

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI DO BADAŃ POLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

BOŻENA KACZMARCZYK, PIOTR DOBRZYŃSKI,
JANUSZ KASPERCZYK, MACIEJ BERO

CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I WĘGLOWYCH PAN
W ZABRZU

Streszczenie

W pracy zaprezentowano wyniki badań nad wykazującymi właściwość pamięci kształtu bioresorbowanymi terpolimerami laktyd/glikolid/trimetylenowęglan. Celem wyjaśnienia charakteru występujących w tych terpolimerach oddziaływań, decydujących o istnieniu ich zdolności do zapamiętywania kształtu, zastosowano do badań metodę spektroskopii w podczerwieni i drugie pochodne widm.

Słowa kluczowe: terpolimery laktyd/glikolid/trimetylenowęglan, materiały bioresorbabowalne, wiązania wodorowe

[Inżynieria Biomateriałów, 63-64, (2007), 51-54]

Wstęp

Najczęściej stosowanymi w biomedycynie syntetycznymi polimerami bioresorbowanymi są poliestry i poliwęglany alifatyczne otrzymywane z cyklicznych monomerów takich jak: laktyd, e-kaprolakton czy trimetylenowęglan. Szczególnie interesujące wydają się próby kopolimeryzacji tych monomerów prowadzone specjalnie w celu otrzymywania nowego biodegradowalnego materiału, który oprócz biokompatybilności charakteryzuje się również własnościami zapamiętywania kształtu. Własność ta, nazywana pamięcią kształtu, polega na zdolności do powrotu z kształtu przejściowego ("zamrożonego") otrzymanego w wyniku mechanicznej deformacji, do wcześniejszego pierwotnego kształtu, wywołwanej zdefiniowanym bodźcem, którym najczęściej jest temperatura. Efekt ten związany jest z warunkiem uzyskania specyficznego chemicznego lub fizycznego efektu sieciowania liniowego łańcucha. W pracy przedstawiono wyniki badań nad oddziaływaniami typu wiązań wodorowych występujących w terpolimerach laktyd/glikolid/trimetylenowęglan, które wykazują pamięć kształtu. Oddziaływanie takie może być jedną z przyczyn występowania tej zaobserwowanej własności. Do badań tych wybrano metodę spektroskopii w podczerwieni. Metoda spektroskopii w podczerwieni jest szeroko znaną i stosowaną techniką do badań zarówno struktury związków polimerowych jak i występujących w polimerach oddziaływań. Rozwinięta w ostatnich latach spektrometria pochodna pozwala na obserwowanie nawet niewielkich zmian w widmie, co znacznie poszerza możliwości badawcze spektroskopii w podczerwieni.

Materiały i metody

Do badań wybrano terpolimery otrzymane w reakcji terpolimeryzacji l-laktydu, glikolidu i trimetylenowęglanu inicjowanej acetyloacetonianem cyrkonu. Analizowano próbki o następującym składzie (TABELA):

APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY IN SHAPE MEMORY POLYMERS STUDY

BOŻENA KACZMARCZYK, PIOTR DOBRZYŃSKI,
JANUSZ KASPERCZYK, MACIEJ BERO

CENTRE OF POLYMER AND CARBON MATERIALS PAS, ZABRZE

Abstract

This work presents results of the study of bioresorbable lactide/glycolide/trimethylene carbonate terpolymers exhibiting the shape memory properties. Infrared spectroscopy and second derivative spectra were used to explain the character of appearing at terpolymers interactions, which determine the possibility of existence the shape memory ability of these terpolymers.

Keywords: lactide/glycolide/trimethylene carbonate terpolymers, bioresorbable materials, hydrogen bonds.

[Engineering of Biomaterials, 63-64, (2007), 51-54]

Introduction

Aliphatic polyesters and polycarbonates synthesized from cyclic monomers as: lactide, e-caprolactone or trimethylene carbonate are the most frequently used synthetic bioresorbable polymers in medicine. The most interesting seems the study of copolymerization of these monomers led especially in the aim to obtain new bioresorbable material, which besides biocompatibility would characterize also shape memory properties. That property depends on capability of return from transient shape ("freezing"), obtained as a result of mechanical deformation, to the early original shape, caused by defined stimulus, the most frequently, temperature. That effect is the condition of receiving the specific chemical or physical effect of cross-linking of linear chain. This work presents results of the study on hydrogen bonding type interactions appearing in lactide/glycolide/trimethylene carbonate terpolymers, which demonstrate the shape memory. Such interactions can be one of the reasons of appearing that observed property. To investigate it infrared spectroscopy method was used. Infrared spectroscopy is well known technique as well as in the polymer structure studies as in the investigations of interactions appearing in polymers. Developed recently derivative spectroscopy allow to observed even small changes in infrared spectrum, which remarkably broad the possibilities in infrared spectroscopy studies.

