

mikrostruktury łańcucha uzyskać można na wiele sposobów; poprzez wielostopniowe prowadzenie reakcji, odpowiedni dobór inicjatora, czy też poprzez zastąpienie jednego z komonomerów (TMC) odpowiednio dobranym oligomerem, aktywnym w prowadzonej reakcji terpolimeryzacji. Przy odpowiednim dobraniu powyższych czynników możemy wpływać w pewnym, dość dużym zakresie na stopień krystaliczności otrzymywanych terpolimerów, z zachowaniem ich własności zapamiętywania kształtu.

Podziękowanie

Pracę wykonano w ramach projektu rozwojowego „Polimerowe Chirurgiczne Systemy Resorbowalne z Pamięcią Kształtu” POIG UDA 01-03-01-123/08-00 współfinansowanego przez Unię Europejską, Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego.

Piśmiennictwo

- [1]. X.L Lu, Z.J. Sun, W.Cai, Z.Y.Gao, J Mater Sci: Mater Med (2008) 19,395–399.
- [2]. M. Nagata, Y. Sato, J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, (2005) 43, 2426–2439.
- [3]. A.Lendlein, S.Kelch, Angew. Chem. Int. Ed. (2002), 41, 2034 – 2057.

controlling the chain microstructure: through multiple stages of conducting the reaction, appropriate selection of initiator, or replacing one of the comonomers (TMC) with properly prepared oligomer, active in the conducted terpolymerization method. Appropriate combination of the aforementioned factors enables the user to influence the degree of crystallinity of the obtained terpolymers to a fairly large extent, still preserving the shape memory properties.

Acknowledgements

The work was carried out in the frames of the “Bioresorbable polymer surgical systems with shape memory properties” project (POIG UDA 01-03-01-123/08-00) supported by the European Union - European Regional Development Fund.

References

- [4]. E.Zini, M.Scandola, P.Dobrzynski, J.Kasperczyk, M.Bero Biomacromolecules, (2007), 8, 3661-3667.
- [5]. P.Dobrzynski, J.Kasperczyk, M.Bero, M.Scandola, E.Zini, Eng. Biomat. (2007), 63-64, 45-47.

WPŁYW PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO NA SEGMENTOWE POLIURETANY DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

M.WALO*, G.PRZYBYTNIK

INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ,
DORODNA 16, 03-195 WARSZAWA, POLSKA
*MAILTO: M.WALO@ICHTJ.WAW.PL

Streszczenie

Celem prezentowanej pracy było badanie wpływu promieniowania jonizującego na wybrane fizykochemiczne właściwości segmentowego poliuretanu (PU). Poliuretan scharakteryzowano przy użyciu elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), pomiaru kąta zwilżania i badania właściwości termicznych i mechanicznych. Wyniki otrzymane przy zastosowaniu powyższych metod wskazują na niewielki wpływ procesów radiacyjnych na strukturę i właściwości badanego polimeru do dawki 112kGy. Zatem również ekspozycja poliuretanu na dawkę sterylizacyjną 25kGy nie zmienia właściwości chemicznych i mechanicznych.

[Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 87-90]

Wstęp

Materiały polimerowe używane w medycynie, jako biomateriały do wytwarzania wyrobów medycznych i nośników komórek w inżynierii tkankowej muszą spełniać wiele wymagań [1]. Po pierwsze, powinny posiadać dobre właściwości mechaniczne i fizyczne, być powtarzalne i nie

RADIATION-INDUCED EFFECTS IN SEGMENTED POLYURETHANE FOR BIOMEDICAL PURPOSES

M.WALO*, G.PRZYBYTNIK

INSTITUTE OF NUCLEAR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,
16 DORODNA STR., 03-195 WARSZAWA, POLAND
*MAILTO: M.WALO@ICHTJ.WAW.PL

Abstract

The purpose of the presented study was to investigate the effect of ionizing radiation on selected physicochemical properties of segmented polyurethane (PU). Polyurethane was characterized by electron paramagnetic resonance (EPR), measurement of dynamic contact angle and investigation of thermal and mechanical properties. The results obtained by these techniques revealed insignificant influence of radiation on structure and features of investigated polymer up to 112kGy. Thus it was confirmed that upon exposition to a sterilization dose of about 25kGy polyurethane does not change chemical and mechanical properties.

[Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 87-90]

Introduction

Polymeric materials used in medicine as biomaterials for the fabrication of medical devices and tissue engineering scaffolds have to fulfill many requirements [1]. Firstly, they ought to possess good mechanical and physical properties, be reproducible and should not change properties upon processing and sterilization. Secondly, they should not

powinny zmieniać swoich właściwości podczas przetwarzania i sterylizacji. Po drugie, nie powinny wywoływać stanów zapalnych, wykazywać toksyczności i kancerogenności. Wymaga to odpowiedniej kontroli właściwości implantów (takich jak szybkość degradacji i wytrzymałość mechaniczna) i zapewnienia optymalnych warunków dla żywotności komórek, ich namnażania, a następnie odtwarzania tkanki. Ze znanych metod sterylizacji polimerów szczególnie polecane są dwie: sterylizacja radiacyjna i metoda chemiczna wykorzystująca tlenek etylenu, jako czynnik sterylizujący. Z drugiej strony, biomateriały polimerowe mogą być także poddawane działaniu promieniowania jonizującego w celu poprawy ich właściwości.

Poliuretany do celów biomedycznych są wykorzystywane w wielu zastosowaniach. Dzięki doskonałym właściwościom mechanicznym i biokompatybilności, są często używane, jako materiały kontaktujące się z krwią, takie jak sztuczne serce, cewniki i implanty piersi [2].

Materiały i metody

Segmentowy poliuretan (SCHEMAT 1) na bazie poli(adipinianu 1,4-butylenu) zakończonych grupami –OH (PBA) o ciężarze cząsteczkowym MW=1000, diizocyjanianu izoforenu (IPDI) i 1,4-butanodiolu (BDO) otrzymano metodą prepolimeryzacji w masie. Stosunek wagowy między segmentem sztywnym a giętkim wynosił 30:70. Proces dwustopniowej polikondensacji prowadzono bez użycia katalizatora.

Próbki PU przeznaczone do pomiarów napromieniowania w powietrzu wiązką elektronów do dawki absorpcyjnej 112kGy w akceleratorze Elektronika 10/10.

Polimer badany metodą EPR poddano ekspozycji na działanie promieniowania gamma w źródle ^{60}Co o mocy dawki 1.036kGy/h w temp 77K. Widma EPR mierzone z wykorzystaniem spektrometru Bruker ESP 300 z wnęką prostokątną TE 102.

Kąt zwilżania oznaczono za pomocą tensometru K100C (Krüss) przy użyciu metody Wilhelmy'ego.

Właściwości mechaniczne, naprężenie przy zerwaniu i wydłużenie przy zerwaniu, badano stosując maszynę wytrzymałościową Instron 3366 zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:1998.

Wyniki i dyskusja

Badania EPR były przeprowadzone w warunkach kriogenicznych, gdyż rodniki w temperaturze otoczenia okazały się nietrwałe i szybko zanikały tworząc produkty diamagnetyczne. W widmach PU (RYS.1) zarejestrowanych po napromieniowaniu dawką 6kGy dominującym składnikiem jest tryplet o rozszczepieniu nadsubtelnym około 1.3mT (hfs). Charakter tego sygnału wskazuje na oddziaływanie między niesparowanym elektronem i atomami wodoru. Wydaje się, że centrum rodnikowe jest zlokalizowane obok grupy CO- (SCHEMAT 2), gdyż podwójne wiązanie umożliwia stabilizację rezonansową spinu.

