

Piśmiennictwo

- [1]. A. Zieliński: Niszczenie wodorowe metali nieżelaznych i ich stopów. Gdańsk 1999.
 [2]. N.R. Moody, W.W. Garberich, Mat.Trans.13A (1982) 1055-1061.
 [3]. A. Barnoush, H. Vehoff, Scripta Materialia 55 (2006) 195-198.
 [4]. V. Vignal, C. Valot, R. Oltra, M.Verneau, L. Coudreuse, Corrosion Science 44 (2002), 1477-1496.
 [5]. J.Blaszkiewicz, M. Kamiński, Podstawy korozji materiałów. W-wa 1997.
 [6]. H. Bala, Korozja materiałów-teoria i praktyka. Inżynieria materiałowa nr 5, Częstochowa 2002 r.
 [7]. <http://www.timet.com/cor-p22.htm>

References

- [8]. J-Do Kim, Su-II Pyun, M. Seo, Electrochimica Acta, Vol. 48 (2003) 1123-1130.
 [9]. Y. Xie, X Liu, A.Huang, C. Ding, PK Chu, Biomaterials, 26 (31) 2005, 6129-35
 [10]. T. Kokubo, H. Takadama, Biomaterials 27 (2006), 2907-2915.
 [11]. E. Krasicka-Cydzik, PL Patent No. 324134, Pol. Ziel., 2002.
 [12]. A. Kierzkowska, M. Malinowski, E. Krasicka-Cydzik; J. Achievements in Mat.and Manuf. Eng., Vol. 17 (2006) 89-92.
 [13]. A. Kierzkowska, E. Krasicka-Cydzik, M. Jenek; Engineering of Biomaterials, 47-53 (2005) 146-148.
 [14]. A. Kierzkowska, E. Krasicka-Cydzik, this journal, submitted.

ODPORNOŚĆ RADIACYJNA AROMATYCZNYCH POLIURETANÓW PRZEZNACZONYCH DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH

EWA KORNACKA*, JANUSZ KOZAKIEWICZ**, GRAŻYNA PRZYBYTNIAK*

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

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ,
UL. RYDYGIERA 8, 01-793 WARSZAW, POLAND
E-MAIL: PRZYBYT@ICHTJ.WAW.PL

Streszczenie

Metodą spektroskopii EPR zbadano wpływ promieniowania gamma na poli(siloksanouretan) zbudowany z giętkich segmentów oligodimetylosiloksanowych i sztywnych aromatycznych segmentów uretanowych. Stwierdzono, że wszystkie rodniki indukowane promieniowaniem jonizującym ulegają w obecności tlenu konwersji do rodników nadtlenkowych, będących prekursorami wielu grup funkcyjnych zawierających tlen. Proces przebiega w zakresie temperatur odpowiadających przejściu szklistemu domen siloksanowych t.j. powyżej 150 K. Utlenianie zapobiega sieciowaniu zachodzącemu pomiędzy rodnikami z centrum zlokalizowanym na atomach węgla, natomiast inicjuje tworzenie nowych grup polarnych i mostków tlenowych pomiędzy łańcuchami. Zatem obróbka radiacyjna znacząco modyfikuje charakter poliuretanu, nawet wtedy jeśli jeden z jego segmentów (aromatyczne pierścienie segmentów uretanowych) wykazują wyjątkowo dużą odporność na promieniowanie jonizujące.
[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),143-145]

Wstęp

Poliuretany o budowie segmentowej są w ostatnim okresie celem intensywnych badań ze względu na ich rosnące z każdym rokiem zastosowanie w medycynie [np.1,2]. Elastomery te charakteryzuje wysoka biokompatybilność i dobre właściwości mechaniczne. Jednym z interesujących przykładów takich materiałów są poliuretany zawierające giętkie segmenty siloksanowe, które wpływają na poprawę

RADIATION RESISTANCE OF AROMATIC POLYURETHANES FOR MEDICAL APPLICATIONS

EWA KORNACKA*, JANUSZ KOZAKIEWICZ**, GRAŻYNA PRZYBYTNIAK*

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

**INDUSTRIAL CHEMISTRY RESEARCH INSTITUTE,
UL. RYDYGIERA 8, 01-793 WARSZAW, POLAND
E-MAIL: PRZYBYT@ICHTJ.WAW.PL

Abstract

The influence of gamma-rays on poly(siloxane-urethane) constructed from the soft phase of polydimethylsiloxane chains and hard aromatic urethane segments, was studied by EPR method under cryogenic conditions. It was found that all radicals induced by irradiation convert to peroxy radical, precursor of many groups containing oxygen. The process starts in the range of temperature corresponding to glass transition of the siloxane domains, i.e. above 150 K. Oxidation inhibits cross-linking between carbon-centred radicals and initiates both formation of additional polar groups and oxygen bridges between chains. Thus radiation treatment considerably modifies character of polyurethane even if one of its segment, i.e. aromatic rings of urethane, is extremely resistant towards irradiation.

[Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),143-145]

Introduction

Recently segmented polyurethanes have been studied extensively due to their fast growth in biomedical applications [e.g.1,2]. These elastomers are characterized by biocompatibility and excellent mechanical properties. One of the interesting example of such materials are polyurethanes containing siloxane soft segments that provide hydrolytic stability, elasticity and chemical inertness. However, last studies revealed that aliphatic poly(siloxaneurethanes) are relatively susceptible to ionising radiation [3]. As before using many medical devices, implants and scaffolds applied in tissue engineering are radiation sterilized with a dose of about 25 kGy thus the free radical processes initiated by irradiation have to be analysed and elucidated before ap-

odporności na hydrolizę, wzrost elastyczności i odporności chemicznej. Jednak ostatnio prowadzone badania ujawniły, że poli(siloksanouretany) alifatyczne są stosunkowo wrażliwe na promieniowanie jonizujące [3]. Ponieważ wiele wyrobów medycznych, implantów czy rusztowań stosowanych w inżynierii tkankowej poddawanych jest sterylizacji radiacyjnej dawką ok. 25 kGy, zachodzi więc potrzeba, aby przed ich zastosowaniem procesy rodnikowe inicjowane promieniowaniem zostały szczegółowo poznane i wyjaśnione. Kontynuując prace nad modyfikacją poliuretanów napromieniowanych dawką sterylizującą, poddano badaniom materiał otrzymany w wyniku prepolimeryzacji metyleno di(p-fenylizocyjanianu) tworzącego segment sztywny i oligosiloksanodiolu stanowiącego prekursor siloksanowych segmentów giętkich. Powszechnie sądzi się, że pierścienie aromatyczne posiadające wiele nisko leżących stanów wzbudzonych mogą rozpraszać część energii dostarczanej w czasie obróbki radiacyjnej przekształcając ją w ciepło. Z tego powodu zawierające grupy fenylowe poliuretany wykazują wyjątkową dużą odporność na promieniowanie jonizujące. Jednak obecność segmentów siloksanowych również determinuje właściwości makroskopowe polimeru, zatem zachodzi potrzeba zbadania stabilności radiacyjnej tak zbudowanego materiału.

Materiały i metody

Badany poliuretan był syntetyzowany z metyleno di (p-fenylizocyjanianu), oligosiloksanodiolu i wody jako czynnika przedłużającego łańcuch. Proces był prowadzony metodą prepolimeryzacji [4].

Próbki badane metodą spektroskopii EPR napromieniowano w źródle gamma ^{60}Co (Issledovatel) dawką 6 kGy w warunkach kriogenicznych, tj. w 77K, gdyż generowane rodniki okazały się nietrwałe w temperaturze otoczenia. Badania EPR wykonano przy użyciu spektrometru Bruker ESP 300. Widma rejestrowano bezpośrednio po napromieniowaniu próbek oraz po ich ogrzaniu do temperatur wskazanych na rysunkach. Następnie sygnały były analizowane za pomocą programu komputerowego Apollo [5].

Dynamiczny kąt zwilżania mierzono w 23°C za pomocą tensometru K100C (Krüss) zaopatrzonego w przystawkę temperaturową. Podany wynik jest średnią arytmetyczną 6 pomiarów wykonanych metodą Wilhelmięgo.

Dyskusja wyników

Dwa reprezentatywne widma EPR zarejestrowane dla poli(siloksanouretanu) przedstawiono na RYS.1. Sygnał otrzymany bezpośrednio po napromieniowaniu w 77 K jest superpozycją co najmniej z dwóch składowych. Główny udział w widmie ma triplet o rozszczepieniu nadsubtelnym 2,6 mT pochodzącym od dwóch

plikation. Continuing investigation on the modifications of segmented polyurethanes after exposure to sterilizing dose, we have focused our attention on the materials composed from methylene di(p-phenyl isocyanate) forming hard segments and oligodimethylsiloxanediol that creates siloxane soft segments. Generally it is accepted that aromatic rings, having many low lying excited states, are able to dissipate part of energy supplied during radiation treatment and to transform it into heat. Therefore polyurethane containing phenyl groups usually shows excellent resistance towards ionising radiation. The presence of siloxane units must influence properties hence the investigations concerning radiation stability of the final material have been undertaken.

Experimental

The polyurethane based materials were prepared from methylene di(p-phenyl isocyanate), oligosiloxanediols and water used as a chain-extending agent. The synthesis was performed with the prepolymer method [4].

