

Mirosława El Fray*
Marta Piątek*
Grażyna Przybytniak**

Wpływ promieniowania jonizującego na wybrane właściwości kopoli(estro-*b*-estrów) (PED)

Przedstawiona praca dotyczy wpływu sieciowania radiacyjnego na właściwości kopolimerów multiblokowych kopoli(estro-estrowych) (PED). Polimery te mają potencjalne zastosowanie w medycynie i należą do grupy multiblokowych elastomerów termoplastycznych. W kopoli(estro-*b*-estrach) blokiem sztywnym jest produkt estryfikacji estru tereftalanu dimetylu z 1,4-BD, a blok giętki stanowią sekwencje kwasu dilynoleinowego. Kopolimery (zawierające 26 i 30% wag. segmentów sztywnych) po procesie przetwórczym zostały poddane napromienianiu różnymi dawkami promieniowania jonizującego (25, 50 i 75 kGy). Analiza wyników wykazała istotny wpływ dawki promieniowania jonizującego na wybrane właściwości kopoli(estro-*b*-estrów) (polepszenie właściwości mechanicznych i wzrost granicznej liczby lepkościowej).

Słowa kluczowe: elastomer termoplastyczny (TPE), PED, sieciowanie radiacyjne, właściwości mechaniczne

The effect of ionization radiation on selected properties of multiblock copoly(ester-*b*-ester)s (PED)

The paper concerns the effect of electron beam radiation on selected properties of multiblock polyester (PED) copolymers. Those polymers are investigated as potential materials for biomedical applications. They belong to the group of multiblock thermoplastic elastomers. As far as copolyesters are concerned, the hard segment is a product of esterification of dimethyl terephthalate with 1,4-BD and the soft segment is composed of dilinoleic acid segments. Two different copolymers (26 and 30 wt. % of hard segment) were exposed to different doses of ionizing radiation (25, 50 and 75 kGy). Analysis of the results indicated that increasing ionizing radiation doses had strong influence on selected properties of copolyesters (increased mechanical strength and limiting viscosity number).

Key words: thermoplastic elastomer (TPE) PED, irradiation, mechanical properties

1. Wstęp

Elastomery termoplastyczne (TPE) są materiałami polimerowymi, w których na skutek separacji fazowej wyodrębniają się przynajmniej dwie fazy: miękka i twarda. Fazy te tworzą tzw. strukturę domenową, w której domeny twarde (semikrystaliczne lub amorficzne) stanowią węzły przestrzennej sieci polimeru.

Kopolimery multiblokowe składają się z dwu rodzajów bloków – jeden z nich ma zwykle niski moduł elastyczności, niską temperaturę zeszklenia, małą zdolność do krystalizacji, a jego budowa zapewnia słabe

oddziaływania międzycząsteczkowe. Segment ten nadaje materiałowi właściwości elastyczne i dlatego nazywany jest segmentem giętkim. Natomiast drugi segment, zwany sztywnym, określa właściwości wytrzymałościowe i przetwórcze. Charakteryzuje się tendencją do agregacji z tym samym rodzajem bloków, co powoduje silne oddziaływania międzycząsteczkowe [1-3].

Wiele elastomerów termoplastycznych, wykazujących cechy polimerów biokompatybilnych, biodegradowalnych i dodatkowo dających się łatwo przetwarzać, znajduje zastosowanie w medycynie i inżynierii tkankowej. Właściwości TPE są najczęściej regulowane poprzez dobór składu i zawartości segmentów lub odpowiednią modyfikację fizyczną i chemiczną.

Jedną z metod modyfikacji poprawiającej właściwości mechaniczne polimerów jest ich sieciowanie. Po-

* Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, Zakład Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych, Szczecin

** Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

limery stanowiące obiekt naszego zainteresowania można sieciować wykorzystując reakcje wolnorodnikowe inicjowane przez rozpad nadtlenu organicznych, a także promieniami UV [4]. Reakcję sieciowania tego typu można również wywołać radiacyjnie strumieniami elektronów, fotonów, neutronów lub protonów [4,5]. Powstające w procesie napromieniowania wiązania kowalencyjne prowadzą do usieciowania struktury polimerów (sieciowania chemiczne).

