

## Wnioski

Indukowane promieniowaniem jonizującym zmiany w materiałach syntetyzowanych na bazie poliuretanu badano metodą spektroskopii EPR. Wyniki wskazują na wysoką odporność radiacyjną segmentów uretanowych i wzrost całkowitego stężenia rodników w obecności estrów. Stwierdzono, że w PCL promieniowanie jonizujące prowadzi do powstania rodników, dzięki którym materiał może ulegać sieciowaniu powodując jego mniejszą biodegradowalność. Zwiększenie kąta zwilżania wskazuje, że materiały stają się bardziej hydrofobowe, co nie sprzyja adhezji komórek.

## Podziękowanie

Praca finansowana w ramach projektu zamawianego Ministra Nauki i Informatyzacji (grant 05/PBZ-KBN-082/T08/2002/06).

## WPŁYW STERYLIZACJI RADIACYJNEJ NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE POLIURETANÓW DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

JOANNA RYSZKOWSKA\*, MONIKA BIL\*, GRAŻYNA PRZYBYTNIK\*\*

\*POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA;

JRYSZ@MEIL.PW.EDU.PL,

\*\*INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ, DORODNA 16, 03-195 WARSZAWA

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),1573-159]

## Wprowadzenie

Radiacja promieniami gamma lub przyspieszonymi elektronami jest najczęściej stosowanym procesem sterylizacji materiałów polimerowych do zastosowań biomedycznych. Wysoka energia promieniowania może mieć znaczący wpływ na właściwości sterylizowanych materiałów. Dwa podstawowe procesy zachodzące w polimerach pod wpływem radiacji to rozrywanie łańcuchów makrocząsteczek oraz tworzenie fizycznych i chemicznych wiązań sieciujących. W rezultacie prowadzi to do istotnych zmian właściwości chemicznych i fizycznych takich jak: zmiana ciężaru cząsteczkowego, funkcyjności wiązań, wytrzymałości, twardości, odporności termicznej i chemicznej [1]. Rodzaj zmian zachodzących w polimerze będzie przede wszystkim zależy od budowy chemicznej polimeru.

Głównym procesem zachodzącym w poliuretanach (PUR) pod wpływem radiacji jest degradacja prowadząca do zmniejszenia wytrzymałości i wydłużenia. Odporność poliuretanów na promieniowanie zależy od liczby pierścieni aromatycznych i koncentracji grup estrowych w makrocząsteczce [2]. W pracy Shintani [3] stwierdzono, że w poliuretanach wydłużanych butanodiolem pod wpływem sterylizacji radiacyjnej zachodzi przede wszystkim proces degradacji prowadzący do zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego a w rezultacie wytrzymałości na rozciąganie. Spada również stopień krystaliczności. W pracy Gorna et al. [4] zbadano wpływ standardowej dawki promieniowania (25 kGy) stosowanej do sterylizacji biomateriałów, na biodegradowalne poliuretany o różnym stosunku segmentów hydrofilowych

significant amount of radicals that can introduce crosslinking into these molecules and reduce ability to biodegradation. The increase in water contact angle suggests that the surface of the irradiated materials become more hydrophobic.

157

## Acknowledgement

This work was supported by the Minister of Science and Information Society Technologies (grant 05/PBZ-KBN-082/T08/2002/06).

## Piśmiennictwo

- [1] Cooke D.W. et al., Radiat. Phys. Chem. 55 (1999) 1-13.
- [2] Shintani H., Nakamura A., J. Appl. Polym. Sci. 42 (1991) 1979-1987.
- [3] Gorna K., Gogolewski S., Polym. Degrad. Stab., 79 (2003) 465-474.

## References

## THE EFFECT OF RADIATION ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANES FOR MEDICAL APPLICATIONS

JOANNA RYSZKOWSKA\*, MONIKA BIL\*, GRAŻYNA PRZYBYTNIK\*\*

\*WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA; JRYSZ@MEIL.PW.EDU.PL

\*\*INSTITUTE OF NUCLEAR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, DORODNA 16, 03-195 WARSZAWA

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),157-159]

## Introduction

Gamma and electron-beam radiation is the most common method of sterilization of polymer materials for biomedical applications. High-energy of radiation can have a significant influence on properties of sterilized materials. Two basic processes occurring under radiation are: macromolecules chain breaking and physical and mechanical crosslinking. As a result it leads to significant changes of chemical and physical properties including: molecular weight, functionality, tensile strength, hardness, chemical and thermal resistance [1]. Types of changes occurring in polymer depend mainly on chemical structure of polymer.

