

Wpływ zawartości segmentów sztywnych na właściwości poli(węglanourethanów) do wytwarzania implantów krążka międzykręgowego^{*)}

Monika Auguścik^{1),**}, Bartłomiej Waśniewski¹⁾, Małgorzata Krzyżowska²⁾,
Wojciech Karalus³⁾, Jan Dąbrowski³⁾, Joanna Ryszkowska¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.551](https://doi.org/10.14314/polimery.2015.551)

Streszczenie: Otrzymano serię poli(węglanourethanów), o zawartości 30, 34 i 45 % mas. segmentów sztywnych, z diizocyjanianu 4,4'-dicykloheksylometanu (HMDI) i oligowęglanodiolu. Scharakteryzowano właściwości oraz strukturę wytworzonych poli(węglanourethanów) za pomocą spektroskopii w podczerwieni FT-IR, różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), analizy dynamicznych właściwości mechanicznych (DMA), analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Oceniono również właściwości wytrzymałościowe, odporność na zużycie ściernie, a także wykonano testy tribologiczne, oznaczono twardość, elastyczność przy odbiciu, gęstość i kąt zwilżania oraz obliczono swobodną energię powierzchniową. Przeprowadzono wstępne badania biologiczne, określające toksyczność opracowanych materiałów. Wybrane próbki otrzymanych materiałów testowano na symulatorze segmentu ruchowego kręgosłupa. Wytworzony implant krążka międzykręgowego po 3 mln cykli nie wykazywał śladów niszczenia spowodowanego użyciem ściernym i nie zmienił swojej charakterystyki wytrzymałościowej.

Słowa kluczowe: poli(węglanourethan), synteza, charakterystyka poliuretanów, krążek międzykręgowy.

Effect of the content of rigid segments on the properties of polycarbonate urethanes for use in intervertebral disc implants

Abstract: A series of polycarbonate urethanes (PUR) containing 30, 34 and 45 wt % hard segments was synthesized from oligocarbonate diol (OCD) and dicyclohexylmethane 4,4'-diisocyanate (HMDI). The structure and properties of the obtained polymers were characterized using infrared spectroscopy with Fourier transformation (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical thermal analysis (DMA), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The tensile strength properties, hardness, resilience and density of PUR were determined and abrasive wear resistance was evaluated in a tribological test. The surface properties were examined using contact angle measurements and free surface energy was calculated. The preliminary cytotoxicity tests were performed. The selected samples of the obtained materials were tested using the simulator of spine motion segment. The intervertebral disc implant produced from polycarbonate urethane with 34 wt % hard segments showed no signs of decay caused by abrasion wear and did not change its mechanical characteristics after 3 million cycles.

Keywords: polycarbonate urethane, synthesis, polyurethane characterization, intervertebral disc.

Poliuretany (PUR) stanowią grupę materiałów znajdujących szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach,

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

²⁾ Zakład Medycyny Regeneracyjnej, Wojskowy Instytut Higieny i Epidemiologii, ul. Kozielska 4, 01-163 Warszawa.

³⁾ Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok.

^{*)} Materiał prezentowany podczas konferencji „Poliuretany 2015 – współpraca na rzecz innowacji”, 9–11 września 2015 r., Kraków, Polska.

^{**)} Autor do korespondencji; e-mail: mauguscik@inmat.pw.edu.pl

w tym także w medycynie [1], dzięki wynikającemu z segmentowej budowy połączeniu elastyczności z dobrą wytrzymałością mechaniczną [2]. Duże znaczenie ma też możliwość sterowania właściwościami materiałów PUR na drodze dobierania substratów oraz parametrów procesu wytwarzania [2]. Unikatywne cechy fizyczne i mechaniczne oraz duża biogodność powodują, że są to jedne z najbardziej atrakcyjnych materiałów stosowanych w biomedycynie jako: zastawki serca, przewody rozruszników, cewniki, protezy twarzy oraz nośniki genów [3]. Poliuretany cechują się ponadto małą trombogennością oraz korzystną poręcznością chirurgiczną. Dają się łatwo formować, umożliwiając dostosowanie kształtów do

miejsca wszczęcia, co jest bardzo istotne w aplikacjach związanych z regeneracją tkanek nośnych, takich jak kości i chrząstki [4, 5]. Poliuretany są też interesującymi materiałami do wytwarzania implantów długoterminowych [6]. Problem stanowi jednak ich podatność na degradację [7]. PUR wytwarzane z poliestrodioli z reguły cechuje mała odporność hydrolityczna, a otrzymane z polieterodioli – znaczna podatność na utlenianie [8]. Dlatego coraz większą uwagę badaczy skupiają poliuretany syntetyzowane przy użyciu poli(węglanodioli), charakteryzujące się znacznie większą odpornością na hydrolizę, a jednocześnie większą odpornością na utlenianie [9, 10].

