

RADIACYJNA DEGRADACJA I SIECIOWANIE W BIOMATERIAŁACH - TEREFTALANOWE KOPOLIMERY MULTIBLOKOWE

G. PRZYBYTNIK^{1*}, M. WALO¹, M. PIĄTEK², M. EL FRAY²

¹ INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ, DORODNA 16, 03-195 WARSZAWA, POLSKA

² POLITECHNIKA SZCZECIŃSKA, INSTYTUT POLIMERÓW, ZAKŁAD BIOMATERIAŁÓW I TECHNOLOGII MIKROBIOLOGICZNYCH, UL. PUŁASKIEGO 10, 70-322 SZCZECIN, POLSKA

*E-MAIL: PRZYBYT@ICHTJ.WAW.PL

Streszczenie

Badano wpływ promieniowania jonizującego na fizykochemiczne właściwości dwóch kopolimerów zbudowanych z segmentów giętkich dimeru kwasu linoleinowego (DLA) i sztywnych segmentów tereftalanowych (PBT albo PET). Obydwa elastomery termoplastyczne otrzymane w wyniku polikondensacji metodą stopową mogą być w przyszłości, po modyfikacji promieniowaniem jonizującym, zastosowane jako biomateriały polimerowe. Stwierdzono przebieg dwóch konkurencyjnych reakcji rodników alkilowych – degradację oksydacyjną i sieciowanie. Drugi z procesów zachodzi wydajniej w PBT-DLA, natomiast zużycie tlenu jest większe w PET-DLA.

[*Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 42-44*]

Wstęp

Procesy rodnikowe inicjowane promieniowaniem jonizującym zmieniają zarówno właściwości chemiczne, jak i fizyczne polimerów. Reakcje te mogą prowadzić do wzrostu funkcjonalności polimeru poprawiając jego właściwości mechaniczne w wyniku sieciowania radiacyjnego. Takiego korzystnego efektu można oczekiwać w przypadku napromieniania aromatycznych poliestrów, gdyż obecność pierścieni aromatycznych indukuje efekt ochronny zapobiegający degradacji. Ukazało się wiele publikacji poświęconych wpływowi promieniowania na właściwości powszechnie stosowanych termoplastycznych poliestrów – poli(tereftalanu etylenu) PET i poli(tereftalanu butylenu) PBT. Stwierdzono, że liczba grup alifatycznych pomiędzy aromatycznymi pierścieniami determinuje efektywność procesów rodnikowych. W przypadku dłuższych łańcuchów emisja wodoru staje się bardziej intensywna [1].

Charakter produktów przejściowych napromienianych tereftalanów zależy od rodzaju fazy. W obszarach amorficznych rodniki generowane w 77K dają widma w postaci singletu usytuowanego wokół wartości g wolnego elektronu, które Orlov i in. przypisali jonowym produktom paramagnetycznym fazy amorficznej [2].

Obecnie przedstawiamy wyniki prac dotyczących radiacyjnej modyfikacji dwóch multiblokowych kopolimerów zbudowanych z dwóch rodzajów segmentów. Interesującym wydaje się porównanie wydajności i charakteru procesów rodnikowych dla kopolimerów zawierających segmenty sztywne pochodzące od estrów aromatycznych, PBT albo PET, oraz segmenty giętkie zawierające sekwencje kwasu dilinoleinowego (DLA). Należy oczekiwać, że w takim materiale dominuje faza nieuporządkowana z niewielkim udziałem krystalitów.

RADIATION DEGRADATION AND CROSSLINKING OF BIOMATERIALS – TEREPHTHALATE BLOCK COPOLYMERS

G. PRZYBYTNIK^{1*}, M. WALO¹, M. PIĄTEK², M. EL FRAY²

¹ INSTITUTE OF NUCLEAR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 16, DORODNA STR., 03-195 WARSAW, POLAND

² SZCZECIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, POLYMER INSTITUTE, DIVISION OF BIOMATERIALS AND MICROBIOLOGICAL TECHNOLOGIES, 10, PUŁASKIEGO STR., 70-322 SZCZECIN, POLAND

*E-MAIL: PRZYBYT@ICHTJ.WAW.PL

Abstract

The effect of ionising radiation on physicochemical characteristic of two copolymers constructed from soft segments of dilinoleic acids (DLA) and hard segments of terephthalates (PBT or PET) was investigated. These thermoplastic elastomers prepared by melt polycondensation can be, upon radiation modification, potentially used as polymeric biomaterials. Two competitive reactions of alkyl radicals were confirmed – oxidative degradation and crosslinking. The later process is more efficient in PBT-DLA, whereas uptake of oxygen is higher in PET-DLA.

