

nia apatytowe na powierzchni, co związane jest zapewne z brakiem jonów fosforanowych w składzie płynu izotonicznego.

Wnioski

Analizując wyniki badań *in vitro* można stwierdzić, że korzystniejsze ze względu na stabilność parametrów mechanicznych jest rozmieszczenie hydroksyapatytu w warstwie przypowierzchniowej kompozytu niż w całej objętości. Kompozyty otrzymane metodą dosycania powierzchniowego stanowią również korzystniejsze podłoże dla wzrostu hydroksyapatytu.

Podziękowania

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych (nr grantu 7 T08D 029 17)

with the absence of phosphate ions in the experimental liquid.

Conclusions

The results of the *in vitro* tests indicate that surface impregnation of C-C composites with HAP is more advantageous than its bulk addition because of stable mechanical properties. Also, the surface modified composites provide better conditions for the growth of a hydroxyapatite layer.

Acknowledgements

This work was supported by The State Committee for Scientific Research (Grant No. 7 T08D 029 17)

Piśmiennictwo

- [1] W. Cao, L.L. Hench: *Bioactive Materials Ceramics International*, 22, (1996), 493-507.
 [2] M. Błażewicz, A. Ślósarczyk, J. Chłopek, B. Szaraniec: Carbon-phosphate composites for bone surgery. Tenth International Conference on Biomedical Engineering Singapore 2000, edited by JCH GOH.

References

- [3] J.Chłopek, M. Błażewicz, B. Szaraniec: *Kompozyty bioaktywne. Acta of Bioengineering and Biomechanics*, vol.3, suppl.1, (2001), 39-46.

SYNTEZA I WŁASNOŚCI KOPOLIMERÓW BIODEGRADOWALNYCH (PGLA, PGCA, PLCA) OTRZYMANÝCH W OBECNOŚCI NOWEGO NISKOTOKSYCZNEGO INICJATORA CYRKONOWEGO

P. DOBRZYŃSKI, M. BERO, J. KASPERCZYK

CENTRUM CHEMII POLIMERÓW
PAN ZABRZE

Biokompatybilność, biodegradowalność i stosunkowo wysoka wytrzymałość mechaniczna poliglikolidu (PGA) i jego kopolimerów z laktydem (PGLA) jest powodem dość szerokiego stosowania tego typu materiałów w postaci degradable implantów chirurgicznych [1,2]. Kopolimery glikolidu z laktydem oraz laktydu z kaprolaktonem (PLCA) są również często wykorzystywane jako nośniki leków w procesach ich kontrolowanego uwalniania [3,4].

Wszystkie te materiały otrzymywane są obecnie w czasie reakcji inicjowanej przez związki cyny [5-6]. Fakt ten jest dość kontrowersyjny, ze względu iż usunięcie związków cyny z gotowego kopolimeru jest praktycznie niemożliwe. W rezultacie związki cyny przedostają się bezpo-

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BIODEGRADABLE COPOLYMERS (PGLA, PGCA, PLCA) OBTAINED IN PRESENCE OF NEW LOW TOXIC INITIATORS CONTAINING ZIRCON

P. DOBRZYŃSKI, M. BERO., J. KASPERCZYK

CENTRE OF POLYMER CHEMISTRY,
POLISH ACADEMY OF SCIENCES, ZABRZE

Because of good biodegradability and relative high mechanical strength of polyglycolide and its copolymers, it is observing a constant increase of these materials application in daily clinical practice. They are used as the very good materials for biodegradable implants (screws, plates, or surgical nails) in bone surgery [1] and when treating the injury of some internal organs [2].

Copolymers of glycolide with lactide (PGLA), and of lactide with ϵ -caprolactone (PLCA) are also used in the processes of the controlled drug release, mainly in form of micro-spheres filled with drugs [3-4].

Mentioned copolymers are synthesized via ring opening. The process is carried out mainly in presence of initia-

średnio do krwioobieg pacjenta. Z drugiej strony powszechnie znane są ich silnie toksyczne własności [7].

