Magdalena Rzepna

Efekty indukowane radiacyjnie w wybranych biodegradowalnych kopolimerach estrów alifatycznych

Rozprawa doktorska przedstawiona Radzie Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w celu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Promotor: dr hab. inż. Grażyna Przybytniak, prof. instytutu Promotor pomocniczy: dr inż. Marta Walo



Składam serdeczne podziękowania Pani dr hab. inż. Grażynie Przybytniak, prof. instytutu za wskazanie interesującego tematu pracy, nieocenioną pomoc udzieloną w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej, cierpliwość i wyrozumiałość oraz motywację do krytycznego spojrzenia na problematykę badawczą.

Dziękuję Pani dr inż. Marcie Walo za wszelką pomoc i cenne uwagi podczas realizacji tej pracy.

Dziękuję również obecnym i byłym pracownikom Zakładu Naukowego - CeBaTeRad którzy swoją pomocą i życzliwością przyczynili się do powstania tej pracy.

SPIS TREŚCI

,	
SPIS TREŚCI	1
Spis symboli polimerów i ich komponentów	5
Spis skrótów i oznaczeń	7
1. WPROWADZENIE	9
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	11
2.1. Dobór materiałów poddanych badaniom	11
2.2. Poliestry alifatyczne jako przykład polimerów biodegradowalnych	14
2.3. Charakterystyka wybranych poliestrów i ich kopolimerów	17
2.3.1. Poliester alifatyczny – poli(L-laktyd)	17
2.3.2. Poliestry aromatyczne – politereftalany	
2.3.3. Kopoliester alifatyczno-aromatyczny – poli[(adypinian 1,4-butylenu)-a (tereftalan 1,4-butylenu)]	<i>:o-</i> 26
2.3.4. Poliwęglan alifatyczny – poli(węglan trimetylenu)	
2.3.5. Kopolimer poli(estrowo-węglanowy) – poli(L-laktyd-co-węglan trimet	tylenu)31
2.4. Biodegradacja polimerów	
2.5. Wpływ promieniowania jonizującego na polimery	
2.5.1. Procesy radiacyjne w polimerach	
2.5.2. Wpływ warunków napromieniowania na efekty indukowane w polimer	rach 39
2.6. Wpływ promieniowania jonizującego na wybrane poliestry i ich kopolim	nery 41
2.6.1. Wpływ promieniowania jonizującego na polilaktyd	
2.6.2. Wpływ promieniowania jonizującego na politereftalany	
2.6.3. Wpływ promieniowania jonizującego na poli[(adypinian 1,4-butylenu) (tereftalan 1,4-butylenu)]	- <i>co</i> - 51
2.6.4. Wpływ promieniowania jonizującego na poli(węglan trimetylenu)	
2.6.5. Wpływ promieniowania jonizującego na poli(laktyd-co-węglan trimety	ylenu) 54
2.7. Kierunki zastosowań biodegradowalnych poliestrów	
2.8. Sterylizacja radiacyjna	
2.9. Podsumowanie	
3. CEL PRACY	61
4. CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA	
4.1. Materiały	
4.1.1. Przygotowanie próbek	
4.2. Napromieniowanie	67

4.3. Przechowywanie próbek	69
4.4. Charakterystyka metod badawczych	70
4.4.1. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR)	70
4.4.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)	71
4.4.3. Analiza termograwimetryczna (TGA)	72
4.4.4. Chromatografia żelowa (GPC)	72
4.4.5. Chromatografia gazowa (GC)	74
4.4.6. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)	75
4.4.7. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego	(DRS)
	76
4.4.8. Badania lepkości	76
4.4.9. Pomiar wskaźnika szybkości płynięcia (MFR)	77
4.4.10. Zwilżalność powierzchni	77
4.4.11. Badania właściwości mechanicznych	78
5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	79
5.1. Kopoliester alifatyczno-aromatyczny - poli[(adypinian 1,4-butylenu)- <i>co</i> -(tereftalan 1,4-butylenu)] (PBAT)	79
5.1.1. Chromatografia gazowa	79
5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego	81
5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego	
5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego	81 (DRS) 86
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego 5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego 5.1.4. Kąt zwilżania 	81 (DRS) 86 92
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego 5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego 5.1.4. Kąt zwilżania 5.1.5. Rozrzut mas cząsteczkowych 	81 (DRS) 86 92 94
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego 5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego 5.1.4. Kąt zwilżania 5.1.5. Rozrzut mas cząsteczkowych 5.1.6. Właściwości mechaniczne 	81 (DRS) 86 92 94 97
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego 5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego 5.1.4. Kąt zwilżania 5.1.5. Rozrzut mas cząsteczkowych 5.1.6. Właściwości mechaniczne 5.1.7. Analiza właściwości termicznych 	
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego 5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego 5.1.4. Kąt zwilżania 5.1.5. Rozrzut mas cząsteczkowych 5.1.6. Właściwości mechaniczne 5.1.7. Analiza właściwości termicznych 5.1.7.1. Analiza termograwimetryczna 	
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego 5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego 5.1.4. Kąt zwilżania	81 (DRS) 86 92 94 97 101 102 104
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego 5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego 5.1.4. Kąt zwilżania 5.1.5. Rozrzut mas cząsteczkowych	81 (DRS) 86 92 94 97 101 102 104 105
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego 5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego 5.1.4. Kąt zwilżania 5.1.5. Rozrzut mas cząsteczkowych	81 (DRS) 86 92 94 97 101 102 104 105 105
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego 5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego 5.1.4. Kąt zwilżania 5.1.5. Rozrzut mas cząsteczkowych 5.1.6. Właściwości mechaniczne 5.1.7. Analiza właściwości termicznych 5.1.7.1. Analiza termograwimetryczna 5.1.7.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa 5.1.8. Właściwości reologiczne 5.1.8.1. Wskaźnik szybkości płynięcia 5.1.8.2. Lepkość pozorna 	81 (DRS) 86 92 94 97 101 102 105 105 107
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego 5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego 5.1.4. Kąt zwilżania	81 (DRS) 86 92 94 97 101 102 105 105 107 109
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego	81 (DRS) 86 92 94 97 101 102 104 105 105 107 109 112
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego 5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego 5.1.4. Kąt zwilżania	81 (DRS) 86 92 94 97 101 102 105 105 105 107 109 112 A-TMC) 116
 5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego 5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego 5.1.4. Kąt zwilżania 5.1.5. Rozrzut mas cząsteczkowych 5.1.6. Właściwości mechaniczne 5.1.7. Analiza właściwości termicznych 5.1.7.1. Analiza termograwimetryczna 5.1.7.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa 5.1.8. Właściwości reologiczne 5.1.8.1. Wskaźnik szybkości płynięcia 5.1.9. Spektroskopia w podczerwieni 5.1.9. Spektroskopia w podczerwieni 5.1.10. Podsumowanie 5.2. Kopolimer estru alifatycznego - poli(laktyd-<i>co</i>-węglan trimetylenu) P(LA 	81 (DRS) 86 92 94 97 101 102 105 105 105 107 109 112 A-TMC) 116 116

	5.2.2.1. Homopolimer poli(L-laktydu)	118
	5.2.2.2. Poli(węglan trimetylenu)	125
	5.2.2.3. Kopolimery poli(L-laktydu-co-węglanu trimetylenu)	129
	5.2.3. Kąt zwilżania	135
	5.2.4. Rozrzut mas cząsteczkowych	137
	5.2.5. Właściwości mechaniczne	141
	5.2.6. Analiza właściwości termicznych	145
	5.2.6.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa	145
	5.2.6.2. Analiza termograwimetryczna	150
	5.2.7. Właściwości reologiczne – lepkość pozorna	153
	5.2.8. Spektroskopia w podczerwieni	155
	5.2.9. Podsumowanie	162
6	. WNIOSKI	167
	LITERATURA	171
	STRESZCZENIE	187
	ZAŁĄCZNIK	191

Symbol	Polimer, składnik polimeru –	Polimer, składnik polimeru – Ang.
	Pl.	
AA	Kwas adypinowy	Adipic acid
BDO	Butanodiol	Butanediol
CL	Kaprolakton	Caprolactone
DPPH	2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl	2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl
GA	Kwas poliglikolidowy	Glycolide acid
PA	Poliamid	Polyamide
РАА	Poli(bezwodnik adypinowy)	Poly(adipic anhydride)
PBAT	Poli[(adypinian 1,4-butylenu)-	Poly(1,4-butylene adipate- <i>co</i> -1,4-
	co-(tereftalan 1,4-butylenu)]	butylene terephthalate)
PBS	Poli(bursztynian butylenu)	Polybutylene succinate
PBT	Poli(tereftalan butylenu)	Polybutylene terephthalate
PCL	Poli(ɛ-kaprolakton)	Poly(ε-caprolactone)
P(CT-ET)	Poli(1,4-cykloheksanodimetylo	Poly(1,4cyclohexane
	tereftalan)-co-(tereftalan	dimethylene tere-
	etylenu)	phthalate-co-ethylene terephthalate)
PE	Polietylen	Polyethylene
LDPE	Polietylen niskiej gęstości	Low density polyethylene
LLDPE	Liniowy polietylen niskiej	Linear low density polyethylene
	gęstości	
PEA	Poli(adypinian etylenu)	Poly(ethylene adipate)
PEN	Poli(naftalan etylenu)	Polyethylene naphthalate
PET	Poli(tereftalan etylenu)	Polyethylene terephthalate
PGA	Poliglikolid	Polyglycolide
РНА	Polihydroksyalkaniany	Polyhydroxyalkanoates

Spis symboli polimerów i ich komponentów

PHB	Polihydroksymaślan	Polyhydroxybutyrate
PLA	Polilaktyd	Polylactide
PLLA	Poli(L-laktyd)	Poly(L-lactide)
PDLA	Poli(D-laktyd)	Poly(D-lactide)
PDLLA	Poli(DL-laktyd)	Poly(DL-lactide)
P(LA-CL)	Poli(laktyd-co-kaprolakton)	Poly(lactide-co-caprolactone)
P(LA-	Poli(L-laktyd-co-węglan	Poly(L-lactide-co-trimethylene
TMC)	trimetylenu)	carbonate)
PLGA	Poli(laktyd- <i>co</i> -glikolid)	Poly(lactic-co-glycolide)
POE	Polioksyetylen	Polyoxyethylene
РОМ	Polioksymetylen	Polyoxymethylene
PP	Polipropylen	Polypropylene
PPG	Glikol polipropylenowy	Poly(propylene glycol)
РТА	Kwas tereftalowy	Terephtalic acid
PTFE	Politetrafluoroetylen	Polytetrafluoroethylene
РТМС	Poli(węglan trimetylenu)	Poly(trimethylene carbonate)
PUR	Poli(estro-uretan)	Poly(ester-urethane)
PVC	Poli(chlorek winylu)	Poly(vinyl chloride)
ТМС	Węglan trimetylenu	Trimethylene carbonate

Symbol	Rozwinięcie symbolu Pl.	Rozwinięcie symbolu Ang.
А	Stała sprzężenia nadsubtelnego	Hyperfine Coupling Constant
ATR	Spektroskopia osłabionego	Attenuated Total Reflectance
	całkowitego odbicia w podczerwieni	
χ _c	Stopień krystaliczności	Degree of crystallinity
D	Dawka pochłonięta promieniowania	Absorbed dose of ionizing
	jonizującego	radiation
DSC	Skaningowa kalorymetria różnicowa	Differential Scanning Calorimetry
DRS	Spektroskopia absorpcyjna w wersji	Diffuse Reflectance Spectroscopy
	odbiciowej światła rozproszonego	
Е	Pochłonięta energia promieniowania	Absorbed radiation energy
EPR	Spektroskopia elektronowego	Electron Paramagnetic Resonance
	rezonansu paramagnetyczny	Spectroscopy
FDA	Agencja ds. Żywności i Leków	Food and Drug Administration
FTIR	Spektroskopia w podczerwieni z	Fourier-Transform Infrared
	transformacją Fouriera	Spectroscopy
G	Współczynnik rozszczepienia	g – factor
	spektroskopowego	
Gs	Wydajność radiacyjna degradacji	Radiation yield of scission
Gx	Wydajność radiacyjna sieciowania	Radiation yield of crosslinking
G(X)	Wydajność radiacyjna	Radiation yield
ΔH_m	Entalpia topnienia	Melting enthalpy
ΔH_{pp}	Szerokość linii peak-to-peak	Peak-to-peak linewidth
ΔH_{half}	Szerokość połówkowa linii	Half width of the resonance line
	rezonansowej	
М	Masa	Mass

Spis skrótów i oznaczeń

M _n	Liczbowo średnia masa cząsteczkowa	Number average molecular weight
M _w	Wagowo średnia masa cząsteczkowa	Weight average molecular weight
M _{n,0}	Liczbowo średnia masa cząsteczkowa	Number average molecular weight
	próbki kontrolnej	of the control sample
M _{w,0}	Wagowo średnia masa cząsteczkowa	Weight average molecular weight
	próbki kontrolnej	of the control sample
NMR	Spektroskopia magnetycznego	Nuclear Magnetic Resonance
	rezonansu jądrowego	Spectroscopy
MFR	Wskaźnik szybkości płynięcia	Melt Flow Rate Index
PALS	Spektroskopia czasów życia	Positron Annihilation Lifetime
	pozytonów	Spectroscopy
ROP	Polimeryzacja z otwarciem	Ring Open Polymerization
	pierścienia	
SAL	Poziom zapewnienia sterylności	Sterility Assurance Level
SEM	Skaningowa mikroskopia	Scanning Electron Microscopy
	elektronowa	
TGA	Analiza termograwimetryczna	Thermogravimetric analysis
T _c	Temperatura zimnej krystalizacji	Cold crystallization temperature
Tg	Temperatura przejścia szklistego	Glass transition temperature
T _m	Temperatura topnienia	Melting temperature
T _{max}	Temperatura maksymalnej szybkości	Temperature of maximum weight
	ubytku masy	loss rate
Tonset	Temperatura początku przemiany	Onset temperature
	termicznej	
WAXD	Szerokokątna dyfrakcja	Wide Angle X-ray Diffraction
	rentgenowska	

1. WPROWADZENIE

Polimery biodegradowalne otrzymywane z surowców odnawialnych oraz syntetycznych stanowią ważną grupę tworzyw, które zdaniem wielu naukowców mogą w przyszłości rozwiązać problemy związane ze składowaniem odpadów, jak również problemy surowcowe. Ich coraz szersze wykorzystanie związane jest nie tylko ze zdolnością do biodegradacji, lecz również ze specyficznymi właściwościami, które umożliwiają nowe zastosowania w dziedzinach takich jak medycyna, farmakologia czy inżynieria biomedyczna. Głównie wykorzystywane są wtedy do wytwarzania mikrosfer, mikrokapsułek, nanokulek i nanowłókien, do kontrolowanego uwalniania leków lub białek, implantów kości, rusztowań do regeneracji tkanek miękkich oraz resorbowalnych nici chirurgicznych. Stosowane są również w ogrodnictwie (jako folie ochronne roślin) oraz w życiu codziennym do produkcji toreb na odpady, wyrobów jednorazowego użytku (tacki, kubki, butelki, sztućce) i opakowań do żywności.

Jedną z głównych grup polimerów biodegradowalnych stanowią poliestry alifatyczne. Poliestry w zależności od budowy znacznie różnią się właściwościami fizykochemicznymi. Podczas gdy poliestry aromatyczne, takie jak poli(tereftalan etylenu) (PET), wykazują dobre właściwości mechaniczne i są odporne na działanie mikroorganizmów, tak poliestry alifatyczne są podatne na biodegradację, lecz charakteryzują się gorszymi właściwościami mechanicznymi w stosunku do ich aromatycznych odpowiedników. Aby poprawić charakterystykę fizykochemiczną biodegradowalnych poliestrów alifatyczne, wbudowuje się w ich łańcuchy inne monomery – alifatyczne lub aromatyczne. Takimi kopolimerami otrzymanymi z różnych monomerów na drodze polikondensacji są poli[(adypinian 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalan 1,4- butylenu)] (PBAT) i poli(L-laktyd-*co*-węglan trimetylenu) (P(LA-TMC)).

Właściwości mechaniczne, termiczne oraz przetwórcze polimerów i kopolimerów biodegradowalnych mogą być modyfikowane różnymi metodami, wśród których istotną rolę pełni domieszkowanie dodatkowymi składnikami, m.in. nanonapełniaczami, środkami funkcjonalnymi i wzmacniającymi. W osiągnięciu powyższych celów coraz większego znaczenia nabiera również obróbka radiacyjna.

Wpływ promieniowania jonizującego na właściwości poliestrów alifatycznych był od wielu lat przedmiotem badań, głównie ze względu na stosowanie sterylizacji radiacyjnej do wyjaławiania wyrobów medycznych wykonanych z tego typu tworzyw. Natomiast efekty radiacyjne w różnego rodzaju kopolimerach estrów alifatycznych, np. zawierających domeny aromatyczne lub węglanowe, nie wzbudzały dotychczas szerszego zainteresowania. Tymczasem właśnie tego typu materiały coraz częściej znajdują zastosowanie praktyczne w medycynie i przemyśle. Dlatego podjęcie tej tematyki w ramach niniejszej rozprawy pozwoliło na uzupełnienie wiedzy o kopolimerach estrów alifatycznych z innymi wybranymi merami poddanych ekspozycji na promieniowanie jonizujące, oraz na wyjaśnienie mechanizmów procesów chemicznych zachodzących między nimi.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Dobór materiałów poddanych badaniom

Obserwowany obecnie szybki postęp medycyny stymuluje rozwój badań nad "szytymi na miarę" kopolimerami o zadanych właściwościach mechanicznych fizykochemicznych. Zmiany inicjowane promieniowaniem jonizującym alifatycznych poliestrach oraz ich kopolimerach i mieszaninach dwóch lub kilku W poliestrów są od wielu lat przedmiotem badań ze względu na ich biodegradację, a w niektórych przypadkach również biokompatybilność, co czyni je atrakcyjnymi materiałami do zastosowań biomedycznych. W ostatnim okresie zainteresowania badaczy koncentrowały się na kopolimerach estrów alifatycznych z monomerami, które poszerzają możliwości ich wykorzystania dzięki poprawie właściwości użytkowych lub obniżeniu ceny końcowego produktu. Wśród tej grupy związków wybrano do badań kopolimery zawierające alifatyczne mery estrowe.

Poliestry alifatyczne

Polilaktyd (**PLA**) to pierwszy polimer wytwarzany na masową skalę z surowców odnawialnych. Jest powszechnie klasyfikowany, w tym przez FDA (*ang. Food and Drug Administration, USA*), jako polimer bezpieczny zarówno dla zastosowań medycznych, jak i opakowań przeznaczonych do żywności. Z uwagi na niewystarczające właściwości mechaniczne, a dla niektórych zastosowań również termiczne, jest powszechnie modyfikowany innymi poliestrami alifatycznych np. poliglikolidem (PGA) czy poli(ε- kaprolaktonem) (PCL).

Poza biodegradowalnością, drugą atrakcyjną cechą PLA jest jego biokompatybilność, co czyni ten poliester poszukiwanym materiałem, zwłaszcza w odniesieniu do zastosowań biomedycznych [1]. Ponadto charakteryzuje się lepszą przetwarzalnością niż inne polimery biodegradowalne, a jego produkcja wymaga o 25- 55% mniej energii niż wytwarzanie polimerów ropopochodnych.

Pomimo wielu zalet, PLA posiada również wady ograniczające jego zastosowania. Jest materiałem kruchym, o słabej udarności, co eliminuje go z zastosowań wymagających odkształcenia plastycznego przy wyższych naprężeniach [1, 2]. Powolne tempo degradacji PLA może stanowić poważny problem przy usuwaniu odpadów i biodegradacji implantów. W zastosowaniach biomedycznych hydrofilowość jego powierzchni jest niekiedy niewystarczająca, co może powodować słabe powinowactwo

do komórek oraz wywoływać stany zapalne. Z uwagi na brak aktywnych grup funkcyjnych modyfikacja chemiczna PLA na masową skalę nie jest możliwa. W związku z tym wytwarzanie kopolimerów na bazie PLA jest jednym z ważnych scenariuszy prowadzących do przezwyciężenia jego ujemnych cech. Charakterystyka tego typu produktów, w tym również badanie ich odporności radiacyjnej, przybliża szerokie zastosowanie kopolimerów w dziedzinach, w których kluczową kwestią pozostaje wysoka jakość i spełnianie rygorystycznych kryteriów.

Poliadypiniany są alifatycznymi poliestrami utworzonymi z polialkoholi i kwasu adypinowego podczas polikondensacji. Mają niską temperaturę topnienia i zeszklenia, wysoką odporność na rozpuszczalniki i płomień, lecz słabą stabilność hydrolityczną [**3**]. Praktyczne zastosowanie znalazły adypiniany etylenu, propylenu i butylenu. Są one dodawane do wielu tworzyw sztucznych i kauczuków. Stosowane są jako plastyfikatory o dużej masie cząsteczkowej oraz jako komponenty w syntezie poliuretanów [**4**] i poliestrów aromatycznych. Zapewniają elastyczność, zmniejszają moduł sprężystości, temperaturę zeszklenia i lepkość stopu. W termoplastycznych poliuretanach poprawiają odporność na ścieranie.

W prowadzonych przeze mnie badaniach mery adypinianu stanowiły jeden z komponentów poli[(adypinianu 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalanu 1,4-butylenu)] PBAT. Nadawały one kopolimerowi degradowalność oraz elastyczność związaną z dłuższymi niż w PLA łańcuchami węglowodorowymi pomiędzy grupami estrowymi (cztery grupy metylenowe). W praktyce występują jako dodatek do tworzyw sztucznych lub jako jeden z komponentów kopolimerów. Dlatego w literaturze wpływ promieniowania jonizującego na adypiniany jest przedstawiany wyłącznie w odniesieniu do chemii radiacyjnej tworzyw wytwarzanych z ich udziałem [**5**]. Ponieważ wykorzystuje się go jako materiał mający zastosowanie łącznie z innymi polimerami, nie prowadziłam odrębnych badań poliadypinianu, lecz skoncentrowałam się na jego kopolimerze z tereftalanem butylenu.

Alifatyczny poliwęglan

Poli(węglan trimetylenu) (PTMC) jest polimerem charakteryzującym się niską temperaturą zeszklenia (-17 °C), dzięki czemu w temperaturze pokojowej jest w stanie kauczukopodobnym. Na uwagę zasługuje fakt, iż PTMC o wysokiej masie cząsteczkowej (powyżej 100 kDa) jest elastycznym biodegradowalnym materiałem, którego moduł Younga sięga 5-6 MPa. Ze względu na powyższe cechy, może on znaleźć zastosowanie

w wybranych wyrobach biomedycznych. Ulega sieciowaniu pod wpływem promieniowania jonizującego, co może mieć duże znaczenie przy wyborze metod jego modyfikacji i sterylizacji [**6**].

Zbadanie wpływu promieniowania na polilaktyd (PLA) i poli(węglan trimetylenu) (PTMC) miało na celu pogłębienie analizy wyników uzyskanych dla kopolimerów poli(L-laktydu-*co*-węglanu trimetylenu) i określenie wpływu poszczególnych komponentów.

Poliester aromatyczny

Poli(tereftalan butylenu) (PBT) to semikrystaliczny polimer podobny pod względem składu i właściwości do poli(tereftalanu etylenu) **[7]**. Różnica w budowie PBT i PET polega na różnej liczbie grup metylenowych (CH₂) obecnych w powtarzających się jednostkach polimeru, wynoszącej odpowiednio 4 i 2. PBT wykazuje nieco mniejszą wytrzymałość i kruchość niż PET, lecz lepszą udarność i podobną odporność chemiczną. Ma niższą temperaturę topnienia, więc może być przetwarzany w niższych niż PET temperaturach. Światowy rynek PET (30,3 Mt w 2017 r.; **[8]**) znacznie przekracza roczną produkcję PBT (ok. 2,4 Mt w 2019 r.; **[9]**). Wcześniejsze badania pokazały, że chemia radiacyjna obu aromatycznych poliestrów jest zbliżona i nie wykazują one znaczących zmian właściwości nawet po napromieniowaniu dawką 1 MGy **[10]**. Z uwagi na nieliczne wzmianki o skutkach działania promieniowania jonizującego w PBT, w przeglądzie literatury uwzględniono głównie procesy zachodzące w PET, który ulega analogicznym reakcjom, lecz był w przeszłości gruntownie przebadany ze względu na dużo większe znaczenie praktyczne. Odporne radiacyjnie mery tereftalanu butylenu stanowiły jeden z komponentów badanego przeze mnie kopoliestru PBAT.

Kopolimery estrów alifatycznych

Poli[(adypinian 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalan 1,4-butylenu)] **PBAT** jest tworzywem sztucznym, które łączy biodegradowalność poliestru alifatycznego z korzystnymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi poliestru aromatycznego [11]. Ze względu na podobną charakterystykę, stanowi on alternatywę dla polietylenów małej gęstości. Z kolei z uwagi na biodegradowalność i kompostowalność, coraz częściej zastępuje on tradycyjne polimery produkowane z ropy naftowej. Szerokie zastosowanie znalazł jako materiał do produkcji folii stosowanych w rolnictwie i opakowań do żywności. Jednak ostatnio zwrócono uwagę na możliwość jego wykorzystania w medycynie regeneracyjnej. Kopoliester alifatyczno-aromatyczny jest interesującym przedmiotem badań nie tylko z uwagi na zdecydowanie różne właściwości fizykochemiczne komponentów, lecz również ze względu na odmienne skutki promieniowania jonizującego oczekiwane w obu merach.

Poli(L-laktyd-co-weglan trimetylenu) P(LA-TMC) jest tworzywem produkowanym w celu przezwyciężenia niektórych ujemnych stron PLA [12]. Te innowacyjne kompozycje o stosunku składników 30%:70% i 70%:30% wag. są przykładem biokompatybilnych i biodegradowalnych materiałów o niekwasowych produktach degradacji. Poliweglany są liniowymi nasyconymi estrami kwasu węglowego, należą więc do tej samej grupy polimerów co PLA. Mery laktydu różnią się jednak znacząco od merów weglanowych, nie tylko z uwagi na odmienną grupę funkcyjna, lecz również ze względu na obecność bocznej grupy metylowej. Ponadto jednostka łącząca dwie grupy funkcyjne składa się w pierwszym przypadku z jednego atomu węgla w łańcuchu głównym, zaś w drugim z trzech grup metylenowych. Dotychczas prowadzono nieliczne badania nad porównaniem odpowiedzi estrowej i węglanowej grupy funkcyjnej na promieniowanie jonizujące oraz nad udziałem poszczególnych merów w indukowanej radiacyjnie modyfikacji ich kopolimerów.

2.2. Poliestry alifatyczne jako przykład polimerów biodegradowalnych

W styczniu 2018 r. Unia Europejska (UE) opublikowała wizję zrównoważonego rozwoju przemysłu tworzyw sztucznych, która ma zostać zrealizowana do 2030 r. Oprócz promowania recyklingu konwencjonalnych tworzyw sztucznych, strategia obejmuje również zwiększenie stosowania biodegradowalnych tworzyw sztucznych oraz tych uzyskiwanych z surowców odnawialnych. Od wielu lat trwają intensywne badania nad opracowaniem tego typu materiałów. Z pracami związane są nadzieje na rozwiązanie istniejących globalnych problemów wynikających ze składowania odpadów tworzyw sztucznych. Obserwowany jest ciągły wzrost produkcji biopolimerów, która w 2019 r. wyniosła 2,1 mln ton, z czego prawie 60% stanowiły polimery biodegradowalne, zaś pozostały udział przypisano polimerom niebiodegradowalnym, ale otrzymywanym z surowców odnawialnych. Szacuje się, że w roku 2024 światowa produkcja biopolimerów będzie kształtować się na poziomie prawie 2,5 mln ton [**13**]. Jednak stanowi to zaledwie 1% światowej produkcji wszystkich tworzyw sztucznych. Niewątpliwie pozytywnym wynikiem prowadzonych badań jest odnotowany w ostatnich 20 latach spadek cen najbardziej popularnych poliestrów biodegradowalnych. Na

przykład ceny PLA i PBAT zmniejszyły się z 1000 USD/kg do kilku USD/kg i są obecnie na poziomie zbliżonym do ceny polistyrenu [**14**].

Atrakcyjność tych materiałów i ich potencjalne znaczenie w przyszłości potwierdza również intensywny rozwój badań naukowych dotyczących tej kategorii produktów, o czym świadczy fakt, iż podczas wyszukiwania wyrażenia "poliester biodegradowalny" (*ang. biodegradable polyester*) na stronie internetowej www.webofknowledge.com pojawia się ponad 6000 publikacji.

W celu usystematyzowania wiedzy na temat tworzyw sztucznych wprowadzono kryteria, które na podstawie kilku właściwości pozwoliły zakwalifikować dany polimer do określonej grupy. Zastosowane kryteria podziału to m.in. pochodzenie (naturalne, syntetyczne), budowa chemiczna łańcucha polimerowego (homopolimery oraz kopolimery statystyczne, naprzemienne, blokowe), zachowanie pod wpływem temperatury (termoplasty, duroplasty), właściwości fizykochemiczne i mechaniczne (elastomery, plastomery) oraz metoda otrzymywania (kondensacja, poliaddycja, synteza rodnikowa).

W związku z coraz szerszym zastosowaniem tworzyw i koniecznością ich oceny pod kątem właściwości przyjaznych dla środowiska, wprowadzono podział uwzględniający podatność na procesy biodegradacji oraz źródła surowców pozyskiwanych do ich wytwarzania. Według powyższych kryteriów polimery można podzielić na cztery grupy:

- tworzywa pochodzące z surowców odnawialnych i ulegające biodegradacji np. polilaktyd (PLA), poliglikolid (PGA), skrobia modyfikowana;
- tworzywa pochodzące z surowców odnawialnych, lecz nie ulegające biodegradacji – np. poliamid (PA), poli(tereftalan etylenu) (PET);
- tworzywa ulegające biodegradacji, lecz wyprodukowane z surowców kopalnych, nieodnawialnych – np. polikaprolakton (PCL); poli[(adypinian 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalan 1,4- butylenu)] (PBAT),
- materiały niebiodegradowalne otrzymywane z surowców kopalnych tradycyjne polimery, np. polietylen (PE), polipropylen (PP), poli(chlorek winylu) (PVC) [15].

Do biodegradowalnych polimerów należą alifatyczne poliestry, które są obecnie jedną z najbardziej obiecujących grup tworzyw sztucznych. Do rodziny poliestrów zaliczane są wszystkie polimery zawierające w łańcuchu głównym grupy estrowe (-O-CO-). Różnorodne metody syntezy jednostek strukturalnych połączonych ugrupowaniami estrowymi pozwalają otrzymać materiały o wysoce zróżnicowanych właściwościach. W najprostszej formie poliestry otrzymuje się w wyniku polikondensacji alkoholi dihydroksylowych (HO-R-OH) z kwasami dikarboksylowymi (HOOC-R-COOH) lub na drodze poliestryfikacji ω -hydroksykwasów (HO-R-COOH).

Kopoliestry biodegradowalne można podzielić na dwie grupy: zbudowane wyłącznie z segmentów alifatycznych, z których co najmniej jeden tworzą mery estrowe takich polimerów jak PLA, PCL, PGA, poli(bursztynian butylenu) (PBS), polihydroksyalkaniany (PHA), poli(adypinian etylenu) (PEA) oraz kopoliestry alifatyczno-aromatyczne zawierające oprócz wyżej wymienionych podjednostek grupy w skład których wchodzą pierścienie aromatyczne, np. PBAT. Chociaż poliestry na bazie surowców naturalnych, takie jak PHA i PLA, odznaczają się dostępnością i niskimi cenami, to w ostatnich latach opracowano szeroką gamę syntetycznych poliestrów, które charakteryzuje lepsza powtarzalność między partiami ze względu na lepiej kontrolowane warunki syntezy. Wykazują one również szerszy zakres właściwości [**16**].

Estry są pochodnymi kwasów karboksylowych i podobnie jak one zawierają grupę karbonylową. Analiza grupy karbonylowej ujawniła różnicę między elektroujemnością atomów węgla i tlenu, która sprawia, że wiązanie C=O jest umiarkowanie polarne [**17**]. Grupa karbonylowa posiada strukturę rezonansową, w której ładunek ujemny zlokalizowany jest na atomie tlenu, a dodatni na atomie węgla. Schemat 1A. przedstawia rozmieszczenie gęstości elektronowej, która wskazuje na elektrofilowość węgla grupy karbonylowej, a w związku z tym powinowactwo do nukleofilów.



Schemat 1. A) Rozkład ładunków w grupie karbonylowej i B) Struktury rezonansowe rodnika α-acylowego

Taki rozkład ładunków powoduje wzrost kwasowości atomu wodoru α związanego z atomem węgla grupy acylowej. pK_a protonu mieści się w zakresie 10 - 20. Dlatego zakłada się, że nukleofilowy rodnik alkilowy R[•] może odrywać atom wodoru grupy acylowej. Dipolowa natura grupy karbonylowej i stabilizacja rezonansowa produktu powstającego w wyniku abstrakcji wodoru przedstawiona jest na Schemacie 1B.

2.3. Charakterystyka wybranych poliestrów i ich kopolimerów

2.3.1. Poliester alifatyczny – poli(L-laktyd)

Najbardziej rozpowszechnionym alifatycznym poliestrem biodegradowalnym jest poli(L-laktyd) [**2**, **18**], którego wzór strukturalny przedstawiono na Schemacie 2. Pierwsze doniesienia dotyczące PLA ukazały się w roku 1932, kiedy to w wyniku ogrzewania kwasu mlekowego pod niskim ciśnieniem otrzymano produkt polikondensacji o niskiej masie cząsteczkowej. Intensywne prace badawcze trwające ponad 20 lat pozwoliły firmie DuPont opracować i opatentować metodę otrzymywania polilaktydu o wysokiej masie cząsteczkowej stosowanego obecnie np. do produkcji nici chirurgicznych (Ethicon) [**19**].



Schemat 2. Wzór strukturalny polilaktydu

Polilaktyd znany jest na rynku tworzyw sztucznych pod wieloma nazwami handlowymi, np. LaceaTM (Mitsui Toatsu, Japonia), LuctyTM (Shimazu, Japonia) i NatureWorksTM (Cargill Dow, USA). Ponadto na skalę przemysłową produkowany jest w firmach Apack AG (Niemcy), Birmingham Polymers (USA), Boeringer Ingelheim (Niemcy), Fortum Oyj (Finlandia), Galactic (Belgia), Hycail B.V. (Holandia), Phusis (Francja), Purac (Holandia) [**20**]. Rocznie produkuje się ponad 290 tys. ton PLA, co stanowi 25% produkcji wszystkich tworzyw biodegradowalnych i daje mu drugie miejsce wśród wszystkich biopolimerów, zaraz po blendach na bazie skrobi, Rys.1. [**13**, **14**].

PLA jako materiał wytwarzany z odnawialnych surowców naturalnych, takich jak kukurydza, celuloza czy skrobia ziemniaczana, stanowi przedmiot zainteresowania wielu badaczy i jest powszechnie uważany za jeden z najbardziej obiecujących zamienników konwencjonalnych polimerów ropopochodnych [**21**]. Ponieważ produkowany jest

z surowców odnawialnych i jednocześnie charakteryzuje się biodegradowalnością, nazywany jest "podwójnie zielonym". Ponadto nadaje się do recyklingu i biokompostowania. Do jego produkcji używa się dwutlenku węgla, co pośrednio prowadzi do zmniejszenia efektu cieplarnianego [**22**]. PLA po wszczepieniu do organizmów żywych hydrolizuje do α -hydroksykwasu, który następnie włączany jest w cykl kwasów trikarboksylowych (Krebsa) i wydalany.





Znane są dwie podstawowe metody otrzymywania PLA z kwasu mlekowego [1]. Pierwsza polega na jednoetapowej bezpośredniej polikondensacji kwasu mlekowego, natomiast druga obejmuje w pierwszym etapie otrzymanie laktydu, a następnie jego polimeryzację z otwarciem pierścienia (*ang. ring open polymerization* - ROP), Schemat 3.

Polimeryzacja z otwarciem pierścienia jest częściej stosowaną metodą niż polikondensacja, ponieważ umożliwia uzyskanie polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej, dzięki dobraniu odpowiedniego stosunku molowego cyklicznego estru do inicjatora [23].

Kwas mlekowy występuje w postaci dwóch enancjomerów, w związku z czym polilaktyd może przybierać postać stereoizomerów D (PDLA), L (PLLA) oraz DL (PDLLA). Podczas syntezy z wykorzystaniem surowców pochodzących ze źródeł naturalnych możliwe jest otrzymanie tylko poli(L-laktydu) oraz poli(DL-laktydu) [**24**].





