

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **022386**

(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2015.12.30**

**(51)** Int. Cl. *A61L 15/10* (2006.01)  
*A61L 15/12* (2006.01)

**(21)** Номер заявки  
**201190164**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2010.03.11**

---

**(54) НОВЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, СОДЕРЖАЩИЙ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЙ ПОЛИМЕР И ДРЕВЕСНЫЕ ЧАСТИЦЫ, И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ**

---

**(31)** 20095251

**(32)** 2009.03.11

**(33)** FI

**(43)** 2013.01.30

**(86)** PCT/FI2010/050185

**(87)** WO 2010/103186 2010.09.16

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**ОНБОУН ОИ (FI)**

**(72)** Изобретатель:  
**Пэрсинен Антти (FI)**

**(74)** Представитель:  
**Нилова М.И. (RU)**

**(56)** WO-A2-2008116025

WO-A2-2007035875

WO-A1-9403211

MORTAIN, DEZ, MADEC "Development of new composites materials, carriers of active agents, from biodegradable polymers and wood". CR. CHIMIE, vol. 7, 1 June 2004 (2004-06-01), 31 July 2004 (2004-07-31), pages 635-640, XP002608184, DOI: 10.1016/j.crci.2004.03.006, the whole document  
CAUFIELD, CLEMONS, JACOBSON, ROWELL "Wood thermoplastic composites"; "13". In: I. Rowell, M. Roger "Handbook of wood chemistry and wood composites". 1 January 2005 (2005-01-01), CRC press, XP002608185, ISBN: 0849315883, pages 365-378, the whole document

**(57)** Настоящее изобретение относится к новому низкотемпературному термопластичному древесно-биополимерному композиту, состоящему из мелких древесных частиц и гомополимера поликапролактона (PCL), для применения в медицинских процедурах, включая получение литьевых изделий или шинирование. Материал изготавливают из термопластичного композита, размягчающегося при нагревании примерно до 60°C, после чего он может быть отформован непосредственно на пациенте. При этом композит сохраняет свою форму при охлаждении. Материал состоит из гомополимера эпсилон-капролактона, армированного дискретными древесными частицами малых размеров.

**B1**

**022386**

**022386 B1**

Настоящее изобретение относится к полимерным материалам, таким как армированные полимерные материалы, используемые в качестве ортопедических материалов. В частности, настоящее изобретение относится к композиционному материалу, содержащему первый компонент, образованный полимером, и второй компонент, образованный армирующим материалом. Изобретение также относится к применению полимерных материалов для получения литевых изделий и шинирования.

#### **Уровень техники**

Получение литевых изделий является одним из наиболее распространённых способов наружного шинирования и применяется при различных повреждениях костей и мягких тканей. В этом отношении функция полученной отливки состоит в том, чтобы обездвигить и защитить травмированный участок и, в частности, минимизировать подвижность в области перелома (трещины).

Известно довольно много материалов для получения литевых изделий. Первое поколение таких материалов составляет гипсовая повязка (в английском языке принято сокращение "POP"). В большой степени благодаря низкой стоимости и лёгкости формования она приобрела повсеместное применение. Однако гипсовая повязка обладает рядом недостатков, включая длительность затвердевания, появление грязи вокруг, низкая прочность и относительно большой вес. Несмотря на то что установка занимает всего несколько минут, высушивание может занять много часов или дней, особенно во влажной и холодной среде. Удар повязки в процессе затвердевания может привести к потере прочности материала. Кроме того, проницаемость для рентгеновского излучения (в дальнейшем "рентгенопрозрачность") весьма мала.

Второе поколение литевых материалов составляют синтетические композиционные материалы, такие как полиуретановые смолы, армированные стекловолокном. Они являются подходящей альтернативой гипсовой повязке и завоёвывают всё большую популярность. Стекловолоконные и смолистые материалы безопасны для использования в качестве наружных шин. Эти материалы легки, прочны и водонепроницаемы, однако требуют защитной упаковки и сложны в применении. Более того, при наложении некоторых формовочных материалов, содержащих стекловолокно, требуются специальные перчатки, чтобы избежать проникновения мелких частиц стекловолокна через кожу. Помимо того, синтетические литевые материалы могут требовать меньшего времени для наложения и затвердевания, чем традиционные материалы на основе гипса. Далее, в настоящее время их стоимость значительно выше, чем стоимость гипса, но зато требуется меньшее количество повязок и они обладают гораздо большей прочностью при повседневном использовании. Помимо того, их рентгенопрозрачность выше, чем рентгенопрозрачность материалов для повязок на основе гипса.

В кабинете неотложной помощи в случаях травмы более приемлемо шинирование, чем литье. В общем случае шина может быть изготовлена из всех упомянутых выше материалов, включая гипс и стекловолокно, а также из алюминия и формирующейся пластмассы. Обычно такую шину обвязывают эластичным бинтом, при этом жёсткий сегмент не накладывается вокруг конечности. Это позволяет перевязочному материалу в некоторой степени растягиваться в случае, если предполагается сильный отёк. При этом высота шины является такой, какая необходима. Через надлежащий промежуток времени шина может быть заменена формой. Материалы для литья, как традиционные, так и с подложкой на основе алюминиевого листа или фольги, следует держать в сухости во время наложения и до тех пор, пока форма не затвердеет.

Шины на палец, используемые для пальцев при переломах или вывихах или в случае повреждения сухожилий, обычно изготавливают из алюминиевой пены (алюминиевая полоска с подложенной с одной стороны губчатоподобной пеной). Иногда также может быть использован гипс отдельно либо в комбинации с алюминиевой пеной.

В данной области известны литевые материалы, содержащие волокна или порошки природных веществ. В WO 2007/035875 предложен поперечносшитый термопластичный материал, содержащий арамидное волокно с включенной в него древесной целлюлозой или натуральными волокнами. В WO 94/03211 описан композит из древесных опилок и поликапролактона. Заявка на патент США № 2008/0103423 касается комбинации коры пробкового дерева и поликапролактона. Материал проявляет некоторую гибкость, предоставляющую определённую свободу при движении и отёке конечности.

Ни один из представленных материалов не сочетает в себе свойства механической прочности, возможности многократного применения, лёгкости литья и невысокой стоимости. Ещё одну проблему составляет сложность коррекции отливки после её затвердевания. Для используемых на сегодняшний день материалов отливка должна быть разрушена и заменена на новую в случаях, когда оказывается, что травмированная область была зафиксирована неправильно. Алюминиевые листы и фольга, применяемые для изготовления упомянутых выше форм, сложны для переработки и образуют медицинские отходы, не подверженные биологическому разложению.

#### **Краткое описание изобретения**

Задачей настоящего изобретения является устранение по меньшей мере части недостатков, присутствующих ранее известным из уровня техники материалам, и создать новый материал для фиксации областей повреждения жёстких и мягких тканей, в частности, у млекопитающих, таких как люди.

В основу настоящего изобретения положена концепция создания биоразлагаемого ортопедического материала с термопластичными свойствами. Материал получают путем комбинирования первого поли-

мерного компонента, образованного термопластичным полимером, и второго армирующего компонента, образованного частицами биоразлагаемого натурального материала. Термопластичный полимер образует матрицу материала, а указанные частицы - дискретную фазу внутри матрицы.

В частности, указанные частицы содержат мелкоизмельченные частицы древесины или аналогичного сырья, имеющего гранулированную и, в частности, в основном пластинчатую структуру. Такие частицы могут представлять собой древесную щепу или аналогичное сырьё, имеющее гранулированную структуру или в основном пластинчатую структуру. Частицы могут быть способны ориентироваться, например, в пределах ламинарного потока или в рамках однонаправленного растяжения термопластичного полимера. Термопластичный полимер является биоразлагаемым материалом (как правило, это материал, подверженный разложению, особенно на нетоксичные продукты, под действием живых организмов и в присутствии воды и/или кислорода). Примерами полимеров, пригодных для данной цели, являются полимер молочной кислоты, полилактид, полигликолид и, в частности, гомополимеры или сополимеры капролактона, причём выбирается такой полимерный материал, чтобы композит размягчался при нагревании до температуры примерно от 50 до 70°C, после чего из него можно получить литьевое ортопедическое приспособление непосредственно на пациенте.

