

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТА
КЕРАМИКА-ПОЛИМЕР ZRO₂-PLA ПРИ СЖАТИИ

¹Е.И. СЕНЬКИНА, ²Ф.С. ДРОЗДОВ, ^{1,2}А.С. БУЯКОВ, ¹А.С. ЛОЖКОМОВ, ^{1,2}С.П. БУЯКОВА

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: elena.senkina.1995@mail.ru

Введение. В настоящее время в качестве остеопротеза все чаще стали использоваться композитные материалы. За основу берется биоинертный материал с устойчивыми механическими характеристиками, а в качестве модифицирующего компонента выбирают биodeградируемый материал, как правило, это различные полимеры [1]. Дополнительную модификацию полимером зачастую используют для загрузки лекарственных средств в имплант и для дальнейшего его пролангированного выхода [2]. Однако, механизм влияния полимера на механические параметры изучен недостаточно подробно.

Керамика, как биоинертный материал с высокими прочностными характеристиками часто используется в изготовлении протезов суставов и ортопедических конструкций. Однако, деформационное поведение диоксида циркония не позволяет расширить его применение в травматологическом остеопротезировании. Так как костная ткань состоит из органических и неорганических элементов с разным модулем упругости, возникают трудности в изготовлении материала с характерным для костной ткани поведением при деформации.

Настоящее исследование посвящено изучению влияния модификации высокопористой циркониевой керамики полимолочной кислотой на деформационное поведение при сжатии.

Материалы и методы. Для проведения исследования были получены образцы цилиндрической формы с высотой 6,5 мм и диаметром 9,6 мм на основе порошка Y-TZP (Tosoh, Япония). Поровая структура была сформирована частицами канифоли оскольчатой формы с размером частиц в диапазоне от 140 до 315 мкм. Одноосное холодное прессование осуществлялось в стальной пресс-форме при давлении 130 МПа. Удаление порообразующих частиц осуществлялось путем замачивания образцов в этиловом спирте и последующем отжиге компактов в воздушной печи при температуре 1100 °С и спекании - при температуре 1600 °С. Пористость керамики после спекания составила 69,8 %. Исследование микроструктуры поверхности керамики осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа Vega 3 (Tescan, Чехия).

Механические параметры керамик были оценены путем осевого сжатия. Испытания проводились согласно стандартным методам ASTM: C 39 с помощью универсальной испытательной машины GP (Devotrans, Турция) при постоянной скорости деформации 0.001 мм/мин.

Для модификации образцы высокопористой керамики погружали в 5 масс.% раствор PLA в хлороформе, использовали 3 (режим 1) и 5 погружений (режим 2), чередуя с сушкой на воздухе, при первом погружении емкости с раствором ставили в УЗ-ванну на 30 минут.

Результаты. На рисунке 1 представлены РЭМ-изображения полученных керамических матриц. Видно, что пористость связная и представлена макропорами, сохранившими морфологию порообразующих частиц (рисунок 1, а), и микропорами, образованными межчастичными пустотами (рисунок 1, б). Межпоровые перегородки имеют развитую структуру и характеризуются наличием множества сквозных отверстий. Такая морфология обусловлена нерегулярной геометрией порообразующих частиц, полученных путем дробления и механической активации более крупных.

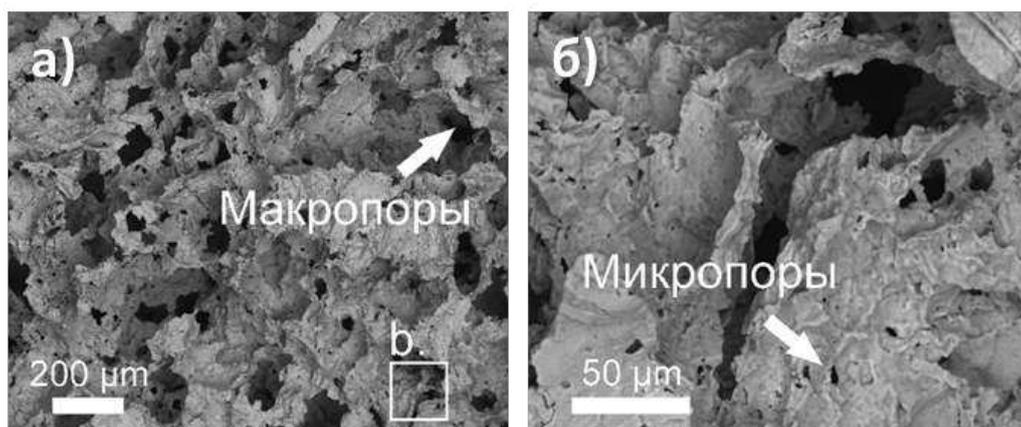


Рисунок 1. Микроструктура пористой керамики: а) макропоры и б) микропоры

На рисунке 2 представлена микроструктура пористой керамики после модификации. Было зафиксировано наличие полимера на максимальном удалении от внешней поверхности. Вместе с тем, можно заметить, что относительно крупные поры содержат лишь частицы осажденного из раствора полимера на внутривыводной поверхности, однако микропоры, с величиной менее 100 мкм, и микропоровые каналы, соединяющие макропоры, часто демонстрируют высокую степень заполнения PLA. Это может быть обусловлено недостаточной смачиваемостью раствором полимера тетрагонального ZrO_2 , которым представлен керамический матрикс, медленным испарением растворителя из раствора полимера из пористого каркаса, и относительно высокой текучестью раствора вследствие низкой концентрации PLA [3, 4]. Совокупность данных факторов могла привести к тому, что раствор PLA относительно свободно мог проходить через макропоры, однако закупоривал микропоры и микропоровые каналы.

