

BARTŁOMIEJ WAŚNIEWSKI^{1),*}, MONIKA AUGUŚCIK¹⁾, PAWEŁ PARZUCHOWSKI²⁾,
MARIA ZIELECKA³⁾, JOANNA RYSZKOWSKA¹⁾

Nanokompozyty poliwęglanouretanowe z nanokrzemionką do zastosowań na implanty krążka międzykręgowego

Streszczenie — W celu uzyskania elastycznego materiału z przeznaczeniem na implant krążka międzykręgowego, wytworzono dwa rodzaje nanokompozytów na osnowie z poliwęglanouretanu (PUR). Do syntezy użyto oligowęglanodioli (OWD) o różnych masach molowych: 1534 g/mol i 1750 g/mol. Każdy z kompozytów zawierał 0,5 % mas. nanokrzemionki o średnim rozmiarze nanocząstek 57 nm. Zbadano właściwości wytrzymałościowe wytworzonych materiałów, przeprowadzono analizę termiczną (TGA), różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) oraz dynamiczną analizę mechaniczną (DMA). Budowę chemiczną wytworzonych nanokompozytów potwierdzono na podstawie analizy widm FT-IR a kąt zwilżania wytworzonych materiałów posłużył do oceny właściwości adhezyjnych.

Słowa kluczowe: poliwęglanouretany, nanokrzemionka, nanokompozyty, implant, krążek międzykręgowy.

POLYCARBONATE URETHANE NANOCOMPOSITES WITH NANOSILICA FOR IMPLANTS OF THE INTERVERTEBRAL DISC

Summary — Two types of nanocomposites with polycarbonate urethane (PUR) matrix were made in order to obtain an elastic material intended for the implant of intervertebral disc. Oligocarbonate diols of different molar masses (1534 g/mol and 1750 g/mol) were used for the synthesis. Each of the composites contained 0.5 wt. % silica with an average nanoparticle size of 57 nm. The produced materials were characterized for strength properties and investigated by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). The chemical structure of the produced nanocomposites was confirmed on the basis of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), while the adhesive properties were evaluated by contact angle measurements.

Keywords: polycarbonate urethanes, nanosilica, nanocomposites, implant, intervertebral disc.

Od wielu już lat naukowcy z dziedziny inżynierii medycznej wraz z lekarzami i bioinżynierami projektują implanty, m.in. narządu ruchu. Spośród wielu schorzeń układu kostnego człowieka, poważnym problemem są uszkodzenia bądź degeneracja segmentu ruchowego kręgosłupa (SR). Segment ruchowy kręgosłupa stanowią dwa sąsiadujące ze sobą kręgi, połączone elastycznym krążkiem międzykręgowym zapewniającym w odpowiednim zakresie ruchomość z jednoczesnym zachowaniem wymaganej sztywności SR. Uszkodzenia krążka międzykręgowego, zwłaszcza w odcinku szyjnym lub lędźwiowym, implikują zmiany chorobowe całego ukła-

du kostnego. Spondylolisteza, przepuklina jądra miążdżystego lub degeneracja krążka to główne przyczyny uszkodzenia segmentu ruchowego kręgosłupa [1] prowadzące do silnego bólu a także często, do uszkodzeń nerwów odpowiedzialnych za pracę kończyn. Na pierwszym etapie choroby lekarze wprowadzają leczenie zachowawcze, mające na celu ustabilizowanie uszkodzonego odcinka kręgosłupa. Jednakże w wielu przypadkach takie leczenie nie wystarcza. Pojawia się wtedy konieczność interwencji chirurgicznej, w wyniku której w sposób mechaniczny zabezpiecza się naruszony segment. Stabilizacja kręgosłupa (spondylodeza) jest zabiegiem polegającym na zespoleniu sąsiednich kręgów za pomocą implantów tak, aby doszło do zrostu kostnego [2]. Zespolenie segmentu ruchowego kręgosłupa pociąga za sobą jednak ryzyko wystąpienia w krótkim czasie zwyrodnienia kręgosłupa na wyższych poziomach, na skutek jego przeszywnienia. Alternatywą jest wstawienie implantu krążka międzykręgowego. Na rynku istnieje kilka stosowanych w praktyce rozwiązań, wiele z nich znajduje się

¹⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Wołoska 141, 02-507 Warszawa.

²⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Noakowskiego 3, 00-661 Warszawa.

³⁾ Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. I. Mościckiego, Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

^{*}) Autor do korespondencji; e-mail: barva76@o2.pl

w fazie badań zarówno przed-, jak i klinicznych [3]. W klasycznym implancie krążka międzykręgowego wykorzystano przegub kulisty (*Ball and socket joint*). Konstrukcja obejmuje dwie płytki wykonane z biogodnego stopu, pełniące rolę płytek chrzęstnych przytwierdzających krążek do powierzchni kręgów oraz profilowaną wkładkę z polietylenu o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (PE-UHMW), pełniącą rolę krążka. Poza ruchomością rozwiązanie takie nie zapewnia jednak elastyczności charakterystycznej dla SR z naturalnym krążkiem. W leczeniu schorzeń kręgosłupa stosuje się też urządzenia, w których elementy podatne implantu krążka są wykonane z elastomerów, w tym głównie z poliuretanów (PUR), zapewniających większą elastyczność SR.