[*Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 42-44*]

Introduction

Radical processes initiated by ionising radiation change both physical and chemical properties. Such reactions might functionalize polymers improving their mechanical properties due to crosslinking. The beneficial effect is expected if aromatic polyesters are irradiated as presence of aromatic rings in main chains induces protective effect against degradation. There is a number of papers concerning influence of irradiation on the most widely used thermoplastic polyesters poly(ethylene terephthalate) PET as well as poly(1,4 butylene terephthalate) PBT. It has been shown that a number of aliphatic groups between aromatic rings determines efficiency of radical processes. Longer aliphatic chain is related with more effective emission of hydrogen [1].

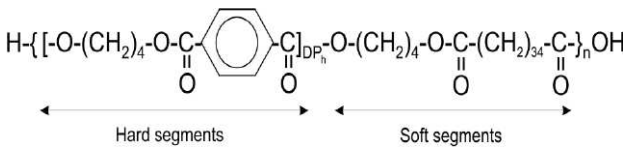
The character of intermediates in irradiated terephthalates is determined by phases. In amorphous regions radicals generated at 77 K show EPR spectra in form of central asymmetric singlet positioned near free electron g value that earlier was attributed by Orlov et al. to charged paramagnetic products situated in amorphous regions [1].

In this paper we present studies on radiation modification of two block copolymers. It is interesting to compare yield and tendency of radical reactions when aromatic esters are components of block copolymers constructed from hard segments of PET or PBT and soft sequences of dilinoleic acid (DLA). For such materials one can expect predominantly disordered phases in both domains with small contribution of crystalline form.

Experimental

Block copolymers, PBT-DLA and PET-DLA, were prepared by polycondensation [2]. For both materials weight ratio between hard and soft segment is 26:74.

Materiały i metody



DP_n - degree of polycondensation of hard segments

PBT-DLA

Multiblokowe kopolimery PBT-DLA i PET-DLA otrzymano metodą polikondensacji ze stopu [2]. W obydwu materiałach, udział wagowy segmentów sztywnych (tworzących fazę twardą) do segmentów giętkich (tworzących fazę miękką) wynosił 26:74.

Próbki były napromieniowane w temperaturze otoczenia strumieniem wysokoenergetycznych elektronów generowanych w liniowym akceleratorze elektronów Elektronika 10/10 do wskazanych dawek. Kopolimer badany metodą EPR poddano ekspozycji na działanie promieniowania gamma w źródle ⁶⁰Co o mocy dawki 1,2kGy/h.

Widma EPR mierzono z wykorzystaniem spektrometru Bruker ESP 300 z wnęką prostokątną TE 102.

Lepkość pozorną wyznaczano w wiskozymetrze Brookfield'a CAP 2000+H w temperaturach podanych na rysunkach.

Wydajność radiacyjna wodoru G(H₂) oraz zużycie tlenu z przestrzeni wypełniającej naczynko z próbką G(-O₂) oznaczono stosując chromatograf gazowy Shimadzu-14B. Detekcję gazów przeprowadzono metodą termokonduktometryczną.

