотношениях Na-КМЦ/ПВС и времени термической обработки при  $85^\circ\text{C}$ :  
 1 – 1:0, без обработки; 2 – 0:1, без обработки;  
 3 – 1:0,4, без обработки;  
 4 – 1:0,4, 1 ч; 5 – 1:0,4, 2 ч; 6 – 1:1, без обработки;  
 7 – 1:1, 1 ч; 8 – 1:1, 2 ч

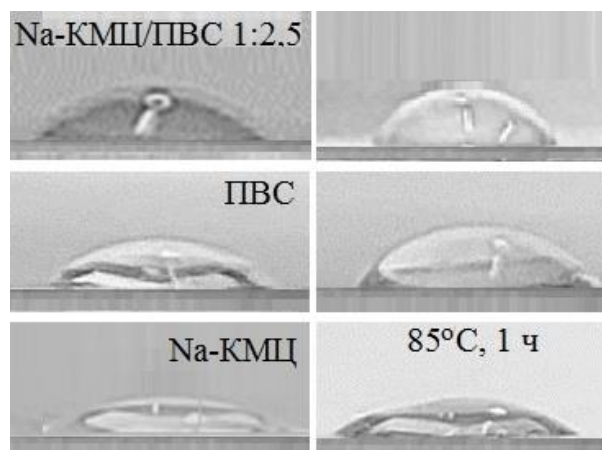


Рис. 2. Фотографические изображения водных капель на поверхности пленочных полимерных материалов (Na-КМЦ, ПВС и Na-КМЦ/ПВС при соотношении 1:2,5), высушенных при комнатной температуре и прогретых при  $85^\circ\text{C}$  в течение 1 ч

Температурная обработка при 85°C образцов с разными соотношениями полимеров Na-КМЦ/ПВС (1:0,4 и 1:1) приводит к исчезновению рефлекса при 2θ 12,6° и смещению некоторых рефлексов в область больших углов, что свидетельствует о взаимодействии полимеров с изменением надмолекулярной структуры, что согласуется с данными ИК-спектроскопии и спектрофотометрии.

Выдерживание пленочных полимерных материалов в растворе SBF в течение от одних суток до месяца показало, что степень резорбции образцов, прогретых при 85°C в течение 2 ч, при большом количестве Na-КМЦ через одни сутки составляет практически 57 мас.%, что связано с повышенной гидрофильностью данного полимера. В случае пленочных образцов ПВС или Na-КМЦ/ПВС общей закономерности в изменении массы при растворении не наблюдается, что, вероятно, связано, как с резорбцией, так и образованием апатитового соединения на поверхности пленки за счет наличия в растворе SBF ионов кальция и фосфата, а также значения величины pH 7,4, способствующем образованию биоapatитового слоя. В случае смеси полимеров Na-КМЦ/ПВС растворение пленок происходит более заметно (скорость растворения выше в 5 раз) по сравнению с пленками на основе индивидуального ПВС.

Введение биоактивных компонентов в состав таких материалов позволит их использовать при лечении различных заболеваний. В частности, ранее нами [8] были разработаны пленочные композиты на основе ПВС и гидроксиапатита (ГА, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) – основного неорганического компонента костной и зубной ткани человека и животных. Установлено ингибирующее действие ГА на процессы дегидратации ПВС в температурном интервале 80–210°C без изменения положения спектральных полос оптического поглощения, а также улучшение механических свойств полимерных пленок в присутствии 2–9 мас. % ГА. Включение фосфатных частиц в биополимерную матрицу позволяет добиться как улучшения биосовместимости, так и увеличения прочности. Таким образом, пленочные полимерные материалы, содержащие аморфизированные фосфаты кальция, преимущественно ГА, выполняя временную барьерную функцию, могут постепенно высвобождать ионы кальция и фосфата, что обеспечит эффективность регенерации поврежденных твердых тканей. В случае введения наночастиц серебра дополнительно может быть достигнута противомикробная защита таких биоматериалов.

Пленочные материалы на основе Na-КМЦ являются хорошо растворимыми в водных растворах и характеризуются повышенной гидрофильностью по сравнению с ПВС и Na-КМЦ / ПВС. Показана возможность повышения гидрофобных свойств, а также регулирования степени резорбции пленочных композиционных материалов Na-КМЦ / ПВС в зависимости от их состава и термической обработки при 85°C. Выдерживание пленочных полимерных материалов в модельном растворе SBF в течение 1–30 суток выявило повышенную степень резорбции (более 50 %) образцов, содержащих Na-КМЦ. Пленочные полимерные материалы Na-КМЦ / ПВС перспективны в качестве носителей для активных компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ “Химические процессы и технологии” на 2026–2030 гг. по заданию 2.1.04.3 и гранта БРФФИ № T25ИНДА-001.

### **Список литературы**

1. Kalita, H. Fabrication and characterization of polyvinyl alcohol/metal (Ca, Mg, Ti) doped zirconium phosphate nanocomposite films for scaffold-guided tissue engineering application / H. Kalita, P. Pal, S. Dhara, A. Pathak // *Materials Science and Engineering C*. – 2017. – V. 71. – P. 363–371.
2. Rokaya, D. Polymeric materials and films in dentistry: An overview / D. Rokaya, V. Srimaneepong, J. Sapkota, J. Qin, K. Siraleartmukul, V. Siritwongrungronson // *Journal of Advanced Research*. – 2018. – V. 14. – P. 25–34.
3. Hasimi, A. Transport of water in polyvinyl alcohol films: Effect of thermal treatment and chemical crosslinking / A. Hasimi, A. Stavropoulou, K.G. Papadokostaki, M. Sanopoulou // *European Polymer Journal*. – 2008. – V. 44. – P. 4098–4107.
4. Stalder, A.F. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops / A.F. Stalder, T. Melchior, M. Müller, D. Sage, Th. Blu, M. Unser // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – V. 364, № 1–3. – P. 72–81.
5. Kokubo, T. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? / T. Kokubo, H. Takadama // *Biomaterials*. – 2006. – V. 27, I. 15. – P. 2907–2915.
6. Мусская, О.Н. Модифицирование волоконных целлюлозных материалов аморфизированными фосфатами кальция и наночастицами меди / О.Н. Мусская, В.К. Крутько, А.И. Кулак, Е.Н. Крутько // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 811–819.
7. Ушаков, С.Н. Поливиниловый спирт и его производные / С.Н. Ушаков. – Л.: Изд-во АН СССР. – в 2 т. – Т. 1. 1960. – 552 с.
8. Мусская, О.Н. Пленочные композиты на основе гидроксиапатита и поливинилового спирта / О.Н. Мусская, В.К. Крутько, А.И. Кулак, Ю.А. Лесникович // *Полимерные материалы и технологии*. – 2017. – Т. 3, № 2. – С. 28–33.