

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ПОЛИЛАКТИДА

Н.Е. Торопков

Научный руководитель – профессор Т.С.Петровская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Поиск оптимальных имплантатов для различных дефектов костей, все еще остается актуальной проблемой в инженерии костной ткани. Синтетический биоматериал должен быть похож или имитировать свойства кости и должен функционировать в качестве каркаса для ускорения регенерации костной ткани [1]. На данный момент известны многочисленные синтетические биоматериалы для возможных применений восстановления кости. Преимущественно вышеописанные композиты включают нано-гидроксиапат (нано-ГАП), который играет важную роль в разработке каркасов в качестве заменителей кости. Биокерамика на основе нано-ГАП привлекательна тем, что она нетоксична, биоактивна, остеокондуктивна [2, 3].

Однако одним из основных недостатков, связанных с биокерамикой, является ее механическая некомпетентность, которую можно преодолеть с помощью ее соединения с полимерами [4]. Таким образом, разработка гибридных и композиционных материалов на основе биокерамики и полимеров предоставляет отличную возможность для производства материалов с желаемыми физическими и биологическими свойствами.

В настоящее время нанокompозиты принимаются в качестве ортопедических биоматериалов третьего поколения с улучшенными свойствами, имитирующими естественную костную ткань. Композиты, приготовленные из поли (молочной кислоты), поликапролактона, поли (пропиленфумарата) и керамики, продемонстрировали значительный успех в тканевой инженерии [5]. Тем не менее существует физическое ограничение на количество наполнителя, которое может быть включено в составную матрицу.

Кроме того, также необходимо обеспечить равномерное диспергирование наполнителя в матрице для улучшения механических свойств. В композитах, армированных наполнителем, прочность межфазного соединения между наполнителями и полимерной матрицей обычно слабее, чем у полимерной матрицы, что приводит к усталостным разрушениям на границе раздела наполнителя и полимера.

Кроме того, поверхность раздела волокна и полимера может подвергаться дальнейшему ухудшению в условиях *in vivo*, что приводит к преждевременному выходу из строя имплантатов.

Следовательно, улучшение границы раздела наполнитель-полимерная матрица необходимо для улучшения как механических свойств, так и стабильности межфазной связи во влажном состоянии.

Таким образом, любое межфазное упрочнение композита не должно мешать комплексообразованию полимерных групп с ионами кальция. Было замечено, что функциональные группы, такие как фосфаты, сульфонаты, фториды и гидроксильные группы, могут индуцировать зародышеобразование нано-ГАП в полимере.

Поэтому это исследование было направлено на разработку композитов для склеивания костей с хорошими механическими свойствами.

Целью работы являлось исследование биоразлагаемых биомиметических молекулярных композитов, полученных из полилактида и нано-гидроксиапатита, для замены костей.

Исследуемые композиты на основе полилактида содержат нано-гидроксиапатит в диапазоне от 5 до 30%. Известно, что гидроксиапатит сравнительно легко распределяется в растворе полилактида (PLA) при введении в количестве до 10%. Увеличение содержания нано-ГАП до 30% оказывает влияние на эволюцию дисперсной системы, что приводит к агрегации частиц нано-ГАП. Экспериментально замечено, что сформированные агрегаты со средним размером более 50 мкм тем более склонны к седиментации, чем большее количество ГАП вводится в полимер. С этой целью вводится пластификатор в количестве от 1 до 4%.

Для получения композита использовали полилактид из D,L-лактида (PLA) и нано-гидроксиапатита (нано-ГАП), полученный методом осаждения, дисперсный состав представлен в таблице 1.

Таблица 1

Дисперсный состав синтетического нано-гидроксиапатита

D10, мкм	D50, мкм	D90, мкм
0,045	0,098	0,110

Исходя из данных механических испытаний видно, что характеристики композитов разработанных составов (рис. 1) 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/м² [3], а также чистого PLA (прочность на сжатие – 52 МПа, прочность на изгиб – 42 МПа, энергия разрушения 3,9 кДж/м², циклы нагружения - 4200), и значительно превосходят показатели кальций фосфатной керамики (прочность на сжатие губчатой кости – 60-90 МПа, прочность на изгиб – 32-49 МПа) [3].

