

# WPŁYW PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO NA POLI(SILOKSANOURETANY) - MATERIAŁU PRZEZNACZONEGO DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

IZABELA LEGOCKA, JAROSŁAW SADŁO, STANISŁAW WARCHOŁ,  
GRAŻYNA PRZYBYTNIK

INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ,  
UL. DORODNA 16, 03-195 WARSZAWA

[Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 197-198]

Polimery są najważniejszą grupą materiałów stosowaną w inżynierii genetycznej do wytwarzania rusztołów dla różnych tkanek, w tym kości i innych tkanek zmineralizowanych. Jednym z tworzyw przeznaczonych do tego celu są segmentowe poli(siloksanouretany), w których możliwe jest wprowadzenie w szerokim zakresie zmian strukturalnych pozwalających na uzyskanie pożądanych właściwości [1]. Materiały te wykazują bardzo dobre parametry mechaniczne, mogą tworzyć pianki z których stosunkowo łatwo uzyskuje się różnego typu kształty anatomiczne, są odporne chemicznie, ich powierzchnia jest podatna na różnego typu modyfikacje. Użyte do badań polimery uzyskano dzięki uprzejmości Instytutu Chemii Przemysłowej, Warszawa.

Wykonywane badania koncentrowały się na wyselekcjonowaniu biodegradowalnych polimerów na bazie poliuretanu, które jednocześnie mogą być sterylizowane radiacyjnie. Taki proces prowadzi nie tylko do wyeliminowania patogennych mikroorganizmów, lecz również może pociągać za sobą degradację i sieciowanie materiałów polimerowych. Dlatego

też wskazane jest kontrolowanie procesu z punktu widzenia chemicznego, a także optymalizowanie struktury materiału pod kątem jego przydatności do zastosowań w inżynierii tkankowej. Ponieważ sterylizacja radiacyjna może być istotnym elementem procesu wytwarzania rusztowania, wyselekcjonowane polimery powinny być zbadane przed i po napromieniowaniu, w celu określenia ewentualnych zmian ich właściwości.

Badane materiały były napromieniowane dawką 28 kGy, która jest często stosowana do sterylizacji radiacyjnej wyrobów medycznych. Korzystano z dwóch źródeł promieniowania - wiązki elektronów o energii 10 MeV uzyskanej w liniowym akceleratorze LAE 13/9 i źródła gamma <sup>60</sup>Co Mineyola. Wpływ promieniowania jonizującego na poli(silok-

# AN INFLUENCE OF IONISING RADIATION ON POLY(SILOXANEURETHANES) - MATERIAL FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

IZABELA LEGOCKA, JAROSŁAW SADŁO, STANISŁAW WARCHOŁ,  
GRAŻYNA PRZYBYTNIK

INSTITUTE OF NUCLEAR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,  
UL. DORODNA 16, 03-195 WARSZAWA

[Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 197-198]

Polymers are the primary materials for scaffolds in various tissue engineering applications, including bone and other mineralized tissues. Segmented poly(siloxaneurethanes) allow the structural variations to achieve a range of desired properties [1]. The materials reveal very good mechanical properties, can form froth that facilitates cells settling, is chemical resistant, possesses surface which is relatively easily modified. The urethane-based polymers were kindly provided by Industrial Chemistry Researching Institute, Warsaw.

Investigated block copolymers consist of rigid segments (diisocyanate - IPDI fragments common for all samples) and

flexible ones (oligosiloxane-diols).

Our recent efforts have been focused on the development of biodegradable urethane-based polymers which can be sterilized by ionising radiation. Such treatment involves not only

elimination of the pathogenic microorganisms but also degradation and cross-linking of the polymeric material [2]. Therefore it is necessary to control such process from chemical point of view and to optimize a structure of material designed for tissue engineering. Since the radiation sterilization might be the important stage of scaffold fabrication, the selected polymers have to be investigated before and after irradiation in order to detect any changes in their properties. The polymers were irradiated with a dose of 28 kGy, frequently used for sterilization of many medical products. Two sources of irradiation were applied - scanned beam of 10 MeV electrons from the linac LAE 13/9 and <sup>60</sup>Co gamma source (Mineyola). The effect of ionising radiation on poly(siloxaneurethanes) of varying length segments was

Struktura chemiczna próbek				
No	NCO/OH	Oligosiloksanodiole		
1	2:1	$\text{HO}-\text{R}-\left[ \begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{Me} \end{array} \right]_n-\left[ \begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{Si}-\text{R}-\text{OH} \\   \\ \text{Me} \end{array} \right]$	n=30	R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -
2	3,5:1		n=30	R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -
3	2:1		n=40	R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
4	3,5:1		n=40	R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
5	2:1		n=10	R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -
6	3,5:1		n=10	R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -
7	3,5:1		n=20	R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -

TABELA. Struktura chemiczna wybranych poli(siloksanouretanów).  
TABLE. Chemical structure of selected poly(siloxaneurethanes).

sanouretan) o różnej długości segmentów był badany następującymi metodami: EPR, DRS, FTIR-ART i SFE. W temperaturze otoczenia rodniki generowane pod wpływem promieniowania jonizującego są nietrwałe i przekształcają się w produkty diamagnetyczne. Zatem zachodziła konieczność, aby pomiary EPR wykonać dla próbek napromienionych w temperaturze ciekłego azotu. Uzyskane widma wskazują na obecność co najmniej trzech rodników trwałych w warunkach kriogenicznych; jednym z nich jest rodnik metylowy powstający w wyniku homolitycznego pęknięcia wiązania pomiędzy grupą  $\text{CH}_3$  i atomem krzemu. Napromienienie próbek dawką 28 kGy nie wpływało natomiast na kształt i natężenie widm FTIR względem materiału wyjściowego. Z drugiej jednak strony zmiany kąta zwilżania oraz wartości SFE wskazują, że wskutek działania promieniowania jonizującego właściwości powierzchni uległy modyfikacji. Stwierdzono, że hydrofobowy charakter powierzchni poli(siloksanouretanów) nieznacznie wzrasta. Zmniejszenie właściwości hydrofilowych świadczy o zwiększonym udziale segmentów siloksanodiolowych w zewnętrznej warstwie na skutek przemieszczenia indukowanego promieniowaniem jonizującym. Innym powodem tego zjawiska może być uszkodzenie grup polarnych występujących w materiale wyjściowym, tj. grup funkcyjnych -OH oraz -NCO. Powszechnie przyjmuje się, że w warunkach proliferacji tkanek *in vitro* (w środowisku wodnym) równowaga hydrofilowo/hydrofobowa rusztowania jest istotnym czynnikiem determinującym adhezję, wzrost, migrację i zróżnicowanie komórek [3, 4]. Ponieważ jednak po napromienieniu wzrost kąta zwilżania nie przekracza 5%, modyfikacja powierzchni nie powinna mieć znaczącego wpływu na pozytywne oddziaływanie z komórkami. Wydaje się, że spadek zawartości segmentów izocyjanianowych w stosunku do udziału grup hydroksylowych (próbki Nr 1 i 2) zmniejsza wzrost właściwości hydrofobowych powierzchni. Może to wynikać z większej promieniowrażliwości grup -NCO. Jednak potwierdzenie tej hipotezy wymaga dalszych badań.

studied with several methods: EPR, DRS, FTIR-ATR and SFE.

At ambient temperature the radicals generated upon irradiation are unstable and decay to diamagnetic products. Therefore the EPR measurements were performed also for the samples irradiated at 77 K. The spectra indicate that at least three stable radicals are present under cryogenic condition; one of them is methyl radical formed via homolytic scission of the bond between  $\text{CH}_3$  group and silicon atom. Irradiation of the samples with a dose of 28 kGy does not influence IR spectra of the materials. On the other hand, variations in the contact angle  $\theta$  and SFE values show that the surface property undergoes modification upon ionising radiation. It was observed that the hydrophobic character of poly(siloxaneurethane) surface slightly increases. The reduction of hydrophilic properties indicates that the contribution of siloxanediol segments in the superficial layer is enhanced due to their displacement induced by ionising radiation. The other reason of such phenomenon could result from the damage of polar residues occurring in the pattern substance, i.e. -OH and -NCO functional groups. It is generally accepted that under *in vitro* tissue culture conditions (in an aqueous medium) the hydrophilic/hydrophobic balance of scaffold is an important factor determining cell adhesion, growth, migration, and differentiated function [3,4]. It was found that upon irradiation an increase of the contact angle values is not higher than 5%, so the modifications are probably insignificant for positive interaction with cells. For samples No 1 and 3 even smaller changes in contact angles and SFE values were observed (aqua). It seems that the lower contribution of isocyanate component in comparison with hydroxyl groups reduces the increase of hydrophobic properties of the surfaces. The effect could rise from higher radiosensitivity of -NCO groups. However further investigation seems to be necessary to verify this hypothesis.

## Piśmiennictwo

- [1] Kwiatkowski et al., *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 11 (2) 107-114 (2003).  
 [2] "Radiation Processing of Polymers" Ed. Singh A, Silverman J. Hanser, Munchen 1992.

## References

- [3] Cima L.G. et al., *J. Biomech. Eng.* 113, 143-151 (1991).  
 [4] "Principles of Tissue Engineering" Pachence J.M., Kohn J., Academic Press, 2000, 263-277.