

Małgorzata SZYMICZEK

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny

## Ocena wpływu starzenia na własności poliuretanu stosowanego w medycynie

**Streszczenie.** Praca prezentuje wstępne wyniki badań wpływu procesu starzenia na wybrane własności mechaniczne poliuretanu termoplastycznego wykorzystywanego w medycynie m.in. na elementy sztucznego serca. Proces degradacji starzeniowej przeprowadzono w środowisku sztucznego osocza w temperaturze  $70 \pm 1^\circ\text{C}$  w czasie 168h. Badania zmian własności dokonywano w 24h odstępach czasowych. Oceny wpływu procesu starzenia na własności mechaniczne dokonano na podstawie badań twardości metodą Shore'a A, elastyczności metodą Shore'a oraz wydłużenia przy rozciąganiu mierzonego po odciążeniu próbki.

### THE IMPACT EVALUATION OF AGEING ON PROPERTIES OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE USED IN MEDICINE

**Summary.** In the paper presents preliminary results of research on the impact of ageing on selected mechanical properties of thermoplastic polyurethane used in medicine, among others, on elements of the artificial heart. The ageing degradation process was performed in an artificial blood plasma at a temperature of  $70 \pm 1^\circ\text{C}$  for 168h. Research of changes properties were performed in 24h intervals. The impact evaluation of ageing on the mechanical properties was made on the basis of Shore A hardness, Shore'a flexibility and elongation measured after unloading the sample.

#### 1. WSTĘP

Obecnie zużycie materiałów polimerowych w medycynie dochodzi do 50%. Jest to stale rozwijająca się dziedzina, w której ciągle poszukuje się nowych materiałów o coraz lepszych własnościach użytkowych. Przykładowo ciągle wzrasta ilość aparatów i urządzeń medycznych oraz różnorodnych protez (stomatologicznych, naczyń krwionośnych, ścięgien, stawów, kości, zastawek, sztucznego serca itp.), a także syntetycznych nici chirurgicznych, samoprzylepnych klei i opatrunków wykonywanych z materiałów polimerowych [1]. Podstawowym jednak problemem jest zachowanie odpowiednich własności materiału podczas użytkowania, co szczególnie istotne jest w przypadku różnego rodzaju implantów, które muszą charakteryzować się jak największą biogodnością, czyli powinny być nietoksyczne, nie wywoływać stanów zapalnych i innych reakcji immunologicznych, a także zmian składu płynów ustrojowych. Ważnym czynnikiem determinującym przydatność do aplikacji medycznych jest brak właściwości mutagennych i rakotwórczych. Jest to istotne nie tylko w przypadku samego polimeru, ale także produktów powstałych przy rozkładzie [1-3].

Ze względu na specyficzne środowisko pracy (ciało ludzkie) wymaga się, aby materiały te były otrzymywane w sposób powtarzalny z monomerów o wysokiej czystości, a w wyniku sterylizacji i przetwarzania ich struktura chemiczna i molekularna nie będzie ulegać zmianom. Własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne tworzywa polimerowego powinny być adekwatne do funkcji, jaką mają wypełniać [4]. Zatem badania starzeniowe czy zmęczenia prowadzi się w środowisku sztucznego osocza czy śliny, która wykorzystywana jest do określania zmian starzeniowych materiałów stosowanych m.in. na protezy dentystyczne czy aparaty ortodontyczne [5]. W przypadku stosowania tworzyw polimerowych na implanty wewnątrz ustrojowe, szczególnie ważną własnością jest ich trombogenność, czyli zdolność do aktywowania płyt-

kowych i osoczowych czynników krzepnięcia krwi. W kontakcie tworzywa z krwią następuje adsorpcja białek osocza (prowadząca do tworzenia się zakrzepów) [1]. Czynnikiem wpływającym na zastosowanie tworzyw polimerowych na implanty wykorzystywane w ortopedii i chirurgii urazowej są moduł sprężystości podłużnej (moduł Younga), wysoka wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, wytrzymałość zmęczeniowa, odporność na zużycie ściernie oraz wysoka udarność, co jest szczególnie ważne z punktu widzenia implantów polimerowych stosowanych w rekonstrukcji tkanek miękkich oraz chirurgii sercowo-naczyniowej [4].

