

PIOTR KRÓL^{*)}, BOŻENA KRÓL, PAWEŁ CHMIELARZ, JOANNA WOJTURSKA

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Tworzyw Sztucznych

Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

Ocena podatności na degradację hydrolityczną różnych odmian poliuretanów w aspekcie zastosowania ich jako biomateriały

Streszczenie — Poliuretany (PUR) syntezowano przy użyciu 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), 2,4- bądź 2,6-diizocyjanianu toluilenu (TDI), poli(oksyetyleno)glikolu (PEG) lub poli(ϵ -prolaktono)diolu (PCL, o różnym ciężarze cząsteczkowym) oraz 2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butan-1,4-diolu (TEBD) lub butano-1,4-diolu (BD) jako przedłużacze łańcuchów. W celu oceny możliwości zastosowania otrzymanych elastomerów PUR w charakterze biomateriałów poddano je działaniu płynu fizjologicznego w temp. 37 °C. Metodą NMR badano strukturę PUR przed i po ekspozycji, metodami TG, DTG i DSC wyznaczano ubytek masy oraz określano właściwości termiczne. Wykonano również badania powierzchniowe, wykorzystując metody mikroskopowe oraz goniometryczne. Stwierdzono, że rodzaj użytych surowców wywiera istotny wpływ na właściwości powierzchniowe otrzymywanych elastomerów PUR i decyduje o oddziaływaniach fizycznych w obszarze struktur, wpływając tym samym na wartości swobodnej energii powierzchniowej, chropowatość powierzchni, stopień degradacji hydrolitycznej (oceniany na podstawie ubytku masy), odporność termiczną i temperaturę zeszklenia.

Słowa kluczowe: biomateriał, elastomery poliuretanowe, hydroliza w płynie fizjologicznym, swobodna energia powierzchniowa, mikroskop konfokalny, właściwości termiczne.

ASSESSMENT OF SUSCEPTIBILITY TO HYDROLYTIC DEGRADATION OF DIFFERENT TYPES OF POLYURETHANES IN TERMS OF THEIR USE AS BIOMATERIALS

Summary — Polyurethanes (PUR) were synthesized in the reaction of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), 2,4- or 2,6-toluylene diisocyanate (TDI) with poly(oxyethylene) glycol (PEG) or poly(ϵ -caprolactone) diol (PCL, with different molecular weight) using 2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butan-1,4-diol (TEBD) or 1,4-butanediol (BD) as a chain extender. In order to assess the possibility of using the synthesized PUR elastomers as biomaterials, they were subjected to the action of physiological salt solution at 37 °C. The structure of PUR before and after the incubation was identified by NMR, the loss of weight and thermal properties were determined by TG, DTG and DSC methods. Surface studies were also performed using microscopic and goniometric methods. It was found that the type of raw material has a significant effect on the surface properties of the obtained PUR elastomers and it determines the physical interactions within the structure, thus affecting the values of the surface free energy (SFE), surface roughness, hydrolytic degradation level (determined from the weight loss), thermal stability and glass transition temperature.

Keywords: biomaterial, polyurethane elastomers, hydrolysis in physiological salt solution, surface free energy, confocal microscope, thermal properties.

Biozgodność to podstawowy wymóg stawiany polimerom przeznaczonym na materiały do zastosowań medycznych (biomateriały). Biomateriałem określa się materiał pochodzenia metalicznego, ceramicznego lub polimerowego zdolny do współistnienia z biologicznymi systemami, wykorzystywany do leczenia, diagnozowania, poprawiania bądź zastępowania funkcji chorych tka-

nek lub narządów [1]. Inna znana definicja, pochodząca od Williamsona wskazuje na dodatkowe ograniczenia biomateriału, np. definiując go jako każdą substancję inną niż lek, która może być użyta w dowolnym czasie, w celu uzupełniania lub zastąpienia tkanek, narządów bądź jego części [2]. Biomateriałami nazywa się więc naturalne lub sztuczne materiały stosowane do wspomaganie lub zastępowania funkcji żywych tkanek [3]. Biomateriał musi być nietoksyczny, nie może wywoływać aler-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: pkrol@prz.edu.pl

gii, powodować stanów zapalnych i nie może być kancerogenny. Biozgodny materiał powinien być trwały w środowisku biologicznym, obojętny fizycznie i chemicznie w stosunku do tkanek otaczających implant, a także nie powinien wywoływać interakcji ze strony innych układów, szczególnie immunologicznego bądź krwionośnego [4, 5]. Zespół właściwości decydujących o biozgodności materiału — to przede wszystkim budowa chemiczna i właściwości mechaniczne, a także zbiór cech fizykochemicznych charakteryzujących powierzchnię biomateriału, spośród których najważniejsze to: ilość i rodzaj obecnych na niej grup chemicznych, szorstkość (tzw. chropowatość), mikrostruktura powierzchniowa, swobodna energia powierzchniowa (*SFE*) i związana z nią zwilżalność [6].

Polimer zakwalifikowany do stosowania *in vitro* musi być biokompatybilny. Williamson, który stworzył definicję biokompatybilności uważa, że powinna się ona odnosić do jakości gotowego implantu. Implant nie może wywoływać infekcji ani alergii, nie może też wpływać negatywnie na komórki krwi i tkanek. Wśród polimerów stosowanych w medycynie jako biomateriały, rolę o dużym znaczeniu odgrywają poliuretany (PUR). Ze znanych kilkunastu odmian dostępnych handlowo warto wspomnieć o produktach, takich jak: Biomer, Pellethane, Mitra-thane, a także Toyobo TM5 [7–14].

Znalazły one liczne zastosowania medyczne, np. Biomer wykorzystano jako materiał na zastawki pierwszego sztucznego serca implantowanego człowiekowi. Materiały poliuretanowe stosowano w filtrach krwi, natleniaczach krwi, urządzeniach wspomagających czynności komór sercowych, cewnikach, przewodach wewnątrzortowych, sztucznych nerkach, opatrunkach ran, implantach sutków, implantach do rekonstrukcji twarzoczaszki i protezach przełyku [7, 15, 16].

Do badania biozgodności różnego rodzaju błon poliuretanowych wykorzystano generację kultur komórkowych monocytów *in vitro* i mioblastów oraz interleukiny-1 (IL-1) w powietrzu [17]. W badaniach tych membrana wykonana z Pellethane 2103-80AE, w porównaniu z innymi porowatymi, hydrofilowymi membranami polimerowymi, wykazała największą zdolność do hamowania adhezji hodowanych na niej mioblastów.

Dużym zainteresowaniem cieszą się także poliuretany fluorowe, dzięki ich małej energii powierzchniowej, dobrej biozgodności, małemu współczynnikowi tarcia oraz dobrej smarności, stabilności termicznej i odporności na utlenianie. Struktury i właściwości tych polimerów badano wielokrotnie, głównie pod względem możliwości zastosowania w aparaturze medycznej. Stwierdzono np., że wprowadzenie fluoru do łańcucha polimeru skutkuje rozdziałem fazowym segmentów sztywnych i giętkich oraz zmniejszeniem wartości *SFE* materiałów wytwarzanych z elastomerów PUR [18], w konsekwencji fluorowe poliuretany wykazują mniejszą zdolność do adsorpcji białek. Polimery o łańcuchach z wbudowanymi atomami fluoru są zaliczane do materiałów wysoce hyd-

rofobowych, używanych m.in. w protezach układu sercowo-naczyniowego. Chen i Kuo [19], w charakterze przedłużaczy łańcucha poliuretanów zastosowali fluorowe diole i stwierdzili, że im więcej fluoru znajduje się na powierzchni otrzymanego polimeru, tym skuteczniej taki materiał zapobiega tworzeniu się zakrzepów krwi [19].