Согласно другому варианту реализации изобретения композиционный материал содержит второй компонент, образованный древесным материалом, большая часть которого состоит из древесных частиц по размерам, превышающим частицы порошка.

Таким образом, настоящий материал может быть применен для получения литьевых изделий и шинирования.

Более конкретно, материал согласно настоящему изобретению в основном характеризуется признаками, представленными в отличительных частях п.1 и 19.

В результате настоящего изобретения были достигнуты значительные преимущества.

Таким образом, материал для шинирования, представленный в настоящем изобретении, может быть применен теми же способами, что и известные материалы. Важно то, что при таком применении оно устраняет многие, если не все, недостатки традиционных материалов, таких как гипс и материалы, армированные синтетическим стекловолокном.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения новый древесно-пластиковый композит (WPC) подвержен полному биологическому разложению. Материал состоит из гомополимера или сополимера эpsilon-капролактона или смеси термопластичных биоразлагаемых полимеров, в некоторых случаях комбинированных с обычными термопластичными материалами, и армирован неоднородными древесными частицами малой длины или схожим материалом, иногда с добавками волокнистых материалов.

Древесные частицы ориентированы в полимерной матрице и обеспечивают эффект самоупрочнения. В результате материал согласно настоящему изобретению обладает высокой стабильностью размеров, ему придают форму листа, который не может быть легко поврежден при точечных нагрузках.

В качестве биоразлагаемого термопластичного материала в композите могут выступать гомополимер капролактона, сополимер различных мономеров, например капролактона, лактида и/или гликолида, или смесь различных гомополимеров, например гомополимеров поликапролактона, полилактида и полигликолида.

Предпочтительный полимерный компонент содержит поликапролактон, который является биологически приемлемым материалом, причем некоторые его марки даже одобрены FDA для внутреннего применения у людей. Другой компонент, древесные стружки, также не токсичен. И тот, и другой компоненты биоразлагаемы, а новый композит может быть использован без ущерба или риска для конечных потребителей или пациентов.

Материал согласно настоящему изобретению готов к применению для получения литьевых изделий и шинирования после процедуры нагревания и, в отличие от традиционного гипса и армированных волокон смол, не требует многостадийного приготовления с образованием грязи вокруг.

Нагревание и охлаждение композита могут многократно повторяться без ущерба для механических свойств материала. По этой причине шина может быть отформована повторно и неоднократно использована одним и тем же пациентом на протяжении всего процесса восстановления. Следовательно, уменьшается общий объём отходов и загрязнения.

Предлагаемый материал обладает водонепроницаемыми и водостойкими свойствами. Согласно одному варианту реализации изобретения материал считается водонепроницаемым, поскольку он может быть нагрет, например, в воде без появления повреждений или изменения геометрии. Согласно другому варианту реализации материал считается водостойким по той причине, что его можно очищать под струей воды без появления повреждений или изменения его геометрии. И в том, и в другом случае материал считается защищенным от протечек.

В частности, материал, представленный в настоящем изобретении, формируется при температурах, благоприятных для кожи, а при охлаждении до температуры окружающей среды он практически твердый и немного гибкий, так что легко сохраняет свою геометрию.

Когда материал нагревают до температуры, близкой к температуре плавления, возможно прикре-

пить к нему различного рода крепления (например, липучку) для соответствующим образом изготовленных устройств. Понятно, что таким же образом могут быть прикреплены любые другие виды ремней, крючков и шнуровок, и к поверхности материала будет легко присоединить повязку или обычную марлю.

Для литья требуется использование температуры примерно от 60 до 70°C, причем теплопроводность материала настолько низка, что для медицинского применения форма или шина может быть без риска использована даже непосредственно на коже. При такой температуре материал мягок и гибок и созданная форма в большой степени соответствует анатомическим контурам тела или части тела пациента.

Материал для шинирования выдерживает сильные скручивания и может быть изогнут под острым углом без появления трещин и складок. Складки на шинах при длительном процессе восстановления повреждённой области вызывают повреждения мягких тканей и поэтому этим нежелательны.

Материал для шинирования согласно настоящему изобретению изготовлен из рентгенопрозрачных компонентов. Это обеспечивает преимущество при фиксации перелома, поскольку при снятии рентгеновских снимков не требуется удаление шины или формы.

Материал также может быть использован при изготовлении ортезов, например устройств, поддерживающих стопу, или стелек, а также спортивных ортезов, например щитков на голень, для которых имеют значение, в частности, амортизационные свойства материала. Такие ортезы могут быть пластически деформированы, а армирование распределяет силу сжатия и удара по большой площади. В спортивных приспособлениях, таких как ручка ракетки для тенниса, также как и в упомянутых выше приспособлениях, поддерживающих стопу, имеет значение способность материала с лёгкостью формоваться, в результате чего он принимает форму руки или стопы. Материал также может быть применен для широкого потребления в трёхмерных технологиях, например в ювелирном искусстве и для скульптур, в продуктах, подразумевающих биологическое разложение, например ёмкости для сельского хозяйства.

Далее изобретение будет рассмотрено более подробно при подробном описании и ссылках на приложенные чертежи.

#### **Краткое описание чертежей**

На фиг. 1 представлена столбчатая диаграмма, показывающая силу механического напряжения тестового образца при трёхточечном изгибе композитов древесины и поликапролактона;

на фиг. 2 представлен графически коэффициент ( $E/\rho$ ) тестового образца при трёхточечном изгибе;

на фиг. 3 представлена диаграмма плотности композитов, состоящих из древесной стружки различных размеров;

фиг. 4 представляет вид сбоку при применении настоящего материала в качестве формы для фиксации разрыва сухожилия разгибателя в месте сочленения большого пальца руки;

на фиг. 5 изображен вид спереди формы для фиксации запястья, способной формоваться заново;

на фиг. 6 представлен вид спереди анатомической формы для фиксации голеностопного сустава в соответствии с вариантом реализации изобретения и

на фиг. 7а изображены фронтальная и боковая проекции развёрнутой анатомической формы для фиксации голеностопного сустава того же типа, что представлена на фиг. 6,

на фиг. 7б изображена боковая проекция той же формы в сложенном состоянии.

#### **Подробное описание предпочтительных вариантов реализации**

Как следует из вышеизложенного, материал согласно настоящему изобретению может быть легко получен путем смешивания первого компонента, то есть подходящего полимерного материала, например в форме гранул, и второго компонента, то есть древесных опилок или гранул путём смешения в расплаве. Смешивание можно проводить в любом стандартном аппарате, сконструированном для смешивания в расплаве или формования из расплава. Одним из примеров является подогреваемый сосуд с механической мешалкой.

Однородность композита может быть увеличена при применении экструдера, месильной машины или любого другого устройства, подходящего для смешения термопластичных полимеров.

При использовании аппарата для смешения с экструдером два загрузочных устройства, каждый из которых содержит один из компонентов материала, могут вносить требуемое количество каждого компонента в смесительную камеру аппарата. Затем путём смешения в аппарате для смешения перед образованием материала получают гомогенную смесь первого и второго компонентов.

Одним из преимуществ получения материала посредством такого гомогенного смешения компонентов является то, что понижаются мощности, необходимые для образования практически гомогенного материала. По указанной причине для обеспечения смешения компонентов на этапе получения материала требуется небольшое усилие сжатия или не требуется вовсе. Большое значение данного условия состоит в том, что при применении гомогенного смешения можно использовать более крупные частицы каждого компонента, которые иначе были бы разрушены под воздействием высоких усилий сжатия.