Materiałem polimerowym stosowanym na elementy urządzeń wspomagających przepływ krwi może być m.in. poliuretan termoplastyczny (TPU) charakteryzujący się odpowiednią biogodnością w kontakcie z krwią i tkankami, niskim kosztem wytwarzania, odpowiednią sprężystością, przez co wykonanie roboczych elementów komory, takich jak membrana i płatki zastawek, korzystnie wpływa na jakość i płynność pracy komory. Niestety, jedną z podstawowych wad jest jego ograniczona wytrzymałość zmęczeniowa, co w przypadku opisywanej aplikacji jest dosyć istotnym problemem. Efektem długotrwałych obciążeń zmęczeniowych jest degradacja zmęczeniowa materiału, co skutkuje powstaniem mikropęknięć na ich powierzchni. W efekcie takiego zniszczenia dochodzi do tak zwanej lokalnej adhezji trombocytów, przez co powstają niepożądane i niebezpieczne skrzepy krwi oraz do uszkodzeń konstrukcji komór np. pęknięć, zerwania membrany [6]. Uszkodzenie konstrukcji może być bardzo niebezpieczne dla życia pacjenta, gdyż wszelkie zakłócenia w pracy komory mogą doprowadzić do powstania między innymi zatorów powietrznych w krwi lub przerwy w jej pracy, co bezpośrednio zagraża życiu pacjenta. Określenie zmian zachodzących pod wpływem starzenia i zmęczenia jest, więc istotne z punktu widzenia aplikacji poliuretanu termoplastycznego w kardiochirurgii. Celem niniejszej pracy była ocena wpływu procesu starzenia na

własności użytkowe termoplastycznych elastomerów poliuretanowych (TPU).

## 2. PRACA WŁASNA

Celem pracy była ocena wpływu procesu starzenia na wybrane własności mechaniczne termoplastycznego elastomeru poliuretanowego (TPU) wykorzystywanego w kardiochirurgii na sztuczne zastawki serca. W ramach pracy wykonano badania twardości odbojności oraz wytrzymałości na rozciąganie w różnych fazach degradacji materiału, który poddano starzeniu cieplnemu.

### 2.1. Materiał badawczy

Próbki do badań wykonano z termoplastycznego elastomeru poliuretanowego na bazie polieteru, o twardości 75A w skali Shore'a, z dodatkiem plastyfikatora, o ograniczonej palności i nie zawierającego halogenu. Tego typu poliuretany są elastyczne odporne na hydrolizę, olej i chemikalia oraz drobnoustroje [7]. Próbki w kształcie wiosełek wykonano metodą wtrysku, zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2:1996 [8].

### 2.2. Badania starzeniowe

Badania starzeniowe przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 10993-13:1998 [9] w sztucznym osoczu przygotowanym według parametrów określonych przez normę PN-EN ISO 10993-15:2000 [10]. Skład chemiczny sztucznego osocza podano w tabeli 2.1. Wszystkie odczynniki chemiczne o odpowiedniej czystości rozpuszczono w wodzie o stopniu czystości 2 według normy ISO 3696 [11] (woda o bardzo małej zawartości zanieczyszczeń nieorganicznych, organicznych i koloidalnych). Skład chemiczny sztucznego osocza podano w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Skład chemiczny sztucznego osocza [9]

Odczynnik chemiczny	Ilość [g/l]
NaCl (chlorek sodu)	6,800
CaCl <sub>2</sub> (chlorek wapnia)	0,200
KCl (chlorek potasu)	0,400
MgSO <sub>4</sub> (siarczan (VI) magnezu)	0,100
NaHCO <sub>3</sub> (wodorowęglan sodu)	2,200
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (wodorofosforan (V) sodu)	0,126
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (dwuwodorofosforan (V) sodu)	0,026

Ze względu na to, iż termoplastyczne elastomery poliuretanowe w znacznej mierze służą do wytwarzania płatków zastawek serca w pompach krwi, których czas implantacji w organizmie nie przekracza 30 dni, wybrano starzenie w warunkach przyspieszonych w odstępach czasowych co 24 godziny do 7 dni. Temperatura przez cały czas trwania procesu starzenia wynosiła 70°C±1°C. Stabilność temperatury uzyskano dzięki zastosowaniu suszarki z wymuszonym obiegiem powietrza, w której umieszczono próbki wykonane z TPU zanurzone w sztucznym osoczu.