Ze względu na swoje unikatowe właściwości wynikające, m.in. z budowy fazowej [4] poliuretany często służą do wytwarzania elementów konstrukcji implantów długoterminowych. Nie zawsze jednak poliuretanowe materiały spełniają wymagania stawiane elementom SR, dlatego też w celu poprawy, m.in. właściwości wytrzymałościowych, poliuretany modyfikuje się wprowadzając do nich napełniacze, a zwłaszcza nanonapełniacze [5].

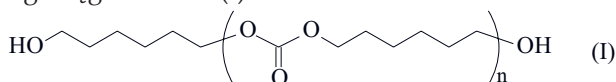
W ostatnich latach kompozyty wytworzone z organicznej osnowy napełnionej nieorganicznymi cząstkami wzbudzają duże zainteresowanie [6–9]. Duża elastyczność organicznej osnowy, w połączeniu ze znaczną sztywnością, stabilnością termiczną [10], wytrzymałością i twardością [10] nieorganicznego napełniacza umożliwia uzyskanie materiałów elastomerowych o korzystniejszych właściwościach. Organiczno-nieorganiczne nanokompozyty można podzielić na dwa rodzaje, w zależności od siły oddziaływania między fazami. Pierwszą grupę stanowią kompozyty otrzymane w wyniku mieszania składników [11, 12], w przypadku których występują słabe oddziaływania chemiczne lub jedynie adhezyjne, pomiędzy osnową i napełniaczem. Druga grupa to kompozyty, w których między fazami organiczną i nieorganiczną występują silne wiązania chemiczne [13].

Celem przedstawionej pracy było wytworzenie elastycznych materiałów przeznaczonych do zastosowań w konstrukcjach implantów segmentu ruchomego kręgosłupa. Przedmiotem badań były nanokompozyty poliwęglanouretanowe z napełniaczem w postaci nanokrzemionki (SiO_2).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Oligowęglanodiole (I):



– OWD o masie molowej 1534 g/mol (OWD1534) lub 1750 g/mol (OWD1750), wytworzone w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Politechniki Warszawskiej w dwuetapowym procesie. Na pierwszym etapie prowa-

dzono reakcję heksanodiolu z nadmiarem węglańu dimetylowego, otrzymując bis(metylowęglan) heksametylenu. Tak wytworzony produkt pośredni poddawano polikondensacji z niewielkim nadmiarem wyjściowego heksanodiolu, uzyskując OWD o założonym ciężarze cząsteczkowym. Taka metodyka pozwala na otrzymanie OWD o łańcuchach zakończonych wyłącznie grupami hydroksylowymi, co ma kluczowe znaczenie dla syntezy PUR.

W wyniku bowiem bezpośredniej reakcji heksanodiolu z węglanem dimetylu powstaje, nienadająca się do syntezy PUR, mieszanina produktów o statystycznym rozkładzie grup hydroksylowych i metylowęglańowych na końcach łańcuchów. Zastosowana przez nas metoda pozwala na regulowanie ciężaru cząsteczkowego docelowego OWD na drodze odpowiedniego doboru stosunku molowego bis(metylowęglańu) heksametylenu do heksanodiolu.

– Diizocyjanian 4,4'-dicykloheksylometanu (HMDI, Sigma Aldrich).

– Glikol etylenowy (GE, POCh Gliwice).

– Glicerol jako środek sieciujący (G, POCh Gliwice).

– Nanokrzemionka o symbolu SGS-6/R/74, sferycznej budowie ziarna i średnich wymiarach ziarna 57 nm, w postaci zolu wodno-etanolowego zawierającego 29,5 % mas. nanokrzemionki (wytworzona w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie).

Synteza poliwęglanouretanów

PUR wytwarzano przy stałym stosunku molowym substratów OWD:HMDI:GE:G wynoszącym 1:2:0,9:0,1.

Proces prowadzono w reaktorze próżniowym w warunkach ciągłego mieszania. Oligowęglanodiol odwadniano w temp. 120 ± 5 °C pod ciśnieniem 2–5 hPa, następnie chłodzono do temp. 60 ± 3 °C i dodawano izocyjanian HMDI. Syntezę prepolimeru prowadzono w temp. 60 ± 3 °C w ciągu 30 min. Do wytworzonego prepolimeru dodawano mieszaninę GE z G i mieszano przez 5 min. Mieszaninę przelewano do duralowych foremników. PUR utwardzano w ciągu 20 h w temp. 120 ± 5 °C. Próbkę wytworzonego PUR oznaczono numerem odpowiadającym masie molowej polioliu, z którego zostały wykonane, odpowiednio, PUR 1534 i PUR 1750. Na podstawie udziału molowego substratów obliczono zawartość segmentów sztywnych w wytworzonych poliuretanach, wynosiła ona w PUR 1534 – 27 % mas., a PUR 1750 – 25 % mas.

