

MECHANIKA

CZASOPISMO TECHNICZNE  
TECHNICAL TRANSACTIONS  
MECHANICS

WYDAWNICTWO  
POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1-M/2009  
ZESZYT 3  
ROK 106  
ISSUE 3  
YEAR 106

IDA DULIŃSKA-MOLAK\*, JOANNA RYSZKOWSKA\*\*

## KOMPOZYTY PUR/CACO3 DO ZASTOSOWAŃ JAKO PODŁOŻA DO HODOWLI TKANEK KOSTNYCH

### PUR/CACO3 COMPOSITE FOR BONE TISSUE ENGINEERING

#### Streszczenie

Przedmiotem badań pracy były kompozyty z biodegradowalnych poliuretanów na bazie poli( $\epsilon$ -kapolaktonu) i węgla wapnia (kalcyt i aragonit). Z materiałów tych będą wykonane rusztowania do zastosowania jako podłoża do hodowli tkanek kostnych. Badania *in vitro* przeprowadzono w roztworze (SBF) o stężeniu jonów zbliżonym do plazmy krwi w celu wyznaczenia bioaktywności rozumianej jako zdolność do mineralizacji. Budowa i właściwości materiałów zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, analizy termicznej (TGA, DSC) i spektroskopii FTIR-ATR. Wyznaczono dynamiczne właściwości mechaniczne oraz hydrofilowość powierzchni wytworzonych kompozytów.

*Słowa kluczowe: composite, polyurethane, calcite, aragonite*

#### Abstract

The objective of this work were composites made of biodegradable polyurethane's made of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)urethane (PCL\_PUR) and calcium carbonate (calcite, aragonite). Those materials will be used as a scaffolds for bone tissue engineering applications. The PUR/CaCO<sub>3</sub> composites were incubated in a SBF at 37°C for certain periods of time to allow for apatite formation and potential improvement of osteoconductivity. The structure and properties of medical materials were studied by SEM, thermal analyse (TGA, DSC), and Spectroscopy FTIR-ATR. The dynamic mechanical thermal analysis of composites samples and hydrophilic properties were investigated.

*Keywords: kompozyt, poliuretan, kalcyt, aragonit*

\* Mgr Ida Dulińska-Molak, Zakład Projektowania Materiałów, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska.

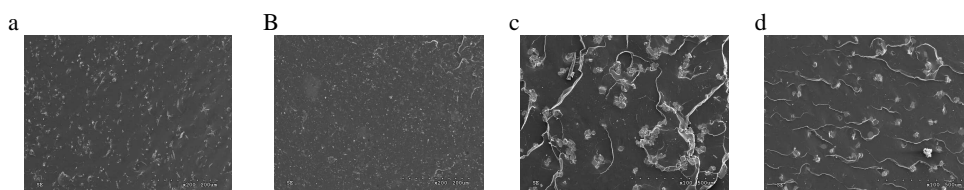
\*\* Dr inż. Joanna Ryszkowska, Zakład Materiałów Ceramicznych i Polimerowych, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska.

## 1. Wprowadzenie

Jednym z priorytetowych kierunków badań współczesnej medycyny, w którym zastosowanie znalazły syntetyczne materiały jest dynamicznie rozwijająca się inżynieria tkankowa i genetyczna [1]. W ostatnich latach prowadzi się intensywne badania w obszarze technologii biodegradowalnych i bioresorbowalnych związków wielkocząsteczkowych stosowanych w produkcji materiałów biomedycznych mających bezpośredni kontakt z wewnętrznymi tkankami organizmu. W grupie tych biomateriałów istotną rolę odgrywają poliuretany (PUR), których główną zaletą jest duży stopień swobody w projektowaniu właściwości fizycznych i mechanicznych szczególnie użytecznych w znaczącym obszarze inżynierii tkankowej jakim jest rekonstrukcja tkanek miękkich, chrząstek czy regeneracja kości [2]. Szczególnie interesującą grupę polimerów resorbowalnych stanowią poliuretany na bazie poli( $\epsilon$ -kaprolaktonu) (PUR/PCL), który uważany jest za tkankowo zgodny, ulegający biodegradacji i nietoksyczny [3]. W ostatnich latach obserwuje się coraz większe znaczenie materiałów kompozytowych, co związane jest z podejściem biomimetycznym i traktuje kompozyty jako wiernych naśladowców budowy i właściwości naturalnych tkanek. Specyfiką tych materiałów jest możliwość uzyskania niestandardowych właściwości implantów takich jak: jednoczesna wysoka wytrzymałość mechaniczna, odpowiedni moduł sprężystości oraz wysoką biogodność, co jest trudne do osiągnięcia dla innych materiałów. Przedmiotem badań są układy złożone z resorbowalnej poliuretanowej osłony na bazie poli( $\epsilon$ -kaprolaktonu) wzmocnione fazą ceramiczną w postaci węglanów wapnia (kalcytu i aragonitu). Przedstawione badania dotyczą kompozytów litych, które są wynikiem I-etapu technologii wytwarzania trójwymiarowych rusztowań przeznaczonych do hodowli komórek kostnych.

