

pozwała uzyskać szczelne grafty, gotowe do użycia bez konieczności przeprowadzania pre-clottingu. Po implantacji, pokrycie hydrożelowe ulega stopniowej degradacji ułatwiając tym samym przerost tkanki przez ściany protezy. To zastosowanie może być również korzystne ze względu na fakt, że albumina jest naturalnym składnikiem krwi oraz zapobiega adhezji trombocytów.

Podziękowania

Niniejsze badania zostały sfinansowane z Projektu Polskiego Sztucznego Serca.

hydrogels as Dacron graft coating provides a ready to use leakage free vane prosthesis without the need of pre-clotting. After implantation, the hydrogel coating degrades gradually allowing tissue ingrowth. This application can be beneficial due to the fact, that albumin is a natural component of blood and is known to prevent protein and thrombocytes adhesion.

Acknowledgments

Presented research was financially supported by the Polish Artificial Heart Project.

Piśmiennictwo

- [1] Phaneuf MD, Dempsey DJ. et al. Coating of Dacron vascular grafts with an ionic polyurethane: a novel sealant with protein binding properties. *Biomaterials*, 22(5):463-469, March 2001.
- [2] Sheehan SJ, Rajaha SM, Kesterb RC. Effect of preclotting on the porosity and thrombogenicity of knitted Dacron® grafts. *Biomaterials*, 10(2):75-79, March 1989.
- [3] Robert G. et al. Collagen coatings as biological sealants for textile arterial prostheses. *Biomaterials*, 6(1):64-67, January 1985.

References

- [4] Yasim A, Gul M, Ciralik H. and Ergun Y. Gelatin-Sealed Dacron graft is not more susceptible to MRSA infection than PTFE graft. *Eur J Vasc Endovasc Surg*, 32(4):425-430, October 2006.
- [5] Fuentes, M, Segura RL. et al.: Determination of protein-protein interactions through aldehyde-dextran intermolecular cross-linking. *Proteomics*, 4(9):2602-2607, September 2004.
- [6] Zhao H, Heindel ND. Determination of degree of substitution of formyl groups in polyaldehyde dextran by the hydroksyloamine hydrochloride method. *Phram Res*, 8(3):400-402, March 1991.

WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWE WYBRANYCH MATERIAŁÓW CHITOZANOWYCH

ALINA SIONKOWSKA, JUSTYNA KOZŁOWSKA*, ANNA PŁANECKA,
JOANNA SKOPIŃSKA-WIŚNIEWSKA, PAULINA ŁOŚ

UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU,
WYDZIAŁ CHEMII, ZESPÓŁ BIOPOLIMERÓW,
UL.GAGARINA 7, 87-100 TORUŃ, POLSKA
*MAILTO: JUSTYNAK@CHEM.UMK.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 99-101, (2010), 53-55]

Wprowadzenie

Materiały na bazie chitozanu charakteryzują się wysoką biokompatybilnością oraz bardzo cennymi właściwościami biologicznymi – chitozan m.in. przyspiesza gojenie się ran, posiada właściwości antybakteryjne, jest biodegradowalny i nietoksyczny. Z chitozanu stosunkowo łatwo można otrzymać materiał w postaci żelu, membrany, nanowłókna, mikro- i nanocząsteczek, skafoldu, czy też gąbki. [1]. Z tego powodu znalazł on szerokie zastosowanie w medycynie (m.in. w produkcji implantów, opatrunków na rany i oparzenia oraz jako nośnik preparatów o kontrolowanym działaniu) [2, 3]. Właściwości fizyczne i chemiczne chitozanu zależą przede wszystkim od jego ciężaru cząsteczkowego oraz stopnia deacetylacji. Chitozan jest polimerem podatnym na degradację, m.in. utleniającą, hydrolityczną, termiczną, czy też degradację ultradźwiękami [4].

