
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 2

ISSN 1899-3230

Rok I

Warszawa–Opole 2008

ZBIGNIEW JAEGERMANN*
ANNA BOCZKOWSKA**
AGATA DOMAŃSKA***
SŁAWOMIR MICHAŁOWSKI****

Kompozytowy biomateriał korundowo-poliuretanowy

Ze względu na powszechny charakter zmian chorobowych i urazów stawów oraz istotną rolę, jaką pełnią one w poruszaniu się człowieka, zagadnienia alloplastyk stawowych należą do głównych problemów współczesnej ortopedii i traumatologii medycznej. Jedną z idei, która może prowadzić do przełomowych zmian w implantologii, a także przynieść bardziej pomyślne wyniki czynnościowe w leczeniu tą metodą, jest biomimetyczne podejście zarówno do projektowania materiałów, jak i konstruowania endoprotez.

Niniejszy artykuł prezentuje wyniki badań nad formowaniem porowatej ceramiki korundowej, syntezą biodegradowalnych poliuretanów oraz otrzymywaniem kompozytowego biomateriału ceramiczno-polimerowego. Metodą odwzorowania struktury gąbki polimerowej wytworzono serię próbek porowatego tworzywa korundowego i określono ich podstawowe właściwości fizyczne. Przeprowadzono także badania otrzymywania poliuretanów na bazie poli(ϵ -kapolaktono)diolu metodami poliaddycji z glikolem etylenowym oraz polikondensacji z wodą. Z użyciem wybranych porowatych struktur ceramicznych i odpowiednich polimerów, metodą infiltracji wykonano próbki kompozytowe i określono ich podstawowe właściwości fizyczne i strukturalne.

1. Wprowadzenie

Wiele osób powyżej 60. roku życia uskarża się na bóle stawów dłoni, ich obrzęki, zniekształcenia i dysfunkcje. Są to typowe objawy spowodowane chorobą reumatoidalną i związanymi z nią zmianami zwyrodnieniowymi (osteoartretyzm). Choroba zwyrodnieniowa związana jest z uszkodzeniem chrząstki stawowej oraz leżącej pod nią warstwy kości. Takie uszkodzenia wywołują zapalenie przylegających tkanek. Przewlekły, postępujący proces zapalny błony maziowej

* Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Zakład Bioceramiki w Warszawie.

** Dr inż., Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej w Warszawie.

*** Mgr inż., Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej w Warszawie.

**** Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Zakład Bioceramiki w Warszawie.

wej, wypełniającej wewnętrzną część stawu, doprowadza do zniekształceń w stawach dłoni – przerostów i podwichnięć. Schorzeniom tym ulegają m.in. stawy międzypaliczkowe bliższe (PIP: *Proximal InterPhalageal*) oraz śródrečno-paliczkowe (MCP: *Metacarpophalageal*) [1–3].

Do metod leczenia wymienionych schorzeń – oprócz środków farmakologicznych – można zaliczyć chirurgiczne usztywnienie (artrodeza) lub wszczepienie sztucznych stawów (alloplastyka). Artrodeza, mimo że uwalnia pacjenta od bólu, usztywnia staw i zmniejsza funkcjonalność dłoni. Alloplastyka stawów, mająca odbudować jego funkcje, stosowana jest już od ponad 40 lat.

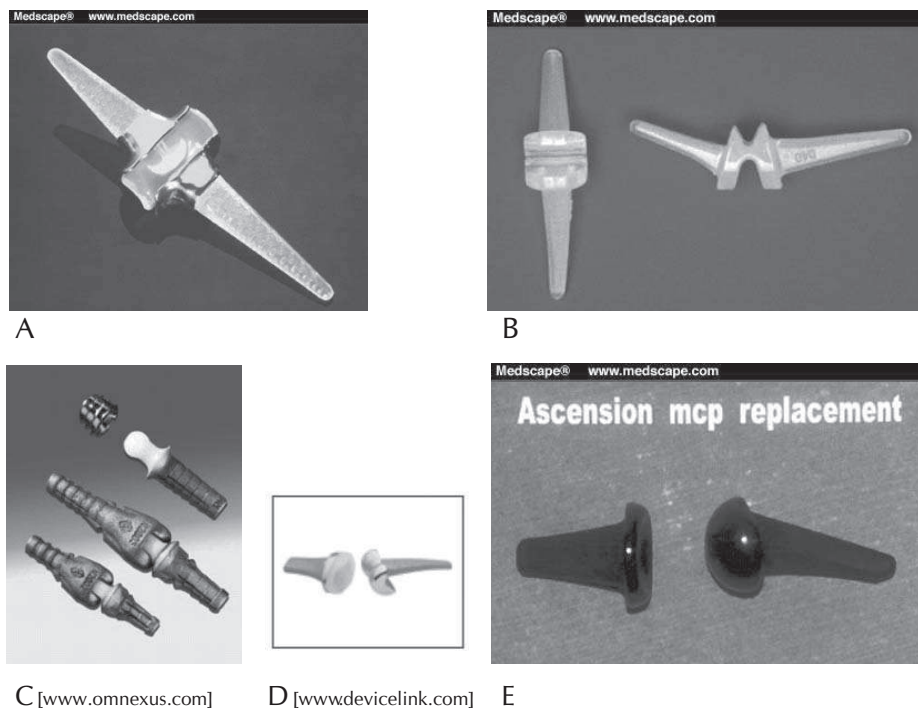
Najdłużej stosowanymi implantami są jednoczęściowe protezy wykonane z elastycznego elastomeru – silikonu, które składają się z dwóch trzpieni oraz umieszczonej pomiędzy nimi części zawiasowej [2]. Przykładami takich protez są: Swanson Implant (Wright-Medical Technology) (ryc. 1a), PIP Soft-Skeleton Implant (Avanta Orthopaedics), Neuflex MCP/PIP Joint Implant (DePuy Orthopaedics) (ryc. 1b). Innym rozwiązaniem konstrukcyjnym jest proteza, w której zastosowano silikonową część zawiasową i dwa trzpienie tytanowe (Atos Medical).

Firma Mathys zaproponowała częściowo związany implant zawiasowy wykonany z PEEK (polyeteroeteroketon) oraz tytanu (ryc. 1c), którego konstrukcja pozwala na niewielkie boczne rotacje, co zmniejsza ryzyko obłuzowania się protezy.