Radioliza polimerów pod wpływem promieniowania jonizującego może prowadzić zarówno do reakcji sieciowania, jak i degradacji. Przy dużych dawkach promieniowania dominuje proces degradacji, a w przypadku małych dawek przebieg reakcji jest uzależniony od struktury polimeru. Mechanizm radiacyjnego sieciowania ma charakter wolnorodnikowy i przebiega zwykle przez stadium wybicia atomu wodoru z utworzeniem makroradnika. Powstająca w wyniku wybicia elektronu dziura dodatnia może wędrować wzdłuż łańcucha w poszukiwaniu najdogodniejszego energetycznie miejsca. Daje to dużą wydajność procesu sieciowania polimerów [4,5].

Elastomery termoplastyczne TPE charakteryzują się strukturą o węzłach sieci natury fizycznej, z tego powodu wykazują znaczne pełzanie pod obciążeniem. Szczególnie duże odkształcenia trwałe pod obciążeniem mają TPE poddane badaniom w warunkach dynamicznych [9-11]. Okazuje się, że duże zróżnicowanie struktury chemicznej TPE (segmentowe poliuretany, poliestry lub kopolimery styrenowe) znajduje swoje odzwierciedlenie w różnej odporności materiału na zmęczenie (*fatigue resistance*).

Celem pracy było zbadanie właściwości mechanicznych i termicznych segmentowych kopolimerów multiblokowych kopolimery (estro-*b*-estrow) (PED), których strukturę chemiczną modyfikowano za pomocą promieniowania jonizującego o różnej dawce. Bloki sztywne tych kopolimerów stanowiły sekwencje poli(tereftalanu butylenu) (PBT), a bloki giętkie tworzyły sekwencje kwasu dilynoleinowego (DLA).

2. Część doświadczalna

Materiały

- Tereftalan dimetylu (DMT); Elana, Toruń;
- 1,4-butanodiol czysty, BASF, Niemcy;
- kwas dilynoleinowy (DLA) – nazwa handlowa „Pripol 1009”, masa molowa ok. 570 g/mol, Uniqema Chemie BV, Gouda, Holandia;
- katalizator: wodoroheksabutoksy-*o*-tytanian magnezowy, masa molowa 339 g/mol, otrzymywany w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej.

Synteza

Kopoli(estro-*b*-estry) (PED) otrzymuje się metodą transestryfikacji i polikondensacji w stopie. Pierwszy etap syntezy PED polega na otrzymaniu oligoestrowe-

go bloku sztywnego przez wymianę estrową tereftalanu dimetylowego i 1,4-butanodiolu. W drugim etapie wytwarzania PED prowadzi się reakcję polikondensacji bloku estrowego (otrzymanego w pierwszym etapie) i kwasu dilynoleinowego (DLA). Szczegóły syntezy omówiono we wcześniejszych publikacjach [6-8].

Metody badań

- Graniczną liczbę lepkościową $[\eta]$ oznaczano w temperaturze 30°C za pomocą wiskozymetru Ubbelohde'a (kapilara I) w mieszaninie fenol:trichloroetylen = 50:50% obj.; za wartość $[\eta]$ przyjmowano wyniki badania roztworów o stężeniu 0,5 g/100 ml.

- Pomiaru gęstości dokonano metodą piknometryczną wg normy PN-92/C-89035.

- Do oznaczania właściwości mechanicznych przy rozciąganiu wykorzystywano maszynę wytrzymałościową Instron 1161. Pomiary naprężenia i wydłużenia przy rozciąganiu prowadzono przy prędkości rozciągania próbki 100 mm/min.

- Pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) prowadzono za pomocą urządzenia TA Instruments (DSC-910), przy szybkości ogrzewania i chłodzenia 10 deg/min w zakresie temperatur od -100 do 250°C.

- Badania metodą EPR przeprowadzono przy pomocy standardowego X-pasmowego spektrometru Bruker E500 (Instytut Fizyki PS) z możliwością regulacji mocy mikrofalowej do 100 mW i częstotliwości modulacji 100 kHz w temperaturze pokojowej.

Modyfikacja radiacyjna

Kopoli(estro-*b*-estry) (PED) w postaci kształtek przygotowanych do badań napromieniano w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie za pomocą wiązki przemiataanej liniowego akceleratora elektronów typu LAE 13/9. Obróbkę radiacyjną prowadzono w warunkach swobodnego dostępu powietrza, w temperaturze otoczenia. Energię wiązki (10 MeV) zmierzono za pomocą klina aluminiowego, a średnią moc (8 kW) za pomocą kalorymetru grafitowego. Próbkę napromieniano dawkami dzielonymi 25 kGy. W ten sposób uniknięto nadmiernego wzrostu temperatury materiału.