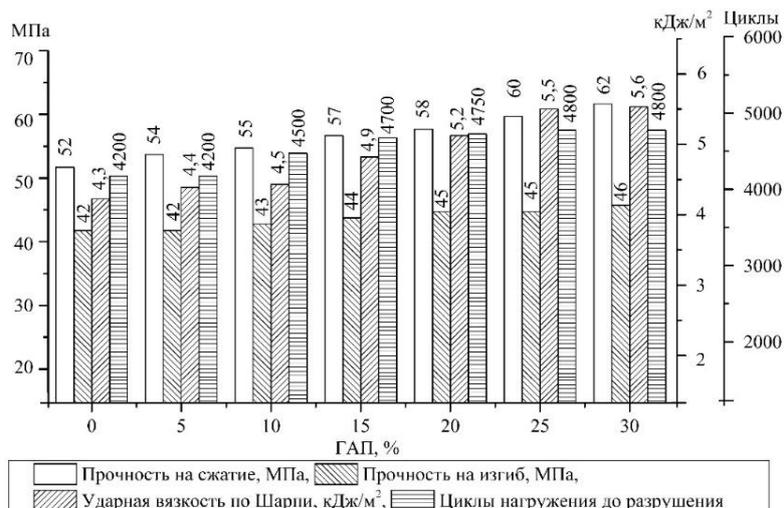


Рис. 1 Механические характеристики композитов

На рисунке 2 представлена сравнительная ИК-спектрограмма чистых образцов PLA, ГАП и композита PLA/ГАП, содержащего 30% ГАП и 70% PLA. Как видно из рисунка основные все характерные пики ГАП (PO_4^{3-} , OH^- , CO_3^{2-}) и PLA (C-O, C-H) появились в композите PLA/ГАП. В композите вибрация связи -C=O чистого PLA при 1761 см^{-1} сместилась до 1767 см^{-1} . Это движение может быть связано с образованием водородной связи между -OH ГАП и -C=O PLA. Также у композита появился пик на 1643 см^{-1} . Его можно интерпретировать как ковалентную связь с углеродом типа -C-O-C- . По всей видимости гидроксиапатит содержит частично карбонатную группу, которая под действием фосфатной группы образовалась между ГАП и PLA.

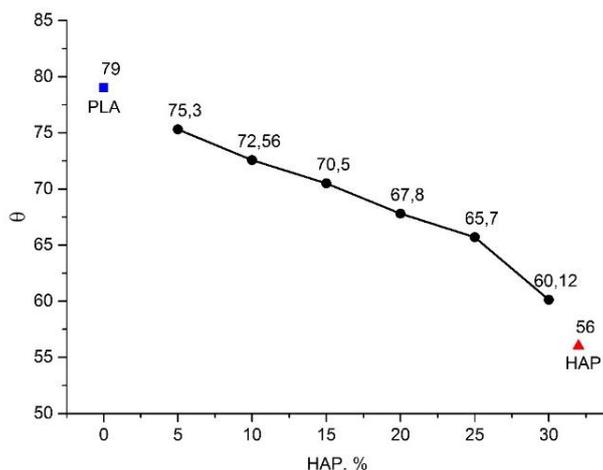


Рис.2 Сравнительные ИК-Фурье диаграммы PLA, ГАП и композита PLA/ГАП

Заключение. В ходе проведенной работы показано, что сочетание гидроксиапатита и полилактида в одном материале, обеспечивают синергию физико-химических свойств исходных материалов открывая перспективу их использования в восстановительной медицине. Помимо этого, показано, что потенциально такие композиты могут упрочняться, образуя новые связи. Данные механических испытаний показывают принципиальную возможность для использования исследуемых композитов для использования в объемных структурах, несущих нагрузку.

Литература

1. Borrelli J, Prickett W.D. and Ricci W.M. Treatment of nonunions and osseous defects with bone graft and calcium sulfate//Clinical Orthopaedics and Related Research. – 2003. – № 411. – С. 245 – 254.
2. Chuujuu T.G., Turner C.H., Warden S.J. Segmental bone regeneration using a load-bearing biodegradable carrier of bone morphogenetic protein-2//Biomaterials. – 2007. – № 28. – С. 459 – 467.
3. Iafisco M., Martra G. Palazzo B. Nanocrystalline carbonate-apatites: role of Ca/P ratio on the upload and release of anticancer platinum bisphosphonates// Nanoscale. – 2012. – № 4. – С. 206 – 217.
4. Kumar T.S., Victor S.P. Tailoring calciumdeficient hydroxyapatite nanocarriers for enhanced release of antibiotics//Journal of Biomedical Nanotechnology. – 2008. – № 4. – С. 203 – 209.
5. Petrovskaya T.S., Vereschagin V.I., Effectiveness of the technologies of titanium implants covering//Key Engineering Materials – 2015. – № 670. – С. 183 – 188.