

ne polimerem laktydowo-węglanowym. Zastosowana metoda osadzania tworzywa fosforanowego na wybranym podłożu poliuretanowym pozwala realizować założoną wielkość porów w kształtce kompozytowej. Ilość wprowadzonej do porów tworzywa porowatego fazy polimerowej może być kontrolowana parametrami procesu polimeryzacji, natomiast poprzez modyfikację składu chemicznego kopolimeru istnieje możliwość optymalizacji szybkości biodegradacji fazy polimerowej w kompozycie.

Podziękowania

Praca finansowana z grantu KBN No05/PBZ-KBN-082/T08/2002/06

Piśmiennictwo

- [1] L.L. Hench, "Bioceramics", J.Am. Ceram. Soc., 81(7), (1998), 1705-1728.
 [2] Chłopek J., "Kompozyty w medycynie", Kompozyty, 1(1), (2001), 50-54.
 [3] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, Kam W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review", Composites Science and Technology, 61, (2001), 1189-1224.
 [4] M. Szafran, G. Rokicki, W. Lipiec, K. Konopna, K. Kurzydłowski,

the copolymer chemical composition it is possible to optimize the biodegradation rate of the polymer phase in the composition.

Acknowledgements

This work was financially supported by research grant PBZ-KBN-082/T08/2002/06

References

- "Porowata ceramika infiltrowana metalami i polimerami", Kompozyty, 2(5), (2002), 313-317.
 [5] M. Szafran, W. Lipiec, "Kompozyty ceramika-poli(metakrylan metylu) o osnowie z ceramicznego tworzywa porowatego z tlenku glinu otrzymanego metodą osadzania ceramicznej masy leejnej na podłożu polimerowym", Kompozyty, 4(10), (2004), 216-220.
 [6] M. Szafran, G. Rokicki, E. Bobryk, A. Lamenta, "Kompozyty ceramika-polimer o osnowie z ceramicznego tworzywa porowatego z gradientem porowatości", Kompozyty, 4(11), (2004), 231-236.

WPŁYW NAŚWIETLANIA PROMIENIOWANIEM UV I DZIAŁANIA PLAZMY H₂O₂ NA WŁAŚCIWOŚCI POLISULFONU I POLIPROPYLENU

JOANNA KOWAL*, BARBARA CZAJKOWSKA**, EWA BULWAN*

*WYDZIAŁ CHEMII UJ, KRAKÓW,

**COLLEGIUM MEDICUM UJ KRAKÓW

[Inżynieria Biomateriałów, 38-43,(2004),154-157]

Wprowadzenie

Polisulfon jest materiałem często stosowanym do otrzymywania membran filtracyjnych (np. do hemodializy) oraz do produkcji różnego typu implantów [1, 2]. Hydrofobowy charakter powierzchni polisulfonu, wynikający z budowy chemicznej tego polimeru, jest przyczyną zanieczyszczenia membran substancjami białkowymi [3]. Zmniejszenie hydrofobowości powierzchni poprzez wprowadzenie ugrupowań polarnych powoduje, że proces adsorpcji białek ulega zahamowaniu. Izotaktyczny polipropylen jest wykorzystywany między innymi do produkcji siatek chirurgicznych. W pracy badano wpływ naświetlania polisulfonu i polipropylenu promieniowaniem UV (254 i 265 nm) oraz efekt działania plazmy H₂O₂. Obserwowano zmiany zachodzące na powierzchniach polimerów.

