

Остеопластические композиции для заполнения костных полостей

Osteoplastic compositions for filling bone cavities

Д.И. ФАЗЫЛОВА, А.К. ХУСНУТДИНОВ

D.I. FAZYLOVA, A.K. KHUSNUTDINOV

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Республика Татарстан, Россия

Kazan National Research Technological University, Kazan, Republic of Tatarstan, Russia

dina-fazylova@yandex.ru

Исследования на данном этапе научно-исследовательской работы направлены на выявление оптимального соотношения структурирующего агента для силиконового каучука, а также на установление оптимального содержания кремнийсодержащего наполнителя для того, чтобы остеопластические материалы были гомогенными композициями с высокой вязкостью и хорошим комплексом физико-механических свойств.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, остеопластический материал, низкомолекулярные силиконовые каучуки

At the current stage of research, studies are aimed at identifying the optimal ratio of structuring agent for siloxane rubber, as well as at establishing the optimal content of silicon-containing filler to ensure that osteoplastic materials are homogeneous compositions with high viscosity and a good complex of physical and mechanical properties.

Keywords: polymer composite material, osteoplastic material, low molecular weight siloxane rubbers

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-50-52

Введение

Остеопластические материалы играют ключевую роль в восстановлении собственных тканей пациента. Они представляют собой композиционный материал с биосовместимой матрицей, способной содействовать регенерации костной ткани, которая впоследствии должна быть заменена собственной тканью пациента [1].

Применение остеопластических материалов дает возможность ускоренного восстановления утраченного объема тканей.

В качестве полимерной матрицы для создания остеопластического материала был выбран низкомолекулярный силиконовый каучук.

Низкомолекулярный силиконовый каучук является универсальным медицинским эластомером благодаря сочетанию превосходной эластичности даже при низких температурах, физиологической инертности и высокой гидрофобности [2].

Силиконы медицинского класса хорошо зарекомендовали себя в операционной практике как источник надежного материала, хорошо переносимого, как для реконструктивных, так и для косметических целей. Использование силиконов медицинского назначения получило развитие одновременно в нескольких других хирургических областях, в том числе и в стоматологии [2].

Экспериментальная часть

Разрабатываемый остеопластический материал представляет собой полимерный композиционный материал. В основе технологического процесса получения данного материала лежит наполнение полимерного связующего на основе низкомолекулярного силиконового каучука дисперсным кремнийсодержащим наполнителем – аэросилом марки А150. Особенностью данного процесса является его стадийность, т.е. в ходе работы был определен необходимый порядок, следуя которому возможно получение гомогенной композиции на основе кремнийорганического каучука.

Для достижения гомогенности системы был выбран метод прямого бессольватного введения, заключающийся в диспергировании наполнителя непосредственно в массе кремнийорганической матрицы. При смешении порошкообразного компонента с полимерным компонентом возможна агломерация частиц наполнителя в отдельные включения, в связи с чем конечный материал может

потерять однородность свойств. Поэтому смешение всех ингредиентов проводилось до получения однородной гомогенной массы, что оценивалось визуально.

Получение полимерных композиций медицинского назначения на основе низкомолекулярного силиконового каучука марки СКТН-Г (производства АО «Казанский завод синтетического каучука», ТУ 2294-002-00152000-96) проводили путем смешения всех ингредиентов при нормальных условиях перетиранием в фарфоровой ступке с помощью пестика.

Методы испытаний остеопластических композиций:

1. Определение рабочего времени и наблюдаемой консистенции проводили согласно требованиям ГОСТ 31573–2012.

2. Определение твердости по Шору А проводили с применением твердомера ТИР2033 согласно ГОСТ 263–75.

3. Определение токсикологических характеристик разработанных силиконовых композиций проводилось ИК-спектрометрически с применением ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific, США). Для исследования использовали экстракты силиконовых композиций, полученные в дистиллированной воде при температуре 37°C в течение семи суток при постоянном перемешивании. Определение показателя преломления дистиллированной воды и экстрактов силиконовых композиций осуществляли согласно ГОСТ 19927–74 по рефрактометрическому методу.