3. Wyniki i ich omówienie

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano kopolimery o udziale wagowym bloków sztywnych 26% (seria I) i 30% (seria II), które zostały poddane działaniu promieniowania jonizującego o dawkach 25, 50 i 75 kGy. Skład i niektóre ich właściwości zostały zebrane w tabeli 1, a teoretyczną strukturę chemiczną makrocząsteczki ilustruje wzór (I).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wzrost wartości granicznej liczby lepkościowej i gęstości, co może wskazywać na sieciowanie polime-

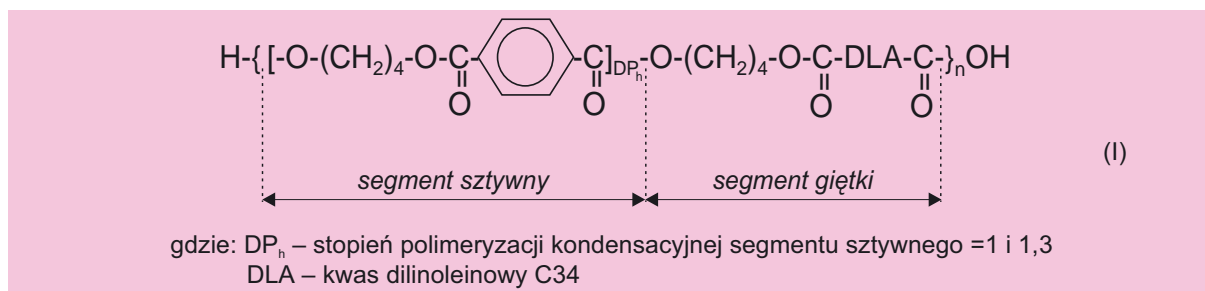
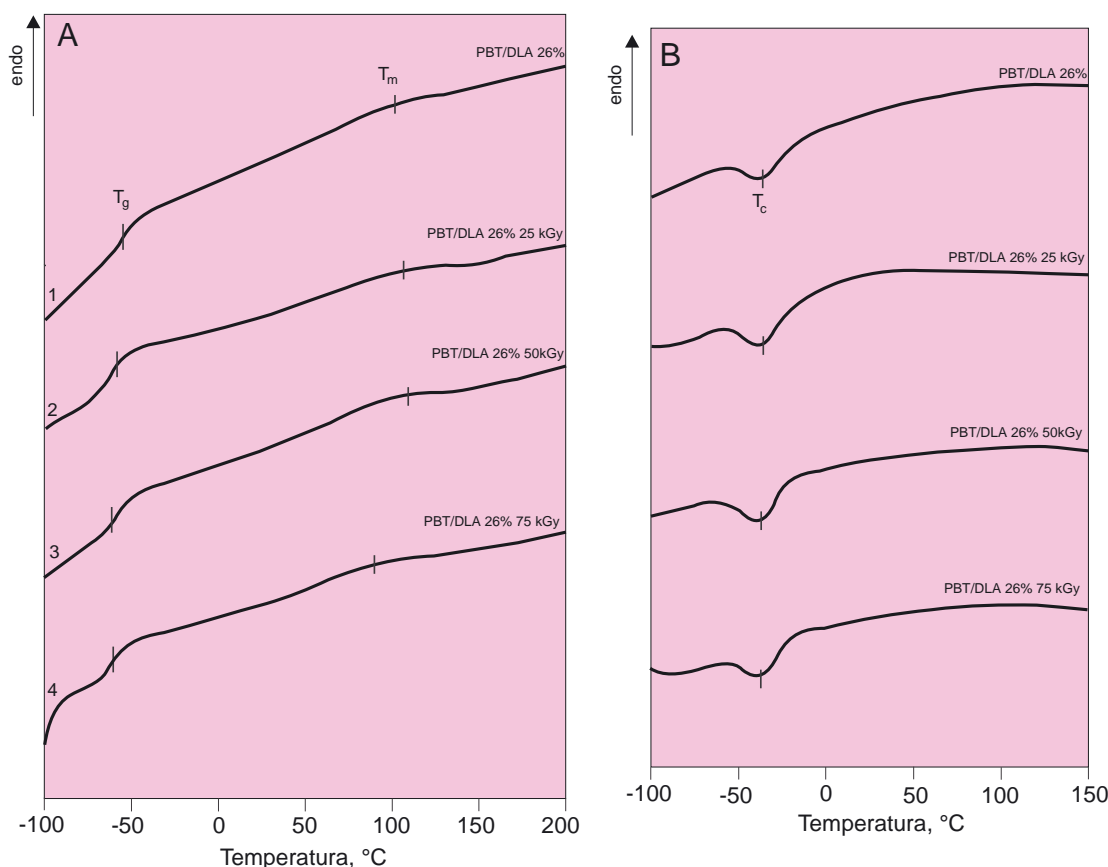


