

MECHANIKA

CZASOPISMO TECHNICZNE  
TECHNICAL TRANSACTIONS

MECHANICS

WYDAWNICTWO

POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1-M/2009

ZESZYT 3

ROK 106

ISSUE 3

YEAR 106

JOANNA BRZESKA\*, PIOTR DACKO\*\*, HENRYK JANECZEK\*\*, MAREK  
KOWALCZUK\*\*, HELENA JANIK\*\*\*, MARIA RUTKOWSKA\*

## WŁAŚCIWOŚCI POLIURETANÓW Z SYNTETYCZNYM POLI([R,S]-3-HYDROKSYMAŚLANEM) W SEGMENTCIE GIĘTKIM

### PROPERTIES OF POLYURETHANES WITH SYNTHETIC POLY([R,S]-3-HYDROXYBUTYRATE) IN SOFT SEGMENT

#### Streszczenie

Celem pracy było otrzymanie poliuretanów (PUR), zawierających PCL lub PTMG oraz ataktyczny, telecheliczny poli([R,S]-3-hydroksymaślan) (a-PHB) w segmencie giętkim, o potencjalnym zastosowaniu do celów medycznych. Poprzez zbadanie właściwości termicznych (DSC), mechanicznych (wytrzymałości na rozciąganie i twardości) oraz gęstości otrzymanych poliuretanów oznaczono wpływ wprowadzenia a-PHB do budowy segmentów giętkich tych polimerów. Obecność a-PHB w segmentach giętkich poliuretanów obniżyła ich wytrzymałość na rozciąganie i zwiększyła nieco gęstość. Jednocześnie podwyższyła temperatury zeszklenia (widoczne zwłaszcza dla PUR z PCL) i obniżyła krystaliczność segmentów giętkich PUR z PTMG. Może to pozytywnie wpłynąć na degradowalność poliuretanów w organizmie żywym.

*Słowa kluczowe: poliuretan, ataktyczny poli(3-hydroksymaślan), biomateriał*

\* Mgr inż. Joanna Brzeska, prof. dr hab.inż. Maria Rutkowska, Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa Przemysłowego, Akademia Morska w Gdyni.

\*\* Dr inż. Piotr Dacko, dr Henryk Janeczek, doc. dr hab. inż. Marek Kowalczyk, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, Zabrze.

\*\*\* Dr hab. inż. Helena Janik, Wydział Chemii, Politechnika Gdańska.

## Abstract

The aim of the present study was obtaining the new polyurethanes with PCL or PTMG and atactic, telechelic poly([R,S]-3-hydroxybutyrate) (a-PHB) in soft segment, for medicine. Influence of introducing of a-PHB into the soft segments on properties of polyurethanes was estimated by measuring thermal (DSC) and mechanical (hardness, tensile strength) properties and density of those polymers. It was concluded that presence of a-PHB in soft segment had caused decreasing of tensile strength and increasing of density of obtained polyurethanes. Reduction of crystallinity of soft segments in polyurethane with PTMG would enhance probably degradability of that polymer in living organisms.

*Keywords: polyurethane, atactic polyhydroxybutyrate, biomaterial*

## 1. Wstęp

Polimery w medycynie stosowane są jako implanty trwałe i terminowe, nośniki leków i hormonów, biodegradowalne matryce do zaszczepiania na nich żywych komórek przy regeneracji tkanek, czy też jako materiał do wytwarzania pojemników na wszelkie płyny ustrojowe [1, 2].

Ważną rolę, zwłaszcza przy produkcji implantów i urządzeń mających kontakt z krwią, pełnią poliuretany. Poliuretany to tworzywa, których właściwości modelować można bez stosowania dodatkowych substancji (takich jak utwardzacze lub plastyfikatory), lecz przez dobór odpowiednich wyjściowych komponentów i ich proporcji. Zbudowane są z segmentów giętkich (SS) i sztywnych (HS). Operując stosunkiem SS/HS uzyskać można poliuretany miękkie i elastyczne lub wysokowytrzymałe, termoplastyczne elastomery, a także twarde i mocne materiały techniczne. Segmenty giętkie i sztywne mogą ulec separacji fazowej (na poziomie nano), tworząc struktury domenowe. Domeny mogą być amorficzne lub krystaliczne, co w istotny sposób wpływa na właściwości mechaniczne oraz podatność na degradację poliuretanu.

Celem niniejszej pracy była synteza i określenie właściwości poliuretanów, w których do budowy segmentu giętkiego użyto telechelicznego, syntetycznego poli([R,S]-3-hydroksymaślanu) (a-PHB). Jest to odpowiednik mikrobiologicznego poli(3-hydroksymaślanu) (naturalnie produkowanego przez wiele mikroorganizmów, jako źródło węgla i energii). Jego monomer, kwas 3-hydroksymaślowy, jest naturalnym składnikiem ciał ketonowych krwi ssaków, zatem produkt potencjalnej degradacji polimeru nie stanowi zagrożenia dla organizmu.