Материал можно использовать по назначению после извлечения из аппарата для смешения и формования с приданием необходимой формы, например в виде листа, пластины, рулона или любой аналогичной плоской, свёрнутой, изогнутой или цилиндрической структуры, однако материал также может

быть подвергнут формованию непосредственно на пациенте.

Материал, смешанный с помощью экструдера, с помощью соответствующей насадки может быть отформован, например, в виде прямоугольного листа или пластины, которые могут быть использованы непосредственно после разрезания, например, в качестве шины на палец.

Необходимый профиль шины может быть изготовлен из произведённых с помощью экструдера листа или пластины, например, посредством лазерной резки, водоструйной резки, эксцентрикового прессования или с помощью любых устройств, подходящих для создания контуров правильных форм. Настоящий материал также может обрабатываться посредством компрессионного прессования, литьевого прессования, литья в матрицах и литья в матрицах под давлением.

Лист или пластина могут иметь толщину в основном примерно от 1 до 50 мм, в частности примерно от 1,5 до 30 мм, например от 1,5 до 20 мм. Типичная толщина составляет примерно от 2 до 6 мм. Длина и ширина листа или пластины могут изменяться в пределах примерно от 1 до 150 см (длина) и от 1 до 50 см (толщина), при этом стандартная длина составляет примерно от 10 до 60 см, типичная ширина составляет примерно от 5 до 20 см.

Пропорции компонентов материала могут изменяться в широких пределах. Таким образом, в основном от 5 до 99 мас.%, например от 40 до 99 мас.% материала составляет термопластичный полимерный компонент и от 1 до 95 мас.%, например от 1 до 60 мас.% составляет древесный материал.

Отношение массы полимера к массе древесины может быть с лёгкостью изменено, а массовые проценты древесины из расчета на общую массу/объём смеси могут меняться от 1 до 70%, однако предпочтительно в диапазоне от 10 до 60 мас.% или от 20 до 60 мас.% и от 15 до 50% или от 25 до 50 об.%.

Второй компонент содержит или преимущественно состоит из древесного материала, имеющего наименьший диаметр частиц более 0,1 мм. Как будет обсуждаться далее, в состав второго компонента могут входить также другие древесные частицы. Древесный материал может быть гранулированным или пластинчатым. Согласно одному варианту реализации изобретения второй компонент содержит древесный материал, полученный из пластинчатых древесных частиц, имеющих наименьший диаметр более 0,1 мм.

Таким образом, в целом, древесный компонент можно охарактеризовать как имеющий большие размеры частиц по сравнению с порошком.

Размер и форма древесных частиц могут быть правильными или неправильными. Обычно частицы имеют средний размер (наименьшее измерение) более 0,1 мм, преимущественно более 0,5 мм, например более 0,6 мм, подходит значение примерно от 1 до 40 мм, в частности примерно от 1,2 до 20 мм, предпочтительно примерно от 1,5 до 10 мм, например от 1,5 до 7 мм. Длина частиц (наибольшее измерение частиц) может меняться от значений более 1 мм до значений примерно 1,8-200 мм, например от 3 до 21 мм.

Древесные частицы могут быть гранулированными, пластинчатыми или представлять собой смесь тех и других. Древесные частицы, которые принято считать гранулированными, имеют кубическую форму, отношение главных измерений которой составляет примерно толщина:ширина:длина = 1:1:1. На практике измерение каждой частицы в отдельности с целью определения того, является ли она точным кубом, представляет сложность. В связи с этим на практике за гранулированные частицы принимают те, у которых одно измерение не отличается значительно от двух других.

Древесные частицы, которые принято считать пластинчатыми, имеют в основном форму пластин, несмотря на то что материал также зачастую включает частицы иных форм. Отношение толщины пластины к наименьшей из ширин или длин граней пластины составляет, как правило, от 1:1 до 1:500, в частности примерно от 1:2 до 1:50. Древесные частицы предпочтительно включают по меньшей мере 10 мас.% частиц, подобных щепе, для которых отношение главных измерений составляет примерно толщина:ширина:длина = 1:1-20:1-100, причём по меньшей мере одно из измерений значительно отличается от других.

В соответствии с изложенным выше пластинчатые частицы согласно настоящему изобретению состоят из древесных частиц, имеющих по меньшей мере два измерения, превышающих 1 мм, и одно измерение, превышающее 0,1 мм, при этом средний объём древесных частиц составляет, как правило, по меньшей мере 0,1 мм<sup>3</sup>, чаще по меньшей мере 1 мм<sup>3</sup>.

"Полученный из пластинчатых древесных частиц" означает, что частицы могут быть подвергнуты некоторой модификации в процессе получения композита. Например, если смешение первого и второго компонентов производится с помощью механического устройства для плавления, отдельные первоначально пластинчатые частицы могут быть в некоторой степени деформированы.

Большинство древесных частиц более крупных размеров, чем порошок, среди которых могут быть гранулированные или пластинчатые частицы, составляют более 70% древесного материала.

Виды дерева могут быть произвольно выбраны из группы лиственных и хвойных древесных пород, таких как бук, берёза, ольха, осина, тополь, дуб, кедр, эвкалипт, смеси древесины твёрдых тропических пород, сосна и лиственница.

Может быть использовано другое подходящее сырьё, а древесный материал композита может также представлять собой любое готовое изделие из древесины.

Частицы могут быть получены из древесного сырья, как правило, путём обрезки или снятия стружки с сырья. Предпочтительна стружка древесины лиственных или хвойных пород.

Как отмечено выше, в WO 94/03211 описан композиционный материал на основе поликапролактона, измельчённой скорлупы миндаля и древесных опилок. Описанный материал обладает несколькими недостатками, такими как высокая плотность  $1,1 \text{ кг/м}^3$  или даже более, что является следствием малого размера частиц материала-наполнителя [древесина, менее 600 микрон (600 мкм)]. Другой недостаток, связанный с использованием наполнителя с частицами малых размеров, представляют плохие адгезионные свойства композиционного материала. Согласно экспериментам, проведенным авторами изобретения (см. также пример 10 ниже), композиты, в состав которых входит 40 мас.% древесной пыли с размерами частиц в интервале 0-800 мкм, проявляют нулевую адгезию по отношению к перевязочному материалу (сжимающая сила 0,1 бар).

Для того чтобы избежать подвижности шины и максимально обездвигнуть повреждённый член, при осуществлении перевязки требуются небольшие силы адгезии. Помимо прочего полимер поликапролактона (SARA 656), приведённый в примерах в WO 94/03211, обладает слишком низкой вязкостью (значения индекса текучести 7 г/10 мин для стандартной заготовки массой 2,16 кг при 160°C) для того, чтобы использовать его на практике при температуре 65°C. Композит, изготовленный из поликапролактона со значением индекса текучести 7 (PCL-7), слишком легко рвётся и не выдерживает сильных изгибов при применении.

Настоящие композиционные материалы, напротив, обеспечивают превосходные характеристики также и в этом отношении.

Помимо древесной щепы и других пластинчатых частиц настоящая смесь может содержать армирующий волокнистый материал, например целлюлозные волокна, такие как льняные волокна или волокна хлопковых семян, древесную кору, джутовые волокна из лисья или коры, коноплю, сою, банановое дерево или кокосовый орех, стержневые волокна сена (солону), риса, ячменя и других зерновых культур и растений, включая растения с полыми стеблями, принадлежащие к классу Tracheobionta и, например, к подклассу луговых трав (бамбук, тростник, хвощ, дудник лесной и злаки).

Кроме того, в композицию могут входить зернистый или порошковый материал, такой как древесные опилки, как правило, состоящие из частиц с размерами менее  $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}$ . Зернистый или порошковый материал обычно характеризуется как материал таких размеров, что невооружённым взглядом невозможно различить отдельные грани частицы. Пластинчатые частицы легко различимы, поскольку одно измерение узнаваемо невооружённым взглядом, так как оно больше остальных. Гранулированные частицы, имея практически равные измерения, обладают такими размерами, что их отдельные грани можно рассмотреть невооружённым взглядом и может быть определено их местоположение.