The main process occurring in polyurethane (PUR) under the radiation is the degradation leading to decrease of elongation and tensile strength. Polyurethane resistance for radiation depends on the number of aromatic rings and the concentration of ester groups in macromolecule [2]. Shintani et al. [3] reported that polyurethanes chain-extended with 1,4-butanediol mainly degrade under sterilization what lead to loss of molecular weight and as a result decrease of stress breaking. The degree of crystallinity decreases as well. Gorna et al. [4] investigated influence of standard dose (25kGy) of gamma radiation for biomaterial sterilization, on biodegradable polyurethane with various ratio of hydrophilic-to-hydrophobic segments. It showed that changes in molecular weight, tensile strength and thermal properties caused by radiation depend on polyurethane chemical structure.

do hydrofobowych. Stwierdzono, że zmiany ciężaru cząsteczkowego, wytrzymałości i właściwości termicznych spowodowane promieniowaniem zależą od budowy chemicznej poliuretanów.

W prezentowanej pracy zbadano wpływ sterylizacji strumieniem elektronów dawką 25kGy i 50kGy na poliuretany o różnej długości łańcucha polioliu wytypowane w trakcie wcześniejszych badań do wytwarzania szkieletów do hodowli tkanki kostnej [5,6].

## Metodyka badań

### Materiały

Do syntezy zastosowano następujące substraty: 4,4'-diizocyanian dicykloheksylometanu HMDI, poli( $\epsilon$ -kapolaktono)diol (PCL) o masie cząsteczkowej  $M_n=530, 1250$ , dilaurynian dibutylocyny (Aldrich Chemical Co. Germany). Polioli bezpośrednio przed syntezą odwadniano w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  pod próżnią przy ciągłym mieszaniu. Glikol etylenowy GE (POCH Gliwice) suszono nad sitami molekularnymi.

### Synteza poliuretanów

W procesie syntezy przeprowadzonej metodą prepolimerową w masie, otrzymano poliuretany o stosunku molowym diizocyanianu do polioliu 4:1 dla PCL  $M_n \sim 1250$  oraz 2:1 dla PUR  $M_n \sim 530$  oznaczone odpowiednio symbolami PUR4PCL1250 i PUR2PCL530.

### Sterylizacja radiacyjna

Sterylizację próbek poliuretanowych (25kGy, 50kGy) przeprowadzono wiązką elektronów w temperaturze pokojowej w akceleratorze Elektronika 10/10. Właściwości PUR oceniano po dwóch tygodniach od napromienienia.

### Absorpcja wody

Chłonność wody polimerów badano w wodzie destylowanej w temperaturze  $38^\circ\text{C}$ . Próbki przed pomiarem suszono do stałej masy. Próbki ważono na wadze analitycznej po 24 godzinach przebywania w wodzie. Zmianę masy próbek po przebywaniu w wodzie obliczano według wzoru:  $\Delta = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100$  gdzie:  $m_0$  i  $m_1$  masa odpowiednio suchej i mokrej próbki. Z każdego typu polimeru badano trzy próbki a wynik uśredniano.

### Kąt zwilżania

Kąt zwilżania dla wody oznaczono metodą kropli kładzionej. Pomiar przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Wartość kąta odczytywano za pomocą goniometru PGX. Wynik jest średnią arytmetyczną z sześciu pomiarów.

### Właściwości mechaniczne

Wytrzymałość na rozciąganie badano na maszynie wytrzymałościowej Instron typu 1115. Zastosowano standardowe próbki, zgodnie z normą ISO527.

