

towo-barowo-glinokrzemianowe jako wypełniacz materiałów kompozytowych światłoutwardzalnych umożliwia uzyskiwanie nieprzepuszczalności dla promieniowania rentgenowskiego znacznie przekraczającej wartość otrzymaną dla szkliwa, co jest zjawiskiem bardzo korzystnym.

## Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków KBN w latach 2002 - 2005 jako zadanie badawcze zamawiane nr 21/PBZ - KBN - 082/T08/2002.

# ZASTOSOWANIE TECHNIK ANALIZY OBRAZU DO ILOŚCIOWEJ OCENY PRZEBIEGU DEGRADACJI POLIURETANÓW BIOMEDYCZNYCH

JOANNA RYSZKOWSKA, MONIKA BIL

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

[*Inżynieria Biomateriałów*, 34, (2004), 18-21]

## Wprowadzenie

Poliuretany (PUR) są grupą polimerów szeroko stosowanych jako polimery biomedyczne [1]. Polimery te cechują bardzo dobre właściwości fizykomechaniczne i jednocześnie dobra biogodność. Cechy te wynikają ze struktury chemicznej poliuretanów oraz z równowagi hydrofilowo-hydrofobowej ich powierzchni spowodowanej segregacją segmentów giętkich i sztywnych. Właściwości PUR zależą od rodzaju polioliu, izocyjanianu i środków wydłużających łańcuchy. Rodzaj użytych komponentów, ich stosunek oraz warunki syntezy decydują o długości makrocząsteczki i stopniu usieciowania, które determinują właściwości takie jak: wytrzymałość na rozciąganie, odporność chemiczna i termiczna. Długość makrocząsteczki wynika między innymi ze stosunku ilości grup reaktywnych biorących udział w reakcji tzw. indeksu izocyjanianowego. W przypadku polimerów biomedycznych o ich przydatności do tych zastosowań decyduje ilość wolnych grup izocyjanianowych oraz ich ciężar cząsteczkowy wynikający z długości makrocząsteczek, dlatego przedmiotem pracy były serie materiałów o różnym indeksie izocyjanianowym z dwóch grup poliuretanów.

the radioopacity to X-ray radiation on a level significantly exceeding the value obtained for enamel, which is a very advantageous phenomenon.

## Acknowledgements

This work was supported by the State Committee for Scientific Research (grant 21/PBZ - KBN - 082/T08/2002).

## Piśmiennictwo

## References

- [1] Watts D. C., McCabe J.F.: Aluminium radioopacity standards for dentistry an international survey. *J. of Dentistry* 1999, 27, 73-78.  
 [2] PN-EN ISO 4049 - Stomatologia. Polimerowe materiały do wypełnień, odbudowy i cementowania. [Polish Standard PN-EN ISO 409049 - Stomatology. Polymer materials for fillings, reconstruction and cementing].  
 [3] Williams J.A., Billington R.W.: The radioopacity of glass ionomer dental materials. *J. Oral. Rehabil.* 1990, 17, 245-8.

# APPLICATION OF IMAGE ANALYSIS TECHNIQUES FOR QUANTITATIVE ESTIMATION OF DEGRADATION PROCESS OF POLYURETHANES

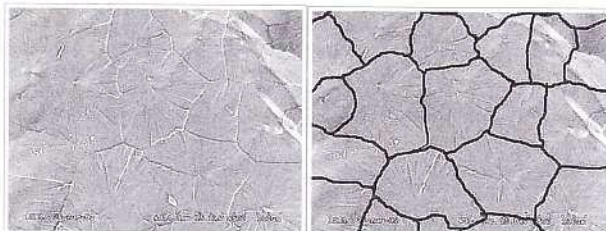
JOANNA RYSZKOWSKA, MONIKA BIL

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

[*Engineering of Biomaterials*, 34, (2004), 18-21]

