

УДК 547.99+544.774.4

DOI: 10.15372/KhUR20150515

## Свойства композиционных материалов на основе хитозана и гидроксиапатита

Е. В. ВОЛОСКОВА<sup>1,2</sup>, В. А. ПОЛУБОЯРОВ<sup>1,2</sup>, Ф. К. ГОРБУНОВ<sup>1,2</sup>, Е. И. АКОПОВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: LenaVoloskova@ya.ru

<sup>2</sup>Новосибирский технологический институт, филиал Московского государственного университета дизайна и технологии, Красный проспект, 35, Новосибирск 630099 (Россия)

### Аннотация

Получены композиционные материалы на основе хитозана с молекулярной массой 190 000 а. е. м. и гидроксиапатита со средним размером частиц 20–30 нм различной степени наполнения. Определено оптимальное количество гидроксиапатита (0.03 и 1 мас. %) для модификации, обеспечивающее повышение прочности пленок на 20 %. Выявлено периодическое изменение размеров зерен полимера в процессе модифицирования. Изучено влияние на свойства полученных прессованием высоконаполненных композиционных материалов таких параметров, как соотношение компонентов, давление прессования и формовочная влажность. Для полученных образцов определены плотность, прочность на разрыв и удлинение, прочность на сжатие и кажущаяся плотность.

**Ключевые слова:** хитозан, гидроксиапатит, композиционный материал, получение, механические свойства

### ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы (КМ) на основе фосфатов кальция и биополимеров широко используются для изготовления биоматериалов различного назначения. В качестве биополимеров используют такие вещества, как хитозан [1, 2], хондроитинсульфат [3], желатин и коллаген [3, 4].

Хитозан представляет большой интерес для медицины, так как биосовместим с тканями человека, усиливает регенеративные процессы заживления ран, обладает бактерицидными свойствами [3, 4].

По природе хитозан является аморфно-кристаллическим биополимером, который получают диацетилизацией хитина [4].

Гидроксиапатит представляет собой кристаллохимический аналог минеральной состав-

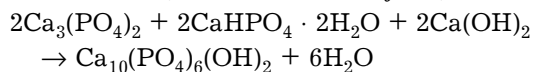
ляющей тканей скелета животных и человека. Его физико-химические свойства, размеры кристаллов и морфология поверхности зависят от условий получения [5].

Большинство исследователей для получения КМ синтезируют гидроксиапатит в растворе биополимера [1, 3] либо проводят пропитку матриц на основе фосфатов кальция биополимером [2], сублимационную сушку вспененной полимеркерамической массы [2]. Ранее авторы [6–11] отработали способ получения КМ на основе керамических частиц и биополимеров путем прессования полимеркерамической смеси, а также методом полива раствора полимера с введенными керамическими частицами.

В данной работе рассмотрено получение КМ на основе хитозана и гидроксиапатита различной наполненности, изучены их физико-механические свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроксипатит (ГАП) получали механохимическим синтезом в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 по следующей схеме:



Предварительно проводили “футеровку” внутренней поверхности барабанов и шаров смесью идентичного состава во избежание “натира” железа [12].

Средние размеры частиц полученного механохимическим способом ГАП составляют 20–30 нм, плотность – 2,76 г/см<sup>3</sup>.

Гидроксипатит использовали в качестве наполнителей при изготовлении биокерамических композитов в виде пленочных материалов и объемных образцов.

В качестве связующего выбран хитозан Роерг (Германия) с молекулярной массой 190 000 а. е. м. и степенью диацетилирования хитина 0,87.

Низконаполненные (0,01–10 мас. % ГАП) КМ получали в виде пленочных материалов. Методика получения пленок на основе хитозана заключается в следующем. Навеску хитозана помещали в стеклянный бюкс и смачивали раствором уксусной кислоты (0,5 моль/л) из расчета 1 г полимера на 50 мл растворителя. Полученную смесь выдерживали в закрытом бюксе до полного растворения полимера, периодически перемешивая. Для получения пленок вязкий раствор полимера наливали на стеклянную подложку и равномерно распределяли скребком. Толщина пленок на основе хитозана составляла (25,5±1,5) мкм. Модифицирование хитозана порошком ГАП осуществляли на стадии приготовления раствора полимера.