Materials and methods

The terpolymers investigated were obtained in the terpolymerization reaction of l-lactide, glycolide and trimethylene carbonate using Zr acetylacetonate as the initiator. The following content samples were analyzed (see TABLE):

	T1	T2	T3	T4
Glikolidyl / Glicolidyl	39%	38%	35%	34%
Laktydyl / Lactidyl	52%	50%	52%	20%
Węglan / Carbonate	10%	12%	13%	46%

Próbki T3 i T4, różniące się zawartością l-laktidu i trimetylenowęglanu są amorficzne i wykazują bardzo dobre własności pamięci kształtu. Próbką T2 częściowo krystaliczna również wykazuje właściwości pamięci kształtu, natomiast próbka T1 o niższej masie cząsteczkowej, silnie blokowa, krystaliczna nie wykazuje tych właściwości.

Próbki badano w postaci pastylek w bromku potasu. Widma w podczerwieni rejestrowano na spektrometrze FTS-40 z fourierowską transformacją firmy BIO-RAD (obecnie Digilab) z rozdzielczością 1cm^{-1} i przy liczbie skanów równej 32 w atmosferze azotu. Widma w zakresie temperatur od 20 do 250°C rejestrowano co 10°C przy szybkości grzania $1^\circ\text{C}/\text{min}$. stosując przystawkę temperaturową firmy Carl Zeiss Jena.

Drugie pochodne widm obliczono stosując metodę Savitzky-Golay przy liczbie konwolucji 20 i stopniu wielomianu 2.

Wyniki i dyskusja

Widma FTIR otrzymane dla badanych terpolimerów w temperaturze pokojowej w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających grupy estrowej C=O oraz drgań rozciągających i deformacyjnych grupy alifatycznej różnią się od widma uzyskanego po zsumowaniu widm FTIR poszczególnych polimerów w odpowiednich proporcjach.

Obserwowane zmiany w widmach są niewielkie, nie wskazują więc raczej na zmiany w strukturze chemicznej i mogą świadczyć o zmianie oddziaływań międzycząsteczkowych (np. wiązania wodorowe) lub zmianie uporządkowania w próbkach.

Aby różnice występujące w widmach FTIR w/w związków były bardziej widoczne obliczono drugie pochodne tych widm.

W zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających estrowej grupy karbonylowej, dla drugiej pochodnej widma uzyskanego po matematycznym dodaniu widm czystych polimerów otrzymano pasmo z maximum przy 1748cm^{-1} (RYS.1), podczas gdy dla próbki T1 w zakresie tym obserwuje się szerokie pasmo z maximum przy 1756cm^{-1} i widocznym garbem przy ok. 1748cm^{-1} . Wskazuje to na powstanie w próbce terpolimeru innych oddziaływań międzycząsteczkowych niż ma to miejsce w czystych polimerach.

W przypadku drugiej pochodnej widm próbek T2 i T3, posiadających identyczny skład jak T1, obserwujemy w tym zakresie jedno szerokie pasmo z maximum przy 1756cm^{-1} a więc silnie przesunięte w stosunku pasma dla drugiej pochodnej widma sumy czystych polimerów. Należy jednak zauważyć, że pasma dla tych próbek również różnią się od pasma dla próbki T1, co może świadczyć o innym charakterze oddziaływań w terpolimerze T1 i może być przyczyną braku właściwości zapamiętywania kształtu tego terpolimeru.

