

Marta Piątek*,
Mirosława El Fray*,
Judit E. Puskas**

Radiacyjna degradacja i sieciowanie w biomateriałach elastomerowych

Przedmiotem badań były poliestry multiblokowe typu (A-B)_n, o alifatycznych segmentach giętkich pochodzących z dimeru kwasu linoleinowego (DLA) i aromatycznych segmentach zawierających poli(tereftalan butylenu) (PBT) oraz trójblokowe kopolimery typu A-B-A polistyren-poliizobutylen-polistyren (PS-PIB-PS).

Aby poprawić właściwości mechaniczne kopolimerów, w tym odporność na pełzanie, kopolimery multiblokowe typu poli(alifatyczno/aromatycznych-estrów) (PED) i kopolimery blokowe typu polistyren-poliizobutylen-polistyren (PS-PIB-PS) o udziale wagowym segmentów sztywnych 30%, zostały poddane napromienianiu różnymi dawkami promieniowania jonizującego (25, 50, 75 i 100 kGy).

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono występowanie zarówno degradacji, jak i sieciowania radiacyjnego w obu typach kopolimerów. W przypadku poliestrów przeważa sieciowanie nad degradacją, natomiast kopolimery PS-PIB-PS ulegają degradacji, nie jest więc możliwa ich sterylizacja metodą radiacyjną ze względu na gwałtowne pogorszenie właściwości mechanicznych.

Słowa kluczowe: sieciowanie radiacyjne, degradacja, promieniowanie jonizujące, właściwości mechaniczne

Radiation degradation and crosslinking of elastomeric biomaterials

An object of research were multiblock-polyester materials of the (A-B)_n type with aliphatic segments from dimer of linoleic acid (DLA) and aromatic segments containing poly(butylene terephthalate) (PBT), and triblock copolymers of the A-B-A type polystyrene-polyisobutylene-polystyrene (PS-PIB-PS).

To improve mechanical properties of copolymers, in this case the creep resistance, multiblock-copolymers of poly(aliphatic/aromatic-esters) (PED) type and block-copolymers of polystyrene-polyisobutylene-polystyrene (PS-PIB-PS) type, containing 30 wt% hard segments, were exposed to different ionization doses (25, 50, 75 and 100 kGy).

As the result, the occurrence of both the degradation and radiation cross-linking process were detected. In the case of polyester materials, the cross-linking prevails over the degradation, while for PS-PIB-PS copolymers, the degradation is occurring predominantly, thus making impossible to use the e-beam radiation as sterilization method (rapid decrease of mechanical properties was observed).

Key words: irradiation cross-linking, degradation, electron beam radiation, mechanical properties.

1. Wstęp

Wśród nowych materiałów o polepszonych właściwościach mechanicznych i biologicznych, które mogłyby być dopuszczone do kontaktu z żywym organizmem, duże zainteresowanie wzbudzają elastomery termoplastyczne [1-2,6,7]. Wiele elastomerów termoplas-

tycznych znajduje zastosowanie w medycynie i inżynierii tkankowej, gdyż wykazują cechy polimerów biokompatybilnych i/lub biodegradowalnych. Są to m.in. kopolimery multiblokowe, w których już podczas syntezy można sterować długością bloków, a co za tym idzie, modelować ich właściwości w kierunku konkretnych zastosowań. Innym sposobem oddziaływania na właściwości materiałów polimerowych jest ich modyfikacja fizykochemiczna. Jedną z metod modyfikacji struktury poprawiającą właściwości mechaniczne polimerów jest ich sieciowanie indukowane radiacyjnie strumieniami elektronów. Metoda radiacyjna służy nie tylko modyfikacji właściwości materiałów polimero-

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

** The University of Akron, Department of Polymer Science, Akron, USA

wych, ale jest również doskonałą metodą sterylizacji, co jest istotne w zastosowaniach biomedycznych [1-4].