Materiały i metodyka

Materiały: polisulfon (Aldrich, Mn = 16000), monofilamen-

THE EFFECT OF UV IRRADIATION AND H₂O₂ PLASMA TREATMENT ON THE PROPERTIES OF POLYSULFONE AND POLYPROPYLENE

JOANNA KOWAL*, BARBARA CZAJKOWSKA**, EWA BULWAN*

*FACULTY OF CHEMISTRY UJ, KRAKÓW,

**COLLEGIUM MEDICUM UJ KRAKÓW,

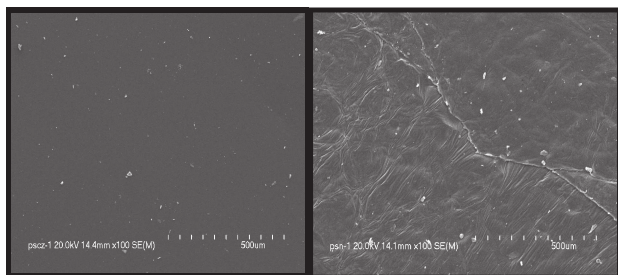
[Engineering of Biomaterials, 38-43,(2004),154-157]

Introduction

Polysulfone is frequently used as a material for filtration membranes (eg., for haemo dialysis) and medical implants of various types [1, 2]. The hydrophobic character of polysulfone surface, resulting from its chemical structure, is the reason of membrane fouling with proteins [3]. This effect can be diminished by making the surface more hydrophilic by the introduction of polar groups. Isotactic polypropylene is applied to the production of surgical mesh. In this paper the effect of the irradiation of polysulfone with the UV light absorbed by polysulfone and the effect of plasma H₂O₂ treatment was studied. The changes of the polymer surface were monitored.

Materials and methods

Materials: polysulfone (Aldrich, Mn = 16000), isotactic



RYS.1. Obraz SEM niemodyfikowanego filmu polisulfonowego.
FIG.1. SEM micrograph of PSU unmodified film.

RYS. 2. Obraz SEM filmu polisulfonowego po 12h naświetlania.
FIG. 2. SEM micrograph of PSU film irradiated for 12 h.



RYS. 3. Obraz SEM ompozytu (PP+PSU) poddanego działaniu plazmy H₂O₂.
FIG.3. (PP+PSU) composite after plasma treatment.

RYS.4. Obraz SEM siatki polipropylenowej poddanej działaniu plazmy H₂O₂.
FIG.4. Polypropylene mesh after H₂O₂ plasma treatment.

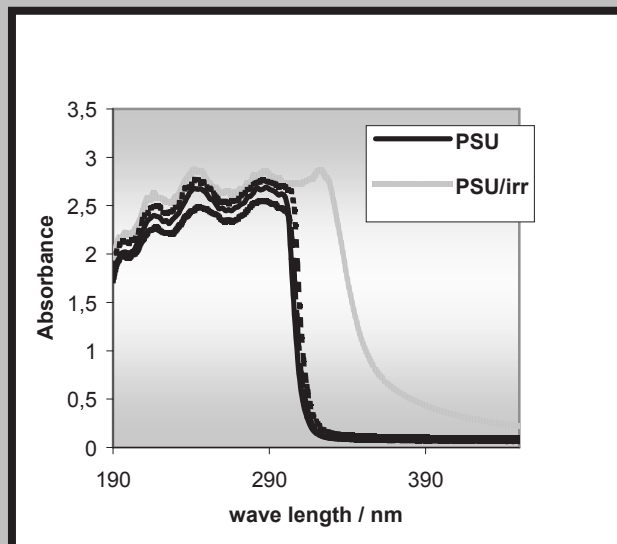
55, Bruker (FTIR), FTIR Excalibur (ATR) oraz Renishow 2000 (RS). Obserwacje SEM prowadzono przy użyciu mikroskopu JSM-5410 Jeol. Materiały naświetlano promieniowaniem UV ($\lambda=254$ and 265 nm) emitowanym przez średniociśnieniową lampę ASH 400 (otrzymane próbki oznaczono jako PSU/irr, (PP+PSU)/irr and PP/irr), a także poddawano działaniu plazmy H₂O₂ (tak uzyskane próbki oznaczono jako PSU/pl, (PP+PSU)/pl and PP/pl).