Inny typ protez MCP/PIP stanowią implanty dwuczęściowe SR (*Surface Replacement*). Odzworowują one anatomiczną budowę stawów, w szczególności geometrię powierzchni współpracujących w stawie. Obecnie wytwarzane są protezy metalowo-polietylenowe (Avanta Orthopaedics) (ryc. 1d) lub węglowe (Ascension Orthopaedics) (ryc. 1e).

Z doniesień literaturowych dotyczących zastosowań klinicznych silikonowych protez MCP/PIP wynika, że w większości przypadków rezultaty są zadowalające – przypadki infekcji i dyslokacji szacuje się na poziomie 0,4%. Wyższy jest natomiast procent uszkodzeń samych implantów – od 6 do 11% [4,5], co wiąże się z koniecznością przeprowadzenia operacji rewizyjnych (ok. 10%). Niepożądanym efektem alloplastyki typu Swanson jest również występująca resorpcja tkanki kostnej wokół implantów w zakresie nawet do 35% [5].

Ze względu na krótsze okresy obserwacji znacznie mniej jest doniesień na temat wyników leczenia z zastosowaniem protez SR. Wyniki ruchomości są zbliżone do protez silikonowych, ale dość często występują ból pooperacyjny i obłuzowania implantów [3].



Ryc. 1. Przykłady wytwarzanych obecnie protez MCP/PIP

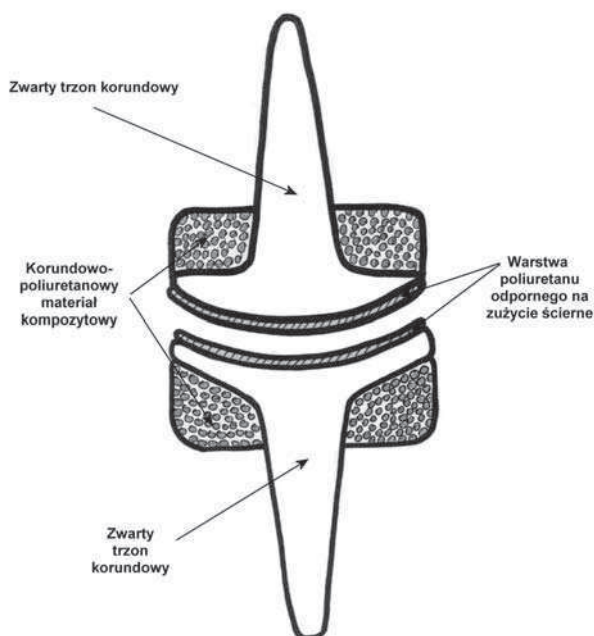
Dalekosiężnym celem prac rozpoczętych przez zespół Zakładu Bioceramiki Instytutu Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych oraz Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej jest opracowanie konstrukcyjne i materiałowe nowej generacji ceramiczno-polimerowych endoprotez stawów palców. Jedną z idei, która może doprowadzić do szerokiego stosowania syntetycznych elementów zastępczych tkanek i narządów, jest biomimetyczne podejście zarówno do projektowania biomateriałów, jak i konstruowania endoprotez.

Celem prowadzonych aktualnie prac badawczych jest otrzymanie materiałów, na podstawie których można byłoby zaprojektować i w przyszłości wytwarzać biomimetyczne endoprotezy małych stawów. Opracowany biomateriał kompozytowy musi spełniać co najmniej trzy funkcje decydujące o użyteczności wykonanych z niego elementów [6]:

- funkcję nośną (konstrukcyjną) endoprotezy;
- funkcję stabilizującą endoprotezę w kości;
- funkcję trybologiczną (współpracy z innymi elementami stawu).

Schematyczny model protezy, opartej na omówionych założeniach, przedstawia ryc. 2. Funkcję nośną spełniać będzie zwarty trzon korundowy; funkcję stabili-

zującą i mocującą endoprotezę w tkance kostnej realizować będzie kompozyt zbudowany z ceramiki porowatej infiltrowanej polimerem. Jego bazą będzie szkielet wykonany z makroporowatego tworzywa korundowego. Do infiltracji tworzywa ceramicznego zastosowany zostanie biodegradowalny poliuretan oparty na poli(ϵ -kaprolaktonie), który po wszczępieniu protezy ulegnie biodegradacji i zostanie z czasem zastąpiony przez tkankę kostną. Funkcje trybologiczne będzie pełnił materiał polimerowy odporny na zużycie ścierne, przewidziany jako warstwa pokrywająca części protezy, odpowiedzialne za ruchomość sztucznego stawu. Istotną rolę będzie pełniła porowata lub chropowata warstwa pośrednia pomiędzy trzonem korundowym a warstwą poliuretanu odpornego na ścieranie.



Ryc. 2. Schematyczny model protezy

W zakres niniejszego artykułu wchodzi krótki opis sposobu otrzymywania makroporowatego tworzywa korundowego, biodegradowalnych polimerów do infiltracji ceramiki oraz ceramiczno-polimerowego biomateriału kompozytowego. Przedstawione zostaną również wyniki badań właściwości fizycznych, mechanicznych i strukturalnych wymienionych materiałów.

2. Makroporowate tworzywo korundowe

Do otrzymania szkieletu materiału kompozytowego użyto tworzywa korundowego (Al_2O_3 – 96,2%, MgO – 2,1%, CaCO_3 – 1,7%) formowanego metodą porowatych matryc organicznych. Z czterech rodzajów gąbek poliuretanowych

– 30, 45, 60 i 90 ppi (porów na cal) wycięto metodą laserową walce o średnicy 15 mm i wysokości 20 mm, których użyto jako porowate matryce do formowania. Wstępne etapy pracy polegały na wytworzeniu lejnych mas korundowych oraz określeniu ich właściwości reologicznych. Następnie przeprowadzono optymalizację składu ze szczególnym uwzględnieniem dodatków spoiwa i upłynniacza, tak aby uzyskać masę lejną o możliwie dużej zawartości fazy stałej i odpowiedniej lepkości, umożliwiającej nasączenie gąbek poliuretanowych. Kolejny etap badań obejmował dobór optymalnego składu masy leejnej oraz opracowanie technologii jej nanoszenia na gąbki poliuretanowe.

