

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ  
ГИДРОКСИАПАТИТОМ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
БИОАКТИВНОГО БИОДЕГРАДИРУЕМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО  
МАТЕРИАЛА, СФОРМОВАННОГО МЕТОДОМ 3D ПЕЧАТИ**

*Г.Е.ДУБИНЕНКО, А.Л.ЗИНОВЬЕВ, Е.Н.БОЛЬБАСОВ, В.Т.НОВИКОВ, С.И.ТВЕРДОХЛЕБОВ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

На сегодняшний день, одним из перспективных направлений развития реконструктивной хирургии в области восстановления и замены поврежденных участков костной ткани является разработка биodeградируемых материалов, выполняющих роль временного каркаса в процессе роста новых тканей [1]. Использование технологий трехмерной печати является одним из наиболее перспективных подходов в изготовлении таких биodeградируемых имплантатов [2].

Благодаря свойствам термопластичности, высокой биосовместимости и способности к биodeградации, одним из наиболее многообещающих полимеров для трёхмерной печати биомедицинских имплантатов является полимолочная кислота (PLLA). В процессе гидролиза полимолочная кислота деградирует в условиях живого организма с выделением мономеров молочной кислоты, являющихся естественным продуктом метаболизма, и имеет срок полной деградации от 6 до 24 месяцев [3]. Однако, низкий модуль упругости и прочностные характеристики, не позволяющие обеспечивать сохранение морфологии изделия из полимолочной кислоты под механической нагрузкой, ограничивают область применения этого полимера как материала для биомедицинских имплантатов.

В данной работе был предложен метод получения высоконаполненного (до 50% по весу) композиционного материала на основе PLLA с минеральным наполнителем гидроксиапатитом (ГАП). Являясь близким по составу аналогом основного минерального вещества кости, ГАП демонстрирует высокую биоактивность и способность входить в состав костной ткани, замещающей имплантат. Использование гидроксиапатита как наполнителя полимерной матрицы позволяет не только улучшить биологические свойства полученного композита, но и повысить его механическую прочность [4].

Композиционный материал с различной степенью наполнения ГАПом (12,5, 25 и 50% по весу) получали методом смешения в шаровой мельнице, предварительно растворив PLLA в хлороформе. После сушки и удаления растворителя полученный композит измельчали и экструдировали на одношнековом экструдере для получения филамента диаметром 1,75 мм с целью последующей 3D печати. Для печати контрольных образцов изготавливали филамент из чистого PLLA. Для исследования было сформировано 2 группы материалов: образцы первой группы не подвергались дополнительной термической обработке, образцы второй группы подвергались отжигу в течение 12 часов при температуре 110°C.

На рисунке 1 представлены экспериментально полученные значения модуля Юнга для материалов обеих групп. Как видно из гистограммы модуль упругости сформированных материалов увеличивался с увеличением массовой доли ГАПа как для образцов, не подвергавшихся дополнительной термической обработке, так и для отожженных образцов. После отжига сформированных материалов было отмечено увеличение модуля упругости образцов всех четырех составов в сравнении с образцами без термической обработки.

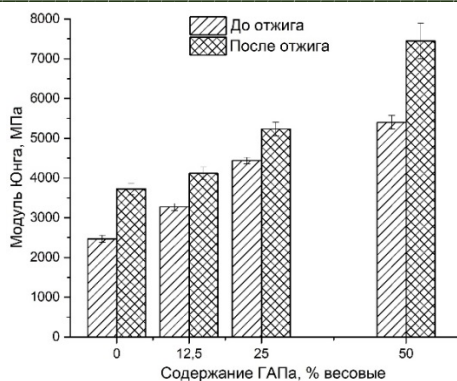


Рисунок 1 – Модуль упругости полученных материалов

В результате отжига образцов была отмечена их деформация и отклонение от плоскопараллельности. Деформация контрольных образцов из чистого PLLA составила  $6,41 \pm 0,11$  %. При добавлении в полимерную матрицу 12,5 весовых % ГАПа деформация увеличилась до  $8,33 \pm 0,08$  %. С дальнейшим увеличением доли ГАПа деформация уменьшалась и достигла значений  $4,19 \pm 0,06$  % и  $1,86 \pm 0,06$  % для 25 и 50 весовых % ГАПа, соответственно, рисунок 2.

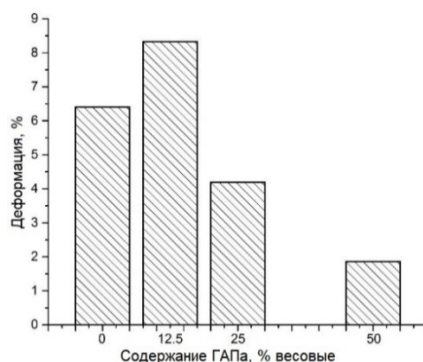


Рисунок 2 – Деформация после отжига

В ходе исследования была разработана методика получения высоконаполненного композиционного материала на основе PLLA и ГАПа. Результаты механических испытаний показали, что модуль Юнга полученного композита увеличивается пропорционально повышению степени наполнения и достигает наибольшего значения  $7,7 \pm 0,451$  МПа для отожженного материала с 50% наполнением. Также было показано, что с увеличением содержания ГАПа в процессе отжига уменьшается степень деформации сформованных образцов.

*Работа финансово поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы (Соглашение 14.575.21.0140, уникальный идентификатор RFMEF157517X0140).*

#### Список литературы

1. Dietmar W. Hutmacher. Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage // *Biomaterials*. – 2000. – 21. - № . 2529-2543.
2. S.Bose, S.Vahabzadeh, A.Bandyopadhyay. Bone tissue engineering using 3D printing // *Materials Today*, vol. 16, pp. 496–504, 2013.
3. Nair LS, Laurencin CT. Polymers as biomaterials for tissue engineering and controlled drug delivery. *Adv Biochem Eng Biotechnol*. 2006;102:47–90.
4. Po-Liang Lin, Hsu-Wei Fang, Tiffany Tseng, Wun-Hsing Lee. Effects of hydroxyapatite dosage on mechanical and biological behaviors of polylactic acid composite materials // *Materials Letters*. – 2007. № 61, 3009–3013.