

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA XI MĂNG XƯƠNG ACRYLIC CÓ CHỨA HYDROXYAPATIT BIẾN TÍNH VINYL TRIMETOXYSILAN

Đến tòa soạn 19-03-2021

Mai Đức Huynh, Đỗ Văn Công, Đỗ Quang Thắm

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Lê Minh Hiếu, Đỗ Thị Cẩm Vân

Trường Đại học công nghiệp Hà Nội

Nguyễn Thị Diệu Linh, Đỗ Quang Thắm

Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngô Xuân Lương

Đại học Hồng Đức, 565 Quang Trung, phường Đông Vệ, Tp. Thanh Hóa

SUMMARY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACRYLIC BONE CEMENTS IN THE PRESENCE OF VINYL SILANE-MODIFIED HYDROXYAPATITE

In this study, the hydroxyapatite (HAP) nanoparticles were used as a reinforcement to improve the mechanical properties and thermal property for acrylic bone cements. Surface modification of origin HAP (oHAP) was performed by using solution method with vinyltrimethoxysilane coupling agent (VTMS). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and energy dispersive X-ray (EDX) analysis revealed the presence of hydrolyzed VTMS on surface of modified HAP nanoparticles. Acrylic bone cements based on polymethylmethacrylate (PMMA) and origin HAP (oHAP) or modified HAP (mHAP) have been prepared and their properties have been investigated. The obtained results showed that mechanical properties of PMMA/mHAP bone cements were improved in comparison with those of PMMA/oHAP cements. With increasing oHAP content, tensile strength and flexural strength of PMMA/oHAP cements strongly decreased. On the contrary, tensile strength and flexural strength of PMMA/mHAP bone cements reached the highest values of 55.24 and 45.26 MPa at mHAP content of 5 wt.%, respectively. Thermal gravimetric analysis (TGA) showed that onset degradation temperature of PMMA/mHAP (10%) bone cement was lower than that of PMMA/oHAP (10%) bone cement, however, that of PMMA/mHAP (5%) bone cement was higher. Scanning electron microscopy (SEM) images confirmed that PMMA/oHAP and PMMA/mHAP bone cements exhibited multi-phase morphology with prepolymer, synthesized polymer, inorganic and pore phases. The mHAP particles dispersed regularly in the post synthesized PMMA matrix with size from 50 to 200 nm. This demonstrated the good effect of the modification of HAP by VTMS.

Key words: Acrylic bone cement, hydroxyapatite, modification, VTMS, PMMA.

1. GIỚI THIỆU

Xi măng xương acrylic trên nền polymethylmetacrylat (PMMA) đã và đang được nghiên cứu ứng dụng trong lĩnh vực y học như: thay khớp nhân tạo, điều trị loãng

xương, tạo hình đốt sống với tỉ lệ thành công cao [3, 5, 10, 17-19]. Ở Việt Nam, đã có một số công trình nghiên cứu chế tạo xi măng xương được công bố [22]. Tác giả Hà Thúc Huy và cộng sự đã mô tả phương pháp tổng

hợp PMMA/khoáng sét montmorillonit (MMT) biến tính bởi polyetylen oxit (PEO) bằng trùng hợp nhũ tương và phương pháp Pickering để ứng dụng chế tạo các mẫu xi măng sinh học. Theo các kết quả nghiên cứu, nanocompozit chứa 1-7% MMT-PEO có tính chất cơ nhiệt vượt trội hơn so với PMMA đơn thuần. Các tác giả đã thu được bột PMMA/MMT-PEO với khối lượng phân tử của PMMA lớn hơn nhiều và độ đa phân tán nhỏ hơn nhiều ($M_n = 860$ kDa, $DPI = 4,45$) so với bột PMMA đơn thuần ($M_n = 138$ kDa, $DPI = 8,00$). Nhiệt độ thủy tinh hóa T_g cũng như độ bền nhiệt của các mẫu nanocompozit cao hơn so với PMMA đơn thuần. Một số tính chất cơ nhiệt động của xi măng sinh học đã được khảo sát. Tuy nhiên, trong nghiên cứu trên, nhiều tính chất cơ học quan trọng như độ bền uốn, mô đun đàn hồi, độ bền kéo của xi măng sinh học đã không được đề cập đến. Ngoài ra, một số tác giả khác cũng đã tiến hành nghiên cứu và công bố các kết quả liên quan chủ yếu đến sử dụng xi măng xương acrylic (xi măng sinh học) thương mại trong lĩnh vực phẫu thuật chỉnh hình về xương như điều trị thoái hóa khớp, chỉnh hình đốt sống. Các nghiên cứu đã cho thấy các kết quả điều trị tốt và thành công [6, 20].

Gần đây, hướng nghiên cứu cải tiến công thức xi măng xương acrylic bằng cách bổ sung các thành phần có hoạt tính sinh học đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu nhằm tăng khả năng tương thích và sự gắn kết của của xi măng với mô xung quanh cũng như có thể giảm các biến chứng sau khi cấy ghép. Các chất tăng cường hoạt tính sinh học thường được sử dụng là gốm thủy tinh apatit wollastonit (AWG), HAP chứa chitosan, nanosilica [1, 9, 11, 13, 14, 23]. Tuy nhiên, việc bổ sung các hoạt chất này với hàm lượng cao (ví dụ 10%) có thể tăng hoạt tính sinh học nhưng cũng có thể làm giảm tính chất cơ học của xi măng xương, hơn nữa, các thủ thuật như bơm, đùn, đúc, nặn với xi măng xương có thể trở nên khó khăn hơn.