Otrzymywanie nanokompozytów

W celu uzyskania dobrej dyspersji nanocząstek w polimerowej osnowie przygotowano przedmieszki polioliowe o stężeniu nanocząstek w polioliu równym 20 %. Do zolu dodano w odpowiedniej ilości stopiony OWD, całość mieszano mieszadłem magnetycznym, w temperaturze nieprzekraczającej 70 °C, przez 6 h, a następnie

w ciągu 2 h w temp. 120 °C. Uzyskany w taki sposób koncentrat dodawano do OWD przed procesem odwadniania. Kolejne etapy wytwarzania nanokompozytów przebiegały analogicznie, jak w syntezie PUR. Uzyskano nanokompozyty na osnowie różniące się długością łańcucha, wynikającą z użycia oligowęglanodiolu o różnej masie molowej: OWD1534 lub OWD1750. Zawartość napelnacza, określona na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań [13], w obu przypadkach była taka sama i wynosiła 0,5 % masy wszystkich składników. Kompozyty oznaczono, odpowiednio, Kompozyt 1534 i Kompozyt 1750.

Metodyka badań

Na podstawie analizy danych literaturowych określono wymagania stawiane materiałom przeznaczonym na implanty dysku lub jądra miążdzystego. Powinny je cechować: duża wytrzymałość, niewielkie odkształcenie trwałe oraz znaczna odporność na zużycie ścierne [14].

– Budowę chemiczną oraz stopień separacji fazowej wytworzonych materiałów oceniano na podstawie widm w podczerwieni rejestrowanych przy użyciu spektrometru NICOLET 6700 firmy Thermo Scientific, techniką ATR, w obszarze 4000–650 cm^{-1} . Próbkę o grubości 2 mm badano w trybie kontaktowym z liczbą skanów próbki i tła wynoszącą 64 i rozdzielczością – 4 cm^{-1} .

– Indeks wiązań wodorowych (R), określający udział grup C=O ugrupowań mocznikowych i uretanowych połączonych wiązaniami wodorowymi [15–18] obliczono według równania (1):

$$R = \frac{A_{1z} + A_{2z}}{A_{1w} + A_{2w}} \quad (1)$$

gdzie: A_{1z} , A_{2z} – wartość absorpcji związanych wiązań wodorowych grup karbonylowych ugrupowania, odpowiednio, mocznikowego i uretanowego, A_{1w} , A_{2w} – absorpcja grup wolnych ugrupowania, odpowiednio, mocznikowego i uretanowego.

Na podstawie indeksu R obliczono stopień separacji fazowej (SSF) wg wzoru [15–17]:

$$SSF = \frac{R}{R + 1} \quad (2)$$

W obliczeniach R i SSF wykorzystano wartości intensywności pasm w zakresie liczby falowej 1735–1745 cm^{-1} , związanych z drganiami rozciągającymi wolnej grupy C=O ugrupowania uretanowego oraz w zakresie 1705–1720 cm^{-1} , pochodzącymi od drgań analogicznej grupy związanej [16], a także pasm w zakresie, odpowiednio, 1700–1695 cm^{-1} oraz 1685–1694 cm^{-1} odpowiadających wolnej i związanej grupie C=O ugrupowania mocznikowego. W celu wyznaczenia intensywności poszczególnych sygnałów wykonano rozkład multipletonowego piku pasma karbonylowego stosując metodę dopasowania krzywej Gaussa, dostępną w programie Omnic 7.3. Skorygowaną intensywnością charakterystycznych pasm posłużono się do obliczenia wartości R oraz SSF .

– Badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej prowadzono przy użyciu kalorymetru Q1000 firmy TA Instruments. Próbkę o masie ok. 10 mg ogrzewano z szybkością 10 °C/min, w zakresie -80 °C–200 °C, w atmosferze azotu.

– Analizę termogravimetryczną (TGA) prowadzono za pomocą urządzenia Q500 firmy TA Instruments. Próbkę o masie ok. 10 mg ogrzewano z szybkością 10 °C/min do temp. 600 °C. Analiza prowadzona była w atmosferze azotu.

– Kąt zwilżania wyznaczano zgodnie z normą ASTM D724-99(2003) stosując goniometr PGX firmy KLIMATEST, wykonywano po 10 pomiarów w przypadku każdego materiału.

– Gęstość mierzono przy użyciu wagi analitycznej firmy RADWAG, z przystawką do pomiaru gęstości metodą Archimedesesa, wg PN-C-04215:1983. W przypadku każdego materiału wykonano po 5 pomiarów.

– Twardość oznaczano wg DIN 53505, ASTM D2240 i ISO 7619, wykorzystując twardościomierz Durometer A, firmy Wilson Wolpert.

– Odbojność określano metodą Schobe'a, zgodnie z PN-C-04255:1997 stosując aparat Schoba. Uśredniano wyniki 10 oznaczeń.

– Właściwości wytrzymałościowe wyznaczano za pomocą urządzenia INSTRON 1115 wg PN-ISO 37:1998 i PN-ISO 4661-1:1998. Próbkę rozciągano z prędkością 500 mm/min. Każdorazowo badano 5 próbek.

