

Angela ANDRZEJEWSKA

POLIMERY BIODEGRADOWALNE: ABSORPCJA WODY I WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE

Streszczenie: Zmiana wytrzymałości mechanicznej polimerów biodegradowalnych zachodzi na skutek procesu degradacji hydrolitycznej. Prędkość degradacji zależy od rodzaju kopolimeru, ale również od właściwości higroskopijnych polimerów jednorodnych. W pracy zaprezentowano wyniki badania chłonności i wytrzymałości mechanicznej jednorodnego amorficznego polimeru biodegradowalnego oraz polimeru poddanego wygrzewaniu wstępnemu.

Słowa kluczowe: biodegradacja, badanie chłonności, wytrzymałość mechaniczna, polilaktyd, PLA

1. WPROWADZENIE

Materiały polimerowe w większości przypadków mają zdolność do absorpcji wody z otoczenia. Szczególną grupę polimerów stanowią polimery biodegradowalne, których oddziaływanie z wilgotnym środowiskiem doprowadza do ich degradacji. W przemyśle biomedycznym i farmaceutycznym polimery biodegradowalne znajdują szereg zastosowań zarówno w produkcji implantów stosowanych w kardiochirurgii [7] czy chirurgii twarzowo-szczękowej [4], jak również jako systemy uwalniania leków [2]. Z punktu widzenia zastosowań medycznych degradacja polimeru pod wpływem oddziaływań środowiska wodnego prowadzi do uzyskania podstawowych produktów przemiany materii, które wraz z moczem wydalone są z organizmu. Dlatego też poszukiwania nowych zastosowań polimerów biodegradowalnych, cieszą się znaczącym zainteresowaniem środowiska medycznego.

W ujęciu mechanicznym polimery biodegradowalne, charakteryzują się niższą wytrzymałością niż materiały metalowe. Jednakże w wielu zastosowaniach są w stanie spełnić stawiane im wymogi w zakresie wytrzymałości mechanicznej, a także biokompatybilności [5, 6]. Zastosowanie materiałów biodegradowalnych w aplikacjach medycznych wymaga poznania ich zachowania pod wpływem oddziaływania wodnego środowiska degradującego. Z tego względu prowadzi się liczne badania nad degradacją i wytrzymałością materiałów biodegradowalnych.

W [3, 8] opisano, że obniżenie właściwości mechanicznych materiałów biodegradowalnych nie zachodzi wyłącznie na skutek degradacji hydrolitycznej, ale również obserwowane jest zjawisko pęknięcia osmotycznego. Pęknięcie osmo-

tyczne charakteryzuje się tym, że określone ciśnienie osmotyczne wewnątrz matrycy polimerowej, powstałe na skutek dyfuzji cząsteczek wody, może doprowadzić do zarodkowania mikropęknięć, a tym samym do zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej.

W pracy [1] zaprezentowano wpływ absorpcji wody na zmiany wytrzymałości mechanicznej polilaktydu. W początkowej fazie badań zaobserwowano, że w ciągu siedmiu dni od umieszczenia próbek w różnych mediach degradacyjnych:

- następuje gwałtowny przyrost masy próbek,
- o ok. 20% zmniejsza się wytrzymałości na rozciąganie (σ_M),
- o ok. 40% zmniejsza się wytrzymałości na zerwanie (σ_B).

Na kolejnych etapach degradacji dochodzi do stabilizacji wyżej wymienionych parametrów, dlatego też zauważa się konieczność dodatkowego określenia chłonności badanego polimeru w początkowej fazie degradacji.

Celem badań jest oznaczenie chłonności polimeru poprzez wyznaczenie czasu nasycenia próbki medium degradującym, a także określenie wpływu na zmiany jego wytrzymałości mechanicznej.

Zakres prac badawczych obejmuje wyznaczenie absorpcji medium degradującego w trakcie siedmiodniowej degradacji oraz zmian wytrzymałości mechanicznej pod wpływem oddziaływania środowiska degradującego.

2. MATERIAŁY I METODY

2.1. Próbkki do badań

W badaniu wykorzystano biopolimer Ingeo 3100 HP (NatureWorks, LLC). Badany biomateriał jest produktem o średniej lepkości, przeznaczonym do formowania wtryskowego.