Hydroxyapatit (HAP) có công thức phân tử dạng kép là $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, tồn tại ở trạng thái tinh thể, có màu trắng, trắng ngà, vàng nhạt hoặc xanh lơ, tùy theo điều kiện hình thành, kích thước hạt và trạng thái tồn tại. HAP

có cấu trúc và đặc tính rất giống với apatit sinh học có trong xương và răng, do đó, HAP đã được sử dụng nhiều trong y học. HAP cũng đã được nghiên cứu để đưa vào các công thức xi măng acrylic như một thành phần có hoạt tính sinh học [4, 16]. Tuy nhiên do sự khác nhau về bản chất hóa học, nên HAP thường khó kết dính với nền polyme trong xi măng xương acrylic, do đó, chúng cần được biến tính với các tác nhân liên kết để tăng cường tính đồng nhất tại bề mặt pha. HAP thường được xử lý với các hợp chất silan, các protein, collagen và một số hợp chất khác [2, 4, 8, 24]. Tác giả W. L. Tham và cộng sự [21] đã tiến hành biến tính HAP với 2, 4, 6, 8% 3-(trimetoxysilyl)propyl metacrylat (MPS) trong hỗn hợp metanol và nước. Kết quả cho thấy tính chất cơ học của xi măng xương chế tạo bởi 5 % HAP biến tính với hàm lượng MPS 6% đã được cải thiện tốt nhất. Điều này cho thấy MPS là một chất liên kết hiệu quả để tăng sự liên kết và phân tán của HAP trong nền PMMA. Một nghiên cứu khác của Z. Liu và cộng sự [11] đã tiến hành biến tính nano HAP bởi MPS, sau đó các protein được gắn vào bề mặt HAP biến tính trước khi sử dụng để tổng hợp xi măng xương acrylic. Việc biến tính và gắn protein lên HAP làm tăng sự kết dính và phát triển của tế bào xương người trên bề mặt xi măng xương PMMA/HAP. Kết quả này chứng tỏ xi măng xương PMMA/HAP có thể sử dụng như một loại vật liệu sinh học trong tái tạo cấu trúc xương.

Trong nghiên cứu này, hydroxyapatit có cấu trúc vi tinh thể nano được đưa vào trong công thức xi măng xương acrylic nhằm mục đích xa hơn là tăng khả năng tương thích sinh học và hoạt tính sinh học của xi măng xương. HAP được biến tính bề mặt bởi một hợp chất silan trước khi tiến hành chế tạo xi măng xương, nhờ đó các liên kết cộng hóa trị với PMMA có thể hình thành trong quá trình đóng rắn xi măng với mục đích tăng cường sự tương tác và phân tán của HAP với nền PMMA. Các phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phân tích nhiệt khối lượng (TGA), tán xạ tia X (EDX) được sử dụng để chứng minh sự có mặt của VTMS trên bề mặt HAP. Các tính chất cơ học (độ bền kéo, nén, uốn theo tiêu chuẩn ISO 5833), độ bền nhiệt và hình thái cấu trúc của xi măng xương PMMA chứa HAP ban đầu và

HAP biến tính (PMMA/HAP) cũng được khảo sát và trình bày chi tiết.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Hydroxyapatit (HAP, 96,9%) có tỷ số mol Ca/P = 1,67, kích thước vi tinh thể 30 - 80 nm, diện tích bề mặt riêng 110 cm²/g là sản phẩm có tên thương mại HA-VH được cung cấp bởi Viện Hóa học, Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam. Monometyl ete hydroquinon (MeQH, 98%), metyl metacrylat (MMA, 99%, chứa ~ 30 ppm MeHQ), vinyl trimetoxi silan (VTMS, 98%) và N,N'-dimetyl p-toluidin (DMPT, 98%) là các hóa chất phân tích được mua từ Hãng Sigma-Aldrich (Hoa Kỳ) và được sử dụng trực tiếp. Poly(methyl metacrylat) (PMMA, 99%, có khối lượng phân tử trung bình Mw = 120000 Da) được mua từ Aldrich (Hoa Kỳ). Hạt BaSO₄ có kích thước hạt từ 60-90 nm được chế tạo tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam. Metanol (MeOH, 99,7%), etanol (EtOH, 99,7%), 1,4-dioxane (dioxane, 99,7%), là các sản phẩm hóa chất phân tích (AG) của Công ty Khoa học Xilong (Trung Quốc). Dung dịch amoniac (NH₄OH, 25% NH₃) được cung cấp bởi Công ty Hóa chất Đức Giang (Việt Nam).

2.2. Chế tạo mẫu

2.2.1. Biến tính HAP với VTMS

Dung dịch huyền phù HAP được chuẩn bị bằng cách phân tán 5 g HAP ban đầu (oHAP) trong bình cầu chứa 35 mL metanol đã gia nhiệt ở 40°C bằng bếp khuấy từ trong 30 phút, điều chỉnh pH của dung dịch HAP đến giá trị 8,5 ± 0,2 bằng dung dịch amoniac. Dung dịch VTMS

được pha chế bằng cách hòa tan 1,48 g VTMS và 5 g H₂O trong 5 mL MeOH.