## 2. Przedmiot badań

Kompozyty otrzymano w trakcie procesu polimeryzacji „in situ” z następujących substratów: 4,4'-diizocyjanianu dicykloheksylometanu ( $H_{12}$ MDI), poli( $\epsilon$ -kaprolaktono)diolu (PCL) o masie cząsteczkowej  $M_n=530$  firmy Sigma-Aldrich Sp.z o.o., proszku kalcytowego



Rys. 1. Obrazy SEM struktury PUR+10% aragonit a), PUR+10% aragonit\_dyspergowany b), PUR+10% kalcyt c), PUR+10% kalcyt\_dyspergowany d)

Fig. 1. SEM images the surface of PUR+10% aragonite a), PUR+10% aragonit\_dispersion b), PUR+10% calcite c), PUR+10% calcite\_dispersion d)

( $50\pm 20\mu\text{m}$ ) i aragonitowego ( $17\pm 10\mu\text{m}$ ) pochodzącego z ISiC w Warszawie. Poliuretan wytworzono metodą prepolimerową przy stosunku molowym substratów  $\text{H}_{12}\text{MDI}:\text{PCL}:\text{EG}$  równym 2:1:1, a wytworzone kompozyty zawierały 10% wagowych proszku mineralnego. Przebadano pięć typów materiałów: poliuretan (PUR) bez napełniacza, oraz kompozyty PUR z dodatkiem 10% wg. aragonitu, PUR z dodatkiem 10% wg. kalcytu, oraz kompozyty z taką samą ilością napełniacza zdyspergowanego przy użyciu ultradźwięków w obecności 1-metylo-2-pirolidonu (rys. 1).

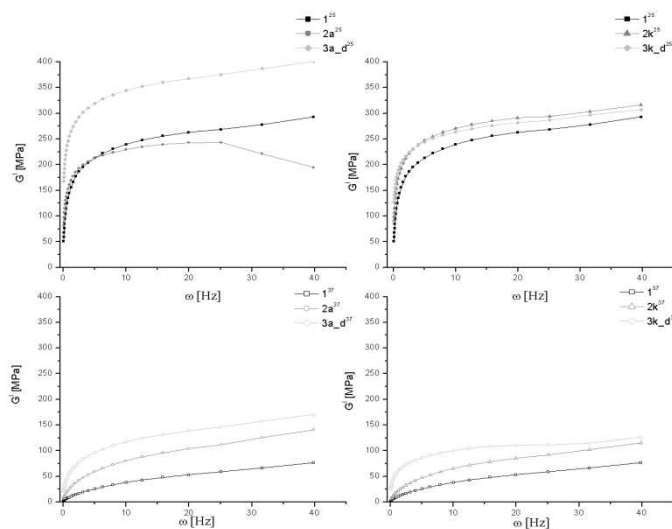
### 3. Metodyka badań

Powierzchnie badanych próbek obserwowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) Hitachi S-2600 i wysokorozdzielczego S-5500. Analizę ich składu chemicznego określono przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego EDS oraz spektroskopii w podczerwieni FTIR-ATR (Nicolet 6700). Wykonano analizę termiczną kompozytów (DSC i TGA) wyznaczając temperatury charakterystyczne przy pomocy urządzeń TA-Instruments. Poliuretanowe kompozyty poddano próbie cyklicznego skręcania w celu wyznaczenia właściwości mechanicznych, używając urządzenie ARES. TA-Instruments. Wyznaczono kąt zwilżania i Swobodną Energię Powierzchniową (SEP-metodą Oss`a-Chaudhyry`ego-Good`a ) wytworzonych kompozytów z wykorzystaniem goniometru PG-X (Fibro System AB).