Podczas termicznego ogrzewania widmo poliuretanu przekształca się w sygnał podobny do zarejestrowanego dla oligomeru (PBA). Zatem to domeny giętkie determinują makroskopowe efekty napromieniowania, natomiast wpływ

induce adverse inflammatory reaction, be toxic and carcinogenic. This require adequate control of implant properties (such as degradation rate and mechanical strength) and creating optimal conditions for cell survival, proliferation, and subsequent tissue formation. Among known methods of sterilization, two of them are recommended for polymer biomaterials: radiation sterilization and chemical treatment with using ethylene oxide as a sterilization agent. On the other hand the polymers might be also exposed to ionizing radiation to improve their properties.

Biomedical polyurethanes are used in a broad range of applications. Because of their excellent mechanical properties and biocompatibility, they have been frequently used in the medical devices as blood contacting materials, such as artificial heart, catheters and mammary implants [2].

Experimental

Segmented polyurethane (PU) based on poly(1,4-butylene adipate)diol end-capped by –OH group (PBA) of molecular weight MW=1000, isophorone diisocyanate (IPDI) and 1,4-butanediol (BDO) were synthesized in bulk by a two-step reaction. The weight ratio between hard and soft segment was 30:70. A polycondensation process was carried out without catalyst.

PU samples were irradiated at ambient temperature with a high energy electron beam generated in a linear electron accelerator Elektronika 10/10 to a dose of 112 kGy.

The polymer studied by EPR method was irradiated by gamma rays in ^{60}Co source Issledovatel (dose rate 1.036 kGy/h) at 77K. EPR spectra were recorded using a Bruker ESP 300 spectrometer with rectangular cavity TE 102.

The contact angle was measured with a tensiometer K100C (Krüss) by using Wilhelmy method.

The mechanical properties: tensile stress and elongation at break were measured using Instron 3366 machine according to PN-EN ISO 527-1:1998 technical standard.

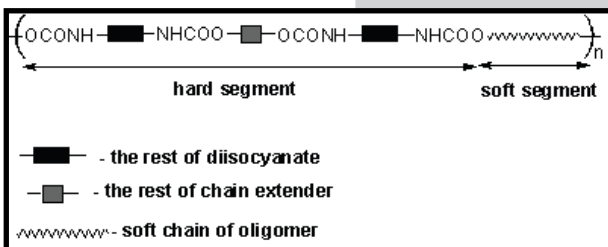
Results and discussion

The EPR studies were carried out under cryogenic conditions since the radicals generated at ambient temperature were unstable and decay fast to diamagnetic species. The spectra of PU (FIG.1) detected after irradiation with a dose of 6kGy show predominantly triplet of hyperfine

splitting about 1.3mT (hfs). Character of the signal suggests interaction between unpaired electron and hydrogen atoms. It seems that the radical centre is situated in a position towards CO- groups (SCHEME 2) as such a type of intermediate is stabilized by neighboring double bond by resonance.

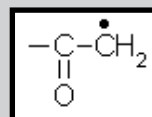
Upon thermal annealing the polyurethane spectrum is converted to the signal similar to that detected for diol oligomers (PBA). The influence of hard segments on radiation induced processes is less significant thus the soft domains determine the microscopic effects of irradiation.

It was found that ionizing radiation increases the value of dynamic contact angle measured in water (FIG.2). It was expected that the contact angle ought to decrease after irradiation since ionizing radiation induces formation of polar



SCHEMAT.1. Struktura segmentowego poliuretanu.

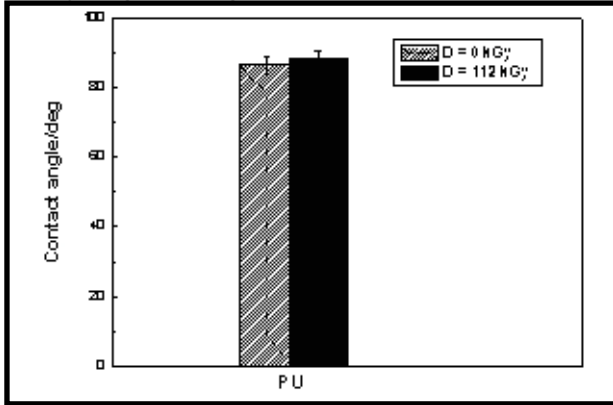
SCHEME 1. Structure of segmented polyurethane.