Polimeryzacja z wykorzystaniem laktydu pochodzenia naturalnego prowadzi do utworzenia polimerów semikrystalicznych, natomiast w wyniku polimeryzacji racematu D i L laktydu lub mezolaktydu powstają polimery amorficzne. Właściwości polilaktydu zależą od składu stereochemicznego merów i ich konfiguracji wzdłuż łańcucha. Ma to szczególnie duży wpływ na stopień krystaliczności materiału. PLLA jest semikrystalicznym polimerem o temperaturze topnienia 170–183 °C i temperaturze przejścia szklistego 55–65 °C, wykazującym właściwości mechaniczne typowe dla sztywnego tworzywa termoplastycznego. Natomiast PDLLA jest polimerem całkowicie amorficznym o temperaturze zeszklenia ok. 59°C i właściwościach mechanicznych zbliżonych do kauczuku [**25**].

Zdolność PLA do krystalizacji zależy od jego czystości optycznej. Poli(L-laktyd) łatwo ulega krystalizacji, lecz w obecności merów D-laktydu w łańcuchu głównym proces zachodzi z niewielką wydajnością. Zauważono, że PLA nie wykazuje zdolności do krystalizacji jeśli zawartość D-laktydu wynosi powyżej 15% [**26**]. Szybkość krystalizacji wzrasta wraz z redukcją masy cząsteczkowej PLA, co obserwowano również w przypadku poliolefin. Stopień krystaliczności PLA zależy w znacznym stopniu od

szybkości chłodzenia jego izotropowego stopu podczas krystalizacji nieizotermicznej [27].

Poza właściwościami takimi jak biokompatybilność i biodegradowalność, PLLA wykazuje atrakcyjne właściwości mechaniczne. Jego sztywność porównywalna jest właściwościami konwencjonalnych polimerów, np. poli(tereftalanu etylenu) Z i polistyrenu. Wartość naprężenia przy zerwaniu mieści się w zakresie 48-110 MPa, zaś moduł sprężystości wynosi zwykle 3,5-4,4 GPa. W związku z wysokim stopniem krystaliczności, wydłużenie przy zerwaniu PLLA jest niewielkie i sięga zaledwie 2,4 – 6% [24]. Duża kruchość i niewielka udarność, tj. odporność na szybko przyłożone naprężenie, znacznie ograniczają możliwości jego zastosowań. Dlatego prowadzone są intensywne prace nad poprawą właściwości materiału. Zwiększenie plastyczności zmniejszenie sztywności można uzyskać przez zastosowanie plastyfikatorów i obniżających temperaturę zeszklenia (T_g) , takich jak glikole poli(oksyetylenowe) (POE) [28, 29] i glikole poli(oksypropylenowe) (PPG) [30]. Niekiedy warunkiem zastosowania danej substancji w charakterze plastyfikatora lub składnika kopolimeru jest jego mieszalność z PLA, co często przejawia się w rejestrowaniu pojedynczego przejścia szklistego podczas badań termicznych. W celu zwiększenia stabilności PLA plastyfikowanego PEG stosowano w przeszłości promieniowanie gamma w obecności środka sieciującego [31]. Jedna z chemicznych metod modyfikacji właściwości PLA polega na wprowadzeniu między sztywne domeny PLA domen giętkich przez kopolimeryzację z poli(ε-kaprolaktonem) (PCL) [32], poli(węglanem 1,3-trimetylenu) (PTMC) [33], poliglikolidem (PGA) [34] lub poli[(adypinianem 1,4-butylenu)-co-(tereftalanem 1,4-butylenu)] (PBAT) [35]. Przegląd monomerów poddawanych polimeryzacji z laktydem z otwarciem pierścienia przedstawili Sodergard i Stolt w pracy przeglądowej [20]. Dystrybucja merów w kopolimerach blokowych lub statystycznych zależy od reaktywności każdego ze składników i warunków kopolimeryzacji.

W porównaniu z konwencjonalnymi polimerami PLA cechuje mała odporność termiczna. Przykładowy przebieg termogramów zarejestrowanych przy zastosowaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przedstawiono na Rys.2. Zwykle obserwowane są trzy charakterystyczne przejścia fazowe. W pierwszym cyklu ogrzewania (krzywa 1) występuje przejście szkliste (T_g) w temperaturze ok. 55 °C, pojedynczy efekt egzotermiczny w ok. 115 °C odpowiadający tzw. "zimnej krystalizacji" (T_c) i efekt endotermiczny odpowiadający procesowi topnienia w temperaturze 171 °C (T_m). Podczas chłodzenia (krzywa 2) pojawia się tylko jeden

efekt cieplny związany z przejściem szklistym w temperaturze 50 °C. W drugim obiegu ogrzewania (krzywa 3) obserwowano termogram podobny do tego rejestrowanego w pierwszym cyklu. Jednak zauważono, że pomimo zwężenia piku topnienia, pole pod krzywą ulega zwiększeniu, co świadczy o wzroście zawartości fazy krystalicznej i mniejszym zróżnicowaniu wielkości kryształów. W drugim cyklu grzania/chłodzenia nie stwierdzono znaczących zmian temperatur przemian fazowych [**27**].



Rys.2. Przykładowe przebiegi termogramów DSC dla PLLA badanego w zakresie temperatur 0-200 °C [27]

Powyższy przykład ilustruje wyłącznie przemiany termiczne charakterystyczne dla badanego typu PLA, bowiem przebieg termogramów zależy od struktury poliestru (czystości enancjomerów), długości łańcuchów, historii termicznej i związanej z nią krystaliczności, defektów sieci krystalicznej, itd.

Poprawę właściwości termicznych i reologicznych PLA można uzyskać poprzez sieciowanie chemiczne, co potwierdzono za pomocą badań zmian temperatur przejść fazowych i lepkości. Żenkiewicz i Malinowski stosowali w tym celu nadtlenek dikumylu [**36**]. Możliwe jest również użycie innych nadtlenków, które w stężeniach 0,1- 0,25% powodują powstanie krótkich łańcuchów bocznych (odgałęzień). Jeśli ich koncentracja przekracza 0,25%, dominuje proces sieciowania [**20**]. Powyższe działania

zwiększają wytrzymałość poliestru w stanie stopionym, co ma istotne znaczenie w przypadku wytwarzania folii.

W literaturze szeroko opisane są również blendy PLA, które wykazywały poprawę wybranych właściwości użytkowych i przetwórczych w stosunku do PLA pozbawionego dodatków [2]. Znane są mieszanki PLA z celulozą o zwiększonej sztywności i odporności termicznej, ze skrobią skracającą czas biologicznego rozkładu i obniżającą cenę końcowego produktu oraz z napełniaczami nieorganicznymi, np. talkiem, miką czy szkłem, wpływającymi pozytywnie na właściwości mechaniczne [**37**].

PLA jest poliestrem łatwym do formowania z wykorzystaniem typowych urządzeń przetwórczych. Wykazuje jednak wady związane ze stosunkowo dużą gęstością (1,25 g/cm³) w porównaniu z niektórymi polimerami syntetycznymi (np. PP czy PS). Jego niewielka polarność nie pozwala na adhezję do niepolarnych poliolefin w wyrobach wielowarstwowych. Ponadto PLA charakteryzuje się niekorzystnymi właściwościami barierowymi w stosunku do wilgoci i gazów [**37**].

2.3.2. Poliestry aromatyczne – politereftalany

Łańcuch PET składa się z części aromatycznej i alifatycznej. Obecność pierścieni aromatycznych nadaje polimerowi wytrzymałość i sztywność. Jest on tworzywem o dużym udziale fazy krystalicznej, dzięki czemu wykazuje stosunkowo wysoką twardość i udarność. Temperatura topnienia krystalitów wynosi ok. 260 °C. PET wyróżniają takie cechy jak niewielkie pełzanie pod wpływem obciążenia, długookresowa stabilność właściwości, mała absorpcja wilgoci, stabilność wymiarów. Ważną zaletą PET jest brak toksyczności i spełnianie wymogów UE oraz FDA dotyczących kontaktu z żywnością. W wyniku recyklingu PET powstaje tworzywo, z którego można wytworzyć nowe, pełnowartościowe artykuły [**38**].

PET został opracowany w latach 40-tych ubiegłego wieku. Obecnie jest powszechnie stosowany jako surowiec do wytwarzania włókien syntetycznych, butelek i folii. Metody jego otrzymywania, właściwości i sposoby modyfikacji były przedmiotem licznych prac. Wśród nich na uwagę zasługują te dotyczące degradacji wywołanej różnymi czynnikami, których mechanizmy można zestawić z procesami inicjowanymi radiacyjnie. Reakcje degradacji są złożone i wykraczają poza zakres tego rozdziału. Jednak można je podsumować w sposób przedstawiony na Schematach 4 - 7 [**38**].

22



Schemat 4. Degradacja termiczna PET [38, 39]



Schemat 5. Mechanizm powstawania etylenu w wyniku reakcji międzycząsteczkowej w PET [**38**]



Schemat 6. Termiczna degradacja oksydacyjna PET [38]



Schemat 7. Hydroliza PET [39]

Ogólnie degradacja charakteryzuje się redukcją masy cząsteczkowej i wzrostem ilości końcowych grup karboksylowych. Proces prowadzi do żółknięcia materiału. Początkowym etapem degradacji termicznej w warunkach beztlenowych jest pękanie wiązania grupy estrowej, któremu towarzyszy tworzenie estrów winylowych i końcowych grup karboksylowych powstających w wyniku reakcji β-fragmentacji, Schemat 4 [**38**, **39**]. Ester winylowy jest prekursorem aldehydu octowego, którego stężenie uważane jest za wskaźnik degradacji. Oprócz aldehydów, w czasie pirolizy zidentyfikowano metodą chromatografii gazowej CO, CO₂, benzen bifenyl i etylen. Mechanizm powstawania ostatniego z produktów przedstawiono na Schemacie 5 [**38**].

Termiczna degradacia oksydacyjna obejmuje reakcje tlenu Z PET podwyższonej temperaturze. W jej wyniku tworzy się podstawnik W wodoronadtlenkowy, Schemat 6 [38, 39, 40]. Następne etapy mają prawdopodobnie mechanizm rodnikowy i prowadzą do rozszczepienia łańcucha oraz powstania rodników tlenowych. W procesie degradacji oksydacyjnej tworzą się trwałe grupy karboksylowe, hydroksylowe i winylowe. Dalsze procesy mogą również powodować powstanie łańcuchów bocznych [39].

Obecność łącznika etylenowego obniża termiczną stabilność PET [40]. W zastosowaniach przemysłowych polimer jest zwykle poddawany obróbce w powietrzu w temperaturze poniżej 180 °C. W tych warunkach dopiero po 30 godz. zaobserwowano wzrost ilości końcowych grup karboksylowych, natomiast w temperaturze 200 °C już po 5 godz. [41]. Wodoronadtlenki powstające w warunkach przetwórstwa mogą być eliminowane przez ogrzewanie materiału w azocie w temperaturze 60 °C [42]. Dlatego krystalizacja stopu PET w powietrzu nie prowadzi do powstawania większych ilości produktu ubocznego w postaci aldehydu octowego, jeśli materiał został poddany wcześniej obróbce w atmosferze azotu. Można jednak oczekiwać, że bez tego dodatkowego etapu chłodzenie stopu w powietrzu może prowadzić do częściowej degradacji.

Hydroliza PET jest reakcją autokatalityczną katalizowaną przez powstające końcowe grupy karboksylowe, Schemat 7. Procesowi towarzyszy wzrost ilości końcowych grup hydroksylowych. Stwierdzono, że proces ten rozpoczyna się w temperaturze ok. 100 °C [40]. W czasie hydrolizy polimer nie ulega odbarwieniu; nie obserwowano również emisji małocząsteczkowych produktów lotnych [39]. Względna szybkość hydrolizy jest 10 000 razy większa niż degradacja termiczna w zakresie temperatur 100-120 °C [38]. Dlatego w trakcie przetwórstwa w stanie stopionym zarówno w PET, jak i w jego otoczeniu, wilgotność musi być kontrolowana.

Materiały polimerowe poddane działaniu czynników środowiskowych ulegają przede wszystkim fotodegradacji, biodegradacji oraz degradacji hydrolitycznej [43, 44, 45]. Szczególnie istotna jest fotodegradacja, ponieważ wszystkie wyroby, w tym wyroby medyczne wykonane z tworzyw sztucznych znajdujące się w powszechnym użytku, narażone są działanie światła słonecznego [46]. Reakcje fotolitycznej i termicznej degradacji PET zostały zaproponowane przez Daya i Wilesa, którzy na podstawie uzyskanych wyników badań postulowali, że proces degradacji zachodzi według mechanizmów reakcji Norrisha I i/lub Norrisha II [47]. Polegają one na powstawaniu stanów wzbudzonych, w których elektron przechodzi z orbitalu niewiążącego atomu tlenu na orbital antywiążący π^* , w wyniku czego pojawia się niesparowany elektron. Reakcje Norrisha typu I obejmują bezpośrednie homolityczne rozszczepienie wiązania C-O grupy estrowej, w wyniku czego powstają dwa wolne rodniki, natomiast reakcje Norrisha typu II obejmują wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie wodoru. Degradacji PET towarzyszy intensywne żółknięcie materiału. Za zmianę widm UV-Vis odpowiada tworzenie się sprzężonych nienasyconych wiązań i/lub obecność produktów degradacji (grupy karboksylowej, karbonylowej i hydroksylowej) [48].

PET jest polimerem o dobrych właściwościach mechanicznych i termicznych. Jednak ze względu na niewystarczającą wytrzymałość w stopie oraz powolne tempo krystalizacji możliwości jego przetwórstwa są ograniczone, zwłaszcza w formowaniu wtryskowym [49]. W procesach przetwórczych PET stosowane są niekiedy blendy z dodatkiem poli(tereftalanu butylenu) (PBT). Jest to polimer o zbliżonej budowie chemicznej (dwie dodatkowe grupy metylenowe między wiązaniami estrowymi) i podobnych właściwościach chemicznych, jednak posiadający lepszą udarność i większą szybkość krystalizacji. Blendy PET/PBT charakteryzują się dobrą mieszalnością, co zostało potwierdzone obserwacją pojedynczego przejścia szklistego podczas badań z użyciem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) [50]. Grupa

Aravinthan i in. zarejestrowała najwyższą wartość udarności dla blend o stosunku wagowym komponentów 50:50 [**51**].

Samperi i in. wykazali, że rozkład termiczny PBT i PET przebiega w podobny sposób [**52**]. W wyniku ogrzewania pęka łańcuch główny PBT, a utworzone fragmenty zakończone są grupami winylowymi oraz karboksylowymi, analogicznie jak w przypadku PET, Schemat 4. Jednak w pierwszym z postulowanych produktów następuje szybkie przeniesienie wodoru z utworzeniem 1,3 butadienu, Schemat 8.

Schemat 8. Powstawanie butadienu jako produktu degradacji termicznej PBT [52]

Poza procesami termooksydacji zachodzącymi w PBT w sposób podobny sposób jak w PET, Schemat 6., Loyer i in. zaproponowali uproszczone ścieżki reakcji jakim mogą ulegać wodoronadtlenki powstające w wyniku utlenienia, Schemat 9 [**53**]. Wg. autorów rozpad tego typu produktów może mieć następujący przebieg:



Schemat 9. Degradacja oksydacyjna PBT [53]

W wyniku reakcji następczych z udziałem grup wodoronadtlenkowych może zachodzić pękanie łańcucha głównego. Autorzy nie znaleźli natomiast dowodów na proces sieciowania.

Hydroliza grup estrowych PBT zachodzi zgodnie mechanizmem degradacji przedstawionym dla PET, Schemat 7. W miarę postępu reakcji szybkość procesu wzrasta w związku z autokatalitycznym działaniem powstających grup karboksylowych [**7**].

2.3.3. Kopoliester alifatyczno-aromatyczny – poli[(adypinian 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalan 1,4-butylenu)]

W celu poprawy właściwości mechanicznych i użytkowych typowych alifatycznych poliestrów biodegradowalnych, opracowano kopoliestry zawierające mery aromatyczne kwasu tereftalowego, mianowicie poli[(bursztynian 1,4-butylenu)-*co*-

(tereftalan 1,4-butylenu)] (PBST) i poli[(adypinian 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalan 1,4-butylenu)] (PBAT). Wśród najważniejszych przyczyn dla których do alifatycznych poliestrów wprowadza się jednostki aromatyczne można wymienić: poprawę właściwości mechanicznych przy zachowaniu biodegradowalności, obniżenie kosztów produkcji oraz zwiększenie odporności na hydrolizę i degradację termiczną [**11**].

Przykładem takiego materiału jest kopoliester PBAT otrzymywany w wyniku polikondensacji butanodiolu (BDO) z kwasem adypinowym (AA) i kwasem tereftalowym (PTA), Schemat 10. Proces wymaga katalizatorów metaloorganicznych na bazie cynku, cyny i tytanu. Syntezę PBAT można podzielić na trzy etapy: wstępne mieszanie, prepolimeryzację i polimeryzację właściwą. Wytwarzanie PBAT wymaga długiego czasu reakcji, wysokiej próżni, temperatury powyżej 190 °C i usuwania produktu ubocznego – cząsteczek wody [**54**].



Schemat 10. Proces polikondensacji PBAT [54]

Powyższa reakcja wymaga zachowania równowagi stechiometrycznej między reaktywnymi grupami kwasów i grupami hydroksylowymi. Zapewnienie tych warunków jest konieczne i ma na celu zwiększenie konkurencyjności reakcji kondensacji w stosunku do innych procesów oraz umożliwia usuwanie produktów ubocznych reakcji [55]. PBAT produkowany jest na skalę przemysłową przez firmę BASF (Niemcy) pod nazwą ECOFLEX, przez firmę KINGFA (Chiny) pod nazwą ECOPOND, przez firmy TUNHE i XINFU (Chiny) oraz NOVAMONT (Włochy) pod nazwą handlową ORIGO-BI [54].

PBAT charakteryzuje się właściwościami mechanicznymi zbliżonymi do LDPE i LLDPE. Jednak jego charakterystyka zależy w dużym stopniu od procentowej zawartości komponentów alifatycznych i aromatycznych. Wzrost zawartość tereftalanu butylenu w kopolimerze powoduje znaczny spadek wydłużenia przy zerwaniu [**11**]. Na przykład, kopolimer zawierający 40% molowych tereftalanu butylenu wykazywał wydłużenie przy zerwaniu ok. 1550%, podczas gdy dla próbki zawierającej 60% domen aromatycznych wynosiło ono zaledwie 350%. Przy wzroście zawartości jednostek tereftalanowych o 20% moduł Younga wzrastał z 40 do 230 MPa. Jak można było oczekiwać, szybkość biodegradacji kopoliestru malała wraz ze wzrostem zawartości tereftalanu butylenu [**56**].

PBAT wykazuje dobre właściwości termiczne [54]. Topnienie materiału rejestrowane na termogramach DSC w postaci szerokiego piku mieściło się w zakresie 115 – 125 °C i zależało od stopnia krystaliczności badanej próbki, natomiast krystalizacja zachodziła już w ok. 60 °C. Rozkład termiczny rozpoczynał się w temperaturze zbliżonej do 315 °C, a 50% ubytek masy obserwowano w 430 °C [11]. W rezultacie, dzięki tak korzystnym właściwościom termicznym, kopolimer może być z powodzeniem poddawany konwencjonalnym procesom przetwarzania, takim jak wytłaczanie, wtryskiwanie czy rozdmuch.

PBAT jest semikrystalicznym kopolimerem, w którym struktura krystaliczna może przybierać dwie formy. Gan i in. stwierdzili, że jeśli w PBAT zawartość tereftalanu butylenu jest mniejsza niż 20% mol. to krystalizuje on w sieci adypinianu butylenu, natomiast gdy jego stężenie wzrośnie do ponad 30%, krystalizuje w sieci tereftalanu butylenu. W zakresie 20-30% powstają kryształy mieszane [57]. Natomiast według Cranstona i in. przy stężeniu 44% mol. tereftalanu butylenu tworzą się wyłącznie kryształy zbudowane z tych podjednostek [58]. Kopolimer wykazywał jedno przejście szkliste w temperaturze -31 °C i szeroki pik topnienia przy ok. 125 °C, co odpowiada obniżeniu temperatury przemiany o około 100 °C w porównaniu do homopolimeru poli(tereftalanu butylenu). Z kolei wyniki badań NMR sugerowały, że oba składniki ulegają krystalizacji, co potwierdziły również testy WAXD prowadzone przez Shi i in. [59].

Witt i in. stwierdzili, że szybkość degradacji PBAT w teście symulowanego kompostowania w 60 °C była pochodną zawartości pierścieni aromatycznych. Przy stężeniu pochodnych kwasu ftalowego nie przekraczającym 50% mol. proces zachodził z satysfakcjonującą wydajnością. Zaszczepienie pożywki pozwoliło udowodnić, że

28

wszystkie monomery powstające w wyniku degradacji były łatwo metabolizowane przez mikroflorę. PBAT spełniało wszystkie kryteria niezbędne do zakwalifikowania materiału jako kompostowalnego, biorąc pod uwagę biodegradację i jakość kompostu spełniającego wymagania norm PN-EN 13432:2002 i ASTM D6400 [**60, 61, 62**].

Spośród kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych PBAT jest najbardziej atrakcyjnym materiałem z perspektywami na coraz szersze zastosowania. Jest uważany za obiecujący materiał nie tylko w przemyśle opakowaniowym i rolniczym, lecz również w bardziej wymagających dziedzinach, takich jak medycyna regeneracyjna czy opakowania aktywne. Dlatego w przeszłości podjęto wiele prób modyfikacji kopolimeru pod kątem rozszerzenia jego zastosowań. Jedną z nich było dodanie do PBAT nizyny (środka konserwującego o działaniu przeciwbakteryjnym) w celu wytworzenia aktywnego opakowania do żywności [63]. Jednak okazało się, że wraz ze wzrostem zawartości procentowej nizyny następowało wyraźne pogorszenie właściwości mechanicznych materiału. Intensywne badania prowadzono również nad opracowaniem blendy PBAT z PLA. W celu uzyskania zadowalającego stopnia jednorodności materiału, konieczne było zastosowanie wysokiej temperatury przetwarzania. Powodowała ona jednak przyspieszoną degradację poliestru, co prowadziło do niekorzystnych zmian właściwości termomechanicznych [64]. Natomiast blendy w których PLA i PBAT stanowiły dwie niemieszające się fazy, charakteryzowały się korzystniejszymi właściwościami. Jiang i in. wykazali, że już 5% dodatek PBAT do PLA powoduje znaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie, przy jednoczesnym zachowaniu wartości wydłużenia przy zerwaniu i modułu Younga. Natomiast poprawa udarności obserwowana była dopiero przy 10% dodatku kopolimeru [65].

Folie PBAT stosowane w ogrodnictwie i rolnictwie pomagają w ochronie roślin i zapewniają lepsze warunki ich wzrostu. Są one narażone na działanie promieniowania UV, które oddziałując z grupami karbonylowymi może inicjować reakcje Norish I i Norish II oraz ich przedwczesną dekompozycję [**66**]. W celu zmniejszenia fotodegradacji Kijchavengkul i in. badali zastosowanie hydroksytoluenu i sadzy w charakterze przeciwutleniaczy. W obecności dodatków PBAT był mniej podatny na sieciowanie i biodegradację, lecz bardziej kruchy [**67**]. Literatura przedmiotu obejmuje również wiele prac dotyczących modyfikacji PBAT przy zastosowaniu różnego typu napełniaczy, takich jak ciekłokrystaliczne polimery [**68**], montmorylonit [**69**] i nanorurki [**70**]. Działania te miały na celu poprawę właściwości użytkowych materiału.

2.3.4. Poliwęglan alifatyczny – poli(węglan trimetylenu)

W przeciwieństwie do poliwęglanów aromatycznych należących do ważnych tworzyw konstrukcyjnych, alifatyczne poliwęglany budziły w przeszłości mniejszym zainteresowaniem ze względu na niewielką stabilność termiczną i podatność na hydrolizę [71]. Jednak dla Duranda i in. stanowiły one atrakcyjny materiał do badań, którego modyfikacja doprowadziła do powstania polimeru reagującego na bodźce. Alifatyczne poliwęglany o niskiej temperaturze zeszklenia funkcjonalizowane furanem były sieciowane w reakcji Dielsa-Aldera bis-maleimidem [72]. Proces był odwracalny termicznie w 70 °C, a właściwości uzyskanego produktu zależały od zawartości furanu.

Tak jak w przypadku poliestrów alifatycznych, degradowalność poliwęglanów alifatycznych jest poszukiwaną zaletą w zastosowaniach medycznych. Wyroby z nich wykonane nie wymagają w przypadku implantacji usuwania, co eliminuje konieczność ponownej interwencji chirurgicznej. W niektórych zastosowaniach poliestry w trakcie degradacji tworzyły mikrośrodowisko o odczynie kwasowym, co powodowało stany zapalne i inaktywację cząsteczek aktywnych biologicznie. Takie zjawisko zaobserwowano w przypadku mikrokapsułkowania białek lub plazmidowego DNA w poli(laktydzie-*co*-glikolidzie) [**73**]. Akceptowalna biokompatybilność i wolniejsza degradacja poliwęglanów umożliwia uzyskanie lepszej biofunkcjonalności.

W literaturze szeroko opisane są modyfikacje poliestrów alifatycznych poprzez kopolimeryzację z węglanami. Chemia tej grupy związków obejmuje poliwęglany aromatyczne otrzymywane z bisfenolu A i fosgenu oraz poliwęglany alifatyczne. Wyroby medyczne wykonane z poliwęglanów aromatycznych nie są poddawane sterylizacji radiacyjnej, gdyż mimo dużej zawartości pierścieni arylowych w trakcie procesu ulegają one degradacji [74]. Pod tym kątem przebadano również poliwęglany alifatyczne, których przykładem może być poli(węglan trimetylenu) (PTMC) [71]. Prowadzono również odwracalne sieciowanie poli(węglanu trimetylenu) funkcjonalizowanego kumaryną za pomocą reakcji fotochemicznej [75].

Polimer PTMC o niskiej masie cząsteczkowej jest lepką cieczą, a wraz ze wzrostem długości łańcuchów staje się amorficznym ciałem stałym o dużej elastyczności [**76**]. Pego i in. wykazali, że jego zdolność do odkształcenia pod wpływem przyłożonego naprężenia zależy w dużej mierze od masy cząsteczkowej związku. Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej rośnie moduł Younga i naprężnie przy zerwaniu. Dla próbek o masie cząsteczkowej powyżej 200 kg/mol zaobserwowano po osiągnięciu granicy plastyczności wzrost naprężenia w funkcji odkształcenia [**77**]. Zdaniem autorów zjawisko

to jest związane z rozprostowywaniem łańcuchów w wyniku rozciągania, co powoduje ich równoległe ułożenie względem siebie. Takie rozmieszczenie makrocząsteczek zmniejsza możliwość poślizgu jednego łańcucha względem drugiego, powodując wzrost odziaływań między nimi, a w konsekwencji wzrost naprężenia przy zerwaniu.

2.3.5. Kopolimer poli(estrowo-węglanowy) – poli(L-laktyd-co-węglan trimetylenu)

Obiecującym rozwiązaniem wydaje się być połączenie wcześniej opisanego w pkt. 2.3.1 PLA charakteryzującego się znacznymi wartościami naprężenia przy zerwaniu, lecz dużą kruchością, z elastycznymi domenami zbudowanymi z merów takich jak węglan 1,3-trimetylenu (TMC), glikolid (GA) czy ε-kaprolakton (ε-CL) w celu uzyskania materiału o zadanych właściwościach [**78**, **79**]. Dla zastosowań biomedycznych PLA modyfikuje się przy użyciu TMC również w celu zmniejszenia kwasowości powstających produktów degradacji, które mogą powodować miejscowe stany zapalne w organizmie [**80**]. Kopolimery P(LA-TMC) zbadano pod kątem zastosowań w inżynierii tkankowej mięśnia sercowego [**81**], do regeneracji nerwów [**82**], implantów chrząstki [**83**] oraz nośników do kontrolowanego uwalniania leku [**84**].

Li i in. przedstawili opis widm FTIR poli(laktydu-*co*-węglanu trimetylenu) o różnej zawartości procentowej polilaktydu. Ich przebieg porównano z widmami homopolimerów PLA i PTMC oraz ich blend, Rys.3. [**12**].



Rys.3. Widma FTIR zarejestrowane dla blend PLA i PTMC oraz kopolimerów P(LA-TMC) o różnej zawartości procentowej polilaktydu [**12**]: (A) kopolimery P(LA- TMC)-9 (90%/10%), P(LA-TMC)-7 (70%-30%), P(LA-TMC)-5 (50%/50%) i (B) blendy PLA/PTMC-9 (90%/10%), PLA/PTMC-7 (70%/30%), PLA/PTMC- 5 (50%/50%)

Pasma absorpcji przy liczbach falowych 2997 i 2946 cm⁻¹ przypisano drganiom rozciągającym grup C–H i –CH₃. Drgania rozciągające odpowiadające wiązaniu karbonylowemu C=O obserwuje się jako pasmo przy ok. 1747 cm⁻¹. Między 1500 a 1360 cm⁻¹ występują drgania deformacyjne – CH i –CH₃. W zakresie od 1000 do 1300 cm⁻¹ można zaobserwować drgania rozciągające grup C–O. Pasmo przy 868 cm⁻¹ przypisano drganiom rozciągającym C–COO w fazie amorficznej, a przy 756 cm⁻¹ drganiom deformacyjnym C=O w fazie krystalicznej [**12**, **85**]. Autorzy stwierdzili również, że wraz ze wzrostem zawartości jednostek węglanowych pasmo przy 2946 cm⁻¹ maleje. Obserwowany efekt mógł być spowodowany zawadą przestrzenną grupy –CH₃ lub wpływem wiązania wodorowego. Znaczne różnice w przebiegu widm FTIR zaobserwowano dla PLA poddanego działaniu promieniowania UV, co przypisano częściowej fotodegradacji materiału [**86**].

Rys.4. przedstawia mikrofotografie SEM przekrojów folii PLA i kopolimerów P(LA-TMC) [12]. Przekrój poprzeczny PLA ma strukturę lamelarną. Wraz ze wzrostem zawartości TMC lamele stopniowo zanikają, a dla stosunku składników 50%/50% pojawia się struktura porowata. Zmiany wskazują na znaczną ewolucję morfologii materiałów wraz ze spadkiem udziału LA w kopolimerze.



Rys.4. Mikrofotografie SEM wykonane dla PLA oraz kopolimerów P(LA-TMC) o stosunku składników P(LA-TMC)-9 (90%/10%), P(LA-TMC)-7 (70%/30%), P(LA-TMC)-5 (50%/50%) [**12**]

Z punktu widzenia właściwości przetwórczych istotne znacznie ma fakt, iż początkowe i maksymalne temperatury rozkładu folii wykonanych z kopolimerów P(LA-TMC) są niższe niż folii wykonanych z PLA [12]. Temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy folii P(LA-TMC) maleją wraz ze wzrostem zawartości TMC, co ma związek z wyższą temperaturą rozkładu PLA niż PTMC. Za początkowy etap rozkładu termicznego uważa się degradację szkieletu węglowego –C–C– w łańcuchu węglowodorowym. Warto podkreślić, iż blendy o takiej samej zawartości PLA i PTMC, co ich odpowiedniki połączone wiązaniami chemicznymi w jeden łańcuch (kopolimery), charakteryzują się wyższą temperaturą maksymalnej szybkości ubytku masy o co najmniej 10 °C [12].

Fuoco i in. badali możliwość zastosowania kopolimerów PLA zawierających 5, 10 i 18% TMC do wytwarzania nici chirurgicznych wielowłókienkowych metodą szybkiego przędzenia ze stopu. Wykazali oni, że ogólny stopień krystaliczności, właściwości termiczne i podatność na rozciąganie malały wraz ze wzrostem zawartości PTMC [**87**].

Li i in. badali ubytek masy P(LA-TMC) w czasie przechowywania charakteryzujący szybkość degradacji polimerów [**88**]. Wykazali oni, że większy ubytek masy jest obserwowany dla kopolimeru zawierającego po 50% wagowych LA i TMC w porównaniu z próbką zawierającą 85% LA. Temperatura przejścia szklistego (T_g) kopolimeru malała wraz z upływem czasu degradacji. Dla próbki kontrolnej kopolimeru wynosiła ona ok. 50 °C, natomiast po 309 dniach przechowywania obserwowano jej spadek o ok. 6 °C. Podobny trend stwierdzono w odniesieniu do temperatury zimnej krystalizacji. Wraz ze wzrostem zawartości TMC nie obserwowano natomiast zmian temperatury topnienia segmentów estrowych, lecz udział fazy krystalicznej wyraźnie malał, natomiast dla stosunku składników TMC/LA wynoszącego 85/15 kopolimer był całkowicie amorficzny.

Entalpia topnienia ΔH_m kopolimeru o stosunku składników LA/TMC równym 50%/50% wag. wynosiła odpowiednio 0,3 J/g, 0,5 J/g, 1,0 J/g, 1,7 J/g, 2,6 J/g i 3,5 J/g, dla czasów degradacji 9, 40, 65, 140, 215 i 309 dni. Wzrost ΔH_m świadczył o wzroście krystaliczności w segmentach LA, spowodowanym rosnącą mobilnością krótkich łańcuchów powstających w wyniku degradacji [**88**].

33

2.4. Biodegradacja polimerów

Tworzywa sztuczne są w różnym stopniu podatne na degradację. Degradacja materiału może zachodzić w wyniku działania czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych. Czynniki inicjujące degradację polimerów oraz wynikające z ich działania rodzaje degradacji zestawiono w poniższej Tab.1. [**89**].

Rodzaj degradacji	Czynniki inicjujący
Biodegradacja	Organizmy
Fotodegradacja	Promieniowanie
Degradacja termiczna	Temperatura
Degradacja hydrolityczna	Woda
Degradacja mechaniczna	Naprężenia
Degradacja środowiskowa	NO_2 , SO_2 , CO , H_2O_2 , O_2 , metale

Tab.1. Rodzaje degradacji oraz czynniki je inicjujące [89]

Każdy z rodzajów degradacji może zachodzić samodzielnie lub jednocześnie z destrukcją spowodowaną kilkoma innymi czynnikami. Szybkość rozkładu polimerów zależy przede wszystkim od ich właściwości fizykochemicznych. Przyjmuje się, że istnieje kilka ogólnych zasad określających podatność danego polimeru na degradację. Bardziej wrażliwe na degradację są polimery amorficzne niż krystaliczne, oraz te o budowie liniowej niż rozgałęzionej. Ponadto im wyższa masa cząsteczkowa polimeru, tym rozkład jest wolniejszy. Podatność na degradację uzależniona jest również od obecności w makrocząsteczce określonych grup chemicznych, np. estrowych, amidowych czy mocznikowych, które ulegając hydrolizie przyspieszają rozkład polimeru [**90**].

Proces biodegradacji, czyli rozkład materiałów przez czynniki biotyczne, jest nieodwracalny i poza zmniejszeniem masy molowej materiału powoduje utratę jego właściwości użytkowych, fragmentację, pogorszenie właściwości mechanicznych, i w efekcie końcowym, rozpad na związki małocząsteczkowe. Wpływ na jego przebieg ma temperatura, pH, zawartość wilgoci, obecność tlenu lub jego brak, rodzaj aktywnych mikroorganizmów oraz kształt gotowego wyrobu. Poza biodegradacją mogą zachodzić inne procesy dekompozycji, takie jak: biokorozja, degradacja *in vivo* oraz samoczynny rozpad w środowisku [**91**].
Z punktu widzenia zastosowania wybranych poliestrów biodegradowalnych do zastosowań medycznych, ważnym zagadnieniem pozostaje degradacja hydrolityczna materiału. W tym przypadku czynnikiem wpływającym na szybkość degradacji jest chemiczna stabilność wiązań hydrolizujących w materiale. Wiązania estrowe hydrolizują szybciej niż amidowe, lecz wolniej niż bezwodniki kwasowe. Duże znaczenie ma również możliwość przenikania wody do wnętrza materiału. Na przykład, hydrofobowy polilaktyd degraduje znacznie wolniej niż hydrofilowy poliglikolid, chociaż w obu związkach występuje wiązanie estrowe o zbliżonej reaktywności względem wody [**92**]. Przebieg reakcji hydrolizy w polilaktydzie przedstawiono na Schemacie 11.



Schemat 11. Hydroliza PLA [92]

Nie bez znaczenia jest również morfologia degradowanego polimeru. Stereoizomery poli(L-laktydu) oraz poli(D,L-laktydu) posiadają identyczne wiązania chemiczne oraz podobną hydrofobowość, lecz poli(D,L-laktyd) degraduje znacznie szybciej niż poli(L-laktyd). Jest to spowodowane jego amorficznością sprzyjającą szybszej absorpcji wody. Na proces wpływają również czynniki takie jak: obecność wiązań sieciujących, początkowa masa cząsteczkowa, polidyspersyjność, brak bocznych odgałęzień w łańcuchu, obecność katalizatorów, dodatków, plastyfikatorów i geometria próbki [**91**, **93**].