W celu lepszego zrozumienia wpływu obecności fluoru na międzycząsteczkowe wiązania wodorowe i na zmiany w morfologii PUR, badaniom porównawczym poddano fluorowe poliuretany, uzyskane w wyniku przedłużania prepolimeru izocyjanianowego za pomocą 2,2,3,3-tetrafluoro-butano-1,4-diolu (TFBD) i ich strukturalne analogi, syntezowane w identycznych warunkach, przy użyciu butano-1,4-diolu. Stwierdzono, że sztywny segment fluorowy ułatwia tworzenie się wiązań wodorowych, co powoduje uelastycznienie segmentów polieterynowych, a jednocześnie zmniejszenie uporządkowywania segmentów sztywnych [20].

Ciekawym przykładem poliuretanów do zastosowań w medycynie są PUR otrzymane na bazie poli(ϵ -kapolaktono)diolu (PCL) i poli(oksyetyleno)glikołu (PEG). Wykazano, że wprowadzenie PEG do PCL, dzięki zwiększeniu polarności struktury takich poli(etero-estro)uretanów, poprawia istotnie ich powinowactwo do wody, zwiększa stopień degradacji i biozgodność, bez wyraźnego pogorszenia właściwości mechanicznych [21, 22]. Kolejnym przykładem tego typu poliuretanów są polimery wytworzone z udziałem biodegradowalnych polioli — poli([*R,S*]-3-hydroksymaślanu) (a-PHB) i PCL lub a-PHB i poli(oksytetrametyleno)diolu (PTMG). Zaobserwowano, że obecność w łańcuchu PUR cząsteczek a-PHB powoduje zwiększenie sorpcji wody, zaburzenie rozdziału fazowego i podwyższenie temperatury zeszklenia, ale nie wpływa w istotnym stopniu na pogorszenie wytrzymałości mechanicznej [23].

O biozgodności materiałów implantacyjnych, np. z tkanką kostną i o możliwości zastosowania biomateriałów decyduje cały szereg ich chemicznych i fizycznych właściwości, spośród których dwie mają podstawowe znaczenie, są to mianowicie właściwości mechaniczne i powierzchniowe tworzywa polimerowego. Dlatego też tym właśnie cechom biomateriałów poświęca się szczególną uwagę już na etapie ich projektowania.

Oprócz metod określających fizyczne właściwości powierzchni polimeru, do analizy biozgodności implantów stosuje się także techniki badania zachowań żywych komórek w środowisku *in vitro*. Jest to grupa biologicznych, biochemicznych i immunochemicznych metod badawczych pozwalających na, w miarę szybką, ocenę zachowania komórek w kontakcie z powierzchnią biomateriału, wykorzystujących m.in. technicznie zaawansowane mikroskopy optyczne, kontrastowo-fazowe, skaningowe, fluorescencyjne i konfokalne, przy czym coraz większe znaczenie zyskują te ostatnie.

W prezentowanej pracy podjęto badania podatności na degradację hydrolityczną rozmaitych odmian poli-

uretanów, pod kątem ich wykorzystania w charakterze biomateriałów. Poliuretany syntezowano przy użyciu dwóch, najczęściej stosowanych w technologiach poliuretanowych diizocyjanianów — MDI i TDI — oraz polioli różniących się strukturą chemiczną i ciężarem cząsteczkowym. Celem badań było wykazanie wpływu struktury chemicznej tak otrzymanych elastomerów poliuretanowych na odporność na degradację w środowisku płynu fizjologicznego. Nawiązując do naszych wcześniejszych badań sprawdziliśmy także możliwości dokonania istotnych zmian w wartościach *SFE*, w wyniku wprowadzenia do łańcuchów PUR segmentów zawierających fluor. Wcześniej już bowiem stwierdziliśmy, że obecność fluoru wyraźnie zwiększa hydrofobowość powłok [18, 24, 25]. Na podstawie analizy struktury otrzymanych poliuretanów metodami NMR i mikroskopii konfokalnej, pomiarów chropowatości i parametrów *SFE*, przeprowadzonych odpowiednich testów degradacji hydrolitycznej w płynie fizjologicznym a także badań właściwości termicznych metodami DSC i TG, podjęliśmy próbę wstępnej oceny możliwości zastosowania w charakterze biomateriałów syntezowanych elastomerów PUR o polepszonych właściwościach hydrofobowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do syntezy elastomerów PUR użyto:

- 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI, Sigma-Aldrich);
- 2,4- i 2,6-diizocyjanianu toluilenu (TDI, Sigma-Aldrich);
- poli(ϵ -kaprolaktono)diolu (PCL, $\bar{M}_n \approx 530$ i $\bar{M}_n = 2000$, Sigma-Aldrich);
- poli(oksyetyleno)glikolu (PEG, $\bar{M}_n = 600$, Sigma-Aldrich);
- 2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butano-1,4-diolu (TFBD, Sigma-Aldrich);
- butano-1,4-diolu (BD, Sigma-Aldrich);
- dilaurynianu dibutylocyny (DBTDL, Huntsman).

Odczynniki analityczne: dibutyloamina (Sigma-Aldrich), chlorobenzen destylowany i osuszony sitami typu 4A (Chempur), kwas solny 0,1 n (POCH), diiodometan, formamid (Sigma-Aldrich), płyn fizjologiczny (firma Baxter).

Synteza elastomerów PUR

Syntezę realizowano w kolbie szklanej zaopatrzonej w płaszcz grzejny, chłodnicę zwrotną, mieszadło, termometr i doprowadzenie azotu. Poliuretany otrzymywano w dwuetapowym procesie addycji. Na etapie I, przy stosunku molowym diizocyjanianu do polioliu 2:1, wytworzono prepolimer. Proces prowadzono w środowisku 1,4-dioksanu, w temp. 100–102 °C, w ciągu 4 h, w obecności DBTDL jako katalizatora w ilości 0,1 % mas. w sto-

sunku do masy polioliu. Reakcję zakończono, gdy oznaczone stężenie nieprzereagowanych (tzw. wolnych) grup -NCO osiągnęło wartość ustaloną na podstawie obliczeń stechiometrycznych. Etap ten, w pewnym uproszczeniu, można zobrazować następującą reakcją:



gdzie: *A* — polioli (PCL lub PEG), *B* — diizocyjanian (MDI lub TDI), *BAB* — prepolimer uretanowy zakończony grupami NCO.

Prepolimer *BAB* przedłużano na drugim etapie, za pomocą BD lub TFBD, także w roztworze 1,4-dioksanu o stężeniu ok. 40 % mas., przy stosunku molowym grup -NCO do -OH = 1:1. Reakcję przedłużania prowadzono w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej (100–102 °C) do chwili całkowitego przereagowania wolnych grup -NCO (2–3 h). Proces można zobrazować w przybliżeniu następującą reakcją:



gdzie: *Q* — fragment struktury pochodzący od BD lub TFBD.