SCHEMAT 2. Najbardziej prawdopodobny rodnik.
SCHEME 2. The most probable radical.

segmentów sztywnych na procesy rodnikowe indukowane promieniowaniem jonizującym jest znacznie mniejszy.

Promieniowanie jonizujące spowodowało wzrost wartości kąta zwilżania (RYS.2). Oczekiwano, że kąt zwilżania zmniejszy się po napromieniowaniu, ponieważ promieniowanie jonizujące inicjuje tworzenie grup polarnych takich jak grupy hydroksylowe, karbonylowe i karboksylowe. Jednakże wzrost kąta zwilżania wskazuje, że napromieniowany PU jest nieco bardziej hydrofobowy niż nienapromieniowany. Efekt może być spowodowany reorganizacją domen w wyniku migracji hydrofobowych segmentów giętkich ku powierzchni. Zjawisko to było wcześniej obserwowane przez Górna i Gogolewskiego [3].

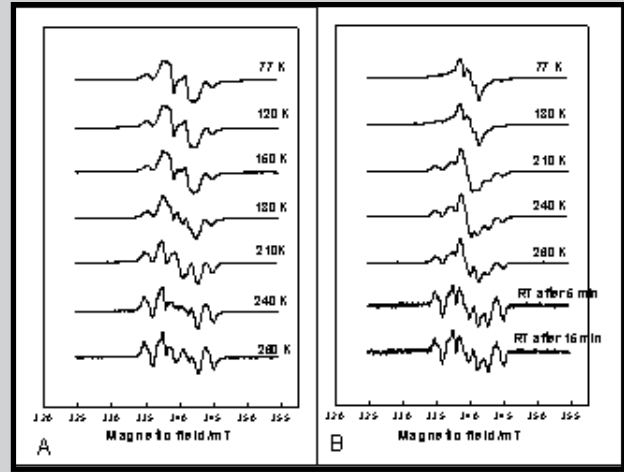


RYS.2. Dynamiczny kąt zwilżania względem wody.
FIG.2. Dynamic contact angle versus water.

Badano również termiczne właściwości segmentowego poliuretanu po ekspozycji na promieniowanie jonizujące przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej i analizy termogravimetrycznej (RYS.3).

Temperatury przejścia szklistego przypisane segmentowi giętkiemu zaobserwowano metodą DSC przy -31.3°C i -32.4°C , odpowiednio dla nienapromienionego i napromienionego poliuretanu. Natomiast endotermiczne piki odpowiadające topnieniu domen segmentu sztywnego występują w 100.1°C dla nienapromienionego PU i w 111.0°C dla PU napromienionego dawką 112kGy. Znaczny wzrost temperatury topnienia może być związany z reakcją sieciowania PU inicjowaną promieniowaniem jonizującym.

Analiza termogravimetryczna wskazuje, że polimer jest nieznacznie bardziej stabilny przed niż po napromieniowaniu dawką 112kGy. Otrzymany poliuretan pozostaje trwały ter-