В частности, зернистые или порошковые материалы имеют настолько малые размеры частиц, что их положение по отношению к соседям определить непросто. Гранулированные или пластинчатые частицы обладают такими размерами, что их грани различимы, а их местоположение может быть определено.

Необходимый состав второго компонента может быть получен просеиванием древесных частиц через одно и более сит, имеющих одинаковый или различные размеры ячеек. Требуемый состав также может быть получен другими хорошо известными методами распределения и разделения частиц на необходимые классы. Требуемый состав может представлять собой результирующий состав единственной процедуры просеивания или разделения.

Особый интерес представляет сырьё, состоящее из древесных частиц, стружки или гранул любых из упомянутых выше пород дерева, имеющих после просеивания размеры более 0,6 мм до примерно 3,0 мм, в частности примерно от 1 до 2,5 мм в среднем.

Согласно одному варианту реализации изобретения весовое отношение волокнистого материала (в некоторых случаях включающего указанный порошковый материал) к пластинчатому материалу (сухой вес) составляет примерно от 1:100 до 100:1, преимущественно примерно от 5:100 до 50:50. В частности, древесный материал, изготовленный из пластинчатых древесных частиц, составляет по меньшей мере 10%, предпочтительно примерно от 20 до 100%, в частности примерно от 30 до 100% от общей массы второго компонента.

Древесный материал составляет, по меньшей мере, и предпочтительно более 70% второго компонента.

Помимо порошковых материалов на основе древесины возможно присутствие или добавление неорганических зернистых или порошковых материалов, таких как слюда, окись кремния, силикагель, карбонат кальция и других солей кальция, таких как ортофосфат кальция, углерод, глины и каолин.

Согласно другому варианту реализации композит, подходящий для применения в качестве ортопедического материала, содержит первый компонент, образованный полимером, и второй компонент, образованный армирующим материалом, причём первый компонент содержит термопластичный полимер, выбранный из группы биоразлагаемых полимеров и их смесей, а второй компонент содержит армирующие волокна. Такие волокна могут быть выбраны, например, из группы целлюлозных волокон, таких как лён или волокна хлопковых семян, древесная кора, джутовые волокна из лисья или коры, конопля, соя,

банановое дерево или кокосовый орех, стержневые волокна сена (солома), риса, ячменя и других зерновых культур, включая бамбук и злаки. Согласно представляющему интерес варианту реализации изобретения древесный наполнитель может состоять целиком или преимущественно из волокон указанных видов. В качестве полимерного компонента может выступать любой из перечисленных ниже полимеров, причём предпочтение отдаётся, в частности, гомополимерам или сополимерам капролактона, имеющим молекулярную массу примерно от 60000 или 65000 до 250000 г/моль.

Термопластичный полимер и его свойства более подробно будут обсуждаться ниже, однако для соблюдения порядка авторы изобретения обращают внимание на то, что во всех упомянутых выше вариантах реализации изобретения, в которых в качестве второго, третьего и даже четвертого компонента смеси используются различные наполнители, были обнаружены значительные преимущества в отношении биоразлагаемости и механических свойств при использовании полимеров капролактона, в частности гомополимеров, таких как термопластики. В частности, предпочтительный полимерный компонент представляет собой гомополимеры капролактона, имеющие молекулярную массу более 80000 г/моль. В частности, как было установлено, капролактон с молекулярной массой от 100000 до 200000 г/моль предпочтителен как с точки зрения получаемых свойств, так и с точки зрения затрат.

Перед смешением древесных частиц с термопластичным полимером их поверхность может быть обработана, например подогнана по размеру с помощью веществ, модифицирующих их гидрофобные/гидрофильные свойства и поверхностное натяжение. Такие вещества могут внедрять функциональные группировки на поверхность гранул, обеспечивая ковалентную связь с матрицей. Представляет интерес и упрочнение водородных связей или усиление взаимодействий, связанных с вандерваальсовыми силами. Поверхность древесных частиц также может быть обработана с использованием полимера, например поликапролактона, обладающего низкой вязкостью и небольшой молекулярной массой, с тем, чтобы увеличить удерживающие силы между древесиной и поликапролактоном с высоким значением вязкости.

Древесный материал также может быть покрыт или обработан соединением, препятствующим разложению, например растительным маслом, для улучшения его свойств в отношении старения и загрязнения.

Перед смешением с полимером древесный материал может быть обезвожен для того, чтобы он стал легче. Механические и химические свойства древесного материала могут быть улучшены посредством термической обработки, которая, как известно, уменьшает набухаемость и усадку.

В композиции согласно одному из аспектов настоящего изобретения первый компонент смеси (полимер) образует матрицу композита, в то время как микроструктура второго компонента смеси является дискретной. Частицы второго компонента могут иметь случайную ориентацию или же могут быть ориентированы необходимым образом. Необходимая ориентация может быть определена предварительно.

Как отмечено выше, согласно предпочтительному варианту реализации изобретения полимер поликапролактона (в дальнейшем именуемый также сокращённо "PCL") применяется в качестве термопластичного полимера первого компонента смеси. Полимер поликапролактона образован повторяющимися звеньями, построенными из мономеров эpsilon-капролактона. Полимер может представлять собой сополимер, содержащий повторяющиеся звенья, образованные другими мономерами, такими как молочная кислота, гликолевая кислота, однако, как правило, полимер содержит по меньшей мере 80 об.% мономеров эpsilon-капролактона, в частности по меньшей мере 90 об.%, и, в частности, примерно от 95 до 100% мономеров эpsilon-капролактона.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения термопластичный полимер выбран из группы гомополимеров эpsilon-капролактона, смесей гомополимеров эpsilon-капролактона и других биоразлагаемых термопластичных гомополимеров с содержанием гомополимера эpsilon-капролактона 5-99 мас.%, в частности от 40 до 99 мас.%, и содержанием биоразлагаемого термопластичного полимера 1-95 мас.%, в частности от 1 до 60 мас.%, а также из группы сополимеров или звеньев-сополимеров гомополимера эpsilon-капролактона и любого биоразлагаемого полимера с содержанием от 5 до 99 мас.%, в частности от 40 до 99 мас.% повторяющихся звеньев, образованных эpsilon-капролактоном, и от 1 до 95 мас.%, в частности от 1 до 60 мас.% повторяющихся звеньев, образованных другим веществом, способным к полимеризации.

Примерами других биоразлагаемых термопластичных полимеров являются полилактиды, полимер молочной кислоты, полигликолиды, а также сополимеры молочной и гликолиевой кислот.

Первый полимерный компонент, в частности гомополимер или сополимер эpsilon-капролактона, имеет среднюю молекулярную массу от 60000 до 500000 г/моль, например, от 65000 до 300000, в частности по меньшей мере 80000 г/моль, преимущественно более 80000 и до 250000.

Формовочные свойства настоящего изобретения определяются средней молекулярной массой ( $M_n$ ) полимера, такого как гомополимер или сополимер эpsilon-капролактона. В частности, диапазон изменения молекулярных масс в случае значения  $M_n$  для поликапролактона составляет, как правило, примерно от 100000 до 200000 г/моль.

Среднечисловая молекулярная масса ( $M_n$ ) и средневзвешенная молекулярная масса ( $M_w$ ), а также полидисперсность были определены методом гель-проникающей хроматографии. Образцы для измере-

ний методом гель-проникающей хроматографии отбирали непосредственно из полимеризационного реактора и растворяли в тетрагидрофуране (ТГФ). Гель-проникающую хроматографию проводили с применением колонки фирмы "Waters", наполненной стирогелем HR (1, 2 и 4), и рефрактометрического детектора фирмы "Waters" типа 2410. ТГФ использовался в качестве элюента со скоростью потока 0,80 мл/мин при температуре колонки 35°C. Использовалась традиционная калибровка по полистиролу. При определении содержания воды в мономере при различных температурах применялся кулонометр фирмы "Metroohm" типа 756 КР.