W zakresie charakterystycznym dla drgań deformacyjnych grupy alifatycznej dla próbki T1 obserwuje się jedno pasmo przy 1458cm^{-1} , podobnie jak to ma miejsce dla pochodnej sumy widm. Dla próbek T2 i T3, wykazujących właściwości pamięci kształtu, dodatkowo występuje pasmo przy 1462cm^{-1} . Obserwowane różnice w zakresie charakterystycznym dla drgań grupy karbonylowej i alifatycznej mogą świadczyć o występowaniu oddziaływań pomiędzy tlenem grupy karbonylowej a wodorem grupy alifatycznej, co może potwierdzać istnienie oddziaływań typu wiązań wodorowych w próbkach T2 i T3. W przypadku próbki T1 różnice tylko w zakresie charakterystycznym dla grupy karbonylowej mogą świadczyć o zmianie uporządkowania w tym terpolimerze w stosunku do czystych polimerów.

The T3 and T4 samples, differing the content of l-lactide and trimethylene carbonate, are amorphous terpolymers exhibiting good shape memory properties. The T2 sample, partly crystalline, also demonstrate shape memory properties, while lower molecular weight T1 one, strongly blocked and crystalline does not exhibit such properties.

Samples were analyzed in a form of pellets in potassium bromide. Infrared spectra were acquired on a DIGILAB FTS-40A Fourier transform infrared spectrometer in the range of $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ at a resolution of 1cm^{-1} and for an accumulated 32 scans. Spectra recorded at elevated temperatures were obtained using Carl Zeiss Jena high-temperature control equipment in the temperature range from 20 to 250°C . The samples were heated under nitrogen at the rate of $1^\circ\text{C}/\text{min}$. and FTIR spectra were recorded by 10°C .

Second derivative spectra were calculated using the Savitzky-Golay method, degree of polynomial: 2, number of convolution points: 20.

Results and discussion

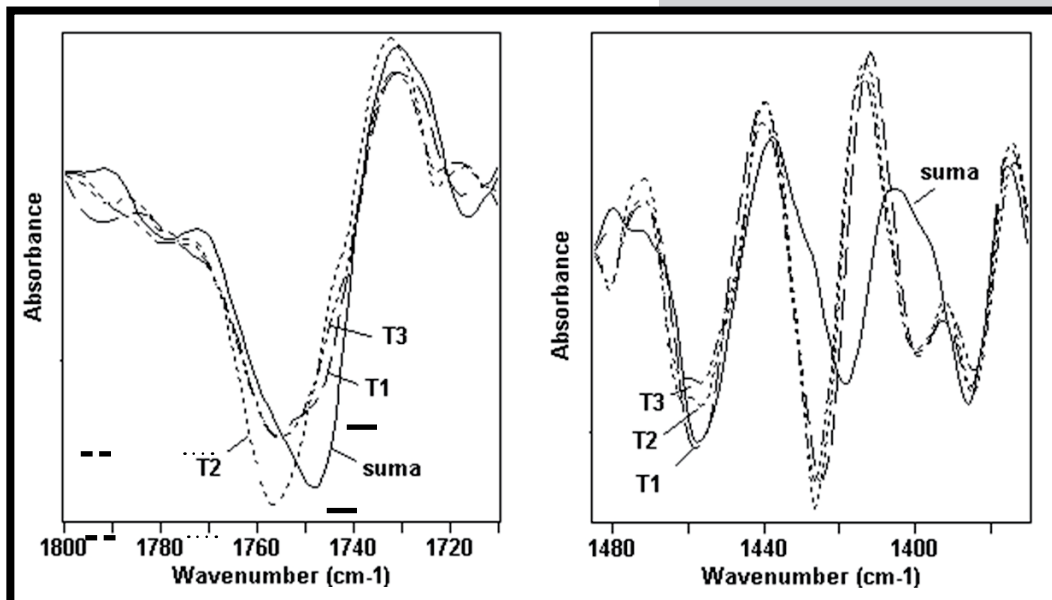
The FTIR spectra recorded for the terpolymers investigated at room temperature differ from the spectrum obtained after adding the FTIR spectra of corresponding pure polymers (polylactide, polyglycolide and trimethylcarbonate) at a relative ratio mainly in the region characteristic for the stretching vibrations of the C=O ester group and the stretching and deformation vibrations of aliphatic groups. The differences observed are rather small and do not indicate on the structure changes. They rather prove that changes at intermolecular interactions (hydrogen bonding) or changes at terpolymer ordering take place.