Produktem końcowym, uzyskanym po przedłużeniu prepolimeru określonym diolem był liniowy poliuretan, którego łańcuch składał się z jednostek strukturalnych tworzących giętkie segmenty polioliowe *A* i sztywne segmenty -B-NH-CO-O-Q-O-, zbudowane z, połączonych grupami uretanowymi NH-CO-O- (*x*), fragmentów strukturalnych pochodzących od diizocyjanianów *B* i przedłużaczy łańcuchów *Q*. Obrazuje to wzór (I):



W celu otrzymania cienkich błon, dioksanowe roztwory PUR (o stężeniu ok. 40 % mas.) wylewano na płytki teflonowe i za pomocą aplikatora ze szczeliną szerokości 1 mm formowano powłokę, którą następnie suszono w suszarce próżniowej, w temp. 80 °C w ciągu 6 h. Wytworzone powłoki kondycjonowano w temperaturze pokojowej przez 10 dni, po czym zdejmowano z płytki teflonowej, uzyskując poliuretanowe błony.

Metody badań

— Zawartość wolnych grup -NCO oznaczano ogólnie znaną metodą wykorzystującą ich ilościową reakcję z dibutyloaminą, której nadmiar odmiareczkowany przy użyciu roztworu HCl [26].

— Widma ¹H NMR rejestrowano za pomocą spektrometru FT NMR Broker Avance 500II. Badane próbki rozpuszczano w DMSO otrzymując roztwory o stężeniu ok. 0,2 g/dm³. Wzorcem zewnętrznym był tetrametylosilan (TMS).

— Analizę termogravimetryczną otrzymanych błon PUR prowadzono w atmosferze azotu, stosując termowagę TGA/DSC 1 firmy Mettler Toledo. Pomiarów wykonano w temperaturze z zakresu 25–600 °C, z szybkością ogrzewania 10 deg/min. Zarejestrowano termogramy TG

jako wykresy zależności $\Delta m/m_0 = f(T)$ oraz ich pochodne DTG jako $dm/dT = f(T)$.

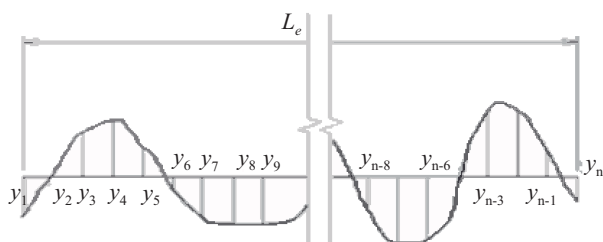
– Przemiany fazowe syntezowanych elastomerów PUR określano przy użyciu kalorymetru różnicowego DSC firmy Mettler Toledo typ 822^e. Do badań pobierano próbki o masie 10–40 mg. Każdą próbkę poddawano ogrzewaniu i chłodzeniu w temperaturze z przedziału $-80\text{ }^{\circ}\text{C} - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, szybkość ogrzewania wynosiła 10 deg/min. W drugim cyklu ogrzewania wyznaczano temperaturę zeszklenia $T_{g1} < 0$ segmentów giętkich i temperaturę zeszklenia $T_{g2} > 0$ segmentów sztywnych oraz temperaturę początku (T_{onset}) oraz końca (T_{endset}) przemiany fazowej związanej z topnieniem fazy krystalicznej zbudowanej z segmentów sztywnych, wyznaczono też ich entalpię topnienia (ΔH_f).

– Powierzchnię błon otrzymanych z syntezowanych poliuretanów analizowano za pomocą mikroskopu konfokalnego NanoFocus. Optyczny system pomiarowy 3D NanoFocus jest pakietem, w którym modułem akwizycji obrazu jest kamera cyfrowa z technologią progresywnego skanowania do 55 fps, 512×512 pikseli, 10 bit, firewire. Źródłem światła jest dioda LED, $\lambda = 505\text{ nm}$.

Każdorazowo analizowano obszary o wymiarach $320 \times 320\text{ }\mu\text{m}$, używano obiektywu o 50-krotnym powiększeniu, odległość pracy modułu optycznego od badanej próbki wynosiła 1 mm. Aparat był sterowany za pomocą oryginalnego programu komputerowego *μsurf analysis Premium*, zawierającego komponenty spełniające normy ISO 25178 i ISO 4287, umożliwiające analizę szorstkości oraz wyznaczenie parametrów R_a i R_z , charakteryzujących profile chropowatości powierzchni [27]:

R_a – średnią arytmetyczną wartości bezwzględnej odchylenia profilu y od średniej linii n , wzdłuż przyjętego odcinka pomiarowego L_e :

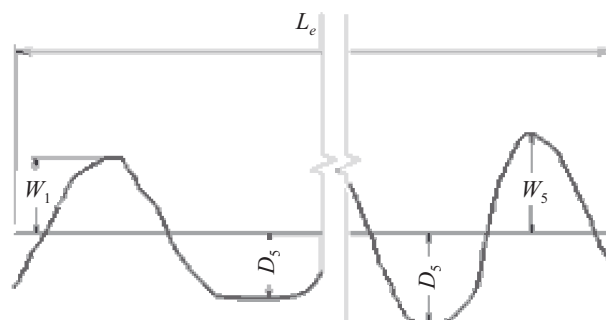
$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (3)$$



R_z – średnią arytmetyczną wartości bezwzględnej 5 najwyższych pików profilu chropowatości (y_{pi}) i 5 najniższych pików profilu chropowatości (y_{vi}), wzdłuż przyjętego odcinka pomiarowego L_e [równanie (4)].

– Kąty zwilżania powierzchni otrzymanych błon polimerowych wodą lub diiodometanem wyznaczano za pomocą goniometru optycznego (firmy Cobrabid-Optica, Warszawa), wyposażonego w aparat cyfrowy. Na umieszczone na stoliku pomiarowym powłoki, przy użyciu mikropipety, nanoszono krople cieczy o objętości $0,01\text{ cm}^3$. Zdjęcia wykonywano w stałej temp. $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, w jak najkrótszym czasie od chwili naniesienia kropli na bada-

$$R_z = \frac{W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5}{5} - \frac{D_1 + D_2 + D_3 + D_4 + D_5}{5} \quad (4)$$



ną powłokę, w celu wyeliminowania błędu związanego z ewentualną reakcją cieczy wzorcowej z powłoką, pomiary powtarzano 10-krotnie, według metodyki opisanej w pracy [28]. Wartości kątów zwilżania obliczono wykorzystując program komputerowy KROPLA. Na ich podstawie, przy użyciu oryginalnego własnego programu ENERGIA, metodą Owens-Wendta obliczono FSE i jej składowe odnoszące się do badanych błon PUR [28].

– Test degradacji hydrolytycznej prowadzono w kolbce o poj. 50 cm^3 , w której umieszczano $0,1 - 0,5\text{ g}$, zważonego z dokładnością $0,0001\text{ g}$, elastomeru w postaci błony oraz odmierzono cylindrem 20 cm^3 płynu fizjologicznego. Próbki PUR poddawano testowi degradacji hydrolytycznej w cieplarni w temp. $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ w ciągu 8 tygodni. Ubytek masy (Δm) obliczano wg wzoru [22]:

$$\Delta m = \frac{m_o - m_s}{m_o} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdzie: m_o , m_s – masa badanej próbki, odpowiednio, początkowa i próbki suchej po degradacji.