### Analiza termiczna-MDSC

Pomiary MDSC przeprowadzono na kalorymetrze DGSQ1000 firmy TA Instrument. Próbki o masie około 10 mg były ogrzewane z szybkością  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ , amplituda oscylacji wynosiła  $1^\circ\text{C}$ , okres oscylacji 40s. Błąd oznaczenia temperatury zeszczenia wynosi  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

## Wyniki badań i dyskusja

W wyniku sterylizacji radiacyjnej zmniejsza się hydrofobowość PUR4PCL1250 o czym świadczy spadek chłonności wody oraz wzrost wartości kąta zwilżania (TABELA1).

In presented work the influence of sterilization with electron-beam 25kGy, 50kGy on polyurethanes based on polyol with different chain length was researched. These polyurethanes were chosen, on the ground of earlier studies [5,6] on manufacturing scaffold for growing bone tissue.

## Experiments

### Materials

The following reactants were used in the synthesis of polyurethanes: 4,4'-methylene bis (p-cyclohexyl isocyanate) (HMDI), poly( $\epsilon$ -caprolactone)diol (PCL)  $M_n \sim 530, 1250$ , dibutyltin dilaurate (DBTDL) purchased from Aldrich Chemical Co. Germany. Polyol was dehydrated during mixing under vacuum for two hours at  $120^\circ\text{C}$ . Ethylene glycol (EG) (POCH, Gliwice) was dried under molecular sieve. The others chemicals were used as received.

### Synthesis of polyurethanes

Polyurethanes synthesized in mold by two step process. Polyurethanes with molar ratio diisocyanates to polyol 4:1 for PCL  $M_n \sim 1250$  and 2:1 for PCL  $M_n \sim 530$  assigned PUR4PCL1250 and PUR2PCL530 were obtained.

### Sterilization

The polyurethane samples were sterilized (25kGy, 50kGy) using electron beam at room temperature in Electronika 10/10. The properties of PUR were measured after two weeks from radiation.

### Water absorption

Water absorption of polymers was examined at  $37^\circ\text{C}$  in distilled water. The samples before immersion were dried to constant mass. They were removed from water after 24 hours, wiped gently with filter paper and weighted using an analytical balance. The samples mass change resulting from the water uptake was calculated according to the formula:  $\Delta m = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$ , where:  $m_0$  and  $m_1$  are the masses of dry and wet samples, respectively.

### Contact angle

Contact angle was measured at room temperature for water. The value of contact angle was performed by goniometer PGX. The value is an arithmetic mean of six measurements.

### Mechanical properties

The mechanical properties; tensile strength, elongation at break, were measured using INSTRON 1115 machine. Standard samples, according to ISO527 were used

### Thermal analysis-MDSC

MDSC measurements were performed via TA Instruments model DSCQ1000 equipped with a liquid nitrogen cooling unit. The samples with average weight of 10.0 mg were scanned at a ramp rate  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ , oscillation amplitude  $1^\circ\text{C}$  and oscillation period 40s. Temperature accuracy  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

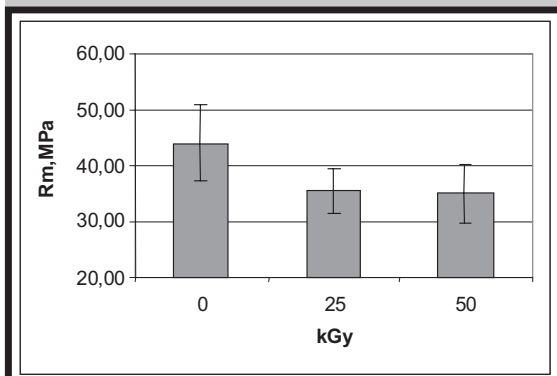
## Results and discussion

The irradiated PUR4PCL1250 is more hydrophobic which is proved by the decrease of water absorption and increase in contact angle (TABLE1).

This can be due to breakage of macromolecule chain at urethane bond and decreasing of amount of polar groups. For PUR2PCL530 water absorption and contact angle increases with increasing dose of radiation (TABLE1). It can

Rodzaj polimeru Type of polymer	Dawka promieniowania Radiation dose [kGy]	Chłonność wody Water absorption [%]	Kąt zwilżania Contact angle [°]
PUR4PCL1250	0	1,96±0,04	92,9±4,9
	25	1,91±0,14	108,8±2,9
	50	1,79±0,9	111,4±2,1
PUR2PCL530	0	1,70±0,04	100,8±1,7
	25	1,76±0,04	114,7±1,4
	50	1,80±0,10	111,1±0,8

**TABELA.1** Wpływ sterylizacji radiacyjnej na hydrofilowość PUR.  
**TABLE1.** Influence of radiation sterilization on hydrophilicity of PUR.