### 2.3. Badanie własności mechanicznych

W ramach badań własności mechanicznych przeprowadzono oznaczenie twardości, elastyczności przy odbiciu oraz wytrzymałości na rozciąganie. Badania te wykonano dla wszystkich etapów starzenia (co 24 h przez 7 dni) w odniesieniu do próbek referencyjnych.

Badania twardości termoplastycznych elastomerów poliuretanowych przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 868 [12], wgłębniakiem wg normy PN-93/C-04206 [13]. Pomiar twardości wykonano przy użyciu twardościomierz Shore'a typ A. Według normy wymagana grubość próbek nie powinna być mniejsza niż 6 mm. Ze względu na to, że próbki miały grubość 4,2 mm, badania przeprowadzono, tworząc warstwę z dwóch próbek, co jest dopuszczalne. Powierzchnia próbki, w miejscu styku ze stopką naciskową była płaska, a odległość od krawędzi próbki mierzonej powierzchni wynosiła 10 mm. Bezpośrednio przed badaniem, próbki kondycjonowano w temperaturze otoczenia przez 3 godziny. Dokonano 5 pomiarów twardości, w różnych miejscach próbki, odległych od siebie o co najmniej 6 mm. Odczyt twardości nastąpił po 1s od chwili docisku stopki naciskowej do próbki.

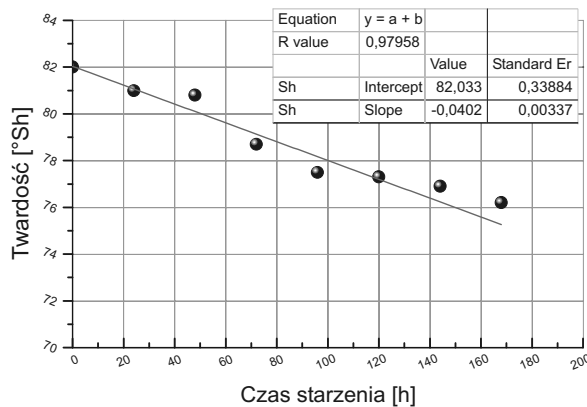
Badanie elastyczności przy odbiciu (tzw. odbojność) przeprowadzono metodą Schob'a zgodnie z normą PN-C-04255:1997 [14]. Dla każdej próbki przeprowadzono trzy pomiary (bez zmiany położenia próbki).

Badania wytrzymałości na rozciąganie termoplastycznych elastomerów poliuretanowych przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527:1996 [8] oraz PN-EN ISO 1798:2001 [15] na maszynie Fritz/Heckert FPZ 100/1. Jednak ze względu na dostępną aparaturę badawczą określono tylko wydłużenie po odciążeniu próbki poddanej maksymalnemu naprężeniu rozciągającemu, gdyż zakres pomiarowy maszyny nie umożliwiał wyznaczenia wytrzymałości na rozciąganie.

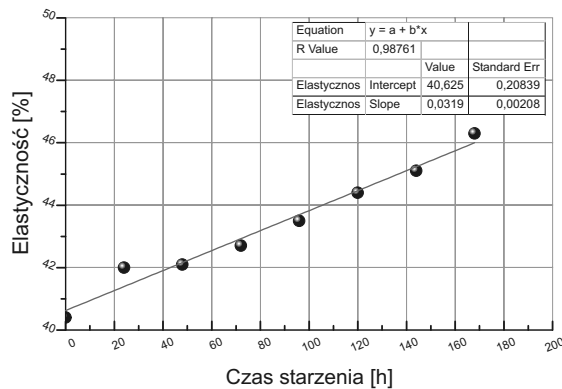
## 3. WYNIKI BADAŃ

Wpływ czasu starzenia na badane własności mechaniczne przedstawiono na kolejnych rysunkach odpowiednio: twardości – Rys. 3.1, odbojności – Rys. 3.2 oraz wydłużenia po zdjęciu obciążenia rozciągającego – Rys. 3.3.

