



Wpływ promieniowania jonizującego na właściwości mechaniczne alifatycznych poliestrów modyfikowanych kwasem fumarowym

Agnieszka Kozłowska*

Przedstawiona praca dotyczy wpływu sieciowania radiacyjnego na właściwości mechaniczne alifatycznych kopolimerów estrowych modyfikowanych sekwencjami nienasyconymi. Badane polimery otrzymywane są metodą polimeryzacji kondensacyjnej z dimeryzowanego kwasu tłuszczowego, sebacynowego oraz 1,4-butanodiolu. W celu wprowadzenia wiązań nienasyconych do łańcucha polimerowego do syntezy zastosowano kwas fumarowy. Otrzymano serie kopolimerów o zmiennym udziale wiązań nienasyconych.

Kopolimery zostały poddane napromieniowaniu różnymi dawkami promieniowania jonizującego (25, 50, 75 i 100 kGy). Analiza wyników wykazała istotny wpływ promieniowania jonizującego na właściwości poliestrów. Pod wpływem napromieniowania nastąpiła częściowa degradacja polimerów.

Słowa kluczowe: poliestry, sieciowanie radiacyjne, promieniowanie jonizujące

Influence of ionizing radiation on mechanical properties of aliphatic polyesters modified by fumaric acid

The paper concerns the effect of electron beam radiation on mechanical properties of aliphatic ester copolymers modified unsaturated sequences. Investigated polymers were prepared by polycondensation in the melt from dimerized fatty acid, sebacic acid and 1,4-butanediol. Fumaric acid was used for unsaturated bonds introduction to polymer chain. Series of copolymers with variable content of unsaturated bonds were synthesized.

Copolymers were exposed to different doses of ionizing radiation (25, 50, 75 and 100 kGy). Analysis of the results indicated that increasing ionizing radiation had strong influence on properties of copolyesters. The polymers became partially degraded by electron beam radiation.

Key words: polyesters, irradiation cross-linking, electron beam radiation

1. Wstęp

Jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się w ostatnich latach grup materiałów polimerowych są poliestry alifatyczne. Wynika to przede wszystkim z ich potencjalnej podatności na rozkład w środowisku naturalnym, jak i szerokiego zastosowania tego typu polimerów w medycynie. Wiele z nich wykazuje cechy polimerów biokompatybilnych, biodegradowalnych, a przy tym łatwo przetwarzalnych, dzięki czemu znajdują szerokie zastosowanie w inżynierii tkankowej

[1-3]. Właściwości poliestrów można regulować poprzez odpowiedni dobór składu i zawartości poszczególnych komponentów lub też odpowiednią modyfikację fizyczną i chemiczną. Jedną z takich metod jest sieciowanie radiacyjne wywołane strumieniem elektronów, prowadzące do powstania wiązań kowalencyjnych [4]. Interesującą modyfikacją wydaje się również wprowadzenie do alifatycznych poliestrów wiązań nienasyconych, co może znacznie zmieniać właściwości tego typu kopolimerów przy zachowaniu podatności na biodegradację [5].

Celem przedstawionej pracy było zbadanie zmian właściwości termicznych i mechanicznych kopolimerów zawierających estry butylenowe dimeryzowanego kwasu tłuszczowego, kwasu sebacynowego oraz zastosowanego do wprowadzenia sekwencji nienasyco-

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





nych – kwasu fumarowego. Strukturę badanych układów polimerowych modyfikowano za pomocą promieniowania jonizującego o różnej dawce (25, 50, 75 i 100 kGy).

2. Część doświadczalna

Do syntezy kopolimerów zostały użyte: dimeryzowany kwas tłuszczowy, nasycony dimer kwasu dilynoleinowego (DLA) – nazwa handlowa Pripol 1009, ciężar cząsteczkowy ok. 570, Uniqema Chemie BV, Gouda, Holandia; kwas sebacynowy (KS), kwas fumarowy (KF) – Aldrich Chemical Company oraz 1,4-butanodiol (1,4-BD) – BASF, Niemcy

Kopoliestry otrzymywane były metodą polikondensacji w stopie. Pierwszym etapem była estryfikacja kwasów używanych podczas syntezy 1,4-butanodiolem, po którym prowadzono etap polikondensacji pod zmniejszonym ciśnieniem [6].

