

УДК 541.64:539.26

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПЛАСТИКИ СУХОЖИЛИЙ И СВЯЗОК

© 1993 г. Л. П. Разумова*, О. В. Шаталова*, Н. П. Цакулин*, Т. Е. Рудакова*,
В. С. Лебедев**, М. Е. Казаков**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977, Москва, ул. Косягина, 4

**Научно-производственное объединение "Химволокно"
141009, Мытищи, Моск. обл., ул. Колонцова, 5

Поступила в редакцию 22.03.92 г.

Структура углеродного материала медицинского назначения "Урал ЛМ" и ее изменения при воздействиях, претерпеваемых в организме и в моделирующих условиях, изучены методами большеугловой и малоугловой рентгенографии. Углеродные волокна, составляющие "Урал ЛМ", сходны по полученным характеристикам с высокопрочными углеродными волокнами из иного исходного сырья. Исследованные агрессивные воздействия не меняли турбостратную, доменную и пористую структуру углеродных волокон, кроме небольшого добавочного нарушения параллельности углеродных слоев в доменах. Отмечено, что наблюдаемые рентгенографически две системы пористости углеродных волокон (возникающие на различных стадиях изготовления волокон) существенны для удаления эндопротезов из организма в желательные сроки.

В настоящее время ведется разработка новых материалов для пластики связок и сухожилий на основе углеродных волокон. Для имплантации подбирают биосовместимые, в нужной мере биостабильные и подходящие по механическим характеристикам углеродные волокна.

Специфика строения углеродных волокон по сравнению с волокнами из других полимеров заключается в том, что материал более чем на 99% состоит из чистого углерода, а по молекулярной структуре, гетерогенен. Известно, что в промышленных и природных углеродных материалах возможны участки структур типа карбина, графита и алмаза [1, 2] в различных соотношениях в зависимости от предыстории образца. Соотношение и протяженность участков с различиями в их углеродном каркасе весьма существенны для многих практически важных свойств углеродного полимера.

Материал "Урал ЛМ" принадлежит к новому классу углеродных волокнистых материалов, используемых для пластики сухожилий и связок. Это тканые ленты (ширина 5, 7, 10, 15 и 20 мм) из углеродных волокон диаметром 5 - 7 мкм, с содержанием углерода не менее 99.5%. Углеродные волокна для материала "Урал ЛМ" получают высокотемпературной обработкой вискозных нитей, изготовленных по ТУ 6-06-452-83. Материал "Урал ЛМ" вызывает минимальную реакцию тканей организма и индуцирует врастание соединительной ткани в промежутки между

углеродными волокнами с последующим формированием коллагеновых волокон. Помещенные в функциональное положение и подверженные доминантно направленным силам, эти коллагеновые волокна постепенно ориентируются так, что через некоторое время образуется новая структура, сходная с естественным сухожилием [3]. В то же время материал "Урал ЛМ" заменяет по прочности травмированное сухожилие на период прорастания имплантата соединительной тканью и разрушается в удобные сроки после выполнения своей функции.

В плане выяснения особенностей действия агрессивной среды организма на углеродные волокна медицинского назначения и некоторых критериев их выбора для имплантатов в настоящей работе были изучены структура материала "Урал ЛМ" на молекулярном и коллоидном уровнях размеров, а также ее изменения при агрессивных воздействиях, претерпеваемых материалом перед и во время имплантации (стерилизация γ-облучением, пребывание в живом организме) и при действии модельных сред – сыворотки крови и физиологического раствора

Гистологические исследования с использованием световой и сканирующей электронной микроскопии для имплантатов из материала "Урал ЛМ" при замещении ахиллова сухожилия кролика со сроками от 2.5 до 3.5 лет описаны в работе [3].

Ленты шириной 20 мм из ткани "Урал ЛМ" исходной, подвергнутой облучению дозой 2.5 Мрад, пребывшей в физиологическом растворе 7 недель, в сыворотке крови 7 недель, имплантированной в кролике 10 недель исследованы методами большеугловой и малоугловой рентгенографии.

