

УДК 539.412.1, 539.411.42

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА, НАПОЛНЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОМ

Чердынцев В.В., Сенатов Ф.С., Максимкин А.В., Чуков Д.И.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Ленинский пр-т, 4

Методом механического смешения и термопрессования получены пористые композиционные материалы на основе биоразлагаемого полигидроксибутирата (ПГБ) и гидроксиапатита (ГАП). У полученных образцов материалов исследованы механические свойства при растяжении и сжатии. Исследования показали, что экспериментальные образцы полимерных нанокомпозитов ПГБ/ГАП со степенью наполнения до 35% масс. имеют высокий предел прочности при растяжении – более 30 МПа. При больших степенях наполнения наблюдается более хрупкое разрушение материала и снижение прочности. Прочность при сжатии также сильно снижается при степени наполнения выше 40% масс. ГАП. Модуль упругости при сжатии разработанного композита ПГБ/ГАП меньше модуля упругости костной ткани, поэтому это не будет приводить к возникновению микронапряжений на границе материал-кость. Рекомендуемой степенью наполнения биodeградируемой матрицы ПГБ дисперсным биоактивным ГАП является 20% по массе. Данная степень наполнения не снижает биоактивности и не ведет к снижению прочности пористого композиционного материала.

Ключевые слова: полигидроксибутират, гидроксиапатит, композит, механические свойства.

MECHANICAL PROPERTIES OF POROUS COMPOSITES BASED ON POLYHYDROXYBUTYRATE FILLED WITH HYDROXYAPATITE

Cherdyntsev V.V., Senatov F.S., Maksimkin A.B., Chukov D.I.

National University of Science and Technology “MISIS”, 119049, Moscow, Leninsky prospect, 4

Porous composite materials based on biodegradable polyhydroxybutyrate (PHB) and hydroxyapatite (HAP) were obtained by mechanical mixing and hot-pressing. Mechanical properties of materials were studied in tension and compression tests. Studies have shown that polymer nanocomposites of experimental samples PHB / HAP with the degree of filling up to 35% by weight have a high tensile strength - of more than 30 MPa. At high degrees of filling a brittle fracture of the material and the strength reduction were observed. Compressive strength is also greatly reduced in case of filling degree above 40% by weight of HAP. Compressive modulus of the composite PHB / HAP is smaller than modulus of bone, so it will not lead to growth of microstrain in bone-material border. Recommended degree of filling of biodegradable matrix PHB with bioactive HAP is 20% by weight. This degree of filling does not decrease the bioactivity and do not lead to a reduction in strength of the porous composite material.

Keywords: polyhydroxybutyrate, hydroxyapatite, composite, mechanical properties.

1. Введение

Материал, предназначенный для регенерации поврежденной или отсутствующей костной ткани, должен отвечать многочисленным требованиям и представлять собой нетоксичный, биосовместимый и биоразлагаемый полимер. Он должен обладать необходимой прочностью и эластичностью и иметь достаточно развитую поверхность и пористую внутреннюю структуру. Помимо этого, в полимере должны присутствовать активные компоненты, стимулирующие процессы остеогенеза и остеоинтеграции имплантата с окружающими тканями. Поиск оптимального биорезорбируемого материала для использования в качестве матрикса для регенерации костной ткани является актуальной задачей.

Перспективным биodeградируемым полимером является полигидроксibuтират (ПГБ) [3]. ПГБ используется для инженерии костной ткани, так как способствует благоприятной адаптации костной ткани без признаков нежелательного хронического воспалительного ответа после имплантации [7], а также обладает хорошими механическими свойствами. По своим термопластичным свойствам ПГБ близок к полимерам типа полиэтилена и полипропилена.

Для увеличения остеоинтегративных свойств в качестве биоактивной керамики предлагается вводить дисперсный гидроксиапатит (ГАП) [2; 10].

2. Материалы и методика эксперимента

В качестве материала для биорезорбируемой матрицы использовали порошок полимера гидроксимасляной кислоты (полигидроксibuтират, ПГБ) торговой марки «БИОПЛАСТОТАН» производства ООО «БИОПЛАСТ» (г. Красноярск). В качестве биоактивного наполнителя использовали дисперсный порошок гидроксиапатита (ГАП) производства ЗАО «НПП ПОЛИСТОМ» плотностью 3,25 г/см³.