W ostatnich latach schorzenia kręgosłupa uznano za chorobę cywilizacyjną. Ich przyczyną jest nie tylko starzenie się, ale też siedzący tryb życia oraz związana z tym nadwaga ciała [11, 12]. Najczęściej występującym schorzeniem jest zwyrodnienie krążka międzykręgowego (KM). Wpływ na degenerację krążka mają czynniki wymienione wcześniej, a także uwarunkowania genetyczne, ale nie są znane dokładne przyczyny występowania tego typu schorzeń [12, 13]. Jedną z metod leczenia choroby zwyrodnieniowej KM jest wszczęcie implantu (IKM) [14], którego zadaniem jest zniesienie dolegliwości bólowych w wyniku odtworzenia fizjologicznego zakresu ruchów w operowanym segmencie kręgosłupa, składającym się z dwóch kręgów i krążka międzykręgowego. Zastosowany implant powinien się charakteryzować długotrwałą wytrzymałością zmęczeniową, a materiał z którego jest wykonany oraz produkty wydzielające się w procesie jego zużycia nie mogą powodować zapalnych i alergicznych reakcji organizmu. Sztuczne krążki można podzielić na dwie grupy: protezy typu przegubowego i protezy podatne. Obecnie najczęściej są wszczęte protezy typu przegubowego. Protezy podatne wydają się jednak lepszym rozwiązaniem, ponieważ imitują zachowanie krążka naturalnego podczas ruchów wywołanych obciążeniami kręgosłupa oraz wykazują zdolność do tłumienia obciążeń dynamicznych. Istotnym czynnikiem umożliwiającym zastąpienie naturalnego krążka podatnym na te obciążenia implantem jest zastosowanie wkładki z materiału PUR o odpowiednich właściwościach sprężystych. Ważny jest dobór PUR o odpowiednim składzie chemicznym i dobrze zdefiniowanej strukturze nadcząsteczkowej [15].

Celem naszych badań było poznanie wpływu zawartości segmentów sztywnych na właściwości poli(węglanourethanów) przeznaczonych do wytwarzania elementów konstrukcji IKM.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do otrzymania PUR użyto oligowęglanodioli (PCD) firmy Bayer, o nazwie handlowej Desmophen C2100 i ciężarce cząsteczkowym ok. 1000, diizocyanianu 4,4'-di-

cykloheksylometanu (HMDI), glikolu etylenowego (GE) jako przedłużacza łańcucha i glicerolu (G) jako środka rozgałęziającego. Reakcję poliaddycji prowadzono w obecności katalizatora – dilaurynianu dibutylocyny (DBTDL). Użyte odczynniki pochodziły z firmy Sigma Aldrich. Skład syntezowanych polimerów przedstawia tabela 1.

T a b e l a 1. Charakterystyka syntetyzowanych poli(węglanourethanów)

T a b l e 1. Characterization of the synthesized polycarbonate urethanes

Symbol próbki	Stosunek molowy substratów w PUR HMDI:PCD:GE:G	SS, % mas.	R
HM1	3:2:0,9:0,067	30	0,43
HM2	2:1:0,9:0,067	34	0,64
HM3	3:1:1,8:0,133	45	0,75

SS, % mas. – zawartość segmentów sztywnych.

Proces wytwarzania PUR prowadzono w reaktorze próżniowym, metodą prepolimerową w masie. Po odwadnianiu PCD w temp. 70 °C w ciągu 2 h, do masy dodano HMDI. W wyniku reakcji PCD z nadmiarem HMDI uzyskano prepolimer zakończony grupami -NCO. Na następnym etapie procesu dodano glikol i glicerol oraz katalizator w ilości 0,005 % mas. Po dokładnym wymieszaniu masę odlano do duralowych foremników. Zestawiony PUR sezonowano w suszarce w temp. 120 °C w ciągu 20 h. Przed badaniami próbki sezonowano w temperaturze pokojowej przez 14 dni.

Metodyka badań

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)

Widma ATR-FT-IR poliuretanów rejestrowano za pomocą spektrometru Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation), w trybie kontaktowym. Próbkę skanowano 64 razy z rozdzielczością 4 cm⁻¹, w zakresie 4000–400 cm⁻¹.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Analizę DSC prowadzono z zastosowaniem mikrokalorymetru MDSC Q 1000 firmy TA Instruments. Próbkę PUR o masie 8–9 mg ogrzewano z szybkością 10 deg/min w atmosferze helu, w zakresie -75 °C–250 °C. Analizowano pierwszy cykl ogrzewania próbek.

Analiza termogravimetryczna (TGA)

Analizę wykonano przy użyciu aparatu Q500 TA Instruments. Próbkę o masie ok. 10 mg ogrzewano w atmosferze azotu do temp. 600 °C, z szybkością 10 deg/min.

Skaningowa mikroskopia elektronowa

Strukturę kruchych przełamów próbek, schłodzonych w ciekłym azocie i pokrytych cienką warstwą Au i Pd, obserwowano za pomocą mikroskopu TM3000 firmy Hitachi.

Kąt zwilżania oraz swobodna energia powierzchniowa

Kąty zwilżania powierzchni próbek wodą i diiodometanem określano przy użyciu goniometru optycznego OCA 15 na podstawie analizy geometrycznej kształtu kropli. Wynik był średnią wartością 10 pomiarów. Metodą Owens–Wendta obliczono swobodną energię powierzchniową (*SEP*) oraz jej składowe: dyspersyjną (*SD*) i polarną (*SP*). W odniesieniu do każdego z materiałów wykonano po 3 obliczenia, a wyniki uśredniono.

Gęstość

Gęstość określano za pomocą wagi analitycznej firmy RADWAG metodą Archimedesesa, zgodnie z normą PN-C-04215:1983. Wynik był średnią z pomiarów gęstości 5 próbek każdego wytworzonego PUR.

Twardość

Twardość Shore'a A oznaczano przy użyciu twardościomierza Durometer A firmy Wilson Wolpert, wg norm DIN 53505, ASTM D2240 i ISO 7619. Wykonano po 10 pomiarów każdego PUR.

Elastyczność

Elastyczność metodą Schobe'a oznaczano z zastosowaniem aparatu Schoba. Uśredniono wyniki 10 pomiarów próbek każdego PUR.

