

Пастух В.В.¹, Павлов О.Д.², Карпінський М.Ю.³, Карпінська О.Д.³, Сикал О.О.¹

¹Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна

²Харківська медична академія післядипломної освіти, м. Харків, Україна

³ДУ «Інститут патології хребта та суглобів ім. проф. М.І. Ситенка НАМН України», м. Харків, Україна

Експериментальне дослідження межі міцності зразків матеріалу на основі полілактиду та трикальційфосфату, виготовлених методом 3D-друку, з різною поруватістю

Резюме. Актуальність. На сьогодні в ортопедії та травматології для заміщення кісткових дефектів все частіше використовуються полімерні матеріали, які резорбуються та розчиняються у біологічних рідинах. Як матеріали для заповнення кісткових дефектів використовують кісткові чипси, кераміку на основі трикальційфосфату (ТКФ) та гідроксилапатиту (ГА), а також імплантати з L-полімолочної кислоти (ПЛА). **Мета.** Визначити межу міцності композитного матеріалу на основі ПЛА та ТКФ, виготовленого методом 3D-друку, з різними варіантами поруватості. **Матеріали та методи.** Проведено експериментальні дослідження міцності зразків із матеріалу на основі ПЛА з домішками ТКФ, виготовлених методом 3D-друку по 5 зразків із поруватістю 70, 50, 30 та 10 %. Зразки були кубічної форми, зі стороною ребра 10 мм. Усі зразки випробовували на стискання. **Результати.** Міцність зразків композитного матеріалу на основі ПЛА і ТКФ з поруватістю в 70 % за середнім значенням $6,7 \pm 0,4$ МПа нижча за мінімальну міцність губчастої кістки (7,0 МПа), це статистично значимо не відрізняється від мінімальної міцності губчастої кістки. Межа міцності зразків з 50% поруватістю визначається лише на рівні $18,2 \pm 2,9$ МПа, що статистично значимо перевищує середнє значення (14,5 МПа) межі міцності губчастої кістки. Однак також статистично значимо нижче верхньої межі міцності (22,0 МПа) губчастої кістки, в середньому на 3,8 МПа. Межа міцності зразків з 30% поруватістю ($37,4 \pm 1,7$) МПа і тим більше з 10% поруватістю ($5,9 \pm 2,2$ МПа) повністю перекидає міцність губчастої кісткової тканини і статистично значимо перевищує її верхню межу міцності (22,0 МПа). **Висновки.** Межа міцності композитного матеріалу на основі ПЛА та ТКФ, виготовленого за допомогою 3D-друку, з поруватістю 70 % ($6,7 \pm 0,4$ МПа) та 50 % ($18,2 \pm 2,9$ МПа) відповідає діапазону (від 7,0 до 22,0 МПа) межі міцності губчастої кісткової тканини (від 7,0 до 22,0 МПа), і він може бути використаний для її заміщення.

Ключові слова: полілактид; губчаста кістка; межа міцності; стискання; поруватість

Вступ

На сьогодні в ортопедії та травматології для заміщення кісткових дефектів все частіше використовуються полімерні матеріали, що резорбуються та розчиняються в біологічних рідинах [1, 2].

Як матеріали для заповнення кісткових дефектів використовують кісткові чипси [3, 4], кераміку на основі трикальційфосфату (ТКФ) та гідроксилапатиту (ГА) [5], а також імплантати з L-полімолочної кислоти (L-полілактид), особливостями яких є біо-

деградація, остеоінтеграція, здатність індукувати процеси утворення кісткової тканини та висока біосумісність з організмом [1, 6, 7]. Перевагою імплантатів на основі полілактидів (ПЛА) є їх повна біодеградація та заміщення кістковою тканиною. На користь ПЛА можна віднести можливість його використання для виготовлення імплантатів методом 3D-друку. Підвищити якість біоматеріалів на основі ПЛА можливо шляхом введення в їх склад керамічних матеріалів ТКФ та ГА [8–10]. Домішки кераміч-

них матеріалів підвищують міцність імплантатів [10], але водночас підвищують щільність композита, що знижує темпи біодеградації. Використання сучасної технології 3D-друку дозволяє зменшити негативні фактори керамічних домішок шляхом виготовлення поруватих імплантатів [11, 12].