Masy lejne przygotowano poprzez homogenizację poszczególnych składników (proszek tworzywa korundowego, upłynniacz i wodę) w młynku obrotowo-wibracyjnym. Matryce poliuretanowe nasączano poprzez ich kilkakrotne zanurzenie i wyciskanie w przygotowanej masie leejnej. Prawidłowo nasączone matryce wyjmowano z masy leejnej, wyciskano jej nadmiar pomiędzy obracającymi się walcami, a następnie suszono i wypalano w atmosferze powietrza w temperaturze 1650°C z półtoragodzinnym przetrzymaniem.

Zgodnie z zaobserwowaną wcześniej tendencją, ilość masy leejnej pozostająca na ściankach gąbek poliuretanowych po odciśnięciu malała wraz ze wzrostem ilości wody w masie. Gąbki nasączone masą o dużej lepkości miały częściowo zalane pory otwarte. Zwiększanie ilości wody powodowało zmniejszenie ilości masy pozostającej na ściankach gąbek, a tym samym zmniejszenie wytrzymałości wypalonego tworzywa porowatego. Gęstość pozorna i wytrzymałość na ściskanie tworzywa zmniejszały się wraz ze wzrostem ilości wody w masie leejnej. Odwrotnie proporcjonalnie rosła natomiast porowatość całkowita.

Na podstawie wstępnych badań, oceniając wytrzymałość, porowatość i jakość struktury makroporowatego tworzywa korundowego, do dalszych prac wybrano masę lejną o następującym składzie:

- proszek tworzywa korundowego – 100,0 g;
- woda destylowana – 26,0 g.

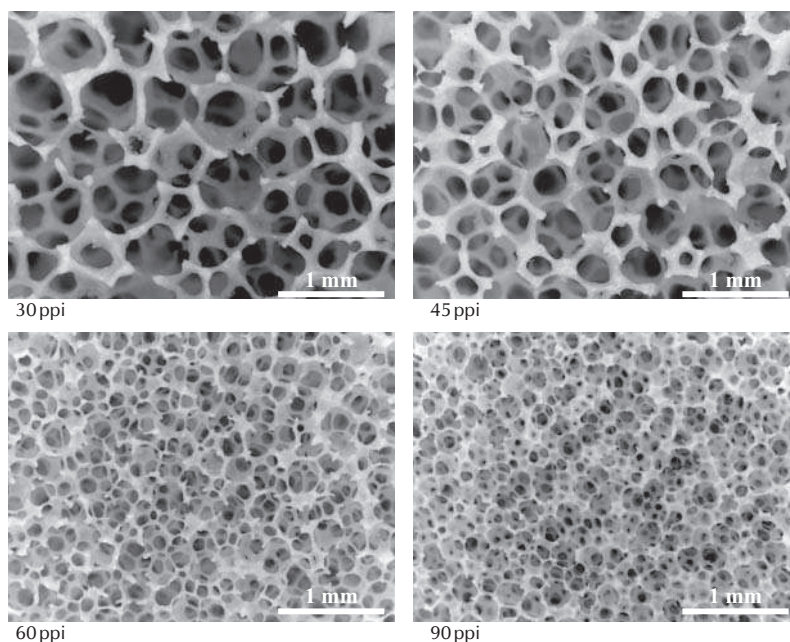
Na podstawie tej masy przeprowadzono optymalizację technologii otrzymywania makroporowatego tworzywa korundowego, która polegała na doborze parametrów nasączania matrycy i wyciskania nadmiaru masy z nasączonych gąbek, a także sposobu i parametrów suszenia oraz wypalania. Właściwości spieczonych próbek tworzywa makroporowatego zamieszczono w tab. 1 (gęstość i porowatość oznaczono metodą geometryczną). Z zamieszczonych wartości wynika, że otrzymano materiały o porowatości całkowitej 81 ÷ 90%, które charakteryzowały się wytrzymałością na ściskanie w granicach 0,5 ÷ 5,5 MPa. Z tabeli wynika również, że tworzywo oparte na gąbce 30 ppi – pomimo zbliżonej porowatości – cechuje się najniższą wytrzymałością wśród badanych próbek.

Tabela 1

*Właściwości makroporowatego tworzywa korundowego
w zależności od rodzaju matrycy*

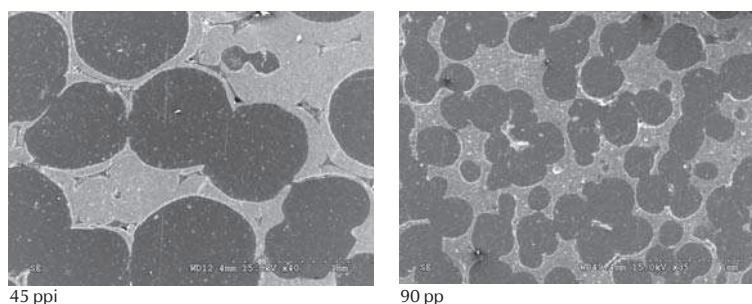
Rodzaj matrycy [ppi]	Szacunkowa wielkość porów [mm]	Gęstość pozorna [g/cm ³]	Gęstość względna [%]	Porowatość całkowita [%]	Wytrzymałość na ścislenie [MPa]
30	0,8 ÷ 1,0	0,39 ÷ 0,51	10 ÷ 13	87 ÷ 90	0,52 ÷ 1,13
45	0,6 ÷ 0,8	0,39 ÷ 0,58	10 ÷ 14	86 ÷ 90	2,05 ÷ 2,96
60	0,3 ÷ 0,4	0,47 ÷ 0,55	12 ÷ 14	86 ÷ 88	1,72 ÷ 3,15
90	0,2 ÷ 0,3	0,65 ÷ 0,74	16 ÷ 19	81 ÷ 84	1,83 ÷ 5,52

Jak to zostało pokazane na ryc. 3, otrzymane materiały są zbudowane z połączonych ze sobą słupków lub ścian, ograniczających puste przestrzenie (pory) w kształcie zbliżonym do kuli lub wielościanów. Powstała struktura ma charakter otwarty, co umożliwia łatwe jej wypełnienie przez płynne media – nawet charakteryzujące się dużą lepkością. W zależności od rodzaju zastosowanej matrycy (gąbki) otrzymano tworzywa o różnej wielkości porów – od ok. 0,2 mm do 1,0 mm. Obrazy mikrostruktury tworzyw w mikroskopie stereoskopowym nie umożliwiają jednak analizy ilościowej elementów budowy, co jest bardzo ważne przy opisie i porównywaniu różnych struktur porowatych. W związku z tym prowadzono próby ilościowego opisu obrazów zglądów tworzywa w mikroskopie skaningowym (ryc. 4) oraz metodą mikrotomografii komputerowej (ryc. 5).



