

ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КІСТКОВИХ ІМПЛАНТІВ

Горбунова Н. О., к. хім. н., ст.. викладач

Постановка проблеми. Щорічно в світі виконується більш як 2 млн. ортопедичних операцій, в ході яких виникає потреба в заміщенні втраченої кісткової тканини. Розвиток реконструктивної хірургії потребує пошуку нових ефективних біосумісних матеріалів для усунення дефектів кісткової тканини і поліпшення якості життя пацієнтів.

Аналіз останніх досліджень. Сьогодні для заміщення кісткових дефектів пропонується широкий вибір матеріалів, різних за складом, формою і властивостями [1]. Однак матеріали, які широко використовуються для реконструкції кісткової тканини на даний час, мають ряд недоліків, що в значній мірі обмежують їх застосування: використання кісткових трансплантів обмежується складностями медичного, юридичного, етичного і релігійного характеру [2]; металеві імпланти мають недостатню біосумісність [3]; матеріали на основі біокерамік мають високу жорсткість і крихкість [4].

Одним з найбільш численних і різноманітних видів матеріалів, що застосовуються в медицині, є полімери і композити на їх основі, які за комплексом властивостей перевершують традиційні матеріали [5, 6]. Зокрема, поліуретани завдяки високій біосумісності, можливості модифікації та використання як носіїв біологічно активних речовин широко використовуються в медичній практиці для заміщення дефектів різних тканин, однак більшість з них мають недостатні фізико-механічні показники для створення кісткових імплантів великих розмірів.

Все більшу увагу дослідників привертають епоксидні смоли як потенційні матеріали для остеопластики. У той же час аналіз літературних даних показує, що епоксидні смоли обмежено використовуються в медицині. Так, відомі біосумісні стоматологічні пломбувальні матеріали на основі бісфенолового діепоксиду [7], епоксидні накісні пластини довготривалої дії [6]. Широкі можливості модифікації і спрямованого регулювання експлуатаційних характеристик епоксидних смол дозволяють створювати ефективні високоякісні матеріали на їх основі зі заздалегідь заданими властивостями [8, 9], що дозволяє розглядати епоксидні смоли як перспективний клас полімерних сполук для виготовлення кісткових імплантів. Такі недоліки епоксидних смол, як висока крихкість, низька гнучкість і ударна міцність, можна усунути модифікацією еластомерами [9]. Модифікація епоксидних смол поліуретановою складовою дозволить отримати біосумісний матеріал з покращеними фізико-механічними показниками.

Мета, об'єкт та методика дослідження. Метою роботи є розробка нових композиційних полімерних матеріалів для виготовлення кісткових імплантів і дослідження їхньої структури та властивостей.

Об'єкт дослідження – поліуретан-епоксидні полімерні композиційні матеріали медичного призначення.

Технологія отримання матеріалу полягає в тому, що для одержання уретан-епоксидного кополімеру до макродіізоціанату, отриманого взаємодією поліоксипропіленгліколю та 2,4;2,6-толуїлендіізоціанату, додавали епоксидно-діанову

смолю (ЕД-20). Для подовження уретанових ланцюгів використали 1,4-бутандіол, синтез проводили за температури $(75 \pm 5)^\circ \text{C}$. Перебіг реакції поліконденсації контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних NCO-груп ($\nu_{\text{NCO}} = 2250 \text{ cm}^{-1}$) до досягнення повної конверсії. Реакцію отверднення синтезованої полімерної основи проводили аміним отверджувачем епоксидної складової – Л-20, що являє собою продукт взаємодії полімеризованих етерів лляної олії із поліетиленполіамінами.

Для вивчення основних фізико-механічних показників зразків визначали міцність на розрив і відносне подовження при розриві. Ефективну густину зшивки досліджували методом рівноважного набухання Флорі-Ренера. Термоокиснювальну деструкцію зразків досліджували за допомогою термогравіметричного аналізу. Перебіг процесів біодеградації вивчали за зміною властивостей зразків після інкубації у модельному середовищі, що імітує внутрішнє середовище організму. Для вивчення біосумісності проводили комплексні медико-біологічні дослідження.

Результати дослідження. При створенні нового матеріалу було використано поліуретанову складову для еластифікації епоксидного матеріалу. Це дозволило отримати композиційний полімерний матеріал, властивості якого якісно відрізняються від властивостей кожної з складових.

При розробці імплантаційних матеріалів для заміщення кісткових дефектів значна увага приділяється їх фізико-механічним властивостям, оскільки кісткові імпланти піддаються значним фізичним навантаженням. Отриманий полімерний матеріал являє собою міцні гнучкі пластини заданої форми та товщини, має високі фізико-механічні показники: значення відносного подовження до розриву складає 12 – 15 %, твердість за Шором 90 – 95 од., міцність при розриві до 21 МПа. Властивості матеріалу обумовлюються його складом: епоксидна складова зумовлює високу міцність матеріалу, поліуретанова складова знижує крихкість і обумовлює біосумісність матеріалу, епоксиуретановий кополімер, утворений в процесі синтезу (рис. 1), виконує роль компатибілізатора при фазовому розділенні в процесі отвердження і, таким чином, приводить до поліпшення фізико-механічних властивостей.