Смеси порошков ПГБ и ГАП подвергали механическому смешению на ножевой мельнице ИКА А11 со скоростью 25 000 об/мин в течение 5 минут. Степень наполнения варьировалась от 0 до 50% с шагом 10% масс.

Термопрессование механической смеси и получение изделий из порошковых композитов проводили с помощью гидравлического пресса MEGA KSC-10A с нагревом в течение 40 мин до 175 °С, выдержкой при этой температуре в течение 10 мин и последующим горячим прессованием и охлаждением под давлением. Порошковый композит помещали в уже нагретую пресс-форму. Давление при прессовании выбиралось исходя из анализа пористости и структуры материала изделия. Так как для свободного проникновения клеток ткани в материал имплантата требуется размер пор от 50 до 500 мкм, то было выбрано давление 0,5 МПа для получения пористых изделий.

Измерение предела прочности, предела текучести, относительного удлинения образца и модуля Юнга при растяжении проводили по ГОСТ 11262-80 [6] на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z 020, используя образцы размером 80×10×2 мм (длина рабочей части 30 мм, скорость движения активных захватов 200 мм/мин).

Измерение предела прочности, предела текучести, деформации образца и модуля Юнга при сжатии проводили по ГОСТ 9550-81 [4] на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z 020, используя образцы 24×12.5 мм (скорость сжатия 10 мм/мин) в соответствии с ГОСТ 4651-82 [5].

3. Результаты и их обсуждение

Образцы чистого (ненаполненного) ПГБ, полученного методом термопрессования при температуре 175 °С, деформировались без образования шейки (рис. 1). На основании полученных экспериментальных диаграмм с использованием программного обеспечения проводился расчет пределов текучести, модуля упругости, относительного удлинения при разрыве.

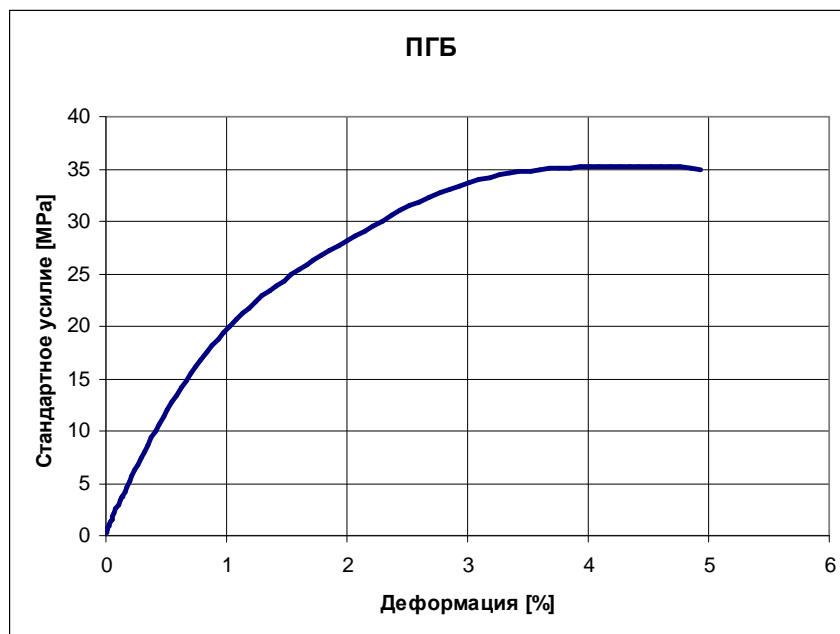


Рисунок 1 - Диаграмма растяжения чистого ПГБ

Испытания образцов композиционных материалов проводились с использованием зажимных губок с мелкой насечкой, что позволило обеспечить их надежное закрепление, не создавая локальной концентрации напряжений в области захватов. Выскользывания образцов в процессе испытания не наблюдалось. На рисунке 2 представлена диаграмма растяжения, характерная для композиционных материалов на основе ПГБ, анализ которой позволяет определить основные механические характеристики испытуемого материала, такие как предел прочности, условный предел текучести, модуль упругости и деформация при разрушении.