Metoda polimeryzacji opisana w pracy wykorzystuje jako inicjator znacznie mniej toksyczne związki jakimi są: acetylacetonian cyrkonu i chlorek cyrkonu (ponad 10-krotnie niższa dawka LD_{50} w porównaniu z LD związków cyny). Związki te okazały się efektywnymi inicjatorami homopolimeryzacji oraz kopolimeryzacji zarówno glikolidu z laktydem czy glikolidu z kaprolaktonem, jak i laktydu z kaprolaktonem. Reakcję prowadzono w masie, w umiarkowanych warunkach temperaturowych (100 - 150°C). Zbadano końcową strukturę łańcucha kopolimeru i jej wpływ na własności fizyczne otrzymywanych materiałów. W wyniku zachodzących specyficznych dla tego inicjatora procesów transestryfikacji jakie zachodzą podczas syntezy, tworzący się łańcuch cechuje budowa segmentowa [8] (jednoczesna obecność długich mikrobloków glikolidyloowych lub laktydyloowych obok krótkich innych sekwencji). Budowa taka powoduje podwyższenie odporności mechanicznej wielu syntetyzowanych kopolimerów w porównaniu z analogami otrzymanymi w obecności związków cyny.

Kopolimery otrzymane z użyciem związków cyrkonu charakteryzują się również wyższą odpornością na degradację termiczną co ma niebagatelne znaczenie w przetwórstwie tych materiałów. Zastosowano je z powodzeniem w próbach formowania biodegradowalnych śrub chirurgicznych [9].

Podziękowania

Badania były finansowane przez projekt grantowy KBN nr. TO B01017

tors - tin compounds [5-6]. Using of this initiator is however at least controversial, because a complete removal of these highly toxic compounds from a final polymer is very difficult and practically is not possible. As a result, tin compounds are released directly to circulation of patient blood. It is known that these compounds even in trace amounts are particularly dangerous to the health of young children and to the correct functioning of tissues exhibiting high sensibility on intoxication (e.g., brain and nervous tissues) [7].

In referring work we used zirconium compounds as initiators of polymerization because of their low toxicity (many times less LD value than of analogous tin compounds).

Zirconium acetylacetonate $Zr(acac)_4$ and zirconium chloride $ZrCl_4$ is the efficient initiators both in homopolymerization of glycolide also in its copolymerization with L-lactide and ϵ -caprolactone, or L-lactide with ϵ -caprolactone. The reaction was conducted at moderate temperatures (100°-150°C), in many cases in heterogeneous polymerization conditions. The resulting copolymer chain microstructure and the influence of transestrification were examined by means of NMR spectroscopy. It was shown that the obtained materials have segmental structure [9], which provide good mechanical properties.

Copolymers obtained with using zircon compounds characterize lower thermal degradation than analogous materials synthesized with tin compounds. This fact is important in the processing. Obtained copolymers was used in moulding of biodegradable surgical screws [9].

Acknowledgements

This work was supported by The State Committee for Scientific Research (Grant No. TO B01017)

Piśmiennictwo

- [1] Leenslag J.W., Pennings A.J., *Biomaterials* 1987, 8, 70
- [2] Grijpma D.W., Zondervan G.J., Pennings A.J., *Polym. Bull.* 1991, 25, 327
- [3] Buntner B., Nowak M., Bero M., Dobrzyński P., Kasperczyk J., *J. Bioactive Compatible Polymers*, 1996, 11, 110
- [4] Buntner B., Nowak M., Kasperczyk J., Dobrzyński P., Bero M., Grieb P., *J. Contr. Rel.* 1998, 56, 159
- [5] Gilding D.K., Reed A.M., *Polymer*, 1979, 20, 1459

References

- [6] Bezwada R.S., Jamiolkowski D.D., Lee I.Y., *Biomaterials*, 1995, 16, 1141
- [7] Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials, Eight Edition, ed. Levis R.J. New York 1992
- [8] Dobrzyński P., Kasperczyk J., Janeczek H., Bero M., *Macromolecules*, 2001, 34, 5090
- [9] Pamuła E., Chłopek J., Błażewicz M., Makinen K., Dobrzyński P., Kasperczyk J., Bero M., *Inżynieria Biomateriałów*, 2000, 3, 23