Otrzymaną serię kopolimerów poddano badaniom termicznym i mechanicznym. Pomiarom metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) prowadzono stosując urządzenie Q100, przy szybkości ogrzewania i chłodzenia 10 deg/min w zakresie temperatur –100 do 250°C. Do oznaczania właściwości mechanicznych przy rozciąganiu wykorzystywano maszynę wytrzymałościową Instron TMM. Pomiar naprężenia i wydłużenia przy rozciąganiu prowadzono przy prędkości rozciągania próbki 20 cm/min. Oznaczenie przeprowadzono wg PN-81/C-89034.

Badaną serię kopolimerów w postaci kształtek przygotowanych do badań napromieniowywano 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 zmierzono za pomocą kalorymetru grafitowego. Próbkę traktowano dawkami dzielonymi 25 kGy, w celu uniknięcia nadmiernego wzrostu temperatury materiału podczas napromieniowywania.

3. Omówienie wyników badań

Otrzymano serię kopolimerów o wzrastającym udziale wagowym estru butylenowego kwasu fumarowego (od 0 do 10 % wagowych), przy zachowaniu stałego stosunku wagowego estrów kwasu sebacynowego i dimeryzowanego kwasu tłuszczowego. Każdy z przedstawionych w tabeli 1 kopolimerów został następnie poddany działaniu promieniowania jonizującego dawkami 25, 50, 75 i 100 kGy, w wyniku czego zmiany uległy ich właściwości termiczne oraz mechaniczne. Zmiany te zostały przedstawione na poniższych wykresach i odniesione do polimerów niemodyfikowanych radiacyjnie.

Tabela 1. Skład kopolimerów w zależności od udziału wagowego zastosowanych estrów

Table 1. Composition of copolymers vs. used esters weight content

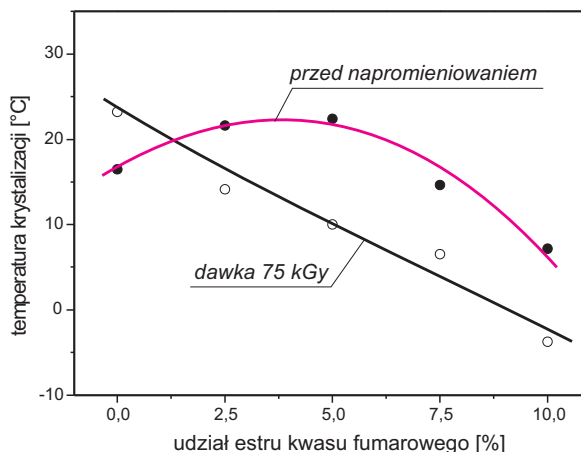
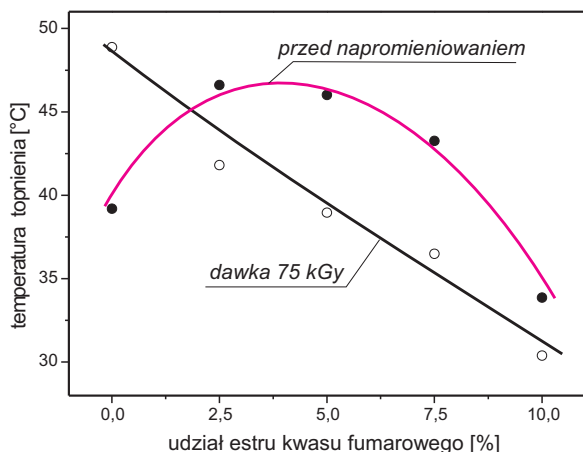
Lp.	Udział wagowy estrów butylenowych, %		
	kwasu sebacynowego KS	dimeryzowanego kwasu tłuszczowego DLA	kwasu fumarowego KF
1	60	40	0
2	58,75	38,75	2,5
3	57,5	37,5	5
4	56,25	36,25	7,5
5	55	35	10