Рентгенографические исследования выполняли на фильтрованном медном излучении, большиеугловые – фотометодом на плоскую пленку (рис. 1а) и дифрактометрически на аппарате ДРОН-3 на отражение; малоугловые – фотометодом в камерах с точечной коллимацией (рис. 1б, 1в). Анализ больших угловых рентгенограмм стандартный [2]: определяли межплоскостные расстояния молекулярного уровня d_{002} , d_{10} поперечник углеродных слоев L_{10} и высоту когерентных объемов перпендикулярно плоскости слоев L_{002} (табл. 1). По малоугловым рентгенограммам после фотометрирования определяли макропериод d_m наблюдаемого рефлекса, а по продольной и поперечной полуширине этого анизотропного рефлекса оценивали размеры породивших его негомогенностей (доменов) – соответственно поперечник углеродных слоев и высоту пачек слоев.

Общий вид рентгенограмм, полученных от всех образцов серии, сходен и типичен для углеродных волокон [4 - 6]. Из больших угловых рентгенограмм следует, что материал "Урал ЛМ" имеет анизотропную трубостратную структуру [7], т.е. содержит пачки взаимопараллельных графитоподобных слоев с произвольной азимутальной ориентацией соседних слоев, причем углеродные слои в этих пачках ориентированы вдоль оси волокна. В исследованном материале пачки углеродных (графитоподобных) слоев имеют поперечник около 50 Å и высоту когерентного объема около 12 - 15 Å (табл. 1).

Существенно, что заметных для метода рентгеновской дифракции участков структур типа карбина или алмаза большиеугловые рентгенограммы не показали. Однако в обрамлении пачек возможно наличие малых, нерегулярно распре-

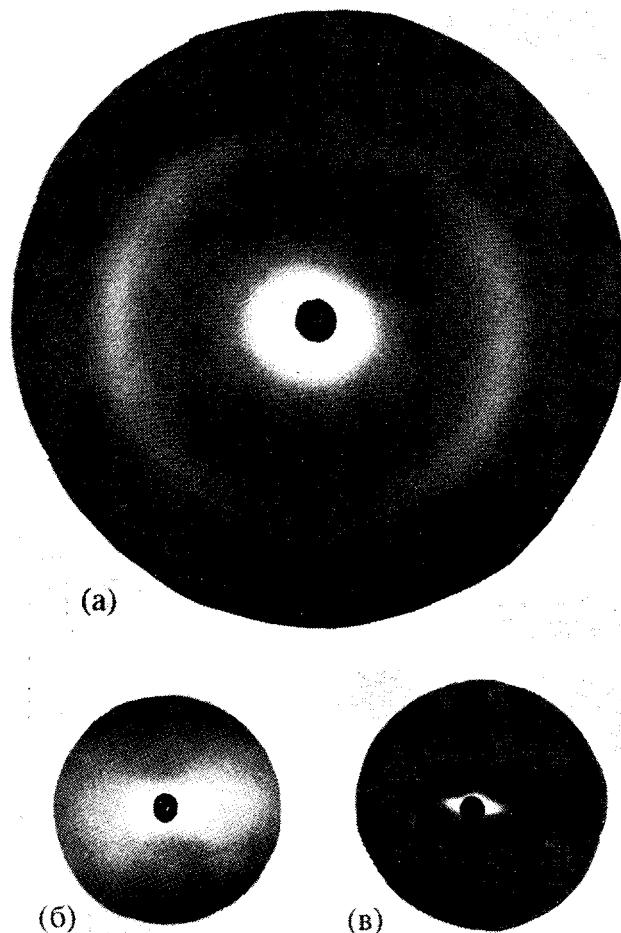


Рис. 1. Фоторентгенограммы в больших (а) и малых (б) углах пучка волокон углеродного материала "Урал ЛМ", а также малоугловая рентгенограмма волокна, из которого получен материал "Урал ЛМ" (в).

