ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКОМПОЗИТОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДОМ 3Д-ПЕЧАТИ

ТОРОПКОВ Н.Е., ПЕТРОВСКАЯ Т.С., ВЕРЕЩАГИН В.И, АНТОНКИН Н.С.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-Mail: zerogooff@gmail.com

Обширные дефекты костей (например, при онкологии) требуют использования имплантатов со сложной геометрией, что остается труднорешаемой задачей. Отсутствие полной геометрической конгруэнтности имплантата с окружающими тканями приводит к локальному отторжению эндопротеза в зонах с недостаточной интеграцией, к объёмным образованиям фиброзной ткани [1].

С этой точки зрения наиболее подходящими материалами для формирования сложных объектов являются термопластичные полимеры карбоновых кислот (масляной, валериановой, молочной), благодаря чему они широко применяются в восстановительной медицине для лечения переломов, в том числе заменяя металлические штифты [1, 2]. Применение кальций-фосфатных компонентов в композите обеспечит высокую биосовместимость и остеоинтеграционный потенциал. Такие композиты, как ожидается, должны контролируемо замещаться костной тканью, с последующим зарастанием дефекта кости [3]. Известны материалы с содержанием гидроксиапатита (ГАП) и полилактид (ПЛА) в отношении 5:95, способные к растворению и врастанию в костную ткань человека-реципиента [4].

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

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 в введении в количестве до 10% [5].

Важным условием точной печати является постоянство диаметра филамента. Известно, что под воздействием адсорбированной воды ПЛА подвергается деградации в интервале температур плавления [3, 5].

На рисунке 1 приведены прочностные характеристики образцов, полученных при установленных параметрах печати. Прочность образцов из композита при сжатии и изгибе увеличивается от 64,5±1,5 до 73±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±50 до 5100±50 кДж/м^2.

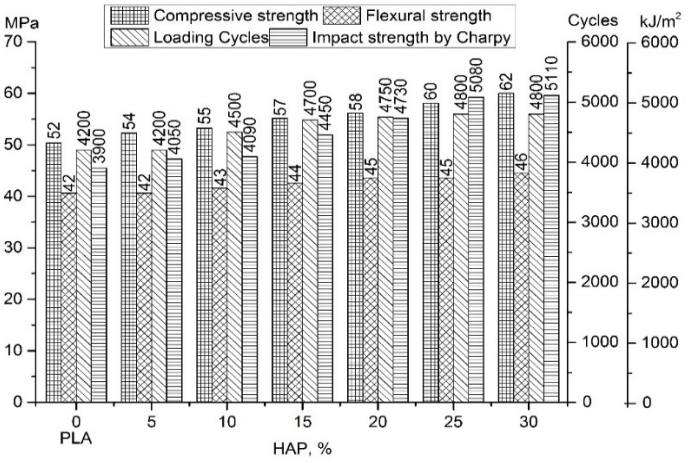

Рисунок 1 - Механические характеристики исследуемых композитов, содержащих ГАП от 5 до 30%, в сравнении с чистым ПЛА.

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±100 до 4800±100.

Реакция организма на вводимый материал определяется комплексом физико-химических и биохимических процессов, протекающих в период имплантации между материалом имплантата и биохимическими жидкостями организма. Первичное взаимодействие происходит на поверхности имплантата и на первом этапе в большей степени определяется явлением смачивания поверхности имплантата биологическими жидкостями.

На рисунке 2 приведена характеристика угла смачивания для исследуемых композитов в сравнении с ПЛА и керамикой на основе НАР. Известна плохая смачиваемость чистого ПЛА (82-85º) физиологическими жидкостями, что, как правило, приводит к воспалительным процессам и вызывает необходимость их подавления. Введение ГАП в ПЛА, как видно из рисунка 2, приводит к уменьшению краевого угла смачивания до 60º.

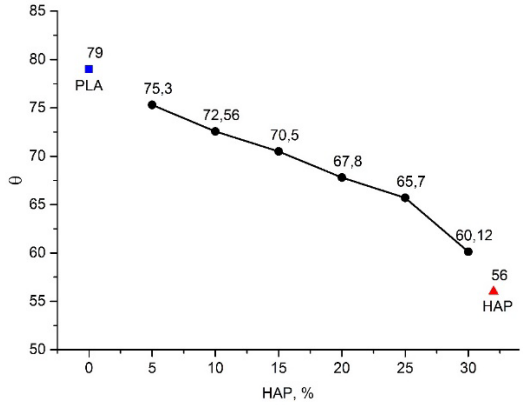

Рисунок 2 - Контактный угол смачивания композитов изотоническим раствором.