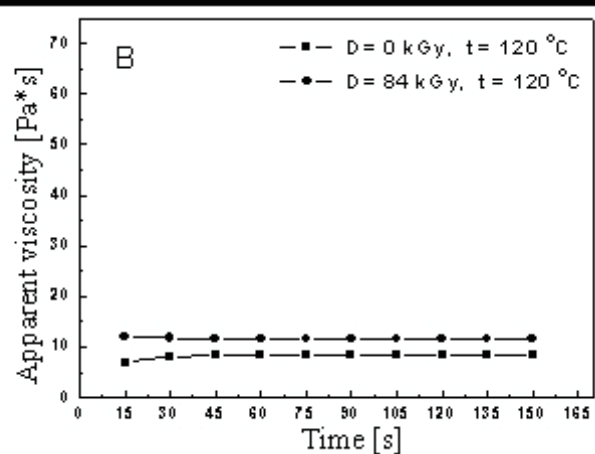
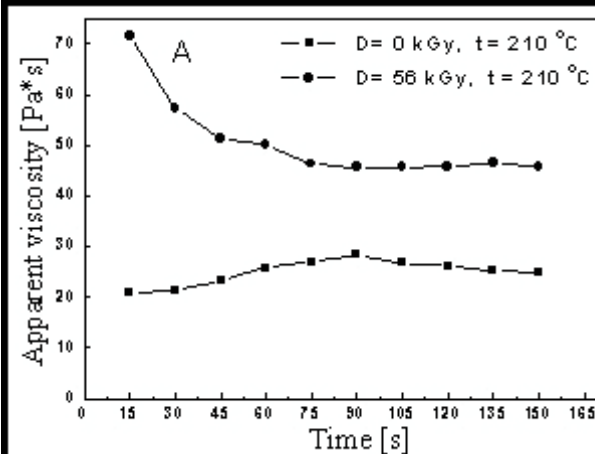
Wyniki i dyskusja

Struktura PBT-DLA i PET-DLA determinuje przebieg procesów rodnikowych indukowanych promieniowaniem jonizującym. Udział pierścieni aromatycznych w PBT-DLA jest mniejszy niż w homopolimerze PBT, zatem rozpraszanie

Próbka Sample	G(H ₂) [μmol/J]	G(-O ₂) [mmol/J]
PET-DLA 26%/74%	0,066	0,109
PBT-DLA 26%/74%	0,074	0,101

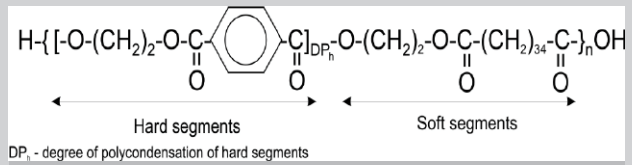
TABELA 1. Wydajność radiacyjna emisji wodoru i zużycia tlenu.

TABLE 1. Radiation yield of hydrogen emission and oxygen uptake.



RYS.1. Lepkość pozorną PBT-DLA i PET-DLA przed i po napromieniowaniu w funkcji czasu ścinania, szybkość ścinania 200s⁻¹, (A) PBT-DLA, (B) PET-DLA.

FIG.1. Apparent viscosity of PBT-DLA and PET-DLA before and after irradiation in function of time of shearing, shear rate 200s⁻¹. (A) PBT-DLA, (B) PET-DLA.



PET-DLA

Samples of copolymers were irradiated at ambient temperature with a high energy electron beam generated in a linear electron accelerator Elektronika 10/10 to indicated doses. The copolymer studied by EPR method was irradiated by gamma rays in ⁶⁰Co source Issledovatel (dose rate 1.2kGy/h).

EPR spectra were recorded using a Bruker ESP 300 spectrometer with rectangular cavity TE 102.

Apparent viscosity was measured with a CAP 2000+H Brookfield viscometer at temperatures indicated in the figures.

The radiation yields of hydrogen G(H₂) abstracted from polymers together with consumption of oxygen from the space above samples G(-O₂) were determined with a gas chromatograph Shimadzu – 14B. The thermoconductivity method was used for detection of the gases.

