

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ 3Д-ПЕЧАТИ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ
КАЛЬЦИЕВОФОСФАТНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ**

Н.Е. Торопков, Н.С. Антонкин

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: zerogooff@gmail.com

**OBTAINED BY 3D-PRINTING IMPLANTS BASED ON CALCIUM PHOSPHATE COMPOSITES
WITH POLYMER MATRIX**

N.E. Toropkov, N.S. Antonkin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.S. Petrovskaya, Prof., Dr. V.I. Vereshchagin

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

E-mail: zerogooff@gmail.com

***Abstract.** Work considered composites with high content of calcium phosphate in the composite based on polylactide. It is shown that increasing the filler content of the polymer is necessary to use a plasticizer. Carried out physico-chemical studies on these composites suitable for use in medicine.*

Введение. На данный момент ведется активный поиск биосовместимых материалов для имплантатов, используемых в травматологии и ортопедии и направленных на коррекцию травм и уменьшение риска осложнений заболевания костной ткани имеющих малые послеоперационные осложнения [1]. Золотым стандартом в биоинженерии костной ткани, например, в челюстно-лицевой хирургии является аутологичная (собственная) кость, однако, малый объём изымаемой костной ткани и многостадийность оперативного вмешательства являются существенным ограничением ее использования [2]. Ввиду этого целесообразно рассматривать в имплантологии потенциальные материалы, способные замещать костные дефекты и выполнять полноценно все механические свойства кости без причинения неудобств носителю.

Цель работы: разработать серию композитов на основе синтезированных фосфаты кальция – L,D-полилактид, пригодных для печати на принтере по технологии FDM, имеющих достаточную прочность для использования их в имплантологии.

Методы и материалы. Ключевым компонентом композита является синтетический гидроксиапатит (ГА), полученный по ранее разработанной технологии и эффективный с точки зрения физиологии биокерамический образец [3]. В эксперименте использовался L,D-полилактид с молекулярной массой не менее 100.000 г/моль [4]. Для получения композитов ГА с полилактидом (ГА-ПЛА) порошок ГА со средним размером частиц 1 мкм. Для уменьшения агрегирования и равномерного перемешивания порошка, смесь обрабатывалась ультразвуком с частотой 42 кГц. Для увеличения пластических характеристик вводилось определенное количество глицерина. После этого смесь перемешивалась магнитной мешалкой, в течении 5 минут, далее вводился по каплям раствор этилсалицилата и ацетата серебра в хлороформе. После данный композит подвергался переработке на

шнековом экструдере при температуре 120–140 °С, где на выходе получалась нить диаметра 1,74±0,01 мм. Далее производилась печать образцов для определения прочности при сжатии на кубиках 1×1×1 см, прочности на изгиб – на балках 2,5×1×1 см. Испытания проводились на аппарате INSTRON 5235. Элементный анализ и электронная микроскопия проводились на JEOL JSM-6000. Анализ поверхности на смачиваемость проводился на приборе KRUSS DSA30.

Печать образцов происходила на 3д-принтере Ultimaker2 с модифицированной печатной головкой. Режимы печати: температура – 187 °С, температура подложки – 55 °С, скорость печати - 40мм/мин.

Результаты и обсуждение. Все композиции был подвергнуты испытаниям на сжатие и изгиб. Нами было выяснено, что L,D-полилактид при контакте с ГАП, имеет слабую адгезию. Учитывая, предъявляемое минимальное напряжение сжатия материала не должно быть менее 70 МПа предельная концентрация в чистом композите ГАП-ПЛА составляет 10–12%, удовлетворяющая механической надежности имплантата (рис 1.)

