



Wpływ budowy chemicznej oligoestrowych i oligoeterowych segmentów giętkich na właściwości termiczne i mechaniczne elastomerów termoplastycznych modyfikowanych wiązką elektronów

Marta Piątek*
Miroslawa El Fray*
Grażyna Przybytniak**
Marta Walo**

Badano wpływ promieniowania jonizującego na właściwości fizykochemiczne dwóch kopolimerów zbudowanych z segmentów sztywnych poli(tereftalanu butylenu) (PBT) i giętkich segmentów oligoestrowych (DLA) i oligoeterowych (PEG). Obydwa elastomery termoplastyczne otrzymane w wyniku polikondensacji metodą stopową mogą być w przyszłości, po modyfikacji promieniowaniem jonizującym, zastosowane jako biomateriały polimerowe. Kopolimery zostały poddane napromienianiu różnymi dawkami promieniowania jonizującego (25, 50, 75 i 100 kGy). Analiza wyników wykazała istotny wpływ zastosowanej dawki promieniowania jonizującego na właściwości fizykochemiczne elastomerów termoplastycznych.

Słowa kluczowe: elastomery termoplastyczne, sieciowanie radiacyjne, promieniowanie wiązką elektronów

The influence of the chemical composition oligoester and oligoether soft segments on thermal and mechanical properties of thermoplastic elastomers modified by eb radiation

The effect of ionizing radiation on physicochemical characteristic of two copolymers constructed from hard segments of poly(buthylene terephthalates) (PBT) and soft segments of oligoester (DLA) and oligoether (PEG) was investigated. These thermoplastic elastomers prepared by melt polycondensation can be, upon radiation modification, potentially used as polymeric biomaterials. Copolymers were exposed to different doses of ionizing radiation (25, 50, 75 and 100 kGy). Analysis of the results indicated that increasing ionizing radiation doses had strong influence on physicochemical properties of thermoplastic elastomers.

Key words: thermoplastic elastomers, irradiation cross-linking, electron beam radiation

1. Wstęp

W ostatnich dziesięcioleciach materiały polimerowe znalazły zastosowanie w medycynie i w farmacji –

* Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, Zakładów Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych, Szczecin
** Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

głównie w wytwarzaniu leków o przedłużonym i kontrolowanym uwalnianiu. W medycynie zastępują one szereg tradycyjnie stosowanych materiałów, takich jak stal, ceramika, szkło, jedwab. Polimery stosowane jako biomateriały muszą charakteryzować się brakiem toksyczności i oddziaływania rakotwórczego oraz mutagennego na organizm, atrombogennością, odpornością na działanie środowiska żywego organizmu, a także odpowiednimi właściwościami fizycznymi, umożli-





wiającymi spełnianie żądanej funkcji. Powinny być to także materiały, które charakteryzują się cechami fizykochemicznymi jak najbardziej zbliżonymi do właściwości zastępowanych lub leczonych tkanek. Do tej grupy polimerów należą między innymi kopolimery multi-blokowe (segmentowe), np. poliestrowe, poliuretanowe o właściwościach elastomerów termoplastycznych (TPE), otrzymywane z zastosowaniem nowoczesnych technologii syntezy i przetwórstwa oraz technik modyfikacji warstwy wierzchniej lub struktury [1-4].

Jedną z metod modyfikowania struktury, poprawiającego właściwości mechaniczne polimerów, jest ich sieciowanie. Polimery można sieciować wykorzystując reakcje wolnorodnikowe inicjowane przez rozpad nadtlenu organicznych, a także promieniami UV, jak również wywołać radiolitycznie strumieniami elektronów, fotonów, neutronów lub protonów. Powstające w procesie napromieniowania wiązania kowalencyjne prowadzą do usieciowania struktury polimerów (sieciowanie chemiczne).