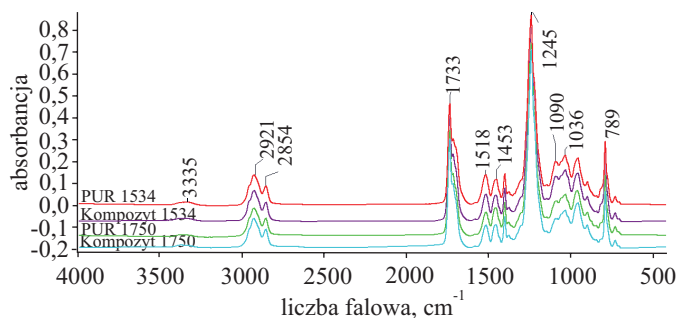
– Wytrzymałość na pełzanie oznaczano stosując dynamiczny analizator mechaniczny DMA Q800 firmy TA Instrument. Badania prowadzono przy użyciu uchwytu do dwupunktowego zginania (*single Cantilever*), czas obciążenia wynosił 10 min, czas powrotu (relaksacji) – 20 min. Próbkę w kształcie prostopadłościanów o wymiarach 25 × 10 × 1,5 mm, po zamontowaniu w uchwycie odchyłano z położenia równowagi tak, aby naprężenia w próbce osiągnęły wartość pomiarową 3 MPa. Próbkę utrzymywano w takim położeniu przez 10 min, następnie usuwając obciążenie umożliwiano relaksację materiału w ciągu 20 min. Oceniono zmianę sztywności i odkształcenia.

– Zużycie ścierne badano wykorzystując aparat Schoppera-Schlobacha, zgodnie z PN-ISO 4649:1999+Ap1:2001.

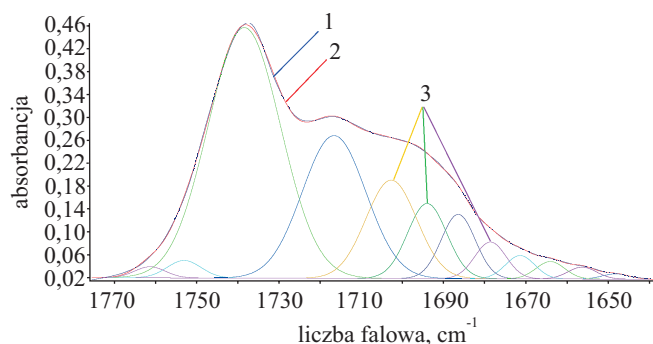
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Budowę chemiczną i strukturę wytworzonych materiałów potwierdzono na podstawie analizy widm FT-IR. Stwierdzono, że reakcja syntezy zarówno PUR, jak i kompozytów przebiegła do końca, na co wskazuje brak pasm pochodzących od drgań grup NCO, przy liczbie falowej $\nu = 2270 \text{ cm}^{-1}$ [19] (rys. 1).

W widmie można wyróżnić następujące, charakterystyczne dla PUR pasma: w przedziale 3400–3250 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania -N-H ugrupowania uretanowego, I pasmo amidowe w zakre-



Rys. 1. Widma w podczerwieni poliuretanów i kompozytów
Fig. 1. Infrared spectra of polyurethanes and nanocomposites

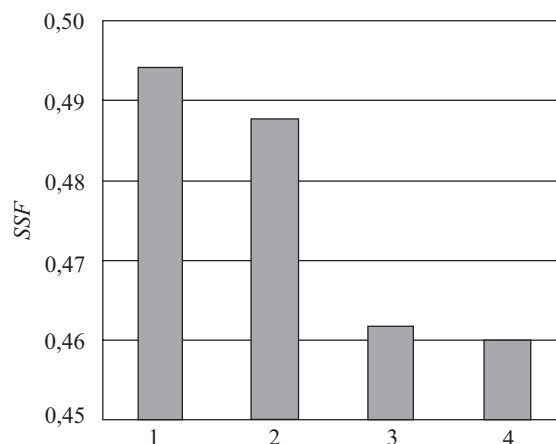


Rys. 2. Multipletowe pasmo FT-IR drgań rozciągających grupy karbonylowej uzyskane w wyniku analizy PUR 1534: pasmo multipletowe (1), pasmo uzyskane po procesie dopasowania krzywej (2), pasma składowe (3)
Fig. 2. Carbonyl group stretching band of multiplet structure in the FT-IR spectrum of PUR 1534: multiplet band (1), peaks after curve-fitting process (2), component bands (3)

sie liczb falowych 1750–1650 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających grupy karbonylowej C=O, II pasmo amidowe przy 1518 cm^{-1} , związane z drganiami skręcającymi grupy -N-H, sprzężonymi z drganiami rozciągającymi wiązania C-N. Segmentom giętkim odpowiadają pasma przy 2934 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} , związane z asymetrycznymi i symetrycznymi drganiami rozciągającymi grupy CH_2 , przy 1451 cm^{-1} odpowiadające drganiami nożycowym grupy CH_2 , oraz pasma w pobliżu 1738 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających C=O w grupach węglanowych, ponadto przy 1245 cm^{-1} oraz 1090 cm^{-1} odpowiadające oscylacjom rozciągającym wiązania C=O, odpowiednio, w aromatycznej i alifatycznej grupie estrowej.