**RYS. 1.** Wytrzymałość na rozciąganie PUR2PCL530.  
**FIG. 1.** Tensile strength of PUR2PCL530.

Może to świadczyć o rozrywaniu makrocząsteczek w ugrupowaniu uretanowym i zmniejszaniu ilości grup polarnych. Dla PUR2PCL530 (TABELA1) chłonność wody i kąt zwilżania rośnie ze wzrastającą dawką promieniowania. Może to być spowodowane reorganizacją domen, a w rezultacie migracją hydrofobowych segmentów giętkich na powierzchnię materiału.

Wytrzymałość na rozciąganie badanych materiałów zmniejsza się w porównaniu do próbek w stanie wyjściowym (RYS.1,2). Temperatury zeszklenia segmentów miękkich ( $T_{g1}$ ) badanych poliuretanów obniżają się wraz ze wzrostem dawki promieniowania, a segmentów sztywnych ( $T_{g2}$ ) przesuwają się w kierunku wyższych temperatur co może świadczyć o postępującym rozdziale fazowym (TABELA 2).

## Podziękowania

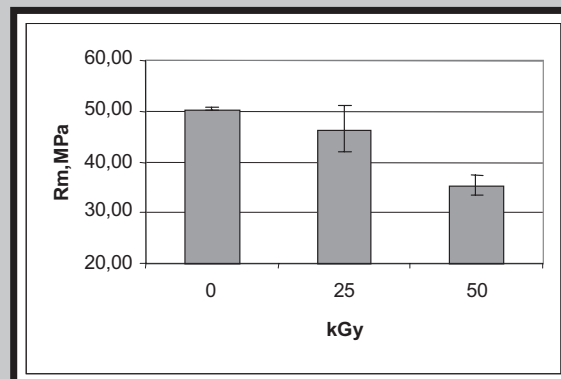
Praca finansowana z grantu badawczego zamawianego grant KBN-082/T08/2002.

## Piśmiennictwo

- [1] K.J. Hemmerich; Medical Device & Diagnostic Industry Magazine.
- [2] S. Pierpoint, J. Silverman et al: Radiation Physics and Chemistry 62 (2001) 163-169.
- [3] H. Shintani: Radiation Physics and Chemistry 47 (1996) 139-148.

Rodzaj PUR Type of PUR	Dawka promieniowania Radiation dose [kGy]	$T_{g1}$ [°C]	$T_{g2}$ [°C]
PUR2PCL530	0	28.4	207.1
	25	23.3	234.9
	50	22.6	235.9
PUR4PCL1250	0	1.9	206.1
	25	-2.5	228.4
	50	-5.0	234.3

**TABELA 2.** Wpływ sterylizacji radiacyjnej na charakterystykę termiczną PUR.  
**TABLE 2.** Influence of radiation sterilization on PUR thermal characteristics.



**RYS. 2.** Wytrzymałość na rozciąganie PUR4PCL1250.  
**FIG. 2.** Tensile strength of PUR4PCL1250.

be caused by reorganization of domains and as result migration of hydrophobic soft segments towards surface. Tensile strength of irradiated materials decreases in comparison with samples before sterilization (FIG.1,2). Glass transition temperatures of soft segments ( $T_{g1}$ ) of researched polyurethanes decreases together with the increase of radiation dose and glass transition temperatures of hard segments ( $T_{g2}$ ) move in the direction of higher temperatures, which can prove better phase separation.

## Acknowledgments

This research was financed from research grand KBN-082/T08/2002.

## References

- [4] K. Gorna, S. Gogolewski: Polymer Degradation and Stability 79 (2003) 465-474.
- [5] M. Bil, J. Ryszkowska: Pomerania-Plast 2-4 czerwca 2004 Szczecin-Międzyzdroje.
- [6] M. Bil, J. Ryszkowska et al: E-MRS Fall Meeting 6-10 September, 2004, Warszawa.