Results and discussion

Structure of PBT-DLA and PET-DLA determine the character of radical processes induced by ionising radiation. Contribution of aromatic rings in PBT-DLA is smaller than in PBT homopolymer analogue therefore dissipation of radiation energy should be in this case less effective. Additionally, longer aliphatic sequences might be responsible for more efficient release of hydrogen. Indeed, radiation yield of hydrogen is slightly higher for PBT-DLA than for PET-DLA, TABLE 1. The results imply that at least 10% of dehydrogenation proceeds in -(CH₂)₄- linkages. It is generally accepted that the carbon centered radicals formed upon abstraction of hydrogen easily attach molecular oxygen. However, in spite of the fact that concentration of alkyl radicals formed upon release of hydrogen is larger in PBT-DLA than in PET-DLA, a consumption of oxygen for the first material is smaller. It seems that the oxidative processes are more effective for shorter chains bonding terephthalate groups.

Simultaneously with oxidation that subsequently leads to oxidative degradation, creation of bonds between two carbon centered radicals situated in two different chains, i.e. crosslinking, is possible. The phenomenon might be con-

energii radiacyjnej powinno być w tym przypadku również mniejsze. Ponadto dłuższa sekwencja grup metylenowych w kopolimerze PBT-DLA może powodować zwiększoną abstrakcję wodoru w porównaniu do kopolimeru PET-DLA. Istotnie, wydajność radiacyjna wodoru jest nieco większa w PBT-DLA niż w PET-DLA, TABELA 1. Wyniki wskazują, że co najmniej 10% odwodornienia zachodzi w łącznikach alkilowych $-(CH_2)_4-$. Uważa się, że rodniki z centrum zlokalizowanym na węglu łatwo przyłączają tlen cząsteczkowy. Pomimo, że stężenie rodników alkilowych utworzonych w wyniku abstrakcji wodoru jest większe w PBT-DLA niż w PET-DLA, konsumpcja tlenu pierwszego z wymienionych materiałów jest mniejsza. Wydaje się, że procesy utleniania są bardziej wydajne w krótkim, dwuczłonowym łączniku alkilowym łączącym grupy tereftalanowe.

Równocześnie z utlenianiem prowadzącym do degradacji oksydacyjnej możliwe jest tworzenie wiązań pomiędzy rodnikami węglowymi usytuowanymi w dwóch różnych łańcuchach. Powyższe zjawisko znajduje potwierdzenie w pomiarach lepkości wykonanych w stanie stopionym. Taka metoda może być zastosowana do oszacowania efektywności sieciowania, gdyż obydwie badane kopolimery są elastomerami termoplastycznymi. RYSUNEK 1 przedstawia zależność lepkości pozornej od czasu ścinania. W obu próbkach lepkość po napromieniowaniu rośnie. Dla PET-DLA w 120°C lepkość pozorna wzrasta z 8 do 12 Pa*s dla dawki 84 kGy, podczas gdy dla PBT-DLA z 22 do ok. 50 Pa*s po napromieniowaniu dawką 54 kGy. Ten znaczący wzrost lepkości dla PBT-DLA wynika z usieciowania. Wydajność procesu jest znacznie większa w PBT-DLA niż w PET-DLA, w którym równocześnie zachodzi proces destrukcji. Uważa się, że degradacja PET przebiega na skutek β -fragmentacji rodnika alkilowego powstającego w łączniku alkilowym usytuowanym pomiędzy pierścieniami aromatycznymi [3]. Boczne grupy estrowe sekwencji $-(CH_2)_2-$ wspomagają powyższy proces. Taki kierunek reakcji zmniejsza możliwość usieciowania ograniczając prawdopodobieństwo rekombinacji dwóch rodników węglowych.

Wzrost lepkości wynikający z usieciowania jest wynikiem procesów rodnikowych, które mogą być monitorowane za pomocą spektroskopii EPR, RYS.2. Widmo PBT-DLA otrzymane w 77K ma postać wąskiego singletu i wskazuje na obecność rodników z centrum zlokalizowanym na heteroatomie utworzonych w wyniku pęknięć łańcucha głównego. Sygnał ten można obserwować nawet w 150K, a zatem nie powstaje on w wyniku absorpcji nietrwałych jonowych produktów rodnikowych zanikających zwykle w niższych temperaturach. Stąd można wnioskować, że wiązania pomiędzy łańcuchami powstają albo już podczas napromieniowania, lub są związane z produktami następczymi rodników obserwowanych metodą EPR. Widmo uzyskane po ogrzaniu próbki do 180K wykazuje charakterystyczny kształt sygnału rodnika nadtlenowego powstającego w trakcie konkurencyjnego procesu utleniania.