Формовочные свойства настоящей смеси могут быть также определены значением вязкости полимера. Для гомополимера эпсилон-капролактона, когда значение характеристической вязкости поликапролактона составляет менее 1 дл/г, композит является вязким, течёт при формовании и образует нежелательные складки при охлаждении. При использовании поликапролактона со значением характеристической вязкости ближе к 2 дл/г композит сохраняет свою геометрию в процессе формования на пациенте, а для того, чтобы с ним оперировать, не требуются адгезионные свойства. Таким образом, предпочтительными являются значения характеристической вязкости более 1 дл/г, предпочтительны значения более 1,2 дл/г и, в частности, подходят значения более 1,3 дл/г. Преимущественно значения лежат в интервале примерно от 1,5 до 2,5 дл/г, например от 1,6 до 2,1 дл/г. Значения характеристической вязкости были определены с помощью вискозиметра фирмы "LAUDA" типа PVS 2.55d при 25°C. Образцы готовили путем растворения 1 мг поликапролактона в 1 мл хлороформа (CH<sub>2</sub>Cl).

Особенно важной характеристикой термопластичного полимера является довольно высокое значение вязкости, как правило, по меньшей мере 1800 Па·с при 70°C, 1/10 с; настоящие примеры показывают, что вязкость может составлять примерно от 8000 до 13000 Па·с при 70°C, 1/10 с (динамическая вязкость, измеренная в расплаве). При значениях ниже отмеченных армированный материал легко покрывается складками в процессе формования на пациенте.

Термопластичный полимер предпочтительно представляет собой (только) биоразлагаемый полимер, однако и небiorазлагаемые полимеры могут быть утилизированы. Примерами таких полимеров являются полиолефины, например полиэтилен и полипропилен, и полиэфиры, например полиэтилентерефталат и полибутилентерефталат, и полиамиды. Могут быть также использованы комбинации указанных выше биоразлагаемых полимеров и отмеченных полимеров, не подверженных биоразложению. В целом, весовое соотношение биоразлагаемого полимера к любому небiorазлагаемому полимеру составляет от 100:1 до 1:100, предпочтительно от 50:50 до 100:1, а в частности от 75:25 до 100:1. Как правило, композиционный материал обладает лучшими характеристиками в отношении биоразложения, а материал биологически разлагается быстрее или более полно, чем отдельно взятый термопластичный материал.

Предлагаемый полимер указанного выше типа формируется преимущественно уже при температуре +50°C, в частности при +65°C или немного выше и может быть смешан с древесными частицами или, в общем случае, с любым пористым материалом, повышающим прочность образованного композита. Полимерный компонент, такой как гомополимер капролактона, определяет в отношении кожи форму материала для шинирования.

Модуль упругости (модуль Юнга) полимерного компонента при нормальной температуре составляет более 300 МПа. При смешении полимера с древесным компонентом модуль упругости повысится (см. далее), как правило, его значение для смеси составляет примерно от 350 до 2000 МПа.

Настоящий материал содержит значительное количество древесных гранул с размерами частиц более микрометра, например с размерами примерно от 0,75 до 50 мкм. Когда материал формируется в листы, древесные гранулы (по меньшей мере наибольшая часть) ориентируются в двух направлениях в рамках формования термопластичного материала в листы.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения предложенный способ получения композита, подходящего для применения в качестве ортопедического материала, включает этапы смешения от 10 до 100 ч., предпочтительно от 50 до 100 мас.ч. первого компонента, образованного полимером, выбранным из группы биоразлагаемых полимеров и их смесей, и от 1 до 100 ч., предпочтительно от 10 до 50 мас.ч. второго компонента, образованного армирующим материалом в форме пластинчатых древесных частиц.

Смешение может представлять собой смешение в расплаве, проводимое при температуре, достаточной для плавления термопластичного полимера, например примерно от 50 до 150°C. При другом подходе температура может лежать в интервале примерно от 80 до 190°C, предпочтительно примерно от 100 до 150°C.

Расплавленная полимерная масса, содержащая смесь биополимера и армирующих пластинчатых или гранулированных частиц, может быть отформована вручную или согласно предпочтительному варианту реализации посредством приготовления в форме.

Отформованная полимерная масса может быть подвергнута действию сил натяжения для достижения необходимой ориентации полимера и, в частности, армирующих частиц.

Процесс производства в промышленном масштабе может быть организован следующим образом.

На первом этапе древесную щепу или гранулы и пластиковые гранулы смешивают с получением

однородной смеси до того, как подать в загрузочное устройство экструдера. Процесс смешения может быть также осуществлён посредством подачи чистых веществ непосредственно в экструдер с помощью отдельных загрузочных устройств.

В этом случае смешение производят, например, в экструдере, в частности одношнековом экструдере. В процессе смешения предпочтителен такой контур шнека шнекового экструдера, чтобы его размеры позволяли относительно большим древесным стружкам передвигаться вдоль шнека без разрушения. Таким образом, ширину канала и глубину резьбы выбирают так, чтобы избежать чрезмерного возрастания локального давления, возможно вызывающего дробление древесных частиц. Температуру в цилиндре и скорость вращения шнека также выбирают такими, чтобы избежать разрушения структуры древесной щепы вследствие слишком высокого давления в процессе экструзии. Например, подходящая температура цилиндра может лежать в пределах примерно от 110 до 150°C на участке от загрузочного устройства до пресс-формы, в то время как скорость вращения шнека составляла 25-50 об/мин. Разумеется, существуют только приблизительные значения, а точные настройки будут зависеть от конкретной используемой аппаратуры.

Составной композиционный материал, полученный в результате процесса плавления/этапа смешения, затем обрабатывают в установке до получения гомогенного продукта, в частности листа или пластины, например, с использованием подходящей механической обработки. Одним из подходящих методов является каландрирование. Другим подходящим процессом является использование давления.

Для того чтобы избежать изменений структуры древесного материала в процессе механической обработки, композитный материал может быть аккуратно сложен в промежутках между этапами обработки. Механическую обработку проводят, как правило, при температуре значительно выше температуры стеклования/температуры плавления полимера.

Плотность изготовленного композита обычно составляет примерно от 600 до 850 кг/м<sup>3</sup> в зависимости от массового содержания дерева в материале.

Процесс изготовления более детально описан в заявке на патент, находящейся на одновременном рассмотрении, под названием "Способ получения композиционного материала" ("Method of Producing a Composite Material"), содержание которой включено в настоящую заявку посредством ссылки.

Композит поддерживает свою форму при охлаждении. Он в значительной степени жёсткий, однако гибкий настолько, чтобы обеспечивать опору и быть комфортным. Жёсткость достигается, как правило, когда образец, нагретый выше указанной температуры размягчения, охлаждается до температуры ниже 50°C, в частности менее 45°C, предпочтительно ниже 40°C. Обычно композит является жёстким при нормальной температуре, подходящая температура использования составляет примерно от 20 до 50°C, в частности от 22 до 40°C.

Армирующий материал, как правило, обладает одним или несколькими из следующих свойств:

плотность смеси по меньшей мере на 5% меньше плотности полимерного компонента (например, гомополимера эpsilon-капролактона), взятого в отдельности;

значение модуля Юнга в испытании с трёхточечным изгибом композита по меньшей мере на 10% больше, чем его значение для полимерного компонента (например, гомополимера эpsilon-капролактона), взятого в отдельности; и

теплопроводность порядка примерно 0,5 Вт/м·К максимум.

При температуре применения от 50 до 70°C, как правило, примерно +65°C или немного выше, материал для шинирования может быть использован и вручную отформован в течение 10 мин, и он обычно сохраняет пластичность в течение 3-10 мин после окончания нагревания, в зависимости от размера шины. Материал полностью отвердевает за 1 ч. Время обработки расплавленного материала может быть увеличено за счет нагревания материала до температур, близких к +100°C, что является температурным пределом использования материала без защитных перчаток. Материал может быть нагрет до +150°C и оставлен при этой температуре на несколько часов без изменения его свойств.