Высоконаполненные (более 90 мас. % ГАП) КМ получали в виде объемных образцов цилиндрической формы. С этой целью готовили раствор хитозана в растворе уксусной кислоты (1 моль/л) из расчета 5 мл на 10 г смеси хитозана с ГАП. Затем к раствору добавляли наполнитель и перемешивали до однородного состояния. Полученную массу спрессовывали в цилиндрической пресс-форме с внутренним диаметром 8 мм на прессе лабораторном гидравлическом ПЛГ-20 при комнатной температуре. Давление прессования варьировали от 33 до 400 МПа, содержание ГАП – от 90 до 99 мас. %.

У низконаполненных КМ (исходных и модифицированных хитозановых пленок) определяли следующие физико-механические показатели: плотность, прочность на разрыв, удлинение при разрыве. У высоконаполненных КМ определяли прочность на сжатие и кажущуюся плотность.

Все испытания проводили после нормализации образцов при температуре (120±5) °С в течение 3 ч и последующей сушке в эксикаторе до температуры окружающей среды.

Плотность хитозановых пленок определяли методом гидростатического взвешивания [13] с помощью лабораторных весов Vibra HT (Япония).

Предел прочности на разрыв и удлинение пленок при разрыве определяли на разрывной машине РМ-5 по методике, приведенной в [14].

Толщину пленок определяли с помощью электронного микрометра Horex 421505 0–25 (Россия).

Методом оптической микроскопии изучали изменения структуры пленок на основе хитозана при их модификации. С этой целью использовали оптический микроскоп, работающий на просвет, марки SK14 Warsza-wa PZO (Польша).

Прочность на сжатие высоконаполненных КМ определяли с помощью ПЛГ-20 по методике, описанной в [15].

Определение кажущейся плотности высоконаполненных композитов проводили согласно ГОСТ 24409–80 [15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Низконаполненные КМ

Низконаполненные КМ на основе хитозана и ГАП получали в виде пленок, физико-механические свойства которых представлены на рис. 1. Видно, что плотность модифицированных хитозановых пленок не отличается от плотности немодифицированной пленки (см. рис. 1, а).

На кривой изменения прочности хитозановых пленок в зависимости от содержания ГАП (см. рис. 1, б) наблюдаются два максимума прочности при содержании ГАП 0,03 и 1 мас. % (от массы полимера). Прочность модифицированных хитозановых пленок с указанным количеством ГАП превышает прочность исходной хитозановой пленки на 20 %. Введение ГАП

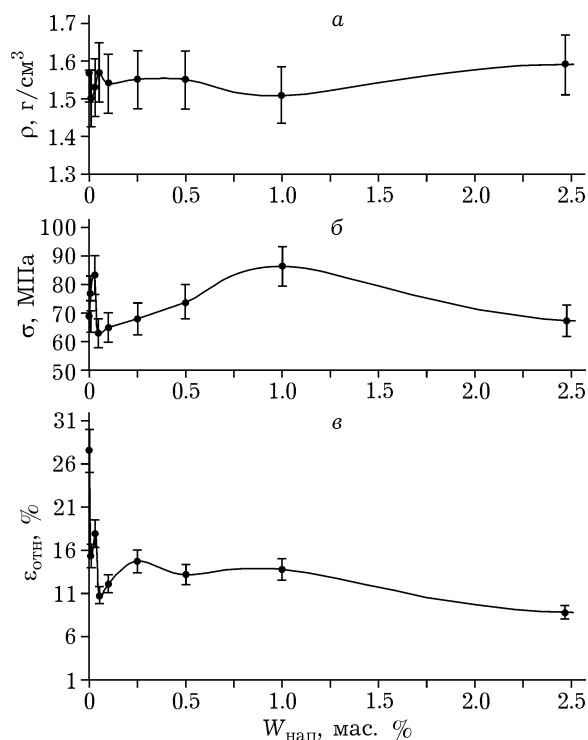


Рис. 1. Зависимости плотности  $\rho$  (а), прочности на разрыв  $\sigma$  (б), относительного удлинения  $\epsilon_{\text{отн}}$  (в) хитозановых пленок от степени наполнения ГАП  $W_{\text{нап}}$ .

в количестве 2.5–10 мас. % от массы хитозана способствует дальнейшему снижению прочности хитозановых пленок до 54.1 МПа.