2.5. Wpływ promieniowania jonizującego na polimery

Podczas ekspozycji polimerów na promieniowanie jonizujące generowane są stany wzbudzone, jony i wolne rodniki inicjujące reakcje chemiczne, w następstwie których materiał może zmieniać właściwości fizykochemiczne i mechaniczne. Stosowanie modyfikacji radiacyjnej, jak również zastosowanie w niektórych przypadkach promieniowania jonizującego w celu sterylizacji, sprawia, że zachodzi potrzeba określania jakościowo i ilościowo wprowadzonych zmian, zarówno z punktu widzenia trwałości produktu, jak i jego właściwości użytkowych. O ile chemia radiacyjna tradycyjnych polimerów, takich jak PE, PP, PET czy polimerów biodegradowalnych, np. PLA, została w przeszłości wnikliwie zbadana i jest niezwykle pomocna w zrozumieniu procesów radiacyjnych prowadzących do fizycznych i chemicznych modyfikacji napromieniowanego materiału, o tyle oddziaływanie promieniowania jonizującego na biodegradowalne kopolimery nie jest w pełni poznane. W związku z tym, że właściwości kopolimerów często nie są addytywne, tzn. nie są proporcjonalne do zawartości poszczególnych składników, wykonane w ramach niniejszej pracy badania są celowe zarówno pod względem poznawczym, jak i praktycznym.

2.5.1. Procesy radiacyjne w polimerach

Pod wpływem promieniowania jonizującego w polimerach zachodzą następujące procesy chemiczne: sieciowanie, degradacja, przeniesie wodoru, lokalizacja centrum rodnikowego w miejscu korzystniejszym termodynamicznie, utlenianie, zmiana liczby i charakteru wiązań podwójnych, emisja niskocząsteczkowych produktów gazowych oraz utlenianie [**94**]. Trzy pierwsze z wymienionych powyżej zjawisk przedstawiono na Schemacie 12.





Sieciowanie jest związane z tworzeniem, pod wpływem promieniowania jonizującego, dodatkowych wiązań kowalencyjnych między łańcuchami makrocząsteczek. Natomiast degradacja to proces rozkładu polimeru, powodujący pękanie łańcuchów i obniżenie masy cząsteczkowej. Najczęściej zjawiska te występują jednocześnie, a ich intensywność zależy w dużym stopniu od rodzaju polimeru

i wielkości dawki pochłoniętej. Niekiedy można zastosować takie warunki napromieniania, w których dominującą rolę będzie pełnić sieciowanie [**95**], chociaż znane są przypadki, kiedy bardziej pożądany jest proces degradacji, np. na skalę przemysłową wykorzystywane jest zjawisko inicjowanego radiacyjnie rozpadu poli(tetrafluoroetylenu) (PTFE) do postaci proszku, stosowanego jako dodatek do smarów [**96**], czy zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej kauczuku butylowego w celu ułatwienia rozdrabniania produktu przeznaczonego do recyklingu [**97**].

Efekty chemiczne promieniowania są określane ilościowo za pomocą wydajności radiacyjnej G(X), zdefiniowanej jako stosunek ilości n(X) substancji X, wytworzonej lub zniszczonej, do energii E pochłoniętej przez ośrodek: G(X) = n(X)/E. Jednostką SI wartości G(X) jest mol/J. W chemii radiacyjnej używana jest mniejsza jednostka wyrażana w µmol/J. We wcześniejszych pracach wartości G(X) były podawane w postaci liczby cząsteczek powstających lub niszczonych na 100 eV pochłoniętej energii [**95**].

Energia promieniowania absorbowana przez materię wyrażana jest ilościowo jako dawka pochłonięta D, którą definiuje się jako energię E pochłoniętą przez materię na jednostkę masy m, D=E/m. Jej jednostką jest grey (Gy) określający energię pochłoniętą w dżulach (J) na jednostkę masy wyrażoną w kg.

Wydajność radiacyjna pękania łańcuchów polimerów (degradacji) (*ang. radiation yield of scisson - G_s*) i sieciowania (*ang. radiation yield of crosslinking - G_s*), definiuje się jako liczbę pęknięć łańcuchów polimeru lub liczbę wiązań tworzących się między nimi w wyniku pochłonięcia dawki D.

Średnia masa cząsteczkowa maleje jeśli $G_x < G_s$. Dla zależności $G_x > 4G_s$ sieciowanie jest procesem dominującym. Natomiast w przypadku pośrednim można obserwować dla małych dawek powstawanie łańcuchów bocznych, zwykle powyżej 40 merów (*ang. branching*), zaś dla większych dawek proces sieciowania, któremu towarzyszy degradacja. Generowanie łańcuchów bocznych prowadzi do tworzenia struktur, które mogą przybierać postać mikrożeli niewykrywalnych metodą frakcji żelowej [**98**]. Tego typu modyfikacja polimeru prowadzi przede wszystkim do zmiany jego właściwości reologicznych.

W Tab.2. wymieniono wartości wydajności radiacyjnych degradacji G_s , sieciowania G_x i ich stosunku G_s/G_x dla niektórych powszechnie stosowanych materiałów polimerowych napromieniowanych w temperaturze pokojowej w atmosferze beztlenowej (jeśli nie wskazano inaczej).

Tab.2. Przykładowe wartości	G _s , G _x	i Gs/Gx dla	a wybranych	polimerów [99]
-----------------------------	---------------------------------	-------------	-------------	-------------------------

Polimer	Gx	Gs	Gs/Gx
Polietylen niskiej gęstości	1,42	0,48	0,34
Polietylen wysokiej gęstości	0,96	0,19	0,20
Izotaktyczny polipropylen	0,16-0,26	0,29-0,31	1,1-1,5
Ataktyczny polipropylen	0,4-0,5	0,3-0,6	0,7-0,9
Poli(metakrylan metylu)	< 0,50	1,1-1,7	> 2
Poli(tetrafluoroetylen)	0,1-0,3	3,0-5,0	10
Kauczuk naturalny	1,3-3,5	0,1-0,2	0,14
Nylon-6	0,35-0,7	0,7	1,0
Nylon-6,6	0,5-0,9	0,7-2,4	1,4
Poli(octan winylu)	0,1-0,3	0,06	0,2
Poli(fluorek winylidenu)	0,6-1,0	0,30-0,6	0,3
Poli(akrylan metylu)	0,45-0,52	0,08	0,15
Polistyren	0,019-0,051	0,0094-0,019	0,4
Polibutadien	5,3	0,53	0,10
Poliizobutylen	0,05-0,5	5	> 10
Kauczuk butylowy	< 0,5	2,9-3,7	> 6
Polilaktyd [100]	1,97 (powietrze)	_	_
I omaktyd [100]	0,83 (próżnia)		
Poli(tereftalan etylenu) [101]	0,023	_	_
	(powietrze)	-	-

"-" brak danych

Polimery przyjmujące niższe wartości G_s niż G_x są bardziej odporne radiacyjnie. G_x dla polietylenu jest o około jeden rząd wielkości większe niż dla polistyrenu, co wskazuje na efekt ochronny pierścieni aromatycznych rozpraszających energię radiacyjną. Wartości G_x i G_s przedstawione w Tab.2. wahają się w granicach 0,1-10. Stosunek między nimi dla różnych dawek pokazuje w przybliżeniu zmiany średniej masy cząsteczkowej polimerów, co ilustruje Rys.5.

Często zakłada się, że materiały amorficzne wykazują większą odporność radiacyjną w porównaniu z materiałami krystalicznymi z uwagi na większą podatność na sieciowanie związaną z ruchami konformacyjnymi łańcuchów sprzyjającymi rekombinacji rodników. Z drugiej strony, regularna sieć krystaliczna polimerów

semikrystalicznych o małej ilości defektów zmniejsza wrażliwość na promieniowanie, ułatwiając rozpraszanie energii i rekombinację produktów pierwotnych w efekcie klatkowym.



Rys.5. Przykładowe zależności średniej masy cząsteczkowej od dawki dla różnych wartości G_s i G_x [**102**]

Mała rozpuszczalność tlenu w polimerze oraz niski współczynnik jego dyfuzji zwiększa odporność na degradację oksydacyjną. Przykładem takiego materiału mogą być żywice epoksydowe [**103**].

2.5.2. Wpływ warunków napromieniowania na efekty indukowane w polimerach

Efekty radiacyjne zależą nie tylko od chemicznej struktury i właściwości materiału, lecz również od warunków w jakich prowadzony jest proces napromieniowania. Napromieniowanie polimerów w obecności tlenu może skutkować silną tendencją do degradacji materiału w wyniku zachodzącego procesu utleniania rodników. Reakcje rodnikowe zachodzące podczas ekspozycji na promieniowanie jonizujące w obecności tlenu można przedstawić jako sekwencję następujących zdarzeń [**104**]:

- inicjacja:

$$\mathbf{R}\mathbf{H} \longrightarrow \mathbf{R}^{\bullet} + \mathbf{H}^{\bullet} \tag{1}$$

- propagacja:

 $R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet}$ (2)

$$ROO^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet}$$
(3)

- rozgałęzienie łańcuchów:

 $ROOH \longrightarrow RO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$ (4)

 $ROOH + RH \longrightarrow RO^{\bullet} + R^{\bullet} + H_2O$ (5)

 $2 \operatorname{ROOH} \longrightarrow \operatorname{RO}^{\bullet} + \operatorname{ROO}^{\bullet} + \operatorname{H}_2 O \tag{6}$

RO•	+ RH -	\rightarrow ROH + R•	(7)	

•OH + RH \longrightarrow H₂O + R• (8)

- terminacja:

$$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \longrightarrow ROOR + O_2$$
 (9)

$$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \longrightarrow RO^{\bullet} + RO^{\bullet} + O_2$$
 (10)

$$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \longrightarrow produkty nieaktywne + O_2$$
 (11)

$$\mathbf{R}^{\bullet} + \mathbf{ROO}^{\bullet} \longrightarrow \mathbf{ROOR}$$
(12)

$$\mathbf{R}^{\bullet} + \mathbf{R}^{\bullet} \longrightarrow \mathbf{R} \cdot \mathbf{R}$$
(13)

Proces utleniania polimerów inicjowany promieniowaniem jonizującym jest rekcją łańcuchową. Jak przedstawiono w powyższej sekwencji reakcji, jeden rodnik może powodować utworzenie wielu grup funkcyjnych zawierających tlen, które wcześniej w polimerze nie występowały. W konsekwencji zmianie ulegają fizykochemiczne właściwości napromieniowanego materiału. Proces ten zależy od rozpuszczalności tlenu w polimerze, szybkości dyfuzji tlenu i szybkości jego zużywania w reakcjach utleniania, mocy dawki promieniowania oraz geometrii próbki.

Polimery w postaci folii i włókien, ze względu na znaczny stosunek powierzchni materiału do ich masy, mają zwiększony kontakt z tlenem, a co za tym idzie łatwiej ulegają utlenieniu. Szybkie jednorazowe napromieniowanie dużą dawką daje efekt zbliżony do ekspozycji w atmosferze gazu obojętnego, gdyż w krótkim czasie dyfuzja tlenu do wnętrza polimeru nie jest możliwa. W takim przypadku zewnętrzne warstwy materiału mogą ulec degradacji oksydacyjnej, podczas gdy jego wnętrze może w dużym stopniu zachować swoje właściwości, a nawet ulegać sieciowaniu.

Kolejnym ważnym czynnikiem wpływającym na skutki wynikające z ekspozycji promieniowanie jonizujace jest temperatura. Napromieniowanie polimeru na temperaturze niższej niż temperatura zeszklenia (np. napromieniowanie W w temperaturze suchego lodu czy ciekłego azotu) powoduje generowanie dużej ilości stosunkowo trwałych rodników, których rekombinacja jest zahamowana ze względu na znaczne ograniczenie ruchów konformacyjnych łańcuchów. Natomiast napromieniowanie polimeru w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia zwiększa prawdopodobieństwo sieciowania, szczególnie gdy zbliża się ona do temperatury topnienia [94].

Na stężenie rodników generowanych w danej chwili wpływa szybkość dawkowania (moc dawki). W przypadku napromieniowania polimerów w źródłach

gamma moc dawki jest mała (rzędu kGy/h), co skutkuje niewielkim stężeniem chwilowym rodników. W tym przypadku prawdopodobieństwo spotkania się dwóch rodników jest małe i przeważają reakcje jednorodnikowe prowadzące do degradacji lub utleniania. Natomiast podczas ekspozycji na promieniowanie z użyciem wiązki wysokoenergetycznych elektronów, moc dawki jest duża (rzędu kGy/s), a zatem w krótkim czasie generowana jest duża populacja rodników. W związku z tym z większym prawdopodobieństwem mogą zachodzić rekcje z udziałem dwóch rodników, np. procesy rekombinacji prowadzące do sieciowania [**95**].

2.6. Wpływ promieniowania jonizującego na wybrane poliestry i ich kopolimery

Już w latach 60-tych ubiegłego wieku D'Alelio i in. badali efekty radiacyjne w alifatycznych poliestrach. Analizowane zmiany lepkości wskazywały, że w wyniku napromieniowania wydajność sieciowania wzrastała wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych w stosunku do liczby grup estrowych w łańcuchu głównym [**105**].

W przypadku poliestrów alifatycznych większość wykonanych wcześniej badań wskazywała, że inicjowane radiacyjnie pękanie łańcuchów zachodzi głównie w rejonach grup estrowych, zatem w przypadku krótkich mostków węglowodorowych między jednostkami estrowymi bardziej prawdopodobna była degradacja [106]. Im dłuższe łańcuchy wiążą grupy estrowe, tym ważniejszą rolę odgrywa sieciowanie radiacyjne [107].

W ostatnich latach prowadzono wiele prac koncentrujących się na badaniu wpływu promieniowania jonizującego na PGA, PLA, PCL, poli(laktyd-*co*-kaprolakton) P(LA-CL) i polihydroksymaślan (PHB). W PCL napromieniowanym dawkami mniejszymi niż 150 kGy nie obserwowano frakcji żelowej wskazującej na proces sieciowania [**107**]. Natomiast w przypadku napromieniowania w stanie stopionym lub przechłodzonym (w 45 °C po stopieniu w 80 °C) materiał ulegał sieciowaniu już po napromieniowaniu dawką 40 kGy, co wiązano ze zwiększoną mobilnością łańcuchów. Filipczak i in. potwierdzili, że w temperaturze topnienia (ok. 60 °C) wydajność sieciowania PCL znacznie wzrasta, szczególnie w atmosferze beztlenowej [**108**].

Badano również wpływ sterylizacji za pomocą promieniowania gamma na dwa poliestry alifatyczne PLLA i PCL [**109**]. Stwierdzono, że oba materiały ulegają degradacji, jednak zakres obserwowanych zmian był mniejszy w PCL niż w PLLA. W temperaturze ciekłego azotu populacja rodników w PLLA była znacznie większa niż w PCL. Podczas pięciomiesięcznego przechowywania morfologia poliestrów ulegała istotnej rekonstrukcji, na co wskazywały zmiany właściwości termicznych i reologicznych.

Biodegradowalne mikrosfery przeznaczone do stosowania pozajelitowego w nowoczesnych systemach dostarczania leków często wykonane są na bazie poli(laktydu-*co*-glikolidu) [**34**]. Ze względu na małą odporność termiczną ($T_g \sim 40$ °C), rekomendowaną metodą sterylizacji jest w tym przypadku zastosowanie promieniowania jonizującego [**110**]. Jednak w wyniku sterylizacji radiacyjnej mikrosfery degradują, a redukcja ich masy cząsteczkowej wpływa na kształt i średnicę produktu. Stwierdzono, że łańcuchy, które zakończone są grupami karboksylowymi, są bardziej wrażliwe na promieniowanie niż te, w których grupy końcowe są zestryfikowane. Wyniki badań wykonanych metodą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) wskazywały, że stosując tę samą dawkę pochłoniętą, mniej rodników powstaje w trakcie ekspozycji na strumień elektronów niż na promieniowanie gamma [**110**]. Dorati i in. zaobserwowali, że szybkość uwalniania białka z mikrosfer zawierających 15% i 30% PEG w PLA ulega po napromieniowaniu zmniejszeniu. Nie stwierdzono natomiast analogicznego efektu w mikrosferach zawierających mniejsze ilości glikolu etylenowego [**111**].

W poliestrach alifatycznych inicjowane radiacyjnie procesy koncentrują się przede wszystkim na reakcjach zachodzących w estrowej grupie funkcyjnej i jej sąsiedztwie. Faucitano i in. zaproponowali następujący anionowy mechanizm pękania łańcuchów poliestrów, Schemat 13. [**112**].



Schemat 13. Ścieżka anionowa inicjowanej radiacyjnie degradacji poliestrów alifatycznych [**112**]

Faucitano i in. sugerowali, że główna ścieżka degradacji, której prekursorem jest anionorodnik, zachodzi według mechanizmu (a), natomiast mechanizm (b) jest mniej prawdopodobny. Anion alkoholanowy może być po neutralizacji prekursorem grupy hydroksylowej –CH(R)OH stanowiącej zakończenie łańcucha.

Kationorodniki poliestrów wykryto wyłącznie w niskich temperaturach w chlorofluorowęglowodorowych matrycach efektywnie stabilizujących kationy. Główną reakcją następczą jest przeniesienie wodoru prowadzące do powstania protonowanego jonu estrowego i rodnika alkilowego. W wyniku tego procesu zachodzi separacja ładunku i niesparowanego spinu. Schemat 14. przedstawia zaproponowany cykl reakcji zachodzących według mechanizmu kationowego.



Schemat 14. Ścieżka kationowa inicjowanych radiacyjnie reakcji w poliestrach alifatycznych [**112**]

W przeciwieństwie do mechanizmu anionowego, w wyniku reakcji następczych kationorodnika nie zachodzi pękanie łańcucha głównego polimeru, lecz utworzenie rodnika z centrum zlokalizowanym na atomie węgla.

2.6.1. Wpływ promieniowania jonizującego na polilaktyd

Dostępnych jest wiele doniesień literaturowych opisujących wpływ promieniowania jonizującego na poliestry alifatyczne, wśród których ważne miejsce zajmuje PLA. Polimer ten w wyniku ekspozycji na promieniowanie jonizujące ulega głównie degradacji, co stanowi poważny problem z punktu widzenia zastosowania sterylizacji radiacyjnej do wyrobów medycznych z niego wytworzonych [**113**]. Między innymi z tego powodu jest on szeroko badany pod kątem poprawy odporności na promieniowanie jonizujące, np. przez kopolimeryzację.

PLA jest przykładem polimeru semikrystalicznego, tzn. zawiera zwykle zarówno fazę amorficzną, jak i krystaliczną. Bliskie sąsiedztwo łańcuchów polimeru w uporządkowanej strukturze krystalicznej sprawia, że spułapkowane w sieci rodniki, powstające podczas napromieniowania rekombinują w tzw. "efekcie klatkowym" [**114**]. Badania dotyczące degradacji radiacyjnej polimerów zawierających atomy tlenu

w łańcuchu głównym, np. polioksymetylenu (POM), wykazywały, że wiązania C-O odgrywają ważną rolę w procesie degradacji [115]. Loo i in. sugerowali, że dominującym efektem napromieniania wiązką wysokoenergetycznych elektronów w temperaturze pokojowej zarówno w przypadku PLA, jak i PLGA, jest pękanie łańcuchów makrocząsteczek, co prowadzi do drastycznego zmniejszenia wagowo i liczbowo średnich mas cząsteczkowych, zwłaszcza dla dawek pochłoniętych nie przekraczających 200 kGy [116]. Udowodniono, że najpierw pękają długie makrocząsteczki usytuowane w fazie krystalicznej. Natomiast ze względu na szybszą dyfuzję tlenu w fazie amorficznej, rodniki alkilowe powstające w rejonach bezpostaciowych ulegają utlenieniu tworząc rodniki nadtlenkowe (reakcja 2; rozdz. 2.5.2). Odrywając atom wodoru uczestniczą one w odtwarzaniu rodników alkilowych (reakcja 3; rozdz. 2.5.2), które również mogą ulegać utlenieniu. Madere-Santana i in. [117] wykazali, że napromieniowanie PLA dawkami do 100 kGy prowadzi do obniżenia temperatury topnienia, masy cząsteczkowej oraz naprężenia i wydłużenia przy zerwaniu. Wzrost krystaliczności PLA napromieniowanego dużymi dawkami wiązany był ze zjawiskiem chemiokrystalizacji (ang. chemiocrystallization), które wg autorów miałoby wynikać z niesprecyzowanego procesu uwalniania fragmentów makrocząsteczek. Jednak większość badaczy sądzi, że efekt jest konsekwencją wzrostu wielkości kryształów spowodowanego reorganizacją krótkich łańcuchów powstających w wyniku pękania tzw. "tie molecules" [113], tj. naprężonych łańcuchów łączących dwa obszary krystaliczne. Konsekwencją tego zjawiska jest powstanie cienkich lameli.

Degradacja PLA jest zjawiskiem złożonym. Postulowane są różne procesy dekompozycji poliestru: losowe reakcje rozrywania łańcucha, depolimeryzacja, degradacja oksydacyjna, transestryfikacja wewnątrzcząsteczkowa i międzycząsteczkowa [64, 118, 119, 120]. Degradacja radiacyjna była rozpatrywana jako dogodna metoda kontrolowania szybkości procesu hydrolizy [121]. Jednak w przypadku sterylizacji radiacyjnej skafoldów wykonanych z polilaktydu wykazano, że pomimo zachowania przestrzennej struktury rusztowania, proces pękania łańcuchów był zbyt daleko posunięty, co niekorzystnie wpływało na wytrzymałość mechaniczną produktu [122].

Wg dostępnych danych literaturowych w PLA podczas napromieniowania tworzy się szereg rodników, głównie alkilowych, powstających w wyniku rozerwania łańcucha głównego albo oderwania wodoru [**100**, **123**]. Struktury postulowanych rodników zaprezentowano na Schemacie 15. Babanalbandi i in. sugerowali, że widmo EPR

rejestrowane dla PLA w temperaturze 77 K jest sumą sygnałów pochodzących od następujących trzech rodników:

- Rodnik (I) powstaje w wyniku oderwania wodoru od atomu węgla łańcucha głównego. Jego sygnał obserwowany był w postaci kwartetu o następujących parametrach: stała sprzężenia nadsubtelnego oddziaływania trzech równocennych protonów grupy metylowej A(3H_β) = 2,3 mT, przy szerokości linii mierzonej jako odległość między maksimum i minimum (*ang. peak-to-peak*) ΔH_{pp} = 0,35 mT.
- Rodnik (II) wykazujący widmo w postaci multipletu. Do jego symulacji zastosowano następujące parametry: $A(H_{\alpha}) = 2,0$ mT dla dubletu i $A(3H_{\beta}) = 2,3$ mT dla kwartetu, $\Delta H_{pp} = 0,35$ mT.
- Rodnik (III) był obserwowany w postaci singletu.

Zarówno rodnik II jak i rodnik III może powstać w wyniku homolitycznego pękania wiązania grupy estrowej.



Schemat 15. Wzory strukturalne rodników PLA [123]

Nugroho i in. sugerowali również powstawanie rodników, których centrum aktywne zlokalizowane jest na atomach tlenu, Schemat 16 [**100**].



Schemat 16. Wzory strukturalne postulowanych rodników PLA [100]

Tego typu produkty powstające w wyniku pękania wiązań grup estrowych wykazywałyby w widmach EPR sygnały w postaci singletów, jednak prawdopodobnie ze względu na nietrwałość tego typu rodników, autorom nie udało się zaobserwować przypisanych im widm.

Rodniki powstają zarówno w obszarach amorficznych, jak i krystalicznych [**124, 125**]. Adamus-Włodarczyk i in. wykazali, że w przypadku zastosowania do modyfikacji PLA wiązki wysokoenergetycznych elektronów, w temperaturze pokojowej następowało głównie losowe pękanie łańcucha głównego poliestru [**126**].

Wpływ promieniowania gamma na właściwości termiczne i wartości temperatur przejść fazowych były badane przez Suljovrujica i in. [**127**]. Stwierdzili oni, że termogramy DSC napromieniowanego i nienapromieniowanego polilaktydu mają znacząco różne kształty, temperatury efektów cieplnych i pola powierzchni pod pikami. Obserwowali spadek temperatury zeszklenia T_g , temperatury zimnej krystalizacji T_c oraz temperatury topnienia T_m wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej. Dla dawek w zakresie do 50 kGy stopień krystaliczności wzrastał w wyniku pękania naprężonych łańcuchów fazy amorficznej wiążących dwa krystality, gdyż swobodne końce łańcuchów mogą uczestniczyć we wzroście istniejących kryształów zwiększając stopień krystaliczności. Natomiast dla dawek wyższych (50-300 kGy) stopień krystaliczności maleje wraz ze wzrostem dawki ze względu na wzrost defektów krystalicznych i amorfizację polimeru [**128**].

Gupta i in. wyznaczyli zmiany temperatur topnienia, a także zakresy przejść fazowych oraz entalpie przemian fazowych próbek napromieniowanych dawkami do 50 kGy. Entalpie przemian topnienia i krystalizacji PLA ulegały zmniejszeniu wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej. Powyżej 30 kGy materiał tracił krystaliczność. Wzrost kruchości próbki napromieniowanej w stosunku do próbki kontrolnej autorzy tłumaczyli sieciowaniem fazy amorficznej [**129**], czego jednak nie potwierdzają wyniki eksperymentów innych grup badawczych.

Kantoglu i in. badali metodą DSC zmiany stopnia krystaliczności PLA napromieniowanego dawkami do 80 kGy w powietrzu i w próżni [**130**]. Inicjowane promieniowaniem gamma losowe pękanie makrocząstczek w temperaturze otoczenia prowadziło do zwiększenia nieuporządkowania struktury polimeru. Stwierdzili oni, że mechanizmy naprawcze degradacji radiacyjnej są bardziej efektywne w powietrzu niż w próżni, na co wskazuje większa redukcja fazy krystalicznej w drugim przypadku.

Oprócz zmian zachodzących podczas ekspozycji na promieniowanie jonizujące, obserwowano również zmianę właściwości termicznych PLA po zakończeniu napromieniowania i w czasie długotrwałego przechowywania. Jak obliczono na podstawie wartości entalpi topnienia, wzrost zawartości fazy krystalicznej nasila się z upływem czasu i po 150 dniach przechowywania stopień krystaliczności wzrastał z 16% dla próbki nienapromieniowanej do 41% dla próbki napromieniowanej w ciekłym azocie [**109**], co wiązano z powolną restrukturyzacją polimeru.

Dla zastosowań biomedycznych istotne znaczenie mają właściwości powierzchniowe polimeru. Powinien on charakteryzować się biozgodnością, zwilżalnością i biokompatybilnością. Według niektórych autorów powierzchnię można uznać za hydrofilową, jeżeli kąt zwilżania względem wody jest mniejszy niż 90 °C [**131**]. Właściwości te mogą jednak ulegać zmianie w zależności od zastosowanej metody sterylizacji. W przypadku biopolimerów wykorzystuje się m.in. sterylizację gazową tlenkiem etylenu, plazmą nadtlenku wodoru, sterylizację parą wodną oraz sterylizację radiacyjną. Jednak dla produktów wykonanych z biodegradowalnych poliestrów możliwości są ograniczone, ponieważ dotychczasowe badania wskazują na ich wrażliwość na podwyższoną temperaturę i wilgoć. Rys.6. prezentuje zmiany kąta zwilżania w zależności od zastosowanej metody sterylizacji [**132**].

Z przedstawionego diagramu wynika, że zastosowanie promieniowania jonizującego powoduje wzrost hydrofilowości PLA. W przypadku napromieniowania wiązką wysokoenergetycznych elektronów zmiany są bardziej intensywne niż dla sterylizacji wykonanej za pomocą promieniowania gamma [**131**].

W przypadku skafoldów wykonanych z poliestów wykorzystywanych w inżynierii tkankowej, wzrost zwilżalności może być zjawiskiem pozytywnym, bowiem zwiększenie hydrofilowości wpływa pozytywnie na adhezję komórek, ich proliferację i interakcję komórka-rusztowanie [**133**].

W wyniku ekspozycji na działanie promieniowania jonizującego w PLA może nastąpić pogorszenie właściwości barierowych oraz wzrost chłonności wody. Zmianie ulegają również inne właściwości makroskopowe, takie jak wytrzymałość mechaniczna, sztywność, kruchość, przejrzystość czy podatność na zgrzewanie [**134**].

47



Rys.6. Wpływ różnych metod sterylizacji PLA na wartość kąta zwilżania dla wody C - próbka kontrolna, H - higienizacja, SEtO – sterylizacja tlenkiem etylenu, SH2O2 – sterylizacja plazmą nadtlenku wodoru, SSS – sterylizacja parą wodną, SEB – sterylizacja wiązką elektronów (25 kGy), SGR - sterylizacja promieniowaniem gamma (25 kGy) [**132**]

Doniesienia literaturowe wskazują, że pogorszeniu właściwości mechanicznych może zapobiegać sieciowanie PLA za pomocą środka sieciującego w postaci izocyjanouranu triallilu. Jednak zastosowanie takiego procesu wyklucza użycie PLA w celach biomedycznych ze względu na toksyczność środka sieciującego [**135**].

2.6.2. Wpływ promieniowania jonizującego na politereftalany

Jednostki tereftalanu są składnikiem badanego w niniejszej pracy kopoliestru PBAT. Stanowiły one atrakcyjny dodatek do poliestru alifatycznego z uwagi na korzystne właściwości fizykochemiczne oraz potwierdzoną badaniami odporność radiacyjną.

Poli(tereftalan etylenu) (PET) jest najczęściej stosowanym poliestrem aromatycznym, dzięki czemu jest łatwo dostępny po przystępnej cenie. Makrocząsteczki PET zbudowane są z pierścieni aromatycznych połączonych dwoma grupami estrowymi w pozycji para z grupami metylenowymi. Należy oczekiwać, że pierścienie aromatyczne stanowią zawadę przestrzenną dla procesu rekombinacji rodników powstających w wyniku napromieniowania [**136**]. Ponadto pierścień aromatyczny dzięki układowi sześciu wiązań σ między atomami węgla oraz trzem zdelokalizowanym wiązaniom π rozprasza energię radiacyjną wywierając efekt ochronny obejmujący sąsiednie łańcuchy węglowodorowe zbudowane nawet z 6 atomów węgla [94]. Dzięki temu PET jest polimerem wykazującym odporność na promieniowanie jonizujące. Dopiero napromieniowanie dawką 1,5 MGy powodowało zauważalne zmiany jego właściwości, a poważne uszkodzenia zaobserwowano dopiero przy dawkach wyższych niż 30 MGy [137]. Burillo i in. obserwowali redukcję masy cząsteczkowej PET wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej do 5 MGy. Zmniejszenie średniej masy cząsteczkowej uznano za konsekwencję pękania wiązań w łańcuchu głównym makrocząsteczek. Zjawisko to powoduje wzrost ruchliwości łańcuchów, umożliwiając tym samym tworzenie struktur krystalicznych [138]. Podobne efekty zaobserwowano także wtedy, gdy redukcja masy cząsteczkowej była wynikiem innych mechanizmów pękania łańcucha, takich jak np. hydroliza [139] czy fotodegradacja [140].

Buttafava i in. stwierdzili zmniejszenie masy cząsteczkowej PET oraz wzrost krystaliczności wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej [141]. Z punktu widzenia właściwości użytkowych foli wykonanych z PET, istotne znaczenie ma również fakt, iż na zmianę masy cząsteczkowej podczas napromieniowania ma wpływ ciśnienie. Maksymalną masę cząsteczkową folii napromieniowanych dawką 0,5 MGy uzyskano podczas formowania pod ciśnieniem 4 ton/cm². Burillo i in. tłumaczyli obserwowany efekt zmniejszeniem wolnych przestrzeni wraz ze wzrostem ciśnienia, a co za tym idzie, zwiększonym prawdopodobieństwem rekombinacji makrorodników [138].

Pod wpływem działania wiązki wysokoenergetycznych elektronów kąt zwilżania powierzchni foli PET malał dla dawek pochłoniętych mniejszych niż 1,5 MGy, co wiązano z inicjowanym radiacyjnie utlenianiem i tworzeniem polarnych grup funkcyjnych [138]. Butafava i in. stwierdzili, że napromieniowanie sprzyja utlenianiu grup metylenowych i arylowych, odpowiednio w alifatycznych i aromatycznych fragmentach makrocząsteczek PET. W wyniku powyższych procesów powstają grupy hydroksylowe, karboksylowe i fenylowe [141].

Radiacyjnej modyfikacji PET towarzyszy emisja produktów gazowych. Wydzielanie dwutlenku węgla z fazy krystalicznej i amorficznej zachodzi z podobną wydajnością, natomiast emisja tlenku węgla jest intensywniejsza w obszarze amorficznym. Wzrost mocy dawki nie wpływa na wydajność radiacyjną wydzielania wodoru [**142**]. Aliev i in. oznaczyli wydajności radiacyjne następujących produktów gazowych wydzielających się podczas napromieniowania PET w źródle kobaltowym w atmosferze beztlenowej: $G(H_2) = 0,001 \mu mol/J$, $G(CO_2) = 0,001 \mu mol/J$, $G(CH_4) = 0,001 \mu mol/J$ [**101**].

Pękanie łańcucha głównego PET w próżni wymaga zastosowania dużych dawek [**143, 144**]. Zidentyfikowano dwa rodniki powstające w wyniku radiolizy, mianowicie rodnik alifatyczny oraz niewielkie ilości rodnika arylowego, Schemat 17.



Schemat 17. Powstawanie rodników inicjowanych radiacyjnie w PET oraz reakcja β- fragmentacji [**144**]

Campbell i in. sugerowali, że prekursorem degradacji jest rodnik alkilowy, który ulega β-fragmentacji. Ponieważ oba alkilowe atomy węgla są związane z grupami estrowymi, tworzące się na nich rodniki są w dogodnej pozycji do inicjowania procesów prowadzących do pękania łańcuchów. Jako produkt przejściowy pojawia się rodnik karboksylowy, który przekształcając się w grupę karboksylową, uczestniczy w odtwarzaniu rodnika alkilowego. Jeśli napromieniowanie zachodzi w próżni, możliwa jest również dekarboksylacja. Powstający w jej wyniku rodnik benzoesanu również może brać udział w abstrakcji wodoru z grup metylenowych. Prawdopodobnie rodnik arylowy tereftalanu etylenu również uczestniczy w podobnej reakcji, jednak ze względu na dużą reaktywność jego obecność jest zwykle trudna do detekcji. Rodniki alkilowe ulegają zatem w ww. procesach regeneracji, aż do ich terminacji w wyniku rekombinacji.

Mariani i in. badali metodą spektroskopii czasów życia pozytonów (PALS) szereg poliestrów o różnej gęstości pierścieni aromatycznych, mianowicie poli(tereftalan etylenu) (PET), poli(tereftalan butylenu) (PBT), naftalan polietylenu (PEN) oraz poli(1,4- cykloheksanodimetylo tereftalan–*co*-tereftalan etylenu) P(CT-ET). Stwierdzili oni, że po ekspozycji na promieniowanie gamma do dawki 1 MGy nie obserwuje się zmian objętości swobodnej, która wpływa na przepuszczalność par i gazów. Wykazano również, że nanopory w PET i PEN są mniejsze niż w pozostałych poliestrach aromatycznych, co wiązano z większą zawartością grup arylowych [**10**].

Grupa Orlv i in. porównała efekty indukowane radiacyjnie w PET oraz PBT. Badacze stwierdzili, iż zwiększenie liczby grup metylenowych pomiędzy pierścieniami aromatycznymi powoduje wzrost wydajności emisji wodoru [**145**]. W wyniku napromieniowania PBT wiązką wysokoenergetycznych elektronów obserwowano wzrost stabilności termicznej oraz naprężenia przy zerwaniu dla próbek napromieniowanych dawkami do 165 kGy. Intensyfikacja inicjowanego radiacyjnie procesu sieciowania obserwowana jako wzrost modułu Younga następowała po zastosowaniu dodatkowej obróbki cieplnej, polegającej na wygrzaniu próbek w temperaturze 200 °C przez 160 min. [**146**].