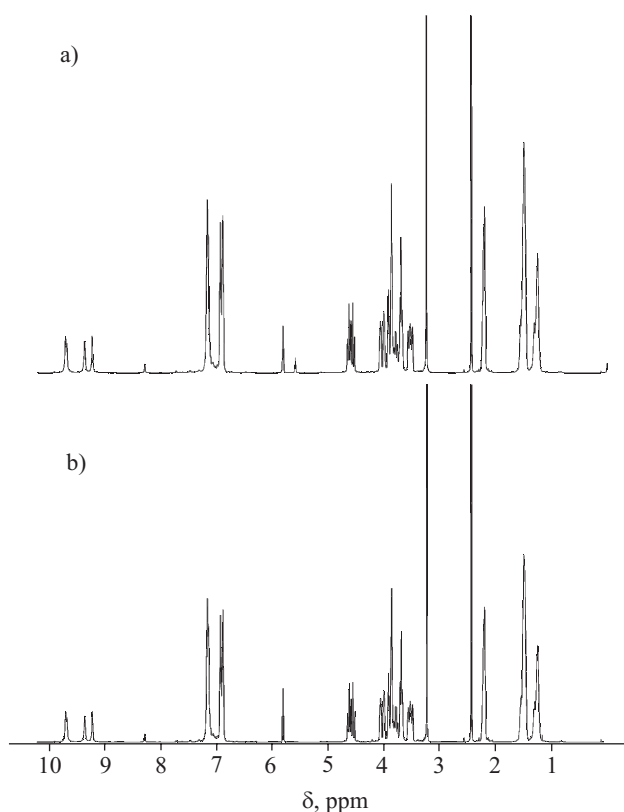
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Chemiczny skład wytworzonych w postaci cienkich błon próbek elastomerów PUR przedstawia tabela 1. Na podstawie interpretacji widma $^1\text{H NMR}$ stwierdzono, że w próbkach elastomerów PU-1, PU-2 i PU-3 po ich ekspozycji w płynie fizjologicznym nie nastąpiły zmiany strukturalne. Istotne natomiast zmiany strukturalne za-

Tabela 1. Skład chemiczny syntezowanych liniowych poliuretanów

Tabela 1. Chemical composition of the synthesized linear polyurethanes

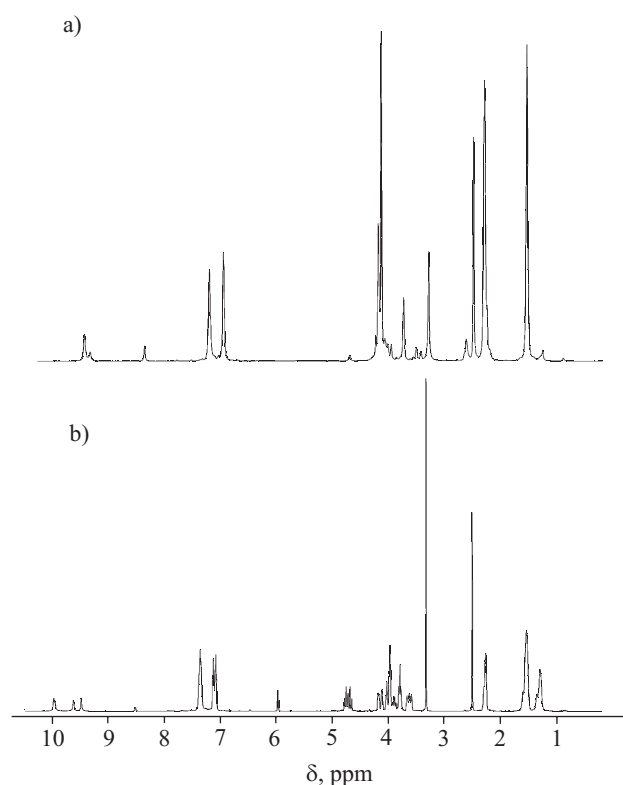
Symbol próbki	Rodzaj diizocyanianu	Rodzaj polioliu (ciężar cząsteczkowy)	Rodzaj przedłużacza łańcucha	Zawartość fluoru % mas.
PU-1	MDI	PCL (530)	TFBD	6,01
PU-2	MDI	PCL (530)	BD	0,00
PU-3	MDI	PCL (2000)	BD	0,00
PU-4	TDI	PEG (600)	BD	0,00



Rys. 1. Widma ^1H NMR elastomeru PU-1 (MDI/PCL/TFBD), przed (a) i po ekspozycji w płynie fizjologicznym (b)
 Fig. 1. ^1H NMR spectra of the elastomer PU-1 (MDI/PCL/TFBD), before (a) and after the incubation in physiological salt solution (b)

rejestrowano w przypadku próbki PU-4, charakteryzującej się zarazem najmniejszą odpornością na degradację hydrolytyczną. Rysunki 1 i 2 przedstawiają widma ^1H NMR elastomerów poliuretanowych, odpowiednio, próbki PU-1 odpornej i próbki PU-4 nieodpornej na degradację hydrolytyczną, zarejestrowane przed i po ich sezonowaniu w płynie fizjologicznym. Szczegółową interpretację widm zaprezentowano we wcześniejszej naszej pracy, w której potwierdzono również oczekiwaną budowę chemiczną poszczególnych elastomerów PUR [29].

W omawianych widmach (rys. 1a i 2a) charakterystyczne sygnały pochodzą od protonów pierścieni aromatycznych ($\delta = 6,80\text{--}7,30$ ppm), od protonów grupy $-\text{NH}$ ($\delta = 8,24\text{--}9,64$ ppm), od protonów grupy $-\text{CH}_2-$ połączo-



Rys. 2. Widma ^1H NMR elastomeru PU-4 (TDI/PEG/BD), przed (a) i po ekspozycji w płynie fizjologicznym (b)
 Fig. 2. ^1H NMR spectra of the elastomer PU-4 (TDI/PEG/BD), before (a) and after the incubation in physiological salt solution (b)