Модифицированные хитозановые пленки обладают меньшим относительным удлинением по сравнению с немодифицированными (см. рис. 1, в). Даже при введении небольшого количества ГАП (0.01 мас. %) относительное удлинение резко уменьшается с 27.5 до 15.3 %. При дальнейшем повышении содержания ГАП в пленке относительное удлинение становится практически постоянным и примерно равно 10 % (для содержания ГАП 10 мас. %).

Уменьшение относительного удлинения хитозановых пленок может быть связано с тем, что хитозан – это аморфно-кристаллический полимер и частицы ГАП могут накапливаться в аморфной части, препятствуя движению макромолекул. ГАП и хитозан имеют активные группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{O}$ ), которые могут взаимодействовать друг с другом (координационные связи), повышая прочность, но понижая эластичность пленок.

Изменение прочностных свойств хитозановых пленок может быть связано с изменени-

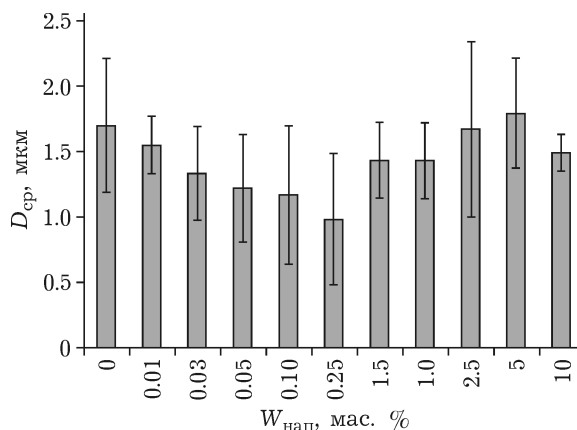


Рис. 2. Зависимость изменения среднего размера зерна полимера  $D_{\text{cp}}$  от степени наполнения ГАП  $W_{\text{нап}}$  хитозановых пленок.

ем размеров зерна полимера. Микроскопические исследования хитозановых пленок показали, что в процессе модифицирования изменяется средний размер зерна полимера  $D_{\text{cp}}$  (рис. 2). Видно, что сначала при введении наноразмерных частиц ГАП средний размер зерна полимера уменьшается, а затем увеличивается. При содержании ГАП более 5 мас. % наблюдается повторное уменьшение размера зерна полимера. Это связано с тем, что наноразмерные частицы выступают в роли зародышей структурообразования [8–11].

При введении модификатора в небольшом количестве (0.01–0.25 мас. %) частицы равномерно распределяются в объеме раствора полимера и при формировании пленки выступают в качестве центров структурирования. Образующиеся вокруг центров структурирования зерна полимера ограничивают рост друг друга, что приводит к образованию более однородной структуры (см. рис. 2).

При концентрации модификатора более 0.25 мас. % зерно полимера укрупняется, так как частицы наполнителя агрегируются и количество центров структурирования уменьшается. Однако максимальная прочность пленок достигается не при минимальном размере зерна. Первый максимум прочности наблюдается при содержании ГАП 0.03 мас. %, а второй – при 1 мас. %. При этом средний размер полимерного зерна равен 1.33–1.43 мкм (см. рис. 2). Наименьшая прочность хитозановой пленки соответствует содержанию ГАП

0.25 мас. % (см. рис. 1, б), когда средний размер зерна полимера минимален и равен 0.98 мкм (см. рис. 2). Таким образом, размер зерна 1.33–1.43 мкм оптимален для данного материала.

### Высоконаполненные КМ

Высоконаполненные КМ получали в виде объемных цилиндрических образцов. Для определения оптимального соотношения компонентов провели прессование образцов, в которых содержание ГАП варьировалось от 90 до 99 мас. %, при давлении прессования 33 МПа. Зависимость прочности на сжатие и кажущейся плотности образцов от содержания наполнителя представлена на рис. 3.

Видно (см. рис. 3, кривая 2), что максимальная прочность высоконаполненных КМ на основе хитозана и ГАП достигается при содержании наполнителя 95 мас. %. Прочность биокерамических композитов зависит от прочности полимерной матрицы, сил взаимодействия между полимером и керамическими частицами и прочности керамического каркаса [16].

При оптимальной концентрации керамических частиц (95 мас. %) прочность биокерамических композитов зависит как от прочности полимерной матрицы, так и от керамического каркаса. В этом случае частицы наполнителя равномерно распределяются в полимерной матрице [17].