деленных участков углерода в различных модификациях, валентно связывающих пачки между собой. Механическая прочность материала на микроуровне определяется характером сшивости пачек слоев между собой.

Таблица 1. Результаты рентгенодифракционного исследования углеродного материала "Урал ЛМ"

Воздействие на образец	Значения параметров, Å*						
	d_{002}	d_{10}	L_{002}	L_{10}	d_m	диаметр слоев	высота пачек
Исходный образец	3.47	2.06	15	53	63	40	50
γ -Облучение	3.46	2.05	11	53	55	40	50
Сыворотка крови	3.48	2.08	12	54	55	40	45
Физиологический раствор	3.42	2.04	11	53	60	45	45
Имплантация	3.42	2.06	12	53	57	40	45

*Погрешности определения $d \pm 0,03$ Å, L_{002} и L_{10} – около 2 Å, d_m и диаметра слоев из малоугловых рентгенограмм – около 5 Å, высоты пачек слоев – около 10 Å.

Изотропное почернение в центре большеглавой рентгенограммы материала "Урал ЛМ" свидетельствует о существовании многочисленных нерегулярно и изотропно расположенных неоднородностей электронной плотности размерами 10 Å и более. Это почернение может создаваться малыми участками повышенной плотности углеродного полимера, или, что в нашем случае вероятнее, системой пор, включенных в материал [1]. На большеглавых рентгенограммах исходных вискозных волокон центральное почернение отсутствует. Следовательно, мелкие структурные неоднородности появляются в исследуемых углеродных волокнах при высокотемпературной обработке исходных вискозных нитей.

Малоугловая рентгенограмма материала "Урал ЛМ", как видно из рис. 1б, также типична для углеродного волокна. Она содержит два интенсивных рефлекса: центральный, в форме лежащего овала, пересекающего след первичного пучка, и менее интенсивный экваториальный, приблизительно круглый рефлекс, соответствующий макропериоду около 60 Å. На рис. 1в, представлена малоугловая рентгенограмма исходного вискозного волокна. Видно, что на ней есть такой же центральный рефлекс. Для полимерных волокон его принято интерпретировать [8] как свидетельство присутствия в них анизотропных пустот (микротреции) с поперечником 100 Å и более и размером более 0.1 мкм в направлении оси волокна. По-видимому, наличие относительно крупных микропустот в волокнах "Урал ЛМ" задается их существованием в сырье еще до карбонизации. Таким образом, по данным рентгеновской дифракции можно говорить о двух системах микропустот в углеродных волокнах "Урал ЛМ", различающихся генезисом: одна состоит из более крупных анизотропных пор (микротреции) и закладывается на стадии изготовления вискозного волокна, предназначенного для карбонизации; другая содержит изотропно распределенные поры с размерами молекулярного уровня и несколько выше, развивающиеся при карбонизации.

Экваториальный рефлекс на малоугловой рентгенограмме характеризует доменную структуру материала. Он является следствием разницы электронной плотности углеродных пачек (доменов) и углерода по их периферии – менее упорядоченного и содержащего поры молекулярных размеров и более. Интенсивность этого рефлекса невелика из-за малого контраста электронных плотностей доменов и их обрамления.

Отметим, что размеры поперечников доменов (пачек углеродных слоев), полученные как из малоугловых, так и из большеглавых рентгенограмм, близки и составляют 40 - 50 Å (табл. 1). В то же время высота когерентных объемов, полученная из большеглавой рентгенограммы (12 - 15 Å), не совпадает с высотой доменов, определенной по малоугловой рентгенограмме (50 Å).

Это несовпадение связано с тем, что по малоглавой рентгенограмме определяется реальная высота доменов, а по большеглавой – высота когерентного объема, который зависит от параллельности слоев в домене и уменьшается с нарушением их параллельности.

Рентгенодифракционные характеристики материала "Урал ЛМ" соответствуют наблюдавшимся ранее авторами работы [5] для высокопрочных углеродных волокон из поликарбонитрильных волокон.