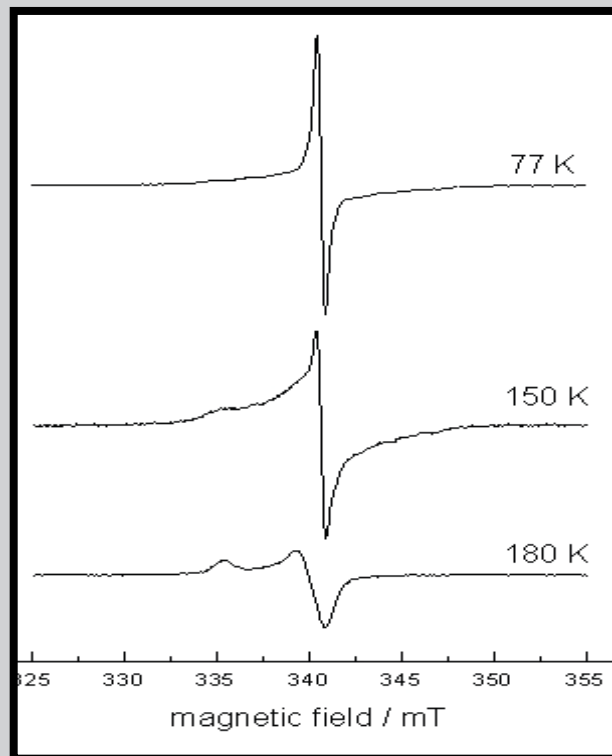
Podziękowania

Praca sfinansowana w ramach projektu DWM/18/POL/2005.

Piśmiennictwo

- [1] A.Y. Orlov, V.I. Feldman, Polymer, 38, 3927-3930 (1997).
- [2] M. El Fray, J. Stonecki, Die Andewandte Makromolekulare Chemie, 234, 103-117 (1996).
- [3] R.A. Jonson, W. Punyodom, I.M. Ward, A.F. Johnson, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 185, 163-168 (2001).

References



RYS.2. Widmo EPR kopolimeru PBT-DLA napromieniowanego dawką 6 kGy w warunkach kriogenicznych.

FIG.2. EPR spectra of PBT-DLA irradiated with a dose of 6 kGy under cryogenic conditions.

firmed by measuring melt viscosity. Such a method might be applied in order to determine PBT-DLA and PET-DLA degree of crosslinking as the studied copolymers are thermoplastic elastomers. FIGURE 1 presents apparent viscosity versus time of shearing. For both species viscosity increases upon irradiation. For PET-DLA, at 120°C apparent viscosity rises from 8 to 12 Pa*s for a dose of 84 kGy whereas for PBT-DLA from 22 to about 50 Pa*s for the dose of 56 kGy. The significant enhancement of viscosity for PBT-DLA has to result from efficient crosslinking. Yield of the process is more effective in PBT-DLA than in PET-DLA which simultaneously undergoes destruction. The degradation of PET is believed to result predominantly from β -scission of radicals situated between aromatic rings at alkyl linkages [3]. Ester groups at both sides of $-(CH_2)_2-$ sequences facilitate the process. Such a tendency reduces the ability to crosslinking thus limiting combination of carbon centered radicals.

An increase in viscosity resulting from crosslinking is a consequence of radical processes that might be monitored by EPR technique, FIG.2. The spectrum of PBT-DLA detected at 77K in a shape of sharp singlet demonstrates presence of heteroatom centered radicals that are produced upon chain scission. The signal is observed even at 150K thus it can not be attributed to unstable ionic radicals that decay usually at lower temperatures. Thus, formation of interchain bonding system proceeds either just during irradiation or is related to successors of the radicals observed by EPR. The spectrum recorded at 180K shows characteristic features of peroxyl radical signal what indicates that oxidation is a competitive pathway of radical processes.

Acknowledgements

This work has been financed from the research project DWM/18/POL/2005.