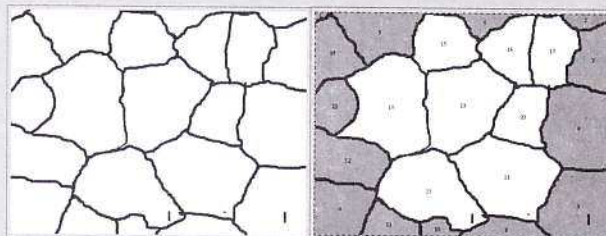
## Introduction

Polyurethanes (PUR) are group of polymers possessing a wide range of biomedical application [1]. These polymers are characterized by very good physical-mechanical properties and simultaneously by good biocompatibility. These properties result from chemical structure of polyurethanes as well as from hydrophilic to hydrophobic balance of their surfaces caused by segregation of soft and hard segments. PUR properties are determined by kind of polyols, isocyanates and chain extending substances. The type of used components, their molar ratio and synthesis conditions affect length of macromolecules and degree of cross linking. These features determine their properties such as: tensile strength, chemical and thermal resistant. The length of macromolecule results mainly from the number of ratio reactive groups taking part in synthesis of so-called isocyanate index. In case of biomedical polymers the number of free isocyanate groups and also their molecular weight, which depends from macromolecules length, determine their capacity for such applications. For this reason the subject of research were series of materials with different isocyanate index from two different groups of polymers.



**RYS. 1. Obraz SEM kruchego przelomu próbki 2D o indeksie  $I_{NCO} = 1,00$ .**  
**FIG. 1. SEM image of fragile fractures of PUR 2D o indeksie  $I_{NCO} = 1,00$ .**

**RYS. 2. Obraz SEM PUR 2D o indeksie  $I_{NCO} = 1,00$  z naniesionym obrysem granic ziaren.**  
**FIG. 2. SEM image of PUR 2D with index  $I_{NCO} = 1,00$  with particles contours.**



**RYS. 3. Obrys granic ziaren ze zdjęcia SEM PUR 2D o indeksie  $I_{NCO} = 1,00$ .**  
**FIG. 3. The contour of particles from SEM image of PUR 2D with index  $I_{NCO} = 1,00$ .**

**RYS. 4. Obrys granic ziaren po poddaniu analizie komputerowej.**  
**FIG. 4. The contour of particles after computer analysis.**

Poliuretany stosowane są jako protezy naczyń krwionośnych, czy elementy sztucznego serca. Implanty jako ciała obce poddane są oddziaływaniu organizmu i różnym reakcjom z jego strony. Jedną z technik, jakimi oceniany jest przebieg procesu degradacji polimerów stosowanych jako implanty są obserwacje mikroskopowe. Zwykle prowadzona jest analiza jakościowa obrazów badanych próbek [2-4]. W ramach pracy wykonano obserwacje mikroskopowe wraz z analizą ilościową PUR o różnej budowie chemicznej. Aby opracować metodykę analizy obrazów badanych materiałów symulowano w kąpeli trawiącej ich proces degradacji.

## Część doświadczalna

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie metodyki obserwacji mikroskopowych i analizy ilościowej uzyskanych obrazów poliuretanów przeznaczonych do zastosowań biomedycznych.

Substratami do wytwarzania poliuretanów były: oligoadypinian etylenowy, diizocyjanian difenylometanu i cyjanoguanidyna. Wykonano dwie grupy materiałów jedną zawierającą 1 mol polioliu i 2 mole izocyjanianu (oznaczono symbolem 2D) oraz drugą zawierającą 1 mol polioliu i 4 mole izocyjanianu (symbol 4D). W każdej z grup zmieniano indeks izocyjanianowy w zakresie od 0,9 do 1,04.

Próbki do badań otrzymano z mieszaniny substratów w procesie syntezy w temperaturze  $150 \pm 5^\circ\text{C}$ , prowadzonej metodą jednoetapową. Cały proces wytwarzania mieszanki był przeprowadzony w reaktorze próżniowym podczas ciągłego mieszania. Próbki wytwarzano metodą odlewania.

## Metodyka badań

Wykonano obserwacje mikroskopowe kruchych przelomów wytworzonych materiałów z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), typu HITACHI S-3500N. Obserwacje mikroskopowe prowadzono w moździerzu niskopróżniowym, przy różnych napięciach przyspieszających (15 keV, 25keV) i różnych prędkościach pracy (13,8-26,8 mm). Uzyskane obrazy poddano analizie ilościowej z zastosowaniem programu MicroMeter. Obrazy kruchych przelomów (RYS. 1), poddawano obróbce graficznej, która polegała na naniesieniu obrysu ziaren (RYS. 2). W kolejnym etapie wykonany obrys przenoszono do programu, MicroMeter (RYS.3) i poddawano analizie ilościowej (RYS.4). W przypadku, gdy na obrazach była mała ilość ziaren prowadzono

PUR are used as blood vessels prothesis or artificial heart's elements. Implants as a foreign body are exposed to living organism and various reactions from its side. Microscope observations are one of the techniques used to investigate degradation process of polymers for medical devices. Qualitative analysis of obtained samples images is investigated most commonly [2-4]. In this work microscope observation with quantitative analysis of PUR with different chemical structure were carried out. To work out the methodology of images analysis of prepared samples their degradation process at pickling solution was simulated.