Właściwości wytrzymałościowe

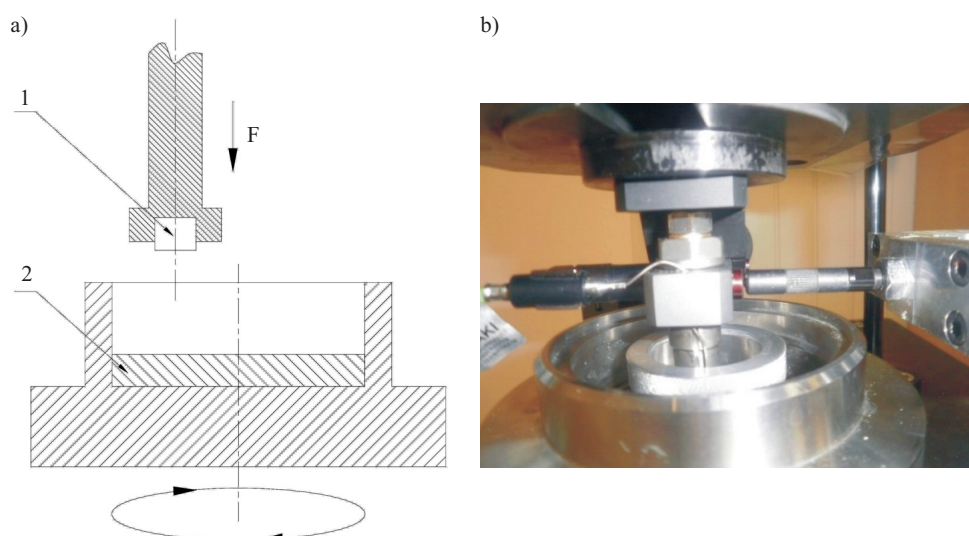
Wytrzymałość na rozciąganie określano za pomocą maszyny wytrzymałościowej INSTRON 1115, zgodnie z normami PN-ISO 37:1998 i PN-ISO 4661-1:1998. Próbkę w kształcie wiosełek o długości 75 mm i grubości 4 mm rozciągano z prędkością 500 mm/min. W przypadku każdego rodzaju PUR wykonano pomiary 5 próbek i uśredniono wyniki. Oznaczono wytrzymałość na rozciąganie (R_m), odkształcenie do zerwania (ϵ_r), naprężenie przy odkształceniu 100 % (σ_{100}) i odkształcenie trwałe (ϵ_t). Określono też moduł Younga (E), mimo że zakres odkształceń sprężystych wynikających ze zmian odległości międzyatomowych i kątów walencyjnych PUR jest nieznaczny, aby otrzymaną wartość porównać z modułem Younga materiału naturalnego dysku międzykręgowego.

Właściwości tribologiczne

Testy tribologiczne przeprowadzono dwiema metodami. Pierwszą z nich, z zastosowaniem aparatu Schoppera-Schlobacha, oznaczono odporność na zużycie ściernie próbek zgodnie z normą PN-ISO 4649:1999/Ap1:2001. Wykonano pomiary 5 próbek każdego rodzaju PUR i uśredniono wyniki.

Pomiary drugą metodą przeprowadzono przy użyciu testera typu trzpień-tarcza (typ T-11). Parę tribologiczną tworzyły: trzpień wykonany z badanego materiału oraz tarcza CoCrMo o średnicy 25,4 mm stanowiąca przeciwpróbkę. Średnica testowanej próbki wynosiła 3 mm, co umożliwiało zastosowanie dużych nacisków jednostkowych, przy niewielkim obciążeniu normalnym. Schemat węzła tarcia i wygląd użytego urządzenia przedstawia rys. 1.

Na podstawie badań wstępnych oraz doniesień literaturowych przyjęto następujące parametry badań tribologicznych: liniowa prędkość tarcia $v = 0,1$ m/s, promień



Rys. 1. Tester typu trzpień-tarcza (typ T-11); a) schemat węzła tarcia: 1 – próbka, 2 – przeciwpróbka, b) wygląd urządzenia
Fig. 1. Pin-disc tester (Type T-11); a) scheme of the friction knot: 1 – specimen, 2 – counter specimen, b) image of the device

tarcia $r = 8$ mm, prędkość obrotowa przeciwpróbki (tarczy) $n = 0,1$ m/s, średnica powierzchni czołowej próbki $\phi = 3$ mm, siła obciążająca próbkę $F \cong 7$ N. Zmiany masy próbek i współczynnika tarcia oceniano po upływie 1, 2, 4, 8 i 16 h. W przypadku każdego PUR uśredniono wyniki z 3 pomiarów.

Toksyczność

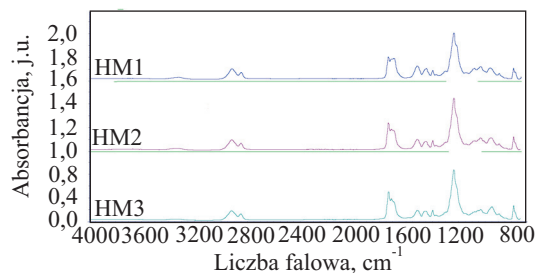
Toksyczność materiałów testowano w hodowli ludzkich monocytów linii komórkowej THP-1 oraz w hodowli pierwotnej ludzkich fibroblastów. W badaniach wykorzystano krążki materiałów PUR wysterylizowane w wyniku zanurzenia na 3 min w 70-proc. etanolu i wysuszenia. Komórki w postaci zawiesiny nakładano do zagłębień 24-dółkowej płytki polistyrenowej z umieszczonymi w nich krążkami PUR. Hodowlę prowadzono przez 72 h. Po upływie 24 h wykonano testy toksyczności, a po 72 h – zliczano komórki. Powierzchnię odniesienia we wszystkich badaniach stanowiła polistyrenowa płytka o zwiększonej przyczepności, przystosowana specjalnie do hodowli komórek. Toksyczność oceniano na podstawie testu barwienia (JC-1), w którym 4-krotnie określano potencjał mitochondrialny.