Для того чтобы достигнуть быстрого затвердевания материала, можно использовать охлаждающий спрей, охлаждающий гель или обёртывание.

Как было отмечено выше, а также будет обсуждаться далее в связи с приведёнными примерами, настоящая смесь может быть использована в соответствии с любым из предшествующих пунктов как композиционный материал для применения в качестве ортопедического материала. Примерами таких материалов являются шины на палец, формы для фиксации запястья и голеностопного сустава. В целом, пластинчатые частицы составляют примерно от 30 до 70%, предпочтительно более 40 и до 60% от общего веса смеси в случае форм для запястья, а в случае форм для голеностопного сустава - примерно от 20 до 60%, предпочтительно примерно от 30 до 50% от общей массы композиции. Как правило, в более крупных формах выше содержание более крупных по размеру частиц, что приводит к уменьшению общей массы формы без ухудшения её прочностных характеристик.

В частности, композиционный материал согласно настоящему изобретению получают либо в виде заготовки, либо в виде необходимого индивидуального контура или формы. В идеале заготовки и формы вытянуты в линию, плоские и легко штабелируемые. Размеры заготовок могут быть либо значительно больше, чем размеры предполагаемых форм для использования на животных или человеке, в настоящей

заявке именуемом пациентом, либо практически такого же размера.

В случае, когда заготовка имеет размер, больший, чем требуется, перед применением она может быть разрезана при помощи обычных ножниц или других традиционных приспособлений для резки. Подобного рода большая заготовка предпочтительна с той точки зрения, что одна заготовка может быть разрезана на несколько шин в разное время в соответствии с требуемыми размерами шин. В связи с этим не возникает необходимости хранить много материалов, различных по форме и размеру, которые занимают место в помещении и, возможно, редко используются.

Кроме того, из одной заготовки может быть вырезано множество шин таким образом, чтобы максимально увеличить количество используемого материала и не производить большого объема отходов.

Когда получены необходимые по размеру и форме куски материала, материал нагревают до требуемой рабочей температуры с помощью нагревательных устройств. В данной области известно много способов нагревания, но предпочтительно равномерно нагревать материал до определённой необходимой температуры. Если температура слишком высока, существует вероятность причинения дискомфорта или вреда коже пациента. Если температура недостаточна, материал не сможет должным образом соответствовать телу пациента.

Таким образом, согласно одному из вариантов реализации изобретения композиционные материалы снабжены нагревательным устройством, специально разработанным для применения композиционных материалов. Нагревательное устройство может включать регулируемый термостат или может быть заранее запрограммировано для автоматического нагревания до необходимой температуры. В идеале, нагревательное устройство будет обладать нагревательным элементом, способным нагревать заготовку или форму композиционного материала целиком, равномерно и полностью. Размер нагревательного устройства должен быть достаточным для того, чтобы обрабатывать композиционные материалы используемых размеров. Нагревательное устройство может прилагаться бесплатно к бесплатным или оплаченным заготовкам или формам композиционного материала с целью привлечения покупателей к использованию системы и материала.

В случаях, когда нагревательный элемент отличен от специально разработанного для настоящего композиционного материала, он может быть выбран из ряда известных нагревательных элементов, включая нагреватели, конвекционные печи, химический источник тепла и тому подобное.

Когда заготовка или форма композиционного материала нагрета до нужной температуры, материал, как обсуждалось ранее, можно зафиксировать на пациенте в необходимом положении, формируя тем самым экзоскелетное приспособление. Преимуществом настоящего материала является то, что с ним можно работать руками, без использования каких-либо защитных средств, таких как перчатки. Не менее важно и то, что материал может быть отформован непосредственно на коже пациента. Однако может быть удобно использовать непосредственно в контакте с кожей пациента какую-нибудь материю, такую как марля или другая ткань/тканеподобная материя, и формовать композиционный материал поверх этой материи.

Поскольку композиционный материал всё ещё гибкий и пластичный, он может быть установлен так, чтобы примерно или точно очерчивать часть тела пациента. Кроме того, если исходное размещение не подходит, материал, пока он ещё пластичен, может быть перемещён в требуемое положение. Если материал потерял необходимую пластичность, он может быть вновь нагрет и аналогичным образом перемещён в новое положение. Одним из особых преимуществ настоящего материала является то, что его можно многократно нагревать и охлаждать без ущерба для механических свойств.

Когда композиционный материал хорошо зафиксирован и отформован необходимым образом, возможно его охлаждение до температуры, при которой материал может быть снят без изменения его формы. Охлаждение может быть достигнуто посредством понижения температуры материала под действием внешних условий или может быть обеспечено распылением на материале воды или другого химического вещества с тем, чтобы ускорить процесс охлаждения. Кроме того, для охлаждения материала можно использовать твёрдые охлаждающие средства, такие как холодное обёртывание или наложение льда непосредственно на композиционный материал.

Применение настоящего материала в технологии наложения шин или форм для фиксации более подробно описано в нашей заявке на патент, находящейся на одновременном рассмотрении, под названием "Принципы ортопедического шинирования", содержание которого включено в настоящую заявку в виде ссылки.

Следующие примеры поясняют изобретение, но не ограничивают его.

Во всех представленных далее примерах использованный полимер поликапролактона представлял собой доступный для приобретения гомополимер поликапролактона, поставляемый под торговым наименованием CAPA 6800 компанией Perstorp Ltd., Швеция. Поликапролактон имеет скорость течения расплава примерно 3 г/10 мин (измеренную при 150°C и массе 2,16 кг) и назван "PCL-3". Как было упомянуто выше, другой также используемый гомополимер капролактона имел значительно более высокую скорость течения расплава: примерно 7 г/10 мин (назван "PCL-7").

Древесный материал, если не указано иное, представлял собой обычную еловую стружку, произведённую на Финском лесопильном заводе. В некоторых примерах использовались древесные частицы

других древесных пород. Стружка, в частности еловая стружка, иногда использовалась в виде фракции, просеянной до средних размеров 1-2,5 мм.

#### Пример 1

78 г Доступного для приобретения поликапролактона с молекулярной массой в диапазоне примерно 120-150 000 г/моль и 22 г кубической древесной щепы с лесопильного завода со средними размерами  $2,4 \times 2,7 \times 1,9$  мм смешивали, помещали на прокладочную бумагу и нагревали в печи при  $100^\circ$  примерно в течение 60 мин. После того, как наблюдалось плавление полимера, смесь древесины и поликапролактона вынимали из печи и укладывали в форме толстой пластины (толщиной 4-5 мм). После затвердевания пластину из композита вновь помещали в печь и давали ей возможность расплавиться заново. Циклы плавления и формования повторяли до тех пор, пока не было достигнуто гомогенное распределение компонентов.

#### Пример 2

85 г Эпсилон-поликапролактона CAPA 6800 и 24 г крупной осиновой стружки со средними размерами  $4,8 \times 5,6 \times 1,2$  мм плавил до получения композита древесины и поликапролактона в соответствии со способом приготовления в примере 1. Получали легковесную пластину из композита с оптимальными для ортопедических форм гибкостью и жёсткостью.

#### Пример 3

77 г Эпсилон-поликапролактона CAPA 6800 и 33 г мелких древесных опилок различных древесных пород (ель, сосна и берёза) плавил и смешивали в соответствии со способом приготовления, описанным в примере 1, с получением необходимого композита древесины и поликапролактона.

#### Пример 4

700 г Эпсилон-поликапролактона CAPA 6800 и 300 г опилок ели со средними размерами  $2 \times 2 \times 0,2$  мм подавали раздельно в загрузочное устройство двухшнекового экструдера типа Gimac mini. Температуры шнека, адаптера и насадки были близки к  $130^\circ\text{C}$ . Композиционный материал выводили через насадку экструдера (диаметр 4 мм) и собирали на вращающийся ленточный транспортёр. Во время передвижения на ленточном транспортёре композит охлаждали с использованием сжатого воздуха. В результате получили гомогенную смесь древесных частиц и полимера, имеющую форму цилиндра. Пробные образцы для механического тестирования готовили в соответствии с методикой, описанной в примере 1.