Badając zmiany właściwości termicznych (DSC), mechanicznych (wytrzymałości na rozciąganie i twardości) oraz gęstości otrzymanych poliuretanów, określono wpływ wprowadzenia a-PHB do budowy segmentu giętkiego tych polimerów.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

Telecheliczny, ataktyczny poli([R,S]-3-hydroksymaślan) (a-PHB) (2000), zakończony grupami hydroksylowymi, zsyntezowano w Centrum Chemii Materiałów Polimerowych

i Węglowych PAN w Zabrze [3]. Oligomerodiol a-PHB suszono bezpośrednio przed syntezą (wygrzewanie przez 3 godz., w temp. 60-70°C, pod obniżonym ciśnieniem). **Polioksyte-trametylenodiol (PTMG)** (2000), firmy Aldrich, suszono bezpośrednio przed syntezą przez wygrzewanie (3 godz., w temp. 60-70°C, pod obniżonym ciśnieniem). **Polikaprolak-tonodiol (PCL)** (1900), firmy Aldrich, suszono bezpośrednio przed syntezą (wygrzewanie przez 3 godz., w temp. 60-70°C, pod obniżonym ciśnieniem). **4,4'-diizocyjanian difeny-lometanu (MDI)**, firmy Aldrich, filtrowano po stopieniu, w temp. 40°C. **1,4-butanodiol (1,4-BD)**, firmy Aldrich, suszono azeotropowo z benzenem, pod obniżonym ciśnieniem. **Dibutylo-dioktanyan cyny (DBTDO)**, firmy Akra Chem., użyto w postaci handlowej. **N,N-dimetyloformamid (DMF)**, firmy Alfa Aesar, suszono wobec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pod obniżonym ciśnieniem.

## 2.2. Synteza poliuretanów

Poliuretany (PUR) (o stosunku molowym NCO:OH = 2:1 w prepolimerze) otrzymano metodą dwuetapową. Etap pierwszy - prepolimeryzację – prowadzono w masie, a drugi - przedłużanie łańcuchów - w rozpuszczalniku.

Tabela 1

Udział molowy grup funkcyjnych substratów w syntezie poliuretanów

PUR	Udział molowy grup -OH				Udział molowy grup -NCO
	PCL	a-PHB <sub>tel</sub>	PTMG	1,4-BD	
PUR-HBTMG	-	0,23	0,77	1	2
PUR-TMG	-	-	1	1	2
PUR-HBCL	0,77	0,23	-	1	2
PUR-CL	1	-	-	1	2

Syntezę prepolimeru z oligomerodioli i MDI przeprowadzono w czasie 1,5 godz. wobec katalizatora w temp. 60-70°C (dla PUR z a-PHB) i 90-100°C (dla PUR bez a-PHB), pod obniżonym ciśnieniem, przy ciągłym mieszaniu zawartości reaktora. Przedłużanie łańcuchów prepolimeru 1,4-butanodiolom odbywało się w temp. ok. 60°C, w ciągu 1 godz., po dokładnym rozpuszczeniu prepolimeru w DMF. Folie PUR (o grubości ok. 0,3mm) uzyskano przez wylanie 40% roztworu polimeru na płytki teflonowe. Po odparowaniu rozpuszczalnika folie wygrzewano w 105°C przez 5 godz. w suszarce próżniowej [4].

## 2.3. Metody badań

**Właściwości termiczne** uzyskanych poliuretanów oznaczono za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), przy użyciu analizatora DuPont 9900, przy szybkości ogrzewania 20 deg/min, w zakresie temperatur od -80°C do 200°C. Nawązka badanego polimeru wynosiła ok. 20mg. Badanie **wytrzymałości na rozciąganie** poliuretanów wykonano wg normy PN-ISO 37:2007. Paski polimerów, o wymiarach odcinka pomiarowego 10x50mm umieszczono w szczękach maszyny wytrzymałościowej ProLine firmy Zwick-Roell 2020 i poddano statycznemu rozciąganiu z prędkością 4,5mm/s. **Twardość** (°Shore A) uzyskanych poliuretanów wyznaczono twardościomierzem Zwick-Roell HPE wg PN-C-04238:1980. **Gęstość** poliuretanów wyznaczono wg normy PN-92/C-89035, za pomocą wagi analitycznej WAS110/X firmy Radwag, z przystawką do mierzenia gęstości.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

W tabeli 2 przedstawiono temperatury przemian termicznych otrzymanych poliuretanów, odczytane z termodiagramów DSC.