Na podstawie przeprowadzonych badań właściwości termicznych metodą DSC stwierdzono, że otrzymane kopoliestry charakteryzują się występowaniem jednej niskotemperaturowej przemiany zeszczenia (T_g) przypisywanej amorficznej fazie miękkiej pochodzącej od dimeryzowanego kwasu tłuszczowego oraz przemianami topnienia (T_m) i krystalizacji (T_c) związanymi ze zdolnymi do krystalizacji estrami kwasu sebacynowego.

Na rysunku 1 zostały zilustrowane zmiany temperatury topnienia fazy krystalicznej oraz zmiany temperatury krystalizacji w zależności od udziału estru kwasu fumarowego (KF) uzyskane na podstawie przebiegu drugiego cyklu ogrzewania. Pierwsza z krzywych przedstawia badaną zależność dla kopolimerów niemodyfikowanych radiacyjnie, druga po zastosowaniu dawki promieniowania 75 kGy. Jak wynika z przedstawionych na wykresie danych, wraz ze wzrastającym udziałem kwasu fumarowego następuje początkowy wzrost temperatury topnienia i krystalizacji, a następnie ich spadek. Można przypuszczać, że przy niewielkich udziałach estru kwasu fumarowego obecność wiązań nienasyconych sprzyja tworzeniu się fazy krystalicznej, jednak stopniowe zwiększanie ich ilości powoduje zaburzenie zjawiska krystalizacji. Interesujące zmiany nastąpiły po zastosowaniu promieniowania jonizującego, obserwujemy tutaj znaczny spadek obu mierzonych wartości temperatury. Zaobserwowane zjawisko może świadczyć o zachodzeniu degradacji radiacyjnej wzrastającej wraz ze wzrostem dawki promieniowania.

Zależność zmian temperatur zeszczenia, topnienia oraz krystalizacji od zastosowanej dawki promieniowania jonizującego dla wybranych kopolimerów, bez udziału oraz z 5 i 10-proc. udziałem wagowym estru kwasu fumarowego, przedstawiono na rysunku 2. W przypadku układu bez kwasu fumarowego zaobserwować można niewielkie podwyższenie temperatury topnienia i krystalizacji, natomiast wzrastający udział KF powoduje obniżenie tych temperatur ze wzrostem dawki promieniowania. W każdym z obserwowanych przypadków temperatura zeszczenia pozostaje na sta-