Ryc. 3. Obrazy mikrostruktury porowatej tworzywa korundowego (mikroskop stereoskopowy)

Analiza stereologiczna obrazów SEM tworzyw makroporowatych pozwoliła jedynie na obliczenie stosunku objętościowego faz (V_v), który odpowiada porowatości całkowitej materiału. Inne parametry związane z wielkością i rozmieszczeniem porów można było jedynie oszacować.



Ryc. 4. Obrazy mikrostruktury porowatej tworzywa korundowego (mikroskop skaningowy)

Metoda mikrotomografii komputerowej (mikro-CT) została opracowana w ostatnich latach na bazie – dobrze znanej radiologom – osiowej tomografii komputerowej (CT). Choć zasada działania obu tych metod jest identyczna, to jednak czułość metody mikro-CT jest znacznie wyższa i osiąga wartości nawet nanometryczne. Umożliwia ona nieniszczące badania wielu różnych obiektów: materiałów, tkanek, a nawet małych zwierząt doświadczalnych, przy dużej rozdzielczości obrazów przestrzennych. Skanery mikrotomograficzne są już stosowane w wielu dziedzinach, poczynając od przemysłu spożywczego, poprzez inżynierię materiałów, inżynierię biomedyczną, nauki o ziemi, na ocenie jakości mikroelementów elektronicznych kończąc.

Do badań tworzyw porowatych użyto mikrotomografu komputerowego Skyscan 1072 firmy Skyscan. Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest otrzymanie dobrej jakości zarówno obrazów RTG (ryc. 5), jak i przekrojów 2D, z których wybierano obszary do analizy ilościowej i tworzenia obrazów przestrzennych 3D. Analiza wstępnych wyników wykazała, że gęstości względne i porowatości całkowite tworzyw, obliczone metodą mikrotomograficzną, dobrze zgadzają się z wartościami uzyskanymi metodą geometryczną (tab. 2).

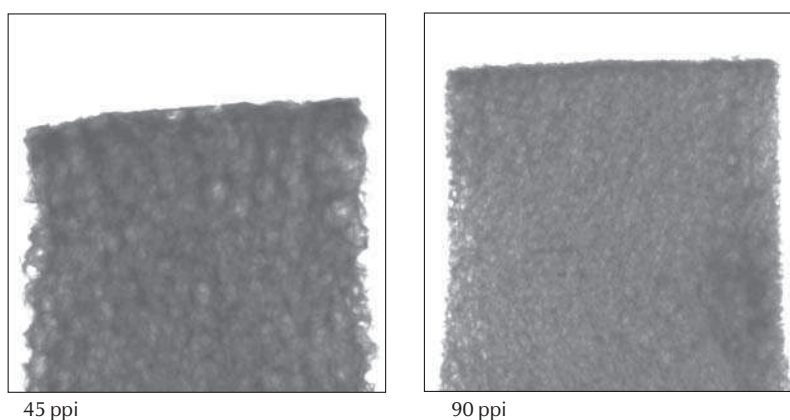
T a b e l a 2

Gęstość i porowatość makroporowatego tworzywa korundowego w zależności od metody badania

Sposób badania	Parametr	Makroporowate tworzywo korundowe				
		próbka 1	próbka 2	próbka 3	próbka 4	próbka 5
Metoda mikrotomograficzna	Gęstość względna [%]	37,5	46,3	30,1	24,0	29,4
	Porowatość całkowita [%]	62,5	53,7	69,9	76,0	70,6
Metoda geometryczna	Gęstość pozorną [g/cm ³]	0,84	1,07	0,72	0,55	0,62
	Gęstość względna [%]	33,9	42,0	28,2	21,6	24,3
	Porowatość całkowita [%]	67,1	58,0	71,8	78,4	75,7

Analiza mikrotomograficzna umożliwia ponadto uzyskanie innych informacji ilościowych, takich jak: objętość i powierzchnia materiału, grubość i ilość ścian, a także inne, umożliwiające porównanie różnych struktur porowatych pomiędzy sobą. Podstawowe trudności w interpretacji wyników analizy mikro-CT wiążą się z ustaleniem warunków binaryzacji i ustawień innych parametrów obrazów. Istotny jest także wybór warunków skanowania i obszarów do analizy.

Dalsze prace nad ilościowym opisem otrzymanych struktur porowatych trwają, a ich szczegółowe wyniki zostaną opublikowane po zakończeniu badań.



Ryc. 5. Obrazy RTG mikrostruktury porowatej tworzywa korundowego (mikrotomografia komputerowa)

Analizując otrzymane do tej pory wyniki badań mikrostruktury porowatej materiałów, do prób infiltracji wybrano tworzywa porowate otrzymane z gąbek poliuretanowych 45 ppi i 90 ppi, ze względu na ich odpowiednią wytrzymałość i różnicowanie wielkości porów.

3. Poliuretany bioresorbowalne

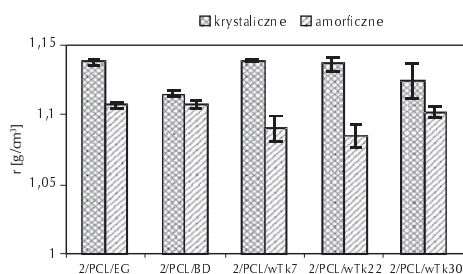
Do otrzymania poliuretanów z krystalicznych prepolimerów wydłużanych wodą użyto: poli(ϵ -kapolaktano)diolu PCL, 4,4'-diizocyjanianu dicykloheksylometanu H₁₂MDI, dilaurynianu dibutylocyny oraz wody destylowanej.

Syntezy wykonano z zastosowaniem metody prepolimerowej z dodatkiem katalizatora – dilaurynianu dibutylocyny, który dozowano do prepolimeru przed jego krystalizacją [6]. Wydłużanie łańcuchów prepolimerowych prowadzono metodą polikondensacji, wykorzystując jako środek wydłużający wodę (2/PCL/w). Aby ograniczyć zdolność do tworzenia pęcherzy w masie poliuretanu w czasie reakcji polikondensacji grup izocyjanianowych z wodą, reakcję prowadzono nie z ciekłym, ale z krystalicznym prepolimerem. Proces krystalizacji prowadzono w temperaturach $T_k = 7, 22$ i 30°C .