W zależności od charakteru polimeru podczas ekspozycji promieniowaniem jonizującym mogą zachodzić procesy degradacji lub sieciowania [5]. Pożądanym skutkiem pierwszego zjawiska jest wzrost szybkości biodegradacji lub hydrolizy, a także tworzenie się na skutek przyspieszonej degradacji oksydacyjnej niewystępujących wcześniej grup polarnych, zmieniających niekiedy właściwości adhezyjne powierzchni. Natomiast sieciowanie poprawia właściwości mechaniczne, zwiększa sztywność, zmniejsza pęcznienie materiału pod obciążeniem [6, 7].

Przedmiotem badań były kopolimery estrowo-estrowe PED (seria I) i estrowo-eterowe PEE (seria II), w których segmenty sztywne stanowiły sekwencje jak w poli(tereftalanie butylenu) PBT, zawierające w swojej strukturze pierścienie aromatyczne podstawione w pozycji para. Natomiast segment giętki zbudowany był albo (seria I) z częściowo nienasyconych łańcuchów wprowadzonych w wyniku polikondensacji 1,4-BD z kwasem dilynoleinowym DLA, albo (seria II) z poli(glikolu etylenowego) PEG posiadającego w swym łańcuchu atomy tlenu oddzielone grupami etylenowymi.

W celu poprawy właściwości mechanicznych kopolimerów, w tym odporności na pęcznienie, kopolimery obu serii zostały poddane napromienianiu różnymi dawkami promieniowania jonizującego (25, 50, 75 i 100 kGy).

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

- Tereftalan dimetylu (DMT), Elana, Toruń;
- 1,4-butanodiol czysty, BASF, Niemcy;
- oligo(1,2-oksyetyleno)diol (PEG), masa molowa 1000 g/mol, BASF, Niemcy;
- kwas dilynoleinowy (DLA) – nazwa handlowa „Pripol 1009”, masa molowa ok. 570 g/mol, Uniqema Chemie BV, Gouda, Holandia;

- katalizator: wodoroheksabutoksy-*o*-tytania magnezowy, masa molowa 339 g/mol, otrzymywany w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej.

2.2. Synteza

Kopoli(estro-*b*-estry) (PED) i kopoli(estro-*b*-eter) (PEE) otrzymuje się metodą transestryfikacji i polikondensacji w stopie. Pierwszy etap syntezy PED i PEE polega na otrzymaniu oligoestrowego bloku sztywnego poprzez wymianę estrową tereftalanu dimetylowego i 1,4-butanodiolu. W drugim etapie wytwarzania kopolimerów prowadzi się reakcję polikondensacji bloku estrowego (otrzymanego w pierwszym etapie) i kwasu dilynoleinowego (DLA) (PED) lub oligo(1,2-oksyetyleno)diolu (PEE). Syntezę PEE prowadzono z użyciem α -tokoferolu w celu zmniejszenia podatności polimeru na degradację oksydacyjną. Szczegóły syntezy takich układów zawarte są we wcześniejszych publikacjach [7-9].

2.3. Metody badań

- Graniczną liczbę lepkościową $[\eta]$ oznaczano w temp. 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. Pomiar naprężenia i wydłużenia przy rozciąganiu próbek w postaci folii prowadzono przy prędkości rozciągania 100 mm/min.
- Dynamiczne badania termomechaniczne DMTA prowadzono w zakresie temperatur od -100°C do temperatury topnienia polimeru z szybkością ogrzewania 1°C/min. Stosowano aparat DMTA Polymer Laboratories Mk-II przy częstotliwości 35 Hz.
- Wydajność radiolityczną wodoru $G(H_2)$ oraz zużycie tlenu z przestrzeni wypełniającej naczynko z próbką $G(-O_2)$ oznaczono stosując chromatograf gazowy Shimadzu-14B. Detekcję gazów przeprowadzono metodą termokonduktometryczną.

2.4. Warunki eksperymentu

Kopoli(estro-*b*-estry) (PED) i kopoli(estro-*b*-eter) (PEE) 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 [9].