Tabela 1. Skład i wybrane właściwości kopolimerów PED
 Table 1. Composition and selected properties of PED copolymers

Nr polimeru	Skład				Dawka promieni, kGy	Właściwości					
	Materiały	w_h %	w_s %	DP_h		$[\eta]$ dl/g	d_p g/cm	δ_r MPa	ϵ_r %	E_{mod} MPa	
Seria I	1	PBT/DLA	26	74	1	–	0,880	1,05	6,2	750	3,60
	2	PBT/DLA				25	0,914	1,06	6,0	1020	3,20
	3	PBT/DLA				50	0,934	1,10	6,5	1125	3,17
	4	PBT/DLA				75	0,981	1,11	7,4	1130	3,12
Seria II	5	PBT/DLA	30	70	1,3	–	0,920	1,06	6,3	1020	2,85
	6	PBT/DLA				25	0,964	1,08	6,6	1060	2,56
	7	PBT/DLA				50	1,019	1,11	7,7	1280	2,96
	8	PBT/DLA				75	1,059	1,12	7,9	1230	3,00

$[\eta]$ – graniczna liczba lepkościowa, d_p – gęstość, δ_r – naprężenie zrywające, ϵ_r – wydłużenie przy zerwaniu, DP_h – stopień polimeryzacji bloków sztywnych, E_{mod} – moduł Younga, w_h i w_s – udział wagowy bloków sztywnych i giętkich
 $[\eta]$ – limiting viscosity number, d_p – density, δ_r – tensile stress, ϵ_r – elongation at break, DP_h – degree of polymerization of hard segments, E_{mod} – Young's modulus, w_h and w_s – weight content of hard and soft segments



Rys. 1. Krzywe DSC grzania (A) i chłodzenia (B) kopolimerów PED serii pierwszej. Numery krzywych odpowiadają numerom próbek w tabeli 1
 Fig.1. DSC curves of PED copolymers series I heating (A) and cooling (B). Numbers of curves correspond to the numbers of samples in Table 1

Tabela. 2. Wyniki badań metodą DSC kopolimerów PED serii I i II
Table 2. DSC results of PED copolymers (series I and II)

Numer polimeru	Próbka Skład, % PBT, dawka promieniowania	Segmety giętkie		Segmety sztywne						
		T _{g1} °C	ΔC _p W/g/°C	W _{c,h} %	T _{g2} °C	T _{m2} °C	ΔH _{m2} J/g	T _{c2} °C	ΔH _c J/g	
Seria I	1	PBT/DLA, 26%	-54,7	0,4062	5,5	62,7	98	7,92	13,9	5,26
	2	PBT/DLA, 26%, 25 kGy	-59,5	0,3798	5,1	67,6	108	7,30	11,6	8,50
	3	PBT/DLA, 26%, 50 kGy	-61,4	0,3588	7,3	62,7	112,5	10,60	12,9	7,63
	4	PBT/DLA, 26%, 75 kGy	-58,2	0,3534	4,9	61,6	84	7,04	14	6,50
Seria II	5	PBT/DLA, 30%	-55,9	0,4848	6,6	61,9	108	9,48	21,5	8,68
	6	PBT/DLA, 30%, 25 kGy	-53,5	0,4638	7,5	60,8	110	10,80	20	8,96
	7	PBT/DLA, 30%, 50 kGy	-53,9	0,4152	6,4	62,5	124	9,20	22,58	8,30
	8	PBT/DLA, 30%, 75 kGy	-54,9	0,3522	6,7	61,9	108	9,70	19,28	8,46

