

ОСОБЛИВОСТІ ЗВ'ЯЗУВАННЯ КОМПОНЕНТІВ У СТРУКТУРІ ОСТЕОПЛАСТИЧНОГО КОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ ТА ПОЛІЛАКТИДУ

Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького (м. Львів)

Дана робота є фрагментом НДР «Розробка та удосконалення клінічних та технологічних заходів комплексного лікування хворих з дефектами та деформаціями зубощелепної системи», № держ. реєстрації 0109U000017.

Вступ. Попередження втрати та відновлення втрачених кісткових структур альвеолярних відростків щелеп спрямоване на створення сприятливих умов для ортопедичної реабілітації пацієнтів з використанням різних протезних конструкцій, у тому числі фіксованих на дентальних імплантатах [5, 13]. Аугментація альвеолярних відростків та пластика постекстракційних дефектів щелеп передбачає застосування сучасних кісткових замінників, у тому числі і синтетичного походження [7, 10, 12].

Перспективним напрямком досліджень є створення, модифікування та вивчення впливу на репаративний остеогенез різних синтетичних біокомпозитних матеріалів на основі гідроксиапатиту (ГАП), β -трикальційфосфату (β -ТКФ) та високомолекулярних полімерів, що піддаються поступовій біодеградації [1, 9, 10]. У якості біосумісних полімерів знайшли широке застосування полілактиди (ПЛ), які у залежності від молекулярної маси мають різний час деградації до CO_2 і H_2O [4, 8].

Для покращення інтеграції полімерних матеріалів з кістковою тканиною та підвищення її репаративних властивостей до складу полілактиду вводять синтетичні фосфати кальцію, які створюють нові можливості отримання остеопластичних композитів [8, 10, 14]. Серед представлених на стоматологічному ринку України і Російської Федерації біополімерних композитів з полілактидом можна виділити «Easy-Graft», синтетичний матеріал для заповнення дефектів кістки, що складається із гранул β -ТКФ, які покриті тонким шаром співполімеру полілактидної та поліглюкоїдної кислоти (ПЛГК) [4, 7, 6].

На вибір мінерального компоненту для композитного матеріалу впливає наявність градієнтної структури кальцій-фосфатних гранул, що при взаємодії з фізіологічним середовищем мають специфічний характер біодеградації, при якому відбувається більш швидке розчинення фази β -ТКФ при збереженні каркасу з ГАП, а це спричиняє збільшення пористості матеріалу, що призводить до зростання площі контакту з клітинами кістки та зумовлює покращене

протікання процесу регенерації. Важливим фізико-хімічним показником для створення і модифікування гранул біокомпозиту з високими остеінтегруючими властивостями та оптимальними біодеградаційними характеристиками є показник ефективності хімічної взаємодії синтетичних фосфатів кальцію з полімерним компонентом матеріалу, який досліджують за допомогою ІЧ-спектроскопії [3, 11].

Метою роботи стало вивчення спектральних характеристик у ІЧ-ділянці спектру: полілактидів «Purasorb», кальцій-фосфатного синтетичного матеріалу «Біомін ГТ-300» (аналог матеріалу «Кергап») та мінерал-полімерного композиту запропонованого нами для встановлення хімічної взаємодії його компонентів і утворення цілісної структури композиту, що має визначальне значення для покращення остеοінтеграції біосумісних полімерів.

Об'єкт і методи дослідження. Об'єкти дослідження – полілактиди Purasorb PL-18, PDLG 7507 (вироб. «Puras», Нідерланди); кальцій-фосфатний синтетичний матеріал (ГАП-80%, β -ТКФ-20%) Біомін ГТ-300 (вироб. ТОВ ЦНТП «Рapid», Україна); мінерал-полімерний композит (ПЛ + Біомін ГТ-300). Для аналізу спектральних характеристик полілактидів та кальцій-фосфатного синтетичного матеріалу використані смуги поглинання їх функціональних груп [2]. Дослідження проводилось за допомогою інфрачервоного ІЧ-Фур'є спектрометра Tensor 27 (Bruker, Німеччина) в інтервалі від 4000 до 400 cm^{-1} . Взірці полілактидів попередньо розчиняли в хлороформі (1% розчин), а взірці Біоміну ГТ-300 та композитів на їх основі змішувались з порошком калію броміду у співвідношенні 1:100 та спресовувались у таблетки з наступним проведенням ІЧ-спектроскопічного аналізу. Дослідження проведено на базі кафедри органічної хімії Національного університету «Львівська політехніка» (зав. кафедрою проф. Воронов С. А.).