Nhỏ từ từ dung dịch VTMS vào dung dịch HAP trong khoảng 2 phút, phản ứng ghép VTMS lên bề mặt hạt HAP được thực hiện trong 48 giờ ở 40°C trên bếp khuấy từ khuấy liên tục. Dung dịch sau phản ứng được chứa vào các ống li tâm, chất rắn được thu hồi bằng cách thực hiện 3 lần quy trình li tâm - phân tán lại trong metanol (sử dụng thiết bị ly tâm EBA-21 của Cộng hòa Liên bang Đức ở 6000 vòng/phút). Phần dung dịch phía trên của ống li tâm ở lần cuối cùng có pH trong khoảng 7 ± 0,2 được gạn bỏ, chất rắn thu được là HAP biến tính (mHAP) tiếp tục được sấy trong chân không ở 40°C trong 24 giờ và được bảo quản trong lọ thủy tinh kín.

2.2.2. Tổng hợp các mẫu xi măng xương

Các nguyên liệu bột PMMA (Mw = 120 kDa, kích thước hạt trung bình 50 µm), BaSO₄, oHAP, mHAP (HAP ban đầu và sau biến tính) đều được sấy khô trước khi sử dụng. Phần chất rắn gồm bột polyme PMMA, BaSO₄, oHAP (hoặc mHAP) và BPO theo tỷ lệ phần khối lượng (pkl) được trộn đều bằng máy trộn bột mini với tốc độ 600 v/phút trong 15 giây. Phần chất lỏng gồm MMA có chứa DMPT và chứa chất ức chế MeQH với hàm lượng 90 ppm. Các mẫu xi măng được chế tạo theo thành phần nêu ở bảng 1. Hai phần chất lỏng và phần chất rắn của các mẫu xi măng xương được trộn đều thủ công bằng thìa inox trong một chén sứ trắng men trong khoảng 2 phút đến khi thu được dạng keo sệt.

Bảng 1. Thành phần nguyên liệu của xi măng xương chứa oHAP hoặc mHAP

Kí hiệu mẫu	Phần chất rắn					Phần chất lỏng	
	BaSO ₄ (pkl)	oHAP (pkl)	mHAP (pkl)	PMMA (pkl)	BPO (pkl)	MMA có MeHQ (pkl)	DMPT (pkl)
PMMA/HAP0	10	-	-	89,5	0,5	49	1
PMMA/oHAP5	10	5	-	84,5	0,5	49	1
PMMA/oHAP10	10	10	-	79,5	0,5	49	1
PMMA/oHAP15	10	15	-	74,5	0,5	49	1
PMMA/mHAP5	10	-	5	84,5	0,5	49	1
PMMA/mHAP10	10	-	10	79,5	0,5	49	1
PMMA/mHAP15	10	-	15	74,5	0,5	49	1

Đối với mẫu dùng để kiểm tra độ bền uốn, dạng keo sệt của xi măng được nạp vào khuôn dạng hình chữ nhật, sau quá trình ép 45 phút mẫu với áp suất 4 MPa, mẫu được lấy ra khỏi khuôn và bảo quản ở nhiệt độ phòng ít nhất 7 ngày trước khi xác định các tính chất. Mẫu được cắt thành các thanh dầm thử nghiệm có kích thước 3,3×10×75 mm.

Đối với mẫu dùng để kiểm tra độ bền nén, dạng keo sệt được nhồi vào khuôn nhựa polyetylen có đường kính 1,0 cm và được nén chặt lại với áp suất khoảng 4MPa, trong khoảng 2 phút, mẫu sau đó được đóng rắn định hình trong 45 phút. Quy trình chế tạo mẫu thử nén và thử uốn được tiến hành dựa theo mô tả trong tiêu chuẩn ISO 5833:2002 phụ lục E và F [7].

2.3. Thiết bị và phương pháp đo

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của các mẫu xi măng xương acrylic được thực hiện trên thiết bị máy quang phổ Nexus Nicolet 670 ở nhiệt độ phòng, trong dải sóng 4000-400 cm^{-1} với độ phân giải 4 cm^{-1} và 32 lần quét, sử dụng phương pháp ép viên KBr. Các thành phần nguyên tố của HAP trước và sau biến tính được phân tích bởi đầu dò tán xạ năng lượng tia X (model INCA X-Act của Hãng Thiết bị Oxford – Hoa kỳ) đi kèm với kính hiển vi điện tử quét (SEM, JMS-6510LV, Nhật Bản), tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tính chất kéo và uốn của các mẫu xi măng xương acrylic được xác định trên máy đo cơ lý đa năng Zwick V2.5 của Đức tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, VAST. Trong đó, độ bền kéo được thực hiện ở nhiệt độ phòng với tốc độ kéo 50 mm/phút, theo tiêu chuẩn ASTM D638. Độ bền uốn và mô đun uốn của các mẫu được đo theo tiêu chuẩn ISO 5833:2002/F. Mỗi mẫu được đo 3 lần và lấy giá trị trung bình. Kích thước mẫu uốn là 3,3×10×75 mm. Độ bền nén và mô đun nén của các mẫu được đo trên máy đo tính chất cơ học đa năng Instron kN100 (100 kN) ở nhiệt độ 23 °C, độ ẩm tương đối khoảng 40 %, theo tiêu chuẩn ISO 5833:2002/E. Mẫu có dạng hình trụ đường

kính đáy 10 mm, độ cao 12 mm. Mỗi mẫu được đo 3 lần và lấy giá trị trung bình.

