

УДК 678.067.5

Ю. Н. Хрол, ассистент (БГТУ); **Н. И. Заяц**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)**ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ЭНДОПРОТЕЗИРОВАНИЯ**

В статье приведены результаты испытаний композиций полимерных материалов на основе полиэтилена высокого и низкого давления, модифицированных порошком биоактивного стекла и предназначенных для протезирования костной ткани. В качестве биоактивной добавки вводили порошок стекла, содержащего (мол. %) Na_2O (15), CaO (34,0), P_2O_5 (6), SiO_2 (45) и обладающего высокой степенью резорбируемости, а также достаточными биоактивными свойствами. С целью оценки механических свойств композиций с различным содержанием наполнителя и выбора оптимального содержания биоактивной добавки были проведены испытания на определение предела прочности при растяжении, а также относительное удлинение при разрыве. С целью оценки технологических свойств композиций определяли показатель текучести расплава. Результаты исследований позволили выявить оптимальное содержание порошка биоактивного стекла в полимерной матрице.

The tests results of polymeric materials compositions based on low density polyethylene and high density polyethylene, modified by a bioactive glass powder and intended for prosthetics of a bone are resulted in the article. The glass powder containing (molar %) Na_2O (15), CaO (34,0), P_2O_5 (6), SiO_2 (45) and possessing high degree of resorbability and also sufficient bioactive properties has been used as the bioactive additive. For the purpose of an estimation of mechanical properties of the compositions with the different content of fillers and a choice of the optimum content of the bioactive additive the elongational tests have been carried out. For the purpose of an estimation of technological properties of compositions the melt index of the material was defined. The research results allowed to reveal the optimal content of the bioactive glass powder in the polymeric matrix.

Введение. Заместительное восстановление органо-тканевых участков в пораженной области организма является одной из важных проблем современной медицины. Это относится практически ко всем областям костной хирургии, когда требуется восстановить утраченную структуру органа или ткани и их функциональные характеристики методами остеосинтеза или костной пластики. При костной хирургии восстановление должно происходить как за счет специфической структуры и свойств трансплантата или имплантата, так и за счет активации собственных клеточных элементов и усиления регенерации костной ткани в целом.

Применение трансплантационных материалов сопряжено с различными трудностями, связанными с получением, обработкой и хранением донорских тканей и др. Поэтому все большее применение находят искусственные материалы, такие как керамика, стекло, металлы, их сплавы, полимерные, углеродные и композиционные материалы, в случае соответствия их характеристик свойствам замещаемых тканей.

В целях имплантации широко используются материалы на основе стекла, керамики, ситаллов и различных композиционных материалов, так как они обладают целым рядом положительных свойств, таких как биоактивность и биосовместимость [1]. Однако несоответствие механических характеристик таких материалов свойствам натуральной костной ткани обуславливает необходимость поиска новых материалов, способных заменить поврежденные участ-

ки костной ткани. Одним из вариантов решения подобной задачи может стать разработка композиционных материалов на основе полимеров, наполненных биоактивными добавками.

Основная часть. В настоящее время достигнуты большие успехи в направлении разработки полимеров и материалов на их основе, обладающих специфическими свойствами. При нагревании пластмассам можно придавать различную форму, что позволяет выпускать разнообразные изделия из них, благодаря чему они находят широкое применение в современной медицине: в реконструктивно-восстановительной хирургии, травматологии, ортопедии, урологии, стоматологии, офтальмологии и др. [2]. Для целей костной имплантации часто используют полиметилметакрилат, полиэтилен, также описано применение политетрафторэтилена и полиамида [3].

Однако применение полимерных материалов в чистом виде является проблематичным, несмотря на их выдающиеся механические свойства, поскольку они воспринимаются организмом как чужеродный материал и способны вызвать аллергические реакции, нежелательные канцерогенные, иммунологические и бактериологические эффекты [4].

Поэтому целесообразным является введение в состав полимерных материалов биоактивных наполнителей (на основе биостекла или биокерамики), способных стимулировать остеогенез в месте контакта [5].