Размеры древесных частиц, использованных для приготовления композитов древесины и поликапролактона, описанных в примерах 1-4, представлены в следующей таблице. Размеры древесных частиц, приведённые в таблице, описывают только средние размеры древесного материала.

Древесная порода	Размеры отдельной древесной частицы (длина $\times$ ширина $\times$ толщина) (мм)	Приблизительный объём отдельных древесных частиц ( $\text{мм}^3$ )
еловая щепа	$2,4 \times 2,7 \times 1,9$	~10
осиновая щепа	$4,8 \times 5,6 \times 1,2$	~30
древесные опилки	не определены	~0,1
еловые опилки	$2 \times 2 \times 0,2$	~1

#### Пример 5

Влияние армирующего компонента на механические свойства исследовали в испытании с трёхточечным изгибом. Сопротивление изгибу и модуль упругости композитов измеряли при помощи универсальной испытательной системы Instron 4411. В качестве контрольного образца использовали чистый поликапролактон, без какого-либо армирования.

Образцы для испытаний (размеры  $55 \times 10,5 \times 5,5$  мм) готовили смешением фиксированных пропорций древесной стружки различных размеров (30 мас.%) и гомополимера эпсилон-поликапролактона (70 мас.%) и закладывали в тефлоновую форму. Плавление и формование образцов проводили до достижения гомогенного распределения компонентов. Испытания образцов проводили при постоянной скорости движения верхнего зажима 10 мм/мин. Силы трёхточечного изгиба представлены графически на фиг. 1, а модуль упругости Юнга - на фиг. 2.

#### Пример 6

Плотности образцов, подготовленных в примере 5 для механических испытаний, измеряли путём определения размеров стандартных образцов и их взвешивания. Плотности композитов представлены графически на фиг. 3. Как следует из фигуры, композиты в соответствии с настоящим изобретением обладают значительно меньшей плотностью, чем поликапролактон в отдельности.

#### Пример 7

Из композиционного материала, подготовленного в примере 3, изготавливали пластину, подходящую для производства шины для фиксации пальца ("шина на палец").

Примерно 5 г композиционного материала формовали в виде пластины при  $100^\circ\text{C}$  и оставляли ох-

лаждаться. Композит вновь нагревали до 70°C и, пока он ещё тёплый и пластичный (более 65°C), формирующий композит обрабатывали с помощью валика для получения формы пластины толщиной примерно 2 мм. Размеры полученной пластины композита составляли 35 × 60 мм.

На фиг. 4 представлено применение шины на палец. Верхнее изображение иллюстрирует (молоткообразный) указательный палец 2 с повреждённым сухожилием разгибателя. Как следует из фигуры, пластина из композита 1 может быть наложена непосредственно на тыльную сторону молоткообразного пальца 2. Пластина из композита может быть отформована так, чтобы огибать палец таким образом, что ладонная сторона пальца остаётся открытой. При охлаждении шина из композита затвердевает. Процесс охлаждения ускоряли при помощи влажной ткани. После охлаждения можно наложить обычные повязки (полоски 3а и 3б) с целью обездвиживания повреждённого пальца.

При удалении композиционной формы 1 на внутренней стороне шины наблюдали гладкую поверхность без складок или других ассиметричных форм, вызывающих раздражение кожи.

#### Пример 8

Данный пример описывает изготовление формы для фиксации запястья 11, способной приобретать новую форму, имеющей общий вид, представленный на фиг. 5.

Примерно 100 г композиционного материала, изготовленного в примере 1, помещали на металлическую пластину и прокладочную бумагу при 100°C и оставляли охлаждаться. Композит вновь нагревали до 70°C и, пока он ещё тёплый и пластичный, обрабатывали формирующий композит для получения формы толстой пластины толщиной примерно 6 мм. Избыток материала отрезали с помощью ножниц, пока он ещё был тёплый. Обрезанные концы бережно обрабатывали вручную для того, чтобы сгладить острые углы. Размеры полученной пластины из композита составляли 12 × 25 см.

Пластину из композита накладывали непосредственно на запястье во вправленном состоянии. Пластина из композита оставалась открытой на срединной стороне запястья. Запястье удерживали во вправленном состоянии до тех пор, пока форма не затвердеет.

Полуоткрытая форма для фиксации может быть с лёгкостью удалена и отформована заново, если после фиксации врачу необходимо вправить кости запястья по-другому. Форма для фиксации запястья может быть вновь размягчена в печи, нагретой до 70°C, или на водяной бане и переустановлена на запястье в правильном положении.

#### Пример 9

Этот пример иллюстрирует изготовление анатомической формы для фиксации голеностопного сустава и её применение.

200 г Композиционного материала, изготовленного в примере 2, помещали на прокладочную бумагу при 100°C и оставляли охлаждаться. Композит вновь надевали в печи до 70°C до получения толстой пластины толщиной примерно 8 мм. Из полученной пластины из композита размерами 15 × 40 см, пока она тёплая, с помощью ножниц вырезали анатомическую форму. Делали небольшой надрез в специальной области, которая требуется медицинскому персоналу для того, чтобы держать ногу при вправлении голеностопного сустава. Также вырезали дополнительные полоски для того, чтобы позднее прикрепить их на лицевую сторону формы. Обрезанные концы бережно обрабатывали вручную для того, чтобы сгладить острые углы.

Фиг. 6 иллюстрирует общий вид изготовленной пластины для фиксации. Номер обозначения 21 соответствует пластине для фиксации, а номера 22-24 - складным лоскутам.

Фиг. 7а и 7б демонстрируют, как пластина 21 из композита может быть заново отформована после применения непосредственно на ноге в процессе вправления голеностопного сустава после повреждения.

Таким образом, при наложении формы нога удерживается во вправленном состоянии до тех пор, пока форма не затвердеет. Пока форма ещё тёплая, вырезанные лоскуты 22 и 23 складываются вдоль линий сгиба 25 и 26 и бережно прижимаются к лицевой стороне композиционной формы. Вырезанный лоскут 24 может быть изогнут и отформован аналогичным образом посредством складывания его крайних участков по линиям сгиба 27 и 28. Материал не шит, но он хорошо сцепляется сам с собой будучи всё ещё пластичным, то есть при температуре выше 65°C.

#### Пример 10

Данный пример иллюстрирует то, как испытание, представляющее собой определение адгезии методом отрыва, позволяет определить относительную прочность связи данной ленты/повязки с поверхностью (материалом и текстурой) шины, изготовленной из композита. Можно считать, что адгезия расплавленного древесно-пластикового композиционного материала чувствительна к давлению. В настоящем испытании марлеву повязку придавливали стальной плитой к поверхности расплавленного композита в течение 30 с и оставляли охлаждаться до комнатной температуры. После затвердевания композита марлю отрывали от субстрата под углом 180° при постоянной скорости отрыва с использованием механической испытательной системы Instron. Измерения проводили в соответствии с модифицированным стандартным методом SFS-EN 1939 (определение адгезии чувствительной к давлению ленты стандартным методом отрыва).

Пластину из композита (ширина-длина-толщина = 60~90~3,5 мм) помещали в печь и оставляли

при температуре 65°C на 30 мин. По окончании процедуры нагревания пластину из композита извлекали из печи, после чего прижимали полоску эластичной марлевой повязки (шириной 50 мм, длиной ~250 мм, толщиной 0,6 мм) к пластине из композита с помощью груза массой 3,3 кг (0,09 бар). Марлю складывали в два раза на пластине из композита таким образом, что участок размерами 60 × 20 × 3,1 мм оставался свободным. После 30 с нажима плиту убрали и систему композит/повязка оставляли охлаждаться до комнатной температуры. После охлаждения система помещалась в испытательное устройство Instron. Свободный конец полоски прикрепляли к рычагу отрыва и устанавливали пластину из композита горизонтально по отношению к положению, в котором при отрыве ленты от поверхности композита поддерживается угол 180° (фиг. 8). Скорость отрыва поддерживали постоянной 50 мм/мин. Фиксировали силу отрыва как функцию расстояния. Отрыв завершали до того, как будут достигнуты последние 20 мм образца для испытаний.