W procesie formowania wtryskowego przyjęto parametry przetwórcze, pozwalające na otrzymanie materiału o strukturze amorficznej. Biopolimer wysuszono wstępnie w temperaturze 100°C przez 3 godziny. Następnie wtrysnięto próbki o geometrii odpowiadającej normie ISO 527-1:2012 (kształt 1A/1B) przy użyciu wtryskarki Engel e-victory 310/110, które wykorzystane zostały do badania wytrzymałości na statyczne rozciąganie (rys. 1).



Rys. 1. Kształtka do badań wytrzymałościowych
Fig. 1. A tensile specimen

Dla celów badania absorpcji wody, z normatywnych kształtek wycięto błoćki o wymiarach: 4 mm x 10 mm x 80 mm. Przykładową próbkę przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Geometria próbki – badania chłonności
Fig. 2. Specimen geometry – investigation of water absorption

2.2. Warunki badania chłonności

Proces badania absorpcji wody składał się z procesu wygrzewania wstępnego, suszenia wstępnego, kondycjonowania w medium degradującym oraz suszenia końcowego. Ze względu na to, iż absorpcja wody zależy od temperatury, czasu, grubości próbek, a także udziału fazy krystalicznej, otrzymane próbki podzielono na trzy grupy badawcze. Grupę G1 stanowiły próbki amorficzne, które nie zostały poddane procesowi wygrzewania wstępnego. Próbki w grupach G2 i G3 poddano wygrzewaniu wstępnemu w temperaturze 85°C przez, odpowiednio 1 godzinę (grupa G2) i 2 godziny (grupa G3). Zbadano minimum 3 próbki w każdej grupie. Metodykę kondycjonowania próbek opracowano na podstawie normy ISO 62:2008. W odniesieniu do metodyki zawartej w przytoczonej normie, dokonano modyfikacji parametrów badania związanych z geometrią próbek. Przyjęte warunki badań oraz zalecane w normie zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Warunki kondycjonowania próbek
Table 1. Test conditions

Przyjęty parametr	Norma ISO 62:2008	Metodyka badawcza
Geometria próbek – grubość	$1 \pm 0,1 \text{ mm}$	$4 \pm 0,2 \text{ mm}$
Geometria próbek – długość	$w \leq 100d$ gdzie: w – długość [mm]; d – grubość [mm]	$80 \pm 1 \text{ mm}$
Suszenie wstępne – czas	1 – 10 dni	3 dni
Suszenie wstępne – temperatura	50°C	50°C
Studzenie próbek przed kondycjonowaniem	eksykator, osuszacz (np. P_2O_5)	eksykator żel krzemionkowy
Kondycjonowanie – rodzaj roztworu	woda destylowana	woda destylowana (WTiCh UTP)
Kondycjonowanie – temperatura	23°C	37°C
Kondycjonowanie – czas	2 h, 6 h, 24 h, 48 h, 96 h, 192 h, itd. ($\pm 1 \text{ h}$)	2 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 120 h, 144 h, 168 h
Dokładność pomiaru zmian masy	0,1 mg	0,1 mg
Suszenie końcowe – czas	odpowiada długości suszenia wstępnego	3 dni
Suszenie końcowe – temperatura	50°C	50°C

Kondycjonowanie próbek prowadzono w pojemnikach wypełnionych wodą destylowaną – min. 300 ml wody na próbkę, w temperaturze 37°C (FD 53, BINDER GmbH). Do pomiaru zmiany masy wykorzystano wagę analityczną RADWAG ($d = 0,1 \text{ mg}$).

2.3. Warunki badania wytrzymałości mechanicznej

Badania wytrzymałości mechanicznej prowadzono na maszynie wytrzymałościowej INSTRON ElectroPuls E3000 o zakresie siły ± 3000 N. Dane niezbędne do wyznaczenia krzywej naprężenie-odkształcenie zebrano za pomocą ekstensometru statycznego zaciskowego.