Liczbę komórek na powierzchniach badanych materiałów (po 72 h hodowli) oznaczano po ich utrwaleniu w 4-proc. PFA [4-proc. roztwór paraformaldehydu w buforze fosforanowym (PBS) z udziałem 0,1 % Tritonuemu X-100], a następnie wybarwieniu za pomocą hematoksyliny. Liczono komórki w jednostce powierzchni ocenianych materiałów. Po zakończeniu testów wykonano zdjęcia preparatów pod mikroskopem optycznym, w powiększeniu 10 \times .

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wytworzono 3 rodzaje poli(węglanourethanów) o różnej zawartości segmentów sztywnych (SS).

Na podstawie widm FT-IR (rys. 2) przeanalizowano budowę chemiczną otrzymanych materiałów. Stwierdzono obecność głównych pasm, charakterystycznych dla PUR [16]. Brak pasma o liczbie falowej 2270 cm^{-1} świadczy o całkowitym przereagowaniu grup -NCO.



Rys. 2. Widma FT-IR wytworzonych poli(węglanourethanów)
Fig. 2. FT-IR spectra of the obtained polycarbonate urethanes

Obliczono indeks wiązań wodorowych (R), określający udział grup C=O ugrupowań uretanowych związanych wiązaniami wodorowymi [14].

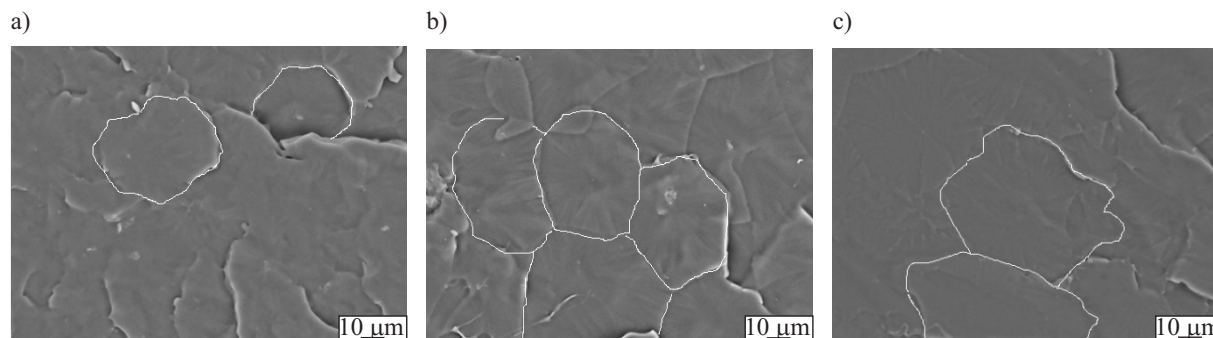
$$R = \frac{A_z}{A_w} \quad (1)$$

gdzie: A_z , A_w – wartości absorbancji drgań rozciągających grup C=O, odpowiednio, związanych wiązaniami wodorowymi i wolnych, w zakresie 1770–1680 cm^{-1} [15].

W celu wyznaczenia intensywności poszczególnych sygnałów pasma C=O zastosowano metodę dopasowania kształtu pasma w widmie IR do krzywej Gaussa, z wykorzystaniem programu Omnic 7.3. Otrzymane wartości R i, obliczone na podstawie stosunku stechiometrycznego substratów, zawartości segmentów sztywnych (SS) zestawiono w tabeli 1.

Z danych wynika, że indeks wiązań wodorowych zwiększa się wraz z zawartością segmentów sztywnych w syntetyzowanych PUR. W przypadku większej zawartości segmentów sztywnych większa ich liczba związana jest wiązaniami wodorowymi. Potwierdza to wyniki uzyskane przez M. Spirkovą i współpr. [16]. Większa wartość indeksu R oznacza warunki sprzyjające obecności struktur nadcząsteczkowych w fazie twardej poliuretanów, wpływających korzystnie na właściwości otrzymanych PUR [15].

Analiza obrazów SEM kruchych przełomów próbek pozwoliła na zaobserwowanie różnic w wygładzie mikrostruktury wytworzonych PUR (rys. 3). Większej zawartości segmentów sztywnych w łańcuchach PUR odpowiadają większe rozmiary struktur widocznych na powierzchniach przełomów (zaznaczone białą linią) –



Rys. 3. Zdjęcia SEM kruchych przełomów wytworzonych poli(węglanourethanów): a) HM1, b) HM2, c) HM3

Fig. 3. SEM micrographs of the brittle fracture surfaces of the obtained polycarbonate urethanes: a) HM1, b) HM2, c) HM3

prawdopodobnie aglomeratów tworzących fazę twardą [15].

T a b e l a 2. Właściwości fizyczne i mechaniczne syntetyzowanych poli(węglanourethanów)

T a b l e 2. Physical and mechanical properties of the synthesized polycarbonate urethanes

Symbol próbki	ρ , g/cm ³	Elastyczność, %	Twardość °ShA	Zużycie ściernie, cm ³
HM1	1,129 ± 0,012	8,0 ± 0,2	60,0 ± 0,5	0,09 ± 0,01
HM2	1,135 ± 0,019	10,0 ± 0,2	63,0 ± 0,2	0,10 ± 0,05
HM3	1,142 ± 0,015	33,0 ± 0,3	78,0 ± 0,5	0,12 ± 0,04

T a b e l a 3. Właściwości mechaniczne syntetyzowanych poli(węglanourethanów)