Результати досліджень та їх обговорення. У ІЧ-спектрах полілактидів присутня характеристична смуга поглинання з частотами 1845-1735 cm^{-1} , що відповідає карбонільним групам ($\text{C}=\text{O}$) (рис. 1), а у ІЧ-спектрах Біоміну ГТ-300 смуга поглинання з частотами 650-550 cm^{-1} та 3700 – 3400 cm^{-1} , що відповідає гідроксильним групам (ОН). Смуга поглинання з частотами 1200 – 940 cm^{-1} свідчить про присутність β -ТКФ у досліджуваному взірці – фосфатні групи

(PO_4)₃. У ІЧ-спектрах біополімерного кальцій-фосфатного композиту в порівнянні з ІЧ-спектрами ГАП додатково з'явилась характеристична смуга поглинання з частотами 1845-1735 cm^{-1} , що доводить присутність у композиті полілактиду (рис. 2). Виявлений батохромний зсув характеристичної смуги поглинання приблизно на 20 cm^{-1} : з інтервалу частот 1845-1735 cm^{-1} в ІЧ-спектрі ПЛ до інтервалу частот 1825-1715 cm^{-1} в ІЧ-спектрі композиту, тобто у більш низькочастотний інтервал. Розкладанням складових характеристичної смуги поглинання за Гаусом в ІЧ-спектрі біополімерного кальцій-фосфатного композиту у інтервалі частот 1825-1715 cm^{-1} на два піка – встановлено, що один з них, при частоті 1741 cm^{-1} , характеризує вільні карбонільні групи, а другий, при частоті 1771 cm^{-1} , свідчить про зв'язування координаційними зв'язками карбонільних груп ПЛ з іонами кальцію на поверхні матеріалу Біоміну ГТ-300 (рис. 3). Частка площі карбонільних груп, що відповідає сигналу з частотою 1771 cm^{-1} від загальної площі становить 72-76% структурних компонентів композиту, що знаходяться у зв'язаному стані. Таким чином можна стверджувати, що така ж частка макромолекул ПЛ є координаційно зв'язаними з мінеральною поверхнею.

Висновки.

1. Батохромний зсув у більш низькочастотний інтервал в ІЧ-спектрі характеристичної смуги поглинання композиту на основі кальцій-фосфатного синтетичного матеріалу та полілактиду по відношенню до характеристичної смуги поглинання ІЧ-спектру полілактиду в інтервалі частот 1845-1715 cm^{-1} , є доказом взаємодії структурних компонентів композиту.

2. Розкладанням складових характеристичної смуги поглинання за Гаусом виявлено, що 3/4 біополімерного композиту зв'язано координаційними зв'язками карбонільних груп полілактиду з іонами кальцію на поверхні Біоміну ГТ-300, що є свідченням покриття гранул кальцій-фосфатного матеріалу полімерною оболонкою полілактиду та формування цілісної структури мінерал-полімерного композиту з остеопластичними властивостями, характерними для композитів з біорезорбуючим полімерним компонентом.

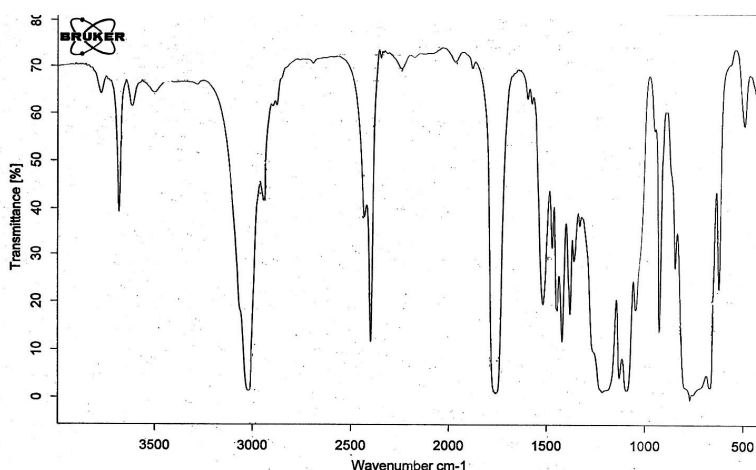


Рис. 1. ІЧ-спектр 1% хлороформного розчину полілактиду в інтервалі частот від 4000 до 400 cm^{-1} .