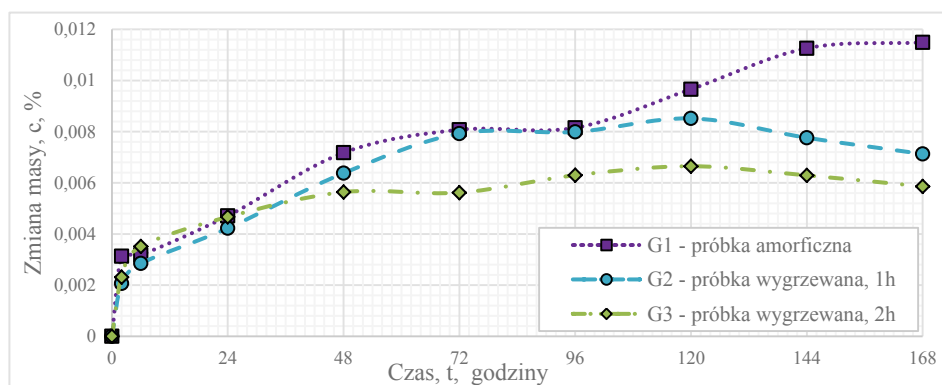
Badanie wytrzymałości mechanicznej na jednoosiowe rozciąganie prowadzono przy prędkości przemieszczenia trawersu wynoszącej 1 mm/min. Zbadano wytrzymałość materiału suchego oraz wilgotnego po 7-dniowym kondycjonowaniu w wodzie destylowanej, w temperaturze 37°C. W każdej grupie badawczej G1, G2 i G3 (opisane w punkcie 2.1) zbadano minimum 5 próbek.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

3.1. Badanie chłonności

Na rysunku 3 Przedstawiono wykres zależności procentowej zmiany masy próbek w czasie 7-dniowego kondycjonowania. Wartość procentowej zmiany masy próbek dla tworzyw degradujących, wg normy ISO 62:2008, wyznacza się z zależności (1), gdzie m_1 – masa próbki w miligramach, po suszeniu wstępnym, przed kondycjonowaniem; m_2 – masa próbki (mg), po kondycjonowaniu w czasie t ; m_3 – masa próbki (mg), po kondycjonowaniu i suszeniu końcowym.

$$c = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \cdot 100\% \quad (1)$$

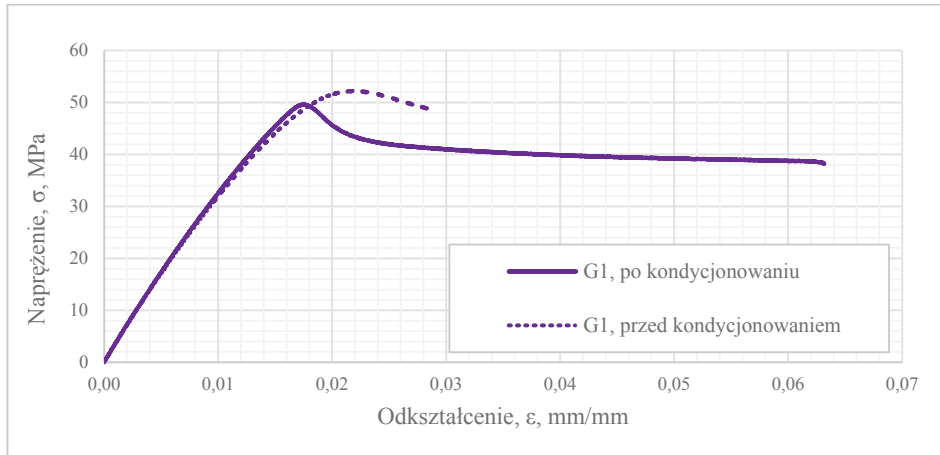


Rys. 3. Charakterystyka chłonności wody w czasie degradacji
Fig. 3. Time-dependent characteristic of water absorption