T a b l e 3. Mechanical properties of the synthesized polycarbonate urethanes

Symbol próbki	σ_{100} , MPa	R_m , MPa	E , MPa	ϵ_r , %	ϵ_t , %
HM1	2,4 ± 0,2	16,2 ± 0,2	59,4 ± 0,9	295 ± 3	2,00 ± 0,02
HM2	3,7 ± 0,4	32,2 ± 0,2	53,3 ± 1,2	275 ± 4	1,70 ± 0,01
HM3	6,7 ± 0,2	20,6 ± 0,2	45,7 ± 0,7	245 ± 3	1,20 ± 0,02

Właściwości fizyczne i mechaniczne wytworzonych PUR zestawiono w tabelach 2 i 3. Wraz ze zwiększającym się udziałem segmentów sztywnych rośnie twardość, elastyczność i gęstość badanych materiałów. Zmniejsza się natomiast ich odporność na zużycie ściernie (bardzo ważna cecha w aplikacjach IKM).

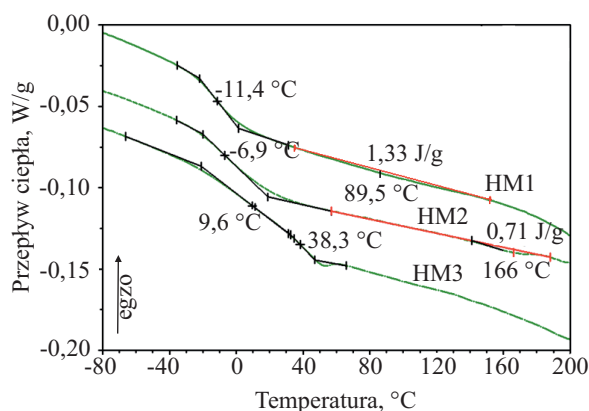
Wyniki uzyskane na podstawie pomiarów w statycznej próbie rozciągania zestawiono w tabeli 3. Wartości modułu Younga wytworzonych materiałów PUR są zbliżone do wartości modułu dysku naturalnego [17].

Obserwowane zmiany właściwości wskazują, że w materiale HM3 zawierającym 45 % mas. segmentów

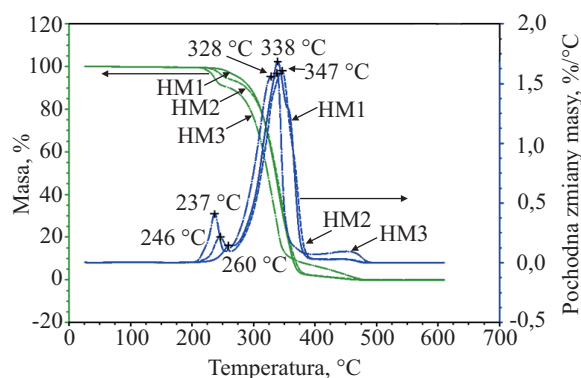
sztywnych prawdopodobnie doszło do inwersji faz — osnowę w tym materiale stanowi faza twarda. Wskazuje na to trzykrotnie większa niż HM2 elastyczność, większa o 25 % twardość, o 45 % — naprężenie przy odkształceniu (σ_{100}) oraz mniejsza wytrzymałość (R_m). W materiałach HM1 i HM2 osnowę stanowi faza miękka. Większa zawartość SS w HM2 odpowiada większej elastyczności, twardości oraz wartości σ_{100} i R_m [15].

Na podstawie uzyskanych termogramów DSC (rys. 4) wyznaczono temperaturę zeszklenia fazy miękkiej próbek HM1 i HM2. W przypadku próbki HM3 wyznaczenie wartości T_g było trudne, ze względu na znaczne rozproszenie fazy miękkiej w fazie twardej [18, 19]. Temperatura zeszklenia fazy miękkiej rośnie wraz z zawartością segmentów sztywnych. Jest to spowodowane blokowaniem ruchów konformacyjnych segmentów giętkich przez obecne w dużej ilości segmenty sztywne [12, 18]. Wyznaczenie temperatury zeszklenia fazy twardej próbek HM1 i HM2 na podstawie krzywych DSC było niemożliwe, prawdopodobnie ze względu na rozproszenie znacznej ilości segmentów sztywnych w fazie miękkiej PUR [19]. Natomiast temperatura zeszklenia fazy twardej próbki HM3 jest zbliżona do wartości T_g fazy miękkiej. Na termogramach DSC poliuretanów HM1 i HM2 można zauważyć występowanie endotermicznych pików, będących efektem zmian uporządkowania w fazie twardej [18]. Przy mniejszej zawartości segmentów sztywnych w PUR, temperatura odpowiadająca tej zmianie jest niższa [20, 21].

Soenen i współpr. wykazali [21], że w trakcie ogrzewania poliuretanów najpierw dochodzi do osłabienia i dysocjacji wiązań wodorowych, na kolejnym etapie — do rozsunienia segmentów sztywnych i następnie do rozpadu domen twardych, na etapie trzecim — do mieszania segmentów giętkich i sztywnych, a na ostatnim etapie — do degradacji termicznej wiązań uretanowych w fazie twardej. Endotermiczne piki na krzywych DSC próbek HM1 i HM2 świadczą o przebiegu trzech pierwszych procesów. Analizę budowy fazowej wytworzonych PUR



Rys. 4. Termogramy DSC wytworzonych poli(węglanourethanów)
Fig. 4. DSC thermograms of the obtained polycarbonate urethanes



Rys. 5. Termogramy TGA i DTG wytworzonych poli(węglanourethanów)
Fig. 5. TGA and DTG thermograms of the obtained polycarbonate urethanes

uzupełniono na podstawie przebiegu ich degradacji termicznej (rys. 5).