## Experimental

The aim of this study was to elaborate the microscope observation methodology and quantitative analysis of polyurethanes' images assigneg for biomedical applications.

The following substrates were used to prepare polyurethanes: poly (ethylene adipate), 4,4'-diphenylene-methane isocyanate and dicyandiamide. Two groups of materials were made: one group consisting of one mole of polyol and 2 mole of isocyanate (marked as 2D) and second group consisting of 1 mole of polirole and 4 moles of isocyanate (symbol 4D). In each of this groups isocyanate index was changed and was ranging from 0,9 to 1,04.

Samples for the investigation were obtained from mixture of substrates at one-step process in the temperature of  $150 \pm 5^\circ\text{C}$ . The whole synthesis process was done in vacuum reactor and was continuously mixed. Samples were obtained by casting method.

## Methods of characterization

Microscope observations of brittle fractures of obtained materials were done using scanning electron microscope (SEM)- type HITACHI S-3500. SEM was operating in low vacuum mode at different accelerating voltage (15-25 keV) and different working distance (13,8-26,8 mm). Obtained brittle fractures images (FIG. 1) were subjected to graphic treatment by scuffing particles contour (FIG. 2). In the next stage the obtained contour was transferred to MicroMeter programme (FIG. 3) and quantitative analysis was made (FIG. 4). In the of small amount of particles on the picture the analysis of series of pictures was made.

analizę serii zdjęć.

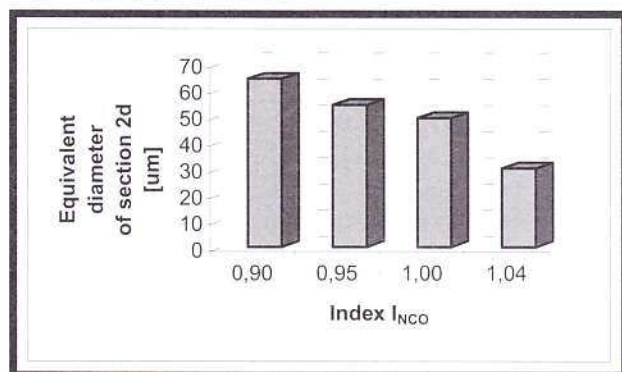
Ponadto wykonano serię obserwacji mikroskopowych powierzchni poliuretanów poddanych trawieniu w celu wyostrenia granic elementów struktury tych materiałów, czyli granic domen miękkich i domen twardych.

Serię próbek o symbolu 2D trawiono przez 15s, zaś w przypadku serii 4D trawienie prowadzono przez 15, 90 i 180s. Wykonano obserwacje powierzchni tych materiałów po trawieniu z zastosowaniem mikroskopii sił atomowych (AFM). Obrazy z SEM poddano analizie według schematu opisanego powyżej. Obrazy z AFM również poddano analizie ilościowej. Uzyskane obrazy przedstawione w widoku 2D (RYS. 5) poddano konwersji do trybu ułatwiającego automatyczną obróbkę ilościową (RYS. 6) z zastosowaniem programu MikroMeter (RYS. 7).

W trakcie badań przeanalizowano zmianę rozmiarów elementów domen miękkich i domen twardych wraz ze zmianą indeksu izocyjananowego oraz porównano wyniki uzyskane z różnych obserwacji.

## Wyniki badań

Na podstawie analizy obrazów uzyskanych w wyniku obserwacji kruchych przełamów stwierdzono, że rozmiar domen miękkich obydwu rodzajów poliuretanów zmienia się wraz ze zmianą ich indeksów izocyjananowych. Wyniki przedstawiono na RYS. 8 i 9. Wzrost indeksu izocyjananowego powoduje, że zmniejsza się rozmiar domen miękkich obydwu grup poliuretanów.

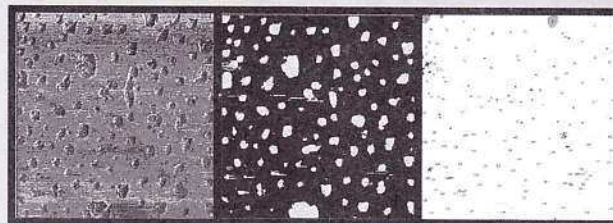


RYS. 8. Zmiana średnicy równoważnej przekroju d2 próbek 2D w funkcji indeksu  $I_{NCO}$ .  
FIG. 8. Change of equivalent diameter of section d2 of samples 2D in function of index  $I_{NCO}$ .