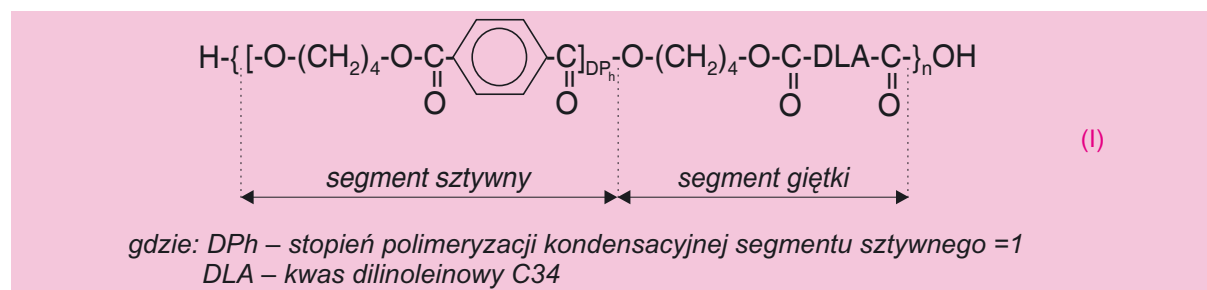
W zależności od rodzaju polimeru, podczas ekspozycji na promieniowanie jonizujące mogą zachodzić w nim procesy degradacji lub sieciowania. Degradacja powoduje pękanie łańcuchów polimerów i prowadzi do pogorszenia właściwości użytkowych materiału. Natomiast sieciowanie poprawia właściwości mechaniczne, zwiększa sztywność, zmniejsza pełzanie materiału pod obciążeniem, prowadzi do wzrostu odporności termicznej i chemicznej [5, 6].

Przedmiotem badań były multiblokowe poliestry typu (A-B)_n o alifatycznych segmentach pochodzących od kwasu dilinoleinowego (DLA) i aromatycznych segmentach zawierających poli(tereftalan butylenu) (PBT), otrzymywane w wyniku polikondensacji w stopie (wzór I) [7,8], oraz trójblokowe kopolimery typu A-B-A polistyren-poliizobutylen-polistyren (PS-PIB-PS) (wzór II) otrzymywane metodą polimeryzacji karbokatyonowej [9,10]. Polimery te potencjalnie mogą

Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie za pomocą wiązki przemieszczanej 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) – używając kalorymetru grafitowego. Próbkę napromieniano dawkami dzielonymi 25 kGy. W ten sposób uniknięto nadmiernego wzrostu temperatury materiału [11-13].

3. Wyniki badań i ich omówienie

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano kopolimery PED i PS-PIB-PS o udziale wagowym bloku sztywnego PBT i PS 30%, które poddano działaniu promieniowania jonizującego o dawkach 25, 50, 75



znaleźć zastosowanie w medycynie ze względu na ich biogodność [6,7,10] i mogą z powodzeniem zastąpić komercyjny silikon stosowany m.in. na protezy piersi.

2. Część doświadczalna

Metody badań

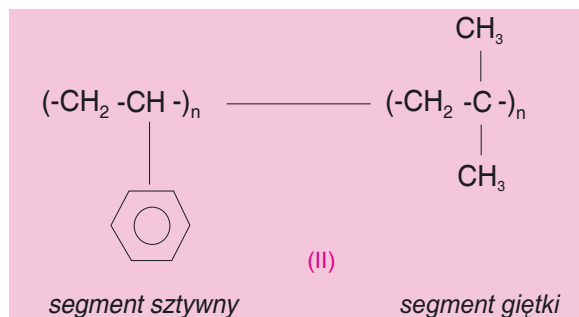
- Graniczną liczbę lepkościową $[\eta]$ oznaczano w temperaturze 30°C za pomocą wiskozymetru Ubbelohde'a (kapilara I) w mieszaninie fenol:trichloroetylen = 50:50% obj.; za wartość $[\eta]$ przyjmowano wyniki badania roztworów o stężeniu 0,5 g/100 ml.

- 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 twardości (H) wykonano aparatem Shore A firmy Zwick/Material Testing 3100 wg PN-80/C-04238.

Warunki eksperymentu

Multiblokowe poli(alifatyczno/aromatyczne-estry) (PED) i trójblokowe kopolimery polistyren-poliizobutylen-polistyren (PS-PIB-PS) w postaci kształtek przygotowanych do badań napromieniano w Instytucie