Phân tích nhiệt trọng lượng (TG) được thực hiện trên máy Shimadzu TGA 50H, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút trong môi trường khí nitơ từ 40 đến 500 °C.

Hình thái cấu trúc bề mặt của mẫu được xác định trên kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) S-4500 của hãng Hitachi, Nhật Bản, với độ phóng đại 50-50000 lần, tại phòng thí nghiệm trọng điểm, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

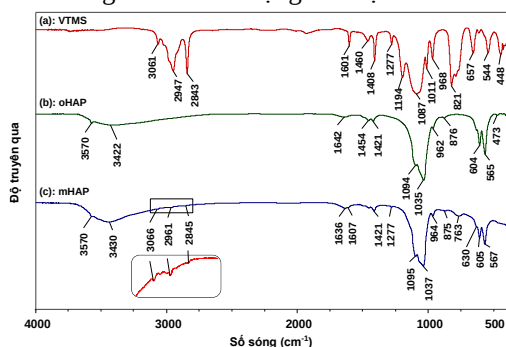
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích tính chất và cấu trúc của HAP ban đầu và sau biến tính

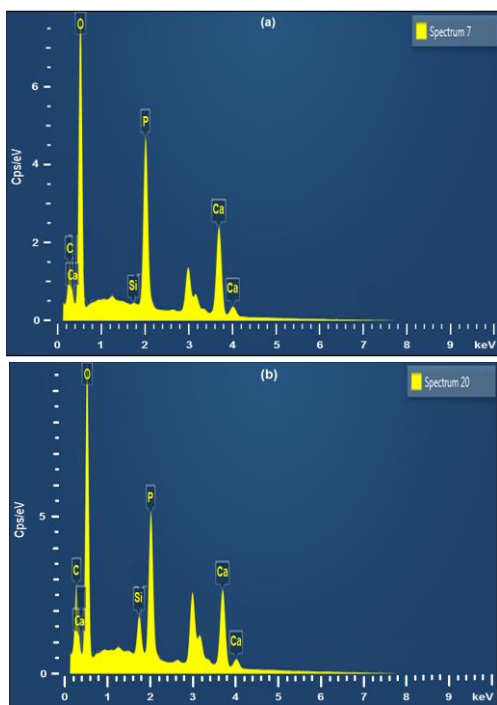
3.1.1. Phổ FTIR

Hình 1 trình bày phổ FTIR của các mẫu VTMS, HAP ban đầu (oHAP) và HAP biến tính (mHAP). Hình 1(a) cho thấy các pic hấp thụ ở 2843 và 2947 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động hóa trị của các nhóm CH_2 và OCH_3 , pic ở 1601 cm^{-1} là hấp thụ của nhóm vinyl $\text{C}=\text{C}$ của VTMS. Các pic hấp thụ ở số sóng 1408 và 1460 cm^{-1} là các dao động biến dạng của của các nhóm CH. Dao động của nhóm SiC-O/SiO được thể hiện ở các số sóng 1087 và 1194 cm^{-1} . Đối với mẫu oHAP, phổ FTIR cho thấy số sóng tại 3422 cm^{-1} và 1642 cm^{-1} là các pic đặc trưng của nhóm OH của nước hấp thụ bề mặt, nhóm OH liên kết có pic đặc trưng ở 3570 cm^{-1} . Các dao động chính của nhóm PO_4^{3-} có hấp thụ đặc trưng trong khoảng từ 565 đến 1094 cm^{-1} , trong đó, dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm PO_4^{3-} đặc trưng bởi các pic ở 1094, 1035, và 962 cm^{-1} ; pic kép có 2 đỉnh ở 565 và 604 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng bất đối xứng của nhóm PO_4 [15, 25]. Sau biến tính, phổ FTIR của mẫu mHAP xuất hiện các pic đặc trưng của VTMS. Các pic tại 2961 và 2845 cm^{-1} tương ứng cho dao động hóa trị của nhóm CH_2 và CH. Pic ở 2947 cm^{-1} là hấp thụ đặc trưng của nhóm OCH_3 không còn xuất hiện, điều này là do sự thủy phân của VTMS, sản phẩm của nó là CH_3OH tan vào dung môi và đã bay hơi hoàn toàn khi sấy khô. Trong khi các pic xuất hiện ở 1607 và 3066

cm^{-1} tương ứng là dao động hóa trị của nhóm C=C và C-H của nhóm vinyl trong silan. Do có sự chồng chập ở vùng $1030 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, các pic dao động của nhóm SiC-O/SiO đặc trưng của VTMS đã không còn xuất hiện trên phổ của mHAP. Sau biến tính các pic hấp thụ đặc trưng của nhóm PO_4 trên phổ FTIR của mHAP chúng xuất hiện tương ứng ở 1037 và 1095 cm^{-1} , tức là chỉ có sự dịch chuyển nhẹ so với mẫu oHAP (1035 và 1094 cm^{-1}). Sự xuất hiện mới của các dao động đặc trưng của VTMS trên phổ FTIR của mHAP chứng tỏ rằng VTMS sau khi thủy phân và đã ghép vào bề mặt các hạt HAP bằng các liên kết cộng hóa trị.