При исследованных воздействиях молекулярные параметры трубостратной структуры не меняются; размеры доменов также не меняются, но параллельность слоев в доменах ухудшается по сравнению с исходной структурой – видно, что высота когерентных объемов, полученная из большеглавой рентгенограммы, несколько понижается (табл. 1).

Монолитный углеродный полимер со структурой, установленной для волокон "Урал ЛМ", чрезвычайно биостабилен и не имеет предпосылок к удалению из организма в сроки, желательные для имплантатов сухожилий и связок. Уменьшению сроков пребывания этих имплантатов в организме способствует трещиноватость волокон. По данным работы [3], имплантаты в тканях организма раскалываются на игольчатые фрагменты длиной до нескольких микрон, которые затем выводятся из организма по механизму фагоцитоза. Для разрушения углеродных волокон в жидкой среде организма на игольчатые фрагменты наиболее существенна, очевидно, возможность расклинивания материала по анизотропным микротрециям проникающей в них жидкостью. Диффузии жидкости могут способствовать и микротреции, заложенные еще в исходных волокнах до карбонизации, и микропоры, развивающиеся при термообработке волокон, если эти микропустоты незамкнутые.

Управлять сроками разрушения углеродных имплантатов в организме в принципе возможно, подбирая для карбонизации волокна с различной трещиноватостью, и от части на стадии карбонизации.

Итак, соответствие материала "Урал ЛМ" требованиям, предъявляемым к эндопротезам, обеспечивают его состав (таким, практически чисто углеродным материалам, свойственна биосовместимость с тканями организма) и структура (биостабильность и высокая прочность материала связана с наличием прочных углеродных сшивок между доменами). При исследованных нами агрессивных воздействиях трубостратная, доменная и пористая структура материала заметно не менялась, кроме небольшого добавочного нарушения параллельности углеродных слоев в доменах. Для удаления отработанных эндопротезов из организма в разумные сроки, происходящего в основном по механизму фаго-

цитоза, полезны пористость и трещиноватость углеродных волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельниченко В.М., Сладков А.М., Никулин Ю.Н. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 5. С. 736.
2. Касаточкин В.И. Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969. С. 190.
3. Лебедев В.С., Мовшович И.А., Павлова М.Н., Казаков М.Е., Визякина Н.Г., Прокимнов В.В., Серебряков А.А. // Сб. тр. ЦИТО. 1988. С. 48.
4. Gupta A.K., Paliwal D.K., Pushpa Bajaj // J. Macromol. Sci. C. 1991. V. 31. N. 1. P. 1.
5. Кочетков В.В., Рыбакова Т.В., Кумок И.Л., Тараканова Н.С., Азарова М.Т., Озерин А.Н. // Хим. волокна. 1991. № 1. С. 47.
6. Shioya M. Takaku A. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. N. 11. P. 4074.
7. Biscoe J., Warren B.E. // J. Appl. Phys. 1942. V. 13. N. 2. P. 364.
8. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.

X-Ray Diffraction Studies of a Novel Carbon-Fiber-Based Material for Tendon and Ligament Grafts

L. L. Razumova*, O. V. Shatalova*, N. P. Tsakulin*, T. E. Rudakova*, V. S. Lebedev**, and M. E. Kazakov**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow, Russia

**Research & Production Association "Khimvolokno," Mytishchi, Moscow Region, Russia

Abstract – Wide-angle and small-angle X-ray diffraction studies of the initial structure and of structural changes occurring in the carbon fabric Ural LM implanted into the body and in model conditions are reported. The carbon fibers of Ural LM are similar to high-strength carbon fibers prepared from other sources. Hostile environments and γ -irradiation do not affect the turbostratic, domain, and porous structure of the carbon fibers, except for the minute additional deterioration of the parallel alignment of carbon layers in the domains. The two systems of pores detected in carbon fibers (arising at different stages of fiber preparation) are essential for the degradation of the grafts in the body at an appropriate time.