Wyjściowe i zmodyfikowane próbki umieszczano następnie w roztworze albuminy wołowej (6%) na okres 48 godzin, splukiwano dwukrotnie buforem fosforanowym i suszono w temperaturze pokojowej. Materiały z zaadsorbowaną albuminą zanurzano w wodnym roztworze (2cm³), zawierającym poliheksametylenobiguanid (0,0001%), poloksamer (0,05%), hydroksypropylometylocelulozę (0,15%) i Na₂EDTA (0,02%), na 3 godziny (roztwór GOC). Ilość albuminy oznaczano metodą spektrofotometryczną rejestrując widmo UV względem GOC (absorbancja GOC jest zaniębiana dla $\lambda>250$).

Wyniki i dyskusja

Obserwacje SEM wykazały, że zmodyfikowane powierzchnie polisulfonu (homogeniczne filmy i kompozyty) charakteryzują się znacznie większą szorstkością niż próbki oryginalne (porównaj RYS.1-3). Nie stwierdzono natomiast zmian szorstkości siatki PP (RYS.4).

Na RYSUNKU 5 przedstawiono widma UV niemodyfikowanego filmu PSU i filmów zmodyfikowanych. Absorbancja rozciągająca się w kierunku fal dłuższych (300 - 400 nm), odpowiedzialna za żółknięcie próbek, jest związana z tworzeniem koniugowanych struktur polifenolowych [4].



RYS. 5. Widma UV próbek PSU przed modyfikacją, po naświetlaniu promieniowaniem UV w ciągu 12 godzin i trawieniu plazmą H₂O₂ (1 i 2 cykle).
FIG. 5. The UV absorption spectra of PSU samples before modification, after UV irradiation for 12 h and plasma treatment (1 and 2 cycles).

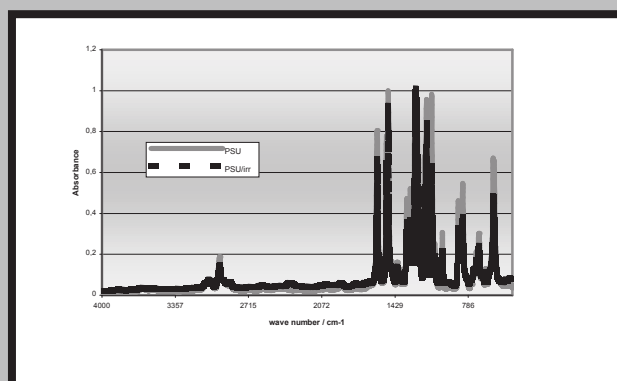


FIG. 6. The IR spectra of PSU films: unmodified and irradiated for 12 h.

polypropylene surgical mesh (PP) (Bard). The samples were prepared in the form of homogeneous films (PSU) or composites consisting of monofilament polypropylene mesh covered with polysulfone thin layer (PP+PSU). The spectra of polymer samples were recorded with 8452A Hewlett Packard (UV-VIS), EQUINOX 55, Bruker (FTIR), FTIR Excalibur (ATR) and Renishow 2000 (RS) spectrophotometers. SEM observations were performed with JSM-5410 Jeol instrument. The samples were irradiated with the UV light ($\lambda=254$ and 265 nm) with the aid of ASH 400 medium pressure mercury lamp (resulting samples denoted as PSU/irr, (PP+PSU)/irr and PP/irr) as well as subjected to plasma H₂O₂ etching in a Sterrad 100 system (resulting samples denoted as PSU/pl, (PP+PSU)/pl and PP/pl). The original and modified samples were then put into a bovine serum albumin solution (6%) for 48 h, rinsed with phosphate buffer two times and dried at room temperature. Materials with adsorbed albumin were then immersed for 3 h in the GOC solution (2 cm³), containing poliheksametylenobiguanide (0,0001%), poloxamer (0,05%), hydroxypropylmetylocelulozę (0,15%) and Na₂EDTA (0,02%). The amount of albumin was determined by recording the UV spectrum with GOC as a reference and the evaluation of