Aliev i in. napromieniowali PET i PBT w próżni dawkami w zakresie 0,5 – 4,0 MGy [**101**]. Wydajność radiacyjna wodoru dla PBT wynosiła 0,009 µmol/J i była ponad dwukrotnie większa niż dla PET, co jest konsekwencją większej liczby grup metylenowych w pierwszym z poliestrów. Radioliza obu polimerów prowadziła do spadku mas cząsteczkowych oraz emisji tlenku i ditlenku węgla. Ich wydajności radiacyjne wynoszące 0,001 µmol/J były w obu przypadkach identyczne. Natomiast wydajność radiacyjna degradacji PBT była znacząco mniejsza niż PET, odpowiednio 0,014 i 0,023. Brak frakcji żelowej w badanych poliestrach po napromieniowaniu wskazywał wg. autorów na brak procesu sieciowania. Metodą NMR zaobserwowano ubytek protonów w części alifatycznej PBT, co w konsekwencji prowadziło do utworzenia sprzężonych wiązań podwójnych wykazujących pasmo absorpcji w widmach UV-Vis w zakresie 300 – 360 nm.

2.6.3. Wpływ promieniowania jonizującego na poli[(adypinian 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalan 1,4-butylenu)]

Jak wcześniej wspomniano, ważną zaletą poliestrów alifatycznych jest ich biodegradowalność. Jednak materiały te wykazują niewystarczające właściwości termiczne; ich faza amorficzna charakteryzuje się niską temperaturą zeszklenia, niekiedy również niską temperaturą topnienia krystalitów. Właściwości mechaniczne w wyższych temperaturach, w tym wytrzymałość na zginanie i udarność, można poprawić przez włączenie do łańcuchów polimerowych jednostek aromatycznych. Głównym celem opracowania tego typu alifatyczno-aromatycznych kopoliestrów było połączenie korzystnych właściwości materiałowych z biodegradowalnością. Oczekiwano również, że tego typu tworzywa będą miały większą odporność radiacyjną. Przedstawiony przegląd literatury wskazuje jednoznacznie, że promieniowanie jonizujące wprowadza w alifatycznych poliestrach istotne zmiany w morfologii, krystaliczności, hydrofilowości, a także zmiany właściwości termicznych i mechanicznych. Tym samym wpływa ono na charakterystykę we wszystkich postaciach i przejawach funkcjonalności. Dlatego uzasadnione jest poszukiwanie rozwiązań, które wyjdą naprzeciw zidentyfikowanym wadom poliestrów alifatycznych. Innymi istotnymi powodami, dla których warto włączać do alifatycznych poliestrów pierścienie aromatyczne jest, poza poprawą ich właściwości użytkowych przy zachowaniu biodegradacji, redukcja kosztów otrzymanych produktów oraz zwiększenie odporności na hydrolizę i podwyższoną temperaturę [**147, 148**].

Przykładem takiego kopolimeru jest poli[(adypinian 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalan 1,4- butylenu)]. Efekty inicjowane działaniem promieniowania jonizującego w PBAT są dotychczas poznane w niewielkim stopniu i trudne do przewidywania, gdyż pierścienie aromatyczne mogą chronić kopolimer przed niekorzystnymi skutkami działania promieniowania, podczas gdy segmenty alifatyczne wprowadzają elementy podatne na sieciowanie i/lub degradację. Badania dotyczące chemii radiacyjnej PET wykazały, że faza amorficzna polimeru łatwiej ulega degradacji niż krystaliczna. Ponieważ budowa fazy uporządkowanej w domenach tereftalanowych kopolimeru PBAT zostaje zakłócona z powodu wprowadzenia dodatkowych komponentów alifatycznych powodując redukcję fazy krystalicznej, ochronne działanie pierścieni aromatycznych może ulec redukcji. Drugi składnik kopolimeru powstający na bazie kwasu adypinowego był wcześniej stosowany jako segment giętki w poliuretanie [**149**]. Badania wykazały, że w wyniku działania promieniowania jonizującego w znacznym stopniu bierze on udział w dekompozycji tego rodzaju materiałów.

Jak wykazał przegląd literatury, efektami radiacyjnymi w PBAT zajmowała się w przeszłości grupa Hwanga i in. W związku z tym, że kopolimer PBAT charakteryzował się niewystarczającą wytrzymałością mechaniczną i niską stabilnością termiczną, badano możliwość sieciowania PBAT za pomocą promieniowania jonizującego. Głównym celem ich prac była poprawa właściwości użytkowych kopolimeru. Wykazali, że stopień usieciowania zwiększa się wraz ze wzrostem dawki

52

pochłoniętej i dla materiału napromieniowanego wiązką elektronów do 200 kGy, osiąga wartość 52%. Utworzenie trójwymiarowej sieci powoduje poprawę właściwości mechanicznych przejawiającą się w 23% wzroście naprężenia przy zerwaniu, któremu jednak towarzyszy 9% spadek wydłużenia przy zerwaniu [**150**]. Iuliano i in. wykazali możliwość zastosowania wiązki wysokoenergetycznych elektronów do sterylizacji folii opakowaniowej na bazie PBAT z dodatkiem polilaktydu [**151**].

2.6.4. Wpływ promieniowania jonizującego na poli(węglan trimetylenu)

Poli(weglan trimetylenu) ulega pod wpływem promieniowania jonizującego zarówno degradacji, jak i sieciowaniu. Pierwsze doniesienia literaturowe wskazujące na jego degradację pod wpływem wiązki wysokoenergetycznych elektronów dotyczyły blend z poli(bezwodnikiem adypinowym) (PAA) testowanych pod kątem zastosowań do kontrolowanego uwalniania leków. Zaobserwowano spadek masy cząsteczkowej homopolimeru PTMC o 10% dla materiału napromieniowanego dawką 25 kGy przy jednoczesnym wzroście polidyspersyjności [152]. Odmienne wyniki otrzymała grupa Pego i in. dla folii PTMC poddanej działaniu promieniowania gamma w próżni. Badania w warunkach beztlenowych wskazywały na sieciowanie, co potwierdził wzrost frakcji żelowej wraz ze wzrostem dawki. Równocześnie stwierdzono redukcję równowagowego stopnia spęcznienia napromieniowanego materiału w chloroformie [77]. Dalsze badania pozwoliły ustalić, iż na odporność radiacyjną PTMC ma również wpływ wyjściowa masa cząsteczkowa polimeru. Stwierdzono mianowicie, że w wyniku absorpcji dawki 25 kGy wytworzenie żelu jest możliwe wtedy, gdy masa wyjściowa polimeru jest nie mniejsza niż 100 kg/mol. Tak jak w przypadku większości polimerów, skutki działania promieniowania zależały w znacznym stopniu od środowiska, w którym prowadzony był proces napromieniowania. Dla próbek PTMC napromieniowanych w próżni frakcja żelowa była znacząco większa niż dla materiałów napromieniowanych tą samą dawką w powietrzu. W drugim przypadku wzrastała konkurencyjność procesów degradacji wskutek tworzenia rodników nadtlenkowych i ich reakcji następczych [153].

Napromieniowanie dawką 25 kGy, którą w wielu wcześniejszych pracach przyjmowano za dawkę sterylizacyjną, nie spowodowało znaczących zmian w strukturze chemicznej polimeru monitorowanej metodą FTIR, ani też pogorszenia jego właściwości mechanicznych. Zmiany lepkości i średniej masy cząsteczkowej PTMC dla dawek mniejszych niż dawka żelowania (*ang. dose gelation* D_g), oraz testy pęcznienia dla dawek powyżej D_g wskazywały na przewagę procesów sieciowania nad degradacją [**154**]. Nie

zaobserwowano zmian temperatur przejścia szklistego próbek napromieniowanych w stosunku do nienapromieniowanych.

PTMC był często badany pod kątem jego potencjalnych zastosowań w charakterze matrycy do kontrolowanego uwalniania leków, w związku z czym testowano jego degradację *in vivo*. Próbki napromieniowane dawką 25 kGy w próżni charakteryzowały się o kilka tygodni dłuższym czasem degradacji w stosunku do polimeru pozostającego w kontakcie z powietrzem. Degradacja następowała w wyniku erozji powierzchniowej, o czym świadczył spadek zarówno masy, jak i grubości badanego materiału [**153**]. Bat i in. potwierdzili, że proces degradacji *in vivo* w PTMC wydłuża się wraz ze wzrostem dawki zastosowanego promieniowania gamma [**155**].

2.6.5. Wpływ promieniowania jonizującego na poli(laktyd-co-węglan trimetylenu)

Zależności między dawką pochłoniętą a skutkami promieniowania gamma w statystycznym kopolimerze P(LA-TMC) były badane przez Adamus-Włodarczyk i in. dla enancjomeru D-LA w materiałach o małej polidyspersyjności oraz w środowisku charakteryzującym się ograniczoną dostępnością tlenu. Wykazali oni, że promieniowanie jonizujące inicjuje w poli(D-laktydzie-co-weglanie trimetylenu) jednocześnie procesy sieciowania i degradacji. Proces sieciowania zachodził z większą wydajnością niż degradacja w materiałach zawierających więcej segmentów TMC. Badania FTIR wykazały brak znaczących zmian w strukturach chemicznych kopolimerów napromieniowanych dawkami nie przekraczającymi 300 kGy. Dla homopolimeru PTMC obserwowano wzrost lepkości wraz ze wzrostem dawki potwierdzający przebieg procesu sieciowania oraz spadek lepkości w napromieniowanym PDLA potwierdzający jego degradację. W przypadku kopolimerów, efekt promieniowania jonizującego był między innymi wypadkową zawartości poszczególnych segmentów - udział degradacji radiacyjnej wzrastał wraz ze wzrostem zawartości PDLA w kopolimerze. Na podstawie badań prowadzonych metoda spektroskopii EPR wykazano, że w segmentach węglanowych wydajność powstawania rodników jest mniejsza, oraz że zanikają one szybciej niż rodniki segmentów estrowych. Oznaczenia wagowo średniej masy czasteczkowej w funkcji dawki wskazywały na jej redukcje wraz ze wzrostem zawartości merów laktydowych [126].

Blendy P(LA/TMC) zbadano pod kątem ich wykorzystania do wytwarzania rurek pełniących rolę kanałów naprowadzających dla zerwanych nerwów obwodowych. Zastosowanie rurek wykonanych z polimerów biodegradowalnych wydaje się być

54

atrakcyjną perspektywą, ponieważ eliminuje konieczność usuwania implantu. Dodatkowo, w tym przypadku możliwe jest uwalnianie leków lub środków aktywnych biologicznie dodanych do biodegradowalnych materiałów, które wspierałyby proces regeneracji nerwów [**156**]. Badania mechaniczne wskazywały, że napromieniowanie kopolimerów dawką 25 kGy powoduje zmniejszenie zarówno naprężenia, jak i wydłużenia przy zerwaniu, które pogłębia się wraz z czasem przechowywania [**157**].

2.7. Kierunki zastosowań biodegradowalnych poliestrów

Corocznie firma European Bioplastics przygotowuje raport dotyczący produkcji polimerów biodegradowalnych i pochodzenia naturalnego z podziałem na dziedziny, w których znajdują one największe zastosowanie, Rys.7. [13].



Rys.7. Kierunki zastosowań polimerów biodegradowalnych i otrzymywanych z surowców odnawialnych [13]

Omówione w niniejszej pracy kopolimery stosowane są najczęściej do masowej produkcji opakowań (sztywnych i elastycznych) oraz w przemyśle tekstylnym. PBAT dodatkowo wytwarzany jest na potrzeby rolnictwa i ogrodnictwa, gdzie znajduje zastosowanie jako folia ściółkowa, mająca za zadanie zwiększenie plonów poprzez podwyższenie temperatury gleby, zachowanie wilgoci w glebie, hamowanie wzrostu chwastów oraz zapewnienie ochrony przed niekorzystnymi warunkami atmosferycznymi i szkodnikami [54]. Dzięki doskonałym właściwościom przetwórczym i możliwości powlekania nizyną, pozwalającą na uzyskanie właściwości przeciwbakteryjnych, folie z PBAT zostały zatwierdzone przez Food and Drug Administration (FDA) do zastosowań w charakterze aktywnych opakowań do żywności [158].

Zastosowanie poliestrów w dziedzinach takich jak medycyna czy farmacja często wiąże się z koniecznością zastosowania promieniowania jonizującego do modyfikacji lub sterylizacji wykonanych z nich wyrobów. Chociaż produkcja na potrzeby zastosowań biomedycznych nie jest duża, niemniej jednak stanowi ważny segment przemysłu tworzyw sztucznych. Polimery do zastosowań w medycynie regeneracyjnej muszą dodatkowo spełniać następujące wymagania:

- Materiał nie może wywoływać długotrwałej reakcji zapalnej lub toksycznej, stanu zapalnego i odczynu na ciało obce po wszczepieniu do organizmu,
- Materiał powinien mieć dopuszczalny okres trwałości, a czas jego degradacji powinien odpowiadać procesowi gojenia lub regeneracji,
- Materiał powinien mieć odpowiednie właściwości mechaniczne do wskazanego zastosowania, a zmiana właściwości mechanicznych wraz z degradacją powinna być zgodna z procesem gojenia lub regeneracji tkanek,
- Produkty degradacji powinny być nietoksyczne, metabolizowane i usuwane z organizmu,
- Materiał powinien mieć odpowiednią przepuszczalność i przetwarzalność dla zamierzonego zastosowania,
- Implanty w kontakcie z krwią nie powinny wywoływać zmian w składnikach krwi, wywoływać trombozy, powinny wpływać na prawidłowe procesy regeneracji otaczających tkanek,
- Środowisko biologicznie czynne nie powinno wpływać na własności fizyczne, chemiczne i mechaniczne implantów (biostabilność) [159].

PBAT nie może być stosowany do produkcji wyrobów medycznych ponieważ jego powierzchna nie wykazuje cech biozgodności. Jednak wiele badań wykazało, że nie ma toksycznego wpływu na komórki [148]. Dlatego podjęto szereg prac dotyczących modyfikacji jego powierzchni w celu zwiększenia biozgodności. Jedna z metod polegała na powlekaniu nanoprzędzą hydroksyapatytową. Uzyskane struktury nie zaburzały różnicowania komórek linii osteogennej, dzięki czemu mogły służyć jako rusztowania do odbudowy tkanki kostnej. Testy biokompatybilności in vivo wykazały, że pokrywanie powierzchni nano-hydroksyapatytem osłabiło proces zapalny [160, 161]. Jao i in. badali możliwość immobilizacji na powierzchni PBAT polisacharydów takich jak chitozan, heparyna i kwas hialuronowy. Działania takie poprawiały hemokompatybilność folii PBAT, przy jednoczesnym zachowaniu doskonałej biokompatybilności [162]. Perspektywicznym rozwiązaniem może być szczepienie radiacyjne warstw biokompatybilnych. Znajomość chemii radiacyjnej PBAT jest pierwszym etapem niezbędnym do podjęcia tego typu prac.

Od końca lat sześćdziesiątych XX wieku PLA znajduje specjalistyczne i biomedyczne zastosowanie w charakterze np. bioresorbowalnych nici chirurgicznych [23], implantów tkanek miękkich, rusztowań w inżynierii tkankowej, hodowlach tkankowych, nośników leków o przedłużonym działaniu [163]. Ze względu na korzystne właściwości mechaniczne znalazł zastosowanie W ortopedii do produkcji m.in. elementów do stabilizacji kości czaszkowo-szczękowo-twarzowej [164] oraz śrub interferencyjnych do rekonstrukcji więzadeł. W ostatnich latach polilakatyd został przebadany pod kątem wykorzystania go do produkcji rurek do długotrwałego zastępowania naczyń krwionośnych, tzw. stentów [165], oraz odbudowywania i korekcji ubytków tkanki tłuszczowej [166].

PTMC był używany jako matryca do badań kontrolowanego uwalniania leków. Do głównych jego zalet należy zaliczyć brak kwasowych produktów degradacji oraz biokompatybilność. Degradacja enzymatyczna PTMC zachodzi z założoną szybkością przez erozję powierzchniową, co wykorzystano podczas opracowywania układów do kontrolowanego uwalniania antybiotyków podczas leczenia zapalenia kości i szpiku [167]. Podobnie jak PLA, należy on do grupy pięciu polimerów najczęściej stosowanych do produkcji nici chirurgicznych. Do tej kategorii zaliczają się także: glikolid, *p*-dioxanon i ε-kaprolakton. Jednym z przykładów tej klasy wyrobów są nici o nazwie handlowej MAXON, w których wykorzystano kopolimer glikolidu GA i węglanu trimetylenu TMC. Segmenty GA zapewniają dużą wytrzymałość

mechaniczną, lecz jednocześnie ulegają hydrolizie. Natomiast TMC zapewnia odpowiednią elastyczność i spowalnia spadek wytrzymałości [168]. Prowadzone są również prace nad wykorzystaniem tego materiału, jego kopolimerów lub blend, w innych dziedzinach, takich jak inżynieria tkanek miękkich, głównie w leczeniu układu sercowo – naczyniowego, rurek do regeneracji nerwów [157] oraz w okulistyce, do wytwarzania opasek mających za zadanie naprawę odklejonej siatkówki, które po spełnieniu swojej funkcji uległyby degradacji [169].

2.8. Sterylizacja radiacyjna

Sterylizacja radiacyjna to proces polegający na inaktywacji drobnoustrojów w celu osiągniecia założonego poziomu zapewnienia sterylności (*SAL – Sterility Assurance Level*) przy użyciu promieniowania jonizującego. Szczegółowe wytyczne dotyczące prowadzenia procesu, dozymetrii, ustalania dawki sterylizacyjnej i walidacji tego procesu zawarte są w trzyczęściowej normie PN-EN ISO 11137 [**170**, **171**, **172**]. Do zalet tego rodzaju sterylizacji, poza bardzo dużą skutecznością inaktywacji drobnoustrojów, zaliczamy możliwość korzystnej modyfikacji właściwości materiałów [**173**]. Najlepszym przykładem tego procesu jest napromieniowanie hydrożeli, w których podczas sterylizacji radiacyjnej wiązką wysokoenergetycznych elektronów zachodzi jednoczesne sieciowanie matrycy polimerowej, zatem możliwe jest otrzymanie w jednoetapowym procesie gotowego jednorazowego opatrunku hydrożelowego stosowanego w leczeniu trudno gojących się ran.

W procesie sterylizacji radiacyjnej wyrobów medycznych wykorzystywane są głównie dwa rodzaje źródeł promieniowania jonizującego: akceleratory elektronów (niekiedy z konwersją na promieniowanie rentgenowskie) oraz źródła gamma. Porównanie zalet zastosowania każdego z nich przedstawione na Rys.8. pozwala wybrać najbardziej odpowiednie źródło promieniowania z punktu widzenia charakterystyki produktu, który ma zostać poddany sterylizacji.

W ramach Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej działa jedyna w Polsce komercyjna Stacja Sterylizacji Radiacyjnej Wyrobów Medycznych i Przeszczepów, która świadczy usługi sterylizacji wyrobów medycznych, kosmetycznych i przeszczepów. Stacja posiada zezwolenie na wytwarzanie produktów leczniczych wydane przez Główny Inspektorat Farmaceutyczny, w ramach którego sterylizuje substancje czynne i pomocnicze niezbędne do wytwarzania produktu leczniczego. We współpracy z czterema bankami tkanek w Polsce Stacja rocznie sterylizuje ponad 11 000 szt.

58

allogenicznych przeszczepów. Głównie sterylizowany jest gruz kostny, owodnia, ścięgna i skóra.



Rys.8. Charakterystyka źródeł promieniowania jonizującego stosowanych do sterylizacji radiacyjnej [**174**]

Zagadnienia dotyczące teoretycznych podstaw i praktycznego zastosowania sterylizacji radiacyjnej są istotnym elementem chemii i technologii radiacyjnej, dziedzin nauki i inżynierii zajmujących się wykorzystaniem promieniowania jonizującego do inicjowania reakcji chemicznych i przemian fizycznych w materii w taki sposób, by nie wywołać w napromienianym materiale niekorzystnych zmian. Chociaż technologie radiacyjne są wykorzystywane w wielu dziedzinach przemysłu, to ciągle do ich najważniejszych zastosowań należą radiacyjna obróbka polimerów i sterylizacja radiacyjna [**175**].

2.9. Podsumowanie

Literatura dotycząca poliestrów alifatycznych, w tym polilaktydu, jest bardzo obszerna. Zawiera informacje dotyczące sposobu wytwarzania, właściwości fizykochemicznych, biodegradacji, ale również wpływu promieniowania jonizującego na tego typu materiały. Podobne wnioski można wyciągnąć analizując dostępną literaturę dotyczącą wpływu promieniowania jonizującego na właściwości poliestrów aromatycznych takich jak PET, jak również na właściwości alifatycznych poliwęglanów. W literaturze niewiele jest natomiast doniesień na temat wpływu promieniowania na kopolimery zawierające w swojej strukturze zarówno mery estrów alifatycznych, jak i mery aromatyczne albo węglanowe. Tymczasem materiały te coraz częściej znajdują zastosowanie w medycynie i farmacji, a co za tym idzie muszą być poddane sterylizacji.

Wiele międzynarodowych instytucji, w tym Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej, rekomenduje sterylizację radiacyjną jako najbardziej korzystny sposób eliminacji drobnoustrojów z wyrobów medycznych. Dlatego tak ważne jest określenie wpływu promieniowania na materiały, z których są one wykonane. Oprócz wpływu promieniowania jonizującego na ich właściwości, istotne jest również poznanie mechanizmów zachodzących procesów chemicznych i ich skutków makroskopowych. Wyroby medyczne muszą spełniać swoje zadanie przez pewien okres, nazywany czasem przydatności do użycia. W związku z tym ważne jest również określenie tzw. post efektu, opisującego zmiany właściwości materiału poddanego działaniu promieniowania jonizującego w czasie jego przechowywania.

3. CEL PRACY

Alifatyczne poliestry są atrakcyjną alternatywą dla tradycyjnych tworzyw sztucznych w zastosowaniach konsumenckich i biomedycznych. Możliwość dostosowania ich właściwości mechanicznych, fizycznych, mikrostrukturalnych, chemicznych i szybkości degradacji do określonych zastosowań sprawia, że perspektywy rynkowe dla tego typu produktów, szczególnie PLA, są nieograniczone. Dlatego prowadzone są zakrojone na szeroką skalę badania mające na celu modyfikowanie tych materiałów w innowacyjny sposób, w tym poprzez kopolimeryzację z monomerami nadającymi im korzystniejsze właściwości. Ekspozycja na promieniowanie jonizujące uzyskanych w ten sposób materiałów, poza aspektem poznawczym, ma wymiar praktyczny, który sprowadza się do scharakteryzowania zmian makroskopowych w wybranych kopolimerach estrów alifatycznych zachodzących w procesie sterylizacji radiacyjnej czy poprawy ich właściwości użytkowych za pomocą promieniowania jonizującego.

Planowane w niniejszej pracy badania opierają się na założeniu, że nie ma jednego materiału, który byłby w stanie spełnić wszystkie oczekiwania odbiorców. W najbliższej przyszłości zainteresowanie tą klasą biodegradowalnych związków będzie wzrastało, ze względu na dalsze poszukiwania materiałów przyjaznych dla środowiska z jednej strony, z drugiej zaś na rosnące oczekiwania ze strony medycyny i przemysłu opakowaniowego na opracowanie tworzyw spełniających w jak największym stopniu stawiane im wymagania. Przedstawione prace wpisują się w nurt tych badań. Ich szczegółowe cele sprowadzają się do następujących zagadnień:

- 1. Poznanie wpływu wybranych komerów na procesy radiacyjne w kopolimerach estrów alifatycznych na przykładzie następujących dwóch materiałów:
 - poli[(adypinianu 1,4-butylenu)-co-(tereftalanu 1,4-butylenu)] (PBAT),
 - poli(L-laktydu-co-węglanu trimetylenu) (P(LA-TMC)).
- 2. Znalezienie dowodów eksperymentalnych wskazujących, że wpływ zawartości poszczególnych składników kopolimeru na modyfikację radiacyjną materiału nie ma charakteru addytywnego, lecz zależy od oddziaływań między poszczególnymi merami. Procesy te mogą mieć negatywne albo pozytywne konsekwencje, które wpływają na strukturę chemiczną i morfologię kopolimerów poddanych działaniu promieniowania jonizującego.

- Wyjaśnienie mechanizmów procesów rodnikowych w badanych kopolimerach estrów alifatycznych, identyfikacja produktów pierwotnych i wtórnych, oraz oznaczenie ich wpływu na właściwości mechaniczne, reologiczne, powierzchniowe i termiczne.
- Określenie zmian zachodzących w napromieniowanych kopolimerach w czasie długotrwałego przechowywania. Ocena wpływu procesu degradacji na właściwości użytkowe.

Napromieniowane kopolimery podlegały wstępnej ocenie pod kątem korzyści wynikających z zastosowania sterylizacji lub modyfikacji radiacyjnej przydatnej w zastosowaniach medycznych.

4. CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

4.1. Materiały

Przedmiotem badań były kopolimery estrów alifatycznych zawierające w swojej strukturze jednostki aromatyczne lub węglanowe. Łącznie przebadano pięć materiałów: poli[(adypinian 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalan 1,4-butylenu)], poli-L-laktyd, dwa kopolimery poli(L-laktydu-*co*-węglanu trimetylenu) o różnej zawartości jednostek laktydowych oraz poli(węglan trimetylenu), Tab.3.

Tab.3. Zestawienie testowanych materiałów, nazw handlowych oraz ich producentów,

Polimer	Nazwa handlowa /Producent	Symbol badanego materiału	Zdjęcie surowca
poli[(adypinian 1,4-butylenu)- <i>co</i> - (tereftalan 1,4- butylenu)] kopolimer statystyczny	Ecoflex® F blend 1200 BASF, Germany	PBAT	
poli(L-laktyd)	Biomer L9000®/ Biomer, Forst-Kasten, Krailling, Germany	PLA	
poli(L-laktyd- <i>co</i> - węglan trimetylenu) 70-30 kopolimer statystyczny	BIOCOP® PLLATMC 70/30 BioMatPol Sp. z o.o.	P(LA70-TMC30)	
poli(L-laktyd- <i>co</i> - węglan trimetylenu) 30-70 kopolimer statystyczny	BIOCOP® PLLATMC 30/70 BioMatPol Sp. z o.o.	P(LA30-TMC70)	
poli(węglan trimetylenu)	Produkt niekomercyjny, Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN	РТМС	

wraz z symbolami próbek stosowanymi w pracy

Poli[(adypinian 1,4-butylenu)-co-(tereftalan 1,4-butylenu)] PBAT

Poli[(adypinian 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalan 1,4-butylenu)] PBAT jest kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym zawierającym w swojej strukturze estry kwasu tereftalowego, adypinowego oraz glikolu tetrametylenowego. Grupy estrowe są oddzielone od siebie czterema grupami metylenowymi. Przykładem takiego materiału jest kopoliester PBAT otrzymywany w wyniku polikondensacji butanodiolu (BDO) z kwasem adypinowym (AA) i kwasem tereftalowym (PTA), Schemat 18.



Schemat 18. Wzór strukturalny

poli[(adypinianu 1,4-butylenu)-co-(tereftalanu 1,4 butylenu)]

Według danych literaturowych stosunek wagowy komponentów adypinianu butylenu (M_w =140 kDa) i tereftalanu butylenu w Ecoflexie wynosi odpowiednio 56:44 [**11**]. Karta charakterystyki dostarczona przez producenta zawiera podstawowe informacje dotyczące właściwości mechanicznych i termicznych, Tab.4.

Właściwość	Jednostka	Ecoflex F blend 1200
Gęstość	g/cm ³	1,25 - 1,27
Wskaźnik szybkości płynięcia MFR (190 °C; 2,16 kg)	g/10 min	2,7 - 4,9
Temperatura topnienia	°C	110 - 120
Wytrzymałość na rozciąganie	N/mm ²	35/44
Wydłużenie przy zerwaniu	%	560/710

Tab.4. Karta charakterystyki Ecoflexu F blend 1200

Poli(L-laktyd) PLA

Badaniu poddano produkt handlowy dostępny pod nazwą Biomer L 900. Według producenta w polimerze może występować około 2% enancjomeru D-LA, zaś wskaźnik szybkości płynięcia wynosi 3 - 6 g/10min. W warunkach przemysłowych PLA

produkowany jest z użyciem inicjatora koordynacyjnego w postaci 2-etyloheksanianu cyny (II), zwanego oktanianem cyny (II) – [Sn(Oct)₂]. Dzięki uzyskaniu atestu Federalnego Urzędu Kontroli Jakości Żywności i Leków (USA) inicjator ten może być stosowany do otrzymywania tworzywa do zastosowań biomedycznych [**1**, **176**].

Poli(węglan trimetylenu) PTMC

W celu przeprowadzenia dokładnej analizy wyników otrzymanych dla kopolimerów P(LA-TMC) zbadano wpływ promieniowania jonizującego na alifatyczny poli(węglan trimetylenu), Schemat 19. Związek ten nie jest dostępny komercyjnie, został zsyntezowany w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu.



Schemat 19. Wzór strukturalny poli(węglanu trimetylenu)

Poli(węglan trimetylenu) otrzymano metodą polimeryzacji z otwarciem pierścienia, zgodnie z metodą opisaną w literaturze [**177**]. Polimeryzację prowadzono w stopie, w obecności acetyloacetonianu cynku (II) jako inicjatora przy stosunku molowym inicjatora do monomeru 1:600. Reakcję prowadzono w temperaturze 120 °C przez 15 minut. Polimer oczyszczono z resztek nieprzereagowanego monomeru poprzez rozpuszczenie w chloroformie i wkraplanie do chłodnego metanolu. Oczyszczony PTMC suszono w suszarce próżniowej w temperaturze pokojowej.

Poli(L-laktyd-co-węglan trimetylenu) P(LA-TMC)

Badaniu poddano dwa rodzaje próbek poli(L-laktydu-*co*-węglanu trimetylenu) zawierające 30% lub 70% jednostek laktydowych, Schemat 20. W reakcji kopolimeryzacji użyto monomerów: L-laktydu i węglanu trimetylenu (HUIZHOU Foryou Medical Devices Co., Ltd., Chiny) oczyszczonych poprzez krystalizację z octanem etylu, wcześniej osuszonym za pomocą destylacji. Kopolimery P(LA-TMC) otrzymano w wyniku reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP), zgodnie z metodą opisaną w literaturze [**178**]. Proces kopolimeryzacji prowadzono w stopie, w obecności acetyloacetonianu cyrkonu (IV) jako inicjatora przy stosunku molowym inicjatora do monomeru jak 1:1200. Reakcję prowadzono w temperaturze 120 °C przez 72 godziny. Otrzymane kopolimery oczyszczano z pozostałości nieprzereagowanych monomerów poprzez rozpuszczenie w chloroformie i wkraplanie tak otrzymanego roztworu do chłodnego metanolu. Na koniec oczyszczone kopolimery suszono w suszarce próżniowej w temperaturze pokojowej. Kopolimery były produktem komercyjnym wyprodukowanym w firmie BioMatPol Sp. z o.o.



Schemat 20. Wzór strukturalny poli(L-laktydu-co-węglanu trimetylenu)

Poli(L-laktyd-*co*-węglan trimetylenu) zawierający 70% poli(L-laktydu) i 30% poli(węglanu trimetylenu) P(LA70-TMC30) jest kopolimerem statystycznym o temperaturze zeszklenia 35 °C. Natomiast temperatura zeszklenia kopolimeru zawierającego 30% poli(L-laktydu) P(LA30-TMC70) była niższa o ok 40 °C. Zaprezentowane w Tab.3. formy materiałów zostały uzyskane metodą wytrącenia z rozpuszczalnika. Według danych dostarczonych przez producenta masa cząsteczkowa P(LA30-TMC70) wynosiła 32 400 Da, natomiast kopolimeru P(LA70-TMC30) 61 700 Da. W przypadku pomiarów z użyciem chromatografii żelowej (GPC) wykonywanych w ramach niniejszej pracy otrzymane wyniki były prawie dwukrotnie wyższe. Zastosowanie inicjatorów cyrkonowych i cynkowych w reakcjach otrzymywania kopolimerów poli(L-laktydu-*co*-węglanu trimetylenu) P(LA-TMC) i poli(węglanu trimetylenu) PTMC pozwoliło otrzymać elastyczne materiały o dobrej wytrzymałości mechanicznej [**179**].

4.1.1. Przygotowanie próbek

Z materiałów przedstawionych w Tab.3. przygotowano próbki do badań w formie wyprasek w kształcie dysku o średnicy około 12 cm i grubości ok. 0,5 mm oraz 0,2 mm (do badań wiskozymetrycznych). W tym celu zastosowano ciśnieniową prasę hydrauliczną WK 13 z pionowym układem zamykania formy, ogrzewaną elektrycznie i chłodzoną wodą. Dla każdego tworzywa dobrano eksperymentalnie temperaturę prasowania, która z jednej strony pozwalała na uplastycznienie polimeru, z drugiej zaś nie powodowała degradacji termicznej, Tab.5.

Próbka	Temperatura [°C]	Ciśnienie [MPa]
PBAT	185-190	5,5
PLA	165-170	5,5
P(LA70-TMC30)	160-165	5,5
P(LA30-TMC70)	75-80	5,5
РТМС	75-80	5,5

Tab.5. Szczegółowe parametry procesu prasowania

W przypadku obu kopolimerów poli(L-laktydu-*co*-węglanu trimetylenu) oraz poli(węglanu trimetylenu) próbki do badań mechanicznych w postaci wiosełek uformowano z wykorzystaniem wtryskarki laboratoryjnej MiniLab + Minijet firmy Thermo-Haake zgodnie z nastawami przedstawionymi w Tab.6. Próbki wykonano w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu przy użyciu wtryskarki dwuślimakowej ze ślimakami stożkowymi współbieżnymi.

Próbka	РТМС	P(LA70-TMC30)	P(LA30-TMC70)
Temperatura uplastycznienia [°C]	205	180	130
Szybkość obrotów ślimaków [obr./min]	100	100	25
Ciśnienie wtrysku [bar]	900	900	350
Temperatura cylindra wtryskarki [°C]	205	180	130
Temperatura formy [°C]	60	70	40

Tab.6. Parametry wtrysku zastosowane dla próbek do badań mechanicznych

4.2. Napromieniowanie

Próbki napromieniowano dawkami do 200 kGy w akceleratorze elektronów Elektronika 10/10 w Stacji Sterylizacji Radiacyjnej Wyrobów Medycznych i Przeszczepów (SSR) działającej przy Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej, Rys.9A. W celu uzyskania założonej dawki pochłoniętej stosowano napromieniowanie tzw. dawką dzieloną, tj. w czasie jednego przejścia pod oknem akceleratora materiał absorbował dawkę ok. 25 kGy, a w wyniku kolejnych napromieniowań uzyskiwano kumulację dawek do założonego poziomu. Napromieniowanie dawką dzieloną było wykonywane w ciągu jednego dnia. Energia elektronów wynosiła 9,0-9,5 MeV, a średnia moc wiązki 10 kW. Na podstawie szybkości przesuwu transportera oszacowano, iż średnia moc dawki wynosiła ok. 5 kGy/s. Wszystkie napromieniowania wykonano w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza. Próbki zamknięte w torebkach strunowych umieszczano w pojemniku do napromieniowania wyłożonym styropianem. Wybór badanego zakresu dawek znacznie przekraczający dawki uznawane za sterylizacyjne został dokonany po analizie badań wstępnych, z których wynikało, że dopiero powyżej 100 kGy obserwuje się inicjowane promieniowaniem jonizującym zmiany niektórych makroskopowych właściwości badanych kopolimerów estrów alifatycznych.

W celu weryfikacji dawki promieniowania wykonywano pomiary dozymetryczne zgodnie z normą ISO/ASTM 51631:2013 "*Practice for use of calorimetric dosimetry systems for dose measurements and dosimetry system calibration in electron beams*". Do pomiaru zaabsorbowanej dawki promieniowania zastosowano kalorymetry wyprodukowane w IChTJ. Stosowane kalorymetry posiadają spójność pomiarową z National Physical Laboratory, Teddington, Wielka Brytania. Pomiar polega na określeniu zmiany temperatury napromieniowanego bloku grafitu wyznaczonej ze spadku rezystancji termistora przed i po napromieniowaniu. Ze znanej charakterystyki temperatura-rezystancja termistora, wyznacza się różnicę temperatur i po uwzględnieniu m.in. wartości ciepła właściwego grafitu określana jest sumaryczna dawka promieniowania pochłonięta przez grafitowy rdzeń kalorymetru.

Próbki do badań z wykorzystaniem spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) napromieniowano dawką 25 kGy w źródle gamma ⁶⁰Co Gamma Chamber 5000 (BRIT, Indie) znajdującego się w Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych, IChTJ, Rys.9B. Napromieniowania wykonano przy mocy dawki od 4,98 kGy/h do 2,5 kGy/h.

Dozymetrię promieniowania gamma wykonano za pomocą dozymetru alaninowego. Dozymetria alaninowa wykorzystuje fakt tworzenia się trwałego centrum paramagentycznego w wyniku napromieniowania krystalicznej α – alaniny CH₃CH(NH₃⁺)COO⁻. Za sygnał dozymetryczny przyjmuje się amplitudę sygnału EPR, który jest proporcjonalny do dawki promieniowania jonizującego. Do zalet tego systemu dozymetrycznego należy szeroki zakres pomiarowy (10 Gy-100 kGy), bardzo trwały sygnał niezależny od mocy dawki i rodzaju promieniowania oraz mała wrażliwość na warunki atmosferyczne.