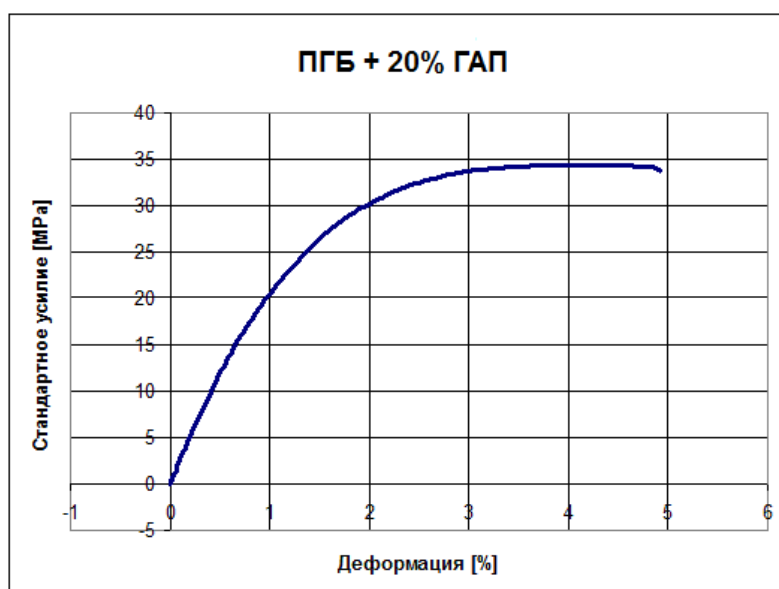


Рисунок 2 – Диаграмма растяжения композиционного материала ПГБ + 20% ГАП

При растяжении компактированных образцов композитов ПГБ/ГАП и чистого ПГБ наблюдается однородное течение композита без образования шейки. При введении керамического наполнителя в матрицу ПГБ происходит незначительное снижение предела прочности (рисунок 2, таблица 1). Такое поведение механических свойств наблюдается и в работе [8], в которой при введении 20% масс. наполнителя предел прочности при растяжении также снижался.

Таблица 1 – Физико-механические свойства экспериментальных образцов

	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Модуль Юнга	Относит. удлинение при разрыве, %
ПГБ	35,2	18,5	2550	4,9
ПГБ + 20% ГАП	34,4	19,7	2630	4,9

Разрушение ПГБ, как и других аморфно-кристаллических полимерных материалов, осуществляется по механизму распространения микротрещин. Керамические частицы тормозят прорастание трещин. Такое поведение механических свойств полимерных композитов является обычным, так как армирование полимерной матрицы твердыми частицами (в том числе наноразмерными порошками) приводит к увеличению модулей упругости и предела текучести [9]. Очень часто этот выигрыш в модуле упругости и пределе текучести является желательным, поскольку в большинстве случаев при функционировании материала в костной ткани эти свойства определяют устойчивость материала под нагрузкой без пластической деформации.

Однако при увеличении массовой доли наполнителя более 35% наблюдалось сильное снижение относительного удлинения и предела прочности композита. Это усугублялось пористой структурой композита. Поэтому для максимального выигрыша в механических свойствах без сильного уменьшения биоактивности нужно вводить наполнитель в количестве до 35% масс.

Из анализа разрушения образцов (рис. 3) композиционных материалов на основе ПГБ при сжатии наиболее однородное сжатие происходило у образцов, наполненных 20% масс. ГАП. При этой концентрации наполнителя не наблюдалось сильного растрескивания и отделения крупных частиц.



Рисунок 3 – Внешний вид образцов после испытаний на сжатие

Известно, что относительная деформация к моменту разрушения для трубчатых костей лежит в диапазоне от 6 до 6,7% [1]. Поэтому логичным представляется рассматривать не только предел прочности до разрушения, но и прочность при 6% деформации. На рисунке 4 представлена диаграмма сжатия, характерная для композиционных материалов на основе ПГБ, анализ которой позволяет определить основные механические характеристики испытуемого материала, такие как предел прочности, условный предел текучести, модуль упругости и деформация при сжатии.