Hình 1. Phổ FTIR của các mẫu VTMS, oHAP và mHAP



Hình 2. Giải đồ EDX của các mẫu: (a) oHAP, (b) mHAP

3.1.2. Giải đồ EDX

Hình 2 và bảng 2 lần lượt là giải đồ EDX và thành phần nguyên tố của các mẫu oHAP và mHAP. Các giải đồ EDX cho thấy thành phần của HAP chính bao gồm các nguyên tố C, O, Ca và P chiếm tổng khối lượng khoảng 94%, các thành phần khác có thể do tạp chất trong quá trình tổng hợp gây ra.

Bảng 2. Thành phần nguyên tố theo % khối lượng của các mẫu oHAP và mHAP

Nguyên tố	Kiểu phát xạ	oHAP (%)	mHAP (%)
O	K series	45,01	44,73
P	K series	16,97	14,41
Ca	K series	29,95	26,76
C	K series	3,51	6,49
N	K series	4,42	4,67
Si	K series	0,13	2,91

Sau biến tính, cường độ pic và % khối lượng của nguyên tố Si đã tăng lên đáng kể với từ 0,13 lên 2,91%. Bên cạnh đó, phần trăm khối lượng của nguyên tố cacbon trong mẫu mHAP lớn hơn so với oHAP. Nguyên nhân là do VTMS sau thủy phân đã phản ứng ngưng tụ với các nhóm OH trên bề mặt của các hạt HAP làm tăng hàm lượng nguyên tố C có trong mHAP.

3.2. Tính chất cơ học của các mẫu xi măng xương PMMA/HAP

Ảnh hưởng của hàm lượng oHAP, mHAP đến các tính chất cơ học của các mẫu xi măng xương PMMA/HAP được thể hiện trong bảng 3. Kết quả ở bảng 3 cho thấy, độ bền uốn của các mẫu xi măng xương PMMA/oHAP có xu hướng giảm nhẹ từ 54,40 xuống 41,26 MPa tương ứng với khi tăng hàm lượng oHAP từ 0 đến 15%. Mô đun uốn của các mẫu xi măng xương PMMA/oHAP tăng nhẹ từ 2130 đến 2366 MPa. Đối với mẫu xi măng sử dụng mHAP, độ bền uốn đã có sự cải thiện tốt hơn và đạt giá trị lớn nhất là 55,24 MPa ở hàm lượng mHAP là 5 %. Với cùng hàm lượng thêm vào, độ bền uốn và mô đun uốn của các mẫu xi măng xương PMMA/mHAP cao hơn so với mẫu xi măng xương PMMA/oHAP.

Bảng 3. Tính chất uốn cơ học của các mẫu xi măng xương PMMA/HAP

Tên mẫu	Độ bền uốn (MPa)	Mô đun uốn (MPa)	Độ bền nén (MPa)	Mô đun nén (MPa)	Độ bền kéo (MPa)	Mô đun kéo (MPa)
PMMA/HAP0	54,40	2130	74,75	8023	40,54	1212
PMMA/oHAP5	53,49	2290	62,80	4963	39,64	1154
PMMA/oHAP10	47,19	2525	66,87	8527	38,19	1268
PMMA/oHAP15	41,26	2366	76,89	9773	35,83	1278
PMMA/mHAP5	55,24	2412	69,62	9683	45,26	1466
PMMA/mHAP10	50,55	2610	77,95	12038	42,55	1570
PMMA/mHAP15	43,75	2584	80,30	13504	40,93	1645

Trái ngược với độ bền uốn, độ bền nén và mô đun nén của vật liệu được cải thiện đáng kể theo hàm lượng HAP. Bảng 3 cho thấy mẫu PMMA/mHAP15 có độ bền nén và mô đun nén tương ứng đạt giá trị lớn nhất là 80,30 và 13504 MPa. Sự thay đổi độ bền uốn và độ bền nén chủ yếu do sự thay đổi hàm lượng HAP gây ra. Khi tăng hàm lượng chất độn dẫn tới sự thay thế nhựa nền có độ đàn hồi cao, mềm dẻo hơn bằng một chất có độ cứng lớn, điều này dẫn tới độ bền uốn giảm trong khi độ bền nén lại tăng.

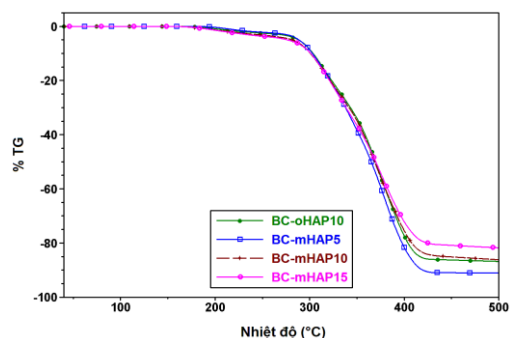
Độ bền kéo của các mẫu xi măng sử dụng oHAP giảm mạnh từ 40,54 xuống còn 35,83 MPa khi tăng hàm lượng oHAP từ 0 đến 15 %. Trong khi đó, mẫu xi măng PMMA/mHAP lại có độ bền kéo tăng 45,26 MPa tại hàm lượng mHAP 5 % trước khi giảm xuống còn 40,93 MPa tại hàm lượng 15 % mHAP. Kết quả thu được cũng cho thấy mô đun đàn hồi của cả 2 loại vật liệu xi măng đều được cải thiện đáng kể khi có mặt HAP. Sự cải thiện độ bền kéo và mô đun đàn hồi của vật liệu khi sử dụng mHAP là do nhóm chức vinyl trong VTMS đã phản ứng với MMA trong quá trình đóng rắn xi măng tạo thành cầu liên kết giữa PMMA và các hạt HAP. Nhờ đó mHAP có khả năng phân tán và kết dính với nền PMMA tốt hơn so với oHAP.