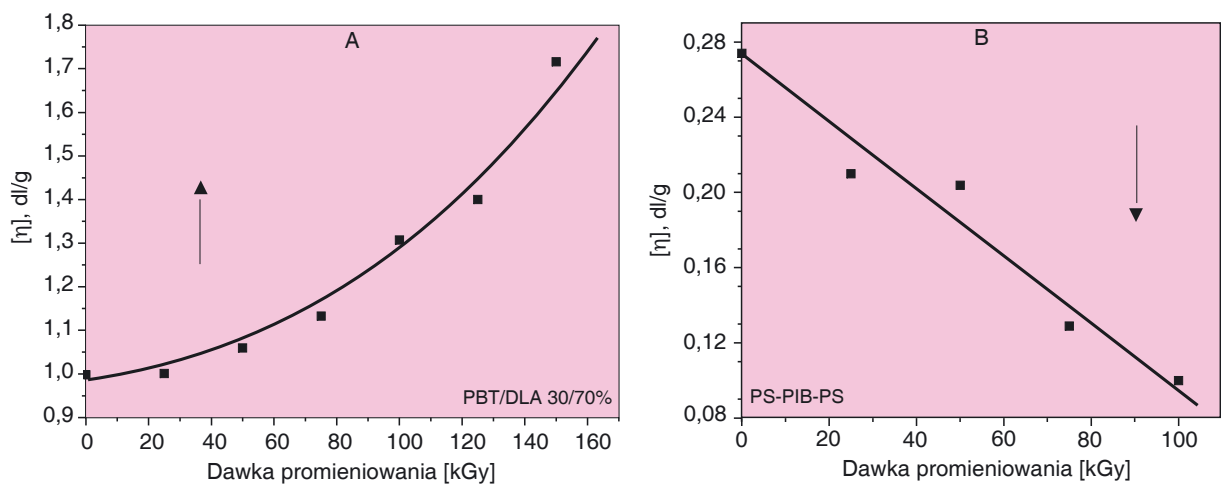


i 100 kGy. Badania właściwości fizykochemicznych obu kopolimerów modyfikowanych promieniowaniem jonizującym przeprowadzono po upływie 7 dni od napromieniowania.

Teoretyczną strukturę chemiczną makrocząsteczki PED i PS-PIB-PS ilustrują odpowiednio wzory (I) i (II).

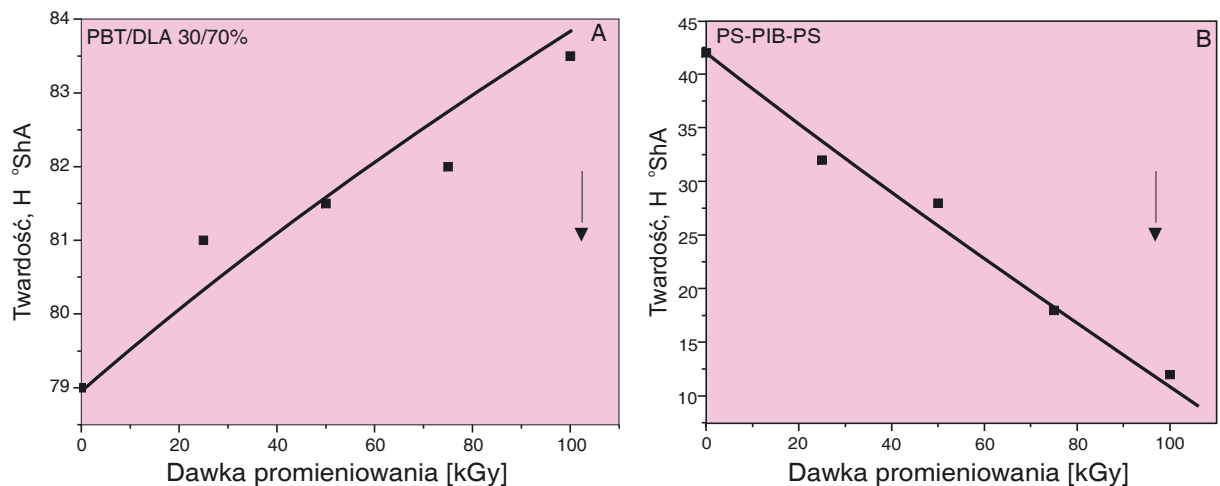
Wyniki badań granicznej liczby lepkościowej przedstawia rys. 1 A i B. W kopolimerach PED stwierdzono wzrost wartości granicznej liczby lepkościowej wraz ze wzrastającą dawką promieniowania jonizującego, co może świadczyć o korzystnym działaniu modyfikacji prowadzącej do ich usieciowania.

W przypadku kopolimerów PS-PIB-PS stwierdzono małą wartość granicznej liczby lepkościowej i jej spadek wraz ze wzrastającą dawką promieniowania, co świadczy o rozrywaniu łańcucha polimeru i degradacji; wiąże się to z pogorszeniem ich właściwości [11].