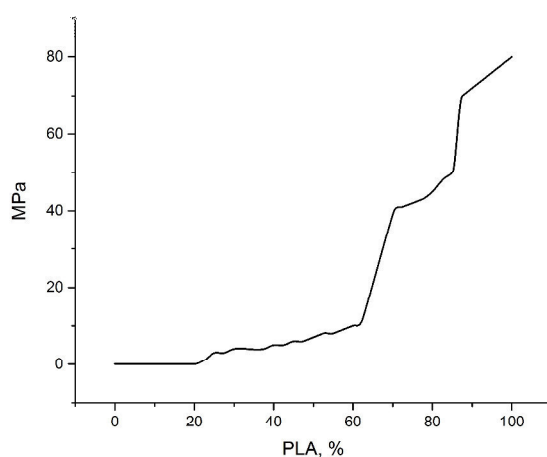


Рис. 1. Зависимость прочности композита ГАП-ПЛА

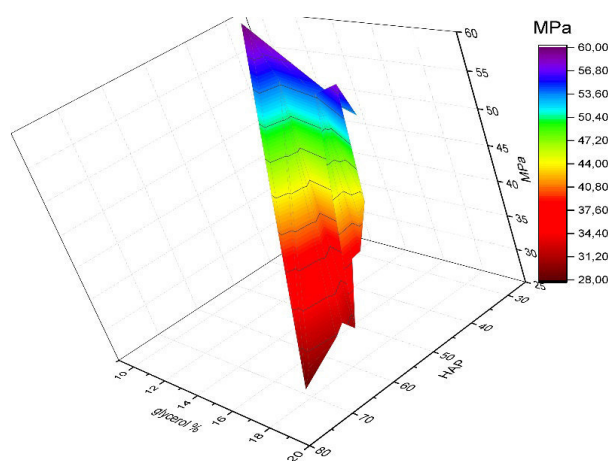


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие образцов, от содержания ГАП и глицерина

Поэтому необходимо введение пластифицирующих компонентов. Нами был выбран в качестве пластификатора глицерин, так как данный компонент является продуктом ферментативного разложения углеводов и не приносит пагубного влияния при его привнесении извне. Нами было установлено, что

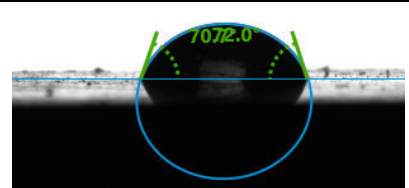
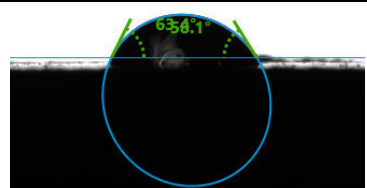
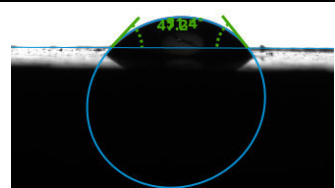
максимальное эффективное содержание глицерина в смеси композита составляет не более 9%, так как прочность композита на основе ГАП-ПЛА падает ниже родной кости (рис. 2).

В ходе наших исследований было замечено, что при насыщении полилактида водой из атмосферы, при печати происходит вспенивание композита с деструкцией полимера, поэтому нами был выбран стабилизатор ацетат серебра в комплексе с этилсалицилатом.

Определена зависимость, что при увеличении массовой доли ГАП в смеси уменьшает краевой угол смачивания, делая поверхность более смачиваемой в изотоническом физиологическом растворе. Уменьшение краевого угла смачивания влияет непосредственно на первый период приживаемости имплантата: чем меньше угол смачивания, тем легче пройдут воспалительные процессы. Введение глицерина и ацетата кальция, также уменьшает угол смачивания (таблица 1).

Таблица 1

Краевой угол смачивания поверхности образцов

		
1 образец (10% ГАП) (70,7°)	2 образец (25% ГАП) (63,1°)	3 образец (50% ГАП) (43,2°)

Заключение. Исследования показали, что увеличение содержания ГАП в чистом композите с ПЛА, приводит к уменьшению прочности экспоненциально, поэтому нами были подобраны пластифицирующие и стабилизирующие добавки, для упрочнения конечных свойств композита, а также улучшения реологических свойств шликера при печати на 3д-принтере.

Выбранная нами перспективная композиция показала хороший результат на прочные характеристики: 82 МПа на сжатие, 39 МПа на изгиб, что соизмеримо с прочностью родной человеческой кости. Также довольно малый угол смачивания 43,2° позволяет судить о хорошей приживаемости имплантата и его положительном поведении в опытах *in vivo*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tevlin, R.; McArdle, A.; Atashroo, D.; Walmsley, G.G.; Senarath-Yapa, K.; Zielins, E.R.; Paik, K.J.; Longaker, M.T.; Wan, D.C. Biomaterials for craniofacial bone engineering // J. Dent. Res. – 2014. – Vol. 93. – P. 1187–1195.
2. Rittweger J., Beller G., Ehrig J., Jung C., Koch U., Ramolla J., Schmidt F., Newitt D., Majumdar S., Schiessl H., Felsenberg D. Bone-muscle strength indices for the human lower leg // Bone Elsevier Science Publishing Company. – 2000. – Vol. 27, № 2. – P. 319–326.
3. N E Toropkov et al Influence of synthesis conditions on the crystallinity of hydroxyapatite obtained by chemical deposition // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2016. – Vol. 156 №1. – P. 6–13.
4. V N Glotova, T N Bikhullina, A E Lukianov, V T Novikov, lactide and lactic acid oligomer solubility in certain solvents // Petroleum & Coal. – 2016. – Vol. 58, Is. 5. – P. 585–589.