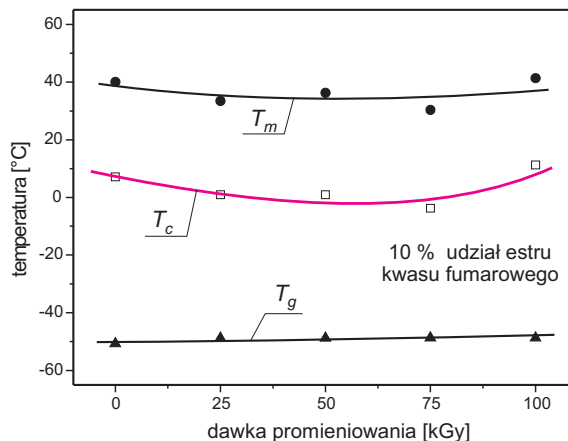
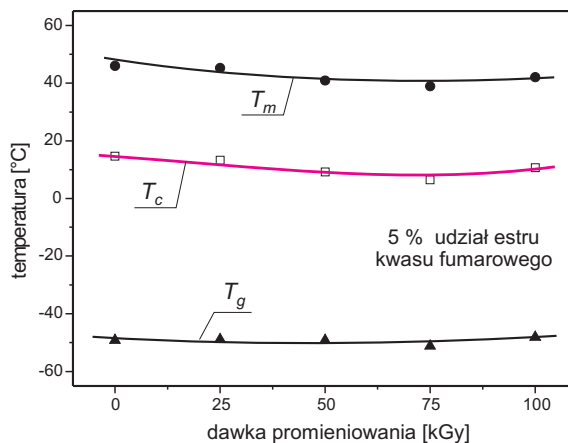
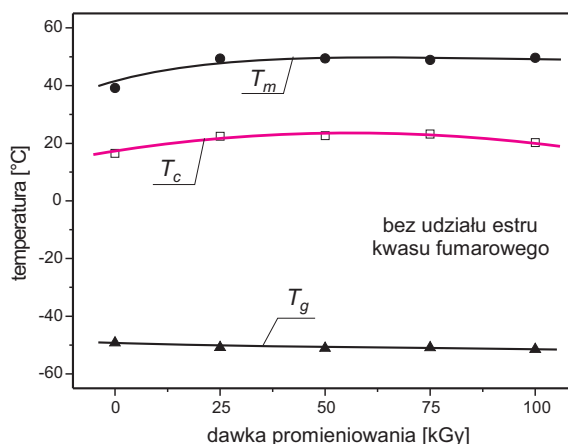
Rys. 1. Zmiany temperatur topnienia i krystalizacji kopoliimerów w zależności od udziału estru butylenowego kwasu fumarowego, niepoddanych modyfikacji radiacyjnej i po napromieniowaniu dawką 75 kGy

Fig. 1. Changes of copolymers melting and crystallization temperatures vs. butylene fumarate ester content before radiation modification and after doses of 75 kGy

lym poziome. Można zatem wnioskować, że zasadnicze zmiany pod wpływem promieniowania dotyczą tylko fazy krystalicznej.

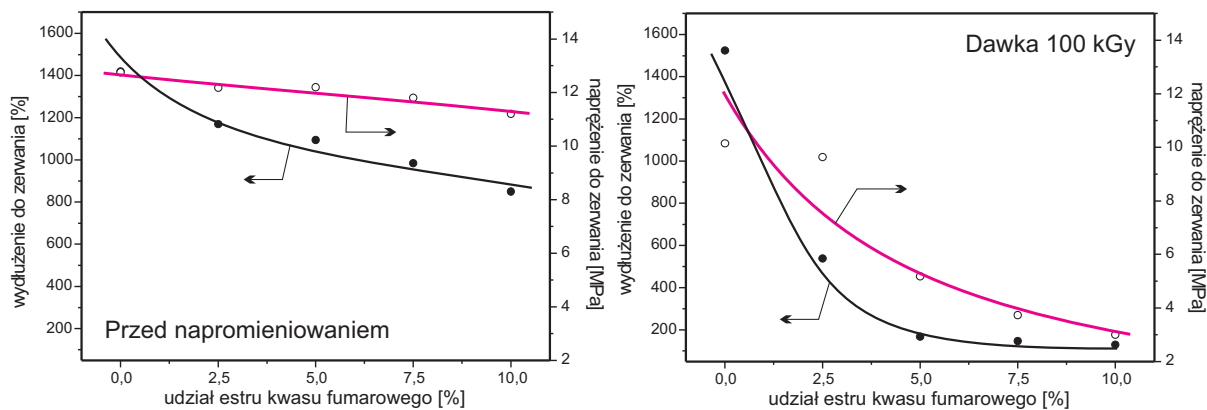
Wyniki badań wytrzymałościowych przedstawione zostały na kolejnych wykresach (rys. 3 i 4). Analizując wpływ udziału estru kwasu fumarowego na wydłużenie i naprężenie do zerwania można zauważyć niewielki spadek wydłużenia do zerwania przy zachowaniu podobnej wartości naprężenia. Po zastosowaniu dawki 100 kGy obserwujemy znaczny spadek obu mierzonych wartości. Prawdopodobnie może świadczyć to o zachodzącej degradacji pod wpływem największej ze zastosowanych dawek promieniowania.