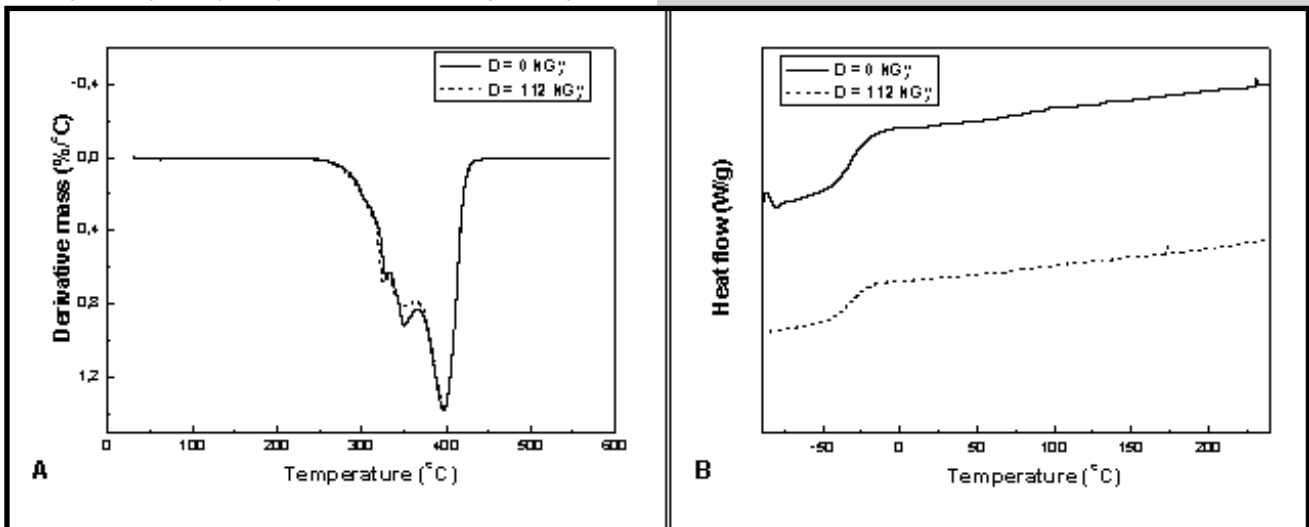
RYS.1. Widma EPR PBA (A) i PU (B) po napromieniowaniu dawką 6.0kGy w warunkach kriogenicznych oraz po ogrzaniu do wskazanych temperatur.
FIG.1. EPR spectra of PBA (A) and PU (B) upon irradiation with a dose of 6.0kGy under cryogenic conditions and gradual annealing to indicated temperatures.

groups, e.g. hydroxyls, carbonyls and carboxyls. However, it was found that irradiated PU is slightly more hydrophobic than non irradiated one. It seems that hydrophobic soft segment domains migrate towards surface. This phenomenon was earlier observed by Górna and Gogolewski [3].

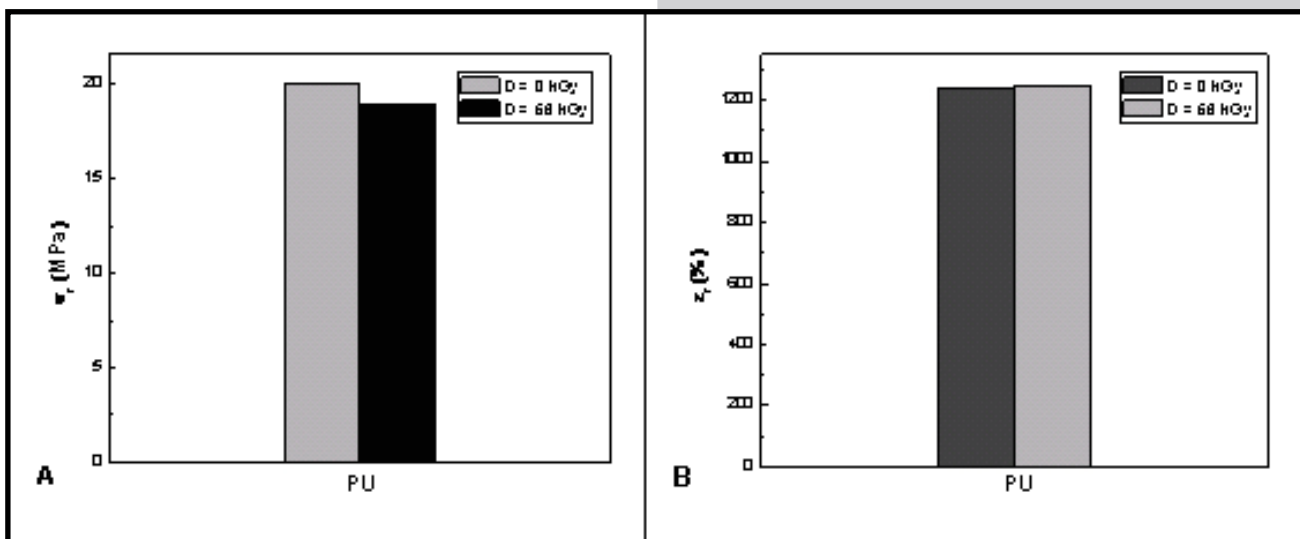
Thermal properties of segmented polyurethane were investigated upon exposure to ionising radiation by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis (FIG.3).