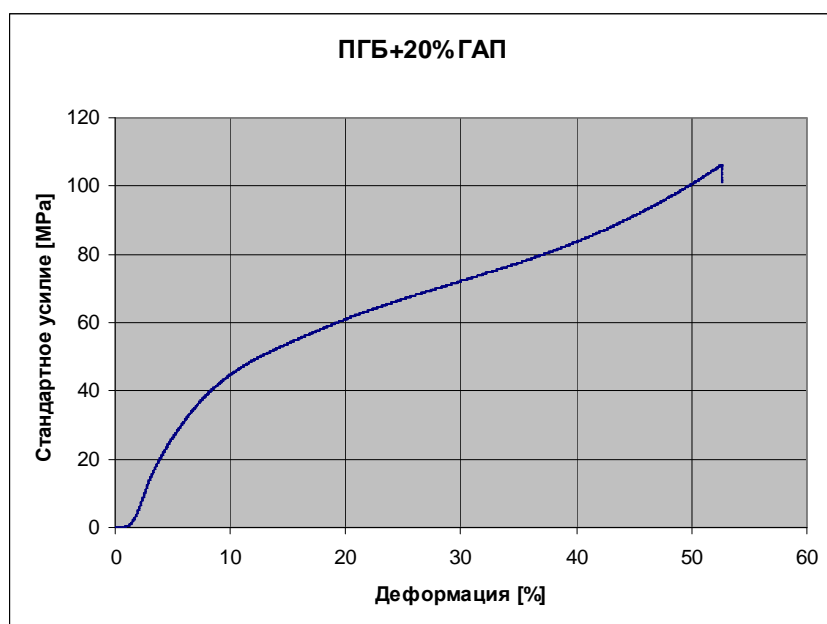


Рисунок 4 – Диаграмма сжатия композиционного материала ПГБ + 20% ГАП

При введении керамического наполнителя в матрицу ПГБ происходит незначительное снижение прочности при 6% деформации при наполнении матрицы ПГБ гидроксиапатитом в диапазоне 10-40% масс. (таблица 2). При этом существенное падение предела прочности наблюдается выше степени наполнения 30%.

Таблица 2 – Физико-механические свойства экспериментальных образцов

	Прочность при деформации 6%, МПа	Предел прочности, МПа	Модуль Юнга, МПа
ПГБ	36	93	1030
ПГБ + 10% ГАП	36	89	766
ПГБ + 20% ГАП	32	106	901
ПГБ + 30% ГАП	23	87	991
ПГБ + 40% ГАП	36	57	1070
ПГБ + 20% ГАП	8	61	348

Важной характеристикой материала в случае его функционирования как составной части эндопротеза при контакте с костью является значение отношения модуля упругости при сжатии данного материала к модулю упругости костной ткани человека и животных, в пределах $14 \div 28$ ГПа. Если различие в модулях упругости большое и модуль упругости имплантата больше, то это ведет к возникновению микронапряжений на границе материал-кость, что может являться причиной разрушения костной ткани. В данном случае модуль

упругости при сжатии разработанного композита ПГБ/ГАП меньше модуля упругости костной ткани, что не будет существенно сказываться на возникновении микронапряжений.

Однако при увеличении массовой доли наполнителя более 30% наблюдалось сильное снижение предела прочности и изменение наклона кривой, что видно из сравнительного графика рисунка 5. Наблюдалось крошение материала из-за слабой связи между частицами ПГБ при сплавлении из-за большого процента наполнения полимерной матрицы. Это усугублялось пористой структурой композита. Поэтому для максимального выигрыша в механических свойствах без сильного уменьшения биоактивности нужно вводить наполнитель в количестве 20% масс.