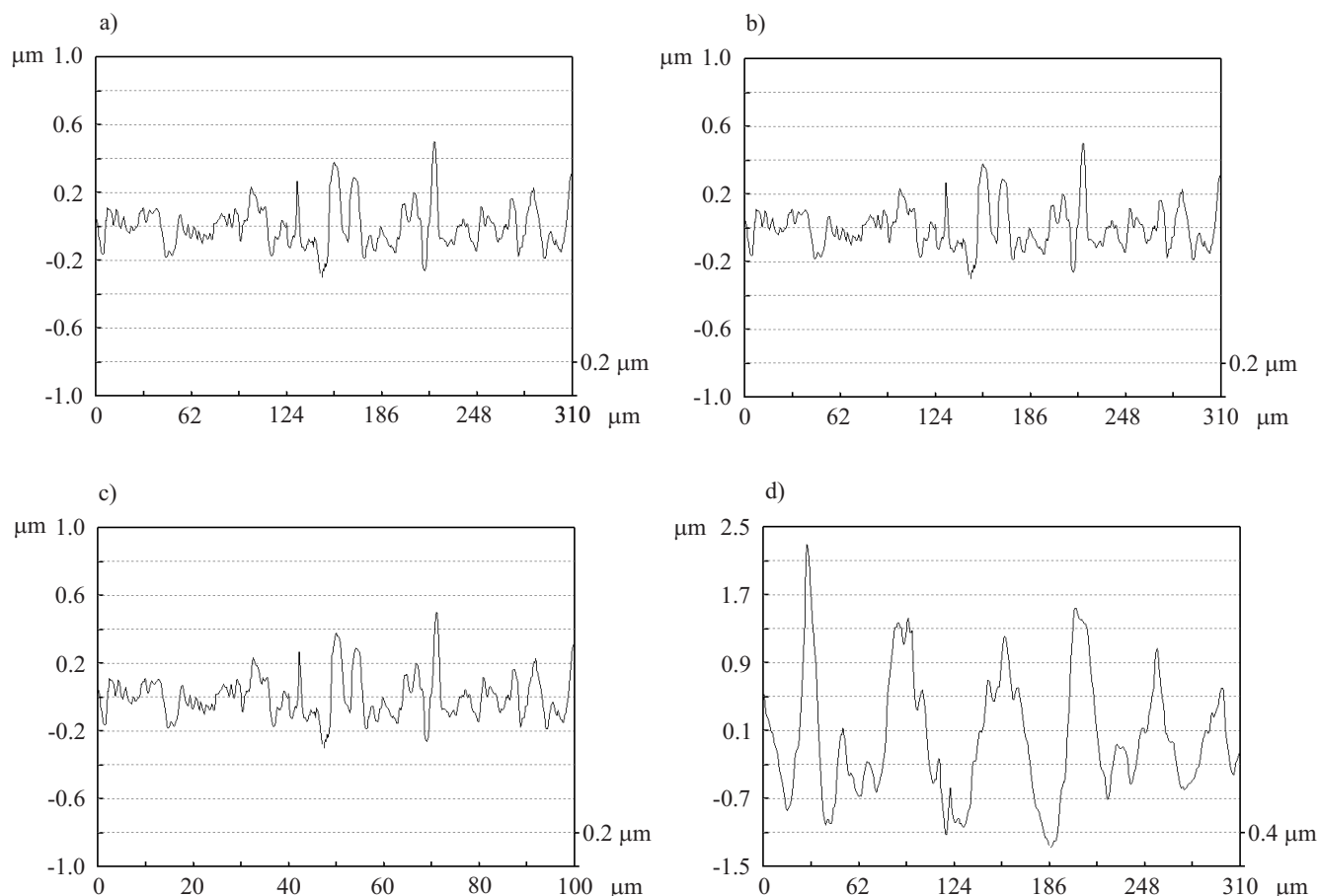
nej z grupą uretanową ($\delta = 4,10$ ppm), a także od protonów $-\text{CH}_2-$ ($\delta = 1,29\text{--}3,40$ ppm) pochodzących od polioli (PCL i PEG). W widmach PUR otrzymanych z udziałem TFBD wystąpił dodatkowy sygnał przy ok. $\delta = 5,75$ ppm, pochodzący od grup $-\text{CH}_2-$ typu: $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$.

Analizując zarejestrowane widma błon PUR poddanych ekspozycji w płynie fizjologicznym (rys. 1b i 2b) zauważono także zmiany wynikające z obecności większej liczby sygnałów grup $-\text{CH}_2-$ w przedziale $\delta = 1,29\text{--}3,40$ ppm, spowodowanej prawdopodobnie degradacją ugrupowań pochodzących od przedłużaczy łańcucha i polioli. Największe różnice zaobserwowano w strukturze próbki syntezowanej z udziałem TDI i PCL, w przypadku natomiast próbki syntezowanej przy użyciu

T a b e l a 2. Stabilność termiczna elastomerów PUR przed i po ekspozycji w płynie fizjologicznym

T a b l e 2. Thermal stability of the polyurethane elastomers before and after the incubation in physiological salt solution

Symbol próbki	I etap degradacji		II etap degradacji		III etap degradacji		Sumaryczny ubytek masy, %
	ubytek masy, %	T , °C	ubytek masy, %	T , °C	ubytek masy, %	T , °C	
	przed ekspozycją/po ekspozycji						
PU-1	22,11/21,83	240/238	65,93/65,96	344/343	11,30/10,78	450/452	99,05/98,28
PU-2	—	—	82,90/85,52	333/329	15,34/14,02	443/440	98,24/99,54
PU-3	—	—	93,45/91,07	342/331	4,54/6,57	443/439	97,99/97,64
PU-4	13,49/18,46	250/228	67,26/52,89	379/347	-/20,99	—/420	89,97/94,37

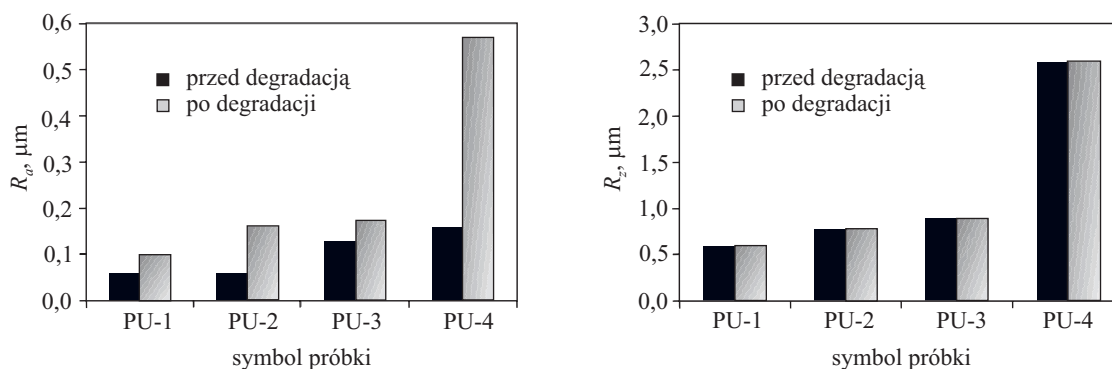


Rys. 3. Profile chropowatości elastomerów PU-1 (a, b) oraz PU-4 (c, d) przed i po ekspozycji w płynie fizjologicznym
 Fig. 3. Roughness profiles of the elastomers PU-1 (a, b) and PU-4 (c, d), before and after the incubation in physiological salt solution

MDI i TFBD w strukturze PUR przed i po ekspozycji nie obserwuje się istotnych zmian, co można tłumaczyć większą trwałością materiału wynikającą z obecności fluoru w łańcuchu poliuretanu.

Z termogramów DTG (tabela 2) elastomerów poliuretanowych po ich ekspozycji w płynie fizjologicznym wynika, że rozkład termiczny w atmosferze azotu elastomerów niezawierających fluoru zachodzi w dwóch etapach (z wyjątkiem PU-1), podczas gdy rozkład termiczny elastomeru z udziałem fluoru w trzech etapach. Pierwszy

etap rozkładu termicznego PUR jest zainicjowany w segmentach sztywnych, segmenty elastyczne i połączone z rodnikiem alifatycznym grupy uretanowe ulegają rozkładowi na drugim etapie, etap trzeci natomiast – to rozkład grup estrowych w segmentach giętkich [30, 31]. Największe zmiany temperatury odpowiadającej maksymalnej szybkości ubytku masy zanotowano w przypadku próbki PU-4, pozostałe próbki elastomerów wykazują natomiast odporność na działanie płynu fizjologicznego, o czym świadczą prawie niezmiennone obie wartości