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. Ning Xu, Xiaojian Ye, Daixu Wei, Jian Zhong, Yuyun Chen, Guohua Xu, Dannong He. 3D Artificial Bones for Bone Repair Prepared by Computed Tomography-Guided Fused Deposition Modeling for Bone Repair ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6 (17), pp 14952–14963
2. Volova T.G. Polyhydroxyalkanoates – Plastic materials of the 21st century: production, properties, application. NY: Nova Science Pub., 2004. 282 p.
3. Риггз Б.Л., Мелтон Л.Дж. Остеопороз: пер. с англ. СПб.: БИНОМ, Невский диалект, 2000. 560 с.

4. Hallab N.J., Bundy K.J., O'Connor K., Moses R.L., Jacobs J.J. Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface roughness characteristics for directed cell adhesion // Tissue Eng. 2001; 7: 55–71.
5. Akkouch A, Zhang Z, Rouabhia M. A novel collagen/hydroxyapatite/poly(lactide-co-ε-caprolactone) biodegradable and bioactive 3D porous scaffold for bone regeneration. J Biomed Mater Res A. 2011 Mar 15;96(4): 693-704. doi:10.1002/jbm.a.33033. Epub 2011 Jan 31.

ОБОСНОВАНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ СТАДИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

И.В. ЗЛОБИНА[1], *Н.В. БЕКРЕНЕВ*[1], *С.П. ПАВЛОВ*[1]
[1]Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
E-mail: irinka_7_@.ru

Одним из наиболее актуальных технологических трендов в настоящее время являются аддитивные технологии, в которых послойное наращивание материала в соответствии с заданной компьютерной твердотельной моделью практически заменяет традиционные процессы резания, прессования и штамповки [1-4]. Основным преимуществом данных технологий является прямое воспроизведение на основе твердотельной модели изделия любой сложности без применения сложного инструмента и дорогостоящего оснащения. Необходимо отметить значительные успехи в использовании аддитивных технологий не только в быстром прототипировании, но и при изготовлении конструктивных элементов действующих технических систем.

Однако, не смотря на активное развитие отрасли полимерных композиционных материалов (ПКМ), использование последних сопряжено с преодолением различных проблем, среди которых можно выделить выраженную анизотропию физико-механических характеристик, определяемую видом и ориентацией армирующих компонентов. Полностью данный недостаток устранить невозможно, но необходимо стремиться к минимизации его влияния посредством управления структурой материала путем распределения упрочняющих компонентов по определенному закону. Необходимого эффекта можно добиться в частности модификацией объекта за счет введения дополнительной стадии в технологическом процессе - электрофизического воздействия, осуществление которого возможно без вмешательства в синтез материала и цикл производства. Такой способ структурирования ПКМ, полученных при использовании аддитивных технологий, на данном этапе является мало изученным, что обуславливает необходимость дополнительных исследований в области создания научных основ технологического обеспечения аддитивного производства изделий из композиционных материалов.

Как было упомянуто выше, предлагаемый метод обработки материала оказывает воздействие на структуру объекта, в связи с чем изучение данного параметра является определяющим при оценке степени влияния электрофизического воздействия.

В экспериментах использовали 3D принтер модели ZPrinter450 и СВЧ установку с магнетроном ОМ75S(31) с частотой 2450 МГц. Применяли три режима СВЧ мощности: низкий PI, средний PII и высокий PIII. Обработку осуществляли в течение 10 и 60 с. В соответствии с технологией 3DP из диэлектрического порошка марки Zp130 формировали образцы в виде пластин длиной 80 мм, шириной 8 мм и толщиной 1,5 мм. Применяли финишную пропитку для повышения прочности на основе цианокрилата Z-Bond^{TM}90. Образцы были получены в соответствии со следующими схемами: I - образец без дополнительной пропитки; II – образец без дополнительной пропитки с СВЧ обработкой