Мета: визначити межу міцності композитного матеріалу на основі ПЛА та ТКФ, виготовленого методом 3D-друку, з різними варіантами поруватості.

Матеріали та методи

У лабораторії біомеханіки ДУ «Інститут патології хребта та суглобів ім. проф. М.І. Ситенка НАМН України» були проведені експериментальні дослідження міцності зразків з матеріалу на основі ПЛА з домішками ТКФ, виготовлених методом 3D-друку, з різними варіантами поруватості.

Матеріал виготовляли у лабораторії перспективних полімерних матеріалів кафедри прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон КНУТД.

Матеріал для адитивного формування виготовляли у кілька етапів. На першому етапі наповнювач просіювали на ситовому аналізаторі Fritsch. Використовували ткане сито з розміром отворів 125 мікрон. Фракцію, що не пройшла крізь сито, не використовували. Наповнювач сушили у сушарній шафі з циркуляцією повітря при температурі 90 °С протягом 12 годин.

Як полімерну складову використовували L-полілактид молочної кислоти марки L-130. Полімер подрібнювали до порошкоподібного стану на роторному млині із сіткою з отвором 2 мм. Порошкоподібний полілактид змішували з наповнювачем за допомогою високошвидкісного роторного змішувача. Готову суміш сушили у сушарній шафі з циркуляцією повітря при температурі 60 °С протягом 12 годин.

Суміш, що містила 60 % ТКФ та 40 % L-ПЛА, компаундували на лабораторному двошнековому екструдері з діаметром шнеків 22 мм $L/D = 48$ у режимі голодного живлення через одну зону завантаження. Температурний профіль становив 160–200–195–190–190 °С. Під час переробки використовувався фільтр розплаву з розміром комірок 75 мкр. Розплав гранулювався через охолодження у водяній ванні та подрібнення на стренгорануляторі.

Після грануляції гранула сушилася при температурі 60 °С у сушарній шафі з циркуляцією повітря протягом 12 годин.

Виготовлення матеріалу для адитивного формування здійснювалося на лабораторній установці на основі одношнекового екструдера D25 $L/D = 28$ з температурним профілем 180–210–190–186 °С. Розплав формувався через фільтру у водяну ванну, приймався тягнучим пристроєм та намотувався на котушки. Діаметр матеріалу контролювався за допомогою безконтактного лазерного мікрометра.

Компаунд з умістом ТКФ 60 % у вигляді гранул змішували з вихідним полілактидом, одержуючи суміш з умістом ТКФ 50 % мас.

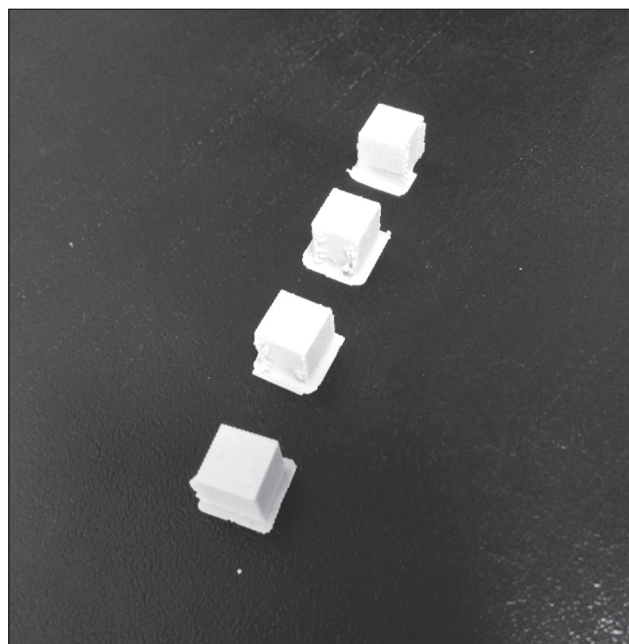


Рисунок 1. Зовнішній вигляд експериментальних зразків матеріалу

Матеріал для друку після виготовлення лишився у сушарній шафі протягом 12 годин при температурі 50 °С.