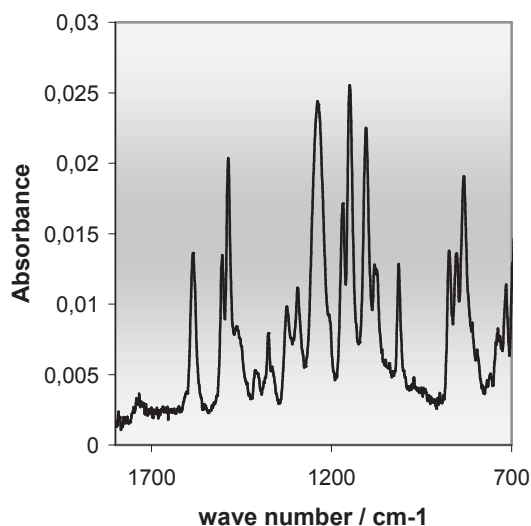
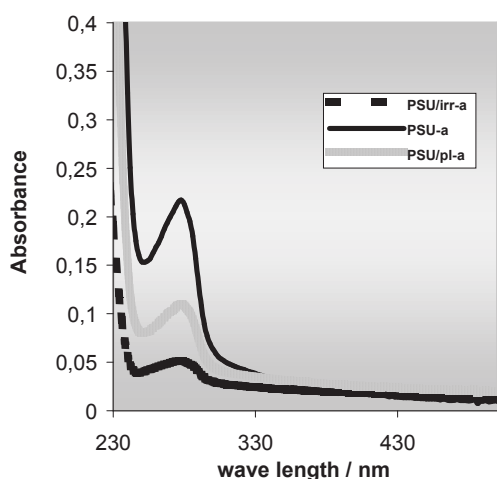


FIG. 7. IR ATR spectrum of (PP+PSU) composite after H_2O_2 plasma treatment.



RYS. 8. Widmo UV albuminy usuniętej z powierzchni PSU, PSU/pl i PSU/irr.
FIG. 8. UV absorption spectra of albumin removed from PSU, PSU/pl and PSU/irr.

towa siatka chirurgiczna z izotaktycznego polipropylenu (PP) (Bard). Próbkę otrzymano w postaci homogenicznych filmów lub kompozytów złożonych siatki PP pokrytej cienką warstwą polisulfonową (PP+PSU).

Widma próbek polimerowych rejestrowano za pomocą spektrofotometrów 8452A Hewlett Packard (UV-VIS), EQUINOX. Analiza widm IR wykazała obniżenie absorbancji w zakresie częstości drgań grupy sulfonowej (1152 cm^{-1}) oraz grupy eterowej (1245 cm^{-1} i 791 cm^{-1}) [5], co świadczy o degradacji polisulfonu w wyniku modyfikacji. Stwierdzono również tworzenie ugrupowań karbonylowych ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) i hydroksylowych ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$) [5] (przykładowe widma przedstawiono na RYS. 6 i 7). Widma polipropylenu w zakresie IR nie uległy zmianie po przeprowadzeniu modyfikacji.

Ilość albuminy wołowej zaadsorbowanej na zmodyfikowanych przez naświetlanie filmach PSU/irr i kompozytach (PP+PSU)/irr jest znacznie niższa od ilości albuminy zdję-

protein adsorption was done with a spectrophotometric method at 280 nm (absorbance of the GOC solution at $\lambda > 250\text{ nm}$ is negligible).

Results and discussion

The modified surfaces of PSU (homogeneous films and composites) present a much rougher morphology than the cast PSU, which was observed in SEM micrographs (see FIG. 1-3). No changes in roughness were observed in the case of polypropylene mesh (FIG. 4).