Rys. 1. Graniczna liczba lepkościowa $[\eta]$ PED (A) i PS-PIB-PS (B) w zależności od dawki promieniowania jonizującego.

Fig. 1. Dependence of the limiting viscosity number $[\eta]$ from ionizing radiation doses for PED (A) and PS-PIB-PS (B)



Rys. 2. Twardość (H) PED (A) i PS-PIB-PS (B) wg Shore'a A w zależności od dawki promieniowania jonizującego

Fig. 2. Hardness (H) of PED (A) and PS-PIB-PS (B) in Shore A versus doses of ionizing radion

Twardość w zależności od dawki promieniowania jonizującego ilustruje rys. 2 A i B.

Stwierdzono, że twardość kopolimeru PED rośnie wraz ze zwiększającą się dawką promieniowania, co jest kolejnym potwierdzeniem faktu tworzenia się wiązań kowalencyjnych między merami w strukturze polimeru, czyli jego sieciowania. W przypadku liniowego kopolimeru PS-PIB-PS zaobserwowano gwałtowny spadek twardości, co można wiązać z jego degradacją.

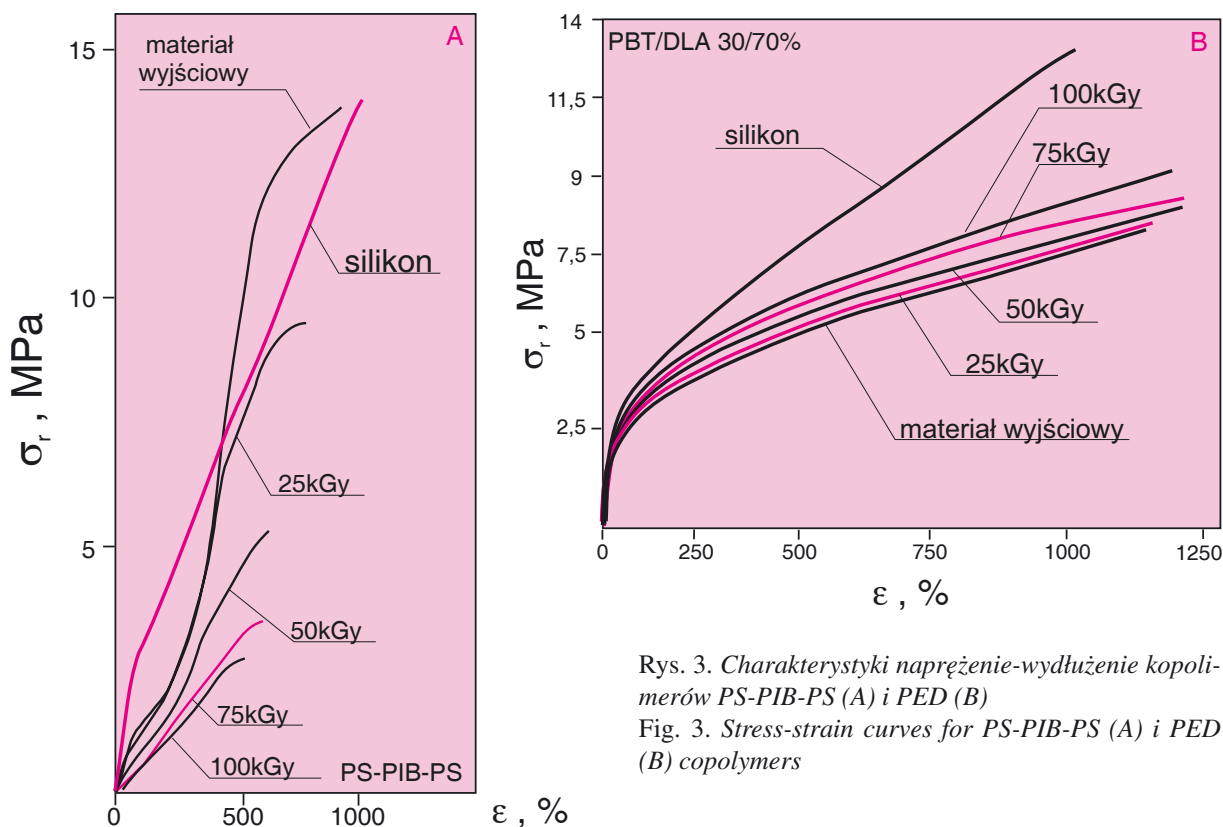
Jedną z podstawowych metod określania właściwości mechanicznych są badania wytrzymałościowe, w tym statyczna próba rozciągania. Wyniki badań mechanicznych PED i PS-PIB-PS ilustruje rys. 3 A i B. Charakterystyki naprężenie–wydłużenie materiałów modyfikowanych radiacyjnie zestawiono z właściwościami materiału silikonowego, który jest stosowany w medycynie na implanty piersi. Materiał silikonowy przed badaniem został wysterylizowany metodą radiacyjną.