3.3. Tính chất nhiệt của các mẫu xi măng xương PMMA/HAP

Sự thay đổi khối lượng theo nhiệt độ và các đặc trưng nhiệt bền nhiệt của các mẫu xi măng xương PMMA/HAP được trình bày trên hình 3 và bảng 4. Từ hình 3 cho thấy, quá trình mất

khối lượng của mẫu xi măng xương PMMA/HAP trải qua 3 giai đoạn [12]. Giai đoạn đầu từ 40 đến 200 °C chủ yếu gây ra bởi sự bay hơi của hơi ẩm bề mặt, MMA dư và phân hủy liên kết yếu đầu mạch trong PMMA. Giai đoạn 2 từ 200 đến 330 °C là do sự phân hủy của đầu chuỗi PMMA không bão hòa. Giai đoạn cuối liên quan đến cắt mạch PMMA ngẫu nhiên.

Trong giai đoạn đầu, mẫu PMMA/oHAP10 bắt đầu phân hủy tại 180 °C. Các mẫu PMMA/mHAP10 và mHAP15 có nhiệt độ bắt đầu phân hủy ở 176 °C, tức là trong khoảng vài độ trong sai lệch của thiết bị TGA (bảng 4). Trong khi đó, mẫu PMMA/mHAP15 có nhiệt độ phân hủy cao hơn nhiều so với các mẫu còn lại. Điều đó cho phép nhận định với hàm lượng mHAP 5%, cấu trúc của xi măng PMMA/mHAP trở nên chặt chẽ hơn, hạn chế sự phân hủy nhiệt sớm cho xi măng xương PMMA.



Hình 3. Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng (TG) của các mẫu xi măng xương PMMA/HAP
Hình 3 cũng cho thấy nhiệt độ ứng với tốc độ phân hủy cực đại (T_{atmax}) của các mẫu PMMA/HAP xấp xỉ như nhau. Khối lượng tro

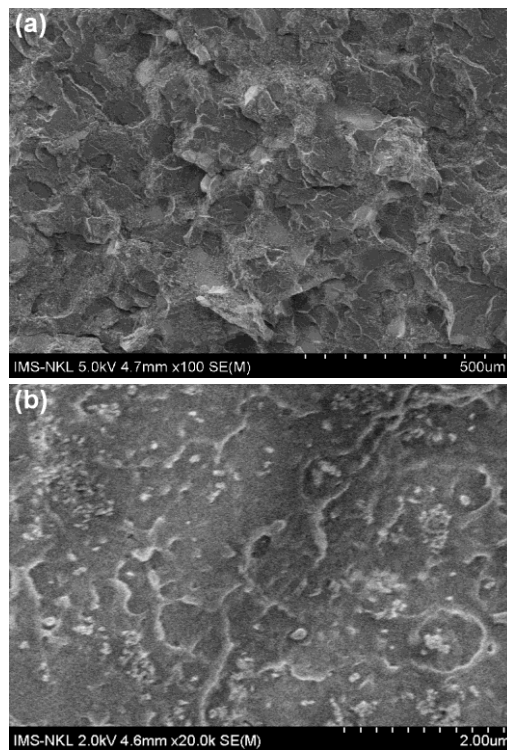
còn lại ở 500 °C (W_{500}) của các mẫu xi măng xương chứa 5, 10 lên 15% mHAP tăng tương ứng là 8,96; 13,83 và 18,26%. Theo công thức phối trộn ở bảng 1 có thể tính được tổng hàm lượng tro vô cơ còn lại tương ứng là 10; 13,3 và 16,7%. Điều này cho thấy, HAP biến tính VTMS có khả năng phân tán che chắn, hạn chế sự phân hủy nhiệt của PMMA, do đó hàm lượng tro còn lại của mẫu PMMA/mHAP10 cao hơn so với mẫu PMMA/oHAP10.

Bảng 4. Các đặc trưng nhiệt của các mẫu xi măng xương PMMA/HAP

Tên mẫu	T_{on} (°C)	T_{atmax} (°C)	W_{500} (%)
PMMA/oHAP10	180	376	13,2
PMMA/mHAP5	194	376	8,90
PMMA/mHAP10	176	377	13,8
PMMA/mHAP15	176	377	18,2

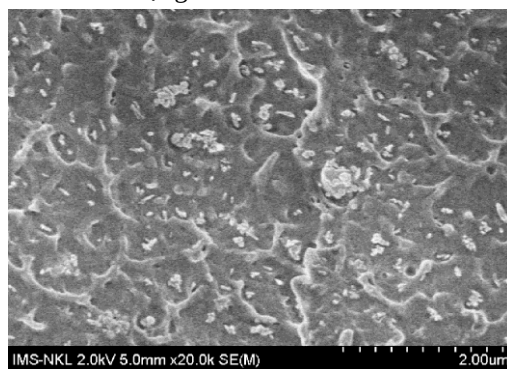
2.4. Xác định hình thái cấu trúc của xi măng xương PMMA/HAP