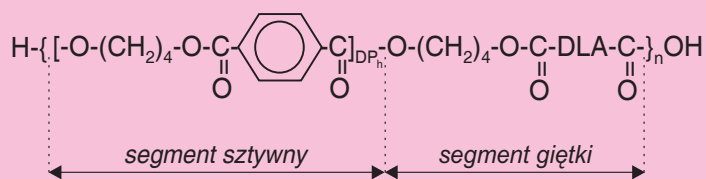


3. Wyniki badań i ich omówienie

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano kopolimery PED i PEE o udziale bloku sztywnego PBT 30% wag., które zostały poddane działaniu promieniowania jonizującego o dawkach 25, 50, 75 i 100 kGy. Skład i niektóre ich właściwości zostały zebrane w tabeli 1, a teoretyczną strukturę chemiczną makrocząsteczek ilustrują wzory: (I) – PED i (II) – PEE.

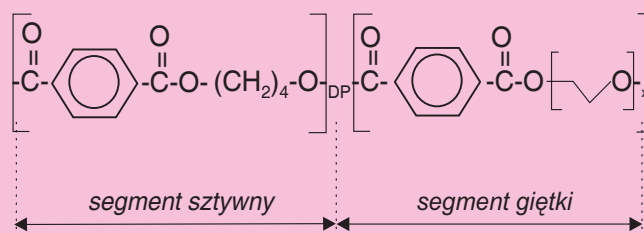
Kopolimery PED i PEE otrzymane w wyniku polikondensacji i modyfikowane promieniowaniem jonizującym poddano badaniom metodą dynamicznej mecha-

nicznej analizy termicznej (DMTA). Widma modułu zachowawczego kopolimeru PED (rys. 1A) mają pięć przedziałów temperaturowych, w których wartości E' są zasadniczo różne. W przedziale temperatury od -100°C do -30°C funkcje $E' = f(T)$ mają płaski przebieg, ich moduł nie zmienia się, PED jest całkowicie zeszkłony. W przedziale od -30°C do -15°C następuje spadek modułu, a w makrocząsteczkach zachodzą lepko-sprężyste procesy relaksacyjne związane z przejściem polimeru ze stanu szklistego w stan wysokoelastyczny. Trzeci przedział temperaturowy to „plateau elastyczności”, moduł w tym przedziale jest stały. Czwarty przedział obserwowany w zakresie temperatur 50°C do 65°C charakteryzuje się niewielkim spadkiem modułu, w tym zakresie następuje przemiana zeszkle-



(I)

gdzie: DP_h - stopień polimeryzacji kondensacyjnej segmentu sztywnego, =1
DLA- kwas dilynoleinowy C34



(II)

gdzie: DP - stopień polimeryzacji kondensacyjnej segmentu sztywnego, =1
x- stopień polimeryzacji, = 22.