Jak wynika z rys. 3 A, bardzo dobre właściwości mechaniczne kopolimeru PS-PIB-PS ulegają pogorszeniu po modyfikacji promieniowaniem jonizującym.

W kopolimerach tych zachodzi degradacja, wynikająca z tego, że poliizobutylen nie jest odporny radiacyjnie. Polistyren spełnia funkcję ochronną, ale jego udział wagowy w kopolimerze jest zbyt mały (30%) i dlatego w przypadku tego materiału proces degradacji przeważa nad sieciowaniem. Należy jednak zauważyć, że niemodyfikowany materiał PS-PIB-PS ma lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu z silikonem. Do zastosowań biomedycznych należy go sterylizować inną metodą, ponieważ sterylizacja radiacyjna powoduje gwałtowne pogorszenie właściwości tego materiału.

Zupełnie inaczej zachowuje się kopolimer PED, który charakteryzuje się wzrostem właściwości mechanicznych wraz ze wzrastającą dawką promieniowania jonizującego (rys. 3B).

Choć wartość naprężenia przy zerwaniu kopolimeru po dawce 100 kGy nie jest tak wysoka jak komercyjnego silikonu, to istnieje duże prawdopodobieństwo, że zastosowanie dodatkowej modyfikacji pozwoli uzyskać materiał o oczekiwanych właściwościach. Nie może to być jednak obróbka promieniowaniem jonizu-



Rys. 3. Charakterystyki naprężenie-wydłużenie kopoli-
merów PS-PIB-PS (A) i PED (B)
Fig. 3. Stress-strain curves for PS-PIB-PS (A) i PED
(B) copolymers

jącym, gdyż istnieje niebezpieczeństwo pogorszenia bardzo dobrych właściwości mechanicznych tego materiału po zastosowaniu dawki powyżej 100 kGy, ze względu na przewagę degradacji nad sieciowaniem.

4. Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że wiązka elektronów może być zarówno bardzo efektywnym narzędziem modyfikacji właściwości materiałów polimerowych, jak i prowadzić do ich degradacji. Kopolimer PED można z powodzeniem modyfikować radiacyjnie. Obserwowane polepszenie jego właściwości mechanicznych jest wynikiem sieciowania pod wpływem promieniowania jonizującego. W celu dalszej poprawy właściwości mechanicznych tego materiału można poddawać go dodatkowym modyfikacjom, na przykład stosując nanonapełniacze.

Kopolimer PS-PIB-PS nie może być modyfikowany metodą radiacyjną, gdyż jego świetne właściwości mechaniczne będące wynikiem optymalizacji składu ulegają pogorszeniu pod wpływem rosnącej dawki promieniowania.

Praca finansowana przez MNiSW (Grant nr: NSFDM/41/POL/2005)

Literatura

1. Holden G.: „Thermoplastic Elastomers” in: „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salamone J.C.), New York: CRC Press 1996, v. 11
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”, 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
5. Czvikovszky T.: *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, **67**, 437
6. El Fray M., Słonecki J.: *Polimery*, 1996, **41**, 214
7. El Fray M., Bartkowiak A., Prowans P., Słonecki J.: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2000, **11**, 757
8. El Fray M., Słonecki J.: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1996, **234**, 103
9. Kwon Y., Antony P., Paulo C., Puskas J.E.: *Polymer Preprints*, 2002, **43**, 266
10. Puskas J. E., Chen Y., Dahman Y., Padavan D.: *Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry*, 2004, **42**, 3091
11. El Fray M., Piątek M., Przybytniak G.: *Elastomery*, 2007, **11**, 20
12. Kornacka E., Kozakiewicz J., Legocka I., Przybylski J., Przybytniak G., Sadlo J.: *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**, 2182
13. Przybytniak G., Kornacka E., Ryszkowska J., Bil M., Rafalski A., Woźniak P., Lewandowska-Szumiel M.: *Nukleonika* 2006, **51**, 121