The DSC studies showed that glass transition of the soft segment chains were observed at -31.3°C and -32.4°C for neat and irradiated polyurethane, respectively. The endothermic peaks that correspond to the melting transition of the hard segment were observed at 100.1°C and 111.0°C , respectively for non irradiated and irradiated PU. The significant enhancement of temperature results from crosslinking of polyurethane initiated by ionising radiation.

The thermogravimetric analysis revealed that polymer is slightly more stable before than after irradiation with a dose of 112kGy. Polyurethane remains thermally resistant up to 270°C and above this temperature the first stage of decomposition is observed. Character of thermograms points out



RYS.3. Termogramy DTG (A) i DSC (B) PU przed i po napromieniowaniu dawką 112kGy.
FIG.3. DTG (A) and DSC (B) thermograms of PU before and after irradiation with a dose of 112kGy.



RYS.4. Naprężenie przy zerwaniu i wydłużenie przy zerwaniu poliuretanu przed i po napromieniowaniu.
FIG.4. Tensile stress (A) and elongation at break (B) of polyurethane before and after irradiation.

micznie do temperatury 270°C, i dopiero po jej przekroczeniu zachodzi pierwszy etap rozkładu. Charakter termogramów świadczy o wielostopniowym mechanizmie rozkładu.

Na podstawie pomiarów mechanicznych stwierdzono, że ekspozycja na promieniowanie jonizujące dla dawki dwukrotnie większej niż dawka sterylizacyjna nie ma znacznego wpływu na właściwości badanego poliuretanu. Po napromieniowaniu obserwuje się niewielki spadek naprężenia przy zerwaniu i praktycznie taką samą wartość wydłużenia przy zerwaniu w porównaniu z próbką odniesienia (RYS.4).

Podsumowanie

Polimery do zastosowań biomedycznych poddaje się działaniu promieniowania jonizującego, aby przeprowadzić proces sterylizacji i/lub poprawić ich właściwości. Napromieniowanie wpływa na fizykochemiczne i mechaniczne właściwości powodując zwykle sieciowanie i/lub degradację polimeru. Poliuretany są odporne radiacyjnie, co najmniej do dawki 112kGy. Zatem kilkukrotnie mniejsza dawka sterylizacyjna ma niewielki wpływ na zmianę właściwości badanego poliuretanu

for a multi-stage mechanism of the decomposition.

On a basis of the mechanical measurements it was found that the irradiation with a dose twice higher than sterilization dose has not significant influence on mechanical properties of the investigated polyurethane. After irradiation small reduction of tensile stress was revealed and practically the same value of elongation at break as for the neat sample (FIG.4).

Summary

Polymers for biomedical applications might be exposed to ionizing radiation to carry out sterilization and/or to improve their properties. Irradiation affects physicochemical and mechanical properties of polymers leading usually to crosslinking and/or degradation. Segmented polyurethane is radiation stable at least up to 112kGy as such a dose has small impact on changes in properties of investigated polyurethane.

Piśmiennictwo

- [1] K.Chen, J.Kuo, C.Chen, *Biomaterials*, 21 (2000) 161-171].
 [2] D.Shi, *Introduction to biomaterials*, Tsinghua University Press

References

- [3] K.Gorna, S.Gogolewski, *Polym.Degrad.Stab.*, 79 (2003) 465-474