Подобные биоактивные полимерные композиционные материалы, в состав которых входят

соединения, родственные по своему минералогическому составу неорганической составляющей костной ткани, обладают высокой биосовместимостью и практически не имеют противопоказаний к применению. Однако ассортимент таких полимерных композиционных материалов, а также комплекс их технологических, эксплуатационных и прочностных свойств еще не в полной мере удовлетворяют всем предъявляемым требованиям.

В связи с этим задача настоящего исследования заключалась в разработке состава биоактивных полимерных композиционных материалов, обладающих необходимыми механическими свойствами.

С целью получения биоактивных добавок были синтезированы и проведены исследования стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ с содержанием (мол. %) Na_2O (0–24,5), CaO (24,5–34,0), Al_2O_3 (0–24,5), B_2O_3 (0–7), P_2O_5 (6), SiO_2 (45). Были проведены исследования биоактивных свойств стекол, их химической устойчивости, резорбируемости, структуры, pH и безопасности. Результаты исследований показали, что стекла обладают различной растворимостью и биоактивностью, которые определяются их химическим составом. Они не выделяют в среду организма вредных веществ и способны стимулировать процесс образования новой костной ткани. Из исследованной системы стекол в качестве биоактивной добавки к полимерным материалам было выбрано биостекло, содержащее (мол. %) Na_2O (15), CaO (34,0), P_2O_5 (6), SiO_2 (45), обладающее высокой степенью резорбируемости и достаточными биоактивными свойствами [5].

При выборе полимера для создания композиционного материала необходимо руководствоваться целями имплантации, и в этой связи можно выделить две группы применяемых полимерных материалов, отличающихся своим поведением в организме человека:

1) биоассимилирующие полимеры – используют для временного обеспечения функционирования органа на период регенерации тканей. Они должны обладать способностью растворяться или разрушаться под влиянием жидких сред с образованием нетоксичных продуктов, ассимилируемых тканями, с последующим выведением их из организма. Примерами таких полимеров являются бутираты (гидроксibuтират), каррагинаны и др.;

2) биоинертные полимеры, которые предназначены для длительного обеспечения функционирования органов и тканей. Такие полимеры должны обладать высокой устойчивостью к воздействию сред организма, не изменять своих первоначальных характеристик при многократ-

ных деформациях, допускать тепловую, радиационную и химическую стерилизующую обработку. В данных целях используют полиолефины (полиэтилен, полипропилен); акрилаты (полиметилметакрилат); полиамиды; полиуретаны; поликарбонаты; полистирол; галогенсодержащие полимеры и др.

Большой интерес для медицины костного эндопротезирования представляют материалы на основе полиэтилена благодаря его высокой прочности и незначительной тенденции к усадке. Полиэтиленовые композиционные материалы (например, полиэтилен-ГАП) используются для изготовления ортопедических протезов, находят применение в стоматологии, челюстно-лицевой хирургии и т. д. [6].

Наиболее распространенными видами промышленно применяемого полиэтилена являются полиэтилен высокого давления (ПЭВД), или низкой плотности (ПЭНП), а также полиэтилен низкого давления (ПЭНД), или высокой плотности (ПЭВП). ПЭВД представляет собой эластичный мягкий материал, особенностью структуры которого является большое количество длинных и коротких ответвлений, не позволяющих молекулам с высокой молекулярной массой создавать кристаллическую структуру. Такой полиэтилен имеет невысокую устойчивость на разрыв и повышенную пластичность, а также высокую текучесть в расплаве.

Полиэтилен низкого давления, напротив, представляет собой кристаллический гибкоцепной термопластичный полимер. Этот полиолефин имеет линейную структуру с ответвлениями от основной цепи. Благодаря отсутствию объемных ограничений получается материал с высокой кристаллическостью (до 80%). ПЭНД имеет высокую прочность и небольшое относительное удлинение при разрыве. Полиэтилен низкого давления, в отличие от ПЭВД, имеет более высокую хрупкость и температуру размягчения [7].

Свойственная всем полиэтиленам высокая химическая стойкость позволяет использовать некоторые марки ПЭНД (ПЭВП) в эндопротезировании, в производстве изделий биотехнологической и пищевой промышленности [7].