Rys.9. Źródła promieniowania jonizującego: A) Akcelerator elektronów Elektronika 10/10 (NPO Torij, Federacja Rosyjska) i B) Źródło kobaltowe Gamma Chamber 5000 (BRIT, Indie)

Próbki przeznaczone do pomiarów EPR, w postaci cienkich pasków folii, umieszczano w kwarcowych rurkach przeznaczonych do pomiarów EPR, które następnie szczelnie zamykano za pomocą rurek termokurczliwych i zanurzano w dewarze wypełnionym ciekłym azotem. Uszczelnienie rurek EPR jest konieczne, gdyż w przeciwnym przypadku w temperaturze ciekłego azotu (77K) wykrapla się tlen atmosferyczny, który po ogrzaniu gwałtownie odparowując może powodować eksplozję. Zawartość ciekłego azotu uzupełniano sukcesywnie w trakcie prowadzenia napromieniowania. Po napromieniowaniu w ciekłym azocie obserwowano zmianę barwy próbki kopoliestru alifatyczno-aromatycznego PBAT z białej na żółtawą.

4.3. Przechowywanie próbek

Do czasu napromieniowania materiały były przechowywane zgodnie z zaleceniami producenta, czyli w przypadku PLA i PBAT w temperaturze pokojowej, natomiast kopolimery P(LA-TMC) i homopolimer PTMC, w zakresie temperatur 2-8 °C bez dostępu światła.

Po napromieniowaniu próbki badane metodami innymi niż spektroskopia EPR były przechowywane w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza bez dostępu światła. Natomiast materiały przeznaczone do pomiarów EPR po napromieniowaniu były przechowywane do następnego dnia w dewarze wypełnionym ciekłym azotem.

4.4. Charakterystyka metod badawczych

4.4.1. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR)

Produkty paramagnetyczne generowane radiacyjnie w PBAT badano metodą EPR przy użyciu spektrometru Bruker ESP 300 w paśmie X. Pomiary wykonywano w palcowym dewarze kwarcowym. Pierwsze widmo rejestrowano w temperaturze 77 K, a następnie próbki stopniowo ogrzewano poza wnęką rezonansową o 30 stopni i ich wielokrotność, w celu zainicjowania przebiegu rodnikowych procesów następczych zachodzących w wyniku stopniowej relaksacji matrycy. Temperaturę próbek kontrolowano za pomocą termopary podłączonej do elektronicznego miernika. Przed każdym pomiarem próbki ponownie schładzano do 77 K, co pozwalało eliminować wpływ dynamiki układu na rejestrowane widma. Liczbę akumulacji i wzmocnienie dostosowywano do intensywności sygnału. Wyniki analizowano przy użyciu programu komputerowego Apollo.

W drugiej serii pomiarowej pozostałe materiały (PLA, P(LA30-TMC70), P(LA70-TMC30) i PTMC) po napromieniowaniu były badane w następnej generacji spektrometrze EPR EMXplus Bruker również pracującym w paśmie X, który współpracował z kriostatem (system kontrolowania temperatury - ER 4131VT). Rurki EPR wypełnione badanym materiałem szczelnie zamykano i umieszczano w centralnym punkcie cylindrycznej, wysokoczułej wnęki spektrometru. W czasie trwania pomiarów pozostawały one w niezmienionej pozycji. Widma rejestrowano co 30 stopni od 100 K do temperatur, w których rodniki ulegały całkowitemu zanikowi. Po ogrzaniu próbka była każdorazowo utrzymywana przez 5 minut w wybranej temperaturze w celu osiągnięcia równowagi termicznej. Analizę widm oraz ich symulacje wykonano odpowiednio za pomocą programów WinEPR i Simfonia Bruker.

Czynnik g był kalibrowany za pomocą standardu DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl) (Sigma-Aldrich), dla którego współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g = 2,0036. Pomiary dla poszczególnych serii pomiarowych wykonywano stosując parametry wymienione w Tab.7. Wartości pola magnetycznego i częstotliwości mikrofalowej rejestrowano za pomocą zewnętrznych urządzeń pomiarowych.
Parametry pracy	Materiał		
r arantery pracy	PBAT	PLA, P(LA-TMC), PTMC	
Spektrometr	Bruker ESP 300	EMXplus Bruker	
Modulacja pola	100 kHz	100 kHz	
magnetycznego			
Zakres pola	330-350 mT	300-360 mT	
magnetycznego			
Amplituda modulacji	0,1 mT	0,1 mT	
Stała czasowa	20 ms	1,3 ms	
Czas konwersji	41 ms	13 ms	

Tab.7. Parametry pracy spektrometrów: Bruker ESP 300 i EMXplus Bruker

Względne stężenia rodników oznaczano za pomocą podwójnego całkowania widm doświadczalnych rejestrowanych w postaci pierwszej pochodnej. Zakładano, że stężenie rodników w widmach rejestrowanych w najniższej temperaturze wynosi 100%. Na podstawie badań wstępnych ustalono, że w temeparturze 77 K generowane radiacyjnie rodniki są trwałe.

4.4.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Oznaczenie temperatur i oraz przepływu ciepła związanego z przemianami fazowymi wykonano stosując różnicowy kalorymetr skaningowy. Badania prowadzono z zastosowaniem kalorymetru 2920 MDSC TA Instruments wyposażonego w kriostat z ciekłym azotem (LNCA) i linię przesyłową azotu chłodzącego. Próbka badana i próbka odniesienia umieszczane były symetrycznie w jednym piecu, którego temperaturę regulowano zgodnie z założonym programem. Kalibrację temperatury i stałej zastosowanej komory pomiarowej wykonano przy użyciu indu. Temperaturę topnienia indu określono poprzez ogrzanie próbki do 180 °C z szybkością grzania 10 °C/min. Próbki w postaci krążków o masie 5 -10 mg wyciętych przy użyciu prasy umieszczano w zamkniętych tyglach aluminiowych.

Procedura wykonania pomiaru dla kopolimerów P(LA-TMC) była następująca: próbkę chłodzono do -50 °C, przetrzymywano w tych warunkach przez 3 min. w celu osiągnięcia równowagi termicznej, a następnie ogrzewano do temperatury 200 °C. W kolejnym cyklu badań próbki chłodzono ponownie do temperatury -50 °C wykorzystując kriostat, a następnie ogrzewano. W przypadku próbek kopoliestru PBAT zastosowano węższy zakres temperatur 0-200 °C. Szybkość ogrzewania/chłodzenia wynosiła 10 °C/min. i nie ulegała zmianie w czasie pomiaru. Wszystkie pomiary wykonywano w atmosferze azotu. Zarejestrowane termogramy analizowano stosując oprogramowanie Universal Analysis. Za pomocą DSC wyznaczano masową zawartość fazy krystalicznej w próbce, tj. stopień krystaliczności (χ_c). Zawartość fazy krystalicznej wyznaczano z zależności:

$$\chi_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} * 100\% \tag{14}$$

gdzie:

 ΔH_m – wyznaczona eksperymentalnie entalpia topnienia polimeru [J/g],

 ΔH_{m0} – entalpia topnienia polimeru całkowicie krystalicznego [J/g],

 $(\Delta H_{m0} \text{ dla PLA wynosi 93 J/g, a dla PBAT 114 J/g [180]}).$

4.4.3. Analiza termograwimetryczna (TGA)

Rozkład termiczny próbek badano w analizatorze Q500 firmy TA Instruments. Aparat posiadał pionowy układ wagi i pieca oraz był wyposażony w masowy regulator gazów przedmuchujących. Przed każdą serią pomiarową wykonywano kalibrację wagi oraz układu pomiaru temperatury. Kalibrację temperatury przeprowadzono poprzez pomiar tzw. temperatury Curie (temperatury w której zachodzi przemiana ferromagnetyku w paramagnetyk) próbki niklu. Kalibrację wagi wykonywano dwoma odważnikami o masie 100 mg i 1 g.

Próbki o wadze 5-10 mg umieszczano na wcześniej wytarowanym platynowym tyglu zawieszonym na ramieniu termowagi. Analizę termiczną prowadzono w zakresie temperatur 30-600 °C stosując szybkość grzania 10 °C/min. Wszystkie badania prowadzono w przepływie azotu, którego szybkość wynosiła 60 ml/min. Piec chłodzono sprzężonym powietrzem. Zarejestrowane termogramy, tak jak w przypadku wyników uzyskanych metodą DSC, analizowano stosując oprogramowanie Universal Analysis.

4.4.4. Chromatografia żelowa (GPC)

Liczbowo średnią masę cząsteczkową (M_n), wagowo średnią masę cząsteczkową (M_w) oraz stopień polidyspersyjności próbek kontrolnych i materiałów napromieniowanych oznaczono techniką chromatografii żelowej.

Do pomiarów próbek kopoliestru PBAT użyto zestawu do chromatografii żelowej wyposażonego w układ dostarczania rozpuszczalnika Spectra-Physics 880, z dwiema

kolumnami Mixed C Styragel i detektorem refraktometrycznym Shodex SE 61. Jako fazę ruchomą zastosowano chloroform z szybkością przepływu 1 ml/min. Oznaczenia przeprowadzono w temperaturze 35 °C. Badania wykonano w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu.

Próbki kopolimerów P(LA-TMC) i homopolimerów PLA i PTMC analizowano przy użyciu zestawu do chromatografii żelowej firmy Viscotek złożonego z chromatografu żelowego (GPCMax) oraz systemu potrójnej detekcji (TDA 305) (potrójna matryca detekcyjna (TDA): RI, IV, LS) wyposażonego w kolumnę żelową DVB Jordi (10²–10⁷, liniowe, mieszane złoże). Jako eluent zastosowano chlorek metylenu z prędkością przepływu 1 ml/min. Oznaczenia przeprowadzono w temperaturze 30 °C. Badania wykonano w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Politechniki Warszawskiej.

W obu przypadkach do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej zastosowano niskodyspersyjne standardy polistyrenowe. Poprawniejszą procedurą jest zastosowanie tego samego polimeru do wyznaczenia krzywej wzorcowej i do badań, lecz wymagałoby to posiadania wielu próbek o znanej masie cząsteczkowej i jej rozkładach. Zastosowanie innego polimeru niż badany do kalibracji nie pozwala wyznaczyć rzeczywistego rozkładu masy molekularnej, a jedynie jego odniesienie względem rozkładu masy molowej polimeru użytego do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej.

Wydajność radiacyjną pękania łańcuchów polimerów (degradacji) (*ang. radiation yield of scisson* - G_s) i sieciowania (*ang. radiation yield of crosslinking* - G_x), definiuje się jako liczbę reakcji zachodzących w wyniku pochłonięcia dawki D. Do analizy wyników zastosowano następujące zależności między powyższymi parametrami a zmianą mas cząsteczkowych [**181**]:

$$\frac{1}{M_{W}} - \frac{1}{M_{W,0}} = \left(\frac{G_{S}}{2} - 2G_{\chi}\right) D$$
(15)

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n,0}} = (G_s - G_x) D \tag{16}$$

gdzie:

Gs – wydajność radiacyjna pękania łańcuchów (degradacji),

G_x – wydajność radiacyjna sieciowania,

M_{w,0} - wagowo średnia masa cząsteczkowa próbki kontrolnej,

M_{n,0} – liczbowo średnia masa cząsteczkowa próbki kontrolnej,

M_w – wagowo średnia masa cząsteczkowa po ekspozycji na dawkę D promieniowania jonizującego,

M_n – liczbowo średnia masa cząsteczkowa po ekspozycji na dawkę D promieniowania jonizującego,

D - dawka pochłonięta promieniowania jonizującego.

4.4.5. Chromatografia gazowa (GC)

Wydajność radiacyjną emisji wodoru oraz absorpcji tlenu oznaczono stosując chromatograf gazowy Shimadzu GC-2014 wyposażony w detektor cieplnoprzewodnościowy (TCD-2014) oraz kolumnę pakowaną, którą stanowiły sita molekularne 5A. Próbki badanych polimerów o masie 1 g (w przypadku P(LA70- TMC30) masa próbki wynosiła 0,5 g) umieszczano w szklanych fiolkach (penicylinówkach) o objętości 3,2 ml i szczelnie zamykano. Badanie wykonywano bezpośrednio po napromieniowaniu wstrzykując na kolumnę 100 µl mieszaniny gazowej. Przed właściwą analizą przeprowadzano kalibrację oznaczania tlenu i wodoru za pomocą wzorca zewnętrznego. W tym celu dozowano określone objętości gazów i na podstawie zmierzonych wartości pól pojawiających się na chromatogramie pików, wykreślano krzywą kalibracyjną zależności pola powierzchni pików w funkcji objętości dozowanego gazu. Parametry pracy chromatografu przedstawia Tab.8.

Temp. dozownika	220 °C
Temp. detektora	120 °C
Prąd detektora	60 mA
Szybkość przepływu argonu	10 ml/min
Temperatura kolumny	40 °C przez 7 min
	nagrzanie do 120 °C (20 °C/min)
	120 °C przez 2 min

Tab.8. Parametry pracy chromatografu Schimadzu GC-2014

Czasy retencji dla poszczególnych gazów wynosiły odpowiednio: $t_R(H_2) = 1,5$ min. i $t_R(O_2) = 2,8$ min. Wyniki analiz były archiwizowane i opracowywane za pomocą programu Chromax. Do obliczeń zastosowano poniższe wzory:

$$G(H_2) = \frac{F_{H_2}(V_B - V_P)}{F_{H_2}^1 * V_1 * M * V_2 * D}$$
(17)

$$V_{H_2} = G(H_2) * V_2 * D \tag{18}$$

$$G(O_2) = \frac{(F_P - F_{O_2})(V_B - V_P)}{F_{O_2}^1 * V_1 * M * V_2 * D}$$
(19)

$$V_{O_2} = G(O_2) * V_2 * D \tag{20}$$

Gdzie:

 $G(H_2)$ – wydajność radiacyjna emisji wodoru [µmol/J],

 F_{H_2} – pole powierzchni po pikiem wodoru dla badanej próbki,

 V_B – objętość fiolki - 3200 µl,

 V_P – objętość próbki - 1000 µl,

 $F_{H_2}^1$ – wzorcowe pole powierzchni pod pikiem wodoru - 36046,

 V_1 – objętość strzykawki - 100 µl,

M – masa próbki [g]

 V_2 – objętość 1 mola gazu w warunkach normalnych - 22,4 [dm³/mol],

D – dawka [kGy],

 V_{H_2} – objętość wydzielonego wodoru [µL/g],

 $G(O_2)$ – wydajność radiacyjna absorpcji tlenu [µmol/J],

 F_P – wzorcowe pole powierzchni pod pikiem tlenu w powietrzu - 79778,

 F_{O_2} – pole powierzchni po pikiem tlenu dla badanej próbki,

 $F_{O_2}^1$ – wzorcowe pole powierzchni pod pikiem tlenu - 3799.

4.4.6. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)

W celu określenia zmian w strukturze kopolimerów PBAT i P(LA-TMC) wykonano badania z użyciem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Pojawienie się na widmie pasm absorpcyjnych przy danych częstotliwościach odpowiada określonym rodzajom drgań danych grup funkcyjnych w badanej próbce.

Do rejestracji widm w podczerwieni próbek kopoliestru PBAT zastosowano spektrometr IR z transformacją Fouriera typu Equinox 55 firmy Bruker. Badania wykonano techniką całkowitego osłabionego odbicia (ATR) na krysztale selenku cynku (ZnSe). Pomiary prowadzono w zakresie liczb falowych 400 - 4000 cm⁻¹. Badania wykonano w Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej IChTJ.

Próbki kopolimerów P(LA-TMC) i homopolimerów PLA i PTMC zbadano za pomocą spektrometru Nicolet iS5 (Thermo Scientific) zaopatrzonego w przystawkę ATR (iD7) z okienkiem diamentowym. Widma rejestrowano z automatyczną korekcją tła w zakresie liczb falowych 400 – 4000 cm⁻¹. Spektrometr sterowany był za pomocą programu Omnic 9.7. Badania wykonano w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Politechniki Warszawskiej.

4.4.7. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego (DRS)

Zasada pomiaru spektroskopii absorpcyjnej w wersji odbiciowej światła rozproszonego polega na skierowaniu wiązki światła analitycznego na próbkę, zwykle nietransparentna. Cześć światła zostaje odbita od jej powierzchni, natomiast pozostała część jest absorbowana we wnętrzu próbki gdzie ulega załamaniom, odbiciom wewnętrznym i rozproszeniu dostarczając informacji o stężeniach związków zawartych w próbce. Pomiar wykonano wykorzystując spektrofotometr JASCO V-670 wyposażony w przystawkę DRS. Widma materiałów rejestrowano w zakresie długości fal 200 – 800 nm. Spektrofotometr umożliwiał pomiar absorpcji tylko jednej próbki, dlatego zmiany w widmach napromieniowanych próbek oznaczono przez odjęcie od zarejestrowanych materiałów widm badanych widma próbki kontrolnej (nienapromieniowanej). Wyniki analizowano przy użyciu programu komputerowego Spectra Manager.

4.4.8. Badania lepkości

Pomiary lepkości pozornej badanych materiałów w stanie stopionym wykonano za pomocą wiskozymetru CAP Brookfield 2000 + H z układem pomiarowym typu stożek/płytka pracującym w zakresie temperatur 50-235 °C z szybkością obrotową 5- 1000 obr./min. Przyrząd był sterowany komputerowo za pomocą oprogramowania Brookfield CALPCALC®. Dla wszystkich próbek zastosowano prędkość ścinania wynoszącą 40 1/s i prędkość obrotów rotora 12 obr./min. Pomiar polegał na rejestracji lepkości w trakcie 30 obrotów rotora. Do pomiaru próbek kopoliestru PBAT zastosowano temperaturę 235 °C, natomiast dla kopolimerów P(LA-TMC) i homopolimerów PLA i TMC - 160 °C. Wartość lepkości dla każdej z próbek stanowi średnią z 3 pomiarów.

4.4.9. Pomiar wskaźnika szybkości płynięcia (MFR)

W celu określenia zmian właściwości reologicznych kopoliestru PBAT w stanie stopionym oznaczono masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR – melt flow rate index). Wielkość ta wyraża ilość tworzywa termoplastycznego przepływającego przez dyszę kołową o ustalonych wymiarach w określonym czasie pod danym ciśnieniem oraz w zadanej temperaturze. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (zgodnie z normą PN- EN ISO 1133-1:2011 Tworzywa sztuczne - Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych - Część 1: Metoda standardowa) oblicza się ze wzoru:

$$MFR = \frac{600*M}{t} \tag{21}$$

gdzie:

MFR – masowy wskaźnik szybkości płynięcia [g/10 min],

M – masa próbki [g],

t – czas wypływu próbki [s].

Badania wykonano za pomocą aparatu Zwick 4105, przy standardowym obciążeniu 2,16 kg w temperaturze 170 °C. Wartość wskaźnika szybkości płynięcia stanowi średnią z trzech pomiarów. Badanie wykonano tylko dla kopoliestru alifatycznoaromatycznego PBAT, ponieważ dla kopolimerów poli(L-laktydu-*co*-węglanu trimetylenu) P(LA-TMC) i poli(węglanu trimetylenu) PTMC nie dysponowano wystarczająco dużą ilością materiału.

4.4.10. Zwilżalność powierzchni

Oznaczenie dynamicznego kąta zwilżania względem wody przeprowadzono metodą płytkową Wilhelmy'ego, polegającą na zanurzeniu i wynurzeniu próbki z cieczy pomiarowej za pomocą cięgna zamontowanego na ramieniu układu do pomiaru siły. Badania przeprowadzono z użyciem Tensometru Krüss K100C, wyposażonego w termostatowane naczynie do roztworów, umożliwiające pomiary w zakresie od -10 °C do 100 °C. Pozycja uchwytu do mocowania próbek regulowana jest za pomocą silnika o wysokiej precyzji. Waga jest automatycznie kalibrowana za pomocą wbudowanych wzorców. Rozdzielczość pomiarowa wynosiła 0,01 mN/m. Oznaczenie kontrolowane było przez oprogramowanie LabDeskTM. Kąt zwilżania płytek polimerowych o wymiarach ok. 20x30x0,5 mm mierzono w temperaturze 25 °C. Wyznaczony kąt zwilżania stanowi średnią arytmetyczną z 5 pomiarów. Sposób pomiaru kąta zwilżania metodą płytkową przedstawiono na Rys.10.



Rys.10. Sposób pomiaru kąta zwilżania metodą płytkową Wilhelmy'ego Do wyznaczenia kąta zwilżania ma zastosowanie poniższy wzór:

$$\cos\theta = \frac{F}{L*\sigma} \tag{22}$$

gdzie:

 θ – kąt zwilżania,

F - siła oddziałująca na układ wagowy,

 σ – napięcie powierzchniowe wody w temperaturze pomiaru,

L – zwilżany obwód próbki (L= dwukrotna długość próbki + dwukrotna grubość próbki).

4.4.11. Badania właściwości mechanicznych

Oznaczenie właściwości wytrzymałościowych materiałów przy rozciąganiu statycznym wykonano przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Instron 5565. Rama urządzenia jest przystosowana do obciążenia maksymalnego 500 N. Dokładność pomiaru wynosiła 0,4% w całym zakresie pomiarowym. Maksymalna szybkość pomiaru może sięgać 1000 mm/min w całym zakresie obciążenia. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej według normy PN-C-89034:1981 (*Tworzywa sztuczne - Oznaczanie cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu*) z szybkością 50 mm/min do momentu zerwania. Badaniu poddano próbki w kształcie wiosełek, w których odcinek pomiarowy wynosił 40 x 5 mm. Do każdej serii pomiarowej wybierano po pięć kształtek, zwracając szczególną uwagę by ich powierzchnie i krawędzie były gładkie. Przed rozciąganiem mierzono przy pomocy suwmiarki mikrometrycznej grubość i szerokość kształtki w trzech punktach, w celu sprawdzenia czy powierzchnie i krawędzie są do siebie równoległe. Obsługą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Instron sterowano przy użyciu programu Merlin. Wynik stanowi wartość średnią z 5 pomiarów.

5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

5.1. Kopoliester alifatyczno-aromatyczny - poli[(adypinian 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalan 1,4-butylenu)] (PBAT)

W celu określenia efektów indukowanych radiacyjnie w kopoliestrze PBAT wykonano badania zmian właściwości spektroskopowych, termicznych i mechanicznych, jak również badania chromatograficzne, lepkości w stanie stopionym i właściwości powierzchniowych. Przeprowadzono również pomiary wskaźnika szybkości płynięcia oraz zmian właściwości kopoliestru w czasie przechowywania. Testy te pozwoliły na ocenę użyteczności obróbki radiacyjnej w odniesieniu do PBAT, który jako produkt dostępny komercyjnie mógłby znaleźć nowe zastosowania po modyfikacji promieniowaniem jonizującym.

5.1.1. Chromatografia gazowa

Chromatografia gazowa jest metodą, która pozwala wyznaczyć wydajności radiacyjne określające ilość powstających lub pochłoniętych w wyniku radiolizy gazowych cząsteczek lub ich grup, w przeliczeniu na jednostkę zaabsorbowanej energii [95]. Pomiar wydajności emisji i/lub absorpcji gazów pozwala określić efektywność procesów odpowiedzialnych za zmianę właściwości makroskopowych materiałów poddanych działaniu promieniowania jonizującego, w tym sieciowania czy utleniania. Na przykład, wydajność emisji wodoru dla polistyrenu napromieniowanego wiązką wysokoenergetycznych elektronów wynosi 0,036 µmol/J. Niska wartość wydajności chemoradiacyjnej wskazuje na efekt ochronny domen aromatycznych [182] i dużą odporność radiacyjną polimeru. W przypadku alifatycznego polietylenu wydajność jest prawie 10-krotnie wyższa, co świadczy m.in. o zachodzącym procesie sieciowania [183].

W przypadku kopoliestru PBAT chromatografię gazową zastosowano do wyznaczenia ilości wydzielonego wodoru V_{H_2} (Rys. 11A.) oraz zaabsorbowanego tlenu V_{O_2} (Rys.11B.) podczas napromieniowania dawkami do 200 kGy.

W badanym zakresie dawek promieniowania jonizującego kopoliester PBAT wykazuje prostoliniową zależność ilości wydzielonego wodoru w funkcji zaabsorbowanej dawki promieniowania. Oznaczona wydajność G(H₂) wynosi 0,02 µmol/J i jest ponad pięć razy mniejsza niż dla poliuretanów alifatycznych zawierających ten sam komponent adypinowy, prawdopodobnie z powodu rozproszenia części energii przez pierścienie aromatyczne [**149**]. Jednocześnie wartość ta jest prawie 5 razy większa niż dla poliestru aromatycznego PET napromieniowanego w atmosferze beztlenowej, co może sugerować zachodzenie procesu sieciowania w części alifatycznej związku [**101**].



Rys.11. Ilość A) powstającego wodoru i B) pochłoniętego tlenu na gram kopoliestru oznaczona za pomocą chromatografii gazowej

Ilość zaabsorbowanego tlenu w próbce PBAT nie rośnie proporcjonalnie do dawki pochłoniętej, lecz maleje po każdej kolejnej dawce dzielonej promieniowania. Obserwowany efekt może być konsekwencją stopniowego ubytku dostępnego tlenu w użytej do badań fiolce chromatograficznej. Niemniej proces absorpcji tlenu jest bardzo intensywny, co potwierdza wysoka wartość wydajności absorpcji tlenu $G(-O_2)$ wynosząca 0,7 µmol/J, którą obliczono kreśląc styczną do wykresu w zakresie dawek 0- 50 kGy. Wydajność jest zbliżona do tej oznaczonej dla polipropylenu po ok. 2,5 godz. od napromieniowania [**184**]. W obu przypadkach może to świadczyć o dużej intensywności procesu utleniania zachodzącego w wyniku reakcji łańcuchowej.

Analiza chromatograficzna jednoznacznie potwierdziła, że podczas napromieniowania poli[(adypinianu 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalanu 1,4-butylenu)] wydziela się wodór. Zastosowanie argonu jako gazu nośnego umożliwiało również detekcję innych gazów, np. tlenku węgla. Jednak wyniki otrzymane metodą chromatografii gazowej nie potwierdziły jego powstawania podczas napromieniowania PBAT.

W związku z obserwacją emisji wodoru podczas napromieniowania próbek PBAT, postuluje się tworzenie rodników z centrum aktywnym zlokalizowanym na atomie węgla w wyniku pękania wiązań C–H. W takim przypadku uwolnienie atom wodoru związane jest z powstaniem jednego rodnika węglowego, którego utlenienie do nadtlenku wymaga przereagowania z cząsteczką tlenu. Zakładając, że każdy rodnik ulega utlenieniu i zużywa dwa atomy tlenu, jego wydajność G(-O₂) jest ponad 17-krotnie wyższa niż wydajność emisji wodoru. Zatem należy przypuszczać, że proces ma charakter łańcuchowy, a utlenieniu mogą również ulegać rodniki zlokalizowane na atomach węgla, lecz powstające w wyniku pękania wiązań C–C. W celu identyfikacji rodników powstających w wyniku działania promieniowania jonizującego na PBAT wykonano badania z użyciem spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR).

5.1.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego

Procesy rodnikowe w kopolimerach estrów alifatycznych badano za pomocą spektroskopii ERP pozwalającej z dużą czułością zarejestrować sygnały pochodzące od rodników. We wstępnych badaniach stwierdzono, że rodniki powstające podczas napromieniowania są nietrwałe w temperaturze pokojowej, co uniemożliwiło ich detekcję. Dlatego materiały do badań z użyciem spektroskopii EPR napromieniowano w źródle gamma w temperaturze ciekłego azotu. Następnie próbki ogrzewano do temperatur wskazanych na wykresach w celu obserwacji konwersji bądź zaniku rodników na skutek procesów zachodzących podczas termicznej relaksacji matrycy. Pomiary przy 5 różnych mocach mikrofalowych w zakresie 10 μ W - 100 mW prowadzono do temperatur, w których obserwuje się całkowity zanik sygnału. Wyniki badań prowadzonych przy różnych mocach mikrofalowych przedstawiono kolejno na Rys.12A (10 μ W), Rys.13B (10 mW) oraz Rys.14 (100 mW).

W widmie PBAT zarejestrowanym w temperaturze 77 K przy mocy mikrofalowej 10 μ W (Rys.12A) dominującym sygnałem jest singlet o szerokości peak-to-peak wynoszącej $\Delta H_{pp} = 0,52$ mT i szerokości połówkowej linii rezonansowej $\Delta H_{half} = 1,07$ mT (R_{PBAT}¹). Wraz ze wzrostem temperatury do 240 K obserwuje się dodatkowo widmo w postaci kwintetu o współczynniku rozszczepienia spektroskopowego g = 2,0031 i średniej szerokości połówkowej linii rezonansowych ok. $\Delta H_{half} = 2,3$ mT (R_{PBAT}²).

W przypadku pomiarów prowadzonych w temperaturze 77 K, lecz przy wyższych mocach mikrofalowych (1 mW) (Rys.13A) pojawia się drugi, szerszy singlet o współczynniku g = 2,0036 i szerokości peak-to-peak $\Delta H_{pp} = 1,34 \text{ mT} (R_{PBAT}^3)$. Wraz ze wzrostem temperatury powyżej 180 K obserwuje się dodatkowo widmo rodnika nadtlenkowego wykazujące charakterystyczny anizotropowy singlet o wartości gli = 2,0342 i g \perp = 2,0060 (R_{PBAT}⁴).



Rys.12. Widma EPR poli[(adypinianu 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalanu 1,4-butylenu)] zarejestrowane przy mocy mikrofalowej A) 10 μW i B) 0,1 mW



Rys.13. Widma EPR poli[(adypinianu 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalanu 1,4-butylenu)] zarejestrowane przy mocy mikrofalowej A) 1 mW i B) 10 mW



Rys.14. Widma EPR poli[(adypinianu 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalanu 1,4-butylenu)] zarejestrowane przy mocy mikrofalowej 100 mW

Możliwe przebiegi reakcji zachodzących w części alifatycznej, obejmujące anionową i kationową ścieżkę inicjowanej radiacyjnie degradacji, zaproponowane przez Faucitano i in. przedstawiono na Schematach 13 i 14. Zgodnie z badaniami Ravasio i in. [185] oraz Faucitano i in. [112] elektron wychwytywany przez grupę estrowa jest zdelokalizowany i oddziałuje z dwoma protonami sasiedniej grupy metylenowej (2,2 mT i 0,4 mT) i z jednym protonem grupy –CH₂– umieszczonym po przeciwnej stronie grupy estrowej (0,4 mT). Taki sygnał, który z powodu znacznych szerokości linii pojawia się w postaci dubletu, nie jest obecny w widmach EPR zarejestrowanych dla PBAT przy różnych mocach mikrofalowych. Zatem produkt pierwotny jest niestabilny i w wyniku separacji ładunku i spinu rozpada się na anion karboksylowy stanowiący trwały produkt reakcji oraz pierwszorzędowy rodnik alkilowy •CH₂-CH₂- (Schemat 21), dla którego sygnał jest obserwowany przy niskiej mocy mikrofalowej 10 μ W w postaci kwintetu o małej intensywności (A(4H) = 2,3 mT i g = 2,0031) (R_{PBAT}²), Rys. 12A. Rodnik ten jest stabilny w szerokim zakresie temperatur, do 210 K, kiedy to wszystkie wykryte centra paramagnetyczne zaczynają przekształcać się w rodniki nadtlenkowe (R_{PBAT}^4) albo produkty diamagnetyczne. Stosunkowo stabilny rodnik α -estrowy – CH–C(O)O– wykryty w wielu poliestrach alifatycznych [112, 149], którego widmo obejmuje zakres ponad 10 mT, nie występuje w badanych widmach PBAT.



Schemat 21. Proponowany mechanizm procesów rodnikowych w części alifatycznej PBAT. Widma rodników w ramkach zarejestrowano za pomocą spektroskopii EPR

Proponowany przebieg reakcji w części aromatycznej przedstawiony na Schemacie 22. jest analogiem jednego z procesów Norisha. Jego mechanizm obejmuje bezpośrednie homolityczne pękanie wiązań pojedynczych węgiel–tlen i zakłada powstanie nietrwałego rodnika karboksylowego oraz rodnika alkilowego. W wyniku rozpadu nietrwałego rodnika karboksylowego powstaje rodnik fenylowy i cząsteczka ditlenku węgla (Mechanizm I). Rozważana jest również możliwość utworzenia rodnika alkoksylowego oraz rodnika acylowego (Mechanizm II). Wydaje się jednak, że Mechanizm II jest mniej prawdopodobny, ponieważ drugi z wymienionych rodników jest nietrwały i w wyniku rozpadu wydziela tlenek węgla, którego nie zaobserwowano podczas badań prowadzonych metodą chromatografii gazowej.





Jeden z dwóch singletów obserwowanych w 77 K można przypisać rodnikowi fenylowemu - R_{PBAT}^{1} , co potwierdza pierwszy z proponowanych mechanizmów przedstawionych na Schemacie 22. Wydaje się, że bardziej prawdopodobnym kandydatem jest wąski singlet o $\Delta H_{pp} = 0,52$ mT przesunięty w kierunku niższego pola magnetycznego (g = 2,0035) w porównaniu z położeniem swobodnego elektronu (g = 2,0023). Sygnał ten zanika w zakresie temperatur 120–180 K. Przewidywana wartość rozszczepienia nadsubtelnego protonów w pierścieniu aromatycznym rodnika fenylowego wynosi zaledwie 0,15 mT [**112**], a więc jest znacznie mniejsza niż szerokość linii eksperymentalnej (H_{half} = 1,07 mT). Bardziej stabilny, szerszy singlet można przypisać szerokiej gamie produktów zawierających tlen, takich jak rodniki alkoksylowe, karboksylowe lub karbonylowe, które odrywając wodór mogą stać się prekursorami rodników alkilowych utlenianych w podwyższonych temperaturach.

Opisane powyżej procesy prowadzą do rozerwania łańcucha głównego. Jednak pomiary metodą chromatografii gazowej wyraźnie potwierdziły emisję atomów wodoru podczas napromieniowania. Tak więc, poza sugerowanymi powyżej produktami, należy również wziąć pod uwagę możliwość generowania innych rodników. Ponieważ niektóre wiązania C-H pękają, muszą powstawać centra rodnikowe zlokalizowane na atomach węgla. Jeśli proces zachodzi w domenie alifatycznej, należy oczekiwać powstawania rodników alkilowych znajdujących się wewnątrz lub na skraju łańcuchów weglowodorowych, odpowiednio -CH₂-•CH-CH₂- i -O- •CH-CH₂lub -(O)C- •CH-CH₂-. Jednak z wyjątkiem słabego kwintetu przypisanego rodnikowi usytuowanemu na końcu łańcucha, nie znaleziono sygnałów, które mogą wskazywać na występowanie tego rodzaju produktów. Zakładam więc, że takie rodniki alkilowe powstają, lecz ulegając rekombinacji tworzą wewnątrz- lub międzycząsteczkową sieć wiązań kowalencyjnych, już w warunkach kriogenicznych. Rodniki węglowe które unikneły rekombinacji, są utleniane w podwyższonych temperaturach i przekształcane w rodniki nadtlenkowe wykazujące charakterystyczny anizotropowy singlet (R_{PBAT}⁴).

Analiza eksperymentalnych widm EPR pozwala śledzić zanik rodników wraz ze wzrostem temperatury (Rys.15A), który można przedstawić jako zmiany względnego stężenia rodników przy założeniu, że w temperaturze 77K ich całkowite stężenie wynosiło 100%. Zmiany stężeń poszczególnych rodników określono analizując intensywność pików odpowiadających liniom charakterystycznym dla poszczególnych rodników. Zmniejszenie populacji rodników R_{PBAT}¹ wyznaczono mierząc intensywność

linii węższego singletu o szerokości połówkowej linii rezonansowej $\Delta H_{half} = 1,07 \text{ mT}$, natomiast R_{PBAT}^3 - intensywność szerszego singletu o szerokości połówkowej linii rezonansowej $\Delta H_{half} = 2,3 \text{ mT}$. Spadek populacji rodników R_{PBAT}^2 wyznaczono mierząc intensywność drugiej linii kwintetu. Rodnik nadtlenowy (R_{PBAT}^4) pojawia się w temperaturze 180 K i jego względny udział osiąga wartość maksymalną 10% w temperaturze 250 K.

Zależność między temperaturą a względnym stężeniem wszystkich rodników PBAT wyznaczono za pomocą podwójnego całkowania widm zarejestrowanych przy mocy mikrofalowej 10 mW (Rys.15B).