### 4. Wyniki badań

Badania wskazują, iż użycie ultradźwięków w procesie syntezy pozwala na lepszą separację cząstek napełniacza kalcytowego i aragonitowego w osnowie poliuretanowej (rys. 1). Wyniki badań TGA wskazują na podwyższenie temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) kompozytów, w których napełniacz w postaci proszków mineralnych dyspergowano w 1-metylo-2-pirolidonie. Analiza termogravimetryczna wykazała, że materiały kompozytowe w porównaniu do materiałów poliuretanowych są mniej odporne na degradację termiczną.

Badania dynamicznych właściwości mechanicznych kompozytów PUR/ $\text{CaCO}_3$  i PUR wykazały, iż moduł sprężystości przy skręcaniu wzrasta wraz z dodaniem napełniaczy. Prawdliwość ta jest zachowana zarówno w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  jak i w  $37^\circ\text{C}$  (rys. 3).

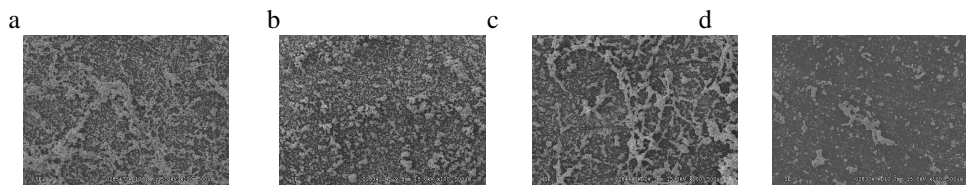


Rys. 2. Dynamiczny moduł sprężystości przy skręcaniu

Fig. 2. Dynamic Mechanical Thermal Analysis

Zarówno kompozyty PUR/CaCO<sub>3</sub>, jak i PUR w temperaturze 337°C charakteryzują się dość niewielką zdolnością do rozpraszania energii, nie wykazują właściwości tłumiących.

Hydrofilowość oraz swobodną energię powierzchniową PUR i PUR/CaCO<sub>3</sub> oceniono na podstawie pomiarów wartości kąta zwilżania. Metoda Oss'a-Chaudhury'ego-Good'a przedstawia całkowitą SEP jako sumę oddziaływań dyspersyjnych, kwasowych i zasadowych. To właśnie te ostatnie odpowiedzialne są za powierzchnię, na której dochodzi do nukleacji soli fosforanowo-wapniowych. Z badań wynika, iż powierzchnia kompozytów, a w szczególności powierzchnia PUR/kalcyt ma charakter silnie zasadowy (donor elektronów), co zwiększa obszar mineralizacji w roztworze SBF. Badania SEP potwierdziły zdjęcia SEM badanych powierzchni. Poniższe zdjęcia przedstawiają powierzchnie kompozytów po 28 dniach inkubacji w SBF (rys. 3). Widoczna największa nukleacja soli fosforanowo-wapniowych na kompozycie z napełniaczem kalcytowym.



Rys. 3. Obrazy SEM struktury po inkubacji w SBF: PUR+10% kalcyt a), PUR+10% kalcyt\_dyspergowany b), PUR+10% aragonit c), PUR+10% aragonit\_dyspergowany d)

Fig. 3. SEM images the surface of PUR+10% calcite a), PUR+10% calcite\_dispersion b), PUR+10% aragonite c), PUR+10% aragonite\_dispersion d) after incubation in SBF

## 5. Podsumowanie

W ramach pracy wykonano kompozyty PUR/kalcyt i aragonit w kolejnym etapie przeznaczone do wytworzenia trójwymiarowego rusztowania stosowanego do hodowli tkanki kostnej. Badania wykazały, iż wprowadzenie napełniacza CaCO<sub>3</sub> znacznie podwyższa moduł sprężystości materiałów. Wytworzone kompozyty charakteryzują się umiarkowaną hydrofilowością oraz energią powierzchniową w przedziale wartości wymaganych dla materiałów biologicznych. Wykazują również dużą zdolnością do gromadzenia na powierzchni soli fosforanowo-wapniowych wytrąconych z SBF.

*Niniejsza praca jest finansowana przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu nr R13 01901*

## Literatura

- [1] Kim B.S., Atala A., *Biomaterials for tissue engineering*, World Journal of Urology 18, 2-9 (2000).
- [2] Guan J., Fujimoto K.L., Sacks M.S., Wagner W.R., *Preparation and characterization of highly porous, biodegradable polyurethane scaffolds for soft tissue applications*, Biomaterials 26, 3961-3971 (2005).
- [3] Shimao M., *Biodegradation of plastics*, Current Opinion in Biotechnology 12, 242-247, (2001).