Для проведення експерименту було виготовлено по 5 зразків матеріалу з поруватістю 70, 50, 30 та 10 %. Зразки були кубічної форми, зі стороною ребра 10 мм (рис. 1).

Усі зразки випробували на стискання. Силу стискання збільшували поступово до руйнування зразка. Схема експерименту наведена на рис. 2.

Фіксували максимальне значення стискаючої сили за допомогою тензOMETричного датчика SBA-100L та пристрою реєстрації CAS типу CI-2001A.

За результатами випробувань розраховували межу міцності зразків за формулою [13]:

$$\sigma_{\text{пр}} = \frac{F}{S},$$

де F — величина сили, при якій здійснилось руйнування; S — площа перетину зразка.

Отримані величини межі міцності зразків порівнювали з показниками міцності губчастої кісткової тканини. За даними [10], межа міцності губчастої кісткової тканини дорівнює 12 МПа. Але, з огляду на різні властивості тканини при накладанні навантаження вздовж чи поперек волокон, у розрахунках були враховані додаткові дані. В огляді S.A. Olson et al. [14] наведено, що середня межа міцності здорової губчастої тканини вздовж волокон становить 16–22 МПа, поперек волокон — 7–13 МПа. Отже, для визначення меж поруватості композитних матеріалів у розрахунку порівнювали з найменшим (7 МПа), середнім (14,5 МПа) та максимальним (22 МПа) рівнем межі міцності губчастої кісткової тканини.

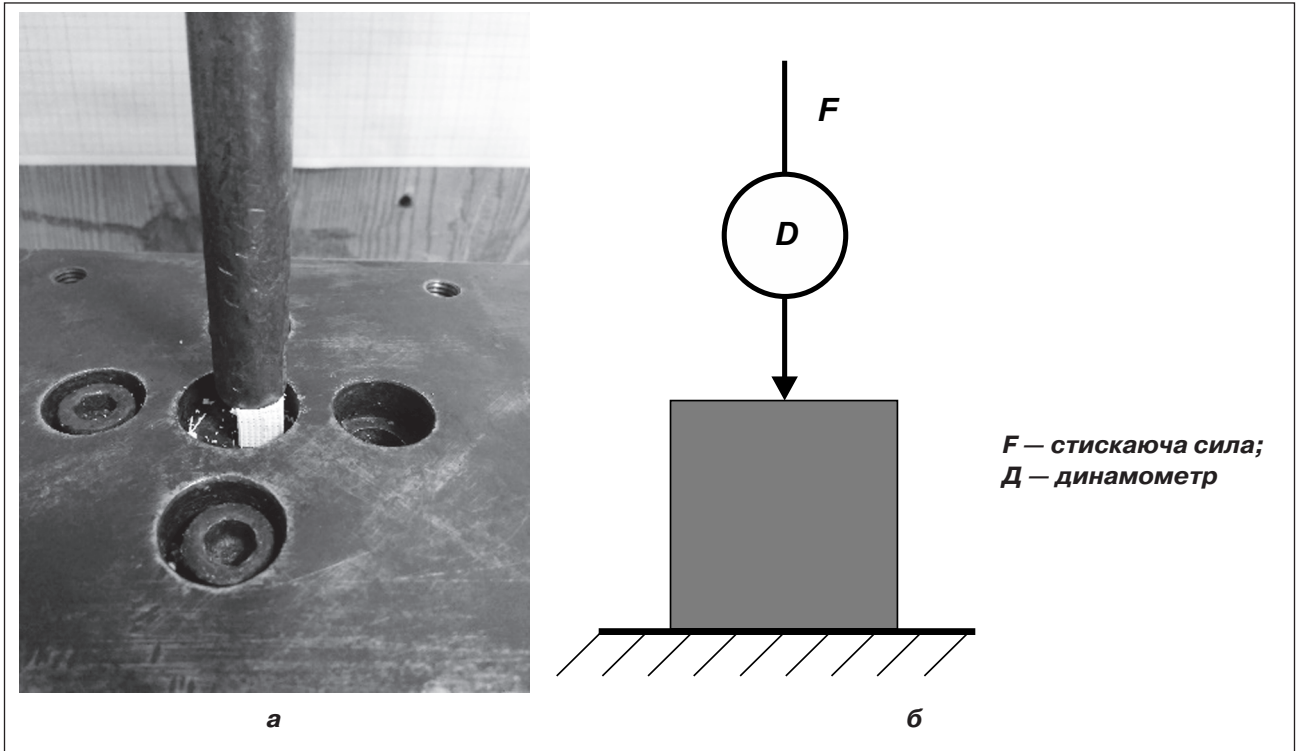


Рисунок 2. Експериментальні дослідження: а – зразок на стенді під час випробувань; б – схема експерименту