Также между функциональными группами хитозана (амино-, гидроксогруппы) и поверхностными группировками ГАП (гидроксогруппы) [13] могут образовываться коорди-

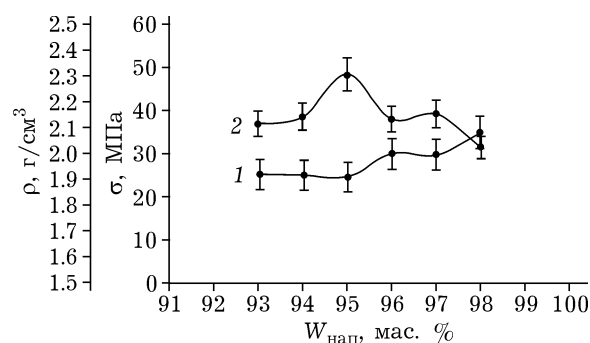


Рис. 3. Зависимости кажущейся плотности  $\rho$  (1), прочности на сжатие  $\sigma$  (2) высоконаполненных КМ от степени наполнения ГАП  $W_{\text{нап}}$

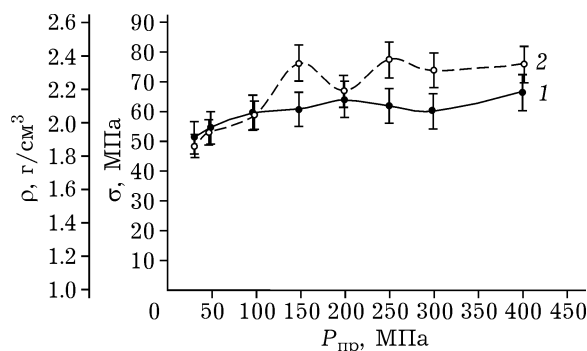


Рис. 4. Зависимости кажущейся плотности  $\rho$  (1), прочности на сжатие  $\sigma$  (2) высоконаполненных КМ от давления прессования  $P_{\text{пр}}$  при содержании ГАП 95 мас. %.

национные связи, что и определяет максимальную прочность образцов.

Показатель прочности костей человека варьирует в пределах 5–170 МПа [18, 19], а полученных КМ – до 48 МПа, поэтому прочность КМ необходимо увеличить, например, за счет повышения давления прессования (рис. 4). Видно, что при повышении давления прессования с 33 до 150 МПа прочность образцов высоконаполненных КМ повышается почти в 2 раза – с 48.37 до 76.34 МПа. При дальнейшем повышении давления прессования прочность высоконаполненных КМ находится на уровне 70–80 МПа (см. рис. 4, б), т. е. практически не изменяется. Таким образом, давление прессования в 150 МПа для смеси хитозана с ГАП оптимально.

Нелинейное увеличение прочности высоконаполненных КМ при повышении давления прессования может быть связано с тем, что при формировании композита возникают внутренние концентраторы напряжения, которые приводят к образованию дефектов структуры и, соответственно, к снижению прочности образцов.

При этом плотность высоконаполненных КМ резко не изменяется и находится на уровне 2.1 г/см<sup>3</sup>. Плотность же здоровой кости человека составляет 2.4 г/см<sup>3</sup> [20].

Известно, что механические характеристики высоконаполненных КМ зависят от формовочной влажности смеси полимер – наполнитель [6, 7]. Большое значение имеет оптимальное содержание формовочной влаги, при котором прочность образцов максимальная. При содержании формовочной влаги больше

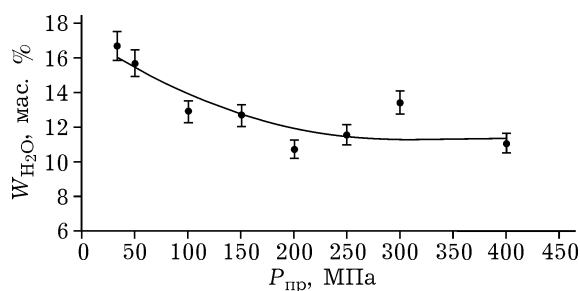


Рис. 5. Зависимость оптимальной формовочной влажности  $W_{H_2O}$  высоконаполненных КМ от давления прессования  $P_{пр}$  при содержании ГАП 95 мас. %.

оптимума избыток растворителя, будучи несжимаемой жидкостью [21], препятствует образованию зон контактов между керамическими частицами в полимерной оболочке, а после высыхания (удаления растворителя) остается большое количество пор, что снижает прочность биокерамики. В случае, если количество растворителя меньше оптимального, полимер, покрывающий керамические частицы, становится менее эластичным и при прессовании не образуется однородная полимерная матрица [6, 7, 18].