Rys.15. Zależność względnych stężeń A) zidentyfikowanych rodników i B) wszystkich rodników, w funkcji temperatury zarejestrowanych przy mocy mikrofalowej 10 mW dla PBAT

5.1.3. Spektroskopia absorpcyjna w wersji odbiciowej światła rozproszonego (DRS)

Metodę DRS po raz pierwszy zastosowano w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w celu obserwacji produktów trwałych powstających w wyniku inicjowanego działaniem promieniowania jonizującym utleniania próbki polipropylenu oraz zmian zachodzących w czasie długotrwałego przechowywania [186]. Powodem wyboru tej metody badawczej w odniesieniu do PBAT była wyraźnie widoczna zmiana zabarwienia

próbki napromieniowanej dawką 200 kGy. Badanie przeprowadzono w zakresie długości fal od 200 nm do 800 nm.

W celu określenia wpływu niejednorodności powierzchni na wyniki badań wykonano wstępnie pomiary zarówno dla próbek w postaci folii, jak i granulatu. Ponieważ nie zaobserwowano znaczących różnic w otrzymanych widmach, dalszym badaniom poddano próbki w postaci foli. Aby wyeliminować ewentualny wpływ różnego rodzaju dodatków rutynowo stosowanych w komercyjnym produkcie (Ecoflex, BASF), takich jak antyutleniacze, stabilizatory, plastyfikatory itd., na zarejestrowane widma, przeprowadzono doświadczenie w którym folie PBAT umieszczono na 4 dni w acetonie. Następnie próbkę po wysuszeniu napromieniowano dawką 200 kGy i wykonano pomiar z użyciem spektroskopii DRS. Nie zaobserwowano istotnych różnic w widmach folii przed i po procesie wypłukiwania dodatków.

W związku z tym, że zastosowany spektrofotometr nie pozwalał na jednoczesny pomiar próbki kontrolnej (nienapromieniowanej) i badanej, w pierwszej kolejności wykonano badania nienapromieniowanej próbki kontrolnej, której widmo przedstawiono na Rys. 16.



Rys.16. Widmo UV-Vis – DRS próbki kontrolnej, tj. nienapromieniowanej poli[(adypinianu 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalanu 1,4-butylenu)]

Następnie zbadano próbki napromieniowane różnymi dawkami w zakresie 25-200 kGy. Zależność zmian absorbancji w funkcji długości fali wyznaczono poprzez odjęcie od widm próbek napromieniowanych widma próbki kontrolnej. Wyniki przedstawiono na Rys.17.

W otrzymanych widmach różnicowych obserwowałam dwa główne pasma absorpcji. Pierwsze pasmo o mniejszej intensywności wykazywało maksimum przy długości fal 250-260 nm. Wartość absorbancji dla tego pasma wzrastała wraz ze wzrostem dawki promieniowania. Zarejestrowane pasmo może odpowiadać absorpcji końcowych grup karboksylowych powstających w wyniku rozpadu anionorodnika grupy estrowej (zgodnie z mechanizmem reakcji zaproponowanym dla części alifatycznej – Schemat 21). Jednak pasmo w tym zakresie długości fal można również przypisać innym produktom utleniania. Dokładna charakterystyka produktów wykazujących pasma absorpcji poniżej 300 nm nie jest możliwa, ze względu na występujące w tym zakresie intensywne pochłanianie fal przez próbkę nienapromieniowaną, Rys.16.



Rys.17. Widma UV-Vis - DRS dla próbek poli[(adypinianu 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalanu 1,4-butylenu)] napromieniowanych różnymi dawkami, zarejestrowane bezpośrednio po napromieniowaniu (wynik odjęcia od widm próbek napromieniowanych widma próbki kontrolnej)

Maksimum drugiego pasma absorpcji obserwowane jest przy długości fali ok 350 nm. Jest to pasmo szerokie, wykazujące stopniowo zanikającą absorpcję w zakresie dłuższych fal, co wyjaśnia żółknięcie materiału obserwowane po napromieniowaniu. Za pojawienie się zabarwienia w związkach organicznych może odpowiadać obecność sprzężonych wiązań podwójnych, które np. w przypadku PVC powstają w wyniku procesu dehydrochlorowania polimeru w wyniku jego degradacji radiacyjnej [**187**]. Z kolei żółknięcie polietylenu o bardzo dużej masie cząsteczkowej (UHMWPE) przypisywane jest procesom utleniania inicjowanym wolnymi rodnikami w materiale poddanym działaniu wiązki promieniowania jonizującego oraz długotrwałemu starzeniu termicznemu [**188**].

Intensywność absorpcji PBAT przy 350 nm wzrasta wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej, podobnie jak pasma położonego w zakresie fal krótszych. Dodatkowo krawędź absorpcji przesuwa się w kierunku dłuższych fal, a jej zanik przekracza badany zakres.

Podobne pasmo absorpcji zaobserwowano dla PET poddanego działaniu promieniowania gamma w zakresie dawek do 135 kGy. Zmiana absorpcji w tym obszarze długości fali została przypisana tworzeniu się w polimerze nienasyconych karbonylowych i hydroksylowych grup powstających w wyniku napromieniowania w atmosferze powietrza [48]. Należy jednak zwrócić uwagę, że przypadku PET nie obserwuje się post-radiacyjnego utleniania, jak ma to miejsce dla polipropylenu [189].

Kształt widma jest bardzo zbliżony do widma przezentowanego przez Goka i in. dla fotodegradowanego PET [190]. Autor zaproponował tworzenie pochłaniających światło chromoforów powstających w wyniku utleniania hydroksylowych pochodnych związków aromatycznych do chinin. Ugrupowania te powodują żółknięcie polimeru z powodu ich silnej absorbcji i powstanie charakterystycznego "długiego ogona" przy wyższych wartościach długości fal. Zwykle proponowany mechanizm rozpoczyna się hydroksylacją pierścienia tereftalowego przez rodniki hydroksylowe. Mogą one powstawać również podczas rozkładu wodorotlenków tworzących się w wyniku procesu termicznego, prowadzi do tworzenia sprzężonych utleniania co układów aromatycznych [191] [192].

Widma UV-Vis PBAT wykazują zmiany podczas przechowywania w powietrzu, szczególnie w zakresie długości fal odpowiadających maksymalnej absorbancji. Wydaje się, że jest ona superpozycją kilku pasm przypisywanych różnym produktom utleniania. W przypadku PBAT za absorpcję przy długości fali około 350 nm może odpowiadać szeroka gama trwałych produktów degradacji oksydacyjnej. Jednak zarówno położenie pasma, jak i jego intensywność wskazują, że nie są to proste produkty utlenienia domen alifatycznych, które absorbują zwykle przy niższych długościach fali [**193**]. W zakresie domen aromatycznych procesy mogą przebiegać zgodnie z zaproponowanym Schematem 23. Rodnik arylowy powstający w wyniku abstrakcji wodoru może zostać utleniony do rodnika nadtlenkowego, a następnie ulec konwersji do rodnika fenoksylowego z utworzeniem w etapie pośrednim czteroczłonowego mostka tlenowego.

89

W wyniku jego rozpadu tworzy się cząsteczka tlenu i rodnik fenoksylowy, który następnie reaguje z wodorem z utworzeniem grupy hydroksylowej uczestniczącej w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym z sąsiednią grupą karbonylową. Otrzymany produkt jest analogiem orto-hydroksybenzoesanów, które wykazują absorpcję UV w zakresie 275–385 nm w zależności od podstawników znajdujących się przy pierścieniu [**194**].



Schemat 23. Proponowany mechanizm tworzenia trwałych produktów utleniania w części aromatycznej PBAT [195]

W związku z tym, że PBAT jest podatnym na rozkład materiałem degradowalnym, monitorowano zmiany jego właściwości w czasie długotrwałego przechowywania wynoszącego 1, 3, 6 i 30 miesięcy. Dla wszystkich starzonych próbek otrzymano widma o przebiegach zbliżonych do tych zarejestrowanych bezpośrednio po napromieniowaniu. Dla przykładu na Rys.18. przedstawiono widma zarejestrowane dla próbek zbadanych po 30 miesiącach przechowywania.

Dla każdej z serii pomiarowych obserwuje się niewielki wzrost maksimum zarówno pierwszego, jak i drugiego pasma absorpcji w funkcji dawki pochłoniętej. W przypadku próbek zbadanych bezpośrednio po napromieniowaniu stwierdziłam liniową zależność maksimum drugiego pasma absorpcji w funkcji zaabsorbowanej dawki, Rys.19. Przez pierwsze 6 miesięcy przechowywania obserwuje się stopniowy wzrost absorpcji dla napromieniowanych próbek. Po 30 miesiącach dla próbki napromieniowanej dawką 200 kGy uzyskana wartość absorbancji była identyczna jak dla materiału zbadanego bezpośrednio po napromieniowaniu.



Rys.18. Widma UV-Vis – DRS dla próbek PBAT napromieniowanych różnymi dawkami, a następnie przechowywanych przez 30 miesięcy (wynik odjęcia od widm próbek napromieniowanych widma próbki kontrolnej)



Rys.19. Zależność intensywności pasma absorpcji przy długości fali 350 nm w funkcji dawki pochłoniętej oraz czasu przechowywania dla kopoliestru PBAT

Zmiana zabarwienia po napromieniowaniu nie jest własnością pożądaną, zwłaszcza w przypadku sterylizacji wyrobów medycznych. Clough i in. w swojej pracy przedstawili listę najpopularniejszych polimerów uporządkowaną od najmniej do najbardziej wrażliwych na zmianę zabarwienia w wyniku napromieniowania. Najbardziej wrażliwy na zmianę barwy jest poli(chlorek winylu) (PVC), a najbardziej odporny - polistyren (PS) [**196**]. W tej grupie PET i PETG znajdują się wśród polimerów średnio podatnych na zmianę zabarwienia, co wynika z ich struktury, w skład której wchodzą zarówno wrażliwe na promieniowanie domeny alifatyczne, jak i odporne radiacyjnie domeny aromatyczne.

5.1.4. Kąt zwilżania

Zwilżalność powierzchni materiału odgrywa ważną rolę w interakcji płynów ustrojowych z jego powierzchnią. Jest ważnym parametrem charakteryzującym biomateriały pozwalającym ocenić przyleganie komórek. W przypadku implantów ortopedycznych mniejszy kąt zwilżania, świadczący o większej zwilżalności, sprzyja adhezji komórek do powierzchni, intensyfikując proces integracji implantu z tkanką. Odmienne właściwości powierzchni są wymagane w przypadku takich zastosowań jak elementy zastawek serca czy urządzeń służących do dializy. Wówczas mniejsza zwilżalność redukuje adsorpcję białek do powierzchni, ograniczając proces krzepnięcia krwi [**197**].

Stopień hydrofilowości substancji można oszacować mierząc kąt zwilżania między fazą ciekłą i stałą. Polimery niepolarne to materiały hydrofobowe o niskim powinowactwie do wody, dzięki czemu wykazują zwykle wodoodporność. Zgodnie z podziałem zaproponowanym przez grupę prof. Hinestroza granicznym kryterium kąta zwilżania jest wartość 90°. Materiały o większym kącie zwilżania uważane są za hydrofobowe, natomiast te wykazujące mniejsze kąty zwilżania, wykazują większe powinowactwo do wody i uznawane są za hydrofilowe [131].

Wyniki oznaczeń zwilżalności dla próbek PBAT napromieniowanych dawkami do 200 kGy, a następnie przechowywanych przez okres maksymalnie 30 miesięcy przedstawiono na Rys.20.

Swobodna energia powierzchniowa i zwilżalność zależą głównie od ilości polarnych grup funkcyjnych, takich jak karbonylowe, hydroksylowe, estrowe i karboksylowe, a także od szorstkości powierzchni związanej z tworzeniem mikroporów [**198**]. Napromienianie wiązką elektronów jest uznaną metodą służącą do modyfikacji struktury chemicznej oraz właściwości powierzchniowych polimerów, takich jak adhezja, tarcie, zwilżanie, pęcznienie i zgodność biologiczna. Charakter tych zmian zależy od właściwości polimeru, jego składu i masy cząsteczkowej oraz od dawki i energii napromieniowania [**199**].

Badany w tej pracy alifatyczno-aromatyczny poliester PBAT znajduje się na granicy podziału zaproponowanego przez grupę Hinestroza i in. [**131**], ponieważ dla próbki kontrolnej kąt zwilżania wynosił 90,5°. Jest to wynikiem obecności w jego strukturze zarówno domen alifatycznych, jak i aromatycznych, o różnym udziale słabo polarnych grup estrowych. Poliestry aromatyczne wykazują odporność hydrolityczną na działanie wody ze względu na hydrofobowe pierścienie benzenowe zawarte w ich strukturze. Wit i in. badali wypływ procentowej zawartości kwasu tereftalowego w kopoliestrach na wartość kąt zwilżania i wysunęli jednoznaczny wniosek, że wzrost zawartości pierścieni aromatycznych powoduje wzrost kąta zwilżania [**200**]. W przypadku poliestrów alifatycznych, np. PLA, obserwowane jest większe powinowactwo do wody niż dla poliestrów aromatycznych.



Rys.20. Zależność kąta zwilżania w funkcji zaabsorbowanej dawki promieniowania i czasu przechowywania dla kopoliestru PBAT

Podczas przechowywania obserwuje się w większości przypadków zmniejszenie kąta zwilżania, zwłaszcza dla próbek napromieniowanych dawkami powyżej 100 kGy

i przechowywanych dłużej niż 6 miesięcy. Podobnie jak w przypadku PET, powstawanie w wyniku napromieniowania wolnych rodników i centrów aktywnych na powierzchni polimeru inicjuje procesy utleniania. Miejsca aktywne mogą wiązać tlen, gdy poddany obróbce polimer jest wystawiony na działanie warunków atmosferycznych. W czasie przechowywania następuje degradacja oksydacyjna zwiększająca udział polarnych grup funkcyjnych, co z kolei prowadzi do wzrostu adhezji wody do powierzchni w wyniku wzrostu interakcji międzycząsteczkowej. Redukcja kąta zwilżania następuje wskutek tworzenia bardziej polarnych grup funkcyjnych, np. w wyniku przekształcania wodoronadtlenków w grupy hydroksylowe lub karboksylowe i powstawania utlenionej warstwy na powierzchni polimeru [**201**].

5.1.5. Rozrzut mas cząsteczkowych

W wyniku działania promieniowania jonizującego w polimerach zachodzą reakcje mogące wpływać na wartość średnich mas cząsteczkowych. Świadczy to o procesie sieciowania (powodującego wzrost masy cząsteczkowej) lub degradacji (przyczyniającej się do redukcji masy cząsteczkowej) w wyniku absorpcji określonej dawki promieniowania [**95**]. Chromatografia żelowa jest metodą wykorzystującą regułę objętości wyłączonej. Rozpuszczona próbka przepływa przez porowate wypełnienie kolumny. Cząsteczki o większym promieniu hydrodynamicznym przepływają przez układ z większą szybkością, natomiast mniejsze wnikają w pory, w wyniku czego opuszczają kolumnę później. Chromatografię żelową zastosowano do oznaczenia wagowo i liczbowo średniej masy cząsteczkowej (odpowiednio M_w i M_n) oraz stopnia polidyspersyjności (M_w/M_n) próbek PBAT napromieniowanych dawkami w zakresie 10- 200 kGy, Tab.9.

W przypadku napromieniowanego PBAT obserwuje się wzrost wagowo średniej masy cząsteczkowej wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej. Dla dawek do 25 kGy przyrost jest nieznaczny, natomiast napromieniowanie dawką 200 kGy powoduje prawie trzykrotny wzrost wartości M_w. W przypadku liczbowo średnich mas cząsteczkowych trend jest znacznie słabszy – obserwuje się niewielki spadek M_n wraz ze wzrostem dawki. Na podstawie wartości obu mas cząsteczkowych wyznaczono stopień polidyspersyjności. Dla próbki nienapromieniowanej rozrzut ciężarów cząsteczkowych jest najmniejszy, a stopnień polidyspersyjności wynosił 3,7. Wraz ze wzrostem dawki promieniowania obserwowałam wzrost rozrzutu mas cząsteczkowych dla wszystkich badanych próbek, aż do wartości 11,5. Wzrost stopnia polidyspersyjności wynika z poszerzenia rozkładu mas cząsteczkowych. Przejawia się to wzrostem udziału frakcji o krótszym czasie retencji (odpowiadającym cząsteczkom o większych masach), świadczącym o procesie sieciowania, jak również frakcji o dłuższych czasach retencji (odpowiadającej cząsteczkom o małych masach), co jest dowodem na przebieg procesu degradacji. O przewadze procesu sieciowania nad degradacją świadczy znaczny wzrost wagowo średniej masy cząsteczkowej wraz ze wzrostem dawki promieniowania [**102**]. Wzrost M_w wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej jest obserwacją świadczącą o tym, że wśród efektów radiacyjnych dominuje proces tworzenia wiązań poprzecznych pomiędzy łańcuchami polimeru.

Dawka [kGy]	M _w [kg/mol]	M _n [kg/mol]	M _w /M _n
0	73,5	20,0	3,7
10	73,5	19,5	3,8
25	79,6	19,5	4,1
100	103,3	19,1	5,4
150	135,5	19,4	7,0
200	201,8	17,5	11,5

Tab.9. Wartości liczbowo i wagowo średnich mas cząsteczkowych oraz stopnia polidyspersyjności próbek PBAT napromieniowanych różnymi dawkami

Wielkością, która w sposób jednoznaczny świadczy o przewadze procesu sieciowania nad degradacją w wyniku działania promieniowania jonizującego na kopoliester PBAT jest wydajność radiacyjna sieciowania. Do jej wyznaczenia można wykorzystać wzór przedstawiony w rozdziale 4.4.4 niniejszej pracy. W tym celu wyznaczono zależność różnicy odwrotności wagowo średnich mas cząsteczkowych w funkcji zaabsorbowanej dawki promieniowania, Rys.21.

Uzyskane wyniki wskazują, że nie ma znaczących odchyleń od liniowości dla równania (15) w badanym zakresie dawek, Rys.21. Jednak jest ono prawdziwe tylko wtedy, gdy $M_{wo}/M_{no}=2$ (tj. dla najbardziej prawdopodobnego rozkładu mas cząsteczkowych). Ponieważ warunek ten nie jest spełniony gdyż stopień polidyspersyjności próbki kontrolnej wynosi 3,7; analizę wyników ograniczyłam do zobrazowania różnicy G_s - G_x, Rys.22.

95



Rys.21. Różnica odwrotności wagowo średnich mas cząsteczkowych próbek napromieniowanych dawkami do 200 kGy i próbki kontrolnej

Wielkość tę można wykorzystać jako wskazówkę, czy w PBAT dominuje proces sieciowania czy też pękania łańcuchów, gdyż równanie (16) ma zastosowanie do dowolnego rozkładu ciężarów cząsteczkowych nienapromieniowanych próbek. Jak wynika z wykresu zamieszczonego na Rys. 22 dla dawek poniżej 200 kGy, G_s-G_x jest bliskie zeru, gdyż wahania M_n są w tym zakresie nieznaczne. Można zatem przyjąć, że wydajności sieciowania i pękania łańcuchów są zbliżone.



Rys. 22. Różnica odwrotności liczbowo średnich mas cząsteczkowych próbek PBAT napromieniowanych dawkami do 200 kGy i próbki kontrolnej

5.1.6. Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne materiału ogrywają istotną rolę w przypadku zastosowań w ortopedii lub inżynierii tkankowej. To właśnie poprawa właściwości mechanicznych jest jedną z przyczyn opracowywania nowych kopoliestrów, w których wbudowuje się do poliestrów alifatycznych komponenty zawierające pierścienie aromatyczne, tak jak ma to miejsce w przypadku badanego przeze mnie poli[(adypinianu 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalanu 1,4-butylenu)].

Przyjmuje się, że wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej polimeru rośnie jego wytrzymałość na rozciąganie, twardość oraz odporność na uderzenia. Dla tworzyw polimerowych wytrzymałość mechaniczna jest ściśle związana z długością łańcuchów, stopniem rozgałęzienia makrocząsteczek oraz stopniem ich usieciowania. Połączenie łańcuchów silnymi wiązaniami kowalencyjnymi (sieciowanie) zwiększa wytrzymałość mechaniczną polimerów. Im wyższy stopień usieciowania tym lepsza wytrzymałość i mniejsza plastyczność. W polimerach liniowych bez rozgałęzień, np. w polietylenie (PE), można otrzymać częściowe uporządkowanie przestrzenne łańcuchów poprzez wzrost krystaliczności. Ma to korzystny wpływ na wytrzymałość polimeru, gdyż umożliwia lepsze upakowanie łańcuchów w przestrzeni, co wywołuje powstanie silniejszych oddziaływań pomiędzy łańcuchami. Skutkiem takich zmian w morfologii polimerów jest poprawa wytrzymałości, sztywności oraz poprawa odporności termicznej.

Ocena właściwości mechanicznych PBAT polegała na zbadaniu właściwości materiału podczas rozciągania statycznego. Pomiar polegał na rozciąganiu kształtki wzdłuż jej głównej osi, przy stałej prędkości, aż do zerwania próbki.

W celu oznaczenia wydłużenia próbki prowadzono pomiar drogi przebytej przez ramię maszyny wytrzymałościowej podczas badania. Metoda ta pozwala na zgrubne określenie odkształcenia, gdyż oprócz odkształcenia właściwego odcinka pomiarowego sumuje także odkształcenia pozostałych części próbki, w tym odcinków znajdujących się przy uchwytach dla próbek znormalizowanych oraz ewentualnych zmian położenia związanych z wysuwaniem się próbki z uchwytów maszyny. Ponieważ pomiary wykonano bez użycia ekstensometru, przyjęłam założenie, że wymienione powyżej czynniki nie wpływają w istotny sposób na otrzymane wynik, lecz są składową błędu pomiarowego.

Charakterystyki zależności naprężenia w funkcji wydłużenia, pod wpływem jednoosiowego rozciągania dla wybranych próbek PBAT zbadanych po tygodniu od napromieniowania, przedstawiono na Rys.23.





Kształt zależności naprężenie-wydłużenie był zbliżony dla wszystkich badanych próbek niezależnie od zastosowanej dawki promieniowania. Przebieg ten jest charakterystyczny dla polimerów termoplastycznych, gdyż początkowo następuje szybki wzrost naprężenia przy niewielkim wydłużeniu (odkształcenie pseudosprężyste), aż do osiągnięcia umownej granicy plastyczności, po której następuje proces "szyjkowania", który polega na zmniejszaniu przekroju poprzecznego próbki w zakresie pomiarowym. Następuje wtedy wzrost wydłużenia przy prawie stałym naprężeniu, a tworzywo podlega odkształceniu plastycznemu. W kolejnym etapie ponownie obserwowany jest stopniowy wzrost wydłużenia wraz ze wzrostem naprężenia, aż do zerwania próbki. Kąt nachylenia zależności naprężenie/odkształcenie przed osiągnięciem granicy plastyczności określa moduł Younga, który dla próbki kontrolnej PBAT wynosił 104 MPa.

Dla próbek napromienionych dawkami 150 i 200 kGy zbadanych tydzień po napromieniowaniu obserwuje się spadek kąta nachylenia krzywej naprężenie/odkształcenie oraz obniżenie umownej granicy plastyczności, zaś moduł Younga wynosił odpowiednio 62 MPa i 46 MPa. Obniżenie modułu Younga w wyniku zaabsorbowania dużej dawki promieniowania zostało również stwierdzone przez Han i in. [**202**]. Za zmiany odpowiadają procesy degradacji prowadzące do wyraźnego obniżenia liczbowo średniej masy cząsteczkowej przy dawkach sięgających 200 kGy. Liniowy wzrost naprężenia w funkcji odkształcenia po zakończeniu odkształcenia plastycznego jest konsekwencją rozprostowywania łańcuchów na skutek rozciągania oraz ich równoległej orientacji względem siebie, zachodzącej podczas odkształcenia plastycznego. Na tym etapie ma miejsce dyslokacja łańcuchów zwiększająca oddziaływanie między makrocząsteczkami (zmniejszenie możliwości poślizgu jednej makrocząsteczki względem drugiej), co w konsekwencji powoduje wzrost naprężenia w następnym etapie rozciągania [**77**].

W celu oceny wpływu czasu przechowywania na wartość naprężenia i wydłużenia przy zerwaniu wykonano badania rozciągania statycznego dla próbek PBAT napromienionych dawkami do 200 kGy i przechowywanych maksymalnie 30 miesięcy. Wyniki zaprezentowano na Rys.24. i Rys.25.



Rys.24. Zależność naprężenia przy zerwaniu w funkcji zaabsorbowanej dawki promieniowania i czasu przechowywania dla kopoliestru PBAT

Wartość naprężenia przy zerwaniu dla próbki kontrolnej, tj. nienapromieniowanej, wynosiła 31 MPa, natomiast wg. danych zawartych w karcie charakterystyki dostarczonej przez producenta (Tab.4.) naprężenie przy zerwaniu powinno zawierać się w zakresie 35-44 MPa. Mniejsza wartości naprężenia przy zerwaniu niż deklaruje producent, może wynikać z zastosowania innej metody wytwarzania próbek.

Dla próbek napromienionych dawkami do 50 kGy obserwuje się ok. 15% wzrost naprężenia przy zerwaniu, w porównaniu do próbki kontrolnej. Podobny trend stwierdzono dla serii materiałów napromieniowanych i zbadanych po 1, 3 i 6 miesiącach przechowywania, lecz naprężenie stopniowo ulegało zmniejszeniu. Niewielka gęstość wiązań poprzecznych poprawia właściwości wytrzymałościowe przy zachowaniu elastyczności. Natomiast powyżej 50 kGy wytrzymałość na rozciąganie zmniejsza się stopniowo wraz ze wzrostem dawki. Jak wynika z badań prowadzonych metodą chromatografii żelowej, dla dużych dawek następuje spadek liczbowo średniej i wzrost wagowo średniej masy cząsteczkowej, zatem pojawiają się wtedy zarówno makrocząsteczki dużych rozmiarów, jak i krótkie łańcuchy będące produktami degradacji, które mogą pełnić rolę plastyfikatorów. Dlatego na wartości naprężenia przy zerwaniu wpływają dwie przeciwstawne tendencje – wzrost sztywności kopoliestru wskutek tworzenia trójwymiarowej sieci wiazań oraz zmniejszenie międzycząsteczkowych oddziaływań W wyniku pojawienia się fragmentów małocząsteczkowych. Pierwszy z procesów powoduje przyrost naprężenia, zaś drugi jego obniżenie. Dla większych dawek oraz po wielomiesięcznym okresie przechowywania przewagę ma działanie drugiego z czynników.

Kopoliester PBAT ze względu na wysokie wartości wydłużenia przy zerwaniu zaliczany jest do materiałów plastycznych. Plastyczność jest ważną cechą materiałów stosowanych do produkcji opakowań, ponieważ jest ona miarą odporności na uderzenia i elastyczności folii. Napromieniowanie dawkami do 100 kGy nie powoduje znaczących zmian wartości wydłużenia przy zerwaniu, Rys.25. Natomiast dla dawek powyżej 100 kGy zmniejszenie wydłużenia jest wynikiem sieciowania ograniczającego możliwość wzajemnego przemieszczania się łańcuchów względem siebie. Im większa gęstość usieciowania, tym krótsze stają się łańcuchy między wiązaniami poprzecznymi, co prowadzi do redukcji wydłużenia. Z drugiej strony, pękanie łańcuchów powoduje spadek (liczbowej) masy cząsteczkowej i ich długości. Tym samym zmniejsza się splątanie łańcuchów i ich wzajemne oddziaływanie. Wszystkie te czynniki wpływają na wartość wydłużenia przy zerwaniu. Wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej, zwłaszcza dla próbek napromieniowanych dawkami powyżej 100 kGy i dodatkowo przechowywanymi przez wiele miesięcy [**202**] wydłużenie wyraźnie maleje, co wiąże się z nasiloną degradacją.



Rys.25. Zależność wydłużenia przy zerwaniu w funkcji zaabsorbowanej dawki promieniowania i czasu przechowywania dla kopoliestru PBAT

Według Lee i in. znaczący wpływ na właściwości mechaniczne PBAT ma zawartość tereftalanu butylenu (komponentu aromatycznego) w strukturze kopoliestru. Zgodnie z wynikami tej grupy badawczej, zawartość składowej aromatycznej w badanym kopoliestrze mieszcząca się w zakresie 40% - 50%, odpowiada wydłużeniu przy zerwaniu na poziomie ok. 1000% [56]. Również Witt i in. zbadali wpływ zawartości procentowej domen aromatycznych i potwierdzili zależność wskazującą, iż wraz ze wzrostem procentowej zawartości kwasu tereftalowego obserwuje się wzrost naprężenia przy zerwaniu przy jednoczesnym zmniejszeniu wydłużenia przy zerwaniu [200]. Informacje te są zgodne z doniesieniami literaturowymi wskazującymi, że w badanym w niniejszej pracy kopoliestrze PBAT występującym pod nazwą handlową Ecoflex f blend 1200 stosunek wagowy adypinianu butylenu i tereftalanu butylenu wynosi 56:44 [11].

5.1.7. Analiza właściwości termicznych

W celu zbadania zmian właściwości termicznych alifatyczno-aromatycznego kopoliestru PBAT zachodzących wyniku napromieniowania wiązką W wysokoenergetycznych elektronów, jak również w trakcie długotrwałego przechowywania, wykonano analizę termograwimetryczną oraz pomiary z użyciem skaningowego kalorymetru różnicowego.

5.1.7.1. Analiza termograwimetryczna

Stabilność termiczną, czyli zdolność materiału do utrzymywania zadanych właściwości w warunkach podwyższonej temperatury, wyznaczono na podstawie analizy termograwimetrycznej (TGA). Wynikiem badań jest krzywa termograwimetryczna przedstawiająca zależność ubytku masy próbki w funkcji temperatury (krzywa TGA). W celu dokładniejszego śledzenia procesu termicznego rozkładu badanych próbek, wykreślono również krzywą DTG, stanowiącą pierwszą pochodną krzywej TGA. Przykładowy przebieg krzywej TGA i jej pierwszej pochodnej (krzywej DTG) dla próbki kontrolnej zaprezentowano na Rys.26.



Rys.26. Zależność ubytku masy (TGA) i pochodnej ubytku masy (DTG) w funkcji temperatury dla nienapromieniowanej próbki PBAT

W przebiegu wszystkich termogramów badanych próbek PBAT wyróżnić można trzy charakterystyczne etapy:

- dwa obszary plateau, w których nie zachodzi zmiana masy, obejmujące zakres temperatur do 200 °C i temperatury powyżej 500 °C, oraz

 zakres, w którym obserwowana jest znaczna zmiana masy na skutek wydzielania lotnych produktów rozkładu. Najszybszy spadek masy następował w zakresie temperatur 300 – 450 °C. Taki przebieg świadczy o jednoetapowym rozkładzie kopoliestru.

Zestawienie wyników badań analizy termograwimetrycznej dla próbek nienapromieniowanych oraz napromieniowanych w zakresie dawek 25-200 kGy, a następnie przechowywanych do 30 miesięcy, przedstawiono w Tab.10.

Tab.10. Temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy T_{max} próbek PBAT
napromieniowanych dawkami 25-200 kGy, a następnie zbadanych po różnym czasie
przechowywania

	Temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy (T _{max}) [°C]						
Dawka [kGy]	1 tydzień	1 miesiąc	3 miesiąc	6 miesiąc	30 miesiąc		
0	400,1	401,0	400,1	400,3	395,4		
25	399,7	400,3	399,6	400,1	395,7		
50	400,6	400,2	401,4	400,5	394,7		
100	399,8	400,8	400,6	400,8	395,0		
200	399,5	400,6	400,2	400,2	395,0		

Szacowany błąd pomiarowy wynosi 2 °C i zawiera niepewność pomiaru użytego urządzenia.

W celu dokładniejszej analizy różnic w przebiegu krzywych TGA wyznaczono również temperatury przy których następuje 5%, 10% i 50% ubytek masy, jednak podobnie jak w przypadku maksymalnej szybkości rozkładu (temperatura, w której występuje maksimum krzywej DTG), nie zaobserwowano istotnych różnic dla próbek napromieniowanych i nienapromieniowanych. W przeciwieństwie do wyników grupy Han i in., w ramach niniejszych badań nie stwierdzono przesunięcia krzywych TGA w stronę niższych temperatur wraz ze wzrostem dawki promieniowania, świadczących o pogorszeniu stabilności termicznej kopoliestru PBAT w wyniku działania promieniowania jonizującego [**202**]. Odmienne efekty mogą wynikać z zastosowania innego rodzaju źródła promieniowania jonizującego, np. o znacząco różnej mocy dawki. Niestety w cytowanej pracy nie podano charakterystyki źródła promieniowania jonizującego.

W celu określenia zmian stabilności termicznej w czasie przechowywania, wykonałam badania po 1, 3, 6 i 30 miesiącach przechowywania w temperaturze pokojowej bez dostępu światła, Tab.10. Przez pierwsze 6 miesięcy przechowywania nie obserwuje się znaczących zmian w przebiegu krzywych TGA. Dopiero po upływie 30 miesięcy następuje spadek temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy o ok. 5 °C. Wynik ten świadczy o pogorszeniu stabilności termicznej badanego materiału i jest skutkiem procesu utleniania zachodzącego podczas przechowywania, potwierdzonego wynikami spektroskopii absorpcyjnej w wersji odbiciowej światła rozproszonego (DRS).

103

5.1.7.2. Skaningowa kalorymetria różnicowa

Skaningowa kalorymetria różnicowa pozwala identyfikować efekty cieplne zachodzące w próbce w wyniku pomiaru ilości pobieranego lub oddawanego ciepła w trakcie ogrzewania lub chłodzenia, względem próbki odniesienia. W pierwszym etapie pomiaru kopoliester ogrzewano do 200 °C, następnie chłodzono do 0 °C, ponownie ogrzewano i chłodzono do temperatury 0 °C. Przebieg zarejestrowany podczas pierwszego cyklu grzania przedstawia charakterystykę termiczną próbki obejmującą jej "historię" termiczną, w tym wpływ temperatury i szybkości krystalizacji. Jednak zarejestrowane termogramy nie wykazywały różnic pomiędzy pierwszym i drugim cyklem grzania. Do interpretacji efektów cieplnych próbek wykorzystałam pierwszy cykl ogrzewania/chłodzenia. Przykładowy termogram DSC dla nienapromieniowanego kopoliestru PBAT przedstawiono na Rys.27.

Termogram przedstawia dwie charakterystyczne przemiany, topnienie i krystalizację. Topnienie obserwowane jest w temperaturze ok. 110 °C, natomiast krystalizacja w temperaturze ok. 40 °C podczas chłodzenia. PBAT jest polimerem semikrystalicznym wykazującym niską temperaturę zeszklenia, ok. -30 °C, jednak dostępny zakres pomiarowy nie pozwolił na zarejestrowanie tej przemiany [**203**].



Rys.27. Termogram DSC nienapromieniowanego kopoliestru PBAT

W przypadku wszystkich badanych próbek, zarówno nienapromieniowanych, jak i napromieniowanych w zakresie dawek 25-200 kGy, oraz zbadanych podczas trzydziesto- miesięcznego okresu przechowywania, nie zaobserwowano znaczących różnic w przebiegu termogramów DSC, co świadczy o braku zmian w krystaliczności materiału. Dla przykładu na Rys.28 przedstawiono termogramy próbek napromieniowanych dawką 100 kGy i zbadanych po różnym czasie przechowywania.



Rys.28. Termogramy DSC kopoliestru PBAT napromieniowanego dawką 100 kGy w funkcji czasu przechowywania

5.1.8. Właściwości reologiczne

Badania właściwości reologicznych kopoliestru PBAT obejmowały pomiar wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) oraz lepkości pozornej. Parametry te są ważne z punktu widzenia projektowania procesu wytwórczego gotowego wyrobu. Potrzeba badań reologicznych polimerów w produkcji wyrobów medycznych staje się coraz bardziej oczywista w miarę modernizacji procesów technologicznych oraz wzrostu wymagań w stosunku do jakości wyrobów końcowych.

5.1.8.1. Wskaźnik szybkości płynięcia

Istotą oznaczania wskaźnika płynięcia jest pomiar średniej prędkości płynięcia tworzywa przy ustalonych wartościach podstawowych parametrów procesu przetwórstwa tj. temperatury i ciśnienia. W ramach prowadzonych badań wyznaczyłam masowy wskaźnik szybkości płynięcia określający masę stopionego tworzywa wyrażoną w gramach, wytłoczoną przez dyszę o znanej średnicy pod zadanym obciążeniem, Rys.29.

Jest to parametr ważny z punktu widzenia procesu przetwórstwa. Wartość wskaźnika szybkości płynięcia ma wpływ na rodzaj zastosowanej metody wytwarzania

gotowego produktu. W przypadku małych wartości wskaźnika MFR, poniżej 0,4 g/10min., dopuszcza się jedynie wytłaczanie. Większy wskaźnik umożliwia zastosowanie wytłaczania z rozdmuchem, natomiast wtrysk stosuje się w stosunku do tworzyw dla których MFR przyjmuje wartości powyżej 13 g/10min. [**204**].