ΔC_p – zmiana pojemności cieplnej w T_{g1}, T_{g1} – temperatura zeszklenia bloku giętkiego, T_{g2} – temperatura zeszklenia oligoestrowego bloku sztywnego (wartość obserwowana podczas pierwszego ogrzewania), T_{m2} – temperatura topnienia oligoestrowego bloku sztywnego PBT, T_{c2} – temperatura krystalizacji oligoestrowego bloku sztywnego PBT, ΔH_{m2} – ciepło topnienia w T_{m2}, ΔH_c – ciepło krystalizacji w T_{c2}, W_{c,h} – udział wagowy krystalitów PBT w polimerze

ΔC_{p1} – heat capacity change in T_{g1}, T_{g1} – glass transition temperatures of soft blocks, T_{g2} – glass transition temperatures of oligoester hard blocks (the value observed during the first heating wartość), T_{m2} – melting temperatures of oligoester hard blocks PBT, T_c – crystallization temperatures of oligoester hard blocks PBT, ΔH_{m2} – heat of melting at T_{m2}, ΔH_c – crystallization heat in T_{c2}, W_{c,h} – degree of crystallization of hard block PBT

rów pod wpływem wzrastającej dawki promieniowania jonizującego.

Rezultaty badań metodą DSC kopolimerów estrowo-estrowych serii pierwszej pokazano na rysunku 1, natomiast wartości charakteryzujące przemiany fazowe obu serii kopolimerów poddanych działaniu promieniowania jonizującego zestawiono w tabeli 2.

Oznaczono temperaturę zeszklenia T_g i zmianę ciepła właściwego ΔC_p fazy miękkiej oraz temperaturę krystalizacji T_c, entalpię krystalizacji ΔH_c, entalpię topnienia ΔH_m i temperaturę topnienia T_m krystalicznej fazy twardej. Pomiary przeprowadzono w cyklu ogrzewanie-chłodzenie-ogrzewanie z szybkością 10 deg/min w zakresie temperatury od -100 °C do temperatury o 50 °C wyższej od temperatury topnienia fazy krystalicznej.