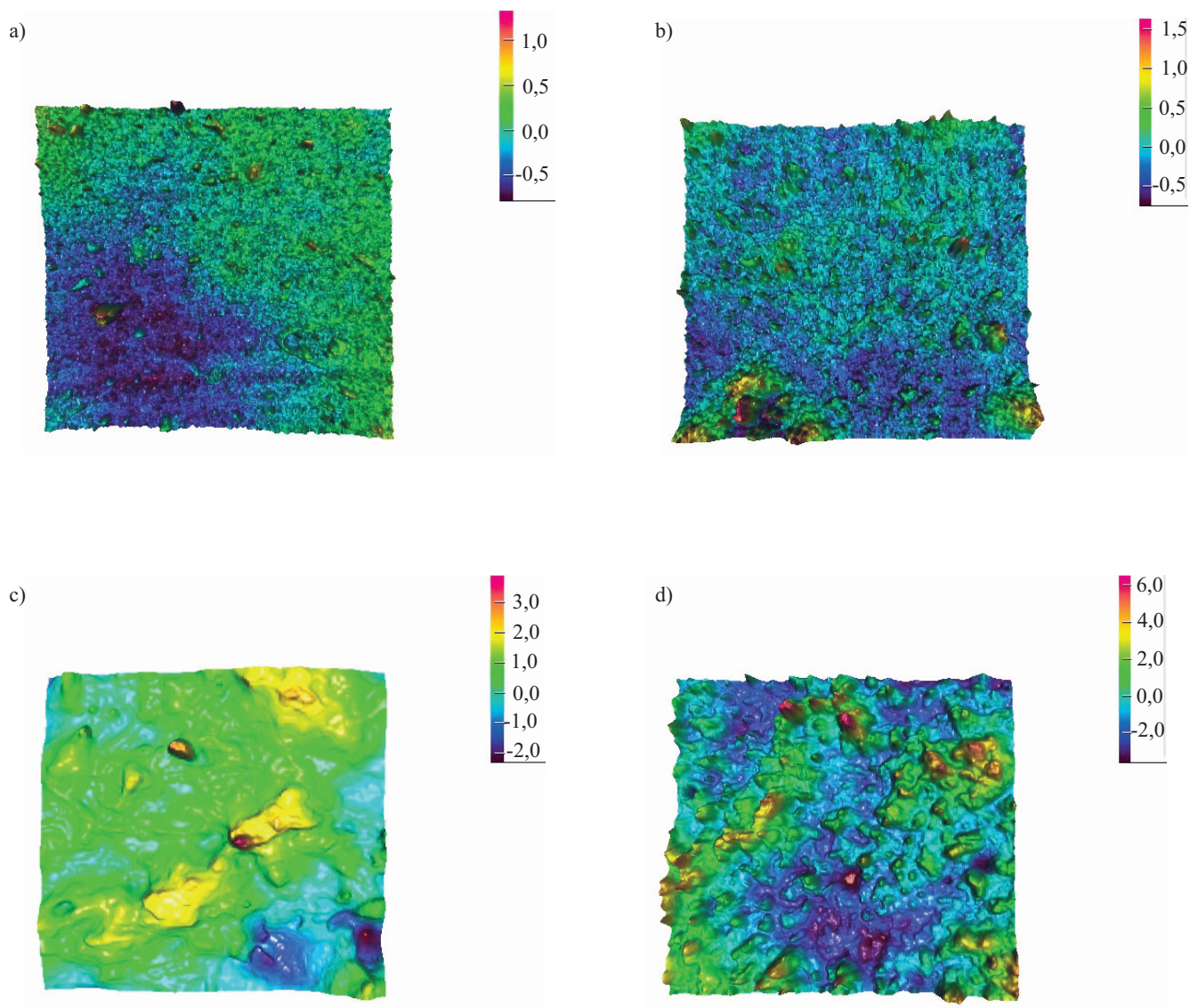


Rys. 4. Parametry chropowatości elastomerów PUR przed i po ekspozycji w płynie fizjologicznym
 Fig. 4. Roughness parameters of PUR elastomers, before and after the incubation in physiological salt solution

T a b e l a 3. Interpretacja termogramów DSC elastomerów PUR przed i po ekspozycji w płynie fizjologicznym

T a b l e 3. Interpretation of DSC thermograms of the polyurethane elastomers before and after the incubation in physiological salt solution

Symbol próbki	T_{g1} , °C	T_{g2} , °C	Zakres temperatury topnienia, °C		ΔH_f , J/g
			T_t (początkowa)	T_t (końcowa)	
	przed ekspozycją/po ekspozycji				
PU-1	-3,9/0,6	69,8/74,4	—	—	—
PU-2	-2,9/-3,8	59,7/81,0	—	—	—
PU-3	-23,5/-26,3	—	43,0/48,9	58,8/60,4	-45,9/-44,8
PU-4	-18,3/-0,4	47,5/72,1	—	—	—



Rys. 5. Obrazy powierzchni elastomerów PU-1 (a, b) oraz PU-4 (c, d) przed i po ekspozycji w płynie fizjologicznym

Fig. 5. Pictures of the surface of PU-1 (a, b) and PU-4 (c, d) elastomers, before and after the incubation in physiological salt solution

temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy. Temperatura ta na drugim etapie, gdy rozkład zachodził najintensywniej, próbki PU-3 zarówno przed, jak i po ekspozycji w płynie fizjologicznym jest znacznie wyższa niż próbki PU-2 o podobnym składzie chemicznym (333 i

329 °C) i wynosi, odpowiednio, 342 i 331 °C. Zjawisko to należy tłumaczyć większym ciężarem cząsteczkowym ($\bar{M} = 2000$) poliestru PCL użytego do syntezy PU-3.

Z wyników analizy termogramów DSC (tabela 3) wynika, że elastomery PUR charakteryzują się dwiema war-

tościami temperatury zeszklenia. Niskotemperaturowy obszar zeszklenia T_{g1} jest następstwem obecności giętkich segmentów polioliowych, które w przypadku badanych próbek pochodzą od PCL lub PEG. Druga, dodatnia temperatura zeszklenia T_{g2} , jest związana z udziałem segmentów sztywnych stanu amorficznego, pochodzących od grup uretanowych, tworzonych z udziałem diizocyjanianów i małowcząsteczkowych przedłużaczy. Jedynie w przypadku PU-3 zanotowano wystąpienie ujemnej entalpii topnienia, świadczącej o obecności fazy krystalicznej, będącej prawdopodobnie konsekwencją większego stopnia uporządkowania fazowego PUR syntezowanego z poliestru PCL o $\bar{M} = 2000$. Próbką PU-2 o identycznym składzie chemicznym, ale otrzymana z PCL o $\bar{M} = 530$ okazała się całkowicie amorficzna. Największe zmiany temperatury zeszklenia zarówno segmentów sztywnych, jak i giętkich obserwowano w odniesieniu do próbki syntezowanej z udziałem TDI i PCL, próbki zaś elastomerów zawierających fluor wykazywały odporność na działanie płynu fizjologicznego, na co wskazują w niewielkim tylko stopniu zmienione wartości temperatury zeszklenia w zakresie wartości zarówno ujemnych, jak i dodatnich.

Pod wpływem kontaktu z płynem fizjologicznym zmniejsza się ilość fazy krystalicznej w próbce PU-3, może także zachodzić zmiana jej struktury, co z kolei wiąże się ze zmianami powierzchni skutkującymi obserwowanym wzrostem jej chropowatości.