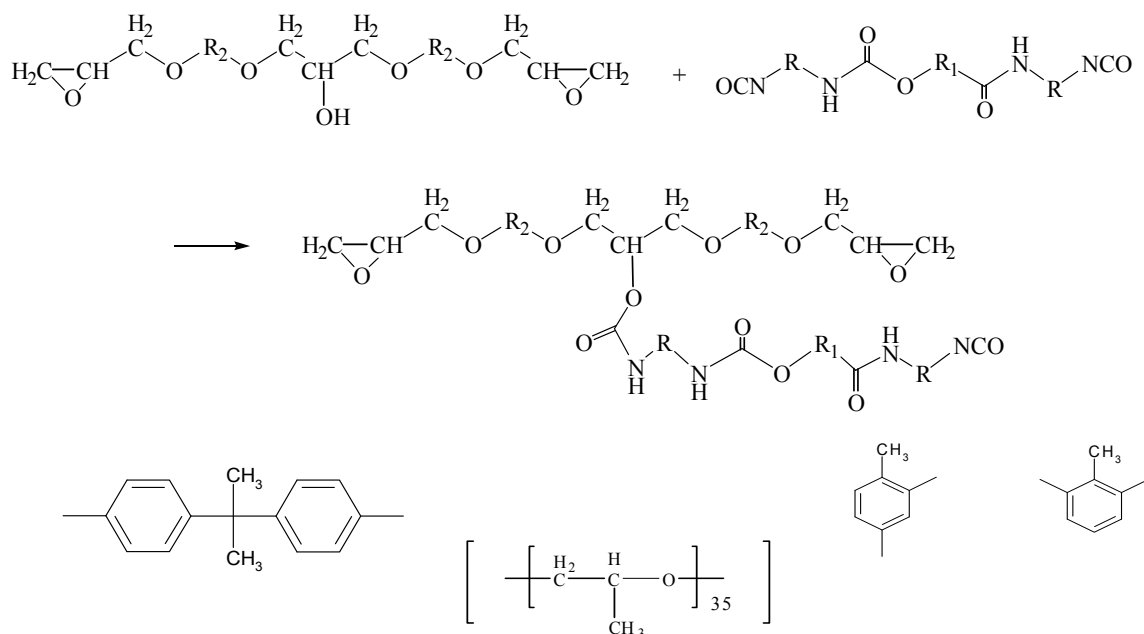


Рис. 1. Схема синтезу епоксиуретанового кополімеру, де R – залишок молекули толуїлендіізоціанату; R₁ – залишок молекули поліоксипропіленгліколю; R₂ – залишок молекули бісфенолу А.

Встановлено, що усі отримані композиційні полімерні матеріали мають високу термостабільність (температура початку розкладання 250-260 ° С), що дозволяє в подальшому використовувати суху стерилізацію цих матеріалів без зміни їх властивостей.

Здатність до біодеградації матеріалу оцінювали після 6 місяців інкубації зразків у біологічному середовищі 199. Методом ІЧ-спектроскопії було встановлено, що істотних змін хімічної структури досліджених полімерів після їх інкубації в модельному середовищі не відбулося. Ефективна густина зшивання зразків також залишалася стабільною протягом всього терміну досліджень. Показники міцності зразків знижуються на 10-20 %. Незначне зниження міцності до розриву, ймовірно, пов'язано з пластифікацією матеріалу молекулами води і перерозподілом водневих зв'язків. Отже, усі синтезовані композиційні матеріали стійкі до впливу модельного середовища і в подальшому можуть бути рекомендовані для виготовлення кісткових імплантів довготривалої дії.

В результаті проведених комплексних медико-біологічних досліджень було встановлено, що синтезовані матеріали є біосумісними: санітарно-хімічні показники зразків не перевищують гранично допустимі концентрації, витяжки з полімерних зразків не мали подразнювальної й сенсibiliзуювальної дії. Навколо імплантованих зразків формувалася тонка сполучнотканинна капсула.

Висновки. Таким чином, було отримано новий поліуретан-епоксидний композиційний матеріал медичного призначення, який має високі фізико-механічні показники, біосумісний, відповідає вимогам до імплантаційних матеріалів та може бути рекомендований для проведення клінічних досліджень.

Джерела використаної інформації

1. Wang M. Developing bioactive composite materials for tissue replacement / M. Wang // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24, № 13. – P. 2133-2151.
2. Десятниченко К. С. Тенденции в конструировании тканеинженерных систем для остеопластики / К. С. Десятниченко, С. Г. Курдюмов // *Клеточная трансплантология и тканевая инженерия*. – 2008. – Т. 3, № 1. – С. 62-69.
3. Бариш А. Е. Исследование биосовместимости материалов с различным покрытием для ортопедических фиксирующих конструкций в культуре фибробластов / А. Е. Бариш, С. В. Малышкина // *Международный медицинский журнал*. – 2006. – Т. 12, № 3. – С. 105-109.
4. Путляев В. И. Современные биокерамические материалы / В. И. Путляев // *Соросовский образовательный журнал*. – 2004. – Т. 8, № 1. – С. 44-50.
5. Vert M. Polymeric biomaterials: Strategies of the past strategies of the future / M. Vert // *Progress in Polymer Science*. – 2007. – Vol. 32, № 8-9. – P. 755-761.
6. Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: state of the art and recent developments / J. F. Mano, R. A. Sousa, L. F. Boesel [et al.] // *Composites Science and Technology*. – 2004. – Vol. 64, № 6. – P. 789-817.
7. Стоматологические материалы и оборудование «ВладМиВа». Сертификат соответствия Виэидент: [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://tdvladmiva.ru/page-100#>.
8. О возможностях модификации эпоксидных клеев и компаундов / И. В. Строганов, В. Ф. Строганов, И. Ф. Замалетдинов [и др.] // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2006. – № 7. – С. 20-24.
9. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer / V. D. Ramos, H. M. da Costa, V. L. P. Soares [et al.] // *Polymer Testing*. – 2005. – Vol. 24, № 3. – P. 387-394.