SURFACE PROPERTIES OF DIFFERENT CHITOSAN MATERIALS

ALINA SIONKOWSKA, JUSTYNA KOZŁOWSKA*, ANNA PŁANECKA,
JOANNA SKOPIŃSKA-WIŚNIEWSKA, PAULINA ŁOŚ

NICOLAUS COPERNICUS UNIVERSITY,
FACULTY OF CHEMISTRY, BIOPOLYMER RESEARCH GROUP,
7 GAGARINA STREET, 87-100 TORUN, POLAND
*MAILTO: JUSTYNAK@CHEM.UMK.PL

[Engineering of Biomaterials, 99-101, (2010), 53-55]

Introduction

Chitosan is a natural biopolymer, usually prepared from chitin. Chitosan-based materials possess high biocompatibility and various biological functions such as wound healing, antibacterial activity, biodegradability and non-toxicity. Chitosan is easily processed into gels, membranes, nanofibers, beads, microparticles, nanoparticles, scaffolds and sponges forms [1]. For this reason, chitosan is regarded as one of the most useful natural biomaterials (eg. wound dressings, drug delivery systems, space filling implants) [2, 3]. Physical and chemical properties of chitosan depend strongly on the molecular weight and the degree of deacetylation. Chitosan is sensitive to various types of degradation such as oxidative, hydrolytic, thermo-, photo- and ultrasonic-degradation [4].

Chitozan, glutation i kamforochinon zakupiono w firmie Sigma-Aldrich. Fenyloalanina została kupiona w firmie Fluka. Otrzymano roztwór chitozanu o stężeniu 0,5%, poprzez rozpuszczenie odpowiedniej ilości chitozanu w 0,1 M kwasie octowym. Mieszanki chitozan/glutation, chitozan/fenyloalanina oraz chitozan/kamforochinon otrzymano przez rozpuszczenie odpowiednich ilości glutationu, fenyloalaniny i kamforochinonu w roztworze chitozanu. Stosunek wagowy chitozanu do dodanego składnika w otrzymanych mieszaninach wynosił 99,9:0,1. Filmy uzyskano metodą wylewania na płytki szklane. Po odparowaniu rozpuszczalnika błony pozostawiono do suszenia w temperaturze pokojowej.

Otrzymane filmy chitozanu oraz jego mieszanin poddano działaniu promieniowania emitowanego przez lampę ksenonową Suntest XLS (długość fali 300-800 nm), w temperaturze 35°C. Czas ekspozycji na promieniowanie wynosił 480 h.

Właściwości powierzchniowe filmów chitozanowych i mieszanin przed i po działaniu promieniowania słonecznego analizowano metodą pomiaru kąta zwilżania oraz obliczenia swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych: dyspersyjnej (γ_s^d) i polarnej (γ_s^p) metodą Owensa-Wendta. Kąt zwilżania zmierzono przy pomocy goniometru G 10/DSA 10 niemieckiej firmy Krüss. Do pomiarów zastosowano dwie cieczy: diiodometan i glicerynę. Pomiarów dokonywano bezpośrednio po naświetlaniu próbek, w temperaturze pokojowej i w atmosferze powietrza. Podana wartość kąta zwilżania jest średnią z 10 pomiarów.

W celu analizy powierzchni badanych filmów zastosowano mikroskop sił atomowych AFM (NanoScope IIIa, mikroskop MultiMode) ze skanującą sondą SPM (Digital Instruments Veeco Metrology Group, Santa Barbara, CA). Badania przeprowadzono w trybie przerywanego kontaktu (Tapping Mode), w atmosferze powietrza.

Wyniki i ich omówienie

W TABELI 1 podano wyniki pomiaru kąta zwilżania powierzchni badanych filmów przy użyciu cieczy niepolarniej (diiodometanu) i cieczy polarnej (gliceryny).

Wartości kątów zwilżania nienaświetlanych filmów uzyskane dla mieszanin są bardzo zbliżone do uzyskanych dla czystego chitozanu. Po napromienianiu badanych filmów obserwuje się znaczne zmniejszenie wartości kątów zwilżania kroplą gliceryny i tylko niewielkie zmniejszenie wartości kątów zwilżania uzyskane w przypadku diiodometanu. Wartości swobodnej energii powierzchniowej w przypadku wszystkich badanych filmów wzrastają po napromienianiu (TABELA 2).