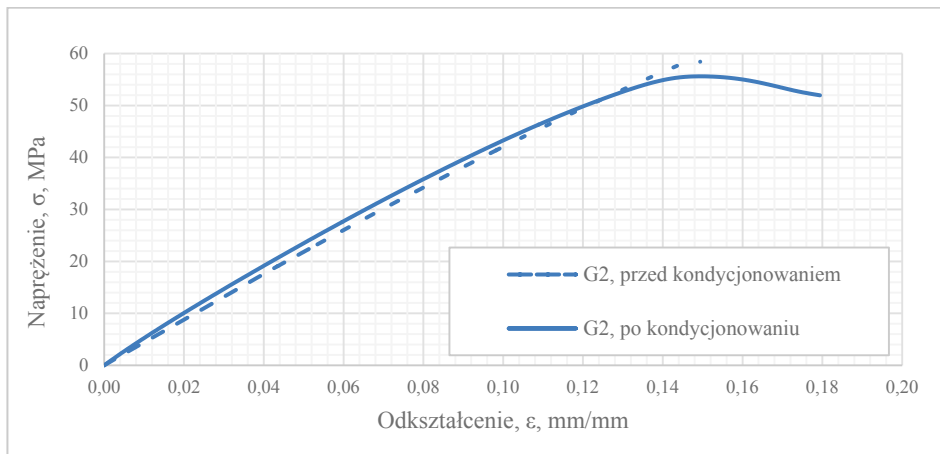
Zaobserwowano, że dla próbek amorficznych (G1) następuje większa procentowa absorpcja wody niż w przypadku próbek wyrzewanych (G2 i G3), w tym samym czasie kondycjonowania. Ponadto w przypadku próbek wyrzewanych (G2 i G3) zauważalna jest stabilizacja wartości procentowej zmiany masy po 48-72 godzin od zanurzenia, natomiast w przypadku próbek amorficznych wartość ta wzrasta, wraz z upływem czasu od rozpoczęcia badania.

3.2. Badanie wytrzymałości mechanicznej

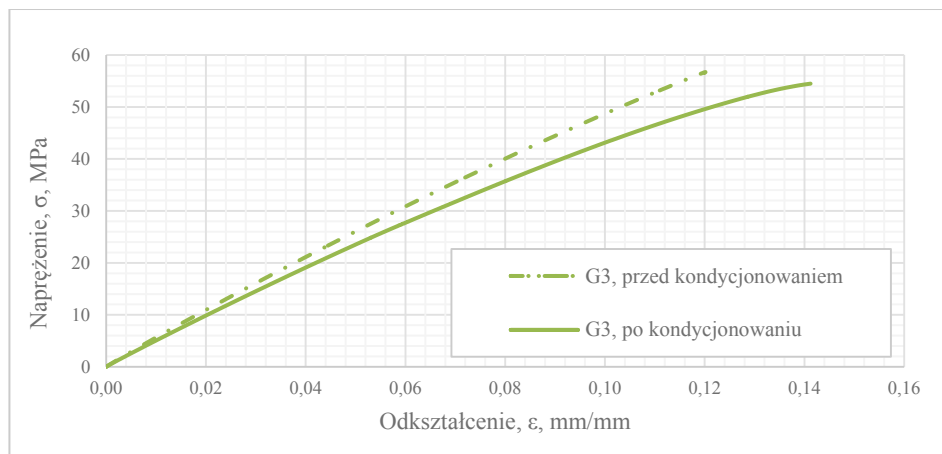
Rysunki 4-6 obrazują wykresy zależności naprężenia od odkształcenia dla przykładowo wybranych próbek przed i po siedmiodniowym kondycjonowaniu w wodzie destylowanej.



Rys. 4. Wykres zależności naprężenie-odkształcenie dla próbek przed i po kondycjonowaniu, G1
Fig. 4. Stress-strain characteristic for specimen before and after conditioning, G1



Rys. 5. Wykres zależności naprężenie-odkształcenie dla próbek przed i po kondycjonowaniu, G2
Fig. 5. Stress-strain characteristic for specimen before and after conditioning, G2



Rys. 6. Wykres zależności naprężenie-odkształcenie dla próbek przed i po kondycjonowaniu, G2
Fig. 6. Stress-strain characteristic for specimen before and after conditioning, G2

Z przedstawionych wykresów wynika, że próbki przed kondycjonowaniem wykazują zależność naprężenia od odkształcenia σ - ϵ , odpowiadającą zależności charakteryzującej tworzywa kruche. Obraz charakterystyki w tych przypadkach nie zależy od rodzaju przyjętej grupy próbek. Jednakże dla próbek poddanych wstępnemu wygrzewaniu w temperaturze 85°C przez 1 h (G2) lub 2 h (G3) obserwuje się zwiększenie wartości wydłużenia.

