

## РАЗРАБОТКА БИОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ 3Д-ПЕЧАТИ ИМПЛАНТАТОВ

Н.Е. Торопков, Н.С. Антонкин

Научный руководитель: профессор, д.т.н., Т.С. Петровская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [zerogooff@gmail.com](mailto:zerogooff@gmail.com)

## DEVELOPMENT OF BIOCOSMOSITES FOR 3D-PRINT OF IMPLANTS

N.E. Toropkov, N.S. Antonkin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T. S. Petrovskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [zerogooff@gmail.com](mailto:zerogooff@gmail.com)

***Abstract.** In many medical applications, there is a strong demand for biocompatible bone implants with complex shape. This demand can be satisfied by considering the opportunity of using additive manufacturing for printing bone implants from material based on polylactide (PLA) and hydroxyapatite (HAP). Such composites with HAP mass ratio of 5-10% are known to possess very promising characteristics. In present work, the composite mixtures with HAP mass ration varying from 5% to 30% are successfully produced for the first time, and the parameters of filament extrusion and implant printing are determined for each obtained compound. The experimental investigation of the mechanical properties of the printed samples shows their high quality with strength values being on the level of the human sponge bones. At last, the considered material demonstrates a good wettability by body liquids and, thus, is potentially suitable for utilization in bone implants.*

**Введение.** Обширные дефекты костей (например, при онкологии) требуют использования имплантатов со сложной геометрией, что остается труднорешаемой задачей. С этой точки зрения наиболее подходящими материалами для формирования сложных объектов являются термопластичные полимеры карбоновых кислот, благодаря чему они широко применяются в восстановительной медицине для лечения переломов, в том числе заменяя металлические штифты [1-3]. Ослабление отрицательного влияния полимера может быть достигнуто путем сочетания в одном композите биополимера и кальций-фосфатной керамики. Поэтому увеличение доли кальциево-фосфатного керамического компонента в композите должно нормализовать pH прикостных жидкостей и уменьшать влияние растворения полимера, в перспективе с образованием новой кости.

**Целью** данного исследования являлась разработка композиционных материалов для 3д-печати (3D-FDM) биоизделий, обладающих физико-химическими свойствами, сопоставимыми со свойствами естественной кости.

**Материалы и методы.** Для определения прочности на сжатие и циклов нагружения до полного разрушения материала печатались кубики размером 10×10×10 мм (10 шт.), для определения прочности на изгиб и ударную вязкость по Шарпи – балочки размером 10x10x55 мм (20 шт.). Механические

испытания на сжатие и изгиб определялись на аппарате Instron 5985. Ударная вязкость определялась на Instron CEAST 9340. Instron 8801 использовался для определения циклов нагружения.

Для прогноза поведения материала в организме изучали смачиваемость композита изотоническим раствором (9% NaCl) на приборе KRUSS DSA30. Измерение краевого угла смачивания производилось на дисках диаметром 25 мм и высотой 1 мм.

**Результаты и обсуждение.** Исследуемые композиты на основе ПЛА содержат ГАП в диапазоне от 5 до 30%, и добавки пластификатора от 1 до 4%. Известно, что ГАП сравнительно легко распределяется в растворе ПЛА при введении в количестве до 10% [3, 4]. В результате образуется однородный полидисперсный раствор. Увеличение содержания ГАП до 30% оказывает влияние на эволюцию дисперсной системы, при этом имеет место агрегация частиц ГАП. Формирование агрегатов со средним размером более 50 мкм приводит к их седиментации, которая тем более активна, чем большее количество ГАП вводится в полимер.

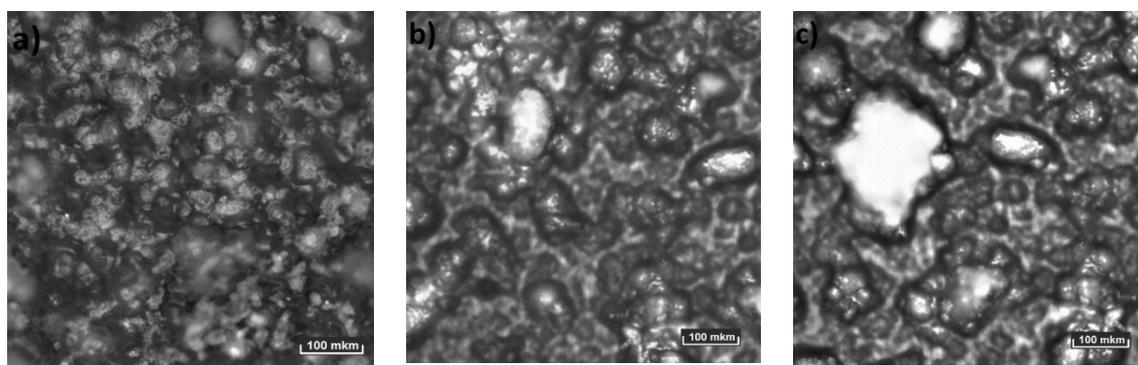


Рис. 1. Микрофотографии пленок композитов, содержащие ГАП: а) – 5%, б) – 15%, в) – 30%

На рисунке 1 приведены микрофотографии композитов исследуемых составов. Агрегация наиболее выражена в составе с содержанием 30%. Введение пластификатора в количестве до 4% позволяет исключить седиментацию и обеспечить однородность композитов, что является важным условием качественной печати.