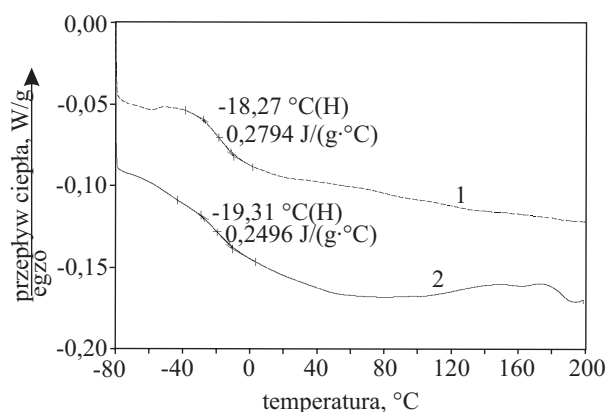
Wartości stopnia separacji fazowej, obliczonego na podstawie analizy multipletowego widma FT-IR (rys. 2) przedstawia rys. 3.

Poliuretany wytworzone z OWD o dłuższym łańcuchu wykazują niższy stopień separacji fazowej, jest to zjawisko odmienne niż obserwowane w przypadku PUR otrzymanego z innych polioli [20]. Wprowadzenie do poliuretanowej osnowy krzemionki również powoduje spadek SSF, podobnie jak w przypadku nanokompozytów z udziałem wielościennych nanorurek węglowych [21].



Rys. 3. Stopień separacji fazowej PUR i kompozytów: 1 – PUR 1534, 2 – Kompozyt 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Kompozyt 1750

Fig. 3. Degree of phase separation of the PURs and composites: 1 – PUR 1534, 2 – Composite 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Composite 1750



Rys. 4. Krzywa kalorymetryczna PUR 1534 i Kompozytu 1534
Fig. 4. Calorimetric curve of PUR 1534 and Composite 1534

Na podstawie krzywych DSC (rys. 4) określono temperaturę zeszklenia wytworzonych materiałów (tabela 1).

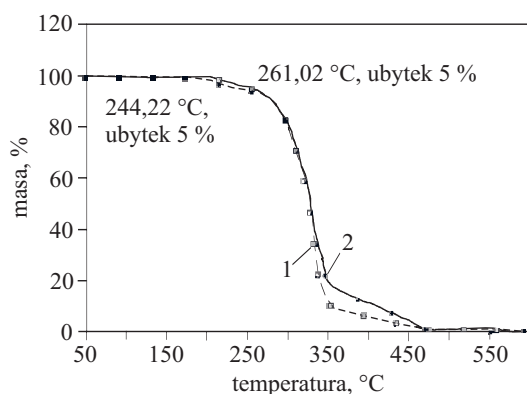
T a b e l a 1. Temperatura zeszklenia (T_g) oraz temperatura ubytku 5 % masy (T_5) otrzymanych PUR oraz nanokompozytów
T a b l e 1. Glass temperature (T_g) and temperature of 5 % mass loss (T_5) of the obtained PURs and nanocomposites

Symbol próbki	T_g , °C	T_5 , °C
PUR 1534	-19,3	244,2
Kompozyt 1534	-18,9	261,0
PUR 1750	-22,3	255,8
Kompozyt 1750	-22,2	256,3

Wzrost długości łańcucha OWD w wytworzonym PUR powoduje zmniejszenie jego temperatury zeszklenia. Zjawiska tego nie obserwuje się w przypadku stoso-

wania innych typów polioli [21]. Wprowadzenie do osnowy PUR cząstek krzemionki wpływa natomiast na nieznaczne podwyższenie T_g [22].

Stabilność termiczną wytworzonych materiałów oceniano na podstawie wartości temperatury ubytku 5 % masy (rys. 5), przyjmując, że jest to temperatura początku procesu degradacji (por. tabela 1). Wprowadzenie do osnowy PUR nanokręzionki powoduje wzrost temperatury początku degradacji, w przypadku kompozytu z OWD1534 o ok. 18 °C, nanokompozytu zaś z OWD1750 jedynie o 0,5 °C.



Rys. 5. Krzywa termogravimetryczna PUR 1534 i Kompozytu 1534

Fig. 5. Thermogravimetric curve of PUR 1534 and Composite 1534

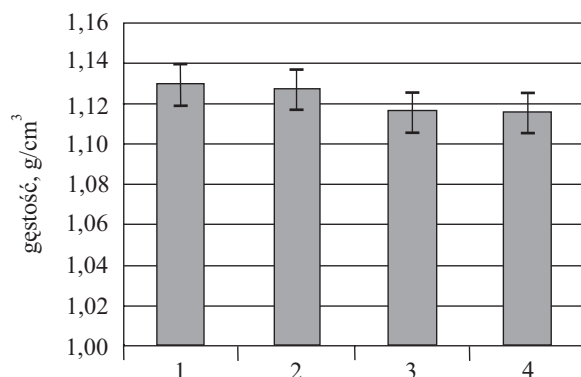
Właściwości adhezyjne materiału mają duże znaczenie w implantach długoterminowych, np. stomatologicznych [23]. Za miarę zdolności adhezyjnych przyjmuje się wartość kąta zwilżania a ostatnio również często wartość swobodnej energii powierzchniowej (SEP) [24–28]. Oznaczone metodą Owensa-Wendta [29] wartości kąta zwilżania (K_z) oraz SEP wytworzonych PUR i nanokompozytów zestawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2. Kąty zwilżania (K_z), swobodna energia powierzchniowa (SEP) oraz jej składowe: polarna (SP) i dyspersyjna (SD), wytworzonych materiałów