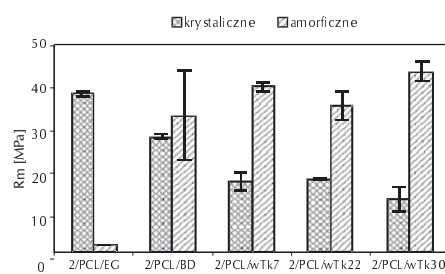
Aby ocenić i porównać właściwości fizyczne i mechaniczne otrzymanych polimerów, wykonano badania ich cech wytrzymałościowych, a także oznaczono wartości gęstości, twardości i zużycia ściernego. Z próby rozciągania wyznaczono maksymalną wytrzymałość na rozciąganie R_m , moduł Younga E oraz odkształcenie trwałe ϵ_{rt} . Wszystkie badania wykonano zgodnie z obowiązującymi normami. Właściwości mechaniczne badano za pomocą maszyny wytrzymałościowej INSTRON typu 1115. Gęstość ρ wyznaczono na podstawie pomiaru masy w powietrzu i w wodzie destylowanej. Twardość H wykonano metodą Shore'a na skali A i D, a zużycie ściernie ΔV – metodą Schoppera.

Ponieważ z badań literaturowych [7] wynika, że struktury krystaliczne trudniej ulegają biodegradacji niż amorficzne, badania właściwości fizycznych i mechanicznych polimerów wykonano zarówno w stanie krystalicznym, jak i po ich amorfizacji w temperaturze 60°C przez 1 godz. Jako wartości odniesienia zamieszczono właściwości polimerów wydłużanych glikolem etylenowym (2/PCL/EG) i butandiolem (2/PCL/BD).

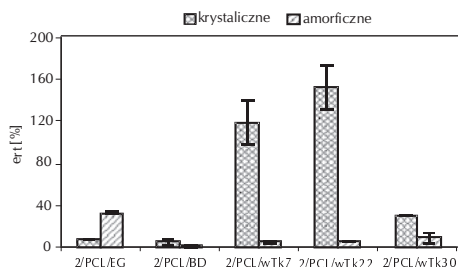
Przeprowadzone badania wykazały, że polimery po amorfizacji cechują się mniejszą gęstością, ponieważ nie zawierają fazy krystalicznej. Cechują się również większą elastycznością (wyższa wytrzymałość na rozciąganie, niższe odkształcenia trwałe), mniejszą sztywnością (niższy moduł Younga i twardość) i zdecydowanie wyższą odpornością na zużycie ściernie niż polimery krystaliczne.



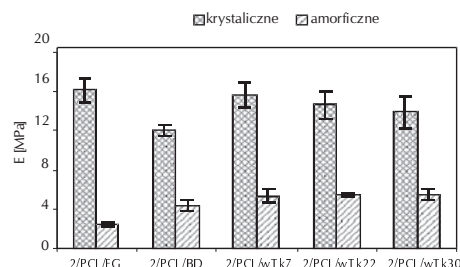
Ryc. 6. Porównanie gęstości polimerów krystalicznych i amorficznych



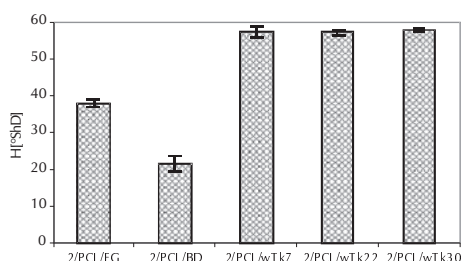
Ryc. 7. Porównanie wytrzymałości na rozciąganie polimerów krystalicznych i amorficznych



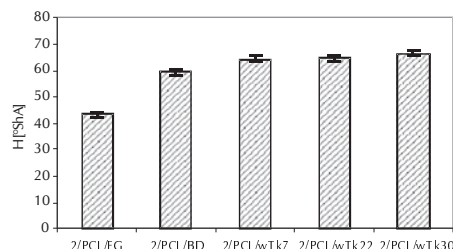
Ryc. 8. Porównanie odkształcenia trwałego polimerów krystalicznych i amorficznych



Ryc. 9. Porównanie modułu Younga polimerów krystalicznych i amorficznych



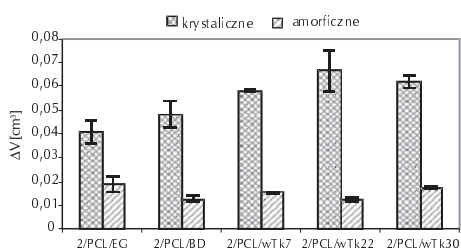
Ryc. 10. Porównanie twardości w skali ShD polimerów krystalicznych



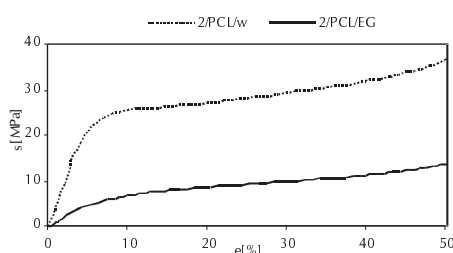
Ryc. 11. Porównanie twardości w skali ShA polimerów amorficznych

Porównując poliuretany wydłużane wodą z wydłużanymi glikolem i butandiolem, można stwierdzić, że cechują się nieco mniejszą gęstością w postaci amorficznej i porównywalną z gęstością poliuretanu wydłużanego glikolem (przy czym gęstość zależy od temperatury krystalizacji prepolimeru – ryc. 6). Wytrzymałość na rozciąganie jest najwyższa dla polimerów wydłużanych wodą po ich amorfizacji, zaś najniższa, gdy zawierają fazę krystaliczną (ryc. 7). Poliuretany wydłużane wodą cechują się bardzo małym odkształceniem trwałym dla próbek po amorfizacji. W postaci krystalicznej mają odkształcenie trwałe największe, co jest wynikiem ograniczonej relaksacji w fazie krystalicznej (ryc. 8). Moduł Younga i twardość jest wyraźnie wyższa zarówno w postaci amorficznej, jak i krystalicznej, przy czym widoczny jest wpływ zawartości fazy krystalicznej na skutek krystalizacji prepolimeru w różnych temperaturach (ryc. 9, 10, 11). Zużycie ściernie jest nieco mniejsze (i zależne od temperatury krystalizacji) dla próbek w postaci amorficznej (ryc. 12).