На рисунке 2 приведены прочностные характеристики образцов, полученных при установленных параметрах печати. Прочность образцов из композита при сжатии и изгибе увеличивается от  $64,5 \pm 1,5$  до  $73 \pm 2$  МПа (на 10-18%) при увеличении содержания ГАП от 5 до 30%. Ударная вязкость по Шарпи, характеризующая прочность при ударе, увеличивается на 80% в этом ряду составов и изменяется от  $3900 \pm 50$  до  $5100 \pm 50$  кДж/м<sup>2</sup>. Важной характеристикой имплантата является усталостная прочность, определяемая в циклах нагружения, поскольку она является индикатором надежности при длительном применении. В ряду исследованных составов число циклов нагружения увеличивается соответственно от  $4200 \pm 100$  до  $4800 \pm 100$ .

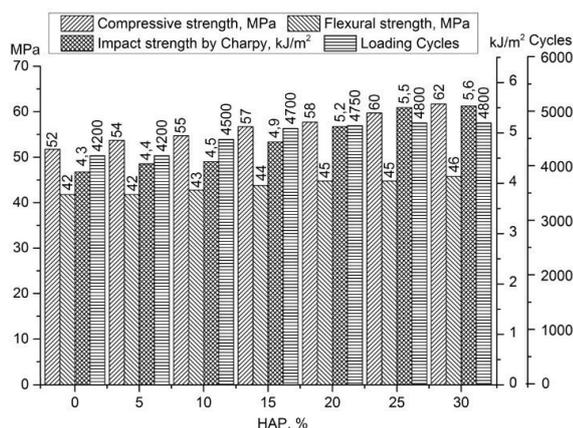


Рис. 2. Механические характеристики исследуемых композитов, содержащих ГАП от 5 до 30%, в сравнении с чистым ПЛА

Механические характеристики композитов разработанных составов (рис.6) соответствуют и превосходят показатели естественной кости: прочность на сжатие губчатой кости – 60-90 МПа, прочность на изгиб – 32-49 МПа, энергия разрушения 2-3 кДж/м<sup>2</sup> [3], а также ПЛА (прочность на сжатие – 52 МПа, прочность на изгиб – 42 МПа, энергия разрушения 3,9 кДж/м<sup>2</sup>, циклы нагружения - 4200), и значительно превосходят показатели кальций фосфатной керамики (прочность на сжатие губчатой кости – 60-90 МПа, прочность на изгиб – 32-49 Мпа) [1].

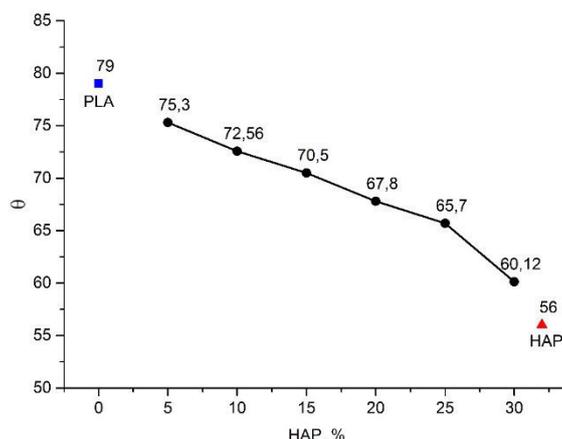


Рис. 3. Контактный угол смачивания композитов изотоническим раствором

На рисунке 3 приведена характеристика угла смачивания для исследуемых композитов в сравнении с ПЛА и керамикой на основе НАР. Известна плохая смачиваемость чистого ПЛА (82-85°) [5] физиологическими жидкостями, что, как правило, приводит к воспалительным процессам и вызывает необходимость их подавления. Введение ГАП в ПЛА, как видно из рисунка 3, приводит к уменьшению краевого угла смачивания до 60°.

**Заключение.** Полученные данные показывают, что сочетание ГАП и ПЛА в одном материале, обеспечивают синергию физико-химических свойств исходных материалов и, обеспечивают синергию физико-химических свойств, открывая перспективу их использования в восстановительной медицине. Проведенные механические испытания показывают перспективность использования исследуемых композитов для использования в объемных структурах, несущих нагрузку. Каждый из разработанных

составов способен конкурировать по комплексу свойств с применяемыми в восстановительной медицине материалами и поэтому может быть взят за основу для изготовления имплантатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. – 2nd edition / Eds. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004. - 851 pp.
2. Petrovskaya T.S., Vereschagin V.I. Effectiveness of the technologies of titanium implants covering. // Key Engineering Materials. – 2015. – Vol. 670. – pp. 183-188.
3. Volova T.G. Polyhydroxyalkanoates – Plastic materials of the 21st century: production, properties, application. –Nova Science Publisher, 2004. – 282 pp.
4. Kurniawan D., Kim B.S., Lee H.Y., Lim J.Y. Towards improving mechanical properties of basalt fiber/polylactic acid composites by fiber surface treatments. //Composite Interfaces. – 2015. – Vol. 22. – Iss. 7. – pp. 553-562
5. Krishnan S., Pandey P., Mohanty S., Nayak S. K. Toughening of polylactic acid: an overview of research progress pages. //Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2015. – Vol. 55. – Iss.15. – pp. 1623-1652