Według danych zawartych w karcie charakterystyki dostarczonej przez producenta tworzywa Ecoflex f blend 1200, wskaźnik szybkości płynięcia mieści się w granicach 2,7-4,9 g/10min. Tak duży dopuszczalny zakres wartości świadczy o tym, że materiał jest degradowalny, a jego właściwości reologiczne mogą ulegać znacznym zmianom podczas przechowywania. Pomiary MFR próbki nienapromieniowanej wykazały wartości na poziomie ok. 9 g/10 min, a więc prawie dwukrotnie większe niż dopuszcza producent, co może świadczyć o częściowej degradacji materiału przed poddaniem go działaniu wiązki wysokoenergetycznych elektronów, Rys.29. Napromieniowanie dawką 75-100 kGy powoduje spadek wskaźnika szybkości płynięcia do wartości mieszczącej się w zakresie podanym przez producenta.



Rys.29. Zależność wskaźnika szybkości płynięcia w 190 °C (oprócz kopoliestru przechowywanego 30 miesięcy) w funkcji zaabsorbowanej dawki promieniowania i czasu przechowywania dla kopoliestru PBAT
Dla wszystkich pomiarów wykonywanych w okresie do sześciu miesięcy od napromieniowania zastosowano temperaturę 190 °C. Natomiast po 30 miesiącach od napromieniowania wskaźnik szybkości płynięcia był tak duży, że pomiar MFR możliwy był wyłącznie dla próbki napromieniowanej dawką 200 kGy i wyniósł 19 g/10min. W związku z powyższym obniżono temperaturę pomiaru do 150 °C.

Dla różnych czasów przechowywania kształt krzywych przedstawiających zależność zmian wskaźnika szybkości płynięcia w funkcji zastosowanej dawki pochłoniętej jest zbliżony. Obserwowałam znaczny spadek MFR wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej, co potwierdza zachodzący w materiale proces sieciowania. Natomiast wraz z czasem przechowywania stwierdzono wzrost wskaźnika szybkości płynięcia dla próbek napromieniowanych tą samą dawką świadczący z postępującej degradacji materiału w stałych warunkach przechowywania (tj. atmosfera powietrza, temperatura pokojowa, brak dostępu światła).

5.1.8.2. Lepkość pozorna

Drugim parametrem który oznaczono w celu oceny zmian właściwości reologicznych w wyniku napromieniowania kopoliestru PBAT była lepkość. Wyniki badań lepkości w stanie stopionym powinny wykazywać tendencję odwrotną w stosunku do zmian stwierdzonych za pomocą pomiaru wskaźnika szybkości płynięcia będącego miarą płynności materiału. Badania wykonywano w temperaturze 235 °C, tj. w maksymalnej temperaturze jaką można było zastosować w użytej aparaturze. Bezpośrednio po napromieniowaniu możliwe było wyznaczenie lepkości jedynie dla materiałów napromieniowanych dawkami 10 i 25 kGy oraz próbki kontrolnej. Pozostałe próbki, napromieniowane dawkami 50 i 100 kGy, wykazywały tak dużą lepkość, że ograniczenia temperaturowe aparatu uniemożliwiły pomiar, Rys.30.

Dla wszystkich badanych materiałów obserwowałam wzrost lepkości wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej, świadczący o przebiegu procesu sieciowania, oraz obniżenie lepkości wraz z upływem czasu, Tab.11. Proces sieciowania zachodził wyłącznie podczas napromieniowania i nie dotyczył efektów poradiacyjnych. Dla próbek nienapromieniowanych oraz napromieniowanych dawkami w zakresie 10-100 kGy obserwuje się znaczne zmniejszenie lepkości wraz z wydłużeniem czasu przechowywania, co świadczy o postępującym procesie degradacji.

107



Rys.30. Zależność lepkości pozornej w funkcji zaabsorbowanej dawki dla próbek PBAT zbadanych A) po 1 tygodniu i B) po 30 miesiącach od napromieniowania Tab.11. Wartości lepkości w stanie stopionym zmierzone w temperaturze 235 °C dla kopolimeru PBAT napromieniowanego dawkami w zakresie 10-200 kGy po różnych okresach przechowywania

	Lepkość [Pa·s]				
Dawka [kGy]	1 tydzień	1 miesiąc	3 miesiąc	6 miesiąc	30 miesiąc
0	337 ± 21	317 ± 14	305 ± 14	270 ± 6	89 ± 7
10	372 ± 16	365 ± 25	335 ± 34	310 ± 12	93 ± 12
25	444 ± 28	383 ± 28	356 ± 25	329 ± 6	95 ± 4
50	-	-	443 ± 15	378 ± 13	98 ± 7
75	-	-	-	404 ± 3	107 ± 5
100	-	-	-	420 ± 4	115 ± 11
200	-	-	-	-	128 ± 6

"– " wartość lepkości poza zakresem pomiarowym przyrządu.

5.1.9. Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopia FTIR umożliwia ocenę wpływu promieniowania na zmiany w budowie cząsteczkowej świadczące o zaniku lub tworzeniu nowych podstawników oraz utlenianiu materiału. Absorpcja promieniowania podczerwonego powoduje głównie zmiany energii rotacyjnej oraz oscylacyjnej cząsteczek. Wzbudzenia oscylacyjne mają decydujący wpływ na postać widm ciał stałych, natomiast wzbudzenia rotacyjne powodują zwykle wzrost szerokości pasm absorpcji.

Badania spektroskopowe metodą FTIR wykonano dla próbki kontrolnej oraz napromieniowanej dawką 100 kGy bezpośrednio po napromieniowaniu oraz po 30 miesiącach, Rys.31.





Widma FTIR wykazały wyraźne pasma przy 2955, 1710, 1454, 1406, 1390, 1279, 1019, 939 i 870 cm⁻¹. Przyporządkowanie pasm w widmach FTIR podano w Tab.12 [**205**]. W szczególności, pasmo przy 1019 cm⁻¹ można przypisać drganiom

deformacyjnym >C–H w płaszczyźnie powierzchni *p*-podstawionego pierścienia, 1454 cm⁻¹ drganiom deformacyjnym grupy estrowej O–CH₂ w płaszczyźnie. Natomiast za pasma 1102 cm⁻¹ i 1270 cm⁻¹ są odpowiedzialne drgania rozciągające C–O–C w estrowych grupach funkcyjnych odpowiednio w komponentach alifatycznych i aromatycznych. Intensywny pik przy 1710 cm⁻¹ należy do symetrycznych drgań rozciągających grupy karbonylowej C=O. Szczegółowe badania sugerowały, że grupa karbonylowa estrów aromatycznych wykazuje pasmo przy 1716 cm⁻¹, zaś estrów alifatycznych przy 1735 cm⁻¹ [**206**]. Niesymetryczny kształt piku 1712 cm⁻¹ na Rys. 31 jest potwierdzeniem tych obserwacji, gdyż przy liczbie falowej większej o 20 cm⁻¹ od maksimum pasma pojawia się dodatkowa absorpcja powodująca jego zniekształcenie. Za charakterystyczne pasmo przy liczbie falowej 2364 cm⁻¹ odpowiada ditlenek węgla obecny w atmosferze w czasie pomiaru.

Liczba falowa [cm ⁻¹]	Wiązanie	Drgania	Bibliografia
876	С–Н	Drgania deformacyjne poza płaszczyzną	[207]
939	С–О	Drgania transteleskopowe	[207]
1019	>С-Н	Drgania deformacyjne w płaszczyźnie powierzchni p-podstawionego pierścienia	[207, 208, 209]
1104	С–О–С	Drgania rozciągające w estrach (alifat.)	[210, 211, 212]
1270	С–О–С	Drgania rozciągające w estrach (arom.)	[207, 211]
1360	C–H i CH ₂	Superpozycja drgań deformacyjnych C-H w płaszczyźnie i drgań kołyszących CH ₂ poza płaszczyzną	[211]
1390	С–Н	Drgania deformacyjne wachlarzowe	[210]
1406	С–Н	Drgania deformacyjne w płaszczyźnie	[208]
1454	O–CH ₂	Drgania trans deformacyjne w płaszczyźnie	[213]
1710	С=О	Drgania symetryczne rozciągające (arom.)	[206, 214]
1729	С=О	Drgania symetryczne rozciągające (alifat.)	[206, 214]
2955	С–Н	Drgania asymetryczne rozciągające	[215]

Tab. 12. Przyporządkowanie rodzaju drgań do pasm FTIR dla PBAT

Zaobserwowano, że przebieg widm dla próbki kontrolnej i napromieniowanej dawką 100 kGy zbadanej bezpośrednio po napromieniowaniu jest zbliżony. Brak jest wyraźnych jakościowych zmian w obu widmach. Nie stwierdzono tworzenia nowych pasm, a charakterystyczne absorpcje występują przy tych samych liczbach falowych. Natomiast można zauważyć różnice w intensywności wybranych pasm absorpcji próbki kontrolnej i napromieniowanej dawką 100 kGy po 30 miesiącach przechowywania. W celu oceny ilościowej widm jako pasmo odniesienia przyjęto sygnał przy liczbie falowej 1019 cm⁻¹, ponieważ jego intensywność była zbliżona dla wszystkich badanych próbek. Jest to pasmo odpowiadające drganiom deformacyjnym w płaszczyźnie Na powierzchni *p*-podstawionego pierścienia. podstawie wyników badań przedstawionych we wcześniejszych rozdziałach stwierdzono, że aromatyczne komponenty kopoliestru są najmniej wrażliwe na promieniowanie jonizujące, dlatego zgodnie z oczekiwaniami odpowiadające im pasma nie ulegają istotnym zmianom.

Intensywności niektórych pików zmieniały się znacząco po 30 miesiącach. W przypadku pasma przy liczbie falowej 1712 cm⁻¹ odpowiadającego grupie karbonylowej C=O, zaobserwowano wzrost intensywności o 46% dla próbki nienapromieniowanej oraz o 55% dla próbki napromieniowanej dawką 100 kGy, co wyraźnie potwierdza procesy utleniania zachodzące w czasie przechowywania.

Intensywność pasm drgań rozciągających grup estrowych C-O-C w domenach aromatycznych (1270 cm⁻¹) i alifatycznych (1104 cm⁻¹) jest dla próbki kontrolnej i napromieniowanej dawką 100 kGy porównywalna, Rys. 31A. Natomiast po 30 miesiącach natężenie drugiego z pasm jest wyraźnie mniejsze niż pierwszego, Rys. 31B, co świadczy o większej podatności na pękanie grup estrowych usytuowanych w części alifatycznej.

Próbka kontrolna oraz napromieniowana dawką 100 kGy charakteryzowały się nieznacznie wyższymi wartościami liczb falowych, przy których występowały maksima absorpcji charakterystycznych wiązań, w porównaniu z próbkami zbadanymi po 30 miesiącach.

Polimery wystawione na działanie powietrza w trakcie przechowywania uczestniczą w degradacji oksydacyjnej zwiększającej ilość grup karbonylowych w układzie. Reakcja może zachodzić samoistnie, lecz zwykle proces wykazuje długotrwały okres indukcji. Grupy wodoronadtlenkowe są stopniowo tworzone i kumulowane w polimerze lub, w przypadku tworzyw wcześniej napromieniowanych, stanowią już przed starzeniem znaczącą grupę podstawników. Proces degradacji oksydacyjnej jest zwykle bardzo wolny, gdyż przyjmuje się, że stała szybkości dysocjacji wodoronadtlenku w 30 °C jest rzędu 10⁻⁸ s⁻¹ [**216**].

111

Produktami rozkładu wodoronadtlenków są rodniki alkoksylowe powstające w wyniku reakcji (4)-(6) przedstawionych w rozdz. 2.5.2. Biorą one udział w reakcji β - fragmentacji, w wyniku której powstają końcowe grupy aldehydowe, Schemat 24. Jednak jeśli koncentracja grup OOH osiągnie wystarczający poziom, rozpoczyna się bardziej efektywny rozkład dwucząsteczkowy przyspieszający szybkość degradacji. Jeśli dwa rodniki nadtlenkowe utworzą 4-członowy mostek tlenowy, to ulega on dysproporcjonowaniu prowadzącemu do powstania ketonu i grupy hydroksylowej, Schemat 25. Są to dwie najbardziej prawdopodobne reakcje przyczyniające się do powstania znacznych ilości grup karbonylowych w procesie starzenia PBAT.



Schemat 25. Reakcja dysproporcjonowania

5.1.10. Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań wskazują, że skutkiem ekspozycji PBAT na promieniowanie jonizujące do dawek nie przekraczających 200 kGy są trzy równolegle zachodzące procesy: sieciowanie, degradacja i utlenianie. Zmiany inicjowane radiacyjnie potwierdzono kilkoma metodami eksperymentalnymi.

Abstrakcja wodoru i sieciowanie

Dane literaturowe wskazują, że wydajność radiacyjna wydzielania wodoru dla poli(tereftalanu etylenu) wynosi zaledwie 0,004 µmola/J [**101**], natomiast w przypadku PBAT wartość G(H₂) oznaczona metodą chromatografii gazowej sięgała 0,02 µmola/J. Zakładając, że udział wagowy frakcji estrów alifatycznych wynosi 56% należy przypuszczać, że to głównie one są źródłem emitowanego wodoru. Oderwanie atomu wodoru wiąże się wtedy z utworzeniem rodnika węglowego w łańcuchu głównym, szczególnie że wiązanie C-H w domenach węglowodorowych jest znacznie słabsze niż w pierścieniu aromatycznym, odpowiednio 414 kJ/mol i 473 kJ/mol [**217**]. Rekombinacja drugorzędowych rodników węglowych jest reakcją zachodzącą nawet w temperaturze

ciekłego azotu, gdyż nie stwierdzono ich obecności w badaniach EPR prowadzonych w 77 K. Powyższe dowody eksperymentalne wraz z doniesieniami literaturowymi o braku procesu sieciowania w tereftalanach [**136, 137, 140**] wskazują, że sieciowanie zachodzi głównie w komponentach alifatycznych kopoliestru. Proces był przedmiotem badań kilkoma metodami, które potwierdziły, że wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej następuje w PBAT stopniowy wzrost liczby wiązań poprzecznych między łańcuchami. Następujące obserwacje są dowodem na przebieg powyższego procesu:

- Wzrost lepkości pozornej w stanie stopionym z 337 Pa·s przed ekspozycją na promieniowanie jonizujące do 444 Pa·s po napromieniowaniu dawką 25 kGy.
- Prawie trzykrotny wzrost wagowo średniej masy cząsteczkowej po napromieniowaniu dawką 200 kGy w porównaniu z M_w próbki kontrolnej.
- Zmniejszenie wskaźnika szybkości płynięcia mierzonego w temperaturze 190 °C z 9 g/10 min. do 0,2 g/10 min. dla PBAT napromieniowanego dawką 200 kGy.
- 15% wzrost naprężenia przy zerwaniu w zakresie dawek 10-50 kGy.

Degradacja

Sieciowaniu nieuchronnie towarzyszy degradacja, która polega na pękaniu łańcucha głównego kopolimeru. Badania EPR wykazały, że proces zachodzi w rejonie grup estrowych. Za pomocą chromatografii gazowej nie potwierdzono emisji tlenku węgla, który powstaje podczas rozpadu wiązania C(O)-O, zatem pękanie makrocząsteczki zachodzi między atomem tlenu grupy estrowej i grupą metylenową. Taki mechanizm potwierdziła identyfikacja rodnika alkilowego usytuowanego na końcu łańcucha oraz sugerowane tworzenie rodnika karboksylowego, którego obecność nie została jednoznacznie potwierdzona ze względu na niewystarczająco charakterystyczne widmo EPR występujące w postaci singletu. Fragmentacja zachodzi zarówno w domenach alifatycznych, jak i aromatycznych. Jednak sąsiedztwo pierścieni aromatycznych rozpraszających energię radiacyjną sprawia, że prawdopodobieństwo degradacji estrów alifatycznych jest większe. Poza wynikami badań uzyskanymi metodą spektroskopii EPR, o degradacji radiacyjnej świadczą następujące rezultaty:

 Stopnień polidyspersyjności napromieniowanego kopolimeru PBAT wzrasta wraz ze wzrostem dawki z 3,7 dla próbki kontrolnej do 11,5 dla kopolimeru napromieniowanego dawką 200 kGy. Powyższe wyniki świadczą nie tylko o sieciowaniu, lecz również o towarzyszącej mu degradacji radiacyjnej.

- Dla dawek przekraczających 50 kGy zarówno naprężenie, jak i wydłużenie przy zerwaniu maleją, co jest związane z nasileniem procesu pękania łańcucha głównego.
- Widma DRS, których szerokie pasmo wykazujące maksimum przy 350 nm wzrasta liniowo wraz dawką. Świadczy ono o pękaniu wiązań kopoliestru w sąsiedztwie tereftalanów.

Utlenianie

Rodnik nadtlenkowy wykazujący charakterystyczny anizotropowy singlet w widmach EPR stanowi jednoznaczny dowód na utlenianie domen alifatycznych kopolimeru. Przekształca się on w grupę wodoronadtlenkową poprzez oderwanie atomu wodoru, co powoduje przeniesienie centrum rodnikowego na inny fragment makrocząsteczki, który również może ulec utlenieniu. Reakcja ma charakter łańcuchowy i prowadzi do degradacji oksydacyjnej, o czym świadczy wysoka wydajność absorpcji tlenu podczas napromieniowania wynosząca ok. 0,7 µmol/J. Dowody na utlenianie PBAT inicjowane promieniowaniem jonizującym znaleziono również za pomocą metody DRS. Produkty utlenienia komponentów tereftalanowych wykazywały intensywne, rosnące wraz ze wzrostem dawki pasmo absorpcji rozciągające się w kierunku długich fal, poza zakres UV-Vis. Natomiast zwiększenie intensywności pasma wykazującego maksimum przy długości fal 250-260 nm wraz ze wzrostem dawki przypisano grupom funkcyjnym powstającym w wyniku utlenienia, takim jak karboksylowe, karbonylowe i in.

<u>Starzenie</u>

Zmiany zachodzące podczas długotrwałego przechowywania kopolimeru obserwowałam za pomocą wybranych metod eksperymentalnych.

Badania DRS pozwoliły stwierdzić, że utlenianie ma charakter łańcuchowy i nasila się w czasie przechowywania, zwłaszcza dla próbek napromieniowanych. Wraz z upływem czasu wzrasta intensywność pasma pojawiającego się w zakresie fal krótkich, potwierdzającego obecność polarnych grup funkcyjnych zawierających tlen. O wzrastającym udziale grup polarnych świadczy również redukcja dynamicznego kąta zwilżania, który w ciągu 30 miesięcy maleje o ok. 9° (z 90° do 81°) dla PBAT napromieniowanego dawką 200 kGy.

Oprócz utleniania zachodzi degradacja powodująca znaczne pogorszenie właściwości mechanicznych po 30 miesiącach – dla kopolimeru napromieniowanego

dawką 200 kGy naprężenie przy zerwaniu ulega zmniejszeniu z 26 MPa, do 16 MPa, zaś wydłużenie przy zerwaniu z 904% do 649%.

O intensywnym pękaniu łańcuchów świadczą zmiany właściwości reologicznych, które są czułą miarą postępu degradacji. Po 30 miesiącach lepkość maleje ponad trzykrotnie dla materiału nienapromieniowanego i ponad czterokrotnie dla PBAT poddanego napromieniowaniu dawką 25 kGy.

Jak wykazały badania metodą spektroskopii FTIR, podczas przechowywania kopoliestru w atmosferze powietrza, wzrasta znacząco zawartość grup karbonylowych. Najbardziej prawdopodobnym mechanizmem powstawania grup aldehydowych jest β- fragmentacja, a ketonowych – reakcja dysproporcjonowania. Grupy estrowe łatwiej ulegają pękaniu w rejonach alifatycznych niż aromatycznych.

Pomimo intensywnych zmian w strukturze PBAT zachodzących pod wpływem promieniowania, właściwości termiczne nie uległy zmianom, o czym świadczą wyniki badań prowadzone metodami TGA i DSC.

PBAT jest nietrwałym kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym, który w trakcie długotrwałego przechowywania, szczególnie po napromieniowaniu, ulega stopniowo starzeniu. Uzyskane wyniki świadczą o przeważającym udziale domen estrów alifatycznych w procesie tworzenia trójwymiarowej sieci wiązań poprzecznych. Równocześnie duża gęstość występowania wrażliwych na promieniowanie jonizujące grup estrowych oddzielonych od siebie czterema grupami metylenowymi sprzyja ich współuczestnictwu w degradacji. Oba procesy zachodzą równocześnie, jednak dla większych dawek (powyżej 50 kGy) degradacja dominuje nad sieciowaniem. Estry alifatyczne ulegają również utlenianiu, czego dowodem jest występowanie alifatycznych rodników nadtlenkowych inicjujących degradację oksydacyjną, jak również wzrost zawartości grup karbonylowych. Zatem pomimo obecności pierścieni aromatycznych rozpraszających energię radiacyjną, kopolimer jako całość pozostaje wrażliwy na promieniowanie.

5.2. Kopolimer estru alifatycznego - poli(laktyd-*co*-węglan trimetylenu) P(LA-TMC)

W drugim etapie moich prac badałam biodegradowalne kopolimery wytwarzane na bazie polilaktydu oraz poliwęglanu trimetylenu, które w ostatnich latach są przedmiotem zainteresowania inżynierii biomedycznej, szczególnie w kontekście zastosowań w charakterze skafoldów do regeneracji tkanki miękkiej [**6**]. Zdecydowałam się na badanie tego rodzaju materiałów, ponieważ po wstępnym przeglądzie literatury zauważyłam, iż niewiele jest prac dotyczących porównania odpowiedzi estrowych i węglanowych grup funkcyjnych na działanie promieniowania jonizującego oraz wpływu zawartości poszczególnych komponentów w indukowanej radiacyjnie modyfikacji ich kopolimerów. W tym celu badaniu poddałam dwa kopolimery poli(laktydu-*co*-węglanu trimetylenu) P(LA-TMC) zawierające 30% lub 70% jednostek laktydowych. W celu pogłębienia analizy wyników otrzymanych dla P(LA-TMC), zbadałam również homopolimery poli(węglanu trimetylenu) (PTMC) oraz polilaktydu (PLA).

5.2.1. Chromatografia gazowa

Zarówno kopolimery P(LA-TMC), jak i homopolimery PLA i PTMC, wykazują prostoliniową zależność ilości wydzielonego wodoru w funkcji zaabsorbowanej dawki promieniowania, Rys.32A. Wydajności radiacyjne emisji wodoru wyznaczono biorąc pod uwagę nachylenie prostych do osi odciętych. Wyniki przedstawiono w Tab.13.

Największą objętość uwolnionego wodoru oznaczono dla homopolimeru PTMC po 4-krotnym napromieniowaniu dawką 28 kGy - 94 µmol/g. Intensywna emisja wodoru przez PTMC zawierającego w swojej strukturze trzy grupy metylenowe między grupami węglanowymi jest konsekwencją pękania wiązań między atomami węgla i wodoru, w wyniku czego powstaje rodnik z centrum zlokalizowanym na atomie węgla. Generowane radiacyjnie rodniki alkilowe były prekursorami reakcji wtórnych i stanowiły przedmiot kolejnych etapów badań.

W przypadku kopolimerów P(LA-TMC) ilości wydzielanego wodoru nie są addytywne w stosunku do zawartości poszczególnych składników. Niemniej jednak wyniki mieszczą się między wartościami oznaczonymi dla homopolimerów.

Ilość zaabsorbowanego tlenu w próbce PLA nie rośnie proporcjonalnie do dawki pochłoniętej, gdyż po każdej kolejnej dawce dzielonej promieniowania (28 kGy) przyrost ulega zmniejszeniu, Rys.32B. Taki wynik może być skutkiem stopniowego ubytku dostępnego tlenu w użytej do badań fiolce. Ilość tlenu zaabsorbowanego przez

P(LA70- TMC30) znacznie odbiega od pozostałych wartości. Wynik może być konsekwencją odmiennej postaci próbki użytej do badań. Miała ona formę cienkich włókienek (kłaczków), Tab.3. Tak znaczne rozdrobnienie ułatwia proces utlenienia, gdyż tlen nie musi w tym przypadku dyfundować do głębszych warstw materiału aby wejść w reakcję z rodnikiem. Pozostałe próbki miały postać granulatu. Materiały dostarczone przez producenta nie były poddawane przed testami dodatkowej obróbce.



Rys.32. A) Emisja wodoru i B) absorpcja tlenu w funkcji dawki pochłoniętej dla kopolimerów P(LA-TMC) i homopolimerów PLA i PTMC

Ponad dwukrotnie niższa wartość emisji wodoru dla PLA niż dla PTMC może być związana z mniejszą liczbą atomów wodoru w strukturze polimeru. Między grupami estrowymi PLA znajduje się tylko jedna grupa metionowa, z której atom wodoru łatwo ulega abstrakcji. Natomiast oderwanie wodoru z grupy metylowej będącej podstawnikiem w łańcuchu głównym jest mniej korzystne termodynamicznie.

Próbka	$G(H_2)$ [µmol/J]	$G(-O_2)[\mu mol/J]$
PLA	0,015	0,104
P(LA70-TMC30)	0,025	0,718
P(LA30-TMC70)	0,016	0,020
PTMC	0,036	0,068
PBAT	0,020	0,700

Tab.13. Wydajność radiacyjna emisji wodoru G(H₂) i absorpcji tlenu G(-O₂)

Jak wynika z danych zamieszczonych w Tab.13., najniższą wydajność emisji wodoru zarejestrowano dla PLA, a najwyższą dla PTMC, natomiast kopolimery wykazywały wartości pośrednie. Dla porównania przedstawiono również wyniki wydajności emisji wodoru i absorpcji tlenu alifatyczno-aromatycznego kopoliestru PBAT. Wartość G(H₂) dla PBAT jest tego samego rzędu co wydajności oznaczone dla PLA i jego kopolimerów z PTMC, natomiast wydajność G(-O₂) jest zbliżona do tej zarejestrowanej dla kopolimeru P(LA70-TMC30) badanego w postaci włókien o bardzo rozwiniętej powierzchni, w których zachodzi intensywny proces utleniania.

5.2.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego

Badania próbek homopolimerów i kopolimerów P(LA-TMC) wykonano dla sześciu mocy mikrofalowych: 1 μ W, 10 μ W, 100 μ W, 1 mW, 10 mW i 50 mW. Pierwszy pomiar wykonano w temperaturze 100 K. Następnie stopniowo podwyższano temperaturę, aż do całkowitego zaniku sygnału. Po każdorazowym ogrzaniu próbek powracano do temperatury początkowej 100 K, w której rejestrowe były wszystkie widma.

5.2.2.1. Homopolimer poli(L-laktydu)

Dla homopolimeru PLA wykonano badania w zakresie temperatur 100-370 K przy następujących mocach mikrofalowych: 1μ W(Rys.33A), 10 μ W (Rys.33B), 100 μ W (Rys.35A), 1 mW (Rys.35B), 10 mW (Rys.37A) i 50 mW (Rys.37B). Analizowano widma zmierzone przy mocach mikrofalowych zapewniających wystarczającą intensywność sygnałów, lecz nie wprowadzających efektów nasycenia zaburzających proporcje między absorpcjami poszczególnych rodników. W takich warunkach sygnał rejestrowany jako pierwsza pochodna nie ulega deformacji i jest proporcjonalny do ilości niesparowanych elektronów.

Analizie poddano widma otrzymane przy mocy mikrofalowej 10 μ W, 100 μ W i 1 mW. Widmo EPR dla homopolimeru PLA jest superpozycją kilku składowych, co wynika z nakładania na siebie kilku sygnałów w tym samym zakresie pola magnetycznego. Faucitano i in. postulowali powstawanie trzech rodników w komponencie laktydowym kopoliestru poli(D, L-laktydu-*co*-glikolidu) [**112**]. Z analizy struktury makrocząsteczki PLA wynika, że najbardziej prawdopodobnym produktem radiolizy jest rodnik –•C(CH₃)– z centrum aktywnym zlokalizowanym na atomie węgla, oznaczony jako R_{PLA}¹ na Rys.33B. Powstaje on w wyniku oderwania wodoru od atomu węgla łańcucha głównego, a jego sygnał obserwowany jest w postaci kwartetu. Jeśli wodory grupy metylowej są równocenne, to widmo składa się z czterech pików (niebieskie linie) o stosunku intensywności 1: 3: 3: 1. Symulacja takiego widma została przedstawiona na Rys.34. i oznaczona (R_{PLA}¹).



Rys.33. Widma EPR poli(L-laktydu) zarejestrowane przy mocy mikrofalowej A) 1 μ W

i B) 10 μW



Rys.34. Symulacje widm EPR rodników postulowanych w PLA, wykonane przy użyciu programu Symfonia-Bruker [**218**]

Jednak zarejestrowany w postaci kwartetu sygnał PLA, dla którego rozszczepienie nadsubtelne wynosi ok. 2,22 mT, a współczynnik g = 2,0037 (Rys. 33B.), nie zachowuje oczekiwanych proporcji, ponieważ dwie linie środkowe (oznaczone jako II) są zbyt intensywne. Efekt ten może wynikać z nałożenia widma innego rodnika, o podobnej wartości rozszczepienia nadsubtelnego i czynnika g, lecz posiadającego tylko 2 linie. Taki dublet nakłada się na dwie środkowe linie kwartetu i powoduje wzrost ich intensywności. Sygnał przypisano rodnikowi – CH– (R_{PLA}^2), Rys.35A, utworzonemu w wyniku oderwania grupy metylowej. Symulację widma tego rodnika wykonano stosując następujące parametry: A($H_{\alpha x}$) = 2,7 mT, A($H_{\alpha y}$) = 1,2 mT i A($H_{\alpha z}$) = 1,5 mT. Wyniki symulacji przedstawiono na Rys.34. i oznaczono (R_{PLA}^2). Powstawanie takiego rodnika sugerował zespół Faucitano i in. w napromieniowanym kopoliestrze poli(D, L- laktydu-*co*-glikolidu) [**112**].



Rys.35. Widma EPR poli(L-laktydu) zarejestrowane przy mocy mikrofalowej A) 100 μ W i B) 1 mW

Trzeci sugerowany produkt powstaje w wyniku pękania łańcucha głównego. Zerwanie wiązania węgiel – grupa estrowa prowadzi do utworzenia rodnika $^{\circ}CH(CH_3)$ – (R_{PLA}^3) , Rys.35.B. W celu symulacji widma tego rodnika użyto następujących parametrów: anizotropowego rozszczepienia nadsubtelnego $A(H_{\alpha x}) = 1,7$ mT, $A(H_{\alpha y}) = 1,2$ mT, $A(H_{\alpha z}) = 1,5$ mT oraz izotropowego $3A(H_{\beta}) = 2,3$ mT. Symulację widma z użyciem programu Symfonia zaprezentowano na Rys.34. i oznaczono R_{PLA}³. Podobne widmo w formie zbliżonej do kwintetu zarejestrowano dla rodnika alaniny •CH(CH₃)–C(O)O–) powstającego po deaminacji [**219**], jednak tego typu produkt jest w PLA znacznie mniej stabilny niż w polikrystalicznej alaninie, co jest związane ruchami konformacyjnymi makrocząsteczek. Rodnik zidentyfikowano również w napromieniowanym poli(laktydzie-*co*-glikolidzie) [**111**].

W celu porównania wyników eksperymentalnych i symulacji komputerowych, zestawiono wyniki badań wykonanych przy mocy mikrofalowej 100 μ W z widmami symulowanymi stanowiącymi sumę trzech widm otrzymanych na podstawie parametrów zaproponowanych dla rodników R_{PLA}¹, R_{PLA}² i R_{PLA}³. Ich kształt jest zbliżony do widm eksperymentalnych zarejestrowanych w temperaturach 190 K i 280 K, Rys.36.



Rys.36. Porównanie widm eksperymentalnych EPR homopolimeru PLA i symulacji komputerowej sumy rodników R_{PLA}^{1} , R_{PLA}^{2} i R_{PLA}^{3} w temperaturach 190 K i 280 K

Aby zbadać możliwość powstawania produktów utleniania, wykonano pomiary przy wyższych mocach mikrofalowych. Sygnały rodników alkilowych zarejestrowane w tych warunkach (10 mW i 50 mW), Rys.37, ulegają stopniowemu nasyceniu, w przeciwieństwie do centrów rodnikowych zlokalizowanych na grupach zawierających tlen. Równocześnie jednak zwiększenie mocy mikrofalowej powoduje przyspieszenie przejść spinowych, co wpływa na czas życia i orientację spinu oraz powoduje poszerzenie linii.



Rys.37. Widma EPR poli(L-laktydu) zarejestrowane przy mocy mikrofalowej A) 10 mW i B) 50 mW

Działania te pozwoliły zidentyfikować dwa kolejne produkty rodnikowe: pierwszy to rodnik nadtlenkowy o charakterystycznej składowej współczynnika $g_{\perp}=2,03$ (R_{PLA}4) oraz drugi produkt pośredni, którego widmo charakteryzuje się dwiema dodatkowymi liniami po obu stronach pików kwartetu (linie przerywane, Rys.37A). Widmo tego produktu jest wyraźnie widoczne w 340 K i wykazuje następujące parametry EPR: $3A(H_{\beta}) = 2,25$ mT, $A(H_{OH}) = 1,04$ mT i g = 2,0037. Zostało ono przypisane rodnikowi –•C(CH₃)–OH. Stopniowy wzrost temperatury do 370 K inicjuje nieodwracalne zmiany w procesach rodnikowych i ich konwersję w produkty diamagnetyczne.

Względne zmiany stężeń rodników oznaczono analizując intensywności pików odpowiadających liniom charakterystycznym dla poszczególnych produktów (niebeskie linie na wykresach), Rys.38.



Rys.38. Względne stężenia rodników w funkcji temperatury oznaczone dla homopolimeru PLA

Spadek populacji rodników R_{PLA}^1 wyznaczono mierząc intensywność pierwszej wysokopolowej linii kwartetu. W widmach eksperymentalnych intensywny dublet składa się z absorpcji pochodzącej od rodników R_{PLA}^1 i R_{PLA}^2 . Wkład dubletu R_{PLA}^2 określono przez odjęcie intensywności piku pochodzącego od R_{PLA}^1 , biorąc pod uwagę fakt, że dwie centralne linie kwartetu R_{PLA}^1 są trzykrotnie intensywniejsze niż dwie linie zewnętrzne. Spadek populacji rodników R_{PLA}^3 oznaczono mierząc intensywność trzech linii kwintetu. Zanika on równomiernie wraz ze wzrostem temperatury, w przeciwieństwie do bardziej stabilnych termicznie rodników R_{PLA}^1 , których stężenie między 100 a 240 K zmniejszyło się tylko o 20%, a następnie gwałtownie malało. Natomiast rodnik R_{PLA}^2 do 220 K jest trwały i zanika w przedziale temperatur 220 – 370 K. Zależność między temperaturą a całkowitym względnym stężeniem wszystkich rodników PLA wyznaczono za pomocą podwójnego całkowania widm eksperymentalnych korzystając z programu WinEPR, Rys.39.



Rys.39. Względne stężenie wszystkich rodników w PLA w funkcji temperatury

W celu podsumowania wyników badań EPR zaproponowano schemat możliwych reakcji zachodzących w polilaktydzie pod wpływem działania promieniowania gamma, Schemat 26.



 $R = H, CH_3$

Schemat 26. Proponowany schemat reakcji zachodzących w PLA inicjowanych promieniowaniem jonizującym [**218**]

W pierwszym etapie zakłada się tworzenie rodników w wyniku oderwania wodoru (R_{PLA}^{1}) i grupy metylowej (R_{PLA}^{2}) z łańcucha głównego oraz produktów powstających w konsekwencji rozszczepienia łańcucha głównego (R_{PLA}^{3}) . Rodniki te mogą ulec utlenieniu do rodnika nadtlenkowego (R_{PLA}^{4}) , którego sygnał jest obserwowany przy

wyższych mocach mikrofalowych. Widma rodników w ramkach zarejestrowano za pomocą spektroskopii EPR. Powstawaniu produktu pośredniego, którego widmo jest obserwowane w postaci kwintetu, towarzyszy wydzielanie CO₂.