Badania wytrzymałości na ściskanie wykazały, że poliuretany wydłużane wodą cechują się kilkakrotnie wyższą wytrzymałością niż wydłużane glikolem (ryc. 13).



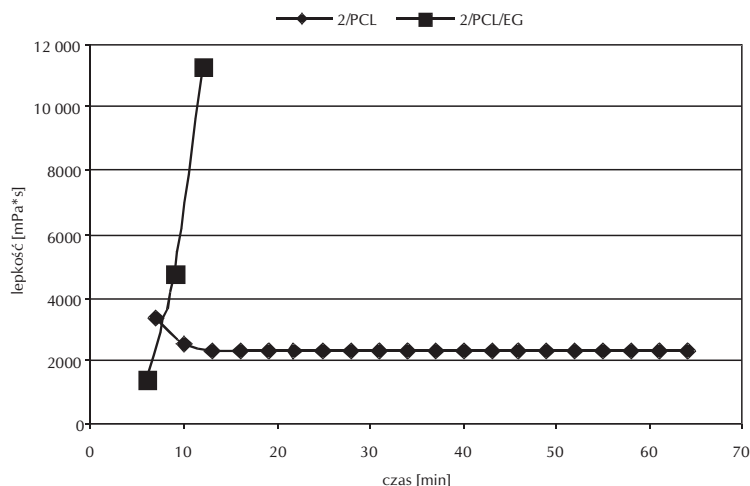
Ryc. 12. Porównanie zużycia ściernego polimerów krystalicznych i amorficznych



Ryc. 13. Porównanie wytrzymałości na ściskanie polimerów wydłużanych glikolem i wodą

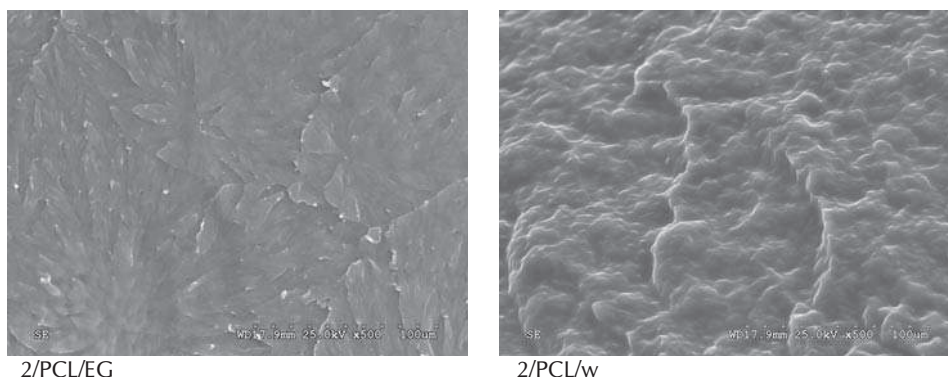
Badania lepkości reaktywnej mieszanki z glikolem etylenowym (2/PCL/EG) oraz prepolimeru bez środka wydłużającego (2/PCL), prowadzone w funkcji czasu w temperaturze 100°C za pomocą lepkościomierza Brookfield serii DV-II+Pro, wykazały, że mieszanka wydłużana glikolem etylenowym bardzo

szybko żeluje. Dlatego do celów infiltracji korzystniejsze jest otrzymywanie poliuretanu metodą polikondensacji, gdyż mieszanka prepolimeru cechuje się lepkością na stosunkowo niskim poziomie przez długi czas, co ułatwia infiltrację większej ilości porowatych kształtek korundowych w ciągu jednego procesu (ryc. 14).



Ryc. 14. Porównanie lepkości w funkcji czasu dla prepolimeru i mieszanki wydłużonej glikolem etylenowym (badanie w dniu syntezy)

Obserwacje mikrostruktury polimerów prowadzone przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-3500N wykazały, że poliuretany cechowały się strukturą krystaliczną. Widać wyraźnie, że polimer wydłużony glikolem cechuje się strukturą o dużych iglastopodobnych sferolitach, natomiast cechą charakterystyczną polimerów wydłużanych wodą są kuliste formy sferolitów (ryc. 15).

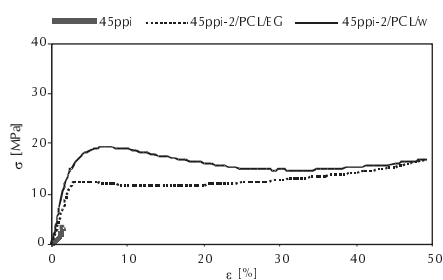


Ryc. 15. Obrazy mikrostruktury poliuretanów (SEM, powiększenie 1200x)

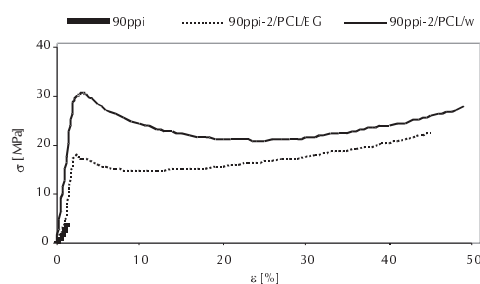
4. Korundowo-poliuretanowy materiał kompozytowy

Materiał kompozytowy otrzymano poprzez infiltrację makroporowatego tworzywa korundowego biodegradowalnym poliuretanem [8]. Materiałem wypełniającym pory ceramiki były poliuretany otrzymane metodą prepolimerową, w których wydłużanie łańcuchów prowadzono metodą poliaddycji (środek wydłużający – glikol etylenowy) i polikondensacji (środek wydłużający – woda). Prepolimer wydłużany wodą był krystalizowany po wprowadzeniu w pory ceramiki, a przed reakcją z wodą. W obu metodach w pory ceramiki wprowadzany był prepolimer i już w porach prowadzona była odpowiednio: reakcja utwardzania (w przypadku poliaddycji) oraz krystalizacja, a następnie reakcja wydłużania wodą krystalicznego prepolimeru (w przypadku polikondensacji). Przed badaniem wytrzymałości na ściskanie każdy materiał sezonowano przez co najmniej dwa tygodnie.