Hình 4 là các ảnh FESEM của mẫu PMMA/oHAP10. Hình 4(a) với độ phóng đại 100 lần cho thấy hình thái nhiều pha của vật liệu xi măng xương với các màu xám khác nhau. Pha thứ nhất là pha hạt prepolymer PMMA (là các vùng không chứa các đốm trắng) có kích thước hạt trong khoảng 40-120 μm . Pha thứ hai là pha polymer PMMA mới tạo thành (từ MMA) là vùng bao quanh và chứa các đốm trắng. Pha thứ ba là các chất vô cơ bao gồm chất cản quang $BaSO_4$ và HAP, chúng xuất hiện như các đốm trắng. Để quan sát được kích thước của chúng, hình 4(b) là ảnh chụp ở pha này với độ phóng đại 20k. Hình 4(b) cho thấy các hạt $BaSO_4$ có kích thước trong khoảng từ 100 đến 300 nm có dạng hình bầu dục và kết đám từ một vài hạt. Các hạt HAP có dạng hình kim và phân tán đơn lẻ hơn có kích thước từ 50 đến 200 nm. Mặt khác, hình 4(b) cũng cho thấy một pha thứ tư là các lỗ xốp nằm trong pha polymer tạo thành do sự hòa trộn của bột khí và sự hóa hơi của monome MMA.



Hình 4. Ảnh FESEM của mẫu xi măng xương PMMA/oHAP10 ở các độ phóng đại (a): 100 lần; và (b): 20000 lần

Hình 5 là ảnh FESEM của mẫu xi măng PMMA/mHAP10 ở độ phóng đại 20000 lần. Ở độ phóng đại cao hơn, cũng cho thấy các hạt mHAP cũng như các hạt $BaSO_4$ cũng đã có sự phân tán tốt hơn trong nền PMMA. Điều này chứng tỏ rằng khi biến tính với VTMS giúp cải thiện đáng kể khả năng phân tán và tương hợp của HAP với nhựa nền. Nhờ đó một số tính chất cơ học, tính chất nhiệt của xi măng xương PMMA/mHAP đã được cải thiện đáng kể so với mẫu sử dụng oHAP.



Hình 5. Ảnh FESEM của các mẫu xi măng xương PMMA/mHAP10 ở độ phóng đại 20000 lần

3. KẾT LUẬN

Các hạt HAP (oHAP) đã được biến tính thành công sử dụng chất liên kết VTMS bằng phương pháp dung dịch. Các phân tích FTIR và EDX đã chứng tỏ các hạt HAP sau biến tính (mHAP) có sự hình thành các liên kết cộng hóa trị giữa các phân tử VTMS thủy phân với bề mặt các hạt HAP. Xi măng xương trên nền các hạt prepolymer PMMA, BaSO₄ và oHAP hoặc mHAP với các hàm lượng 5, 10 và 15 % (so với tổng khối lượng của chúng) đã được chế tạo bằng phương pháp trộn thủ công và đúc khuôn. Kết quả khảo sát cho thấy xi măng xương PMMA/mHAP có tính chất cơ học tốt hơn so với mẫu PMMA/oHAP. Các mẫu xi măng xương PMMA/HAP có hình thái cấu trúc nhiều pha, bao gồm pha hạt prepolymer, pha polymer tạo thành do đóng rắn, pha các chất vô cơ và pha lỗ xốp. Các hạt mHAP phân tán đều hơn so với hạt oHAP trong nền polymer tạo thành. Phân tích tính chất nhiệt cho thấy hàm lượng tro còn lại ở 500°C của mẫu xi măng xương PMMA/mHAP10 cao hơn so với mẫu PMMA/oHAP10. Việc sử dụng HAP biến tính đã cải thiện một số tính chất cơ học và tính chất nhiệt của xi măng xương PMMA/HAP.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.02-2018.03.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Aghyarian S., Rodriguez L. C., Chari J., Bentley E., Kosmopoulos V., Lieberman I. H., Rodrigues D. C. (2014), Characterization of a new composite PMMA-HA/Brushite bone cement for spinal augmentation, *Journal of Biomaterials Applications*, 29(5), 688-698.
2. Basgorenay B., Ulubayram K., Serbetci K., Onurhan E., Hasirci N. (2006), Preparation, modification, and characterization of acrylic cements, *Journal of Applied Polymer Science*, 99(6), 3631-3637.
3. Hardouin P., Fayada P., Leclet H., Chopin D. (2002), Kyphoplasty, *Joint Bone Spine*, 69(3), 256-261.
4. Heinemann S., Heinemann C., Jäger M., Neunzehn J., Wiesmann H. P., Hanke T.