Результаты работы и их обсуждение

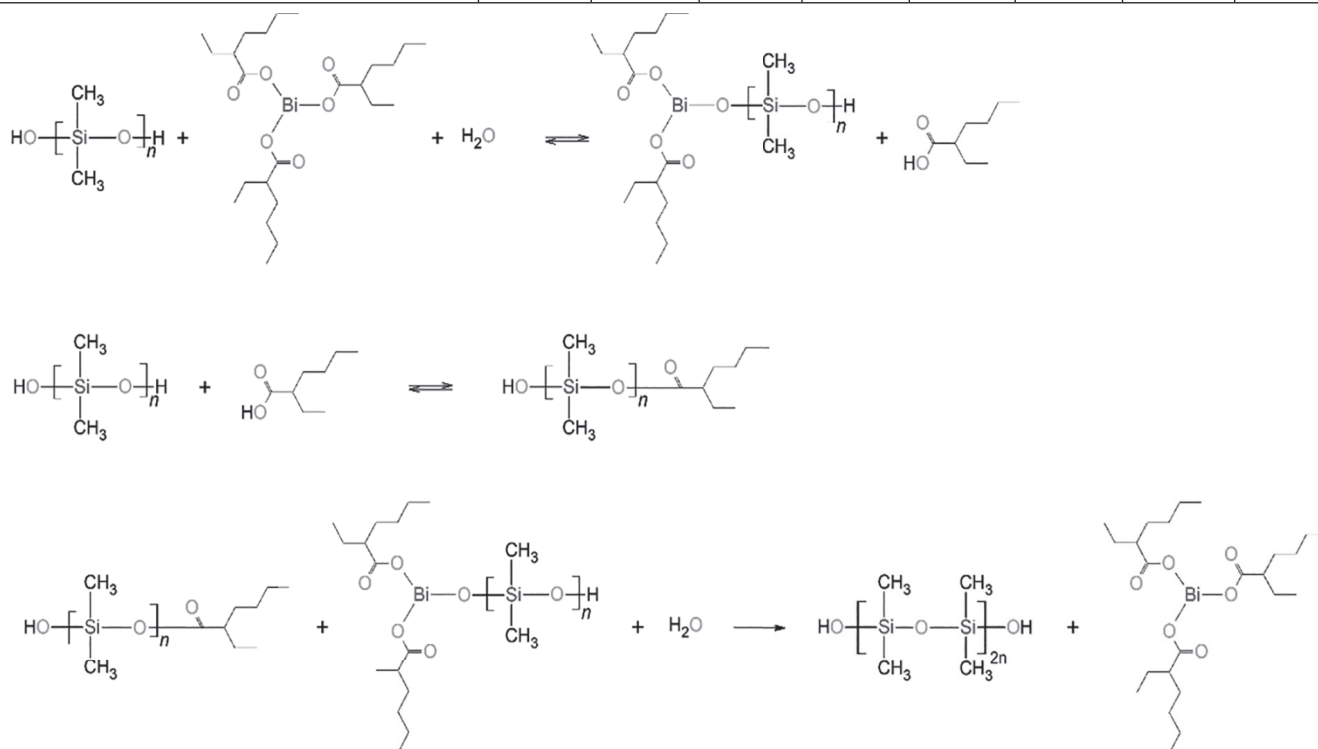
Целью исследования была разработка остеонейтральных силиконовых материалов, используемых в стоматологической хирургии.

Остеонейтральные имплантаты – аллопластические материалы (абсолютно инертные имплантаты), которые используются только для заполнения пространства. Характеризуются как биологически совместимые чужеродные тела в тканях, которые не являются опорой для новой кости [1].

Жидкие каучуки СКТН являются основой холодновулканизирующихся (при комнатной температуре) композиций. Они представляют собой олигомерные силиконы формулы $\text{HO}-(\text{R}_2\text{-Si-O})_n\text{-H}$, терминированные двумя гидроксильными группами, где R соответствует метильной группе.

Таблица 1. Время отверждения и твердость по Шору остеопластических композиций на основе низкомолекулярного силоксанового каучука марки СКТН-Г.