Дані були оброблені статистично. Розраховували середнє (M), стандартне відхилення (SD) та мінімальне і максимальне значення вибірок експериментальних даних для зразків з різною поруватістю. Порівняння межі міцності зразків проводили за допомогою одновимірного дисперсійного аналізу (ANOVA) та апостеріорного тесту Дункана. Для визначення достатньої міцності композитних матеріалів проведено одновибірковий порівняльний аналіз (Т-тест для одної вибірки), як значення, що перевіряються, були межі міцності губчастої кісткової тканини. Обробку даних проводили в пакеті прикладних програм IBM SPSS Statistic 20.0 [15].

Результати

Результати експериментальних випробувань зразків композитного матеріалу на основі ПЛІА та ТКФ, виготовлених за допомогою 3D-друку, дозволили визначи-

ти межю їх міцності залежно від варіантів поруватості матеріалу. Результати статистичного аналізу наведені в табл. 1.

Проведений статистичний аналіз результатів випробувань показав, що, за даними одновимірного дисперсійного аналізу (ANOVA), величини межі міцності зразків статистично значимо (на рівні $p < 0,001$) відрізняються один від одного залежно від їх поруватості. Це підтверджується й результатами апостеріорного тесту Дункана, який розподілив зразки випробуваного матеріалу з різною поруватістю до окремих підмножин (табл. 2).

Для визначення достатньої поруватості композитних матеріалів був проведений порівняльний аналіз експериментальних даних з указаними межами діапазону межі міцності губчастої тканини (табл. 3).

За даними статистичного аналізу визначено, що міцність зразків композитного матеріалу на основі ПЛІА та ТКФ з

Таблиця 1. Результати статистичного аналізу даних експериментального дослідження межі міцності зразків композитного матеріалу різної поруватості

Поруватість, %	Межа міцності композитного матеріалу, МПа		Статистична значущість різниці між зразками (ANOVA)
	$M \pm SD$	min ÷ max	
70	$6,7 \pm 0,4$	$6,2 \div 7,1$	$F = 559,308$ $p < 0,001$
50	$18,2 \pm 2,9$	$15,4 \div 24,5$	
30	$37,4 \pm 1,7$	$34,8 \div 39,1$	
10	$55,9 \pm 2,2$	$52,3 \div 58,2$	

поруватістю у 70 % за середнім значенням $6,7 \pm 0,4$ МПа нижче від мінімальної міцності губчастої кістки (7,0 МПа), але їх міцність статистично значимо не відрізняється ($p = 0,158$) від мінімальної міцності губчастої кістки.

Межа міцності зразків композиту з 50% поруватістю визначається на рівні $18,2 \pm 2,9$ МПа, що статистично значимо перевищує середнє значення (14,5 МПа) межі міцності губчастої кісткової тканини. Але їх міцність також статистично значимо ($p < 0,005$) нижча від верхньої межі міцності (22,0 МПа) губчастої кістки, у середньому на 3,8 МПа.

Межа міцності зразків з 30% поруватістю ($37,4 \pm 1,7$ МПа) і тим більше з 10% поруватістю ($55,9 \pm 2,2$ МПа) повністю перекриває міцність губчастої кісткової тканини і статистично значимо ($p < 0,001$) перевищує її верхню межу міцності (22,0 МПа).

Для визначення меж достатньої поруватості композитного матеріалу ПЛА на діаграмі (рис. 3) показана інтерполяційна крива зміни межі міцності для різної поруватості. Наведені граничні та середні дані міцності губчастої кістки.