Składowa polarna (γ_s^p) swobodnej energii powierzchniowej również znacznie wzrasta po napromienianiu badanych próbek. Największe zmiany zachodzą w filmach chitozanu z 0,1% dodatkiem glutationu.

Materials and methods

Chitosan, glutathione and camphorquinone were supplied by the company of Sigma-Aldrich. Phenylalanine were obtained from Fluka. The powder of chitosan was dissolved in 0.1 M acetic acid and chitosan solution was obtained with concentration of 0.5 weight %. Chitosan/glutathione, chitosan/phenylalanine and chitosan/camphorquinone blends were prepared by dissolving of suitable amount of glutathione, phenylalanine and camphorquinone in chitosan solution and the final weight ratio of chitosan-second component of blend was 99.9:0.1. Polymer films were prepared by solution casting onto glass plates. After solvent evaporation, the samples were dried in vacuum at room temperature.

Air-dried chitosan films and chitosan films containing additives were submitted to treatment with solar irradiation for 480 h, at a temperature 35°C, using a Suntest XLS lamp (Atlas), which emits light in the range 300-800 nm wavelength.

The surface properties of chitosan films and chitosan films containing additives before and after solar irradiation were investigated by contact angle measurements, which allow to calculate the surface free energy. The contact angles of two liquids: diiodometan and glycerol on the surface of studied films were measured using a goniometer equipped with the system of drop-shape analysis (G 10/DSA, Krüss, Germany). Each contact angle is the average value of maximum 10 measurements. The surface free energy (γ_s) and their dispersive (γ_s^d) and polar (γ_s^p) components were calculated by Owens-Wendt method.

Surface morphology of chitosan films and chitosan films containing additives were investigated using the technique of Atomic Force Microscopy (AFM). AFM was performed by using a MultiMode Scanning Probe Microscope Nanoscope IIIa (Digital Instruments Veeco Metrology Group, Santa Barbara, CA) operating in the tapping mode in air.

Results and discussion

The results of contact angle of two liquids with different polarity, namely diiodomethane and glycerol, are listed in TABLE 1.

The contact angle measured for chitosan films containing additives gave the results very similar to those obtained for pure chitosan films with all the liquids used. After irradiation we observed drop of contact angle for glycerol and only small drop for diiodomethane.

The surface free energy of chitosan films containing 0.1% of glutathione, camphorquinone and phenylalanine increases after irradiation time (TABLE 2). The polar component of surface free energy (γ_s^p) also reveals much higher value after irradiation.

The alterations of these parameters are the biggest in a case of chitosan with 0.1% of glutathione. The increase of polarity of the films indicates that photooxidation

TAB.1. Kąt zwilżania [°] zmierzony przy użyciu cieczy niepolarniej (diiodometanu) i cieczy polarnej (gliceryny) przed i po napromienianiu przez 480 h filmów chitozanowych oraz mieszanin: chitozan/glutation, chitozan/kamforochinon i chitozan/fenyloalanina (99,9:0,01)
TAB.1. The contact angles [°] of different liquids (diiodomethane, glycerol) for chitosan and chitosan/glutathione, chitosan/camphorquinone and chitosan/phenylalanine blends before and after 480 h exposure to solar radiation (w/w 99.9:0.01)

Ciecz Liquid used	Kąt zwilżania [°] Contact angle [°]							
	Chitozan Chitosan		Chitozan/ Glutation Chitosan/ Glutathione		Chitoza/ Kamforochinon Chitosan/ Camphorquinone		Chitozan/ Fenyloalanina Chitosan/ Phenylalanine	
	0h	480h	0h	480h	0h	480h	0h	480h
Diiodomethane	60.4	51.6	64.6	54.0	59.2	53.7	64.6	71.4
Gliceryna Glycerol	90.2	57.6	90.7	57.3	85.8	57.1	89.7	58.5

TAB.2. Swobodna energia powierzchniowa oraz składowa dyspersyjna (γ_{sp}) i polarna (γ_s^p) swobodnej energii powierzchniowej przed i po napromienianiu przez 480h filmów chitozanowych oraz mieszanin: chitozan/glutation, chitozan/kamforochinon i chitozan/feniloalanina (99,9:0,01)