Tak wytworzone kompozyty poddano próbie ściskania za pomocą maszyny MTS Q/Test 10 oraz przeprowadzono obserwacje mikrostruktury w mikroskopie skaningowym.



Ryc. 16. Wykresy ściskania makroporowatego tworzywa korundowego 45 ppi oraz kompozytów 45 ppi-2/PCL/EG i 45 ppi-2/PCL/w



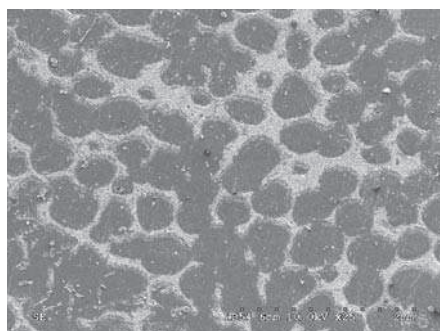
Ryc. 17. Wykresy ściskania makroporowatego tworzywa korundowego 90 ppi oraz kompozytów 90 ppi-2/PCL/EG i 90 ppi-2/PCL/w

Krzywe σ - ϵ otrzymane w wyniku ściskania badanych kompozytów mają podobny przebieg. Na początku cechuje je wyraźny prostoliniowy odcinek, po którym materiał osiąga maksimum. Następnie siła zaczyna wolno spadać, po czym znowu rośnie (ryc. 16, 17). W pierwszym etapie za przenoszenie naprężeń ścisających odpowiada ceramika, zaś po przekroczeniu maksimum ceramika pęka, a naprężenia przenoszone są głównie przez poliuretan. Kompozyty otrzymane w oparciu o tworzywo korundowe 90 ppi (o mniejszej porowatości i wielkości porów) cechują się wyższą wytrzymałością na ściskanie, a charakterystyczne maksimum wytrzymałości jest mniej zaokrąglone i występuje przy niższych wartościach odkształcenia niż w kompozytach na bazie tworzywa 45 ppi.

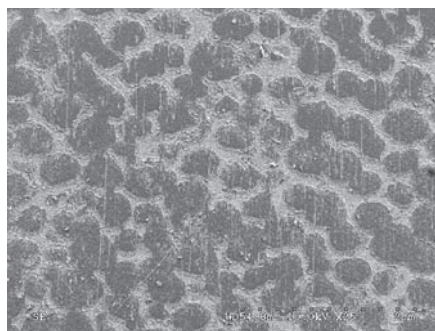
Zaletą ceramiki porowatej infiltrowanej polimerem jest przede wszystkim zdecydowanie wyższa wytrzymałość na ściskanie niż samej ceramiki oraz to, że

materiał kompozytowy nie ulega całkowitemu zniszczeniu pod wpływem naprężeń ściskających. Potwierdzają to uzyskane wyniki badań, w których wytrzymałość kompozytów jest ponad sześciokrotnie większa od użytej do ich wytwarzania ceramiki, niezależnie od wielkości porów i porowatości materiału. Istotny wpływ na wytrzymałość tego rodzaju kompozytów ma także rodzaj infiltrującego polimeru. Kompozyty infiltrowane poliuretanem wydłużanym wodą cechują się prawie dwukrotnie wyższą wytrzymałością niż infiltrowane poliuretanem wydłużanym glikolem etylenowym (ryc. 16, 17).

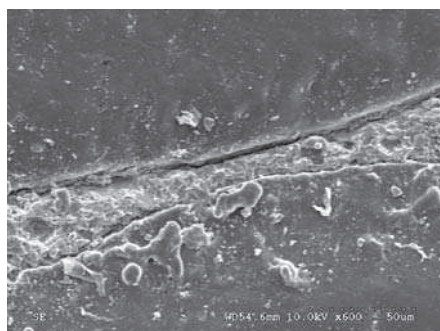
Obrazy mikroskopowe mikrostruktury przykładowych kompozytów korundowo-poliuretanowych przedstawione na ryc. 18 wykazały, że niezależnie od rodzaju zastosowanego do infiltracji polimeru, pory są dobrze wypełnione, bez wyraźnych pustek i dużych pęknięć. Widoczne niewielkie szczeliny pomiędzy ceramiką a polimerem spowodowane są skurczem prepolimeru w trakcie krystalizacji.



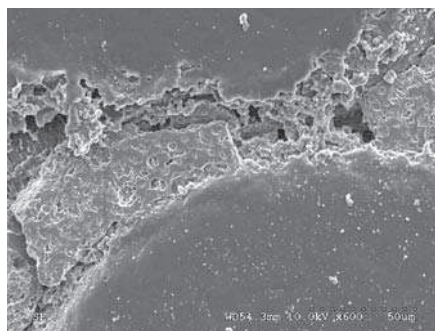
45ppi-2/PCL/EG pow. 25x



90ppi-2/PCL/w pow. 25x



45ppi-2/PCL/EG pow. 600x



90ppi-2/PCL/w pow. 600x

Ryc. 18. Przykładowe obrazy SEM mikrostruktury kompozytów

5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że można wytwarzać materiały kompozytowe na podstawie makroporowatej ceramiki korundowej i biodegradowalnych poliuretanów otrzymywanych z krystalicznych prepolimerów wydłużanych wodą poprzez infiltrację polimerem porów ceramiki [9].

Próby formowania makroporowatego tworzywa korundowego z zastosowaniem matryc organicznych w postaci gąbek poliuretanowych pozwoliły na otrzymanie tworzywa o dużej porowatości. Badania wykazały, że zarówno skład masy lejnej, jak i sposób nasączania gąbek mają istotny wpływ na budowę i właściwości fizyczne otrzymywanych tworzyw ceramicznych. Przeprowadzone prace potwierdziły, że wybrana metoda formowania struktury porowatej makroporowatego tworzywa korundowego umożliwia otrzymanie powtarzalnej jakości materiału. Poprzez dobór odpowiednich rodzajów porowatych matryc i sposobów ich nasączania korundowymi masami lejnymi można uzyskiwać struktury o różnej wielkości porów i różnej porowatości całkowitej, a co za tym idzie – materiały o różnych właściwościach mechanicznych.