За даними, наведеними на діаграмі, можна визначити, що межа поруватості для забезпечення стабільності при заміщенні дефекту лежить у межах від 45 до 70 %, тобто поруватість у 50 % може забезпечити повністю весь діапазон міцності губчастої тканини.

ВИСНОВКИ

Межа міцності композитного матеріалу на основі ПЛА та ТКФ, виготовленого за допомогою 3D-друку, з поруватістю 70 % ($6,7 \pm 0,4$ МПа) та 50 % ($18,2 \pm 2,9$ МПа) відповідає діапазону (від 7,0 до 22,0 МПа) межі міцності губчастої кісткової тканини (від 7,0 до 22,0 МПа), і він може бути використаний для її заміщення.

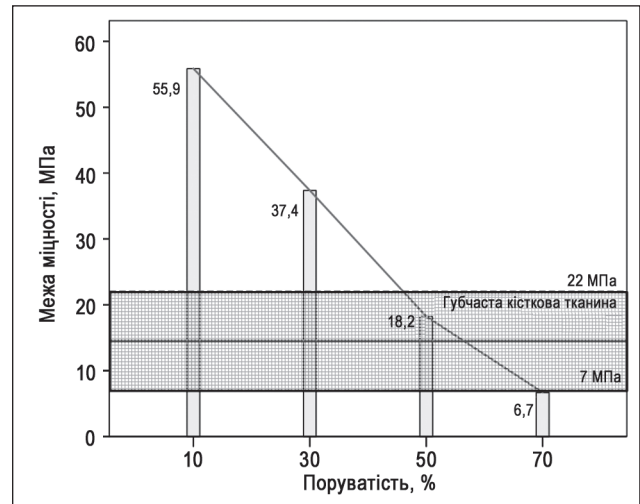


Рисунок 3. Діаграма залежності межі міцності композитного матеріалу ПЛА від поруватості

Таблиця 2. Результати порівняльного аналізу середніх значень межі міцності зразків залежно від величини поруватості за апостеріорним тестом Дункана

Поруватість, %	К-сть зразків	Середнє значення межі міцності, МПа			
		Підмножина для $\alpha = 0,05$			
		1	2	3	4
70	5	6,7000			
50	5		18,2333		
30	5			37,3667	
10	6				55,8667
Статистична значущість		1,000	1,000	1,000	1,000

Таблиця 3. Результати порівняльного аналізу межі міцності композитного матеріалу різної поруватості та губчастої кістки

Матеріал		Поруватість, %			
		70	50	30	10
Межа міцності зразків, МПа	$M \pm SD$ $\min \div \max$	$6,7 \pm 0,4$ $6,2 \div 7,1$	$18,2 \pm 2,9$ $15,4 \div 24,5$	$37,4 \pm 1,7$ $34,8 \div 39,1$	$55,9 \pm 2,2$ $52,3 \div 58,2$
Статист. значущість різниці між композитним матеріалом та кістковою тканиною (M, t, p)	Мінімальна 7,0 МПа	-0,3 $t = -1,732$ $p = 0,158$	11,2 $t = 11,427$ $p = 0,001$	30,4 $t = 44,752$ $p = 0,001$	48,9 $t = 53,993$ $p = 0,001$
	Середня 14,5 МПа	-7,8 $t = -45,033$ $p = 0,001$	3,7 $t = 3,798$ $p = 0,005$	22,9 $t = 33,699$ $p = 0,000$	41,4 $t = 45,707$ $p = 0,000$
	Максимальна 22,0 МПа	-15,3 $t = -88,335$ $p = 0,001$	-3,8 $t = -3,832$ $p = 0,005$	15,4 $t = 22,646$ $p = 0,001$	33,9 $t = 37,420$ $p = 0,001$

Матеріали з більшою щільністю (поруватість менша за 50 %) можуть бути використані у випадках необхідності забезпечення більшого рівня первинної опороздатності при заповненні кісткових дефектів.

Конфлікт інтересів. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів та власної фінансової зацікавленості при підготовці даної статті.