The UV spectra of unmodified and modified polysulfone films are presented in FIG. 5. The absorption extending into the long wave range of the spectrum (300 - 400 nm), responsible for the yellowing of the samples, was attributed to the formation of conjugated polyphenyl structures [4].

The decrease of sulfone (1152 cm^{-1}) and ether (1245 cm^{-1} and 791 cm^{-1}) bands [5] connected with the degradation of polysulfone as well as the formation of carbonyl ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) and hydroxyl ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$) groups [5] were confirmed by spectroscopic measurements in the IR region carried out for modified samples (see for example FIG. 6 and 7).

The spectra of modified polypropylene were almost identical with the spectra of original samples.

The amount of bovine serum albumin adsorbed on the modified polysulfone surfaces, PSU/irr and (PP+PSU)/irr is considerably lower than that taken of from the original films and composites. Plasma treatment of PSU and (PP+PSU) leads also to the decrease in albumin adsorption, but the effect is smaller than in the case of photochemical modification. The small decrease in albumin adsorption was observed for PP mesh modified with plasma. The UV spectra of albumin removed from the PSU samples (PSU unmodified, PSU irradiated for 12 h and PSU after plasma treatment, solutions in GOC) are presented in FIG. 8; the values of absorbance at the maximum of albumin band (280 nm) for investigated materials are collected in TABLE 1.

It was previously established [6] that the contact angle of water to the investigated PSU films and composites (PP+PSU) visibly decreased after UV irradiation and plasma treatment (e.g., PSU: 82° , PSU/irr: 44° , PSU/pl: 63°), which

Próbka Sample	Absorbancja przy 280 nm Absorbance at 280 nm
PSU	0,216
PSU/irr	0,05
PSU/pl	0,108
PP	0,091
PP/irr	0,091
PP/pl	0,082
(PP+PSU)	0,267
(PP+PSU)/irr	0,091
(PP+PSU)/pl	0,108

TABELA 1. Absorbancja albuminy (280 nm) usuniętej z powierzchni badanych materiałów.
TABLE 1. Absorbance of albumin removed from the surface of investigated materials.

confirms the decrease in hydrophobicity of modified polysulfone surfaces and is in agreement with the observed diminished albumin adsorption.

Conclusions

Taking into account the presented results, one can con-

tej z niemodyfikowanych filmów PSU i kompozytów. Działanie plazmy również prowadzi do zahamowania adsorpcji, lecz efekt ten jest mniejszy niż w przypadku modyfikacji fotochemicznej. Stwierdzono nieznaczne obniżenie ilości albuminy zaadsorbowanej na siatkach PP modyfikowanych plazmowo. Widma UV albuminy usuniętej z próbek PSU (PSU niemodyfikowany, PSU naświetlony przez 12 godzin i PSU poddany działaniu plazmy H₂O₂) przedstawiono na RYS. 8; wartości absorbancji przy maksimum pasma albuminy (280 nm) dla badanych materiałów zebrano w TABELI 1.

Na podstawie wcześniejszych badań [6] stwierdzono, że kąty zwilżania folii PSU i kompozytów (PP+PSU) przez wodę znacząco malały po naświetlaniu promieniowaniem UV i plazmą H₂O₂ (PSU/irr: 44°, PSU/pl: 63°), co świadczy o zmniejszeniu hydrofobowości modyfikowanego polisulfonu i jest zgodne z wykazanim w tej pracy zahamowaniem adsorpcji albuminy na modyfikowanych powierzchniach.

Wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że naświetlanie polisulfonu promieniowaniem UV absorbowanym przez ten polimer (254 i 265 nm) w obecności tlenu molekularnego jak również poddanie polisulfonu działaniu plazmy H₂O₂ zmienia powierzchnię polimeru czyniąc ją bardziej hydrofilową dzięki utworzeniu polarnych grup zawierających tlen (karbonylowe, hydroksylowe). Modyfikacja fotochemiczna i plazmowa powodują obniżenie zdolności polisulfonu do adsorpcji albuminy. Reasumując można stwierdzić, że modyfikacja pod wpływem promieniowania UV i plazmy H₂O₂ może stanowić metodę zmian właściwości badanego materiału w zależności od potrzeb aplikacyjnych.