Композит, изготовленный из PCL-7 и мелких древесных частиц в весовом соотношении 60:40 (размер частиц от 0 до 0,8 мм), проявлял нулевую силу адгезии. После замены древесных частиц на частицы более крупных размеров (размер частиц от 1 до 5 мм) была зарегистрирована сила адгезии в интервале от 1 до 50 Н. Такая сила достаточна для прикрепления повязок к поверхности с целью избегания их соскальзывания при установке шины на пациенте. Когда большие древесные частицы были смешаны с поликапролактоном высокой молекулярной массы в весовом соотношении 70:30, была достигнута сила адгезии 23 Н.

Стоит отметить, что PCL-7, взятый в отдельности, обладает силой адгезии 197 Н. Адгезия очень сильная, и марлевая повязка не может быть более удалена вручную с полимерного образца.

#### Пример 11

Еловую щепу высушивали в течение 4 ч при 120°C, а гранулы полимера использовали непосредственно в том виде, в каком они были поставлены. Предварительное смешение чистых компонентов производили в герметизированном пластиковом контейнере. Смесь (200 г древесной щепы/300 г гранул поликапролактона) помещали в загрузочное устройство, соединённое с одношнековым экструдером Брабендера с четырьмя зонами нагрева. Скорость вращения экструдера устанавливали 50 об/мин, а температуру всех четырёх зон фиксировали равной 130°C. После процесса смешения с использованием экструдера полученный композиционный материал нагревали в печи при 125°C для того, чтобы обеспечить его способность к формованию в течение последующего процесса каландрирования. Каландрирование композитной смеси до состояния гомогенной пластины производили в три этапа, каждый из которых включает несколько циклов, стадии укладки, охлаждения и повторного нагревания. Температура цилиндра в каландре поддерживалась равной 100°C. После процесса каландрирования подобный пластине композит разрезали при помощи ленточной пилы на куски размерами от 10 до 40 см, после чего следовал один цикл каландрирования при 100°C для получения гладкой поверхности материала для формования.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиционный материал, содержащий первый компонент, образованный полимером, и второй компонент, образованный армирующим материалом, при этом

первый компонент образован термопластичным биоразлагаемым полимером, представляющим собой гомополимер эпсилон-капролактона со средней молекулярной массой от 60000 до 500000 г/моль, и второй компонент представляет собой древесный материал из пластинчатых древесных частиц с наименьшим размером более 0,1 мм.

2. Композиционный материал по п.1, содержащий

от 5 до 99 мас.ч., в частности от 40 до 99 мас.ч. термопластичного биоразлагаемого полимерного компонента и

от 1 до 95 мас.ч., в частности от 1 до 60 мас.ч. древесного материала, причём масса древесного материала рассчитана исходя из сухой массы указанного древесного материала.

3. Композиционный материал по п.1 или 2, содержащий первый полимерный компонент со средней молекулярной массой от 100000 до 200000 г/моль.

4. Композиционный материал по любому из пп.1-3, содержащий первый полимерный компонент со значением характеристической вязкости более 1 дл/г, предпочтительно более 1,2 дл/г, в частности более 1,3 дл/г, преимущественно в диапазоне от 1,5 до 2,5 дл/г, например от 1,6 до 2,1 дл/г.

5. Композиционный материал по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что его плотность по меньшей мере на 5% меньше, чем плотность гомополимера эпсилон-капролактона.

6. Композиционный материал по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что сгибающее усилие трёхточечного изгиба композиционного материала по меньшей мере на 5% превышает сгибающее усилие трёхточечного изгиба гомополимера эпсилон-капролактона.

7. Композиционный материал по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что значение модуля Юнга в испытании с трёхточечным изгибом композиционного материала по меньшей мере на 10% превышает значение модуля Юнга гомополимера эпсилон-капролактона.

8. Композиционный материал по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что пластинчатые древес-

ные частицы имеют средний размер (наименьшее измерение) по меньшей мере 0,5 мм, предпочтительно по меньшей мере 0,7 мм, в частности примерно от 1 до 40 мм, предпочтительно от 1,2 до 20 мм, предпочтительно от 1,5 до 10 мм, например от 1 до 5 мм.

9. Композиционный материал по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что отдельные древесные частицы имеют по меньшей мере два измерения, превышающих по величине 1 мм, и одно измерение, превышающее 0,1 мм, причём указанные частицы имеют средний объём по меньшей мере 1 мм<sup>3</sup>.

10. Композиционный материал по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что древесные частицы способны ориентироваться и упорядочиваться в потоке расплава термопластичного полимера.

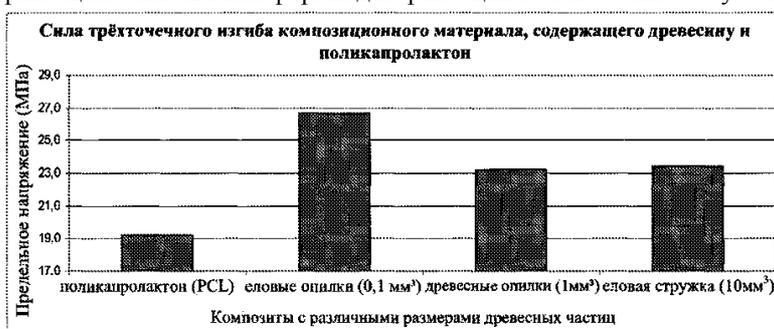
11. Композиционный материал по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что древесные частицы содержат стружку древесины твёрдых пород, мягких пород или их комбинацию.

12. Композиционный материал по любому из пп.1-11, дополнительно содержащий в качестве армирующего компонента материал в виде частиц, волокнистый материал или их комбинацию, причём количество указанного компонента составляет от 1 до 15% от массы второго компонента.

13. Композиционный материал по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что способен к формованию при температуре от 50 до 70°C и является твёрдым при температуре менее 50°C, в частности при температуре от комнатной до по меньшей мере 45°C.

14. Применение композиционного материала по любому из пп.1-13 в качестве ортопедического материала.

15. Применение по п.14, согласно которому ортопедический материал выполнен в виде шины на палец, формы для фиксации запястья или формы для фиксации голеностопного сустава.



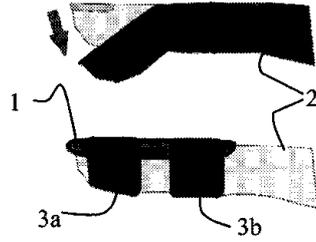
Фиг. 1



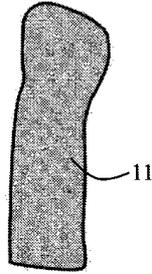
Фиг. 2



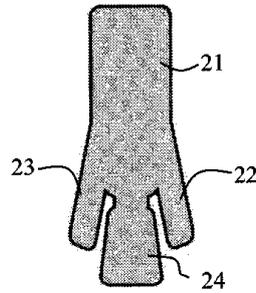
Фиг. 3



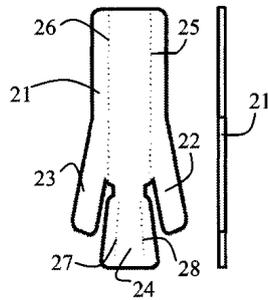
Фиг. 4



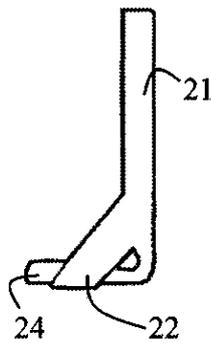
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7a



Фиг. 7b