

RADIOLIZA BIODEGRADOWALNYCH PIANEK PLA/PCL

Radiolysis of PLA /PCL biodegradable foams

Wojciech Głuszewski

Streszczenie: Degradacja polimerowych tworzyw komórkowych do nietoksycznych produktów jest warunkiem koniecznym w przypadku wielu materiałów medycznych. Duże nadzieje w wytwarzaniu np. trójwymiarowych porowatych szkieletów wiąże się z biodegradowalnymi polimerami a w szczególności polilaktydem (PLA) oraz polikaprolaktonem (PCL). Wygodnym sposobem kontroli czasu ich degradacji jest wykorzystanie indukowanego promieniowaniem jonizacyjnym zjawisk postradacyjnego utleniania. W artykule zaproponowano wykorzystanie do badań radiolizy biodegradowalnych polimerów chromatografii gazowej i DRS.

Abstract: Degradation of polymeric cellular materials to non-toxic products is a desirable phenomenon in many medical materials. High hopes for the production of e.g. three-dimensional porous spheres are associated with biodegradable polymers, in particular polylactide (PLA) and polycaprolactone (PCL). A convenient way to modify and control degradation can be postirradiation oxidation induced by ionizing radiation. The article draws attention to the possibility of using for radiolysis of biodegradable polymers of gas chromatography and DRS.

Słowa kluczowe: radioliza polimerów, pianki, PLA, PCL, biodegradacja, DRS

Keywords: radiolysis of polymers, foams, PLA, PCL, biodegradation, DRS

Wstęp

Działając promieniowaniem jonizującym na tworzywa sztuczne, można w stosunkowo prosty sposób wygenerować na łańcuchach polimerowych wolne rodniki. Towarzyszy temu w przypadku poliolefin i polimerów naturalnych oderwanie atomu wodoru, który w postaci cząsteczkowej bezpowrotnie opuszcza materiał. Gdyby radiolizie poddać teflon lub polichlorek winylu to produktami gazowymi będą odpowiednio fluor i chlor. W obecności powietrza rodniki są natychmiast atakowane przez tlen, tworząc rodniki nadtlenkowe, które zapoczątkowują procesy oksydegradacji [1]. W przypadku wielu polimerów dochodzi również do rekombinacji makroradników z wytworzeniem wiązań poprzecznych. Ogólnie sieciowanie konkuruje o wolne rodniki z tlenem [2]. Zjawiskami tymi zajmowano się początkowo głównie z punktu widzenia sterylizacji radiacyjnej wyrobów medycznych jednorazowego użytku, implantów chirurgicznych oraz opakowań. Postradacyjne utlenianie było niepożądane, obniżało właściwości mechaniczne produktów [3]. Dobrym przykładem jest polipropylen (PP), który ze względu na zawadę przestrzenną grupy metylowej w odróżnieniu od polietylenu praktycznie nie sieciuje w atmosferze powietrza, ale ulega łańcuchowemu utlenianiu. Pierwotny rodnik nadtlenkowy odrywa atom wodoru z innego miejsca polimeru, tworząc wodoronadtlenek i kolejny makroradnik, który znowu przyłącza tlen itd. Z tego powodu handlowy PP nie nadaje się do produkcji sterylizowanych radiacyjnie strzykawek jednorazowego użytku. W naszym kraju producenci polipropylenowych utensyliów do wyjaławiania stosują nadal toksyczny i kancerogenny tlenek etylenu. Temat lepszych, tańszych odmian odpornych radiacyjnie polimerów na bazie PP jest, więc nadal aktualny.

Radioliza tworzyw biodegradowalnych

W przypadku materiałów biodegradowalnych wpływ dawki promieniowania na wydajność postradacyjnego utleniania można wykorzystać praktycznie. W prosty sposób jesteśmy w stanie przyspieszać i kontrolować degradację polimeru, łącząc to np. ze sterylizacją wyrobów medycznych. Nie bez znaczenia jest również możliwość radiacyjnej modyfikacji właściwości powierzchniowych polimerów. Odpowiedzialne za to są grupy hydrofilowe powstające na powierzchni tworzyw sztucznych w wyniku przyłączenia do rodników tlenu.