Considering that the differences observed for analyzes samples are small, the second derivative spectra were calculated.

In the region ascribed to stretching vibrations of the ester carbonyl group in the case of the second derivative spectrum of the sum of pure polymers spectra the band at 1748cm^{-1} (FIG.1) is obtained, while for the T1 sample broad band with maximum at 1756cm^{-1} and a shoulder at 1748cm^{-1} is observed. This indicates that the different interactions appears in terpolymer than in the pure polymers.

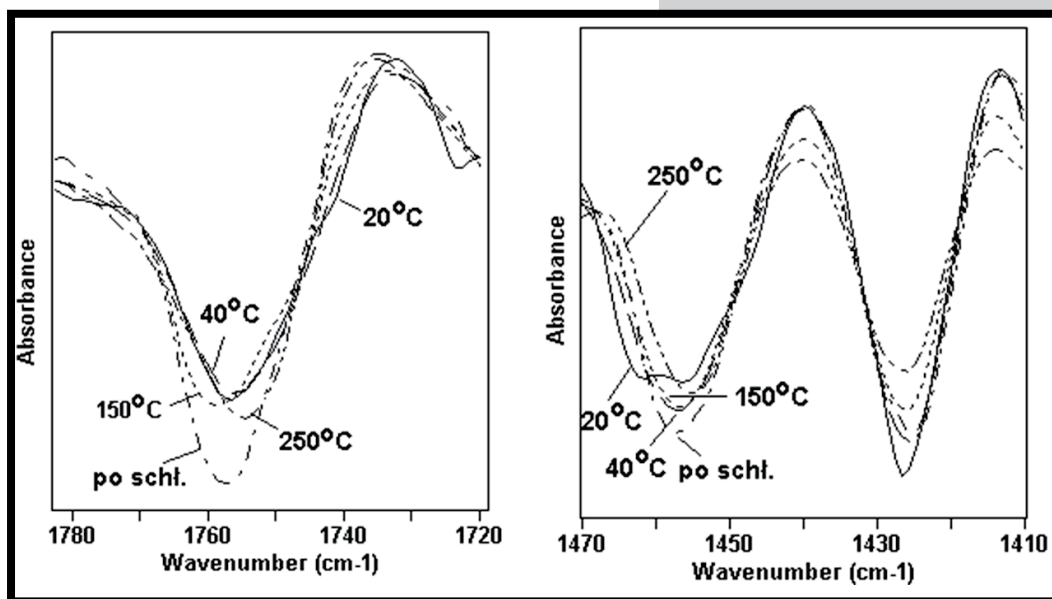
In the case of the second derivative spectra of the T2 and T3 samples, with the same chemical constitution as the T1 one, only one broad band with maximum at 1756cm^{-1} is observed in that region. Thus, it is strongly shifted in relation to the mathematical sum of pure polymers spectra. It can be also noticed that spectra of these samples differ from the spectrum of the T1 one and it could prove about different interactions existence in the terpolymer T1 and it could be a result of absence of shape memory properties in that case.

Similarly as for the sum of pure polymer spectra, in the region corresponding to stretching vibrations of the aliphatic groups one band at 1458cm^{-1} appears for the T1 sample, while for the shape memory terpolymers T2 and T3 additionally the band at 1462cm^{-1} is detected. These differences observed at the regions due to vibrations of the ester carbonyl and aliphatic groups can suggest that the interactions between the oxygen of carbonyl group and the hydrogen from aliphatic groups take place, which could confirm the existence of hydrogen bond type interactions in the case of the T2 and T3 terpolymers. The differences observed for the T1 only for the carbonyl group can prove about different ordering in that sample in relation to pure polymers.



RYS.1. Drugie pochodne widm FTIR dla sumy widm czystych polimerów (—) oraz terpolimerów T1 (---), T2 (...) i T3 (-.-.-).

FIG.1. Second derivative spectra of the sum of pure polymers spectra (—) and terpolymers: T1 (---), T2 (...) and T3 (-.-.-).



RYS.2. Drugie pochodne widm FTIR otrzymane dla terpolimeru T2 w wyższych temperaturach.

FIG.2. Second derivative spectra recorded for terpolymer T2 at elevated temperatures.

Próbka T4 znacznie różni się składem od pozostałych, co odzwierciedla się w uzyskanym widmie i uniemożliwia bezpośrednio porównanie tego widma z widmami pozostałych terpolimerów. Jednak i w tym przypadku występują różnice pomiędzy pochodną widma próbki a pochodną widma sumy widm czystych polimerów w odpowiednim stosunku.

Pasma występujące w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających grupy alifatycznej dla próbki T4 są szersze i o niższej intensywności niż dla sumy widm czystych polimerów.

W zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających estrowej grupy karbonylowej w przypadku pochodnej widma sumy obserwuje się stosunkowo ostre pasmo przy 1746cm^{-1} , a dla próbki T4 szerokie przy 1750cm^{-1} i z widocznym garbem przy ok. 1760cm^{-1} .

Ponadto obserwuje się także przesunięcia w zakresie charakterystycznym dla drgań deformacyjnych grupy alifatycznej. Pasma występujące w pochodnej sumy widm przy 1418cm^{-1} przesunęło się do 1427cm^{-1} a pasmo przy 1383cm^{-1} znacząco zmniejszyło swą intensywność. Pojawiło się natomiast pasmo przy 1400cm^{-1} , obserwowane również dla pozostałych terpolimerów.

Opisane więc powyżej różnice, podobnie jak dla terpolimerów T2 i T3, mogą wskazywać także na obecność oddziaływań typu wiązań wodorowych w tym terpolimerze.

The constitution of the sample T4 notably differs from that of the other samples, which is reflected at obtained spectrum and makes impossible direct comparing of that spectrum with these of the other terpolymers. However also in that sample differences between the T4 second derivative spectrum and that of the sum of pure polymers are noticed.

The bands appearing in the region characteristic for the stretching vibrations of the aliphatic group for the sample T4 are broader and lower intensity than these of the sum of pure polymers.

In the region attributed to stretching vibrations of the ester carbonyl group for the sum of pure polymer spectra relatively sharp band with maximum at 1746cm^{-1} is recorded, while for the T4 sample broad band at 1750cm^{-1} with a shoulder at about 1760cm^{-1} is detected.

Moreover also the shifts in the region associated with deformation vibrations of aliphatic groups are observed. The band appearing for the sum of polymer spectra at 1418 shifts to 1427cm^{-1} and the band at 1383cm^{-1} considerably diminishes its intensity. On the contrary appears the band at 1400cm^{-1} , which is also observed for the other terpolymers.

The differences ascribed above, similarly as for the T2 and T3 terpolymers, can indicate of the presence of the hydrogen bond type interactions also in the case of that terpolymer.

Celem dokładniejszego zanalizowania tych oddziaływań wykonano widma poszczególnych terpolimerów w wyższych temperaturach.

Dla wszystkich badanych próbek zmiany w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających grup alifatycznych są porównywalne. Wraz z wygrzewaniem próbek pasma przy 2962, 2921 i 2853 cm^{-1} przesuwają się w stronę wyższych liczb falowych a ich intensywność się zmniejsza. Po schłodzeniu intensywności pasm wzrastają i stają się porównywalne z intensywnością w widmie otrzymanym w 180°C. Podobnie z położeniem pasm.

Większe różnice dla poszczególnych terpolimerów obserwuje się w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających estrowej grupy karbonylowej. Podczas wygrzewania próbki T1 do 150°C pasmo to przesuwa się do 1760 cm^{-1} oraz zwiększa się jego intensywność. Natomiast garb przy 1748 cm^{-1} zmniejsza swoją intensywność. Dalsze wygrzewanie powoduje dalsze obniżenie intensywności tego pasma. Natomiast pasmo przy 1760 cm^{-1} przesuwa się z powrotem w stronę niższych liczb falowych, lecz w dalszym ciągu jego intensywność rośnie. W 250°C widoczne jest jedno pasmo przy 1754 cm^{-1} , które po schłodzeniu przesuwa się do 1757 cm^{-1} , jeszcze bardziej zwiększając swoją intensywność. Dla próbki T2 intensywność pasma obserwowanego w temperaturze pokojowej przy 1756 cm^{-1} podczas wygrzewania do 150°C nieco się podwyższa a pasmo przesuwa się do 1759 cm^{-1} , po czym przesuwa się w stronę niższych liczb falowych osiągając w 250°C położenie przy 1754 cm^{-1} . Równocześnie pojawia się garb przy 1750 cm^{-1} . Po schłodzeniu garb zanika, pasmo obserwuje się przy 1757 cm^{-1} , lecz intensywność dalej się zwiększyła. Podczas wygrzewania próbek T3 i T4 obserwuje się jedynie niewielkie zmiany w widmie w tym zakresie, co może być tłumaczone amorficznością tych terpolimerów. Zmiany obserwowane więc dla próbki T1 i T2 w tym zakresie mogą wynikać z krystaliczności (T1) lub częściowej krystaliczności (T2) tych próbek.