Состав, масс. ч.	Каучук СКТН-Г	100	100	100	100	100	100	100	100
	Аэросил А150	20	20	20	20	20	30	30	30
	Катализатор Cat-22	2	4	6	0	0	2	4	6
	Катализатор Cat-20А	0	0	0	2	4	0	0	0
Время отверждения, <i>t</i> , мин		15	20	25	20	25	5	8	11
Твердость, усл. ед.		57	–	39	49	41	66	69	64

**Рис. 1. Схема реакции взаимодействия низкомолекулярного силоксанового каучука с 2-этилгексаноатом висмута [4].**

Выбор оптимальной молекулярной массы полидиметилсилоксана имеет существенное значение для создания материала с заданной жизнеспособностью, пластичностью и эластичностью вулканизата. Ранние исследования показали [3], что с увеличением молекулярной массы вулканизация ускоряется.

Также выбор силоксанового каучука марки СКТН-Г с молекулярной массой 80000 для остеопластической композиции обусловлен тем фактом, что композиции на основе низкомолекулярных каучуков могут иметь высокую степень наполнения [1].

В качестве отвердителя холодноотверждаемой системы в работе использовали металлоорганические катализаторы на основе висмута. Согласно современным источникам, 2-этилгексаноат висмута (Wuhan Golden Kylin Industry & Trade Co., Ltd), а также неodeканоат висмута (Wuhan Golden Kylin Industry & Trade Co., Ltd) являются эффективными сшивающими агентами для силоксановых каучуков. Соединения висмута катализируют сшивание полидиметилсилоксанов конденсационного типа. Система вулканизации на основе металлоорганических катализаторов позволяет получить компаунды, обладающие аутогезией [4]. Механизм формирования полимерной цепи можно описать как согидролиз интермедиатов взаимодействия этилгексаноата висмута с концевыми гидроксильными группами низкомолекулярного силоксана и продукта этерификации 2-этилгексановой кислоты с ПДМС [4].

Соединения висмута катализируют сшивание полидиметилсилоксанов конденсационного типа с такими же скоростями и результирующими свойствами, что и соединения олова. Катализатор на основе олова в силиксановых материалах может быть заменен висмутовым катализатором с такой же или более низкой атомной концентрацией, так как соединения олова нецелесообразно использовать для материалов медицинского назначения вследствие их токсичности [4].

Исследования направлены на выявление оптимального соотношения структурирующего агента для силоксанового каучука, а так-

же на установление оптимального содержания кремнийсодержащего наполнителя для того, чтобы остеопластические материалы были гомогенными композициями с высокой вязкостью и хорошим комплексом физико-механических свойств.

Исследования касались определения времени отверждения и твердости полученных композиций (табл. 1).

Экспериментальным путем было определено оптимальное содержание кремнийсодержащего наполнителя в остеопластической композиции, составляющее 30 масс.ч. на 100 масс.ч. силоксанового каучука. При меньшем содержании наполнителя время отверждения существенно увеличивалось, а при большем – уменьшалось с ростом вязкости.

Введение кремнийсодержащего наполнителя уменьшает время отверждения силоксанового материала за счет взаимодействия молекул полимера с поверхностью дисперсной фазы, в результате чего частица наполнителя является центром образования пространственной структуры. Время отверждения ненаполненного силоксанового материала составляет две недели.

Одним из направлений исследований, необходимых для композиционных материалов медицинского назначения, являются исследования на токсикологическую безопасность и инертность для организма человека.

Исследования касались установления показателя преломления дистиллированной воды исходной и дистиллированной воды, полученной после экстракции в ней разработанных образцов остеопластического материала.

Одинаковые значения показателя преломления экстрактов образцов остеопластического материала и дистиллированной воды свидетельствуют о безопасности материалов с биологической точки зрения (табл. 2).

Также с целью определения химико-токсикологических характеристик были исследованы ИК-спектры исходной дистиллированной воды и экстрактов наполненных образцов в дистиллированной воде (рис. 2). Применение данного метода необходимо в связи с

тем, что в ходе формирования полимерной сетки могут возникнуть процессы самопроизвольного гидролиза катализатора, а это может привести к выделению нежелательных низкомолекулярных продуктов.

Таблица 2. Показатель преломления экстрактов ПКМ с катализаторами в дистиллированной воде.