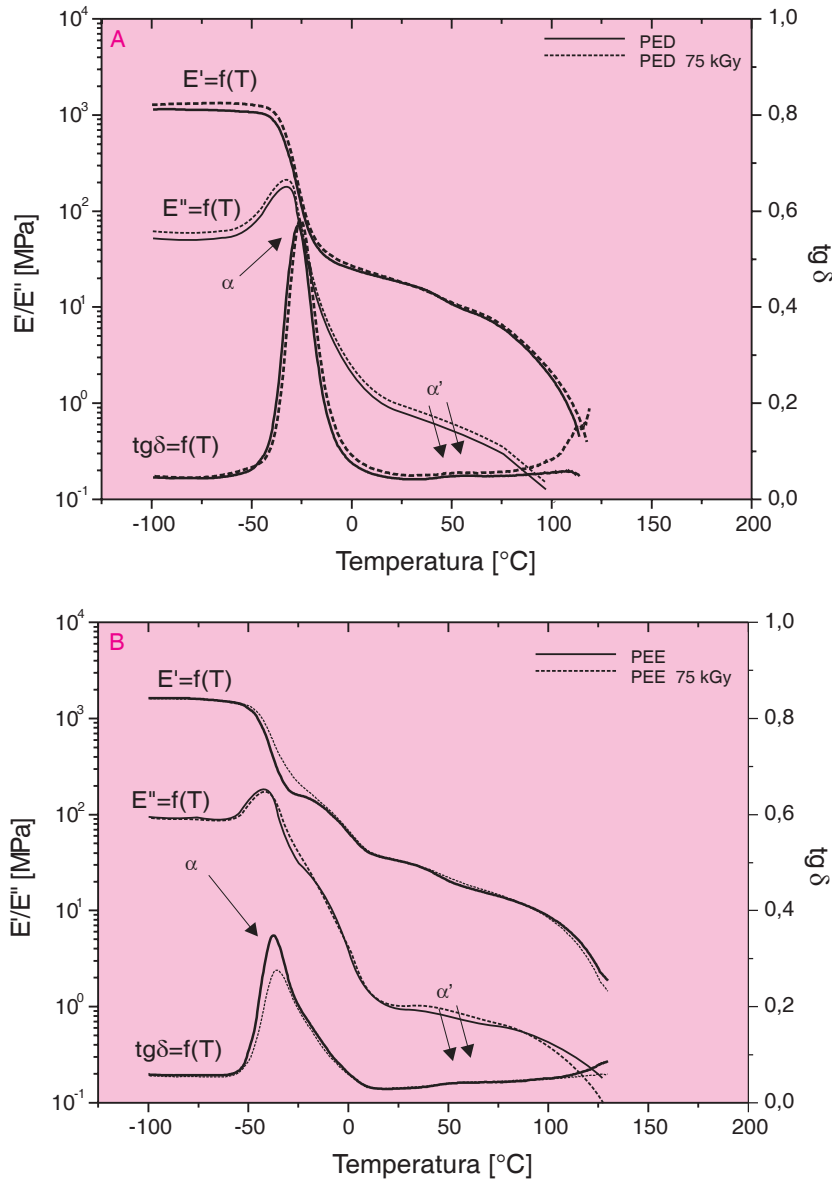
Tabela 1. Skład i wybrane właściwości kopolimerów PED i PEE

Table 1. Composition and selected properties of PED and PEE copolymers

S e r i a	Nr poli- meru	Skład				$[\eta]$, dl/g	σ_{pl} , MPa	σ_r , MPa	ϵ_r , %	E_{mod} , MPa
		Materiał	Dawka promieni, kGy	w_h , %	w_s , %					
I	1	PBT/DLA	–	30	70	0,998	2,77	8,48	1181	5,10
	2	PBT/DLA	25			1,001	2,82	8,54	1183	4,54
	3	PBT/DLA	50			1,059	2,85	8,77	1234	4,08
	4	PBT/DLA	75			1,133	2,87	8,86	1237	4,11
	5	PBT/DLA	100			1,307	3,09	9,61	1223	5,69
II	6	PBT/PEG	–	30	70	1,41	4,76	11,359	654	15,35
	7	PBT/PEG	25			1,43	5,14	13,1	796,6	16,58
	8	PBT/PEG	50			1,51	4,6	9,368	320,36	17,24
	9	PBT/PEG	75			1,61	4,66	8,711	249,35	20,1
	10	PBT/PEG	100			1,93	4,50	9,968	435,63	29,1

* $[\eta]$ – graniczna liczba lepkościowa, σ_{pl} – granica plastyczności, σ_r – naprężenie przy zerwaniu, ϵ_r – wydłużenie przy zerwaniu, E_{mod} – moduł Younga, w_h i w_s – udział wagowy bloków sztywnych i giętkich





Rys. 1 A B. Analiza DMTA kopolimerów PED (seria I) i PEE (seria II)
Fig. 1 A B. DMTA analysis of PED and PEE copolymers (series I and II)