На рис. 5 представлена зависимость оптимальной формовочной влажности смеси хитозана с ГАП, при которой получают образцы максимальной прочности. Как видно, при повышении давления прессования до 150 МПа оптимальное содержание формовочной влаги уменьшается, что вполне естественно. При давлениях прессования более 150 МПа оптимальное содержание формовочной влаги практически не изменяется.

Таким образом, давление прессования 150 МПа можно считать оптимальным и достаточным при получении КМ на основе хитозана и ГАП с массовой долей ГАП 95 мас. %.

## ВЫВОДЫ

1. Введение небольшого количества гидроксиапатита (0.03 и 1 мас. %) способствует повышению прочности хитозановых пленок на 20 %. Периодическое изменение размеров зерен полимеров связано с тем, что частицы гидроксиапатита выступают в качестве центров структурирования. Однако максимальная прочность хитозановых пленок наблюдается при среднем размере зерна полимера 1.33–1.43 мкм.

2. Максимальная прочность (76.3 МПа) высоконаполненных КМ достигается при содержании гидроксиапатита 95 мас. % и давлении прессования 150 МПа. Большое влияние на свойства высоконаполненных композиционных материалов, полученных прессованием, оказывают соотношение компонентов, давление прессования и формовочная влажность.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Стариков В. В., Рудченко С. О. // Вестн. ХНУ. Сер. Физика. 2010. № 915. С. 35–39.
- 2 Скрябин К. Г., Вихорева Г. А., Варламов В. П. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. 368 с.
- 3 Федотов А. Ю. Пористые композиционные материалы фосфатно-кальциевая керамика – биополимер для регенерации костных тканей: Автореф. ... канд. техн. наук М., 2010. 24 с.
- 4 Пономарев Н. И., Попрыгина Т. Д., Карпов С. И., Лесовой М. В., Агапов Б. Л. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. № 3. С. 239–243.
- 5 Путляев В. И. // Соросов. образов. журн. 2004. № 1. С. 44–50.
- 6 Байкина Л. К., Полубояров В. А., Волоскова Е. В. // Изв. вузов: технол. легк. пром.-сти. 2011. № 4. С. 27–30.
- 7 Волоскова Е. В., Полубояров В. А., Байкина Л. К., Горбунов Ф. К. // Изв. вузов: технол. легк. пром.-сти. 2012. № 2. С. 29–32.
- 8 Байкина Л. К., Полубояров В. А., Волоскова Е. В., Белков Д. В. // Изв. вузов: технол. легк. пром.-сти. 2013. № 3. С. 41–45.
- 9 Волоскова Е. В., Полубояров В. А., Байкина Л. К., Горбунов Ф. К. // Изв. вузов: технол. легк. пром.-сти. 2013. № 1. С. 7–12.
- 10 Волоскова Е. В., Байкина Л. К., Полубояров В. А. // Журн. физ. химии. 2014. № 2. С. 321–316.
- 11 Волоскова Е. В., Бердникова Л. К., Полубояров В. А., Гурьянова Т. И. // Журн. физ. химии. 2015. № 2. С. 281–285.
- 12 Чайкина М. В., Пичугин В. Ф., Сурменова М. А., Сурменев Р. А. // Химия уст. разв. 2009. Т. 17, № 5. С. 513–520.
- 13 ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). М.: Изд-во стандартов, 1988. 18 с.
- 14 ГОСТ 14236–81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. М.: Изд-во стандартов, 1989. 10 с.
- 15 ГОСТ 24409–80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытания. М.: ИПК Изд. стандартов, 1982. 30 с.
- 16 Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
- 17 Чайников Н. А., Беляев П. С., Мозжухин А. Б., Жариков В. В. Ресурсосберегающие технологии изготовления металлополимерных материалов. Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2003. 80 с.
- 18 Уткин В. Л. Биомеханика физических упражнений. М.: Просвещение, 1989. 205 с.
- 19 Зверев Ю. П. Биомеханика костей и суставов. Н. Новгород: Цветной мир, 2013. 94 с.
- 20 Федорова В. Н., Фаустов Е. В. Медицинская и биологическая физика. Курс лекций с задачами. М.: Изд-во ГЭОТАР-Медиа, 2008. 592 с.
- 21 Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.