TAB.2. The surface free energy and the polar (γ_s^p) and dispersive (γ_{sp}) component of surface free energy for chitosan, chitosan/glutathione, chitosan/phenylalanine and chitosan/camphorquinone blends before and after 480 h exposure to solar radiation (w/w 99.9:0.01)

	Czas naświetlania Irradiation time [h]	Swobodna energia powierzchniowa Surface free energy [mN/m]	Składowa dyspersyjna (γ_{sp}) i polarna (γ_s^p) swobodnej energii powierzchniowej Polar (γ_s^p) and dispersive (γ_{sp}) component of surface free energy [mN/m]	
			γ_s^d	γ_s^p
Chitozan	0	28,36	27,83	0,53
	480	40,90	27,71	13,19
Chitozan/ Glutation	0	25,94	25,11	0,83
	480	65,99	21,65	44,33
Chitozan/ Kamforochinon	0	29,12	27,81	1,30
	480	40,69	26,36	14,33
Chitozan/ Feniloalanina	0	25,98	24,93	1,04
	480	37,79	16,05	21,74

Zmiany te wskazują na fotoutlenianie powierzchni badanych filmów.

W TABELI 3 przedstawiono wyniki pomiarów chropowatości powierzchni badanych filmów uzyskane z analizy próbek metodą AFM.

Wnioski

W wyniku działania promieniowania słonecznego obserwuje się wzrost polarności próbek, co wskazuje na skuteczne procesy fotoutleniania na powierzchni badanych filmów. Wolne rodniki utworzone podczas napromieniania mogą reagować z tlenem atmosferycznym, prowadząc do utworzenia różnych grup zawierających tlen m.in. OH, OOH, CO. Najbardziej polarna po naświetlaniu stała się powierzchnia filmów chitozanowych zawierających glutation i feniloalaninę.

Wartość parametru chropowatości zmniejsza się po napromienianiu filmów chitozanowych z dodatkiem glutationu, kamforochinonu oraz feniloalaniny.

TAB.3. Średnie odchylenie kwadratowe chropowatości powierzchni filmów chitozanowych oraz mieszanin: chitozan/glutation, chitozan/kamforochinon i chitozan/feniloalanina (99,9:0,01)

TAB.3. RMS (root-mean-square roughness) for chitosan, chitosan/glutathione, chitosan/phenylalanine and chitosan/camphorquinone blends before and after 480 h exposure to solar radiation

	Czas naświetlania Irradiation time [h]	Chropowatość RMS roughness [mm]
Chitozan	0	28,36
	480	40,90
Chitozan/ Glutation	0	25,94
	480	65,99
Chitozan/ Kamforochinon	0	29,12
	480	40,69
Chitozan/ Feniloalanina	0	25,98
	480	37,79

reactions take place on their surface.

Surface roughness is one of the most important topographical parameters influencing cell-material interaction that can be available from the analysis of the information obtained from AFM (TABLE 3).

Conclusions

The increase of polarity of chitosan films indicates an efficient photooxydation on the surface upon solar radiation. Photooxydation of the surface of the above films leads to formation of oxidized groups such as OH, OOH, CO. The values of polar and dispersive components of surface free energy showed that chitosan films containing of glutation and phenylalanine were more polar than pure chitosan films.

Solar radiation causes the increase of surface roughness in case of pure chitosan, but when chitosan contains 0.1% glutathione, 0.1% camphorquinone or 0.1% phenylalanine we observed the decrease of surface roughness of studied films.

Piśmiennictwo

- [1]. R. Jayakumar, M. Prabakaran, S.V. Nair, H. Tamura. Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. *Biotechnology Advances*, (2010) 28: 142-150
 [2]. N.V. Majeti, R. Kumar. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers* (2000) 46: 1–27

References

- [3]. H. G. Chen, ; C.-S. Liu, ; C.-G. Liu, ; X.-H. Meng, ; H.-M. Lee.,; H.-J. Park, Preparation and biocompatibility of chitosan microcarriers as biomaterial. *Biochemical Engineering Journal*. (2006) 27: 269-274
 [4]. A. Sionkowska, Effects of solar radiation on collagen and chitosan films. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*. (2006) 82: 9-15