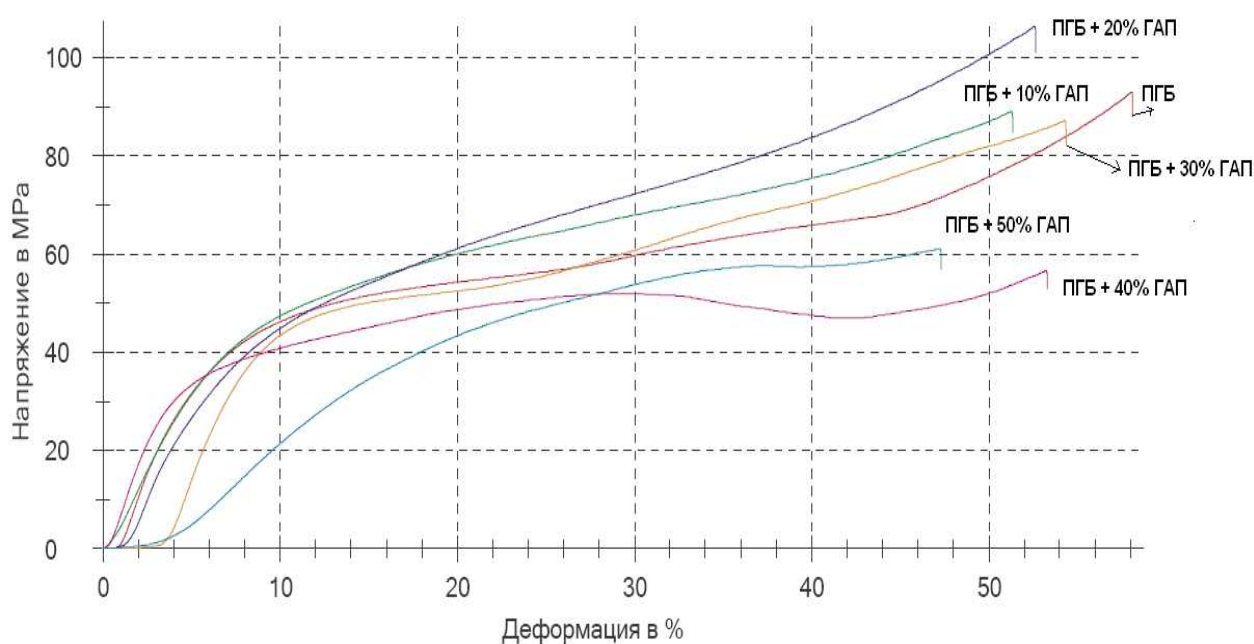


Рисунок 5 – Сравнение диаграмм сжатия для различных составов композита ПГБ/ГАП

4. Заключение

Исследования показали, что экспериментальные образцы полимерных нанокомпозитов ПГБ/ГАП со степенью наполнения до 35% масс. имеют высокий предел прочности при растяжении – более 30 МПа. При больших степенях наполнения наблюдается более хрупкое разрушение материала и снижение прочности. Прочность при сжатии также сильно снижается при степени наполнения выше 40% масс. ГАП.

Рекомендуемой степенью наполнения биodeградируемой матрицы ПГБ дисперсным биоактивным ГАП является 20% по массе. Данная степень наполнения не снижает биоактивности и не ведет к снижению прочности пористого композиционного материала.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», Государственный контракт от 07 марта 2013 г. № 14.512.11.0009.

Список литературы

1. Анисимова Н.Ю., Максимкин А.В., Копылов А.Н., Корнюшенков Е.А. Опыт исследования механических свойств трубчатых костей собак // Экспериментальная онкология. – 2012. - № 4. – С. 53-5887.
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. - М. : Наука, 2005. - С. 214.
3. Волова Т.Г. Полиоксиалканоаты (ПОА) биоразрушаемые полимеры для медицины / Т.Г. Волова, В.И. Севастьянов, Е.И. Шишацкая.— Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2003. — 330 с.
4. ГОСТ 4651-82. Пластмассы. Метод испытания на сжатие.
5. ГОСТ 9550-81. Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе.
6. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – Переизд. Ноябрь 1986 с изм. 1. – М. : Изд-во стандартов, 1986.
7. Шишацкая Е.И. Биотехнология полигидроксиалканоатов: научные основы медико-биологического применения : дис. ... докт. биол. наук: 03.00.23. - Красноярск, 2009. - 259 с.
8. Doyle C., Tanner E.T., Bonfield W. In vitro and in vivo evaluation of polyhydroxybutyrate and of polyhydroxybutyrate reinforced with hydroxyapatite // Biomaterials. - 1991. - 12:841–7.
9. Fu S.-Y., Feng X.-Q., Lauke B., Mai Y.-W. // Composites: Part B. – 2008. - V. 39. - P. 933-961.
10. Jarcho M. Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics // Clin. Orthop. – 1981. – В. 157. – P. 259-278.

Рецензенты:

Астахов М.В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Калошкин С.Д., д.ф.-м.н, профессор, директор Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», г. Москва.