T a b l e 2. Contact angle (K_z), free surface energy (SEP) and its components: polar (SP) and dispersive (SD) for produced materials

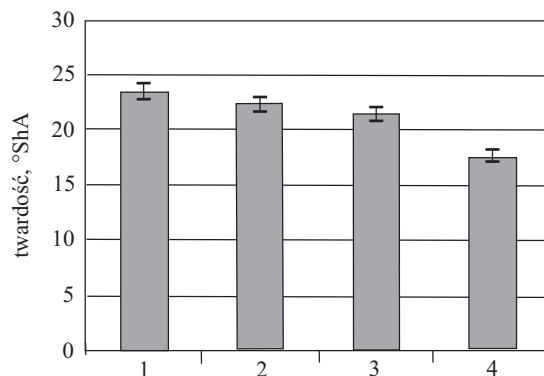
Symbol próbki	K_z , °	SP , mJ/m ²	SD , mJ/m ²	SEP , mJ/m ²
PUR 1534	71,0	3,7	44,3	47,9
Kompozyt 1534	59,9	17,2	32,9	50,2
PUR 1750	87,2	6,7	33,5	40,2
Kompozyt 1750	102,1	2,2	33,0	35,2

W przypadku elastycznego implantu krążka międzykręgowego jest istotne, aby komórki kostne lub chrzęstne



Rys. 6. Gęstość PUR i kompozytów: 1 – PUR 1534, 2 – Kompozyt 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Kompozyt 1750

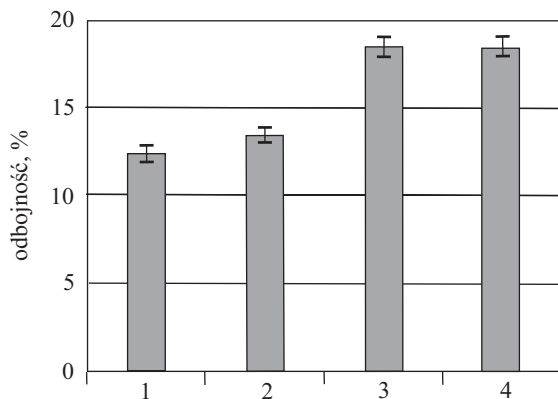
Fig. 6. Density of the PURs and composites: 1 – PUR 1534, 2 – Composite 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Composite 1750



Rys. 7. Twardość PUR i kompozytów: 1 – PUR 1534, 2 – Kompozyt 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Kompozyt 1750

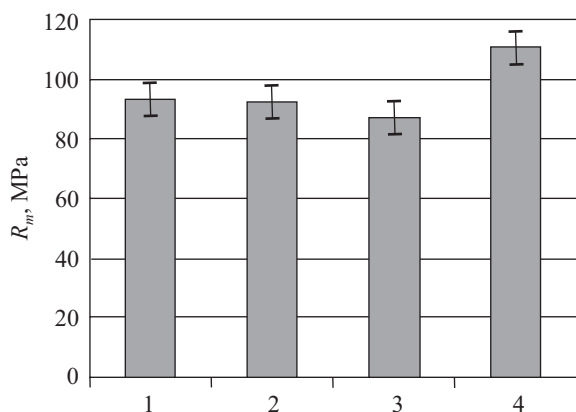
Fig. 7. Hardness of the PURs and composites: 1 – PUR 1534, 2 – Composite 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Composite 1750

nie pokrywały jego powierzchni. Prowadzi to bowiem do zrośnięcia dwóch sąsiednich kręgów a w konsekwencji do nadmiernego usztywnienia segmentu ruchowego.



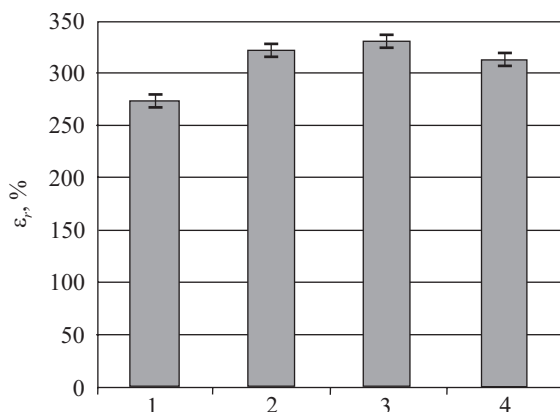
Rys. 8. Odbojność PUR i kompozytów: 1 – PUR 1534, 2 – Kompozyt 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Kompozyt 1750

Fig. 8. Resilience of the PURs and composites: 1 – PUR 1534, 2 – Composite 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Composite 1750



Rys. 9. Wytrzymałość na rozciąganie PUR i kompozytów: 1 – PUR 1534, 2 – Kompozyt 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Kompozyt 1750

Fig. 9. Tensile strength of the PURs and composites: 1 – PUR 1534, 2 – Composite 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Composite 1750



