

## MODYFIKACJA RADIACYJNA MULTIBLOKOWYCH POLI(ESTRO-*b*-ESTRÓW)

M. Walo, G. Przybytniak, E. M. Kornacka

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul Dorodna 16, 03-195 Warszawa*

Biomateriały polimerowe poddawane są ekspozycji na promieniowanie jonizujące z dwóch powodów. Po pierwsze, napromienianie dawką nie przekraczającą 25 kGy jest dogodną metodą sterylizacji. Po drugie, działanie promieniowania jonizującego na biomateriały polimerowe powoduje modyfikację ich fizykochemicznych właściwości. W zależności od charakteru polimeru mogą zachodzić procesy degradacji lub sieciowania. Poli(alifatyczno/aromatyczne-estry) o budowie segmentowej (tzw. elastomery termoplastyczne, TPE) są w ostatnim okresie celem intensywnych badań ze względu na ich rosnące z każdym rokiem zastosowanie w medycynie. Elastomery te charakteryzuje biokompatybilność i dobre właściwości mechaniczne.

Przedmiotem badań były kopolimery estrowo-estrowe, w których segmenty sztywne stanowiły sekwencje poli(tereftalanu butylenu) PBT, zawierające w swojej strukturze pierścienie aromatyczne. Natomiast segment giętki zbudowany był albo (a) z częściowo nienasyconych łańcuchów wprowadzonych w wyniku polikondensacji 1,4-butanodiolu z kwasem diliioleinowym DLA albo (b) z poli(glikolu etylenowego) PEG. W celu zwiększenia odporności radiacyjnej do niektórych próbek dodano antyutleniacz w postaci  $\alpha$ -tokoferolu. Zmiany chemiczne indukowane w powyższych próbkach promieniowaniem jonizującym porównano z procesami zachodzącymi w innych termoplastycznych elastomerach segmentowych – poli(etero-*b*-uretanie) oraz w blokowym TPE, zawierającym sekwencje poliizobutyleny i polistyrenu.

W następstwie abstrakcji wodoru z łańcuchów węglowodorowych, co stwierdzono metodą chromatografii gazowej, tworzą się rodniki węglowe. Tymczasem w temperaturze 77 K i wyższych, wyniki badań spektroskopowych wskazują na śladowe ilości rodników alkilowych. Obecność rodnika  $-\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2-$ , którego sygnał składa się z 6 linii odległych o 23 G świadczy o oddziaływaniu niesparowanego elektronu z 5 równocennymi atomami wodoru. Wydaje się zatem, że zdecydowana większość rodników alkilowych zanika w trakcie napromieniania. Prawdopodobnie niektóre z nich ulegają rekombinacji, co prowadzi do częściowego usieciowania badanych kopolimerów.

Z badań spektroskopii EPR wynika, że znaczna część rodników ulega konwersji w rodnik nadtlenny. W obecności antyutleniacza we wszystkich kopolimerach estrowo-estrowych tworzy się rodnik tokoferolu, którego widmo wykazuje rozszczepienie nadsubtelne 6 G. Jeśli w kopolimerze brak jest tokoferolu to ponad połowa rodników rejestrowanych w 77 K ulega w wyższych temperaturach procesom prowadzącym do utlenienia. Rodnik nadtlenny jest prekursorem wielu produktów trwałych zawierających grupy funkcyjne, w skład których wchodzi tlen, tj. grup wodoronadtlenkowych, hydroksyloowych, karboksyloowych i karbonyloowych. Są to grupy funkcyjne polarne, a konsekwencją ich powstania powinien być wzrost hydrofilowości powierzchni. Jednak zjawiska takiego nie stwierdzono prowadząc pomiary kąta zwilżania względem wody. Celowe zatem wydaje się prowadzenie dalszych badań pozwalających na dokładniejsze poznanie mechanizmów tego procesu.