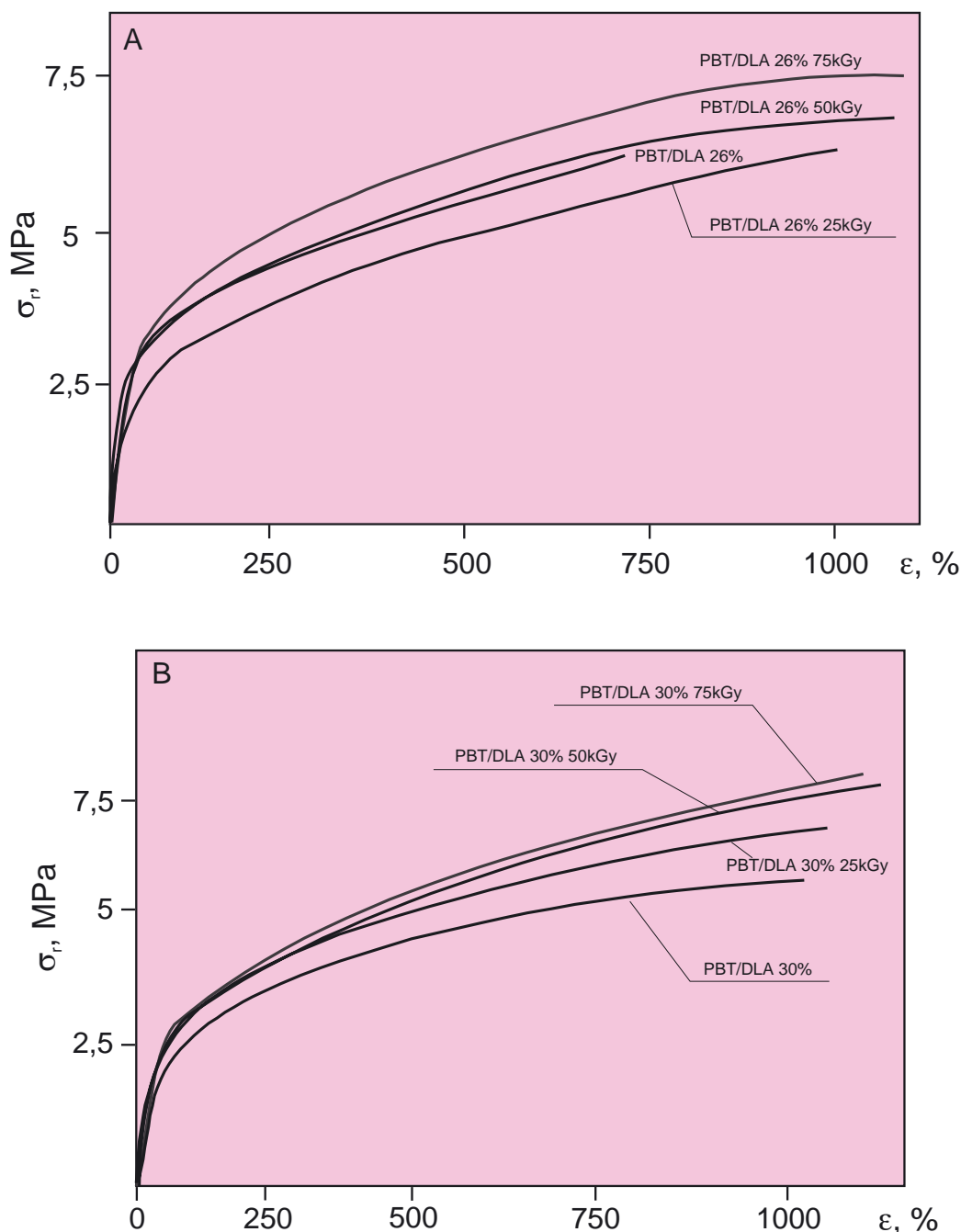
Na termogramach DSC PED serii I (rys. 1A) można zaobserwować dwie przemiany: niskotemperaturową (T_g) związaną z zeszkleniem fazy amorficznej bloku giętkiego DLA oraz wysokotemperaturową (T_m) topnienia fazy krystalicznej bloku sztywnego PBT. Nie zaobserwowano większych zmian (tab. 2) w wartościach temperatury zeszklenia segmentów giętkich DLA pod wpływem wzrastającej dawki promieniowania jonizującego, choć T_g polimerów po modyfikacji promieniowaniem jonizującym jest niższe od temperatury zeszklenia polimeru PBT/DLA 26%. Temperatura topnienia T_{m2} rośnie wraz z dawką promieniowania (25, 50 kGy), natomiast przy dawce 75 kGy gwałtownie maleje (seria I). Promieniowanie jonizujące nie wykazuje istotnego wpływu na T_g polimerów serii II, zaś zmiany w obszarze temperatury topnienia wykazują podobny charakter jak w przypadku serii I. Prawdopodobnie polimery obydwu serii ulegają sieciowaniu pod wpływem wzrastającej dawki promieniowania jonizu-

jącego, przy wyższej dawce (75 kGy) może dochodzić do degradacji pojedynczych łańcuchów w obrębie ich fazy krystalicznej (znaczný spadek udziału wagowego krystalitów PBT, W_{c,h} w polimerze w serii I).

Podczas napromieniania może dochodzić do powstania niekorzystnych produktów ubocznych, jakimi są wolne rodniki, dlatego przeprowadzono badania metodą EPR (elektronowego rezonansu paramagnetycznego), która pozwala wykryć aktywne centra paramagnetyczne. Na podstawie badań EPR można stwierdzić, że po napromienianiu badanych kopolimerów w temperaturze pokojowej za pomocą wiązki wysokoenergetycznych elektronów powstają nietrwałe produkty rodnikowe. Zanikają one już w trakcie napromieniania, gdyż pomiary przeprowadzone bezpośrednio po ekspozycji na promieniowanie jonizujące wskazują na brak jakichkolwiek centrów paramagnetycznych. Z punktu widzenia zastosowań biomedycznych nieobecność trwałych rodników inicjowanych radiacyjnie jest korzystna, gdyż wyklucza zachodzące z ich udziałem procesy degradacji w czasie długotrwałego przechowywania materiału. Zmiany właściwości obserwowane w wyniku starzenia przebiegają wtedy wolniej, a ich zakres jest mniejszy [12].

Jedną z podstawowych metod badań właściwości mechanicznych są badania wytrzymałościowe, w tym statyczna próba rozciągania. Charakterystyki wydłużenie-napężenie dla obu serii kopolimerów przedstawiono na rys. 2.