Список літератури

1. Радченко В.А., Дедух Н.В., Малышкина С., Бенгус Л.М. Биорезорбируемые полимеры в ортопедии и травматологии. *Ортопедия, травматология и протезирование*. 2006. № 3. С. 116-124.
2. Kontakis G.M., Pagkalos J.E., Tosounidis T.I., Melissas J., Katonis P. Bioabsorbable materials in orthopaedics. *Acta Orthop. Belg.* 2007. Vol. 73. P. 159-169.
3. Дегтярь В.А., Зацепин А.В., Карпинский М.Ю., Карпинская Е.Д., Суббота И.А. Экспериментальное исследование прочности костной ткани после заполнения костного дефекта биоимплантатами тупопласт. *Медицина и...* 2007. № 3-4 (18). С. 31-35.
4. Карпинский М.Ю., Суббота И.А., Карпинская Е.Д., Зацепин А.В. Механические свойства метафизарной кости после заполнения дефекта имплантатом Тупопласт. *Медицина и...* 2008. № 3 (21).
5. Філіпенко В.А., Мезенцев В.О., Карпінський М.Ю., Карпінська О.Д. Експериментальне дослідження механічних властивостей матеріалів у вигляді гранул та чипсів для заповнення кісткових дефектів. *Травма*. 2020. Т. 21. № 1. С. 3-30. DOI: 10.22141/1608-1706.1.21.2020.197795.
6. Терещенко В.П., Кирилова И.А., Ларионов П.М. Матрицы-носители в тканевой инженерии костной ткани. *Успехи современного естествознания*. 2015. № 8. С. 66-70.
7. Корж М.О., Шидловський М.С., Макаров В.Б., Заховайко А.А., Танькут О.В., Карпінський М.Ю. та ін. Експериментальне дослідження механічних властивос-

тей полілактиду. *Травма*. 2019. Т. 20. № 6. С. 5-11. DOI: 10.22141/1608-1706.6.20.2019.186029.

8. Корж Н.А., Радченко В.А., Кладченко Л.А., Малышкина С.В. Имплантационные материалы и остеогенез. Роль индукции и кондукции в остеогенезе. *Ортопед., травматол. и протезир.* 2003. № 2. С. 150-15.

9. Продан А.И., Грунтовский Г.Х., Попов А.И., Карпинский М.Ю., Карпинская Е.Д., Суббота И.А. Биомеханическое обоснование оптимального состава композитного материала для чрескожной вертебропластики. *Хирургия позвоночника*. 2006. № 2. С. 68-74. DOI: 10.14531/ss2006.2.68-74.

10. Карпинский М.Ю., Суббота И.А., Карпинская Е.Д., Попов А.И. Экспериментально-теоретическое обоснование состава композитного материала для заполнения костных дефектов. *Медицина и...* 2008. № 3 (21).

11. Семикозов О.В. Экспериментальное обоснование применения для костной пластики пористого минералонаполненного композита полилактоида, подвергнутого воздействию сверхкритической среды СО₂#32#1. Автореферат дис. ... канд. мед. наук 14.00.16. ГОУВПО «Российский университет дружбы народов». Москва, 2008. 25 с. 29 ил.

12. Хвистюк О.М., Павлов О.Д., Карпінський М.Ю., Карпінська О.Д. Розрахунок міцнісних характеристик композитного матеріалу на основі полілактиду трикальційфосфату та гідроксіапатиту. *Травма*. 2020. Т. 21. № 1. С. 85-91. DOI: 10.22141/1608-1706.1.21.2020.197802.

13. Александров А.В., Потапов В.Д., Державин Б.П. Сопротивление материалов. М.: Высшая школа, 2000. 560 с.

14. Olson S.A., Marsh J.L., Anderson D.D., Latta Pe L.L. Designing a biomechanics investigation: choosing the right model. *J. Orthop. Trauma*. 2012. 12. 672-677. doi: 10.1097/BOT.0b013e3182724605.

15. Бююль А., Цедлер П. SPSS: искусство обработки информации. Анализ статистических данных и восстановление скрытых закономерностей: Пер. с нем. СПб.: ООО «Диасофт-ЮП», 2005. 608 с.