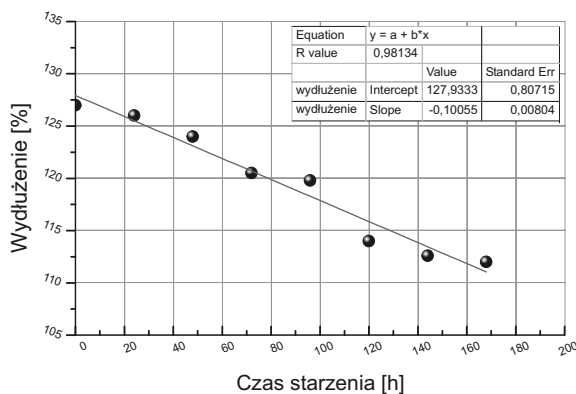
Jak zaobserwowano, próbki po przeprowadzonych badaniach starzeniowych w założonym obszarze nie zmieniły wymiarów, koloru i przezroczystości. Jednak dla pełnego zobrazowania zmian należałoby przeprowadzić badania strukturalne. W pierwszym okresie starzenia, tj. w 48 godzinach, badane własności, jak przedstawiono na wykresach Rys. 3.1-3.3, zmieniają o około 3%. Po tym okresie obserwuje się znaczne zmiany. Największe zmiany w całym okresie degradacji starzeniowej odnotowano dla elastyczności przy odbiciu mierzonej metodą Shob'a około 14%, natomiast najmniejsze dla twardości Shore'a, która wynosiła 8%. Zmiana wydłużenia mierzonego po odciążeniu próbek wynosiła około 12%.



Rys. 3.1. Zależność twardości Shore'a od czasu starzenia w środowisku sztucznego osocza



Rys. 3.2. Zależność odbojności od czasu starzenia w środowisku sztucznego osocza



Rys. 3.3. Zależność wydłużenia od czasu starzenia w środowisku sztucznego osocza

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

- Proces starzenia wpływa na badane własności termoplastycznego elastomeru poliuretanowego. W pierwszych 48h zmiany badanych charakterystyk kształtują

się na poziomie 3%. W kolejnych etapach obserwuje się dalsze zmiany, które po 168h wynoszą 8% – twardość, 12% – wydłużenie po odciążeniu, 14% – odbojność.

- Wraz z czasem starzenia zmniejsza się twardość Shore'a A, a zwiększa się odbojność mierzona metodą Shob'a. Przy czym elastyczność przy odbiciu zmieniała się w większym stopniu niż twardość, co jest korzystnym zjawiskiem z punktu widzenia aplikacji badanego materiału.
- Dla pełnej oceny wpływu procesu starzenia na własności poliuretanu termoplastycznego należy przeprowadzić badania w szerszym obszarze, a także dokonać analizy spektroskopowej i mikroskopowej, zarówno samego poliuretanu termoplastycznego, jak i sztucznego osocza, w którym prowadzono badania.

#### LITERATURA

- [1] Szezyngier W.: Tworzywa sztuczne. Tom 3, OWPR, Rzeszów 1999,
- [2] Florjańczyk Z., Panczka S. (red.): Chemia polimerów. Tom 3. Polimery naturalne i polimery o specjalnych właściwościach, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998,
- [3] Szelest-Lewandowska A., Skupień A., Masiulanis B.: Syntezy i właściwości nowych poliuretanów dla medycyny, Elastometry nr 6, 2002, s. 3-14,
- [4] Nałęcz M. (red.): Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna 2000. Tom 4. Biomateriały, Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa 2001
- [5] Pusz A., Szymiczek M., Michalik K.: Ageing process influence on mechanical properties of polyamide – glass composites applied in dentistry. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 38(1)/2010, s. 49-55,
- [6] Pat. PL 63 283: Pneumatyczna komora wspomaganie serca,
- [7] Materiały informacyjne firmy „Elastogran”,
- [8] PN-EN ISO 527-2:1996 – Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu,
- [9] PN-EN ISO 10993-13:1998 – Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Część 13: Identyfikacja i oznaczenie ilościowe produktów degradacji polimerowych wyrobów medycznych,
- [10] PN-EN ISO 10993-15:2000 – Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Część 15: Identyfikacja i oznaczenie ilościowe produktów degradacji metali i stopów,
- [11] PN-EN ISO 3696:1999 – Woda stosowana w laboratoriach analitycznych. Wymagania i metody badań,
- [12] PN-EN ISO 868:2005 – Tworzywa sztuczne i ebonit – Oznaczanie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza (twardość metodą Shore'a),
- [13] PN-93/C-04206 – Guma. Oznaczenie twardości przez wgniecenie przy użyciu kieszonkowych twardościomierzy,
- [14] PN-C-04255:1997 – Guma. Oznaczenie elastyczności wulkanizatorów przy odbiciu metodą Schoba,
- [15] PN-EN ISO 1798:2001 – Elastyczne tworzywa sztuczne porowate. Oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu.