

BIODEGRADOWALNE MATERIAŁY POLIMEROWE WYKORZYSTYWANE JAKO MATERIAŁY NA ELEMENTY STABILIZUJĄCE

KUCIEL S., LIBER-KNEĆ A., KUŹNIAR P.

POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI,
WYDZIAŁ MECHANICZNY,
AL. JANA PAWŁA II 37, 31-864 KRAKÓW

Streszczenie

W pracy oceniono możliwość wykorzystania nowych biodegradowalnych polimerów pochodzenia naturalnego, jako materiałów do wytwarzania elementów stabilizujących w ortopedii. Oceniono podstawowe właściwości wytrzymałościowe oraz wpływ procesu biodegradacji w roztworze soli fizjologicznej i przyłomie kompostowej na badane właściwości. Próbkę wkładano do wrzącej wody i zaginano, w celu oceny podatności polimeru do kształtowania, a także sprawdzano trwałość nadanego kształtu. Spośród badanych polimerów najlepszy do potencjalnego zastosowania na elementy stabilizujące, np. dla małych zwierząt okazał się Bio-Flex F6510.

Słowa kluczowe: polimer biodegradowalny, ortopedia, opatrunki stabilizujące
[Inżynieria Biomateriałów, 99, (2010), 38-41]

Wstęp

Obecnie wybór materiałów wykorzystywanych w ortopedii do stabilizacji i korekcji jest bardzo szeroki. Stosowany od stuleci opatrunek gipsowy w postaci bawełnianych taśm przesyconych gipsem, moczy się w wodzie, a następnie zakłada i modeluje na pacjencie. Pomimo, iż czas wiązania opatrunku gipsowego rozpoczyna się już po 10 minutach i kończy po około 45, to gips do pełnego wyschnięcia potrzebuje około 24 godzin. Często zamiast gipsu stosuje się opatrunki wykonane z materiałów polimerowych. Wykorzystuje się poliuretan, który na skutek kontaktu z wodą twardnieje, dodatkowo jest on wzmocniony włóknami szklanymi dla zwiększenia sztywności opatrunku. Takie opatrunki są dużo lżejsze od gipsu, szybciej schną niż opatrunek gipsowy, ale często koszt ich jest wysoki. Innym rozwiązaniem może być stosowanie opatrunków stabilizujących z polimerów termoplastycznych, które uzyskują pożądaną sztywność po kilku minutach od ich ukształtowania i ochłodzenia. Polimer taki mięknie w temperaturze około 60-80°C. Do jego ogrzania wykorzystuje się kąpiel we wrzącej wodzie, nagrzewanie gorącym powietrzem lub falą mikrofalową. Czas mięknięcia zależy zwykle od źródła ciepła, wymiaru elementu i może wynieść od 30 sekund do 2 minut. Do materiałów, które były badane pod względem wykorzystania na elementy stabilizatorów należą: polimetakrylan metylu, polichlorek winylu i jego kopolimery, polialkohol winylowy, octan celulozy, polietylen, polistyren, a także duroplasty tj. żywica formaldehydowa i żywice poliestrowe [1,2]. Obecnie wykorzystanie biodegradowalnych polimerów produkowanych z roślin pozwala na produkcję nietoksycznych, biodegradowalnych elementów wykorzystywanych do stabilizacji w ortopedii, ulegających degradacji w czasie sześciu miesięcy w warunkach kompostowania [3,4].

BIODEGRADABLE BIOPOLYMER MATERIALS FOR USING IN ORTHOPEDEY AS A SPLINT MATERIAL

KUCIEL S., LIBER KNEĆ A., KUŹNIAR P.

TADEUSZ KOŚCIUSZKO CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
37 JANA PAWŁA II AVENUE, 31-864 CRACOW

Abstract

In this work, possibility of using new biodegradable polymers from renewable resources as materials for stabilization elements in orthopedy was estimated. An influence of biodegradation process in physiological saline and in garden compost on basic mechanical properties was estimated. Specimens were put into boiling water and bended to estimate polymers ability for shaping and also stability of the shape. The best among tested polymers for using as stabilization elements, for instance for small animals, had Bio-Flex F6510.

Key words: biodegradable polymer, orthopedy, thermoplastic splint
[Engineering of Biomaterials, 99, (2010), 38-41]

Introduction

Nowadays selection of materials applied in orthopedy for stabilization and correction has a wide variety. For centuries gypsum plaster in the form of cotton tape impregnated with gypsum has been used. Gypsum plaster soaks in water and is shaped to be fit to the patient's body. Even though the setting of unmodified plaster starts about 10 minutes after mixing and is complete in about 45 minutes; the cast is not fully dry though for 24 hours. Plaster casts made of synthetic materials are often used instead of classical calcined gypsum. Polyurethane used as a plaster cast becomes stiff in contact with water and additionally is filled with glass fibres to increase stiffness of the plaster. These plasters are lighter and dry much faster than gypsum plaster cast but their cost is higher. Another solution may be using a thermoplastic polymer as a stabilisation cast which hardens within few minutes after shaping and cooling. Thermoplastic splint is softened by heating at a minimum temperature of 60-80°C. The possible activation sources are: boiled water bath, air-heat gun, heating plate, microwave oven. The activation time usually depends on the heat source and the product size, and varies from 30 seconds to 2 minutes. The materials which have been considered experimentally for the construction of splints includes: polymethyl methacrylate, polyvinyl chloride and copolymers, polyvinyl acetate, cellulose acetate, polythene, polystyrene and also thermosets: phenolformaldehyde and polyester resins [1,2]. Nowadays application of biodegradable polymers obtained from plants allows producing non-toxic biodegradable splints, undergoing degradation in time of six months in compost conditions [3,4].

The aim of the work was to estimate the possibility of using new biodegradable polymers from natural renewable sources as materials for thermoplastic splints.

Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania nowych biodegradowalnych polimerów pochodzenia naturalnego, jako materiałów do wytwarzania elementów stabilizujących w ortopedii.

Materiały i metody badań

W badaniach wykorzystano nowe naturalne termoplastyczne polimery: BC-LBI01 i BC-LBI08 z serii BioCérchs produkowane na bazie pszenicy przez FuturMat oraz Bio-Flex® F 6510 i Biograde® C 9555 produkowane przez FKUR® Plastics. Bio-Flex® F 6510 jest mieszaniną poliestru i polilaktydu z dodatkiem dużej ilości naturalnego materiału, nie zawiera skrobi ani jej pochodnych. Biograde® C 9555 jest białą, nieprzeźroczystą mieszaniną celulozową.

Standardowe próbki wiosełkowe wytworzono metodą wtrysku w zakładach Azotowych w Tarnowie przy użyciu wtryskarki Engel ES 200/40 HSL. Parametry procesu wtrysku dla biopolimerów BC-LBI01 i BC-LBI08 były następujące: temperatura wtrysku 150°C, temperatura formy 50°C, ciśnienie wtrysku 70 MPa, czas cyklu 40 s (czas chłodzenia 20 s). Dla biopolimeru Biograde® C 9555 parametry procesu wynosiły: temperatura wtrysku 220°C, temperatura formy 60°C, ciśnienie wtrysku 90 MPa, czas cyklu 50 s (czas chłodzenia 20 s). Dla Bio-Flex® parametry procesu były takie same jak dla Biograde® C 9555 z wyjątkiem temperatury wtrysku, która wynosiła 180°C.

W celu oceny procesu biodegradacji i właściwości badanych materiałów, jeden zestaw próbek został umieszczony w roztworze soli fizjologicznej o temperaturze 40°C na 7 dni, a drugi w przymie kompostowej (od kwietnia do czerwca, na 60 dni). Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron zgodnie z normą PN - EN ISO 527-1 dla próbek przed i po inkubacji. Oznaczono wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości i odkształcenie przy zerwaniu.

Dla oceny zdolności zachowania nadanego kształtu wykonano próby zaginania próbek wiosełkowych ogrzanych w wodzie o temperaturze 80-90°C przez 2 minuty na rurze o średnicy 40 mm do uzyskania równoległego położenia końców próbki. Próbki po zagięciu utrzymywano w tym położeniu do ich wstępnego schłodzenia. Mierzono zmianę odległości pomiędzy końcami zagiętych próbek po 1 dniu (RYS.1). Dodatkowo wykonano też 10 minutowe próby relaksacji tak zginanych próbek na maszynie wytrzymałościowej Instron.

Wyniki i dyskusja

W TABELI 1 porównano oznaczone gęstości polimerów oraz temperaturę mięknięcia Vicata i masowy wskaźnik szybkości płynięcia. W przypadku polimeru GC temperatura mięknięcia Vicata wydaje się za wysoka, aby mogło zachodzić mięknięcie w temperaturze wody wrzą-

TABELA 1. Porównanie gęstości, temperatury mięknięcia Vicata (TMV) i wskaźnika szybkości płynięcia (MFI) badanych polimerów.

TABLE 1. Comparison of density, Vicat softening point (TMV) and melt flow index (MFI) for tested polymers.

	Oznaczenie Index	Gęstość Density [g/cm ³]	TMV [°C]	MFI (170,2.16) [g/10min]
BC-LBI01	L1	1.30	67.6	6.1
BC-LBI08	L8	1.32	66.4	34.1
Bio-Flex® F 6510	FF	1.30	65.6	3-5
Biograde® C 9555	GC	1.67	116	6-12*
*MFI(230,5.0)				

derivatives. Biograde® C 9555 is a white, opaque cellulose blend.

Standard dumbbell type specimens were produced by injection molding in Zakłady Azotowe in Tarnow using Engel ES 200/40 HSL. The parameters of the injection process for biopolymer BC-LBI01 and BC-LBI08 were the following: injection temperature 150°C, mold temperature 50°C, injection pressure 70 MPa, cycle time 40 s (cooling time 20 s). For biopolymer Biograde® C 9555 parameters of the process were: injection temperature 220°C, temperature of form 60°C, injection pressure 90 MPa, cycle time 50 s (cooling time 20 s). For Bio-Flex® parameters of the process were the same as for Biograde® C 9555 except the injection temperature which was 180°C.

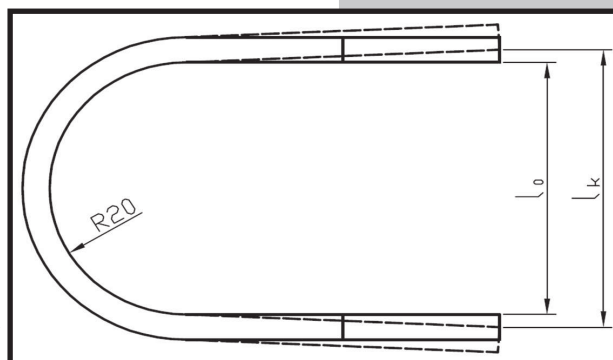
To estimate the influence of biodegradation process on the properties of tested materials, one set of the specimens was placed in physiological saline for 7 days at 40°C and another one in garden compost (since April till June, for 60 days). The tensile test for the specimens before and after incubation in these environments was carried out using Instron tensile machine according to PN - EN ISO 527-1. Tensile strength, modulus of elasticity and strain at break were calculated.

To estimate an ability to shape keeping, dumbbell type specimens were heated in water in temperature of 80-90°C for 2 minutes and bended on the tube (diameter of 40 mm) until ends of specimens got parallel position. Bended specimens were kept in this position until cooling down. The change of the distance between ends of bended specimens

after 1 day was calculated (FIG.1). Additionally relaxation test was done for these bended specimens using Instron machine.

Results and discussion

In TABLE 1 the density, the Vicat softening point and the melt flow index of tested materials were compared. In case of GC polymer, the Vicat softening point seems to be too high to enable polymer softening in boiled water and easy shaping of splint. Also its high density compared to other polymers may influence on high weight of the plaster.



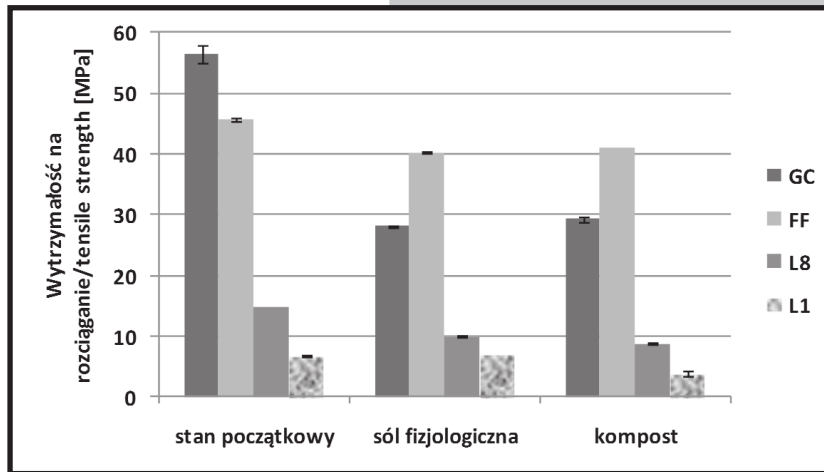
RYS.1. Schemat pomiaru zmiany odległości pomiędzy końcami zagiętych próbek
FIG.1. Scheme of distance measurement between ends of bended specimens

cej, umożliwiające łatwe kształtowanie opatrunku stabilizującego. Również jego wysoka gęstość w porównaniu z pozostałymi polimerami może powodować zbyt dużą masę całego opatrunku.

Na RYSUNKACH od 2 do 4 porównano zmiany właściwości wytrzymałościowych oznaczanych przy rozciąganiu dla badanych polimerów w trzech stanach: próbki po wtrysku, próbki inkubowane w roztworze soli fizjologicznej oraz inkubowane w przymie kompostowej. Spośród badanych polimerów najszybszą biodegradację wykazują dwa polimery z serii BioCeres (L1 i L8) oraz Biograde (GC). Najwyższą wytrzymałością charakteryzują się dwa polimery GC i FF (RYS.2), a najniższą praktycznie dyskwalifikującą z punktu widzenia zastosowań na szyny polimer L1. Wysokim modulem sprężystości charakteryzuje się polimer GC, a zadawalającą lecz niższą o połowę jego wartością polimery FF i L8 (RYS.3). Najwyższą odkształcalnością przy zerwaniu – powyżej 50% wyróżniają się polimery FF i L1 (RYS.4). Przeprowadzone pomiary odległości pomiędzy końcami zgiętych próbek wykluczają zastosowanie polimerów L1 i GC na elementy stabilizujące ze względu na niewystarczającą stabilność nadanego kształtu (RYS.5). Dodatkowo przeprowadzone próby relaksacji tych dwóch polimerów (pozostałe – FF i L8 nie wykazywały efektów relaksacji naprężeń) potwierdziły występowanie, szczególnie dla polimeru GC, dużych utrzymujących się naprężeń po zagięciu próbki (RYS.6).

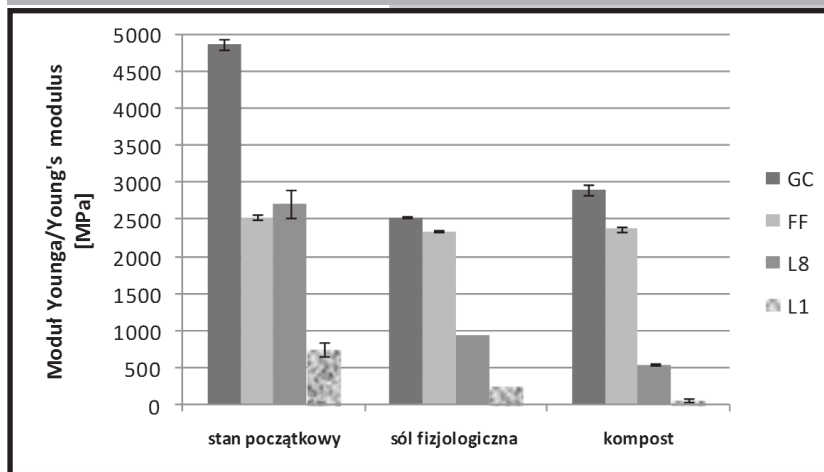
Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość wykorzystania nowych biodegradowalnych polimerów produk-



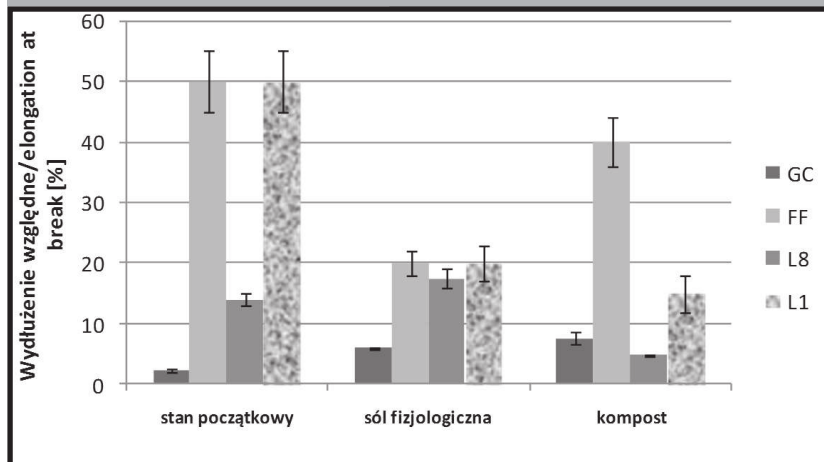
RYS.2. Porównanie wytrzymałości na rozciąganie badanych materiałów

FIG.2. Comparison of tensile strength for tested polymers



RYS.3. Porównanie modułu sprężystości badanych materiałów

FIG.3. Comparison of elasticity modulus for tested polymers



RYS.4. Porównanie odkształcenia przy zerwaniu badanych materiałów

FIG.4. Comparison of strain at break for tested polymers

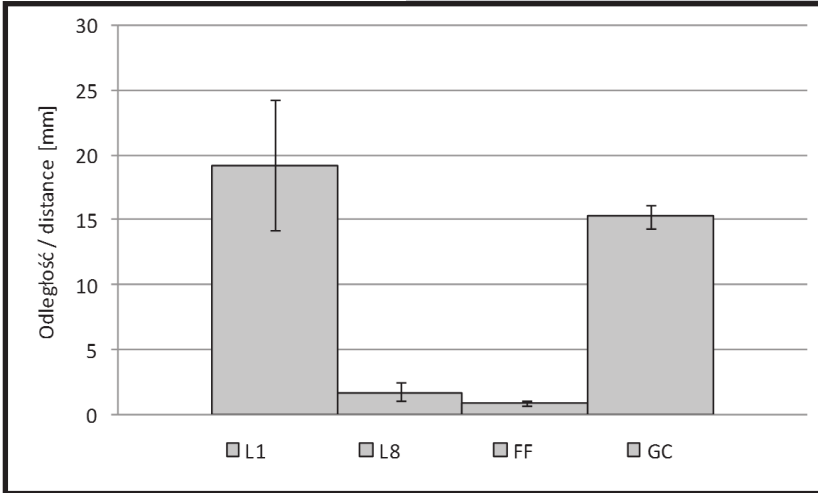
In FIGURE 2 to 4, changes of strength properties obtained in tensile test for tested polymers in three conditions: injected specimens, specimens incubated in physiological saline or in garden compost were compared. Among tested polymers, the fastest biodegradation process was observed for two polymers descending from the BioCérès range (L1 and L8) and Biograde (GC). Two polymers GC and FF have the highest tensile strength (FIG.2) and L1 has the lowest one which eliminates its application as a splint. The highest value of elasticity modulus was obtained for GC polymer; polymers FF and L8 have acceptable but half lower value of elasticity modulus (FIG.3). Strain at break measured for polymers FF and L1 obtained the highest value, exceeding 50% (FIG.4). The measurement of the distance between bended specimens' ends eliminates using as splint two polymers: L1 and GC because of insufficient stability of given shape (FIG.5). Additionally relaxation tests of these two polymers (FF and L8) didn't have relaxation effects) confirmed presence high stresses in bended specimens, especially for GC polymer (FIG.6).

in bended specimens, especially for GC polymer (FIG.6).

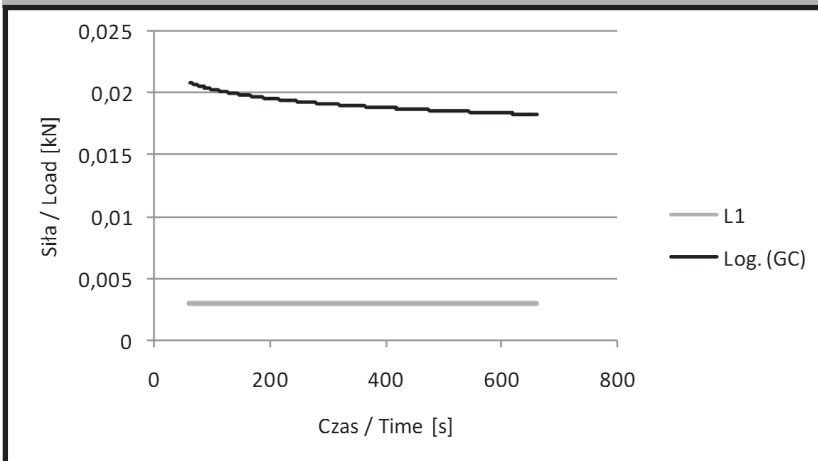
Conclusions

Conducted tests confirmed possibility of using new biodegradable polymers from natural renewable sourc-

wanych z odnawialnych surowców na elementy stabilizujące w ortopedii i weterynarii. Najlepszych z polimerów, dla którego będzie można wytworzyć partie próbną opatrunków stabilizujących do przetestowania na zwierzętach jest polimer firmy FKur Bio-Flex F6510. Dodatkowo można go wzmocnić tkaniną lnianą, choć polimer ten charakteryzuje się również bez dodatków wysoką wytrzymałością na poziomie 45 MPa. Wykazuje on również najmniejszą degradację w roztworze soli fizjologicznej i duże odkształcenie przy zerwaniu, co powinno ułatwić plastyczne kształtowanie opatrunków. Opatrunki z takich polimerów cechują się dużą przyjaznością dla środowiska, tak ze względu na wytwarzanie ich z odnawialnych surowców, jak i przez fakt, iż ulegają biodegradacji.



RYS.5. Zmiana odległości i pomiędzy końcami zgiętych próbek po jednym dniu od ich ukształtowania
FIG.5. The change of distance between ends of banded specimens for 1 day after their shaping



RYS.6. Krzywe relaksacji dla biopolimeru BioCeres LBI01 (L1) i Biograde (GC)
FIG.6. Relaxation curves for biopolymer BioCeres LBI01 (L1) and Biograde (GC)

es as materials for stabilization elements in orthopedy and veterinary. The best among tested polymer is Bio-Flex F6510 produced by FKur which may be used for making test set of stabilization plasters or splints and tested on animals. Additionally, it may be reinforced by flax fabric, however this polymer has high tensile strength on the level of 45 MPa. It has also the lowest degradation in physiological saline and high elongation at break which ought to make easier plastic plasters shaping. Such polymer plasters are environmental friendly because of their renewable character and biodegradation at the end of life cycle.

Piśmiennictwo

- [1] Walasek P., Czy gips przejdzie do historii, Żyjmy dłużej 2000, 7.
 [2] Katalog firmy Hartmann: Opatrunki unieruchamiające.

References

- [3] Kuciel S., Liber-Kneć A., J. of Biobased Materials and Bioenergy 2009, 3, 3, 262-274.
 [4] Platt D.K., Biodegradable Polymers, Market Report, Smithers Rapra Limited, 2006.