Wyniki obserwacji mikroskopowych powierzchni PUR poddanych degradacji pokazano na (RYS.10-12). Na obrazie próbki trawionej przez 90s uwidoczniły się domeny twarde (co potwierdza analiza rozmiarów tych domen). Po trawieniu przez 180s na obrazach uwidoczniły się granice elementów podobnych do domen miękkich. Analiza rozmiarów tych elementów potwierdza, że są to domeny miękkie.

Z analizy ilościowej obrazów uzyskanych techniką LFM wynika, że wraz ze zmianą indeksu izocyjananowego zmienia się również rozmiar domen twardych co potwierdzają wyniki przedstawione w TABELI 1.

Pomiary wykonane na obrazach z AFM są zgodne z rozmiarami uzyskanymi z SEM. Wzrost indeksu izocyjananowego powoduje wzrost rozmiaru domen twardych.



RYS. 5. Widok 2D powierzchni PUR 4D trawionego przez 15 sekund,  $I_{NCO} = 1,04$ . Metoda LFM.

FIG. 5. View 2D of PUR 4D surfaces after etching for 15 seconds,  $I_{NCO} = 1,04$ . LFM method.

RYS. 6. Widok powierzchni PUR 4D trawionego przez 15 sekund. Optymalne ustawienie parametrów programu uwidaczniającego domeny twarde w osnowie elastycznej.

FIG. 6. The view of PUR 4D surfaces after etching for 15 seconds.

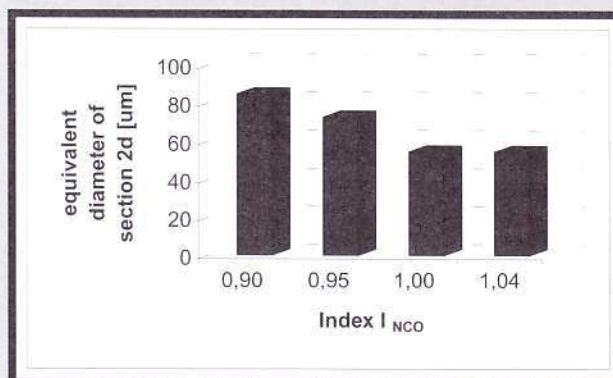
Optimum arrangements of parameters of programme showing hard domains in elastic matrix.

RYS. 7. Obraz PUR 4D po analizie programem MikroMeter.

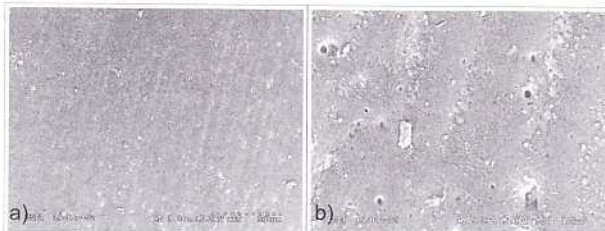
FIG. 7. SEM image of PUR 4D after analysis by MikroMeter programme.

Additionally, series of microscope observation of polyurethanes surface after etching was done in order to make more clear the contour of elements structure of these materials, that is contour of soft and hard segments. Series of samples marked as 2D was etched for 15s whereas the samples marked as 4D etching were carried out for 15, 90 and 180s. Observations of these materials surface after etching were done by Atomic Force Microscope. Images obtained by SEM were analyzed in the same way as it was describing above. AFM images were also subjected to quantitative analysis. Obtained images shown from 2D view (FIG. 5) were subjected to conversion mode in order to make it easier for automotive quantitative analysis (FIG. 6) by MikroMeter programme (FIG. 7).

During the investigation, changes in elements size of soft and hard domains with changeable isocyanate index were

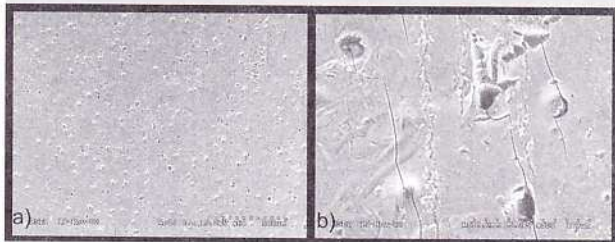


RYS. 9. Zmiana średnicy równoważnej przekroju d2 próbek 4D w funkcji indeksu  $I_{NCO}$ .  
FIG. 9. Change of equivalent diameter of section d2 of samples 4D in function of index  $I_{NCO}$ .