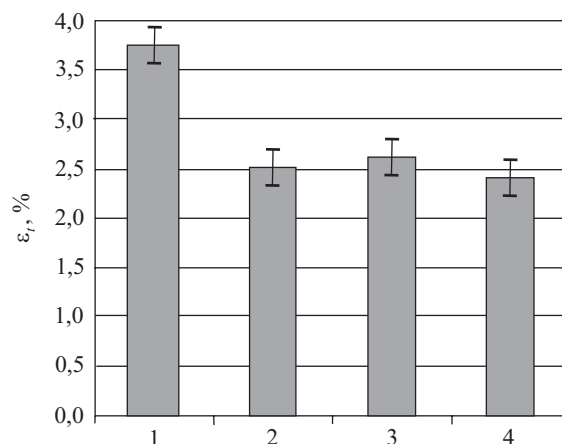
Rys. 10. Odkształcenie do zerwania PUR i kompozytów: 1 – PUR 1534, 2 – Kompozyt 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Kompozyt 1750

Fig. 10. Elongation at break of the PURs and composites: 1 – PUR 1534, 2 – Composite 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Composite 1750

Materiał uniemożliwiający narastanie komórek powinien mieć właściwości hydrofobowe, jego kąt zwilżania musi być większy niż 90° . Takie wartości K_z wykazuje jedynie Kompozyt 1750, PUR 1750 wykazuje kąt zwilżania bliski 90° . W tych dwóch przypadkach obserwuje się też mniejsze wartości SEP a jednocześnie duże udziały składowej dyspersyjnej, co zapewnia słabszą adhezję komórek kostnych i chrzęstnych do ich powierzchni.

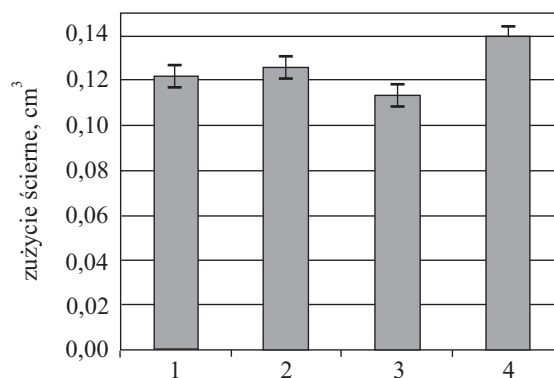
Wytworzone na bazie OWD1750 poliwęglanoureiany i nanokompozyty charakteryzowały się mniejszą gęstością niż materiały z udziałem polioliu o mniejszej masie molowej (rys. 6). Wynika to z różnic zawartości segmentów sztywnych i stopnia separacji fazowej.

Jedną z najczęściej opisywanych cech elastomerów jest ich twardość (rys. 7) rzadziej natomiast ocenia się ich odbojność (rys. 8).



Rys. 11. Odkształcenia trwałe PUR i kompozytów: 1 – PUR 1534, 2 – Kompozyt 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Kompozyt 1750

Fig. 11. Permanent strain of the PUR and composites: 1 – PUR 1534, 2 – Composite 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Composite 1750



Rys. 12. Zużycie ścierne PUR i kompozytów: 1 – PUR 1534, 2 – Kompozyt 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Kompozyt 1750

Fig. 12. Abrasive wear of the PUR and composites: 1 – PUR 1534, 2 – Composite 1534, 3 – PUR 1750, 4 – Composite 1750

Poliuretan otrzymany z polioliu o mniejszej masie molowej wykazuje większą twardość a mniejszą odbojność niż PUR z udziałem polioliu o większej masie molowej. I tu również wpływ na to mają różnice w zawartości segmentów sztywnych i stopnia separacji fazowej w tych materiałach.

Największą wytrzymałość na zerwanie (R_m) wykazywał Kompozyt 1750 (rys. 9). Duże wartości odkształcenia do zerwania (ϵ_r) (rys. 10) świadczą o znacznej elastyczności wytworzonych materiałów. W przypadku odkształceń trwałych (ϵ_p) wszystkie wytworzone materiały charakteryzowały niewielkie wartości, na poziomie kilku procent (rys. 11).

Wytrzymałość na pełzanie jest jedną z istotnych cech materiału poddawanego przez długi czas stałym obciążeniami w konstrukcjach implantów krążka międzykręgowego, np. podczas wielogodzinnych prac przy komputerze w pozycji siedzącej.

W próbie pełzania oceniano sztywność (S_{10}) i odkształcenie końcowe (ϵ_k) po upływie 20 min od zdjęcia

obciążenia, przyjmując jako parametry odniesienia wartości odkształcenia σ_0 oraz sztywności S_0 , po wprowadzeniu naprężenia docelowego 3 MPa. Odkształcenie końcowe określono jako odkształcenie trwałe w procesie pełzania. Stwierdzono, że najmniejsze odkształcenie trwałe po próbie pełzania wykazywał nanokompozyt wytworzony z udziałem OWD1534 (tabela 3).