Kolejne wykresy przedstawione na rysunku 4 ilustrują zmiany właściwości mechanicznych wybranych kopoliestrów w zależności od dawki promieniowania. W tym przypadku zaznaczają się wyraźnie różnice w zachowaniu się podczas sieciowania polimerów ze wzrastającą zawartością kwasu fumarowego. Zupełnie inny przebieg krzywych ma poliester bez udziału estrów kwasu fumarowego. Pod wpływem zwiększających się dawek promieniowania (przy dużym wydłużeniu do zerwania) obserwujemy najpierw znaczny spadek, a następnie – po przekroczeniu punktu żelowania – wzrost naprężenia zrywającego, co świadczy o coraz silniejszym sieciowaniu zachodzącym przede wszystkim



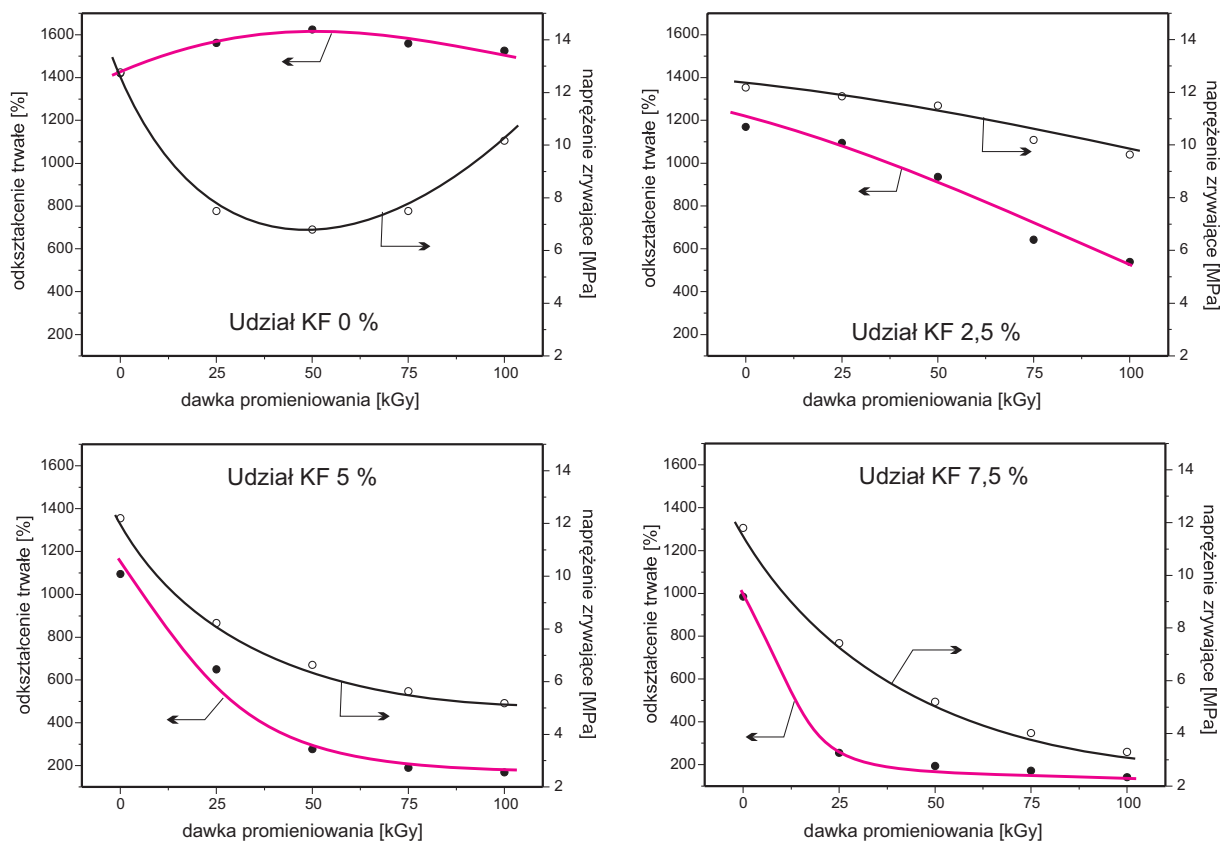
Rys. 2. Zmiany temperatur zeszklenia, topnienia i krystalizacji polimerów o 0, 5 i 10-proc. udziale wag. estru butylenowego KF w zależności od zastosowanej dawki promieniowania jonizującego