Natomiast poddanie próbek kondycjonowaniu w procesie degradacji wstępnej, przyczynia się do zmiany obrazu charakterystyki, na krzywą σ - ϵ wskazującą na uplastycznianie polimeru dla próbek w grupie G1. Dla grup G2 i G3 obserwuje się nieznaczne uplastycznienie materiału, w końcowym odcinku krzywej rozciągania, jednakże nie jest ono tak wyraźne jak w przypadku próbek z grupy G1. Wartość wytrzymałości na rozciąganie dla próbek przed i po degradacji przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wytrzymałość na rozciąganie
Table 2. Tensile strength

Rodzaj próbek	Wytrzymałość przed degradacją, σ_M , MPa	Wytrzymałość po degradacji, σ_M , MPa
Grupa G1	57	49
Grupa G2	50	40
Grupa G3	50	35

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzono badania chłonności oraz wytrzymałości mechanicznej na jednoosiowe rozciąganie polimeru biodegradowalnego, niepoddanego oraz poddanego dodatkowej obróbce cieplnej w temperaturze 85°C.

Z przedstawionych wyników badań wynika, że obecność środowiska wodnego istotnie wpływa na zmiany wytrzymałości mechanicznej badanego poli-

meru. Zmiana obrazu charakterystyki σ - ε zależy może od ilości zaabsorbowanego medium (działanie uplastyczniające), od prędkości dyfuzji medium w głąb objętości próbki oraz związanego z dyfuzją ciśnienia osmotycznego, wpływającego na zarodkowanie mikropęknięć oraz od zachodzącego procesu degradacji hydrolitycznej.

Dodatkowo zmiany zachowania polimeru w przypadku grup próbek wstępnie wygrzewanych w temperaturze 85°C przez 1-2 godzin, tj. mniejsza procentowa zawartość zaabsorbowanego medium, a także zmiana obrazu charakterystyki σ - ε , w odniesieniu do próbek niepoddanych niniejszemu procesowi. Odmienne zachowanie próbek badanego materiału w grupach G2 i G3 może wiązać się z zachodzeniem przemian fazowych, z postaci amorficznej do krystalicznej, w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia ($T_g = 55^\circ\text{C}$). Zwiększenie stopnia krystaliczności polimeru, a tym samym uporządkowanie struktury wewnętrznej materiału zmniejsza ilość wolnych przestrzeni, do których może wnikać medium degradacyjne. Zmiana postaci polimeru z amorficznej na krystaliczną może przekładać się na zaobserwowaną w niniejszych badaniach mniejszą absorpcję medium degradującego przez wygrzewane próbki.

LITERATURA

- [1] ANDRZEJEWSKA A., ANDRYSZCZYK M., TOPOLIŃSKI T.: Effect of water absorption on the mechanical properties of biodegradable materials for medical applications. Engineering Mechanics 2016 22nd International Conference. Institute of Thermomechanics Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, 2016.
- [2] ASHLEY G.W., HENISE J., REID R., SANTI D.V.: Hydrogel drug delivery system with predictable and tunable drug release and degradation rates. Proceedings of the National Academy of Sciences USA 110(6), 2013, 2318-23.
- [3] GAUTIER L., MORTAIGNE B., BELLENGER V., VERDU J.: Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix. Polymer 41,2001, 2481-90.
- [4] HONG BAE JEON, DONG HEE KANG, JA HEA GU, SANG AH OH: Delayed Foreign Body Reaction Caused by Bioabsorbable Plates Used for Maxillofacial Fractures. Archives of Plastic Surgery 43(1), 2016, 40-45.
- [5] JURCZYK M., JAKUBOWICZ J.: Bionanomateriały. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2008.
- [6] LEDA H.: Materiały inżynierskie w zastosowaniach biomedycznych. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2012.
- [7] LUTTER C., JONER M.: Bioresorbable drug eluting scaffolds-are bioresorbable stents ready for today's clinical practice? Journal of Thoracic Disease 8(6), 2016, 1050-1052.
- [8] SZAKONYI G., ZELKÓ R.: The effect of water on the solid state characteristics of pharmaceutical excipients: Molecular mechanisms, measurement techniques, and quality aspects of final dosage form. International Journal of Pharmaceutical Investigation 2(1), 2012, 18-25.

BIODEGRADABLE POLYMERS: WATER ABSORPTION AND MECHANICAL PROPERTIES

Summary: Mechanical strength of biodegradable polymers is changing during the hydrolytic degradation process. The degradation velocity depends on the copolymer type and hygroscopic properties of homogeneous polymers. In this paper are presented results of determination of water absorption in homogeneous polymer, and influence on its mechanical strength.

Key words: biodegradation, determination of water absorption, mechanical strength, polylactide, PLA