RYS. 10. Zdjęcia PUR 4D poddanego działaniu kąpieli trawiącej przez czas 15s: a) powiększenie 60x, b) powiększenie 500x.

FIG. 10. SEM images of PUR 4D after etching at pickling solution for 15 seconds: a) magnification 60x, b) magnification 500x.



RYS. 11. Zdjęcia PUR 4D poddanego działaniu kąpieli trawiącej przez czas 1,5 minuty: a) powiększenie 60x, b) powiększenie 500x.

FIG. 11. SEM images of PUR 4D after etching at pickling solution for 1,5 minutes: a) magnification 60x, b) magnification 500x.

| Oznaczenie próbki<br>Mark of samples | Indeks<br>Index<br>$I_{NCO}$ | Średnie rozmiary<br>domen twardych<br>Average size<br>of hard domains<br>[ $\mu\text{m}$ ] |
|--------------------------------------|------------------------------|--|
| 2D                                   | 1,00                         | 0,690  |
| 2D                                   | 1,04                         | 0,692  |
| 4D                                   | 1,00                         | 0,946  |
| 4D                                   | 1,04                         | 1,042  |

TABELA 1. Wyniki badania średnich rozmiarów cząstek.

TABLE 1. Results of investigation of average particules size.

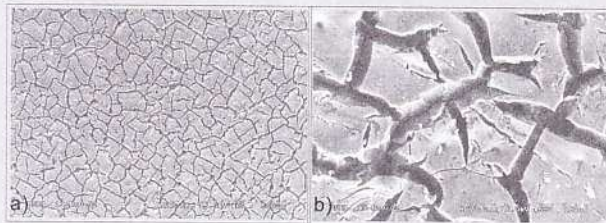
## Wnioski

Wyniki obserwacji mikroskopowych i ich analizy ilościowej są zgodne z wiedzą dotyczącą budowy poliuretanów [5, 6]. Jednakże dopiero analiza ilościowa obrazów struktur pozwala na szczegółowy opis zmian budowy badanych materiałów. Zmiany w budowie mogą być spowodowane zmianą składu materiałów, ale również procesami jakie zachodzą w wyniku ich degradacji.

carried out and the data from different observations were compared.

## Results

During analysis of obtained images resulting from observations of brittle fractures it has been found, that the size of soft domains of both kinds of polyurethanes is changing simultaneously with changes in its isocyanate index. Data are shown in FIG. 8 and 9. Increase in the isocyanate index causes a decrease in soft domains sizes for both groups of polyurethanes.



RYS. 12. Zdjęcia PUR 4D poddanego działaniu kąpieli trawiącej przez czas 3 minuty: a) powiększenie 60x, b) powiększenie 500x.

FIG. 12. SEM images of PUR 4D after etching at pickling solution for 3 minutes: a) magnification 60x, b) magnification 500x.

Results of microscopy observations of PUR surfaces subjected to degradation process are shown in FIGs. 10-12. On image of sample subjected to etching for 90s hard domains became visible (what is confirmed by size analysis of these domains). After etching for 180s contours of elements similar to soft domains became visible. Analysis of size of these elements confirm that these are soft domains.

Quantitative analysis of images obtained by LFM it appears that with changes in isocyanate index size of hard domains is also changing what is confirmed by results represented in TABLE 1. Measurements executed on AFM images are in accordance with sizes obtained by SEM.

## Conclusions

Results of microscopic observation and their quantitative analysis are in accordance with knowledge about PUR [5, 6]. However only quantitative analysis of structure images permits for particular description of changes in structure of investigated materials. These changes can be caused by changes in composition of materials, but also by processes occurring as a result of their degradation.

## Piśmiennictwo

## References

- [1] Gorna K., Gogolewski S.: Polymer Degradation and Stability 75 (2002) 113-122.
- [2] Darren M.J., et all: Biomaterials 21 (2000) 1021-1029.
- [3] Ze Zhang, et all: Biomaterials 16 (1995) 369-380.
- [4] Ramchandani M., et all: Journal of Controlled Release 43 (1997) 161-173.
- [5] Wirpsza Z.: "Poliuretany Chemia technologia zastosowanie", WNT 1991.
- [6] Olczyk W.: "Pliuretany" WNT, Warszawa 1968.