Wyniki analizy termogravimetrycznej zestawiono w tabeli 4. Zwiększanie zawartości segmentów sztywnych w syntetyzowanych poli(węglanourethanach) powodowało obniżenie temperatury początku ich degradacji ($T_{5\%}$) oraz temperatury maksymalnej szybkości degradacji segmentów sztywnych (T_1). Segmenty sztywne badanych PUR tworzą związki dwu- i trójfunkcyjne, co skutkuje powstaniem segmentów o budowie zarówno liniowej, jak i rozgałęzionej. Większa ilość rozgałęzień wpływa na obniżenie temperatury degradacji tych segmentów [2].

T a b e l a 4. Wyniki analizy termogravimetrycznej wytworzonych poli(węglanourethanów)

T a b l e 4. Results of the thermogravimetry analysis of the obtained polycarbonate urethanes

Symbol próbki	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$T_4, ^\circ\text{C}$
HM1	276	258	—	338	—
HM2	254	245	—	—	346
HM3	234	237	328	338	—

Temperatura degradacji segmentów giętkich wytworzonych PUR również zależała od zawartości segmentów sztywnych. Prawdopodobnie różny udział rozgałęzionych segmentów sztywnych w syntetyzowanych PUR wpływał na budowę powstających segmentów giętkich.

W zastosowaniach poliuretanów jako materiałów do wytwarzania implantów IKM, ważnymi parametrami są: kąt zwilżania (K_z), swobodna energia powierzchniowa (SEP) oraz jej składowe – polarna (SP) i dyspersyjna (SD) (tabela 5).

T a b e l a 5. Wyniki badań powierzchniowych wytworzonych poli(węglanourethanów)

T a b l e 5. Surface properties of the obtained polycarbonate urethanes

Symbol próbki	$K_z, ^\circ$	$SEP, \text{mJ/m}^2$	$SP, \text{mJ/m}^2$	$SD, \text{mJ/m}^2$
HM1	$65 \pm 0,6$	$43,8 \pm 0,3$	$11,0 \pm 0,2$	$32,8 \pm 0,2$
HM2	$87 \pm 0,4$	$25,8 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,1$	$21,8 \pm 0,3$
HM3	$89 \pm 0,7$	$40,2 \pm 0,6$	$6,7 \pm 0,2$	$33,5 \pm 0,5$

Lehle i współpr. [22] badali różne typy PUR o twardości 80 °ShA jako materiały do wytwarzania implantów pozostających w kontakcie z krwią. W takiej aplikacji niekorzystne jest osadzanie się płytek krwi na powierzchniach PUR. Jedynie w odniesieniu do poli(węglanourethanu) Lehle i współpr. nie zaobserwowali tego zjawiska.

Natomiast w przypadku materiału implantu IKM niekorzystne jest zarówno osadzanie się, jak i wzrost komórek kostnych na jego powierzchni, może to bowiem prowadzić do usztywnienia segmentu ruchowego kręgosłupa. Dlatego też materiał implantu powinien wykazywać właściwości hydrofobowe, czyli charakteryzować się stosunkowo małą wartością SEP , z możliwie dużym udziałem składowej dyspersyjnej. Spośród zsyntetyzowanych PUR najkorzystniejszymi cechami odznaczała się próbka HM2.

Aby wstępnie potwierdzić przydatność wytworzonych PUR do zastosowań na materiał implantów IKM, zbadano toksyczność otrzymanych poli(węglanourethanów) w hodowli ludzkich monocytów linii komórkowej THP-1 oraz w hodowli pierwotnej ludzkich fibroblastów. W tabeli 6 zestawiono wyniki badań toksyczności – podano udział komórek z obniżonym potencjałem mitochondrialnym, tzw. komórek apoptotycznych (X_t), oraz liczbę komórek na powierzchni $63\,000\ \mu\text{m}^2$. Najwięcej komórek martwych zaobserwowano na powierzchni próbki HM1, natomiast na powierzchni PUR o osnowie z fazy twardej (próbka HM3) udział komórek apoptotycznych był znacznie mniejszy.

T a b e l a 6. Wyniki testów toksyczności wytworzonych poli(węglanourethanów)

T a b l e 6. Results of the toxicity tests of the obtained polycarbonate urethanes

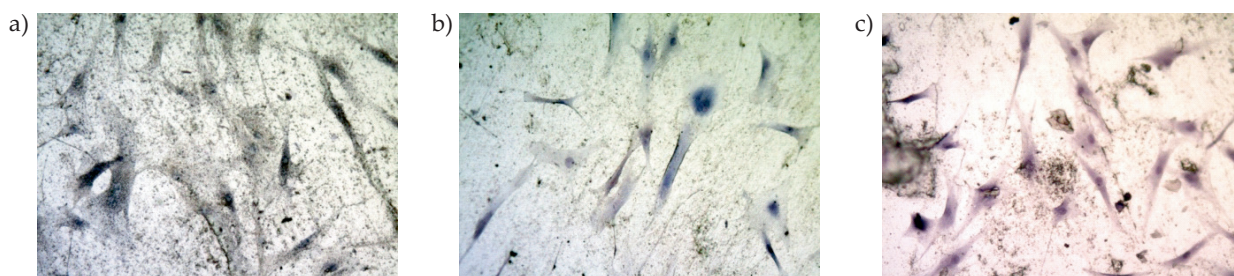
Symbol próbki	$X_t, \%$	Fibroblasty, %*)	Monocyty, %
HM1	137 ± 28	108 ± 12	298 ± 31
HM2	131 ± 15	80 ± 8	91 ± 14
HM3	118 ± 21	172 ± 11	151 ± 21

*) Liczba komórek osadzonych na próbkach badanych w stosunku do liczby komórek osadzonych na próbce kontrolnej (%).

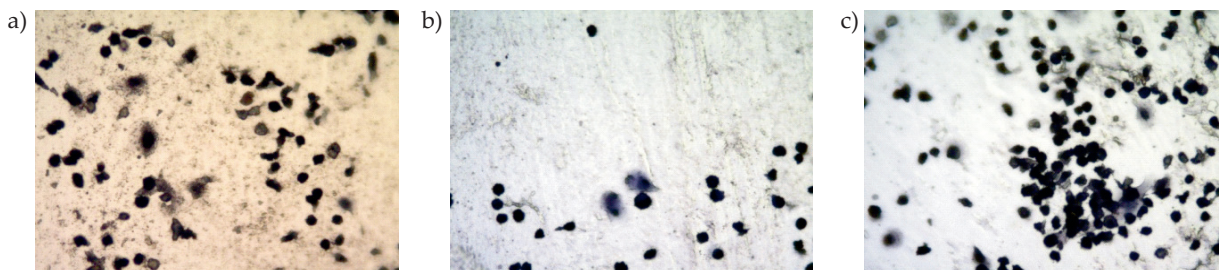
*) Number of cells present on the examined samples in relation to the number of cells on the reference sample (%).

Stwierdzono, że wszystkie komórki linii THP-1 osiadają na krążkach z PUR i różnicują się do form makrofagów. Fibroblasty nie wykazują zmian morfologicznych. Świadczy to o braku toksyczności testowanych próbek poli(węglanourethanów). W przypadku materiałów przeznaczonych na implanty długoterminowe (m.in. IKM), powierzchnia implantu nie powinna sprzyjać osiedlaniu komórek mogących doprowadzić do wzrostu i zeszywnienia leczonego odcinka kręgosłupa. Cechę tę oceniono na podstawie wzrostu monocytów na powierzchniach PUR. Najmniejszą liczbę monocytów obserwowano na powierzchni próbki HM2 zawierającej 34 % mas. segmentów sztywnych (rys. 6, 7).

O takich korzystnych właściwościach poliuretanu HM2 zdecydowały prawdopodobnie: najmniejsza wartość SEP oraz aż 85-proc. udział składowej dyspersyjnej.



Rys. 6. Obrazy powierzchni wytworzonych poli(węglanourethanów) po 72 h hodowli fibroblastów: a) HM1, b) HM2, c) HM3
 Fig. 6. Images of the surface of the obtained polycarbonate urethanes after 72 h fibroblasts culture: a) HM1, b) HM2, c) HM3



Rys. 7. Obrazy powierzchni wytworzonych poli(węglanourethanów) po 72 h hodowli ludzkich monocytów linii THP-1: a) HM1, b) HM2, c) HM3

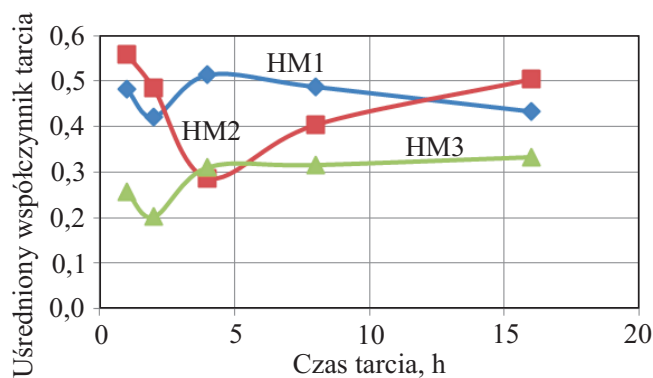
Fig. 7. Images of the surface of the obtained polycarbonate urethanes after 72 h humans monocyte THP-1 culture: a) HM1, b) HM2, c) HM3

Ponieważ elementy wytwarzanych implantów z PUR będą umieszczane w okładzinach ze stopu CoCrMo, zdecydowano się przeprowadzić testy tribologiczne drugą metodą. Parę tribologiczną stanowiły: trzpień wykonany z badanych poliuretanów i tarcza wykonana ze stopu CoCrMo. Analizowano zmianę współczynnika tarcia i masy próbek PUR (rys. 8 i 9). W pracy Labery [23] przeanalizował cechy tribologiczne poliuretanów o różnej twardości, z zastosowaniem testu Amslera, w parze trącej ze stalą C45. Labera stwierdził, że chwilowy współczynnik tarcia tych materiałów zmniejsza się od 0,31 do 0,25 wraz ze wzrostem twardości PUR od 75° do 85° ShA przy obciążeniu wynoszącym 250 N. Wytworzone próbki

ki HM1 i HM3 cechowała twardość 60–78° ShA. Współczynnik tarcia próbki HM3 po upływie 1 h wynosił 0,25, po 16 h trwania testu wzrósł do wartości 0,33.

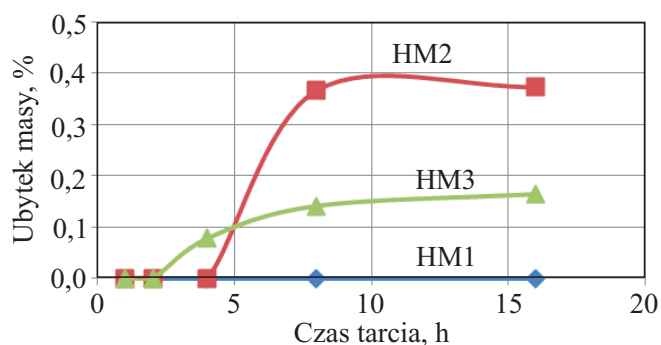
Największe zmiany w czasie wartości współczynnika tarcia zaobserwowano w przypadku próbki HM2. Przyczyną tego zjawiska może być różnica w przenikalności cieplnej analizowanych materiałów w trakcie badania [24], ale to wymagałoby potwierdzenia doświadczalnego.