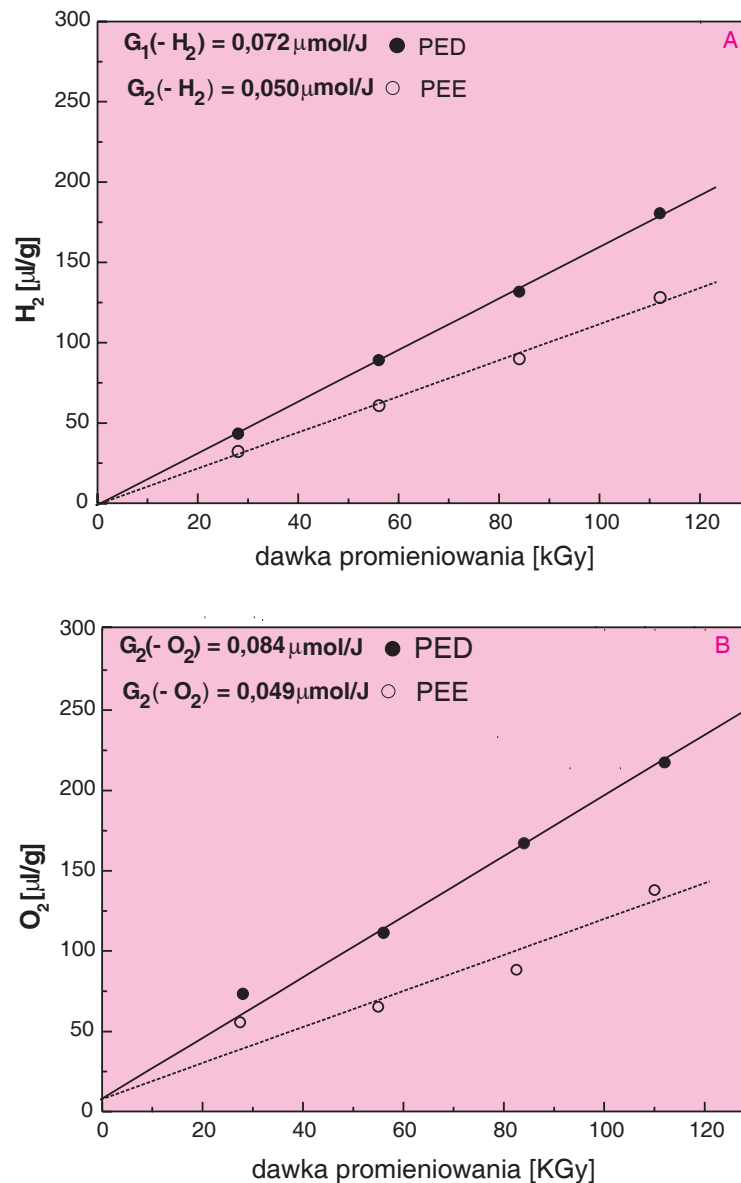
nia segmentu sztywnego PBT. W zakresie temperatur od 65°C do 120°C kopolimer osiąga przewagę cech lepkich nad sprężystymi, a ich moduł gwałtownie spada. Przegięcia na krzywych związane z tym spadkiem wyznaczają temperaturę mięknięcia polimeru, a zatem jego górny temperaturowy zakres stosowalności. Na krzywych $E'' = f(T)$ i $\text{tg } \delta = f(T)$ kopolimeru PED występują maksima α i α' związane z temperaturami zeszklenia odpowiednio DLA i PBT. Kopolimer PED modyfikowany promieniowaniem jonizującym (linia przerywana, rys. 1A) charakteryzuje się tymi samymi przedziałami temperaturowymi co kopolimer niemodyfikowany, z tym że wartość modułu zachowawczego E' i modułu stratności E'' mają wyższe wartości, co świadczy o korzystnym działaniu modyfikacji wiązką elektronów prowadzącej do ich usieciowania.