Поэтому с целью разработки биоактивного композиционного материала с механическими свойствами, приближенными к свойствам костной ткани, были изготовлены композиции на основе полиэтилена низкого давления, в которые вводили от 1 до 40 мас. % порошка биоактивного стекла. Для сопоставления механических свойств композиций с различной полимерной матрицей также были изготовлены композиции на основе ПЭВД. Состав композиций представлен в табл. 1.

Таблица 1
Составы полимерных композиций

Обозначение композиции на основе ПЭНД	Обозначение композиции на основе ПЭВД	Массовое содержание порошка стекла, %
ПЭНД 1	ПЭВД 1	1
ПЭНД 2	ПЭВД 2	5
ПЭНД 3	ПЭВД 3	10
ПЭНД 4	ПЭВД 4	15
ПЭНД 5	ПЭВД 5	20
ПЭНД 6	ПЭВД 6	25
ПЭНД 7	ПЭВД 7	30
ПЭНД 8	ПЭВД 8	35
ПЭНД 9	ПЭВД 9	40

Образцы получали методом прессования при помощи ручного штампа при температуре прессования 200°C и давлении прессования 13,3 кгс/см².

Для оценки механических и технологических свойств полученных композиций и выбора оптимальных составов были определены предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве и показатели текучести расплава.

Оценку прочности композиций проводили при растяжении образцов, поскольку на готовые изделия при их эксплуатации могут действовать растягивающие усилия. Растяжение осуществляли при постепенно увеличивающемся усилии до разрушения образца, одновременно определяли относительное удлинение при разрыве. Испытания проводили на разрывной машине Instron Tensometr 2020 при температуре 23°C. Для проведения испытаний образцы закрепляли в зажимах разрывной машины, подвергали действию возрастающей нагрузки до разрыва и регистрировали величину нагрузки, при которой произошел разрыв образца. Испытания образцов каждой композиции проводили 15 раз.

Результаты определения предела прочности при растяжении композиций на основе ПЭНД и ПЭВД представлены в табл. 2. Результаты испытаний показали, что композиции на основе полиэтилена низкого давления обладают более высокой прочностью при растяжении, чем композиции на основе полиэтилена высокого давления. При этом введение порошка биоактивного стекла в состав полимера свыше 10 мас. % вызывает ухудшение прочностных свойств композиций как на основе ПЭВД, так и на основе ПЭНД. Это можно объяснить тем, что под действием нагрузки в полимере возникают микротрещины, источниками которых являются дефекты материала, а также местные эффекты перенапряжений. Кроме того, на прочност-

ные свойства образцов также большое влияние оказывает распределение наполнителя, поскольку неравномерное распределение порошка стекла в полимерной матрице вызывает разброс прочности по объему композита и наличие в нем менее прочных участков, с которых, как правило, и начинается разрушение образцов. Поэтому менее равномерное распределение наполнителя вызывает понижение прочностных свойств.

Таблица 2

Результаты испытаний
на растяжение при разрыве

Композиция	Предел прочности при растяжении, МПа	Композиция	Предел прочности при растяжении, МПа
ПЭНД 1	22,80	ПЭВД 1	10,29
ПЭНД 2	19,96	ПЭВД 2	8,47
ПЭНД 3	17,03	ПЭВД 3	7,14
ПЭНД 4	14,29	ПЭВД 4	5,77
ПЭНД 5	11,51	ПЭВД 5	5,39
ПЭНД 6	7,26	ПЭВД 6	4,31
ПЭНД 7	5,91	ПЭВД 7	3,52
ПЭНД 8	4,17	ПЭВД 8	2,53
ПЭНД 9	2,80	ПЭВД 9	1,58

Помимо этого, особое влияние на прочностные свойства композиций оказывают различия в модулях упругости порошка стекла и полиэтилена (в большей степени это относится к полиэтилену высокого давления, гибкость которого выше), т. е. на границе полимер – наполнитель возникают перенапряжения, которые способствуют появлению трещин в матрице. В связи с этим можно прийти к заключению, что применение полиэтилена низкого давления позволит получить композиты с более предсказуемым набором физико-механических свойств.

Результаты испытаний композиций на относительное удлинение при растяжении на разрыв показали (табл. 3), что с увеличением содержания порошка в составе композиций относительное удлинение уменьшается.

Предел относительного удлинения стеклонеполненных композиций на основе ПЭВД существенно выше, чем композиций на основе ПЭНД, что обусловлено разницей в упругих свойствах исходных полимерных матриц.