Отримано/Received 13.01.2023

Рецензовано/Revised 20.01.2023

Прийнято до друку/Accepted 27.01.2023 ■

Information about authors

Pastukh V.V., PhD, Associate Professor at the Department of Surgical Diseases, Operative Surgery and Topographic Anatomy, V.N. Karazin Kharkiv National University, Svobody Sq., 4, Kharkiv, 61022, Ukraine; e-mail: vpas@rambler.ru; phone +380 (50) 364-84-44; https://orcid.org/0000-0002-9854-8212

Pavlov O.D., Assistant at the Department of Traumatology, Anesthesiology and Military Surgery, Kharkiv Medical Academy of Postgraduate Education, Amosova st., 58, Kharkiv, 61176, Ukraine; phone +380 (93) 954-47-21; e-mail: slegg190887@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-3686-1262

Karpinsky M.Yu., Research Fellow of biomechanics laboratory, State Institution "Sytenko Institute of Spine and Joint Pathology of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine", Pushkinskaya st., 80, Kharkiv, 61024, Ukraine; phone +380 (57) 725-14-74; e-mail: korab.karpinsky9@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-3004-2610

Karpinska O.D., Research Fellow at the Department of biomechanics laboratory, State Institution "Sytenko Institute of Spine and Joint Pathology of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine", Pushkinskaya st., 80, Kharkiv, 61024, Ukraine; phone +380 (57) 725-14-74; e-mail: helen.karpinska@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-1482-7733

Sykal O.O., Department of Surgical Diseases, Operative Surgery and Topographic Anatomy, V.N. Karazin Kharkiv National University, Svobody Sq., 4, Kharkiv, 61022, Ukraine; e-mail: redact@i.ua; phone +380 (50) 364-84-44; https://orcid.org/0000-0003-0170-3464

Conflicts of interests. Authors declare the absence of any conflicts of interests and own financial interest that might be construed to influence the results or interpretation of the manuscript.

V.V. Pastukh¹, O.D. Pavlov², M.Yu. Karpinsky³, O.D. Karpinska³, O.O. Sykal¹

¹V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

²Kharkiv Medical Academy of Postgraduate Education, Kharkiv, Ukraine

³State Institution "Sytenko Institute of Spine and Joint Pathology of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine", Kharkiv, Ukraine

Experimental study of the tensile strength of samples of material based on polylactide and tricalcium phosphate, made by 3D printing, with different porosity

Abstract. Background. At present, polymers are increasingly used in orthopedics and traumatology to replace bone defects, which are resorbed and dissolved in biological fluids. Bone chips,

ceramics based on tricalcium phosphate (TCP) and hydroxylapatite, as well as implants, made of L-polylactic acid (PLA), are used as materials for filling bone defects. Purpose: to determine

the tensile strength of a composite material based on PLA and TCP, made by 3D printing, with different porosity. **Materials and methods.** Experimental studies on the strength of samples of PLA-based material with TCF impurities, made by 3D printing, were performed using 5 samples with porosity of 70, 50, 30 and 10 %. The samples were cubic in shape with a rib side of 10 mm. All of them were tested for compression. **Results.** The strength of samples of a composite material based on PLA and TCF with a porosity of 70 % is on average of 6.7 ± 0.4 MPa below the minimum strength of the cancellous bone (7.0 MPa), it is not statistically significantly different from the minimum strength of the cancellous bone. The tensile strength of samples with 50% porosity is determined at the level of 18.2 ± 2.9 MPa, which is statistically significantly higher than the average value (14.5 MPa)

of the cancellous bone tensile strength. However, it is also statistically significantly below the upper limit of the strength limit (22.0 MPa) of the cancellous bone, on average by 3.8 MPa. The tensile strength of samples with 30% porosity (37.4 ± 1.7 MPa), and especially with 10% porosity (55.9 ± 2.2 MPa), completely overlaps the strength of the cancellous bone tissue, and statistically significantly exceeds its upper limit strength (22.0 MPa). **Conclusions.** The tensile strength of a composite material based on PLA and TCF, made by 3D printing, with a porosity of 70 % (6.7 ± 0.4 MPa) and 50 % (18.2 ± 2.9 MPa) corresponds to the range (from 7.0 to 22.0 MPa) of the limit of strength of the cancellous bone tissue (from 7.0 to 22.0 MPa), and can be used to replace it. **Keywords:** polylactide; cancellous bone; tensile strength; compression; porosity