Tabela 2

**Temperatury zeszklenia ( $T_{gSS}$ ), topnienia fazy segmentów giętkich ( $T_{mSS}$ ) i sztywnych ( $T_{mHS}$ ) oraz entalpie topnienia ( $\Delta H$ )**

PUR	$T_{gSS}$ [°C]	$T_{mSS}$ [°C]	$\Delta H_{SS}$ [J/g]	$T_{mHS}$ [°C]	$\Delta H_{HS}$ [J/g]
PUR-HBTMG	-51,8	29,9	6,8	173,1	7,1
PUR-TMG	-65,2	21,1	21,1	174,9	0,8
PUR-HBCL	-7,7	58,8	26,8	167,8	2,2
PUR-CL	-27,3	58,8	22,0	153,0	0,8

Wprowadzenie a-PHB ( $T_g = -12,3^\circ\text{C}$ ) [4], z boczną grupą metylową, do łańcuchów segmentów giętkich powoduje podwyższenie ich wartości  $T_g$ , co świadczy o możliwości modyfikacji giętkości SS, przy użyciu niewielkiej ilości a-PHB.

Z analizy danych zawartych w tabeli 2 wynika, że wprowadzenie a-PHB obniża wartość  $\Delta H_{SS}$  poliuretanu z PTMG (z 21,1 J/g dla PUR-TMG do 6,8 J/g dla PUR-HBTMG). Można to wytłumaczyć większą skłonnością (po wprowadzeniu a-PHB) do tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy HS i SS, a tym samym zakłóceniem uporządkowania segmentów giętkich. Jednocześnie jednak zwiększyła się zawartość fazy krystalicznej segmentów sztywnych ( $\Delta H_{HS}$  PUR-TMG = 0,8 J/g, zaś  $\Delta H_{HS}$  PUR-HBTMG = 7,1 J/g). Zastosowanie a-PHB do budowy segmentów giętkich poliuretanu z polikaprolaktonodiolem (PUR-CL) nieznacznie zwiększyło entalpię topnienia zarówno HS, jak i SS.

W tabeli 3 przedstawiono wybrane właściwości fizyko-mechaniczne otrzymanych poliuretanów.

Tabela 3

**Twardość, wytrzymałość na rozciąganie oraz gęstość ( $\pm$ odchylenie standardowe)**

PUR	Twardość [°Shore A]	$R_r$ [MPa]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]
PUR-HBTMG	70	4,8 $\pm$ 0,1	1,082 $\pm$ 0,006
PUR-TMG	64	8,6 $\pm$ 1,3	1,046 $\pm$ 0,003
PUR-HBCL	71	7,6 $\pm$ 1,0	1,179 $\pm$ 0,001
PUR-CL	76	13,6 $\pm$ 4,8	1,161 $\pm$ 0,007

Twardość PUR mieści się w granicach 64-76 °Shore A, i nie odbiega znacząco od wartości komercyjnych elastomerów poliuretanowych, używanych w medycynie [5]. Wpływ a-PHB na twardość poliuretanów jest różny w zależności od użytego oligomerodiolu. Podwyższenie twardości dla PUR-HBTMG można wytłumaczyć znacznym zwiększeniem uporządkowania segmentów sztywnych (wzrost  $\Delta H_{HS}$  z 0,8 J/g do 7,1 J/g). Natomiast obniżenie twardości dla PUR-HBCL można interpretować mniejszym usztywnieniem SS przez HS.

Wyniki zebrane w tabeli 3 wskazują, iż wbudowanie a-PHB w makrołańcuch poliuretanu powoduje obniżenie wytrzymałości na rozciąganie poliuretanów.

Gęstość otrzymanych PUR mieści się w zakresie  $1,05\div 1,18\text{ g/cm}^3$  i jest nieco wyższa dla poliuretanów z PCL w segmencie giętkim. Wprowadzenie a-PHB do makrołańcucha zwiększa nieznacznie gęstość, zarówno poliuretanów z oligoestro-, jak i z oligoeterodiolem.

#### 4. Podsumowanie

Obecność a-PHB w segmentach giętkich poliuretanów obniża ich wytrzymałość na rozciąganie i zwiększa nieco gęstość. Jednocześnie podwyższona została temperatura zeszklenia (widoczne zwłaszcza dla PUR z PCL) i obniżona krystaliczność segmentów giętkich PUR z PTMG. Może to pozytywnie wpłynąć na degradowalność poliuretanów w organizmie żywym.

#### Literatura

- [1] Gogolewski S., Patent Międzynarodowy, WO 2006/010278 A1.
- [2] Olędzka E., Sobczak M., Kołodziejcki W.L., Polimery, 2007, 11-12, 795.
- [3] Scandola M., Focarete M.L., Gazzano M., Sikorska W., Adamus G., Kurcok P., Kowalczyk M., Jedliński Z., Macromolecules, 1997, 30, 7743.
- [4] Brzeska J., Dacko P., Janeczek H., Kowalczyk M., Janik H., Rutkowska M., Polimery, 2009, praca w druku.
- [5] Gogolewski S., Colloid & Polym Sci, 1989, 267, 757.