

**Tesista:** Gustavo Abel Abraham

Licenciado en Química. Universidad Nacional de Mar del Plata.

Doctor en Ciencia de Materiales. Universidad Nacional de Mar del Plata.

**Tema:** "POLIURETANOS SEGMENTADOS DE USO MÉDICO".

**Director de Tesis:** Dra. Teresita R. Cuadrado

**Lugar de Trabajo:** INTEMA (Facultad de Ingeniería, UNMdP – CONICET).

**Fecha de Defensa:** 20 de marzo de 1998

**Jurados:**

Dr. Roberto J.J. Williams (Facultad de Ingeniería – UNMdP)

Dra. Teresita R. Cuadrado (Facultad de Ingeniería – UNMdP)

Ing. Numa J. Capiati (Facultad de Ingeniería – UNS)

## **RESUMEN**

Los Poliuretanos Segmentados (SPU) para aplicaciones médicas, en especial para aplicaciones cardiovasculares, han contribuido significativamente al mejoramiento de la calidad de vida, debido a su buena performance como material en contacto con sangre, sus excelentes propiedades físicas y mecánicas (alta resistencia a la flexión y a la fatiga) y notable estabilidad química y enzimática.

La presente tesis comprende el estudio de dos nuevas formulaciones de poliuretanos segmentados de grado médico de diferente composición química, que se encuentran actualmente disponibles en el mercado americano luego del retiro de las formulaciones tradicionalmente empleadas para la confección de dispositivos biomédicos.

En el primer capítulo se describe el método usual de síntesis y estructura de los SPU comerciales utilizados en este trabajo, la situación del mercado de los poliuretanos de grado médico en general indicando finalmente los objetivos de esta tesis. En el capítulo 2 se describen brevemente los materiales seleccionados y las técnicas empleadas durante el desarrollo de la parte experimental. El capítulo 3 muestra la caracterización química y térmica realizada de los SPU estudiados.

El diseño y puesta a punto del equipamiento necesario para el procesamiento de piezas poliuretánicas y el establecimiento de las condiciones de procesamiento por técnica de inmersión en solución y limpieza para la obtención de piezas finales de aplicación clínica se describe en el capítulo 4.

En el capítulo 5 se analizan los efectos de los métodos de esterilización (radiación gamma en diferentes dosis y óxido de etileno) sobre la estructura, superficie y propiedades mecánicas de films poliuretánicos, empleando calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis dinámico mecánico (DMA), ensayos de tensión-deformación (ensayos de histéresis y ensayos de tracción), espectroscopía infrarroja (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y cromatografía de permeación de geles (GPC).

El capítulo 6 incluye el análisis de la posibilidad de eventos de delaminación en el moldeo de films multicapa en relación con tiempos de secado entre capas sucesivas a través de diferentes métodos y con la presencia de aditivos modificadores de superficie. Se evalúa además el efecto de las operaciones de desmolde y ensamble de dispositivos (tensión-deformación-recuperación) en las dimensiones finales y propiedades de las piezas poliuretánicas.

En los capítulos 7 y 8 se estudia el proceso de secado de soluciones binarias polímero-solvente con el objeto de determinar la cantidad de solvente evaporado en función del tiempo de secado a diferentes temperaturas y se plantea un modelo matemático para correlacionar los datos experimentales teniendo en cuenta los procesos de transferencia de calor y masa que ocurren durante el secado. Este modelo permite acotar los valores de los parámetros de procesamiento para la optimización de un adecuado protocolo de producción.

Finalmente en el capítulo 9 se describe la experiencia clínica (Programa PROCOAR - CONICET) donde se utilizó un dispositivo de asistencia ventricular, para el tratamiento de la insuficiencia cardíaca crónica terminal, que fue ensamblado con componentes poliuretánicos moldeados por solution-casting con los materiales estudiados.

*Palabras clave: Poliuretanos segmentados, dispositivos cardiovasculares, biomateriales, procesamiento, esterilización, secado*

## **ABSTRACT**

Segmented Polyurethanes (SPU) for medical applications, especially for cardiovascular applications, have intensively contributed to improve the life quality due to their outstanding blood-contacting performance, coupled with excellent physical and mechanical properties (high flexural endurance and fatigue life), enzymatic and chemical resistance.

This work comprises the study of two new medical-grade segmented polyurethanes of different chemical composition. Both are commercially available in the American market after the withdrawal of SPU formulations traditionally employed for biomedical device production.

Formerly, the usual synthesis method and structure of commercial SPUs used in this work, the present medical-grade polyurethane market situation as well as the objectives of this thesis, are described. In chapter 2 the selected materials and the experimental techniques applied are briefly described.

The chapter 3 shows the chemical and thermal characterization of the studied materials.

The design and setup of the necessary equipment for polyurethane processing including the solution-casting processing conditions and the cleaning procedures established to obtain the final SPU parts useful for clinical applications, are described in chapter 4.

In chapter 5 the effects of sterilization methods (gamma irradiation in different doses and ethylene oxide) on structure, surface quality and mechanical properties of polyurethane films are analyzed. Differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), stress-strain measurements and

its hysteresis cycle, gel permeation chromatography (GPC) and scanning electron microscopy (SEM) were used.

The possibility of delamination events in multilayer films molding considering both, the influence of drying times and surface modifying additives, is analyzed in chapter 6. The influence of the de-molding and assembling procedures (stress-strain-recovery) on the final dimensions and properties of the polyurethane molded parts are also evaluated.

In chapter 7 the study of the drying process of polymer-solvent binary solutions is included in order to determine the quantity of solvent removed as a function of the drying time at different temperatures. A mathematical model developed to fit the experimental data taking into account the heat and mass transfer process is presented in chapter 8. This model allows the selection of the processing parameter values which optimize an adequate production protocol.

The last chapter include information about a clinical application experience (Clinical Research Program PROCOAR - CONICET) where an end-stage chronic heart assist device, assembled with components made with these new polyurethanes formulations by solution-casting molding, was implanted.