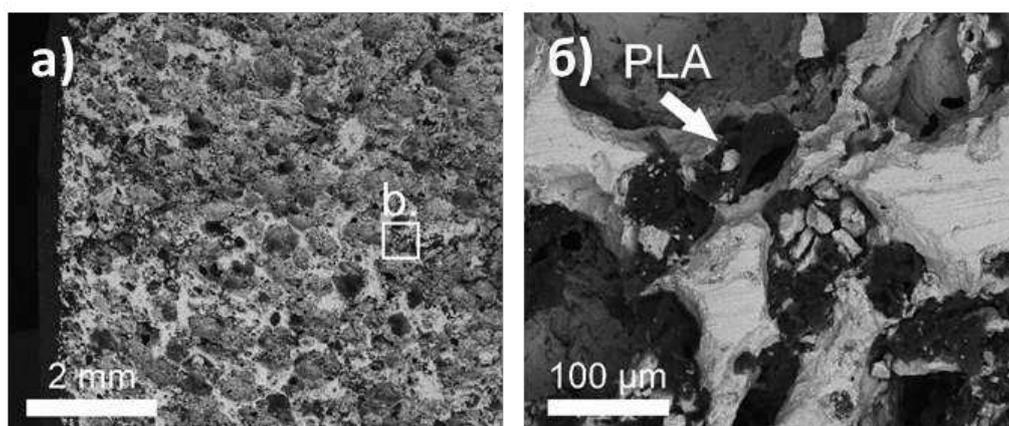


Рисунок 2. Микроструктура модифицированной пористой керамики после пяти погружений в раствор с полимером

На рисунке 3 представлены деформационные кривые исследуемых керамик при осевом сжатии. На зависимости напряжений от деформации ZrO_2 без модификации PLA видны локальные минимумы, характерные для разрушения пористых керамик: происходит формирование множества микротрещин, образующих сегментированную структуру. На деформационных кривых пористых керамик, модифицированных полимером, локальные минимумы, свидетельствующие об образовании микротрещин и формировании сегментированной структуры, имеют более сглаженный характер. Это может говорить о том, что полимер играет роль твердой смазки в процессе деформации, снижая трение между осколками и отдельными сегментами, и обеспечивая больший предел прочности и величину относительной деформации, по сравнению с немодифицированной керамикой.

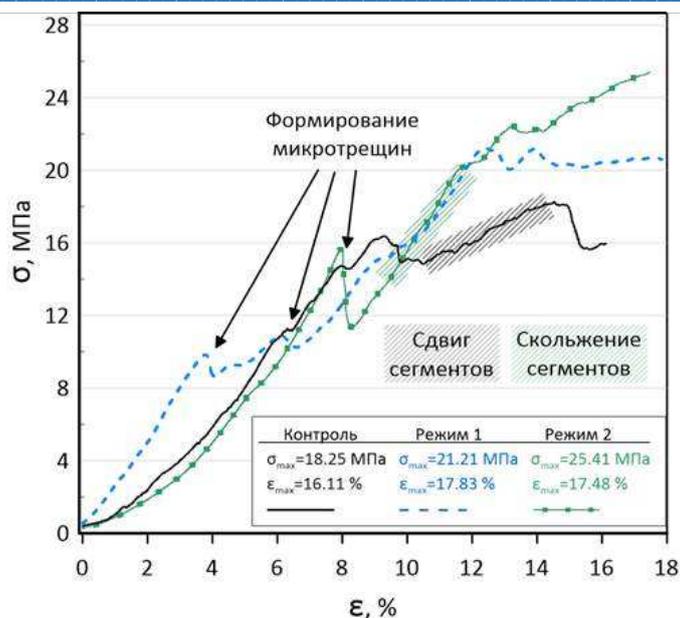


Рисунок 3. Деформационные кривые исследуемых материалов при осевом сжатии

Заключение. Анализируя характер разрушения при сжатии исследуемых керамик было установлено, что керамические матрицы проявляют хрупкое деформационное поведение, с характерными для пористых керамик особенностями. Разрушение пористого матрикса происходит при образовании множества микротрещин, в отличие от керамик с высокой относительной плотностью, для которых характерно разрушение при образовании магистральной трещины.

Увеличение механических свойств пористой ZrO_2 керамики за счёт модификации биоинертными полимерами открывает возможность для их использования в качестве нагруженных синтетических костных заменителей без помощи инвазивных фиксирующих устройств.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009 и FWRW-2022-0002.

Список литературы

1. Peroglio M., Gremillard L., Chevalier J., Chazeau L., Gauthier C., Hamaide, T. Toughening of bio-ceramics scaffolds by polymer coating // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27. – No. 7. – P. 2679–2685.
2. Komarova E.G., Senkina E.I., Lozhkomoev A.S., Kazantseva E.A., Prosolov K.A., Kazantsev S.O., Akimova E.B., Tolkacheva T.V., Khimich M., Sharkeev, Y. P. Controlled anticancer 5-Fluorouracil release from functionalized 5-FU/PLGA/CaP coating on titanium implants: Characterization, in vitro drug delivery and cytotoxicity // Materials Today Communications. – 2024. – P. 109332.
3. Nunes C., Pel L., Kunecký J., Slížková Z. The influence of the pore structure on the moisture transport in lime plaster brick systems as studied by NMR // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 142. – P. 395–409.
4. Nasir M., Li Z., Mahardika M.A., Wang W., She Y., Wang K., Patmonoaji A., Matsushita S., Suekane T. Pore-scale investigation of wettability effects on drying process of three-dimensional porous medium // International Communications in Heat and Mass Transfer. – 2023. – Vol. 140. – P. 106527.