T a b e l a 3. Wyniki próby pełzania PUR i kompozytów
T a b l e 3. Results of the creep test for PUR and composites

Symbol próbki	ε_0 , %	ε_k , %	S_0 , N/m	S_{10} , N/m
PUR 1534	8,1	4,3	181,1	133,2
Kompozyt 1534	5,0	0,7	189,6	136,5
PUR 1750	6,5	1,4	170,0	131,0
Kompozyt 1750	5,3	1,2	144,6	95,2

Istotną cechą materiałów stosowanych w konstrukcjach implantu dysku jest zużycie ściernie (rys. 12). Wprowadzenie nanokrzemionki do PUR 1534 powoduje wzrost zużycia ściernego o ok. 2 % oraz o ok. 27 % w przypadku PUR 1750. Analizując zużycie ściernie wytworzonych PUR i kompozytów, w porównaniu ze zużyciem ściernym innych elastomerów stwierdzono, że jest ono nadal niewielkie, co jest korzystne w przewidywanej aplikacji.

PODSUMOWANIE

Zastosowanie oligowęglanodioli do wytworzenia PUR i ich nanokompozytów z udziałem nanokrzemionki pozwala na uzyskanie materiałów o właściwościach umożliwiających ich wykorzystanie w konstrukcji implantów długoterminowych. Nanokompozyt otrzymany na bazie OWD1750 charakteryzował się niewielkimi odkształceniami trwałymi na poziomie 2,5 %, wytrzymałością na zerwanie 110 MPa i zużyciem ściernym 0,14 cm³. Wprowadzenie do zsyntezowanego poliwęglanouretanu napełniacza w postaci nanokrzemionki umożliwiło wytworzenie materiału o hydrofobowej powierzchni, wykazującego kąt zwilżania równy 102° i niewielką wartość swobodnej energii powierzchniowej.

Praca finansowana w ramach projektu rozwojowego NR15-0028-10/2010 pt.: „Materiały elastyczne do zastosowania w konstrukcjach implantu dysku międzykręgowego”.

LITERATURA

1. Winters J. M., Herkowitz H. N.: *ArgoSpine News J.* 2011, **23**, 3.
2. Barrey Cedric Y.: *ArgoSpine News J.* 2009, **21**, 78.
3. Taksali S., Grauer J. N., Vaccaro A. R.: *The Spine Journal* 2004, **4**, 231.
4. Janik H.: *Polimery* 2010, **55**, 421.
5. Wang Y. T., Chang T. C., Hong Y. S., Chen H. B.: *Thermochim. Acta* 2003, **397**, 219.
6. Shang X. Y., Zhu Z. K., Yin J., Ma X. D.: *Chem. Mater.* 2002, **14**, 71.
7. Matejka L., Duek K., Pleštil J., Kríz J., Lednický F.: *Polymer* 1999, **40**, 171.
8. Huang Z. H., Qiu K. Y.: *Polymer* 1997, **38**, 521.
9. Yu Y. Y., Chen C. Y., Chen W. C.: *Polymer* 2003, **44**, 593.
10. Zhou S. X., Wu L. M., Sun J., Shen W. D.: *Prog. Org. Coat.* 2002, **45**, 33.
11. Pu Z. C., Mark J. E.: *Chem. Mater.* 1997, **9**, 2442.
12. Chen Y., Iroh J. O.: *Chem. Mater.* 1999, **11**, 1218.
13. Ryszkowska J., Waśniewski B., Pytel A., Zielecka M.: *Polimery* 2009, **54**, 657.
14. Nerurkar N., Dawn E., Mauck R.: *J. Biomech.* 2010, **43**, 1017.
15. Yan C., Jude O. I.: *Chem. Mater.* 1999, **11**, 1218.
16. Wang Y. T., Chang T. C., Hong Y. S., Chen H. B.: *Thermochim. Acta* 2003, **397**, 219.
17. Ogoshi T., Itoh H., Kim K. M., Chujo Y.: *Macromolecules* 2002, **35**, 334.
18. Vega-Baudrit J., Sibaja-Ballesteros M., Vazquez P., Torregrosa-Macia R., M.-Martinez J. M.: *Inter. J. Adhes. Adhes.* 2007, **27**, 469.
19. Yeh F., Yeh F., Hsiao B. S., Sauer B. S., Michel S., Siesler H. W.: *Macromolecules* 2003, **36**, 1940.
20. Ryszkowska J.: „Rola budowy chemicznej i warunków procesu wytwarzania w kształtowaniu morfologii oraz właściwości materiałów poliuretanowych”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011.
21. Hepburn C.: „Polyurethane Elastomers”, Elsevier Science Publishers LTD, New York 1992.
22. Sobolewska E., Frączek B., Błażewicz S., Seńko K., Lipski M.: *Protet. Stomatol.* 2009, **LIX** (6), 401.
23. Gonzalez-Martin L. M., Labajos-Broncano L., Jańczuk B., Broque J. M.: *J. Mater. Sci.* 1999, **34**, 5923.
24. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 365.
25. Hutchinson A. R., Iglauer S.: *Int. J. Adhes. Adhes.* 2006, **26**, 555.
26. Della Volpe C., Siboni S.: *J. Colloid. Interface Sci.* 1997, **195**, 121.
27. Garbacz T.: *Polimery* 2004, **49**, 23.
28. Rudawska A.: *Polimery* 2008, **53**, 452.

Otrzymano 10 II 2012 r.