Schwart i Bahadur [25] stwierdzili, że w testach długoterminowych handlowo dostępne poli(węglanourethane) wykazują dwukrotnie mniejsze zużycie niż polietylen PE-UHMW. W przeprowadzonych w tej pracy testach największy ubytek masy obserwowano w odniesie-



Rys. 8. Współczynniki tarcia wytworzonych poli(węglanourethanów)

Fig. 8. Friction coefficients of the obtained polycarbonate urethanes



Rys. 9. Ubytki podczas tarcia wytworzonych poli(węglanourethanów)

Fig. 9. Weight losses due to friction of the obtained polycarbonate urethanes

niu do próbki HM2. Jest ono jednak na tyle małe (poniżej 0,4 %), że można uznać, iż wszystkie wytworzone materiały charakteryzowały się bardzo dobrą odpornością na zużycie tribologiczne.

Wytypowane materiały przetestowano na symulatorze segmentu ruchowego kręgosłupa. Wytworzony IKM po 3 mln cykli nie wykazywał śladów niszczenia spowodowanego użyciem ściernym i nie zmienił swojej charakterystyki wytrzymałościowej [26].

PODSUMOWANIE

Syntetyzowane poliuretany, zawierające 30, 34 i 45 % mas. segmentów sztywnych, nie wykazują toksyczności w środowisku tkanek w badaniu *in vitro*. Wytworzone PUR przeznaczone na materiał implantów IKM cechuje duża odporność na zużycie ścierne, małe odkształcenie trwałe, dobra wytrzymałość, zbliżona do wytrzymałości naturalnego dysku [27] i korzystne właściwości powierzchni. Najlepszym do tego rodzaju aplikacji materiałem jest poliuretan HM2, m.in. ze względu na hydrofobowy charakter (mała wartość *SEP* z dużym udziałem składowej dyspersyjnej). Można wstępnie uznać, że wytworzone poli(węglanouretery) są obiecujące w zastosowaniach na implanty krążka międzykręgowego.

LITERATURA

- [1] Lambda N.M.K., Woodhouse K.A., Cooper S.L.: "Polyurethanes in biomedical applications", CRC Press, 1998.
- [2] Szycher M.: "Szycher's Handbook of Polyurethanes", CRC Press, 2012.
- [3] Vermette P., Griesser H.J., Laroche G., Guidoin R.: "Biomedical applications of polyurethanes", Texas: Eureka.com, 2001.
- [4] Puppi Z.D., Chiellini F., Piras A.M., Chiellini E.: *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 403.
- [5] Marciniak J.: „Biomateriały”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [6] Shapiro M., Risbud M.V.: "The Intervertebral Disc: Molecular and Structural Studies of the Disc in Health and Disease", Springer, Wien 2014.
<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-7091-1535-0>
- [7] Cipriani E., Bracco P., Kurtz S.M. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98, 1225.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.005>
- [8] Andrew W.: "Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers", Second Edition Elsevier, Oxford 2013.
- [9] Khan I., Smith N., Jones E. i in.: *Biomaterials* **2005**, 26, 621.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.02.065>
- [10] Guo J., Zhao M., Ti Y., Wang B.: *Journal of Materials Science* **2007**, 42, 5508.
- [11] Le Huec J.C.: *Joint Bone Spine* **2011**, 78, 441.
- [12] Whatley B.R., Wen X.: *Materials Science and Engineering C – Materials for Biological Applications* **2012**, 32, 61.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2011.10.011>
- [13] Borkowski P., Marek P., Krzesiński G. i in.: *Górnictwo Odkrywkowe* **2010**, 4, 79.
- [14] Waśniewski B., Auguścik M., Parzuchowski P. i in.: *Polimery* **2012**, 57, 812.
- [15] Ryszkowska J.: „Rola budowy chemicznej i warunków procesu wytwarzania w kształtowaniu morfologii oraz właściwości materiałów poliuretanowych”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011.
- [16] Spirkova M., Pavlicevic J., Strachota A. i in.: *European Polymer Journal* **2011**, 47, 959.
<http://dx.doi.org/10.1015/j.europolymj.2011.01.001>
- [17] Yeh F., Hsia B.S., Sauer B.S. i in.: *Macromolecules* **2003**, 36, 1940.
- [18] Castagna A.M., Fragiadakis D., Lee H. i in.: *Macromolecules* **2011**, 44, 7831. <http://dx.doi.org/10.1021/ma2017138>
- [19] Costa V., Nohales A., Felix P. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132, 41 704.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.41704>
- [20] Martin D.J., Meijs G.F., Gunitillake P.A. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 64, 803.
- [21] Soenen S., Liskova A., Reynders K. i in.: *Polymer* **1997**, 38, 5661.
- [22] Lehle K., Li J., Zimmermann H. i in.: *Materials* **2014**, 7, 623.
<http://dx.doi.org/10.3390/ma7020623>
- [23] Laber A.: *Tribologia* **2012**, 5, 65.
- [24] Pawelec Z., Dasiewicz J.: *Tribologia* **2006**, 6, 91.
- [25] Schwart Ch.J., Bahadur S.: *Wear* **2006**, 262, 332.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.05.018>
- [26] Waśniewski B.: „Elastomery poliuretanowe do zastosowań w konstrukcjach implantów krążka międzykręgowego”, Praca doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 2014.
- [27] Ryszkowska J., Waśniewski B., Pytel A., Zielecka M.: *Polimery* **2009**, 10, 657.