Analizując wyniki badań wytrzymałościowych stwierdzono, że wraz ze wzrastającą dawką promieniowania w przypadku obu grup polimerów następuje wzrost ich elastyczności, przy jednoczesnym podwyższeniu wytrzymałości materiału. Takie zachowanie ba-



Rys. 2. Charakterystyki naprężenie-wydłużenie kopolimerów PED serii pierwszej (A) i serii drugiej (B)
 Fig. 2. Stress-strain curves for PED copolymers series I (A) and series II (B)

danych kopolimerów podczas statycznej próby rozciągania, a w szczególności wzrost wydłużenia wraz z dawką promieniowania, można przypisać efektowi sieciowania polimeru.

4. Podsumowanie

Z omówionych badań wynika, że wiązka elektronów może być bardzo efektywnym narzędziem modyfikacji właściwości chemicznych i mechanicznych kopolimera (estro-*b*-estrowego) (PED).

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że badane kopolimery PED o udziałach wagowych bloku estrowego PBT = 26 i 30% ulegają sieciowaniu pod wpływem promieniowania jonizującego; zwiększają się zarówno wartości ich granicznej liczby lepkościowej, jak i gęstość.

Badania strukturalne metodą EPR nie potwierdziły obaw, że podczas napromieniowania mogło dojść do powstania trwałych rodników, które powodowałyby znaczne pogorszenie właściwości tych polimerów. Natomiast oczekiwanej poprawie ulegają parametry wytrzymałościowe PED.

Praca finansowana przez MNiE (Grant nr NSFDWM/41/POL/2005)

Literatura

1. Holden G.: „Thermoplastic Elastomers” in: „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salamone J.C.), New York: CRC Press 1996, v.11., pp. 8343-8353
2. Holden G., Legge N.R., Quirk R., Schoeder H.E.: „Thermoplastic Elastomers”, Hanser Pub., Munich 1996
3. Bhowmick Anil K., Stephens Howard L.: „Handbook of Elastomers”; Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc., New York 2001
4. Filipczak K., Woźniak M., Ułański P., Olah L., Przybytniak G., Olkowski R., Lewandowska-Szumiel M., Rosiak J.: *Macromolecular Bioscience*, 2006, **6**, 261-273
5. Czvikovszky T.: *Science Direct Radiation Physics and Chemistry*, 2003, **67**, 437-440
6. El Fray M., Stonecki J.: *Polimery*, 1996, **41**, 214-221
7. El Fray M., Bartkowiak A., Prowans P., Stonecki J.: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2000, **11**, 757-762
8. El Fray M., Stonecki J.: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1996, **234**, 103-117 (Nr. 4087)
9. El Fray M., Altstädt V.: *Polymer*, 2003, **44**, 4635-4642
10. El Fray M., Altstädt V.: *Polymer*, 2004, **45**, 263-273
11. El Fray M., Altstädt V.: *Polymer*, 2003, **44**, 4643-4650
12. Kornacka E., Kozakiewicz J., Legocka I., Przybyłski J., Przybytniak G., Sadlo J.: *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**, 2182-2188

„Poradnik Technologa Gumy”

Instytut Przemysłu Gumowego oferuje „Poradnik Technologa Gumy” stanowiący polski przekład książki „Rubber Technologist’s Handbook”. Jest to pierwsza tego rodzaju pozycja w języku polskim od czasu wydania w 1981 r. książki „Guma – Poradnik Inżyniera i Technika”.

Poradnik ten jest przeznaczony dla szerokiego kręgu odbiorców, zarówno praktyków zatrudnionych w zakładach przemysłu gumowego, projektantów maszyn i urządzeń oraz obiektów budowlanych, jak i osób, które chcą dopiero poznać zagadnienia technologii i stosowania gumy. Będzie on również przydatny dla studentów kierunków chemicznych, mechanicznych, budowy maszyn itp.

Cena jednego egzemplarza 150 zł, VAT 0%. Do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki.

Zamówienie prosimy kierować na adres:

Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”
Zakład Informacji i Dokumentacji Naukowo-Technicznej
05-820 Piastów, ul. Harcerska 30
e-mail: d.caban@ipgum.pl
fax: (0 22) 723 71 96, tel. (0 22) 723 60 25 do 29 wew. 247