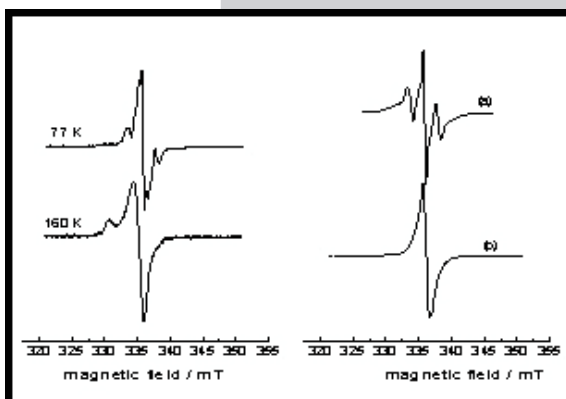
Samples investigated by EPR were irradiated to a dose of 6 kGy in a ^{60}Co gamma source (Issledovatel) under cryogenic conditions, i.e. at 77K, since free radicals appeared to be unstable at ambient temperature.

EPR measurements were performed on an X band Bruker ESP 300 spectrometer. Spectra were recorded directly upon irradiation of the samples and after their annealing to temperatures indicated in the figures. The signals were analyzed using Apollo software [5]. Radical concentration was determined by comparison of the spectral areas obtained by double integration.

Dynamic contact angle was measured at 23°C using Tensiometer K100C (Krüss) supplied with a thermostatable sample vessel. Applying Wilhelmy method six measurements were performed for each sample.

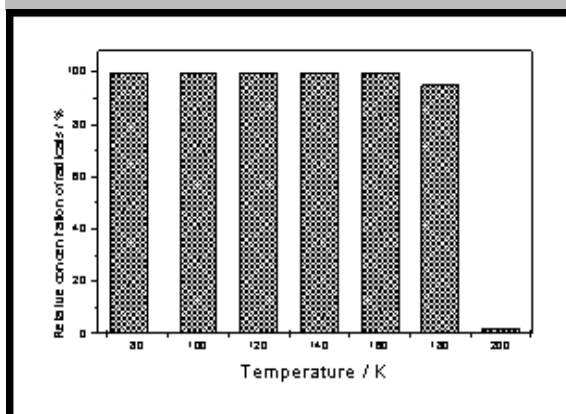
Discussion

Two representative EPR spectra recorded for studied polyurethane are shown in FIG. 1. Directly following ir-



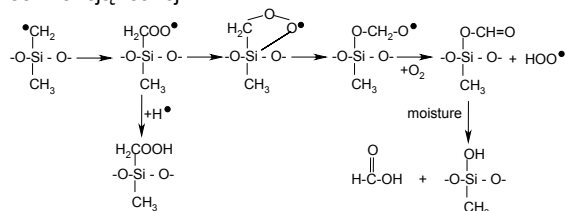
RYS.1. Lewa kolumna: widma EPR napromieniowanego poli(siloksanouretanu) w 77 K i po ogrzaniu do 160 K. Prawa kolumna: widma napromieniowanych substratów - (a) oligodimetylosiloksanodiolu i (b) metyleno di(p-fenylizocyjanianu).

FIG.1. Left column: EPR spectra of irradiated poly(siloxaneurethane) at 77 K and upon annealing to 160 K. Right column: spectra of irradiated substrates - (a) oligodimethylsiloxanediol and (b) methylene di(p-phenyl isocyanate).



RYS.2. Zanik rodników poli(siloksanouretanu) w funkcji temperatury.
FIG.2. Decay of radicals of poly(siloxaneurethane) in function of temperature.

równocennych atomów wodoru. Podobny sygnał otrzymano dla napromienionego oligosiloksanodiolu, którego strukturę przedstawiono na schemacie. Porównanie obu widm prowadzi do wniosku, że triplet wskazuje na obecność rodnika alkilowego $\equiv\text{SiCH}_2\cdot$. Jego względny udział w populacji wszystkich rodników oszacowano na 55%. Widma innych produktów paramagnetycznych przybierają formę singletu, co uniemożliwia ich jednoznacznie interpretację, tym bardziej że już poniżej 160 K wszystkie rodniki obecne w układzie ulegają konwersji do rodnika nadtlenkowego. Proces ten powoduje degradację oksydacyjną [6] lub sieciowanie z udziałem dwóch grup nadtlenkowych. Utlenianie zachodzi w przedziale temperatur 140-160 K, t.j. w zakresie przejścia szklistego domen siloksanowych. Zanik rodników, których obecność stwierdzono w 77K, jest nieznaczny aż do 180K. Jednak powyżej tej temperatury wszystkie indywidualne paramagnetyczne ulegają gwałtownej przemianie w produkty trwałe, gdyż w 200K ich stężenie zmniejsza się do 2% początkowej zawartości wszystkich rodników. Analiza ilościowa widm EPR wskazuje, że prawie wszystkie rodniki obserwowane w 77K ulegają utlenieniu do rodników nadtlenkowych. Zatem wydajność sieciowania z udziałem rodników węglowych jest pomijalnie mała. Główny produkt radiolizy może ulegać utlenieniu zgodnie z przedstawioną sekwencją reakcji:



W wyniku badań tensometrycznych stwierdzono, że pomimo iż po napromienianiu dawką 25 kGy powstaje wiele grup polarnych, kąt zwilżania badanego poli(siloksanourethanu) wzrasta z 75 do 85°. Podobną tendencję obserwowano dla poliuretanów alifatycznych [2].

Wnioski

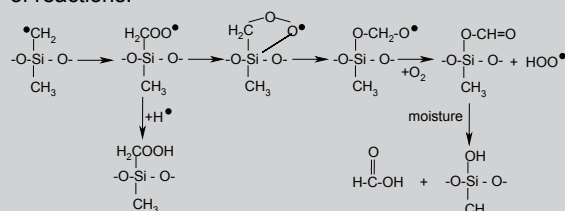
Napromienianie w warunkach kriogenicznych aromatycznych poliuretanów zawierających segmenty siloksanowe, a następnie ich ogrzewanie w atmosferze tlenowej, prowadzi do utworzenia nowych podstawników – nadtlenków i wodoronadtlenków, jak również produktów ich rozkładu, np. grup hydroksylowych i karboksylowych. Intensywne utlenianie uniemożliwia tworzenie wiązań sieciujących pomiędzy atomami węgla, które są odpowiedzialne za zmniejszenie szybkości biodegradacji. Tak więc w następnym etapie badań należy określić wpływ nowo utworzonych grup tlenowych na bioaktywność i szybkość rozkładu badanego poliuretanu.

Piśmiennictwo

- [1] Gorna K., Gogolewski S., Polym. Degrad. Stab., 79, 2003, 465-474.
- [2] Gogolewski S., Trends Polym. Sci., 1, 1991, 47-61.
- [3] Kornacka E., Kozakiewicz J., Legocka I., Przybylski J., Przybył- niak G., Sadło J., Polym. Degrad. Stab. in press.

radiation at 77 K at least two components were found in the experimental signal. The dominant triplet of hyperfine splitting 2.3 mT can be assigned to alkyl radical $\equiv\text{SiCH}_2\cdot$ as a similar spectrum was observed for irradiated oligomeric siloxane terminated with hydroxyl groups, FIG.1a. Relative contribution of the radical is about 55%.

The other paramagnetic components reveal spectra in form of singlet therefore interpretation of the signals is unambiguous, specially that below 160 K all radicals convert to peroxy radicals. Such a process can result in oxidative degradation [6] or cross-linking with participation of two peroxy species. The oxidation occurs in the range of temperatures 140-160 K which corresponds to glass transition of siloxane domains. Decay of radicals detected at 77K is insignificant till 180K, FIG.2. However above this temperature all intermediates fast form stable products since at 200K the concentration of radicals decreases to 2% of the initial population. Quantitative analysis of EPR spectra shows that almost all radicals observed at 77 K are oxidized to peroxy radicals. Hence, the yield of cross-linking with contribution of carbon-centered radicals is negligible. The dominant intermediate might undergo oxidation according to the following sequence of reactions:



Tensiometrical study reveals that in spite of the production of several polar groups upon irradiation with a dose of 25 kGy, the contact angle of the poly(siloxaneurethane) increases from 75 deg to 85 deg. The observed tendency corresponds to that obtained for aliphatic polyurethanes.

Conclusions

The irradiation of aromatic polyurethanes containing siloxane segments, under cryogenic conditions and upon annealing in oxygen atmosphere, leads to formation of new substituents – peroxides, hydroperoxides, and products of their decomposition, e.g. hydroxyl and carboxyl groups. The efficient oxidation prevent carbon-carbon cross-linking, the process which eventually seems to result in slowing down the rate of biodegradation. Thus the effect of newly formed, oxygen containing groups on bioactivity and rate of decomposition in biomedical applications required further investigation.

References

- [4] Kozakiewicz J. Advances in moisture-curable siloxane - urethane polymers. In: Frisch KC, Klempner D, editors. Advances in Urethane Science and Technology, vol. 14. Lancaster-Basel: Technomic Publ. Co. Inc., 2000. pp. 97-149.
- [5] Dusemund B (1997) PhD Thesis, University of Saarlandes.
- [6] Graiver D., Farminer K. W., Narayan R., J. Polym. Environ., 11 (4), 2003, 129-137.