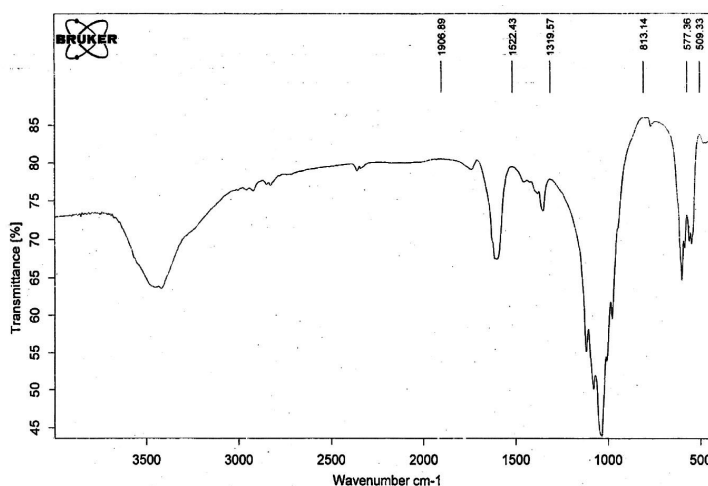


Рис. 2. ІЧ-спектр біополімерного кальцій-фосфатного композиту в інтервалі частот від 4000 до 400 cm^{-1} .

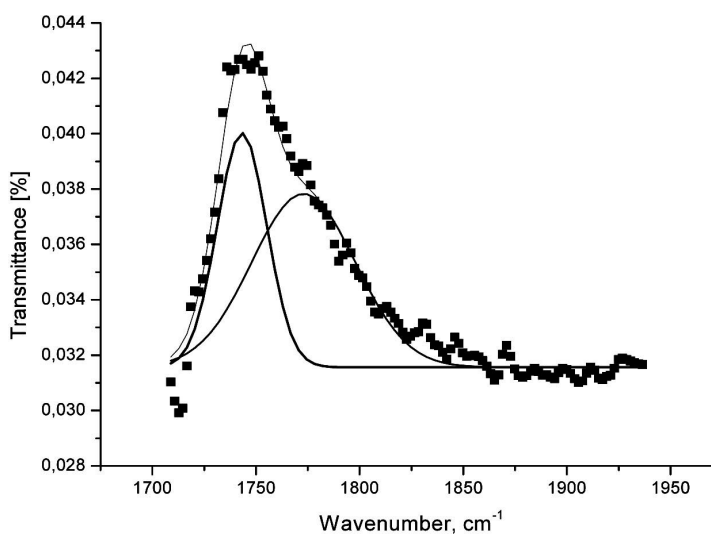


Рис. 3. Розкладання складових характеристичної смуги поглинання за Гаусом в ІЧ-спектрі біополімерного кальцій-фосфатного композиту в інтервалі частот 1825-1715 cm^{-1} на 2 піка.

Перспективи подальших досліджень. Подальші дослідження будуть направлені на визначення товщини оболонки полілактиду на поверхні кальцій-фосфатних гранул композиту та на

експериментально-клінічне підтвердження його остеоінтеграції з тканинами ложа пластики, встановлення рівня остеокондуктивного потенціалу та відсутності шкідливого впливу на оточуючі тканини.

Література

1. Воложин А. И. Исследование остеоинтегративных свойств полиметилметакрилата, химически связанного с синтетическим гидроксипатитом / А. И. Воложин, Т. Т. Бирюкбаев, А. А. Докторов // Российский стоматологический журнал. – 2001. – №4. – С. 4-8.
2. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». – [1-е вид.]. – Х. : РІРЕГ, 2001. – 556 с.
3. Исследование композитов гидроксипатита с биополимерами / Н. И. Пономарева, Т. Д. Попрыгина, С. И. Карпов [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11, №3. – С. 239-243.
4. Клиническая оценка нового остеокондуктивного материала «Easy-Graft» при синуслифтинге и его действие на регенерацию костной ткани / А. В. Павленко, Р.р. Илык, В. Ф. Токарский [и др.] // Современная стоматология. – 2012. – №2. – С. 112-118.
5. Лянг М. Фантомный курс – симулятор дентальной имплантации. Основные принципы имплантологической хирургии / М. Лянг; пер. с нем. ; под ред. М. М. Угрина. – Львов : ГалДент, 2008. – 88 с.
6. Павленко А. В. Гистологическое строение регенерата при заполнении костного дефекта материалами EasyGraft и ТКФ / А. В. Павленко, Э. А. Дмитриева // Український медичний альманах. – 2009. – Т. 12, №5. – С. 129-133.
7. Павленко А. В. Остеопластические материалы в стоматологии: прошлое, настоящее, будущее / А. В. Павленко, Р.р. Илык, С. А. Горбань, А. Shterenberg // Современная стоматология. – 2008. – №4. – С. 103-108.
8. Попов В. А. Реакция костной ткани на введение имплантатов из полилактида, наполненного синтетическим гидроксипатитом / В. А. Попов, Е. В. Мокренко, О. В. Семикозов // Стоматолог. – 2005. – № 12. – С. 37-42.
9. Порівняльна експериментальна оцінка репаративного остеогенезу кісткових дефектів щелеп, заповнених різними остеопластичними біоматеріалами / В. Ф. Макєєв, О. М. Сірий, М. О. Черпак [та ін.] // Новини стоматології. – 2010. – № 1. – С. 42-45.
10. Процессы регенерации в костных дефектах при имплантации в них композиционного материала различной плотности на основе полилактида, наполненного гидроксипатитом / А. А. Кулаков, А. С. Григорьян, Л. И. Кротова [и др.] // Стоматология. – 2009. – №1. – С. 17-23.
11. Стариков В. В. Оптимизация свойств композита на основе гидроксипатита и хитозана путем вариации его состава и режимов термообработки / В. В. Стариков, С. О. Рудченко С. О. // Вісник ХНУ. – 2010. – №915, Серія «Фізика», Вип. 14. – С. 35-39.
12. Хоббек Джон А. Руководство по дентальной имплантологии / А. Джон Хоббек, М. Роджер Уотсон, Дж. Ллойд Сизн; пер. с англ. ; под общ. ред. М. Э. Миргазизова. – М. : МЕДпресс-информ., 2007. – С. 78-84.
13. Maiorana C. Advanced Tehniques for Bone Regeneration with Bio-Oss and Bio-Gide / C. Maiorana, M. Simion. – Milano-Italy: RC Libri S. r. l., 2003. – P. 5–47.
14. Neumeyer S. Der Einsatz von polylactidbeschichtetem Beta-Tricalciumphosphat zum Verschluss von Mund-Antrum-Verbindungen / S. Neumeyer, H. Bosebeck // Die Quintessenz (60). – 2009. – №8. – P. 891- 899.

УДК 616.31.08, 543.42

ОСОБЛИВОСТІ ЗВ'ЯЗУВАННЯ КОМПОНЕНТІВ У СТРУКТУРІ ОСТЕОПЛАСТИЧНОГО КОМПЗИТУ НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ ТА ПОЛІЛАКТИДУ

Черпак М. О., Макєєв В. Ф.

Резюме. У статті представлено результати дослідження ІЧ-спектроскопії синтетичних остеопластичних матеріалів. В дослідженні використано – полілактиди «Purasorb», матеріал Біомін ГТ-300 (біокераміка «Кергап») та біополімерний композитний матеріал на основі полілактиду (ПЛ) у поєднанні з гідроксипатитом (ГАП). Проводилось визначення особливостей зв'язування компонентів композиту, покриття гранул кальцій-фосфатного матеріалу полімерною оболонкою з формуванням цілісної структури остеопластичного матеріалу. Розроблення, модифікування та вивчення впливу на репаративний остеогенез різних синтетичних матеріалів на основі гідроксипатиту (ГАП), β-трикальційфосфату (β-ТКФ) та біополімерів спрямоване на створення сприятливих умов для фіксації дентальних імплантатів та ортопедичної реабілітації пацієнтів з використанням різних протезних конструкцій.

Ключові слова: кальцій-фосфатні матеріали, біополімерні матеріали, полілактид, кісткові дефекти, ІЧ-спектри.

УДК 616.31.08, 543.42

ОСОБЕННОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ В СТРУКТУРЕ ОСТЕОПЛАСТИЧЕСКОГО КОМПЗИТА НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ПОЛИЛАКТИДА

Черпак М. О., Макєєв В. Ф.

Резюме. В статье представлены результаты исследования ИК-спектроскопии синтетических остеопластических материалов. В исследовании использованы – полилактиды «Purasorb», материал Биомин ГТ-300 (биокерамика «Кергап») и биополимерный композитный материал на основе полилактида (ПЛ) в

сочетании с гидроксиапатитом (ГАП). Проводилось определение особенностей связывания компонентов композита, покрытие гранул кальций-фосфатного материала полимерной оболочкой с формированием целостной структуры остеопластического материала. Разработка, модифицирования и изучение влияния на репаративный остеогенез различных синтетических материалов на основе гидроксиапатита (ГАП), β -трикальцийфосфата (β -ТКФ) и биополимеров направлено на создание благоприятных условий для фиксации дентальных имплантатов и ортопедической реабилитации пациентов с использованием различных протезных конструкций.

Ключевые слова: кальций-фосфатные материалы, биополимерные материалы, полилактид, костные дефекты, ИК-спектры.

UDC 616.31.08, 543.42

Binding Features of the Components in the Structure of Osteoplastic Composites Based on Synthetic Calcium Phosphates and Polylactide

Makeyev V. F., Cherpak M. O.

Abstract. The article highlights the results of a study of the IR-spectroscopy of the synthetic osteoplastic materials. In the course of the research, we used the following biomaterials: polylactides Purasorb, Biomin GT-300 (bioceramic Kerhap) and biopolymer material (Polylactide PL) combined with hydroxyapatite (HA). Conducted by determining the characteristics of the binding component composite coating granules of calcium phosphate coated with a polymer material forming a structure osteoplastic material. Develop, modify and study the effect on reparative osteogenesis various synthetic materials based on hydroxyapatite (HA), β -tricalcium phosphate (β -TCP) and biopolymers aimed at creating favorable conditions for the fixation of dental implants and prosthetic rehabilitation using various prosthetic designs.

Teeth are commonly absent from the dental arch either congenitally or as a result of disease, of which caries and periodontal breakdown are the most common. Tooth loss is also followed by resorption of the alveolar bone, which exacerbates the resultant tissue deficit.

Clinicians have long sought to provide their patients with an artificial analogue of the natural teeth and a wide variety of materials and techniques have been used for this. However, it has not been possible to replicate the periodontal tissues and alternative strategies have therefore been adopted. These have been based on the principles of creating and maintaining an interface between the implant and the surrounding bone, which is capable of load transmission, associated with healthy adjacent tissues, predictable in outcome and with a high success rate. This outcome proved elusive until the discovery of the phenomenon of osseointegration. Factors influencing osseointegration: materials, bacterial contaminations, initial stability, bone quality. It is known that where an implant fits tightly into its osteotomy site then osseointegration is more likely to occur. This is often referred to as primary stability, and where an implant body has this attribute when first placed failure is less probable. This property is related to the quality of fit of the implant, its shape, and bone morphology and density.

Graft osteoplastic materials. At present there are four principal categories of material used to augment the bone which will form the floor of the maxillary sinus: intra-oral or extra-oral autographs, allografts, xenografts, alloplastic graft material (calcium phosphate and polymeric PL materials combined with hydroxyapatite), a combination of the above.

IR spectroscopy. In the IR-spectra of polylactide identified characteristic absorption bands corresponding to the carbonyl group (C=O), and IR spectra Biomin GT-300 – a characteristic absorption bands corresponding to hydroxyl groups (OH) and the absorption band, indicating the presence of β -TCP – in tested models – phosphate group (PO₄)₃. For more information identified in the IR spectra of biopolymer calcium phosphate composite as compared to the IR spectra of HA characteristic absorption band of frequencies 1845-1735 cm⁻¹, which proves the presence of polylactide composite. Discovered bathochromic shift characteristic absorption band around 2° Cm⁻¹: with a frequency interval 1845-1735 cm⁻¹ in the IR spectrum of the PL to a frequency interval 1825-1715 cm⁻¹ in the IR spectrum of the composite, a low range. Decomposition components of the characteristic absorption band Gaussian in the IR spectrum of biopolymer calcium phosphate composite in the frequency range 1825-1715 cm⁻¹ peak for two – found that one of them, at a frequency of 1741 cm⁻¹ characterizes the free carbonyl group, and the second at a frequency of 1771 cm⁻¹ indicates the binding coordination bonds with the carbonyl groups submarine calcium ions on the surface of the material Biomin GT-300. Share square of carbonyl groups, corresponding to a signal from a common 1771 cm⁻¹ from the total area amounts to 72-76% of the structural components of the composite. Thus it can be argued that the same proportion of macromolecules PL coordination bonds associated with mineral surfaces.

Key words: calcium-phosphate materials, biopolymeric materials, polylactide, bone defects, IR spectra.

Рецензент – проф. Новіков В. М.

Стаття надійшла 27. 01. 2014 р.