Stopień chropowatości powierzchni badanych elastomerów różni się znacznie, w zależności od składu PUR, co obrazują profile chropowatości próbek PU-1 i PU-4 o różnej, jak stwierdzono, odporności na degradację hydrolytyczną (rys. 3). Jest to bardziej wyraźne w obrazach mikroskopowych powierzchni próbek po ich ekspozycji w płynie fizjologicznym. Największe zmiany zaobserwowano w przypadku PUR syntezowanego z udziałem diizocyjanianu TDI. Powierzchnię tej próbki charakteryzują duże wartości parametrów chropowatości (rys. 4). Powierzchnia zaś elastomeru syntezowanego z MDI i TFBD jest ogólnie gładka i wykazuje niewielkie zmiany parametrów chropowatości, co świadczy o odporności tego polimeru na działanie płynu fizjologicznego, wynikającej z obecności fluoru w tym elastomerze.

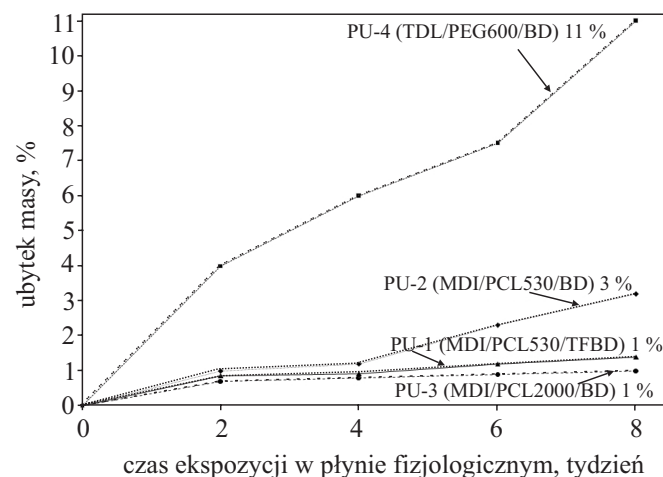
Próbka PU-1 (rys. 5a) — otrzymana z MDI, PCL 530 i TFBD — przed ekspozycją w płynie fizjologicznym charakteryzuje się chropowatością $R_a = 0,061 \mu\text{m}$, po wyjęciu natomiast z płynu wartość chropowatości rośnie do $R_a = 0,1 \mu\text{m}$, a na powierzchni obserwuje się bardzo nieliczne, punktowe wzniesienia ($0,5 \mu\text{m}$) i podobne wgłębienia (rys. 5b). Zarejestrowane obrazy mikroskopowe tej próbki wyraźnie potwierdzają niewielkie zmiany tekstury polimeru, widoczne także na profilach chropowatości.

Obrazy mikroskopowe próbki PU-4 (syntezowanej z udziałem TDI i PEG 600) przed degradacją (rys. 5c) ukazują zróżnicowaną pod względem liczby wzniesień i wgłębień powierzchnię tego polimeru, wysokość wzniesień dochodzi do $3 \mu\text{m}$, a wgłębień do $2 \mu\text{m}$, co de-

cyduje również o profilu chropowatości tej próbki ($R_z = 0,949 \mu\text{m}$). Po okresie ekspozycji w płynie fizjologicznym powierzchnia uległa większemu jeszcze zróżnicowaniu (rys. 5d), pojawiły się wzniesienia o wysokości $6 \mu\text{m}$ i wgłębienia o wysokości $2 \mu\text{m}$, parametr chropowatości wzrósł do $R_z = 2,587 \mu\text{m}$.

Zmiany zachodzące w profilach chropowatości próbek PU-1 i PU-4 korelują z danymi uzyskanymi metodą DSC, gdzie również największe zmiany zaobserwowano w wartości temperatury zeszklenia próbki PU-4, a prawie niezmienione pozostały w przypadku próbki PU-1.

Niezależnie od analiz mikroskopowych oceniano ogólny efekt degradacji hydrolytycznej w odniesieniu do syntezowanych próbek elastomerów PUR, oznaczając ubytki ich masy po 2, 4, 6 i 8 tygodniach ekspozycji w płynie fizjologicznym, w temp. $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Największy ubytek masy zanotowano w odniesieniu do poliuretanu syntezowanego z udziałem TDI, PEG 530 i BD (PU-4), a najmniejszy — próbki poliuretanu syntezowanego z MDI, PCL 530 i TFBD (PU-1) (rys. 6), co jest zgodne z wynikami



Rys. 6. Zależność ubytku masy (%) od czasu ekspozycji elastomerów PUR w płynie fizjologicznym

Fig. 6. Dependence of the weight loss (%) on the incubation time of PUR elastomers in physiological salt solution

uzyskanymi metodami NMR, TGA i DSC oraz z profilami chropowatości. Większą odporność na degradację w płynie fizjologicznym wykazywała próbka PU-3 w porównaniu z odpornością próbki PU-2, syntezowanej również z udziałem MDI, PCL i BD, należy to tłumaczyć większym ciężarem cząsteczkowym użytego do syntezy PU-3 poliestru PCL.

W tabeli 4 zamieszczono oznaczone parametry swobodnej energii powierzchniowej badanych powłok. SFE próbki zawierającej atomy fluoru wbudowane w segmenty sztywne poliuretanu zmienia się w bardzo niewielkim zakresie: $27,55$ przed ekspozycją i $28,42 \text{ mJ/m}^2$ po ekspozycji w płynie fizjologicznym. W przypadku

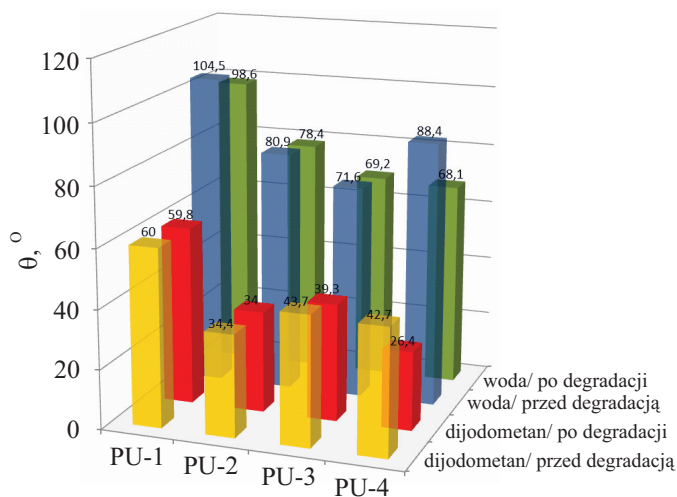
natomiast próbki PU-4 zmiany SFE są znacznie większe. Zanotowano wzrost swobodnej energii powierzchniowej i jej składowej polarnej (γ_s^d), co świadczy o zwiększeniu hydrofilowości powierzchni PUR po eksponowaniu w płynie fizjologicznym.

T a b e l a 4. Wartości parametrów SFE badanych elastomerów poliuretanowych

T a b l e 4. The values of SFE parameters for investigated polyurethane elastomers

Symbol próbki	Parametry SFE , mJ/m ² (odchylenie standardowe)		
	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
	przed ekspozycją/po ekspozycji		
PU-1	27,55/28,42 (0,14/0,11)	27,27/27,82 (0,13/0,10)	0,28/0,60 (0,01/0,01)
PU-2	41,96/42,45 (0,15/0,12)	37,90/37,38 (0,14/0,12)	4,06/5,07 (0,03/0,03)
PU-3	39,87/42,57 (0,07/0,06)	31,48/33,45 (0,10/0,05)	8,39/9,12 (0,05/0,03)
PU-4	41,10/46,95 (0,19/0,08)	40,79/39,63 (0,17/0,07)	0,31/7,32 (0,06/0,04)

Rysunek 7 przedstawia zmiany kątów zwilżania cieczą wzorcową powierzchni badanych powłok PUR. W przypadku próbek PU-2, PU-3 i PU-4 obserwuje się



Rys. 7. Wartość kątów zwilżania powierzchni elastomerów PUR przed (żółty i niebieski kolor) i po (czerwony i zielony kolor) ekspozycji w płynie fizjologicznym

Fig. 7. The values of the contact angles for PUR elastomers, before (yellow and blue color) and after (red and green color) the incubation in physiological salt solution

zmniejszenie wartości kątów zwilżania, w odniesieniu natomiast do próbki modyfikowanej fluorem wyraźnych zmian kątów zwilżania nie odnotowano.