Jednakże dla próbek T2 i T3 obserwuje się również zmiany w zakresie odpowiadającym drganiom deformacyjnym grup alifatycznych. Już w temperaturze 40°C zanika pasmo przy 1462 cm^{-1} (RYS.2) i w 250°C obserwuje się tylko pasmo przy 1455 cm^{-1} , które po schłodzeniu nieco zwiększa swoją intensywność przesuwając się do 1447 cm^{-1} , natomiast pasmo przy 1462 cm^{-1} nie pojawia się. Ponieważ opisane zmiany w tym zakresie dotyczą zarówno próbki amorficznej jak i częściowo krystalicznej, można je wytłumaczyć jako zmiany związane ze zrywaniem „wiązań wodorowych” obecnych w tych terpolimerach.

Podsumowanie

Wykorzystując metodę spektroskopii pochodnej w zakresie podczerwieni wykazano istnienie w badanych terpolimerach oddziaływań zarówno związanych z uporządkowaniem jak również typu wiązań wodorowych. Występujące w analizowanych związkach wiązaniach wodorowe prawdopodobnie odgrywają rolę w zdolności pamięci kształtu tych terpolimerów.

In the aim to more precise analyzing of these interactions the spectra at elevated temperatures are recorded.

For the all samples investigated changes observed in the region corresponding to stretching vibrations of the aliphatic groups are comparable. During heating the bands at 2962, 2921 and 2853 cm^{-1} shift to higher wavenumbers diminishing their intensities. After cooling to room temperature intensities increase being comparable with these obtained at 180°C. Similarly with the positions of them.

More differences are observed in the region arising from stretching vibrations of the ester carbonyl group. During heating of the T1 sample to 150°C this band shifts to 1760 cm^{-1} increasing its intensity. On the contrast shoulder at 1748 cm^{-1} decrease its intensity. Further heating causes following increase in intensity of that shoulder, while the band at 1760 cm^{-1} shifts back to lower wavenumbers although its intensity is continuously increasing. At 250°C only one band at 1754 cm^{-1} is detected, which after cooling shifts to 1757 cm^{-1} increasing its intensity.

Intensity of the band observed for the T2 sample at room temperature at 1756 cm^{-1} during heating to 150°C slightly increases its intensity and the band shifts to 1759 cm^{-1} . During further heating it shifts to lower wavenumbers and at 250°C reaches 1754 cm^{-1} . Simultaneously appears a shoulder at 1750 cm^{-1} . After cooling the shoulder disappears and the band is observed at 1757 cm^{-1} , although its intensity further increases. During heating of the T3 and T4 samples only small changes in that region of the second derivative spectra are detected. It can be explained by amorphous character of these terpolymers. Thus, changes in that region for the T1 and T2 samples can be a result of crystalline (T1) or partial crystalline (T2) character of them.

However for the T2 and T3 samples changes are also observed at the region corresponding to deformation vibrations of aliphatic groups. Already at 40°C the band at 1452 cm^{-1} disappears (FIG.2) and at 250°C only one band at 1455 cm^{-1} is recorded, which after cooling slightly increases its intensity, shifting to 1447 cm^{-1} . The band at 1462 cm^{-1} does not appear after cooling. Due to the fact that that ascribed changes concern as well as the amorphous as partly crystalline samples it can be explain as the changes connected with breaking of hydrogen bonds present in these polymers.

Summary

The second derivative spectroscopy method in infrared region was used to demonstrate the existence in terpolymers investigated interactions connecting as well as with polymer ordering as with hydrogen bonding type interactions. Appearing at terpolymers analyzed hydrogen bonds probably plays role in shape memory ability of these terpolymers.