С целью исследования технологических свойств композиций определяли показатель текучести расплава (ПТР), который характеризует поведение термопластичного полимера в вязкотекучем состоянии при переработке его в изделие литьем под давлением, экструзией и другими методами.

Таблица 3

**Результаты испытаний
на относительное удлинение**

Композиция	Предел относительного удлинения, %	Композиция	Предел относительного удлинения, %
ПЭНД 1	5,54	ПЭВД 1	107,39
ПЭНД 2	3,33	ПЭВД 2	42,92
ПЭНД 3	2,33	ПЭВД 3	22,69
ПЭНД 4	1,08	ПЭВД 4	11,47
ПЭНД 5	0,65	ПЭВД 5	5,19
ПЭНД 6	0,41	ПЭВД 6	3,35
ПЭНД 7	0,26	ПЭВД 7	1,41
ПЭНД 8	0,00	ПЭВД 8	0,00
ПЭНД 9	0,00	ПЭВД 9	0,00

Определение ПТР осуществляли на приборе ИИРТ. При испытании композиций температура в экструзионной камере и поршня прибора составляла 190°C, величина нагрузки, действующей на образцы, – 49,05 Н для композиций на основе ПЭНД и 21,19 Н для композиций на основе ПЭВД. Испытания образцов каждой композиции повторяли по 5 раз.

Результаты определения показателя текучести расплава для композиций на основе ПЭВД и ПЭНД представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты определения
показателя текучести расплава**

Композиция	ПТР, г/10 мин	Композиция	ПТР, г/10 мин
ПЭНД 1	6,32	ПЭВД 1	0,34
ПЭНД 2	6,06	ПЭВД 2	0,23
ПЭНД 3	4,30	ПЭВД 3	0,21
ПЭНД 4	3,42	ПЭВД 4	0,20
ПЭНД 5	2,74	ПЭВД 5	0,17
ПЭНД 6	1,32	ПЭВД 6	0,14

Из данных, представленных в табл. 4, следует, что как в композициях на основе ПЭНД, так и в композициях на основе ПЭВД увеличение содержания порошка стекла вызывает увеличение вязкости расплава и уменьшение текучести. При проведении испытаний необходимо было увеличивать нагрузку на полимер, что вызывало дополнительную силу внутреннего трения. Испытания на ПТР проводили до совпадения значений сопротивления внутреннего трения композиции и прилагаемой нагрузки.

Заключение. Результаты проведенных исследований показали, что при деформировании композитов частицы наполнителя являются источниками дефектов и трещин в полимере, вследствие чего введение в состав полимера порошка биоактивного стекла в больших количествах (свыше 10–15 мас. %) не является целесообразным. Кроме того, введение порошка биостекла в количествах свыше 10–15 мас. % также приводит к существенному ухудшению технологических свойств перерабатываемых композиций.

Таким образом, по результатам проведенных исследований оптимальное количество вводимой добавки биостекла в полимерный материал составляет 10–15 мас. %. Однако с целью оптимизации состава и свойств композиционных полимерных материалов требуется проведение ряда санитарно-химических испытаний, исследований биоактивных свойств композиций, а также некоторых дополнительных физико-механических испытаний.

Литература

1. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А. Ф. Николаев [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
2. Канюков, В. Н. Материалы для современной медицины: учеб. пособие / В. Н. Канюков [и др.]. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 113 с.
3. Полимеры медицинского назначения / А. Кадзухико [и др.]; под ред. С. Манабу. – М.: Медицина, 1981. – 248 с.
4. Vogel, W. Perspective of the Development of Bioactive Glass-Ceramics for Biomedical Applications / W. Vogel // J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – Vol. 73, No. 1–3. – P. 593–597
5. Хрол, Ю. Н. Исследование биоактивных свойств стекол для медицины / Ю. Н. Хрол, Н. И. Заяц // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 26–30.
6. Хрол, Ю. Н. Полимерные композиционные материалы медицинского назначения / Ю. Н. Хрол, Н. И. Заяц // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 75–79.
7. Технические свойства полимерных материалов: учеб. пособие / В. К. Крыжановский [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.

Поступила 21.02.2011