Biodegradowalne poliuretany na bazie poli(ϵ -kapolaktonu) można otrzymać różnymi metodami, które mają wpływ na ich właściwości. Zastosowanie wody jako środka wydłużającego makrocząsteczki podwyższa wytrzymałość, twardość i moduł Younga, a obniża gęstość polimeru w stosunku do wydłużanego glikolem etylenowym. Łatwiejsze jest także wprowadzenie mieszanki prepolimeru w pory ceramiki ze względu na jej niską i stałą w czasie lepkość. Biorąc pod uwagę zarówno właściwości mechaniczne, jak i względy technologiczne, do wytworzenia kompozytowego materiału ceramika-polimer korzystniejsze jest użycie poliuretanu otrzymywanego z krystalicznych prepolimerów wydłużanych wodą.

Obserwacje mikrostruktury otrzymanych materiałów kompozytowych wykazały, że pory ceramiki są dobrze wypełnione polimerem w całej objętości. Jedynie przy większych powiększeniach można zaobserwować niewielkie rozwarstwienia na granicy ceramika-polimer, spowodowane skurczem materiału polimerowego podczas krystalizacji.

Na wytrzymałość kompozytów korundowo-poliuretanowych mają wpływ zarówno właściwości ceramiki porowatej, jak i użytych polimerów. Wraz ze zwiększaniem się porowatości i wielkości porów ceramiki wypełnionych polimerem, kompozyty obniżają swoją odporność na naprężenia ściskające. Wykazano również, że kompozyty infiltrowane poliuretanem otrzymanym z krystalicznych prepolimerów wydłużanych wodą cechują się prawie dwukrotnie wyższą wytrzymałością na ściskanie niż infiltrowane poliuretanem wydłużanym glikolem etylenowym. Wprowadzenie w pory ceramiki korundowej poliuretanu wydłużanego wodą nawet sześciokrotnie zwiększa wartość wytrzymałości kom-

pozytu na ściskanie w stosunku do porowatej ceramiki. Dodatkową zaletą tego typu kompozytów jest także to, że – w odróżnieniu od ceramiki porowatej – nie ulegają całkowitemu zniszczeniu pod wpływem naprężeń ściskających.

Kompozyty korundowo-poliuretanowe (otrzymywane z krystalicznych prepoli-merów wydłużanych wodą) dają nowe perspektywy na użycie ich w medycynie. Wynika to przede wszystkim z zastosowania – jako komponentów do wytwarzania – materiałów tolerowanych przez organizm, jak również zdecydowanie wyższej wytrzymałości na naprężenia ściskające i odporności na kruche pękanie w porównaniu do samej ceramiki porowatej.

W ramach realizowanego projektu będą kontynuowane prace nad szczegółowym opisem mikrostruktury materiałów oraz przeprowadzone zostaną badania ich właściwości biologicznych.

Literatura

- [1] Johnstone B.R., *Proximal interphalangeal joint surface replacement arthroplasty*, „Hand Surg.” 2001, No 6 (1), s. 1–11.
- [2] Kobayashi K.Y., Terrono A.L., *Proximal interphalangeal joint arthroplasty*, „J. Am. Soc. Surg. Hand” 2003, No 3 (4), s. 219–226.
- [3] Linscheid R.L., *Implant arthroplasty of the hand: retrospective and prospective considerations*, „J. Hand Surg. [Am]” 2000, No 25 (5), s. 796–816.
- [4] Moller K., Geijer M., Sollerman C., Lundborg G., *Radiographic evaluation of osseointegration and loosening of titanium implants in the MCP and PIP joints*, „J. Hand Surg. [Am]” 2004, No 29 (1), s. 32–38.
- [5] Takigawa S., Meletiou S., Sauberbier M., Cooney W.P., *Long-term assessment of Swanson implant arthroplasty in the proximal interphalangeal joint of the hand*, „Hand Surg. [Am]” 2004, No 29 (5), s. 785–795.
- [6] Gruiń I. in., „Know-how” nr WP/20/93 z 26.03.93, Politechnika Warszawska, 1993.
- [7] Mazurkiewicz S., *Tworzywa sztuczne w medycynie – stan obecny i perspektywy*, „Polimery” 1999, nr 44 (6).
- [8] Szafran M., Boczkowska A., Konopka K., Kurzydłowski K., Rokicki G., Batorski K., „Kompozyt ceramiczno-polimerowy i sposób wytwarzania kompozytu ceramiczno-polimerowego”. Zgłoszenie Patentowe nr P-353130, 2002.
- [9] Boczkowska A., Jaegermann Z., Domańska A., Kurzydłowski K., Babski K., „Poliuretan bioresorbowalny, sposób wytwarzania poliuretanu bioresorbowalnego, kompozyt ceramika-poliuretan bioresorbowalny i sposób wytwarzania kompozytu ceramika-poliuretan bioresorbowalny”. Zgłoszenie Patentowe nr P-384883, 2008.

ZBIGNIEW JAEGERMANN
ANNA BOCZKOWSKA
AGATA DOMAŃSKA
SŁAWOMIR MICHAŁOWSKI

COMPOSITE BIOMATERIAL ALUMINA-POLYURETHANE

The purpose of the research consists in obtaining and testing gradient ceramic-polymer biocomposite. It could be used for design and future production of small joints endoprosthesis (for example: MCP/PIP joints) The material should fulfill at least three functions which determine the usefulness of prosthesis: load bearing function, fastening and stabilizing endoprosthesis to the bone and tribologic function allowing mating with parts of the prosthesis.

Samples of alumina foams were formed by polymeric sponge method using structural sponges of different pore per inch density. During the mapping process of alumina foams a 3D structure of interconnected posts was built. Structures of different size of spaces between posts and differing total porosity can be obtained by the selection of the type of polymeric sponges used. Degradable polyurethanes based on poly(ϵ -caprolactone)diol and 4,4'-diisocyanate dicycloheksymethane were made. As chain extenders two different agents were used: ethylene glycol (EG) and water. Advantage of the polymer made from water as a chain extender is its long pot-life and low viscosity before curing as well as very good physical and mechanical properties in comparison to polymer made from EG as a chain extender. The alumina-polyurethane composites are characterized by much higher compressive strength than alumina foam itself. The compressive strength of the composites depend mainly on the polymer composition used for the infiltration.

Results show that it is possible to obtain functional alumina-polyurethane composite, which could fulfill requirements for the material used for manufacturing of joint endoprosthesis.