Widma modułu zachowawczego kopolimeru PEE (rys. 1B) mają sześć przedziałów temperaturowych, a ich wartości zmieniają się podobnie jak w przypadku

kopolimeru PED. W przedziale temperatury od -100°C do -50°C funkcje $E' = f(T)$ mają płaski przebieg, ich moduł nie zmienia się, PEE wstępuje w postaci zeszkłonej. W przedziale od -50°C do -30°C następuje spadek modułu, a w makrocząsteczkach zachodzą lepkosprężyste procesy relaksacyjne związane z przejściem polimeru ze stanu szklanego w stan wysokoplastyczny w obrębie bloku giętkiego PEG. Trzeci przedział w zakresie temperatury od -30°C do 10°C charakteryzuje się spadkiem modułu, co jest związane z przemianą topnienia bloku giętkiego PEG. Czwarty przedział temperaturowy to „plateau elastyczności”, moduł w tym przedziale jest stały, w porównaniu z kopolimerem PED jest on bardzo wąski, co świadczy o mniejszej elastyczności tego materiału.

Piąty przedział, obserwowany w zakresie temperatury 45°C do 65°C, charakteryzuje się niewielkim spadkiem modułu, co jest związane z przemianą zeszklenia bloku sztywnego. W zakresie temperatury od 70°C do





Rys. 2. Wydajność radiolityczna wodoru (A) i pochłanianie tlenu (B) kopolimerów PED (seria I) i PEE (seria II).
Fig. 2. Radiolitic yield of hydrogen (A) and oxygen absorption (B) of PED (series I) and PEE (series II) copolymers

130°C kopolimer osiąga przewagę cech lepkich na sprężystymi, a ich moduł gwałtownie maleje. Na krzywych $E'' = f(T)$ i $tg\delta = f(T)$ kopolimeru PEE występują maksima α i α' związane temperaturami zeszklenia odpowiednio PEG i PBT.

W kopolimerze PEE modyfikowanym promieniowaniem jonizującym zaobserwowano zmiany w bloku giętkim PEG. Przebieg krzywej $tg\delta$ wskazuje na zmniejszenie ilości fazy amorficznej PEG w kopolimerze. Związane to jest z pękaniem łańcucha, a przez to degradacją zachodzącą w obrębie tej fazy.

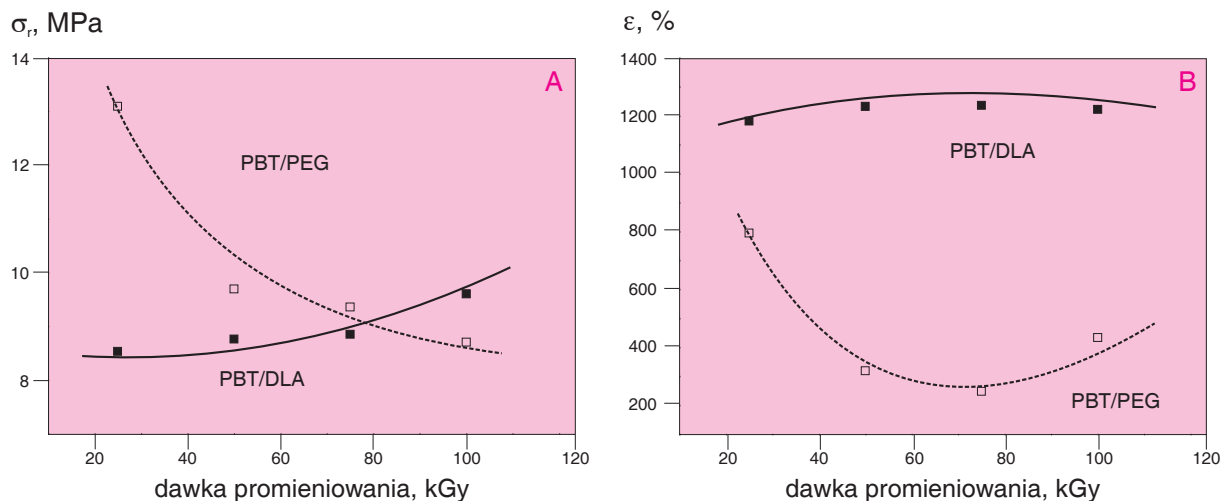
Oznaczona metodą chromatografii gazowej wydajność radiacyjnie wydzielonego wodoru $G(H_2)$ kopolimerów PED i PEE jest stosunkowo mała i waha się w granicach 0,050 – 0,072 mmoli/J (rys. 2A); związane to jest z obecnością w strukturze polimerów grup aromatycznych. Pochłanianie tlenu jest większe w przypadku kopolimerów PED (rys. 2B). Wprowadzie obecny w kopolimerze PEE oligoeterowy blok giętki jest bar-