Экстракт	Содержание катализатора, масс. ч.	Показатель преломления
Экстракт ПКМ с САТ-20А в дистиллированной воде	2	1,3330
	4	1,3330
	6	1,3330
Экстракт ПКМ с САТ-22 в дистиллированной воде	2	1,3330
	4	1,3330
	6	1,3330
Дистиллированная вода (исх.)	-	1,3330

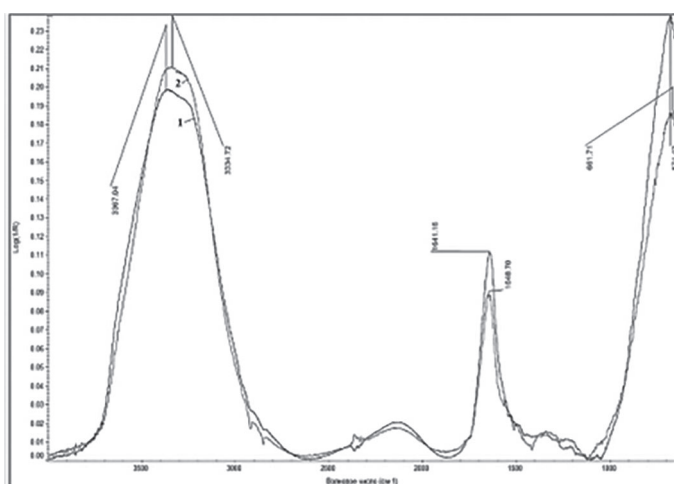


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – исходной дистиллированной воды; 2 – экстракт ПКМ с катализатором САТ-22 в дистиллированной воде.

Результаты анализа показали, что ИК-спектры исследованных сред, полученных после экстракции в них наполненных образцов в течение семи суток, и дистиллированной воды, являются схожими.

На ИК-спектрах обнаруживаются следующие пики: в области $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о колебании гидроксильных групп, тип колебания – валентное; полоса поглощения 700 см^{-1} характеризует жидкую воду, тип колебания – деформационное; полоса поглощения 1600 см^{-1} соответствует Н–О–Н, тип колебания – деформационное [5].

На ИК-спектрах в области 1760 см^{-1} не был обнаружен сигнал, соответствующий карбоксильной группе, что могло бы быть связано с процессом деградации используемого катализатора [3]. При таком поведении образцов, биологическая инертность исследованных образцов является удовлетворительной.

Выводы

На данном этапе научно-исследовательской работы была выявлена оптимальная рецептура полимерных композиционных материалов на основе низкомолекулярного силоксанового каучука марки СКТН-Г производства АО «Казанский завод синтетического каучука», сшитого висмутовым катализатором САТ-22 и наполненного аэросилом А150, которую предполагается использовать в качестве композиции для заполнения костных полостей в хирургической стоматологии.

Работа выполнена в рамках реализации программы проекта Переходной инженерной школы «ПромХимТех».

Литература

1. Фазылова Д.И., Вафина А.Р. Полимерные композиции медицинского назначения // Известия кабардино-балкарского государственного университета. 2022. Т. XII, №3. С. 96–99.
2. Медицинский силикон. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: Медицинский силикон. Шланги и трубки из медицинского силикона. html (дата обращения 26.05.24).
3. Вафина А.Р., Фазылова Д.И., Дулмаев С.Э., Зенитова Л.А. Исследование влияния катализатора на свойства силоксановых композиций медицинского назначения // Вестник технологического университета. Казань: Изд-во Казанского национального исследовательского технологического университета. 2022. Т. 25, №8. С. 111–115. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_8_111.
4. Вафина А.Р., Фазылова Д.И., Дулмаев С.Э. Современные методы отверждения силоксановых композиций (обзорная статья) // Вестник технологического университета. Казань: Изд-во Казанского национального исследовательского технологического университета. 2021. Т. 24, №9. С. 42–48.
5. Фазылова Д.И., Зенитова Л.А., Вафина А.Р. Использование низкомолекулярного силоксанового каучука для полимерных композиций // Каучук и резина. 2020. Т. 79, №4. С. 192–195. DOI: 10.47664/0022-9466-2020-79-4-192-195