WPŁYW CHEMICZNEJ I FIZYCZNEJ MODYFIKACJI POWIERZCHNI POLISULFONU NA REAKCJE KOMÓRKOWE IN VITRO

B. CZAJKOWSKA*, J. KOWAL**, M. BŁAŻEWICZ*** M. PTAK*, M. BOBEK*, J. CIEŚLIK*

*KATEDRA IMMUNOLOGII COL.MED. U.J

**WYDZIAŁ CHEMII U.J

*** WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI AGH

[Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 157-160]

Polisulfon od wielu lat stosowany jest w różnych dziedzinach medycyny, zarówno do produkcji sprzętu medycznego, membran do dializy, jak i różnego rodzaju implantów. Tę różnorodność zastosowań PSU zawdzięcza swoim właściwościom fizykochemicznym i ogólnie uznanej biouzgodności. Nowoczesne podejście do zastosowań biomateriałów nie uznaje uniwersalnego pojęcia biouzgodności, a odnosi je raczej do miejsca anatomicznego zastosowania lub też (w przypadku sprzętu medycznego) zaproponowanego przeznaczenia. Istnieje więc możliwość doboru materiału o

clude that the irradiation of polysulfone with the light absorbed by the polymer (254 and 265 nm) in the presence of molecular oxygen as well as the treatment with H₂O₂ plasma change polysulfone surface making it more hydrophilic due to the introduction of polar groups containing oxygen (carbonyl, hydroxyl). These modifications resulted in the diminished ability of polysulfone to adsorb albumin. Polypropylene surgical mesh is resistant to the UV irradiation and plasma H₂O₂. Thus the photochemical modification and H₂O₂ plasma treatment can be considered as methods changing the properties of an investigated biomaterial accordingly to a particular application.

References

- [1] S. Savariar, G. S. Underwood, E. M. Dickinson, P. J. Schielke, A. S. Hay, Desalination 144 (2002) 15.
- [2] J. J. W. A van Loon, J. Bierkens, J. Maes, G. E. R. Schoesters, D. Ooms, B. Z. Doulabi, J. P. Veldhuijzen, J. Biomed. Mat. Res. 29 (1995) 1155.
- [3] M. Ulbricht, M. Riedel, U. Marx, J. Membr. Sci. 120 (1996) 239
- [4] C. N. R. Rao, in: Ultra - Violet and Visible spectroscopy. Chemical applications, Butterworths, London 1967.
- [5] L. J. Bellany, in: Infra-red spectra of complex molecules, John Wiley and Sons, New York 1975.
- [6] J. Kowal, B. Czajkowska, E. Bulwan, M. Błażewicz, E. Pamuła, "Modification of polysulfone by means of UV irradiation and H₂O₂ plasma treatment", poster, European Cells&Materials Conference ECM V, Davos, June 2004.

THE IMPACT OF CHEMICAL AND PHYSICAL MODIFICATION OF POLYSULFONE SURFACE ON CELLULAR REACTIONS IN VITRO

B. CZAJKOWSKA*, J. KOWAL**, M. BŁAŻEWICZ***, M. PTAK*, M. BOBEK*, J. CIEŚLIK*

*DEPT. OF IMMUNOLOGY, COLL. MED., JAGIELLONIAN UNIVERSITY

**FACULTY OF CHEMISTRY JAGIELLONIAN UNIVERSITY

***FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

[Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 157-160]

Polysulfone has for years been used in various medical applications in both manufacture of medical equipment, dialysis films and implants of various types. This wide variety of PSU applications is due to its physico-chemical properties and generally recognised biocompatibility. In the present