Leczenie ubytków tkanek z wykorzystaniem produktów inżynierii tkankowej (rusztowań tkankowych) jest stosunkowo nowym rozwiązaniem w dziedzinie medycyny regeneracyjnej. Jej celem jest odtwarzanie funkcji uszkodzonych struktur organizmu. Inżynieria tkankowa zakłada wykorzystanie macierzystych komórek pacjenta (pozyskanych na przykład ze szpiku kostnego lub tkanki tłuszczowej), zasiedlenie nimi wytworzonego rusztowania (stanowiącego szkielet dla namnażających się komórek) i wszczepienie całej struktury (rusztowania porośniętego komórkami) w miejsce zmienionej chorobowo lub usuniętej tkanki. Duże nadzieje w wytwarzaniu trójwymiarowych porowatych szkieletów wiąże się z biodegradowalnymi polimerami a w szczególności polilaktydem (PLA) oraz polikaprolaktonem (PCL). Inżynieria tkankowa ma dostarczać zindywidualizowane wszczepy wytworzone na bazie komórek pacjenta, co zapewnia lepszą reakcję organizmu na terapię i skuteczniejsze leczenie. Inne ich potencjalne zastosowania w medycynie to: bioresorbowalne implanty i szwy wchłaniające, klamry, klipsy, maski chirurgiczne, opatrunki, kompresy, odzież personelu medycznego, produkty farmaceutyczne oraz materiały higieny osobistej.

Pianki PLA/PCL

Jednym ze sposobów nadawania tworzywom nowych właściwości użytkowych i technologicznych jest proces spieniania. Prowadzi on do zmniejszenia masy wyrobu, zwiększenia jego elastyczności, ograniczenia kosztów i materiałów, polepszenia właściwości tłumiących (ciepło, hałas). W początkowym etapie procesu porowania chemicznego do wyciągarki wprowadza się mieszaninę poroforu i granulatu polimeru. W układzie uplastyczniającym, dzięki doprowadzonemu ciepłu dochodzi do rozkładu środka spieniającego, w wyniku którego wydzielają się np. azot i dwutlenek węgla. Powstałe gazy ulegają rozproszeniu w stopionym polimerze. Przedmiotem naszych badań były materiały komórkowe (pianki) otrzymywane na bazie biodegradowalnych poliestrów typu PLA/PCL o składzie podanym w tabeli 1. Do spieniania folii używano endotermiczny środek porotwórczy o handlowej nazwie Maxithiene BIOL7DA1000TR. Producent nie zdradza dokładnego składu poroforu, co nieco komplikuje interpretację wyników badań.

Tabela 1. Skład mieszanek używanych do produkcji materiałów komórkowych dla potrzeb medycznych

Table 1. The composition of films used to produce cellular materials for medical purposes

%PLA	%PCL	% poroforu
100	0	0
81	15	4
86	10	4
91	5	4
96	0	4

Podstawowe właściwości PCL: Moduł Younga 0,4 GPa; Granica plastyczności 4–25 MPa; Czas degradacji całkowitej >2–3 lat; Temperatura topnienia 55–65°C; Temperatura zeszklenia -60°C; charakter hydrofobowy; Wysoka rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych w temperaturze pokojowej; Zdolność do tworzenia mieszanin z różnymi polimerami.

Podstawowe właściwości PLA: otrzymywany jest z surowców odnawialnych, ulega biodegradacji w okresie od 6 do 24 miesięcy. Stopień krystaliczności zależny jest od masy cząsteczkowej i warunków przetwarzania polimeru. Temperatura topienia jest w przybliżeniu równa 175°C. Tworzywo charakteryzuje się bioresorbowalnością, dzięki czemu znajduje zastosowanie m.in. w przemyśle opakowaniowym i medycynie. Zastosowanie PLA początkowo ograniczało się do sektora biomedycznego ze względu na wysoki koszt i stosunkowo małą masę cząsteczkową. Obecnie możliwa jest ekonomiczna produkcja PLA o dużej masie cząsteczkowej przy zachowaniu dobrych właściwości mechanicznych, termicznych i przetwórczych.

Warto dodać, że jednym ze sposobów modyfikacji tworzyw biodegradowalnych jest sieciowanie, które

przyczynia się do zmiany właściwości fizycznych tworzywa, takich jak: lepkość, krystaliczność, temperatura przejścia szklanego, temperatura topnienia czy udurowienie. W tradycyjnej metodzie chemicznego sieciowania PLA dodatek nadtlenku dikumylu (w ilości ok. 5%) powoduje degradację PLA na skutek redukcji grup karbonylowych i eterowych. Interesującą alternatywą są więc metody radiacyjnego sieciowania.

Degradacja pianek PLA/PCL

Degradacja polimerowych rusztowań do nietoksycznych produktów jest zjawiskiem pożądanym i następuje przez hydrolizę, a jej czas zależy od: składu chemicznego, konfiguracji struktury, sposobu przetwarzania materiału, masy molowej, czynników środowiskowych, naprężenia, odkształcenia, krystaliczność a głównie od masy cząsteczkowej tworzywa. W grupie alifatycznych poliestrów PLA degradowuje znacznie szybciej od PCL. Kontrolowany proces degradacji wszczepianego materiału do żywego organizmu jest jednym z najważniejszych zagadnień, nad którym ciągle prowadzone są prace badawcze. W naszych pracach zwrócono uwagę na radiolizę pozostałości poroforu użytogo do spieniania folii polimerowych PLA/PCL. Temat jest interesujący zarówno z punktu widzenia celowej modyfikacji właściwości materiału, jak i zmian zachodzących w gotowym wyrobie w wyniku radiacyjnej sterylizacji.

Wyniki

Wstępnie za pomocą chromatografii gazowej (GC) zbadano ilości radiolitycznie wydzielanego wodoru i pochłoniętego tlenu po napromieniowaniu pianek szybkimi elektronami (EB). Wyższe wydajności wydzielania wodoru (większą liczbę rodników) uzyskano dla materiałów o mniejszej zawartości PLA a większej PCL.

Tabela 2. Radiolityczne wydajności wydzielania wodoru i pochłaniania tlenu. Napromieniowanie wiązką elektronów prowadzono w atmosferze powietrza

Table 2. Radiolytic efficiency of hydrogen evolution and oxygen absorption. Irradiation of the electron beam was carried out in an air atmosphere

PLA/PCL/porofor	GH ₂	GO ₂
	μmol/J	
100/0	0,028	0,28
96/0/4	0,027	0,43
91/5/4	0,027	0,31
86/10/4	0,035	0,54
81/15/4	0,037	0,28

Zauważono również, że wszystkie próbki oprócz czystego PLA zmieniały zabarwienie po napromieniowaniu z białego na różowe. Barwa zanikała po ok. 24 godzinach. W celu wyjaśnienia tego efektu zbadano radiolizę czystych składników materiału polimerowego PLA, PCL i po-

roforu. Okazała się, że zmianie barwy ulega zastosowany dodatek pianotwórczy. Skoro podobny efekt uzyskano dla materiału komórkowego (po rozkładzie poroforu), to zmiana barwy spowodowana jest składnikiem poroforu, który nie ulega rozkładowi termicznemu.

Badania starzeniowe

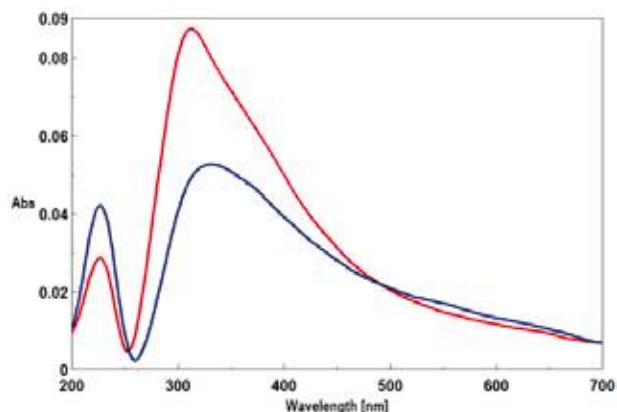
Próbki pianek napromieniowane dawką 25 kGy i dla porównania nienapromieniowane poddano badaniom starzeniowym. Oznaczono ilość tlenu pochłoniętego w zamkniętych szklanych buteleczkach w temperaturze 50°C przez 30 dni. Oznaczenia ubytku O₂ wykonano za pomocą chromatografu gazowego z kolumną pakowaną i detektorem cieploprzewodnościowym. W tabeli podano krotności zwiększenia wydajności pochłaniania tlenu przez pianki napromieniowane w stosunku do pianek nienapromieniowanych (krotność oznaczona, jako R/N).

Tabela 3. Napromieniowanie powoduje zwiększenie wydajności procesów postradiacyjnego utleniania

Table 3. Irradiation increases the efficiency of postradiation oxidation processes

PLA/PCL	R/N
100/0	2,3
96/0/4	1,5
91/5/4	1,3
86/10/4	1,3
81/15/4	1,6

W badaniach procesów oksydegradacji pianek PLA/PCL wykorzystano również DRS (spektroskopię absorpcyjną w wersji odbiciowej światła rozproszonego). Przykładowo na rys. 1 porównano widma DRS próbek starzonych napromieniowanych (czerwona) i nienapromieniowanych (niebieska). Wyniki uzyskano poprzez odjęcie widm uzyskanych przed starzeniem od otrzymanych po starzeniu. Na rysunku przedstawiono jedynie pasma powstałe w wyniku starzenia. Jak widać, w przypadku próbek napromieniowanych uzyskaliśmy znacznie większą intensywność pasm odpowiadających grupom karbonylowym na końcu łańcuchów polimerowych (ok. 320 nm), charakterystycznych dla produktów degradacji łańcuchów. Pasma z zakresu 230 nm odpowiadają produktom utlenienia w środku łańcucha polimerowego.



Rys. 1. Pasma w widmie DRS odpowiadają produktom utleniania powierzchni pianek PLA/PCL/porofor

Fig. 1. The bands in the DRS spectrum correspond to the surface oxidation products of PLA / PCL foams / blowing agent

Wnioski

Za pomocą obróbki radiacyjnej można wygodnie sterować czasem biodegradacji polimerów PLA/PCL. Do badania tych zjawisk oryginalnie wykorzystano chromatografię gazową i DRS. Modyfikacja radiacyjna pozwala również na stosunkowo prostą zmianę właściwości powierzchniowych np. tworzyw hydrofobowych na hydrofilowe. Zjawisko radiacyjnego sieciowania folii można zastosować przy produkcji pianek. Doświadczenia z polietylenowymi piankami pokazują, że udaje się w ten sposób znacznie zmniejszyć wymiary komórek. Należy również pamiętać, że wiązania poprzeczne mogą wpływać na czas degradacji materiałów biodegradowalnych, jeżeli powstaną przy okazji sterylizacji radiacyjnej wyrobów medycznych. Tak, więc w zależności od celu, jaki chcemy uzyskać w wyniku działania na polimery promieniowania jonizującego, należy zaplanować i wykonać badania ich radiolizy najlepiej dla różnych dawek pochłoniętych promieniowania i sposobów obróbki radiacyjnej (wiązka elektronów, promieniowanie gamma, promieniowanie hamowania).

Wojciech Głuszewski,
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Warszawa

Literatura

- [1] W. Głuszewski, Postradiacyjna oksydegradacja polimerów, *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, 3, 2018, 102-104
- [2] W. Głuszewski, A. Stasiak, A. Raszowska-Kaczor, D. Kaczor, Effect of polyethylene crosslinking for properties of foams, *Nukleonika*, 2018, 63, (3), 81-85
- [3] W. Głuszewski, Zastosowanie technik radiacyjnych do wulkanizacji opon i modyfikacji elastomerów. Monografia „Radiacyjne sieciowanie poliolefin w produkcji pianek, innowacje dla energii i nie tylko. Zaawansowane materiały polimerowe dla energetyki i innych dziedzin wspomagane technologiami radiacyjnymi”, *ICHTJ*, 39–48, 2018