Fig. 2. Changes of glass transition, melting and crystallization temperatures of copolymers with 0, 5 and 10 wt.% content of butylene fumarate vs. doses of ionizing radiation



Rys. 3. Wpływ udziału estru butylenowego kwasu fumarowego na właściwości mechaniczne kopolimerów niepodanych modyfikacji radiacyjnej i po napromieniowaniu dawką 100 kGy

Fig. 3. Influence of butylene fumarate content on mechanical properties of copolymers before irradiation and after 100 kGy doses of radiation



Rys. 4. Zmiany właściwości mechanicznych polimerów o 0; 2,5; 5 i 7,5-proc. udziale wag. estru butylenowego KF w zależności od zastosowanej dawki promieniowania jonizującego

Fig. 4. Changes of mechanical properties of copolymers with 0; 2,5; 5 i 7,5 wt.% content of butylene fumarate vs. doses of ionizing radiation

kim w obrębie fazy amorficznej. Natomiast wprowadzanie coraz większej ilości estrów kwasu fumarowego skutkuje stałym spadkiem naprężenia oraz odkształcenia trwałego pod wpływem wzrastającej dawki promieniowania. Można to powiązać z zaburzeniem struktury krystalicznej odpowiadającej właśnie za właściwości mechaniczne, ale przede wszystkim ze wzrastającą degradacją radiacyjną.

4. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone syntezy pozwoliły otrzymać serię alifatycznych kopolimerów zawierających w swojej strukturze sekwencje nienasycone, których udział wy-





rażnie determinuje badane właściwości. Polimery charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi i bardzo dużą elastycznością. Przeprowadzone badania metodą analizy termicznej DSC wskazują na strukturę co najmniej dwufazową, fazę amorficzną pochodzącą od dimeryzowanego kwasu tłuszczowego oraz krystaliczną tworzoną przez sekwencje estrów kwasów sebacynowego i fumarowego.

Zauważono znaczną zmianę właściwości kopolimerów – zarówno termicznych, jak i mechanicznych – pod wpływem promieniowania jonizującego. Obniżenie temperatur topnienia i krystalizacji oraz pogorszenie właściwości mechanicznych można powiązać z degradacją radiacyjną układów z udziałem estru kwasu fumarowego. Natomiast w przypadku kopolimeru bez jego udziału można przypuszczać, że wydajność sieciowania jest większa niż degradacji.

Przeprowadzone badania pozwalają wnioskować, że wiązka elektronów może być efektywnym narzędziem modyfikacji właściwości kopoliestrów.

Literatura

1. Lenz R.W., Marchessault R.H.: *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 1
2. Edlund, U.; Albertsson, A.-C.: *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2003, **55**, 585
3. Chandura R. Rustgi R.: *Prog. Polym. Sci.*, 1998, **23**, 1273
4. El Fray M., Piatek M., Przybytniak G.: *Elastomery*, 2007 **11**, nr 1, 20
5. Nikolic M.S., Poleti D., Djonlagic J.: *European Polymer Journal*, 2003, **39**, 2183
6. Kozłowska A., Zdebiak P., El Fray M.: *Polish Journal of Chemical Technology*, 2006, **8**, 30, 90