- (2011), Effect of Silica and Hydroxyapatite Mineralization on the Mechanical Properties and the Biocompatibility of Nanocomposite Collagen Scaffolds, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(11), 4323-4331.
5. Hernández M. L., Alonso L. M., Pradas M. M., Lozano O. E. L., Bello D. G. (2013), Composites of poly(methyl methacrylate) with hybrid fillers (micro/nanohydroxyapatite): Mechanical, setting properties, bioactivity and cytotoxicity in vitro, *Polymer Composites*, 34(11), 1927-1937.
6. Đỗ Mạnh Hùng, Nguyễn Văn Thạch (2010), Đánh giá kết quả tạo hình đốt sống bằng bom cement sinh học ở bệnh nhân xếp đốt sống do loãng xương tại Bệnh viện Việt Đức, *Tạp chí Y học Việt Nam*, 374(2), 182-187.
7. International Standard ISO 5833, *Implants for surgery - Acrylic resin cements*. 2002.
8. Jäger M., Wilke A. (2003), Comprehensive biocompatibility testing of a new PMMA-HA bone cement versus conventional PMMA cement in vitro, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 14(11), 1283-1298.
9. Kim S. B., Kim Y. J., Yoon T. L., Park S. A., Cho I. H., Kim E. J., Kim I. A., et al. (2004), The characteristics of a hydroxyapatite-chitosan-PMMA bone cement, *Biomaterials*, 25(26), 5715-5723.
10. Letchmanan K., Shen S.-C., Ng W. K., Kingshuk P., Shi Z., Wang W., Tan R. B. H. (2017), Mechanical properties and antibiotic release characteristics of poly(methyl methacrylate)-based bone cement formulated with mesoporous silica nanoparticles, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 72(Supplement C), 163-170.
11. Liu Z., Tang Y., Kang T., Rao M., Li K., Wang Q., Quan C., et al. (2015), Synergistic effect of HA and BMP-2 mimicking peptide on the bioactivity of HA/PMMA bone cement, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 131, 39-46.
12. Radha G., Balakumar S., Balaji V., Elangovan V. (2017), A novel nano-hydroxyapatite — PMMA hybrid scaffolds adopted by conjugated thermal induced phase

separation (TIPS) and wet-chemical approach: Analysis of its mechanical and biological properties, *Materials Science and Engineering: C*, 75(Supplement C), 221-228.

13. Rentería-Zamarrón D., Cortés-Hernández D. A., Bretado-Aragón L., Ortega-Lara W. (2009), Mechanical properties and apatite-forming ability of PMMA bone cements, *Materials & Design*, 30(8), 3318-3324.

14. Rhee S.-H., Choi J.-Y. (2002), Preparation of a Bioactive Poly(methyl methacrylate)/Silica Nanocomposite, *Journal of the American Ceramic Society*, 85(5), 1318-1320.

15. Rintoul L., Wentrup-Byrne E., Suzuki S., Grøndahl L. (2007), FT-IR spectroscopy of fluoro-substituted hydroxyapatite: strengths and limitations, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18, 1701-1709.

16. Roether J. A., Deb S. (2004), The effect of surface treatment of hydroxyapatite on the properties of a bioactive bone cement, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 15(4), 413-418.

17. Shen S.-C., Ng W. K., Shi Z., Chia L., Neoh K. G., Tan R. B. H. (2011), Mesoporous silica nanoparticle-functionalized poly(methyl methacrylate)-based bone cement for effective antibiotics delivery, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22(10), 2283.

18. Slane J., Vivanco J., Ebenstein D., Squire M., Ploeg H.-L. (2014), Multiscale characterization of acrylic bone cement modified with functionalized mesoporous silica nanoparticles, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 37(Supplement C), 141-152.

19. Slane J., Vivanco J., Meyer J., Ploeg H.-L., Squire M. (2014), Modification of acrylic bone cement with mesoporous silica nanoparticles: Effects on mechanical, fatigue and absorption properties, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 29(Supplement C), 451-461.

20. Nguyễn Văn Thạch (2011), Tạo hình đốt sống bằng bơm cement sinh học có bóng ở bệnh nhân xạ đốt sống do loãng xương tại

bệnh viện Việt Đức, *Tạp chí Y học Việt Nam*, 380(2), 1-6.

21. Tham W. L., Chow W. S., Ishak Z. A. M. (2010), The effect of 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate on the mechanical, thermal, and morphological properties of poly(methyl methacrylate)/hydroxyapatite composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 118(1), 218-228.

22. Trương Thị Diễm Uyên, Mai Thanh Tâm, Hà Thúc Chí Nhân, Phùng Hải Thiên Ân, Đỗ Thị Thi Vi, and Hà Thúc Huy (2016), Tổng hợp và khảo sát tính chất của xi măng sinh học trên nền poly(methyl metacrylate) gia cường đất sét biến tính, *Tạp chí phát triển Khoa học và Công nghệ*, 19(6), 221-231.

23. Walsh W. R., Svehla M. J., Russell J., Saito M., Nakashima T., Gillies R. M., Bruce W., *et al.* (2004), Cemented fixation with PMMA or Bis-GMA resin hydroxyapatite cement: effect of implant surface roughness, *Biomaterials*, 25(20), 4929-4934.

24. Wang W., Yeung K. W. K. (2017), Bone grafts and biomaterials substitutes for bone defect repair: A review, *Bioactive Materials*, 2(4), 224-247.

25. Zhu T., Ren H., Li A., Liu B., Cui C., Dong Y., Tian Y., *et al.* (2017), Novel bioactive glass based injectable bone cement with improved osteoinductivity and its in vivo evaluation, *Scientific Reports*, 7(1), 3622.