dziej podatny na utlenianie, jednak mniejsze pochłanianie tlenu przez PEE jest wynikiem zastosowania podczas syntezy α -tokoferolu, który wykazuje silne działanie antyoksydacyjne i w konsekwencji prowadzi do istotnego ograniczenia procesów utleniania. Ma to bardzo duże znaczenie w zastosowaniach biomedycznych [12, 13].

Jedną z podstawowych metod badań właściwości mechanicznych są badania wytrzymałościowe, w tym statyczna próba rozciągania. Wyniki badań mechanicznych PED i PEE ilustruje rys. 3

W przypadku kopolimerów PED wraz ze wzrostem dawki promieniowania jonizującego następuje wzrost naprężenia przy zerwaniu, natomiast wydłużenie przy zerwaniu praktycznie się nie zmienia. Świadczy to o korzystnej modyfikacji prowadzącej do usieciowania kopolimeru. W przypadku kopolimerów PEE wraz ze wzrastającą dawką promieniowania jonizującego obserwujemy spadek naprężenia zrywającego przy





Rys. 3. Naprężenie zrywające (A) i wydłużenie przy zerwaniu (B) kopolimerów PED (seria I) i PEE (series II) w zależności od dawki promieniowania jonizującego
Fig. 3. Tensile stress (A) and elongation at break (B) of PED (series I) and PEE (series II) copolymers vs. doses of ionizing radiation

jednoczesnym spadku wydłużenia przy zerwaniu. Jest to wynikiem degradacji zachodzącej prawdopodobnie w fazie miękkiej kopolimeru, zostało to również potwierdzone w badaniach dynamicznych metodą DMTA [11].

4. Podsumowanie

Z omówionych badań wynika, że wiązka elektronów może być zarówno bardzo efektywnym narzędziem modyfikacji właściwości materiałów polimerowych, jak i prowadzić do ich degradacji. Pod wpływem takiej modyfikacji kopolimer zawierający w swojej strukturze oligoestrowy blok giętki (DLA) ulega sieciowaniu, natomiast zastosowany oligoester (PEG) powoduje degradację łańcuchów polimerowych, a co się z tym wiąże, spadek właściwości mechanicznych i termicznych. PEE nie mogą być więc sterylizowane metodą radiacyjną, ponieważ już dawka 25 kGy powoduje gwałtowne pogorszenie ich właściwości użytkowych.

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

Literatura

1. Holden G.: „Thermoplastic Elastomers” in: „Polymeric Materials Encyklopedia” (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; 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
5. Piątek M., El Fray M., Puskas J. E., *Elastomery* 2008, 12, nr 1, 20
6. Czvikovszky T., *Science Direct Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 67, 437
7. El Fray M., Słonecki J.: *Polimery*, 1996, 41, 214
8. El Fray M., Bartkowiak A., Prowans P., Słonecki J.: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2000, 11, 757
9. El Fray M., Słonecki J.: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 1996, 234, 103
10. Kozłowska A., *Elastomery* 2008, 12, nr 1, 15
11. El Fray M., Piątek M., Przybytniak G.: *Elastomery* 2007, 11, nr 1, 20
12. Kornacka E., Kozakiewicz J., Legočka I., Przybylski J., Przybytniak G., Sadło 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