PODSUMOWANIE

Otrzymano elastomery poli(esterouretanowe) i poli(eterouretanowe) z udziałem najbardziej typowych dwóch diizocyanianów MDI i TDI oraz przedłużaczy łańcucha, w tym również diolu fluorowego. Oceniano odporność na degradację hydrolityczną wytworzonych materiałów na podstawie zmian wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz morfologii ich powierzchni, obserwowanej za pomocą mikroskopu konfokalnego, a także oznaczanych parametrów chropowatości powierzchni analizowanych powłok PUR.

Stwierdzono, że najkorzystniejsze właściwości, predystynujące elastomer poliuretanowy do zastosowania w charakterze biomateriału, wykazuje PUR otrzymany z udziałem MDI i PCL 2000 oraz, zawierającego fluor, przedłużacza łańcucha TEBD.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy składają podziękowania Panu mgr. inż. Ireneuszowi Niemcowi, dyrektorowi marketingu i sprzedaży firmy NANOFOCUS AG, za umożliwienie przeprowadzenia badań powierzchni przy użyciu mikroskopu konfokalnego.

LITERATURA

- Błażewicz S., Stoch L.: „Biomateriały” w „Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna” (red. Nałęcz M.), tom 4, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003.
- Williams D. F.: „Definition in Biomaterials, Progress in Biomedical Engineering”, Elsevier, Amsterdam 1987.
- Ratner B. D., Schoen F. J., Hoffman A. S., Lemons J. E.: „Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. Surface properties and surface characterization of materials”, Elsevier Science & Technology Books, 2002, str. 40–62.
- Wnek G. E., Bowlin G. L.: „Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering”, Marcel Dekker Inc., New York 2004, str. 79–89.
- Guelcher S. A., Hollinger J. O.: „An Introduction to Biomaterials, The Biomedical Engineering Series”, Taylor & Francis Group 2002.
- Harbers G. M., Grainger D. W.: „Cell-Material Interaction: Fundamental Design Issues for Tissue Engineering and Clinical Considerations, The Biomedical Engineering Series”, Taylor & Francis Group 2002.
- Gogolewski S.: *Colloid. Polym. Sci.* 1989, **267**, 757.
- Belanger M.-C., Marois Y., Roy R., Mehri Y.: *Artif. Organs* 2000, **24**, 879.
- Belanger M.-C., Marois Y.: *J. Biomed. Mater. Res. Appl. Biomater.* 2001, **58**, 467.
- Fare S., Petrini P., Motta A., Cigada A.: *J. Biomed. Mater. Res.* 1999, **45**, 62.
- Theron J. P., Knoetze J. H., Sanderson R. D., Hunter R.: *Acta Biomater.* 2010, **6**, 2434.
- Venkatraman S., Boey F., Lao L. L.: *Prog. Polym. Sci.* 2008, **33**, 853.

13. Tang Z. G., Teoh S. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **91**, 3088.
14. Masiulanis B., Całusiński G.: *Elastomery* 1997, **6**, 3.
15. Górna K., Gogolewski S.: *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 2002, **60**, 592.
16. Górna K., Gogolewski S.: *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 2003, **67**, 813.
17. Lin D.-T., Young T.-H., Fang Y.: *Biomaterials* 2001, **22**, 1521.
18. Król P., Król B., Pikus S., Chmielarz P.: *Colloid. Polym. Sci.* 2010, **288**, 1255.
19. Li-Fen W., Yu-Hong W.: *Colloid. Surf. B: Biointerf.* 2005, **41**, 249.
20. Li-Fen W.: *Polymer* 2007, **48**, 894.
21. Gibas I., Janik H., Dini L.: *Przem. Chem.* 2010, **89**, 1622.
22. Mondal S., Martin D.: *Polym. Degrad. Stab.* 2012, **97**, 1553.
23. Brzeska J., Dacko P., Janeczek H., Kowalczyk M., Janik H., Rutkowska M.: *Polimery* 2010, **55**, 41.
24. Król P., Król B.: *Polimery* 2010, **55**, 440.
25. Król P., Król B.: *Polimery* 2010, **55**, 855.
26. Stagg F. E.: *Analyst* 1966, **71**, 557.
27. Król P., Król B., Chmielarz P., Wojturska J.: *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* 2012, **5**, 22.
28. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
29. Król P., Król B.: *Colloid. Polym. Sci.* 2012, **290**, 879.
30. Lu M. G., Lee J. Y., Shim M. J., Kim S. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **85**, 2552.
31. Kayaman-Apohan N., Amanoel A., Arsu N., Güngör A.: *Prog. Org. Coat.* 2004, **49**, 23.

Otrzymano 1 III 2012 r.

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW w TORUNIU

ODDZIAŁ FARB I TWORZYW w GLIWICACH

zaprasza do udziału w X Międzynarodowej Konferencji
pt.



ADVANCES IN PLASTICS TECHNOLOGY

(POSTĘPY W TECHNOLOGII TWORZYW POLIMEROWYCH)



8—10 października 2013 r., Sosnowiec, ul. Braci Mieroszewskich 124

Przewodniczący Komitetu Naukowego — prof. dr hab. inż. Marian Żenkiewicz, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy

Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego — mgr inż. Anna Pająk, IIMPiB, Oddział Farb i Tworzyw w Gliwicach

Tematyka Konferencji obejmuje:

- **Nowości w zakresie bazy surowcowej dla tworzyw:** materiały polimerowe (żywice, mieszanki do formowania, polimery biodegradowalne, nanopolimery), kompozyty i nanokompozyty polimerowe, pigmenty i barwniki, koncentraty polimerowe, napełniacze i dodatki wzmacniające, środki pomocnicze i modyfikatory
- **Osiągnięcia w zakresie przetwórstwa tworzyw i ich stosowania**
- **Nowoczesne rozwiązania dotyczące maszyn i oprzyrządowania w przetwórstwie tworzyw**
- **Ochrona środowiska naturalnego, recykling, regulacje prawne**
- **Zagadnienia badawcze i rozwojowe oraz kontrolno-pomiarowe**
- **Trendy rynkowe**

Językiem konferencji będzie język angielski i polski z symultanicznym tłumaczeniem.

Odpłatność za uczestnictwo wynosi: 250 euro (brutto) dla osoby wygłaszającej referat lub prezentującej plakat.

Będzie możliwość promocji firmy w formie wkładki reklamowej do materiałów konferencyjnych, plakatu lub stanowiska promocyjnego przed salą konferencyjną.

Informacje o konferencji — Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

Oddział Farb i Tworzyw, 44-100 Gliwice, ul. Chorzowska 50 A,

mgr inż. Anna Pająk, tel. +48 (32) 231 9043; fax: +48 (32) 231 2674; e-mail: a.pajak@impib.pl

www.impib.pl