Nugroho i in. proponowali ponadto utworzenie rodników wykazujących widma w postaci singletów [100]. Pierwszym z nich byłby rodnik •O-C(O)-CH(CH₃)towarzyszący powstawaniu rodnika R_{PLA}^3 , jednak uzyskane wyniki EPR wskazują, że jest on niestabilny i przekształca się w rodnik alkilowy z wydzieleniem ditlenku wegla, co potwierdzają doniesienia literaturowe [220]. Następne dwa sugerowane rodniki, -CH(CH₃)-O[•] i [•]C(O)-CH(CH₃)-, powstają w wyniku rozszczepienia wiązania estrowego C–O. W widmach eksperymentalnych nie zarejestrowano anizotropowego singletu o współczynniku $g_1 = 2,012$ charakterystycznego dla rodnika alkoksylowego [221], na co wskazuje zachowanie symetrii sygnałów mierzonych przy niskiej mocy mikrofalowej. Trzeci produkt - rodnik karbonylowy, może przekształcać się w rodnik alkilowy w wyniku uwalniania tlenku węgla, którego jednak nie zidentyfikowałam w prowadzonych przeze mnie badaniach metodą chromatografii gazowej. Wydaje się, że widmo pierwszego z rodników zasugerowanych przez Nugroho i in. [100] nie zostało zarejestrowane za pomocą spektroskopii EPR nawet w warunkach kriogenicznych ze względu na jego wysoką nietrwałość. Natomiast druga ścieżka reakcji, która zakłada pękanie wiązania wewnątrz grupy estrowej, nie znalazła potwierdzenia w prowadzonych pracach i pozostała hipotezą badawczą.

5.2.2.2. Poli(węglan trimetylenu)

Widma EPR poli(węglanu trimetylenu) zostały również zarejestrowane przy kilku mocach mikrofalowych: 100 μ W (Rys.40A.), 1 mW (Rys.40B.), 10 mW (Rys.41A.) i 50 mW (Rys.41B.). Linie w sygnałach rodników PTMC są znacznie szersze niż te obserwowane dla PLA, ponieważ polimer jest całkowicie amorficzny, a zatem odziaływania między niesparowanymi elektronami i protonami są słabiej zdefiniowane. Ponadto asymetria sygnałów wskazuje, że charakter oddziaływań niektórych rodników jest anizotropowy. Dominujące widmo składa się z nieparzystej liczby linii, na co wskazuje obecność intensywnej absorpcji środkowej o współczynniku g charakterystycznym dla rodników organicznych.

Działanie promieniowania jonizującego może prowadzić do pękania wiązania –H₂C–O– w łańcuchu głównym PTMC. W wyniku tego procesu powstaje pierwszorzędowy rodnik alkilowy –CH₂–•CH₂ oraz produkt którego niesparowany elektron zlokalizowany jest na atomie tlenu grupy węglanowej, $^{\circ}O-C(O)-O-CH_2-$. Proponowany przebieg reakcji przedstawiono na Schemacie 27. Widmo w postaci kwintetu wyraźnie widoczne po ogrzaniu próbki do temperatury 220 K, może pochodzić właśnie od postulowanego rodnika alkilowego $-CH_2-^{\circ}CH_2$ (R_{PTMC}^{-1}), Rys.40A.



Rys.40. Widma EPR poli(węglanu trimetylenu) zarejestrowane przy mocy mikrofalowej A) 100 µW i B) 1 mW

Drugi produkt pośredni powstający w wyniku rozerwania wiązania węgiel–tlen, •OC(O)–O–CH₂– jest nietrwały i przekształca się w rodnik alkoksylowy •O–CH₂-(R_{PTMC}^2) z wydzieleniem ditlenku węgla. Jego widmo jest anizotropowe, a składowe współczynnika g wynoszą odpowiednio: g₁ = 2,012, g₂ = 2,0080 i g₃ = 2,0024. Niesparowany spin oddziałuje z orbitalem molekularnym o charakterze kierunkowym, takim jak orbital typu p grupy funkcyjnej zawierającej tlen. Wartości g dla R_{PTMC}^2 różnią się od wartości współczynnika przypisanego rodnikowi alkoksylowemu w polietylenie (g₁ = 2,0125, g₂ = 2,0045 i g₃ = 1,9936) [**221**]. Rozbieżność ta może wynikać z różnej ruchliwości wiązań C–O związanej z odmienną morfologią, temperaturą i strukturą chemiczną obu materiałów. Rodnik alkoksylowy zanika powyżej 220 K, co można prześledzić analizując składową g₁, Rys.40A.



Schemat 27. Proponowany mechanizm reakcji zachodzących w PTMC inicjowanych promieniowaniem jonizującym [**218**]

Obserwacja dubletu, którego linie oddziela 50,2 mT (sygnał poza zakresem przedstawionym na rysunkach), jednoznacznie świadczy o powstawaniu atomów wodoru w wyniku rozerwania wiązania C–H, co potwierdzają wyniki badań prowadzonych metodą chromatografii gazowej. Biorąc pod uwagę wartości rozszczepienia nadsubtelnego typowe dla rodników alkilowych, należy wykluczyć występowanie sekstetu drugorzędowego rodnika alkilowego, –CH₂–•CH–CH₂–, gdyż jego rozpiętość (ponad 10 mT) wykracza poza zakres zarejestrowanych widm eksperymentalnych. Brak tego typu produktu paramagnetycznego świadczy o możliwości jego rekombinacji już w trakcie napromieniowania, co prowadzi do usieciowania polimeru. Proces ten uniemożliwia detekcję rodnika. Dodatkowo, wśród zarejestrowanych sygnałów obecny jest małej intensywności kwartet, który można przypisać rodnikowi –CH₂–•CH–O-. Takie widmo oznaczone gwiazdkami na Rys. 40A składa się z czterech linii położonych w odległości około 2,0 mT. Ponadto na podstawie charakterystycznej linii g \perp = 2,03 stwierdzono obecność rodnika nadtlenkowego R_{PTMC}³, Rys. 40B. i 41A.

Rodniki PTMC są mniej stabilne termicznie niż rodniki PLA i zanikają całkowicie powyżej 250 K, Rys.40B. W tych temperaturach pojawia się widmo w postaci dubletu o rozszczepieniu nadsubtelnym około 1,7 mT. Rodnik wykazujący taki sygnał nie został zidentyfikowany lecz wydaje się, że może on być związany z obecnością grupy funkcyjnej zawierającej tlen ze względu na podwyższoną wartość współczynnika g (g = 2,0043).



Rys.41. Widma EPR poli(węglanu trimetylenu) zarejestrowane przy mocy mikrofalowej A) 10 mW i B) 50 mW

Zmiany stężeń poszczególnych rodników zaznaczonych ramkami na Schemacie 27, intensywności pików wyznaczono analizujac odpowiadających liniom dla poszczególnych rodników (niebieskie linie), charakterystycznym Rys.42. Zmniejszenie populacji rodników R_{PTMC}¹ analizowano mierząc intensywność trzech linii kwintetu. Stężenie rodnika alkoksylowego •O-CH₂- (R_{PTMC}²) powstającego po emisji ditlenku węgla z produktu pośredniego •OC(O)-O-CH2-, określono na podstawie intensywności składowej g1 = 2,012 zanikającej powyżej 220 K. Jej intensywność w zakresie temperatur do 190 K zmieniała się nieznacznie.



Rys.42. Zależności względnych stężeń rodników w funkcji temperatury dla homopolimeru PTMC

Zależności między temperaturą a względnym stężeniem wszystkich rodników PTMC określono przez podwójne całkowanie zarejestrowanych widm i przedstawiono na Rys.43.



Rys.43. Zmiany względnych stężeń wszystkich rodników PTMC w funkcji temperatury oznaczone przy mocy mikrofalowej 10 mW

5.2.2.3. Kopolimery poli(L-laktydu-co-węglanu trimetylenu)

W kopolimerach energia promieniowania jest pochłaniana w poszczególnych komponentach w przybliżeniu proporcjonalnie do ich udziału wagowego. Pomimo tego ogólnego założenia, widma EPR otrzymane dla obu badanych kopolimerów, P(LA70- TMC30) i P(LA30-TMC70), są podobne do tych zarejestrowanych dla homopolimeru PLA. Udział rodników zidentyfikowanych w napromieniowanym homopolimerze PTMC jest w obu kopolimerach znikomy, ponieważ ich sygnałów nie udało się wyizolować w żadnym z zarejestrowanych widm.

Widma zmierzono przy mocach mikrofalowych 10 µW (Rys.44A. i Rys.48A.), 100 µW (Rys.44B. i Rys.48B.), 1 mW (Rys.45A. i Rys.49A.) oraz 10 mW (Rys.45B. i Rys.49B.).



Rys.44.Widma EPR P(LA30-TMC70) zarejestrowane przy mocy mikrofalowej A) 10 μ W i B) 100 μ W



Rys.45.Widma EPR P(LA30-TMC70) zarejestrowane przy mocy mikrofalowej A) 1 mW i B) 10 mW

W niskich temperaturach widma są symetryczne, w przeciwieństwie do sygnałów rodników PTMC. Podobnie jak w przypadku PLA wyznaczono względne stężenia rodników w funkcji temperatury, Rys.46., natomiast całkowite stężenie wszystkich

rodników określono za pomocą podwójnego całkowania wszystkich widm zarejestrowanych przy mocy mikrofalowej 10 mW, Rys.47. W przypadku rodnika R_{PLA}³, względne stężenie wyznaczono mierząc intensywności trzech linii kwintetu. Jego stężenie zmniejsza się stopniowo wraz ze wzrostem temperatury aż do 250 K.



Rys.46. Zmiany względnych stężeń rodników w funkcji temperatury dla kopolimeru P(LA30-TMC70)



Rys.47. Zmiany względnych stężeń wszystkich rodników P(LA30-TMC70) w funkcji temperatury oznaczone przy mocy mikrofalowej 10 mW

Zaobserwowano również wzrost stężenia R_{PLA}¹ wraz ze wzrostem temperatury, Rys.46. Najbardziej prawdopodobnym prekursorem tego produktu pośredniego jest R_{PLA}³, ponieważ przeniesienie wodoru z trzeciorzędowego do drugorzędowego atomu węgla jest korzystne termodynamicznie. Ponadto w podwyższonych temperaturach wyraźnie rośnie intensywność dubletu R_{PLA}^2 . Produkt ten powstaje w wyniku oderwania grup metylowych. W okresie poradiacyjnym taka reakcja nie jest możliwa, więc przyczyna wzrostu intensywności dubletu R_{PLA}^2 w podwyższonych temperaturach w oparciu o procesy chemiczne pozostaje niewyjaśniona. Zaobserwowane efekty można przypisać np. zmianom strukturalnym matrycy polimerowej związanym z relaksacją termiczną powodującą ograniczenie delokalizacji niesparowanego spinu, co z kolei powoduje zmniejszenie szerokości linii i wzrost ich intensywności przy zachowaniu stałej populacji rodników.

Dla kopolimeru P(LA70-TMC30), podobnie jak dla PLA, główny sygnał obserwowany jest w postaci kwintetu, który przypisano rodnikowi $^{\circ}CH(CH_3)-C(O)-O-(R_{PLA}^3)$ powstającemu w wyniku pękania łańcucha głównego, Rys. 48.



Rys.48. Widma EPR P(LA70-TMC30) zarejestrowane przy mocy mikrofalowej A) 10 μ W i B) 100 μ W

Widma zarejestrowane przy wyższych mocach mikrofalowych (1 mW i 10 mW) dla temperatur powyżej 160 K charakteryzują się rosnącą asymetrią sygnału. Może być to spowodowane procesem utleniania rodników alkilowych do rodników nadtlenkowych, Rys.49B.



Rys.49.Widma EPR P(LA70-TMC30) zarejestrowane przy mocy mikrofalowej A) 1 mW i B) 10 mW

W przypadku kopolimeru P(LA70-TMC30) również wyznaczono względne stężenia rodników w funkcji temperatury, Rys.50., oraz całkowite stężenie wszystkich rodników zarejestrowanych przy mocy mikrofalowej 10 mW, Rys.51.



Rys.50. Zależności względnych stężeń zidentyfikowanych rodników w funkcji temperatury dla kopolimeru P(LA70-TMC30)

Podobnie jak w przypadku homopolimeru PLA, stężenie rodnika R_{PLA}^1 wyznaczono na podstawie pierwszej wysokopolowej linii kwartetu, natomiast rodnika R_{PLA}^2 na podstawie intensywności pierwszej wysokopolowej linii dubletu. Intensywność rodnika R_{PLA}^3 określono poprzez pomiar intensywności trzech linii kwintetu. Detekcja wszystkich rodników była możliwa do 250 K, a ich stężenie stopniowo ulegało zmniejszeniu wraz z podwyższaniem temperatury.



Rys.51. Zmiany względnego stężenia wszystkich rodników w P(LA70-TMC30) w funkcji temperatury oznaczone przy mocy mikrofalowej 10 mW

Widma otrzymane dla kopolimerów P(LA-TMC) są bardzo zbliżone do tych zarejestrowanych dla PLA, jednak charakteryzuje je niższa trwałość termiczna. W przypadku PLA stabilny sygnał pochodzący od rodnika R_{PLA}^2 jest obserwowany aż do temperatury 340 K (przy mocy mikrofalowej 100 μ W). Natomiast w przypadku obu kopolimerów sygnał ten zanika już w temperaturze 280 K.

Podsumowując, należy podkreślić brak udziału rodników PTMC w widmach kopolimerów. Centra rodnikowe utworzone w jego domenach rekombinują lub są przenoszone do drugiego komponentu kopolimeru i dlatego nie zostały wykryte w widmach P(LA30-TMC70) i P(LA70-TMC30). Proces ten dominuje nawet w przypadku P(LA30-TMC70), w którym zawartość węglanów przewyższa ponad dwukrotnie zawartość podjednostek laktydowych. W ten sposób PLA służy jako ostateczny cel dla wszystkich niesparowanych elektronów możliwych do detekcji w 100 K powstających w wyniku działania promieniowania jonizującego. Oddziaływanie między makrocząsteczkami jest słabe, ponieważ ani mery LA, ani TMC nie mogą tworzyć układu wiązań wodorowych ze względu na brak grup donorowych.

Dlatego wydaje się, że transfer centrów rodnikowych jest bardziej prawdopodobny wzdłuż łańcuchów niż między nimi. Odwrotne zjawisko stwierdzono w kopolimerach poli(laktyd-co-glikolid) badanych w temperaturach pokojowych. Najbardziej stabilne rodniki po napromieniowaniu tworzyły się w dobrze zdefiniowanych rejonach glikozydowych, nie zaś laktydowych [73, 222]. Alternatywą dla przeniesienia centrów rodnikowych jest rekombinacja rodników PTMC, a tym samym tworzenie wewnątrz- lub międzycząsteczkowych wiązań kowalencyjnych. Należy podkreślić, że w homopolimerze PTMC, w przeciwieństwie do jednostek węglanowych w kopolimerach, powstające w warunkach kriogenicznych rodniki były wystarczająco trwałe, aby metodą EPR można było bez przeszkód rejestrować ich widma.

5.2.3. Kąt zwilżania

W celu określenia wpływu domen węglanowych na właściwości powierzchniowe alifatycznego polilaktydu, wykonano badania kąta zwilżania. Do oznaczenia właściwości powierzchniowych próbek homopolimerów PLA i PTMC oraz ich kopolimerów o różnym stosunku wagowym poszczególnych składników, zastosowano pomiar dynamicznego kąta zwilżania względem wody, Rys.52.

Zgodnie z podziałem zaproponowanym przez Hinestroza i in. [131] wszystkie badane próbki można zakwalifikować do grupy materiałów hydrofilowych. Savaris i in. wnioskowali, iż zastosowanie sterylizacji radiacyjnej W postaci wiązki wysokoenergetycznych elektronów i promieniowania gamma powoduje wzrost hydrofilowości próbek polilaktydu, o czym świadczyło zmniejszenie kąta zwilżania [132]. Natomiast Galindo i in. zbadali wpływ większych dawek promieniowania jonizującego. W zakresie 0 - 100 kGy obserwowali nieznaczną (1-2°) redukcję kąta zwilżania, następnie wraz ze wzrostem dawki kąt zwilżania zwiększył się o 15° dla dawki 1200 kGy. Analizując zdjęcia SEM stwierdzili oni wzrost szorstkości powierzchni. Autorzy tłumaczą, iż wzrost chropowatości sprzyja tworzeniu się kieszeni powietrznych pod kroplą, co wzmacnia jej hydrofobowy charakter [223].

Dla próbek zbadanych bezpośrednio po napromieniowaniu obserwowałam nieznaczny wzrost kąta zwilżania w funkcji zaabsorbowanej dawki, zarówno dla homopolimerów, jak i kopolimerów, co może być wynikiem efektu sygnalizowanego przez Galindo i in. [**223**]. Próbki PTMC oraz kopolimerów P(LA-TMC) charakteryzowały się niższym kątem zwilżania niż PLA. W przypadku nienapromienionej próbki PLA kąt zwilżania wynosi 87°, homopolimeru PTMC 82°,

135

a zwilżalność kopolimerów nie zmienia się addytywnie do procentowej zawartości poszczególnych składników, lecz mieści się między tymi wartościami. Kąt zwilżania kopolimeru P(LA70-TMC30) był mniejszy niż P(LA30-TMC70), co wskazuje na intensywniejsze utlenianie materiału potwierdzone badaniami GC. Zhang i in. badając wpływ dodatku PTMC w mieszankach P(LA/TMC) również obserwowali spadek zwilżalności wraz ze wzrostem zawartości PTMC [**224**].





W czasie przechowywania nie obserwowałam zmian kąta zwilżania próbek nienapromieniowanych, Tab.14. Natomiast dla materiałów napromieniowanych stwierdziłam tendencję do nieznacznego wzrostu zwilżalności po 12 miesiącach od napromieniowania, zwłaszcza dla próbek, które zaabsorbowały dawki większe niż 50 kGy. Przyczyną tego zjawiska może być postępujące w czasie utlenianie powierzchni próbek, potwierdzone obserwacją rodników nadtlenkowych metodą spektroskopii EPR, które przekształcają się w wodoronadtlenki będące prekursorami innych, charakteryzujących się większą polarnością grup funkcyjnych zawierających tlen.

	Dawka	Kąt zwilżania [deg]			
	[kGy]	1 tydzień	2 miesiąc	6 miesiąc	12 miesiąc
PLA	0	87,1 ± 1,3	88,3 ± 1,4	87,3 ± 1,1	86,8 ± 1,4
	25	87,5 ± 1,8	88,1 ± 1,2	$87,9\pm0,7$	86,4 ± 1,3
	50	88,0 ± 1,2	87,6 ± 1,1	88,9 ± 1,0	86,5 ± 0,8
	100	88,3 ±1,3	87,4 ± 1,6	87,0 ± 1,1	85,9 ± 1,4
P(LA70-TMC30)	0	81,9 ± 1,3	84,6 ± 1,4	84,1 ± 1,5	83,9 ± 1,3
	25	83,5 ± 1,3	84,7 ± 0,6	84,6 ± 1,8	84,0 ± 1,5
	50	83,4 ± 1,7	84,3 ± 0,9	85,0 ± 2,1	81,1 ± 1,2
	100	83,7 ± 1,1	84,2 ± 1,1	84,3 ± 1,7	81,4 ± 1,5
	200	86,3 ± 1,5	86,6 ± 1,3	84,4 ± 2,4	$78,4 \pm 2,6$
P(LA30- TMC70)	0	85,5 ± 1,0	86,8 ± 2,3	86,1 ± 1,7	85,1 ± 2,2
	25	85,7 ± 1,2	86,4 ± 1,0	86,2 ± 1,5	86,4 ± 1,0
	100	85,6±1,3	86,2 ± 0,7	88,1 ± 1,2	82,9 ± 1,0
	200	90,9 ± 1,0	88,6 ± 1,3	92,1 ± 2,1	83,0 ± 1,7
PTMC	0	82,0 ± 1,5	83,4 ± 1,6	82,3 ± 1,4	81,7 ± 1,5
	25	82,6 ± 1,4	83,1 ± 1,5	81,9 ± 1,4	80,4 ± 1,3
	100	83,2 ± 1,4	81,8 ± 1,1	81,3 ± 2,0	81,2 ± 1,4
	200	84,0 ± 1,3	82,3 ± 2,2	80,5 ± 1,6	$79,7\pm2,7$

Tab.14. Zmiana kątów zwilżania powierzchni PLA, PTMC i P(LA-TMC) w czasie przechowywania

5.2.4. Rozrzut mas cząsteczkowych

Wagowo średnią masę cząsteczkową (M_w) i liczbowo średnią masę cząsteczkową (M_n) określiłam wykorzystując metodę chromatografii żelowej. Na podstawie otrzymanych wartości wyznaczyłam stopień polidyspersyjności będący ilorazem obu mas cząsteczkowych, Tab.15.

Dla wszystkich badanych próbek, zarówno homopolimerów, jak i kopolimerów, obserwuje się zmniejszanie liczbowo średnich mas cząsteczkowych (M_n) wraz ze wzrostem dawki promieniowania. Po napromieniowaniu dawką 200 kGy w przypadku homopolimeru PLA nastąpiła ponad piętnastokrotna redukcja M_n, natomiast dla kopolimeru P(LA70-TMC30) prawie dziesięciokrotna. Spadek zarówno M_w, jak i M_n wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej wskazuje na intensywną degradację obu materiałów, Tab.15.

Tab.15. Wartości liczbowo i wagowo średnich mas cząsteczkowych oraz stopnia polidyspersyjności próbek homopolimerów PLA i PTMC oraz kopolimerów P(LA-TMC) napromienionych dawkami w zakresie 25-200 kGy

Próbka	Dawka [kGy]	M _w [kDa]	M _n [kDa]	$M_w\!\!\!/M_n$
PLA	0	132,9	63,7	2,1
	25	83,1	29,5	2,8
	50	62,4	17,8	3,5
	100	41,6	9,0	4,6
	200	23,3	4,0	5,8
P(LA70-TMC30)	0	112,1	51,3	2,2
	25	78,0	34,8	2,2
	50	58,2	25,1	2,3
	100	36,8	13,2	2,8
	200	23,6	5,6	4,2
P(LA30-TMC70)	0	59,7	24,0	2,5
	25	55,8	19,9	2,8
	50	53,0	19,0	2,8
	100	47,0	16,5	2,8
	200	55,8	14,3	3,9
PTMC	0	130,1	64,0	2,0
	25	151,1	56,0	2,7
	50	140,9	53,5	2,6
	100	200,5	49,0	4,1
	200	169,5	27,3	6,2

Zjawiska te mają ograniczony zasięg dla dwóch pozostałych materiałów - PTMC i P(LA30-TMC70). W przypadku próbek PTMC następował wzrost M_w w zakresie dawek 0-100 kGy, a następnie jej spadek dla dawki 200 kGy. Wagowo średnia masa cząsteczkowa M_w kopolimeru P(LA30-TMC70) zmniejszała się o ok. 1/5 po napromieniowaniu dawkami do 100 kGy, a następnie wzrastała. W celu lepszego zobrazowania otrzymanych wyników wyznaczyłam współczynnik redukcji masy, Rys.53.



Rys.53. Zależność redukcji liczbowo i wagowo średniej masy cząsteczkowej od zaabsorbowanej dawki promieniowania dla PLA, PTMC, P(LA30-TMC70) i P(LA70-TMC30) [**225**]

Najbardziej intensywna redukcja następuje dla próbek polilaktydu i zmniejsza się wraz ze wzrostem wagowego udziału komponentu węglanowego w kopolimerach. Znacząca redukcja masy cząsteczkowej PLA w porównaniu z PTMC może wynikać z obecności krótkich łączników węglowodorowych w poliestrze, a co za tym idzie, dużej ilości grup estrowych - C(O)O- wrażliwych na promieniowanie. Wyjątkową podatność na promieniowanie obszarów zawierających dużą liczbę tych grup funkcyjnych potwierdzono metodą spektroskopii EPR.

PLA jest materiałem, w którym podczas napromieniowania degradacja przeważa nad procesem sieciowania [**113**]. W PLA sieciowanie jest utrudnione z powodu obecności tylko jednego atomu węgla między grupami estrowymi, dodatkowo podstawionego grupą metylową stanowiącą zawadę przestrzenną w procesie rekombinacji rodników. Natomiast w przypadku PTMC grupy węglanowe oddzielone są od siebie trzema grupami metylenowymi. Taka struktura umożliwia proces sieciowania, co znalazło potwierdzenie w doniesieniach literaturowych [**77, 153, 154**]. Należy jednak wziąć pod uwagę, że na końcowy efekt napromieniowania ma wpływ m.in. wyjściowa masa cząsteczkowa związku [**77**] oraz warunki prowadzenia procesu napromieniowania [**224**]. Wartości M_w

i M_n w przypadku nienapromieniowanych homopolimerów i kopolimerów różnią się istotnie, zwłaszcza dla P(LA30-TMC70), którego wartość średniej masy cząsteczkowej była o około połowę niższa niż pozostałych materiałów. Łańcuchy kopolimeru są jednak na tyle długie, aby można było przyjąć założenie, że grupy końcowe nie wpływają na obserwowane efekty radiacyjne [**217**]. Może to natomiast wpływać na inne właściwości materiału.

Stopień polidyspersyjności M_w/M_n materiałów wyjściowych wynoszący nieco ponad 2 znacznie wzrasta wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej. Po napromieniowaniu dawką 200 kGy osiąga wartość ok. 6 dla homopolimerów i ok. 4 dla kopolimerów.

Wzrost polidyspersyjności, któremu towarzyszy spadek liczbowo średnich mas cząsteczkowych, związany jest nie tylko z pękaniem łańcuchów. Także sieciowanie prowadzące do zwiększenia wagowo średnich mas cząsteczkowych ma wpływ na stosunek M_w/M_n, jak widać na przykładzie PTMC.

Różnicę między wydajnością degradacji (pękania łańcuchów) G_s i sieciowania G_x można określić za pomocą równania zaprezentowanego w pkt. 4.4.4. Wyniki przedstawione na Rys.54. wskazują, iż wartości różnicy G_s - G_x są duże i rosną wraz ze wzrostem dawki promieniowania w przypadku homopolimeru PLA i kopolimeru P(LA70-TMC30), co potwierdza przewagę wydajności pękania łańcuchów nad procesem sieciowania.



Rys.54. Różnica wydajności pękania i sieciowania łańcuchów G_s-G_x w funkcji dawki promieniowania jonizującego dla PLA, PTMC, P(LA30-TMC70) i P(LA70-TMC30)

Prawie liniowy wzrost wartości G_s - G_x wskazuje na pogłębianie się procesu wraz ze wzrostem zastosowanej dawki. W przypadku P(LA30 -TMC70) efekt jest odwrotny przy wyższych dawkach różnica maleje, co wskazuje na większą konkurencyjność sieciowania. Dla PTMC zmiany wartości G_s - G_x są najmniejsze co z kolei sugeruje, że wydajności obu rozważanych procesów najmniej zależą od zastosowanych dawek.

5.2.5. Właściwości mechaniczne

W przeglądzie literatury wskazano, iż jednym z głównych celów modyfikacji PLA polegającej na wprowadzeniu komponentów poliwęglanowych jest poprawa niektórych właściwości mechanicznych. PLA jest materiałem o wysokim stopniu krystaliczności, co powoduje jego kruchość ograniczającą zastosowania np. w ortopedii. Dodatkowo mała odporność na promieniowanie jonizujące uniemożliwia zastosowanie sterylizacji radiacyjnej. Negatywny wpływ promieniowania wiąże się z obniżeniem naprężenia i wydłużenia przy zerwaniu wraz ze wzrostem dawki promieniowania, jak pokazano na Rys.55.





Kształt zależności naprężenie-odkształcenie ma przebieg charakterystyczny dla materiałów kruchych tzn. naprężenie rośnie liniowo wraz ze wzrostem wydłużenia aż do osiągnięcia maksimum, po którym następuje zerwanie próbki. Obserwowana jest również niewielka wartość wydłużenia, najczęściej poniżej 5% [**226**]. Najwyższe naprężenie przy

zerwaniu zarejestrowano dla próbki kontrolnej PLA i wyniosło ono 69 MPa. Natomiast PLA napromieniowany dawką 200 kGy charakteryzuje się prawe 40-krotnym spadkiem naprężenia przy zerwaniu. Madera-Santana i in. zaobserwowali podobny efekt poddając polilaktyd działaniu promieniowania gamma [**117**]. Ci sami badacze stwierdzili również wzrost modułu Younga próbki napromieniowanej dawką 60 kGy w stosunku do próbki nienapromieniowanej [**117**]. W ramach prowadzonych badań również zaobserwowano niewielki wzrost kąta nachylenia krzywej naprężenie-odkształcenie dla próbki PLA napromieniowanej dawką 200 kGy w stosunku do próbki kontrolnej.

Zjawiskiem szeroko opisanym w literaturze jest wprowadzenie pomiędzy sztywne segmenty polilaktydu segmentów giętkich np. poprzez kopolimeryzację blokową z poli(ε-kaprolaktonem) (PCL) [**32**], poli(węglanem 1,3-trimetylowym) (PTMC) [**33**], poliglikolidem (PGA) [**34**] lub poli[(adypinianen 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalanem 1,4-butylenu)] (PBAT) [**35**]. Działanie to ma na celu poprawę właściwości mechanicznych, czego konsekwencją może być wzrost wydłużenia lub naprężenia przy zerwaniu.

W kopolimerze P(LA70-30TMC) następuje wzrost wydłużenia przy zerwaniu w stosunku do próbek polilaktydu, Rys.56. Zaobserwowano również zmianę kształtu krzywych naprężenie-odkształcenie. Zarejestrowany przebieg jest charakterystyczny dla materiałów sprężystych o prostoliniowej zależności wydłużenie - naprężenie [**226**]. Maksymalne naprężenie występuje już przy ok. 2% - 4% wydłużenia, po przekroczeniu którego następuje mechaniczna degradacja próbki. Wartość wydłużenia przy którym zarejestrowano maksymalne naprężenie zmniejsza się po napromieniowaniu.

Należy zwrócić uwagę na wzrost wydłużenia przy zerwaniu dla kopolimerów. W przypadku PLA najwyższą wartość wydłużenia zarejestrowano dla próbki napromieniowanej dawką 50 kGy i wynosiło ono ok. 4%. Natomiast próbka kontrolna kopolimeru P(LA70-TMC30) oraz próbki napromieniowane dawkami 10 i 25 kGy osiągają umowną granicę plastyczności, po której następuje stopniowe ich niszczenie przy malejącym naprężeniu w trakcie wydłużenia. Dla dawek 100 kGy i 200 kGy obserwuje się pęknięcie kruchych próbek przy niewielkim wydłużeniu sięgającym 2-3%. Najwyższą wartość wydłużenia przy zerwaniu, 13%, osiąga próbka kontrolna. Nie zarejestrowałam tak znacznego wydłużenia jak Li i in. [12], którzy w przypadku kopolimeru zawierającego 30% wag. PTMC zaobserwowali wzrost wydłużenia do 270% przy porównywalnych wartościach średnich mas cząsteczkowych. Przyczyną może być odmienna metoda przygotowania próbek przez autorów publikacji, wykorzystująca wytłaczanie z rozdmuchem.


Rys.56. Zależności naprężenia w funkcji wydłużenia dla próbek kopolimeru P(LA70-TMC30) zbadanych tydzień po napromieniowaniu dawkami do 200 kGy

Dalszy wzrost zawartości TMC w kopolimerze P(LA-TMC) do 70% wag. powoduje całkowitą zmianę charakterystyki, Rys.57. Mianowicie, po osiągnięciu granicy plastyczności przy niewielkim naprężeniu rzędu 0,15-0,4 MPa, tworzywo zachowuje się jak pseudo plastyczna ciecz, której przykładem mogą być niektóre kauczuki silikonowe.



Rys.57. Zależności naprężenia w funkcji wydłużenia dla próbek P(LA30-TMC70) zbadanych tydzień po napromieniowaniu dawkami do 200 kGy

Szybkość spadku naprężenia wraz z wydłużeniem jest większa dla małych dawek. Na uwagę zasługuje znaczny wzrost wydłużenia, które dla próbki napromieniowanej dawką 200 kGy osiąga 1600%. Ze względów aparaturowych (brak ekstensometru) wynik ten jest jednak obarczony błędem systematycznym. Fuoco i in. wnioskowali, iż wraz ze wzrostem zawartości procentowej PTMC w kopolimerach z PLA następuje znaczny spadek stopnia krystaliczności, co mogłoby wyjaśniać wzrost plastyczności oraz zmniejszenie sztywności próbek [**87**].

Zależność naprężenia w funkcji wydłużenia dla próbki PTMC napromieniowanej dawką 25 kGy ma przebieg zbliżony do tego zarejestrowanego dla kopolimeru P(LA30- TMC70), Rys.58. Wykazuje on jednak mniejsze wydłużenie przy zerwaniu, poniżej 800%. W przypadku próbek napromieniowanych dawkami 100 i 200 kGy obserwuje się nieostrą granicę plastyczności, niższą po wyższej dawce pochłoniętej. O ile dla dawki 100 kGy (i mniejszych) po przekroczeniu umownej granicy plastyczności homopolimer zachowuje się jak materiał lepkosprężysty, to wykres rozciągania po napromieniowaniu PTMC dawką 200 kGy jest charakterystyczny dla materiałów usieciowanych, np. poliolefin takich jak LDPE.



Rys.58. Zależności naprężenia w funkcji wydłużenia dla próbek PTMC zbadanych tydzień po napromieniowaniu dawkami do 200 kGy

Po przekroczeniu umownej granicy plastyczności tworzywo wykazuje charakter (pseudo)elastyczny z naprężeniem rosnącym przy wzroście wydłużenia. Jest to znamienny dowód na sieciowanie PTMC przy napromieniowaniu dużymi dawkami i koreluje z wynikami pomiarów M_w. Nie zachodzi zerwanie próbki, ponieważ ramię maszyny wytrzymałościowej osiąga maksymalną wysokość uniemożliwiając kontynuowanie pomiaru.

5.2.6. Analiza właściwości termicznych

W celu oceny wpływu promieniowania jonizującego na właściwości termiczne hompolimerów PLA i PTMC oraz kopolimerów P(LA-TMC) wykonano badania z użyciem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz termograwimetrii (TGA).

5.2.6.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Badaniu z użyciem różnicowej kalorymetrii skaningowej poddano zarówno hompolimery, jak i kopolimery P(LA-TMC). W przypadku PLA i kopolimerów badania wykonano w zakresie temperatur od -50 do 200 °C. Natomiast dla PTMC zakres pomiarowy był węższy i wynosił od -50 do 50 °C, ponieważ materiał ten charakteryzuje się tylko przejściem szklistym w zakresie temperatur ujemnych. Przykładowy przebieg termogramów DSC dla próbek nienapromieniowanych przedstawiono na Rys.59. W przypadku kopolimeru P(LA70-TMC30) zarejestrowano odmienny przebieg termogramu podczas pierwszego i drugiego obiegu grzania. W związku z tym, do interpretacji przemian cieplnych wykorzystano termogram otrzymany podczas ogrzewania w drugim obiegu, dla którego historia termiczna próbki nie wpływała na przebieg rejestrowanych procesów.



Rys.59. Termogramy DSC nienapromieniowanych próbek homopolimerów PLA i PTMC oraz kopolimerów P(LA-TMC)

Przebieg termogramu dla nienapromieniowanej próbki PLA jest zbliżony do tego przedstawionego na Rys.2. [27]. Temperatura topnienia (T_m) wynosi 169 °C i jest poprzedzona szerokim egzotermicznym efektem zimnej krystalizacji (T_c) wykazującym maksimum przy około 130 °C. Farah i in. [92] oraz Battegazzore i in. [227] zarejestrowali podobne efekty cieplne metodą DSC. W Tab.16. zestawiono temperatury wszystkich przejść fazowych (T_g i T_m) dla próbek homopolimerów i kopolimerów P(LA-TMC) napromienionych dawkami do 200 kGy.

W przypadku kopolimeru bogatego w jednostki laktydowe, P(LA70-TMC30), zarejestrowano te same przemiany co dla PLA, tj. przejście szkliste (T_g), szeroki pik przemiany egzotermicznej odpowiadający tzw. "zimnej krystalizacji" (T_c) oraz endotermiczny efekt cieplny odpowiadający procesowi topnienia w temperaturze T_m .

Tab.16. Temperatury przejść fazowych zarejestrowane metodą DSC dla PLA, PTMC, P(LA30-TMC70) i P(LA70-TMC30)

Dawka	PLA		P(LA70-TMC30)		P(LA30-	PTMC
[kGy]					TMC70)	
	T _g [°C]	$T_m [°C]$	$T_g[^{\circ}C]$	$T_m [°C]$	T _g [°C]	T _g [°C]
0	58,2	168,7	34,7	155,9	-4,3	-17,9
25	59,4	169.2	38,5	160,1	-2,9	-18,1
50	58,6	167,9	37,7	155,4	-3,0	-18,5
100	58,3	168,4	35,8	158,4	-0,9	-19,0
150	59,0	168,8	36,5	159,3	-1,0	-19,5
200	58,2	167,3	37,8	156,5	-2,9	-17,9

Jednak temperatury w których zachodzą powyższe procesy są niższe niż te zarejestrowane dla homopolimeru PLA. Na uwagę zasługuje również fakt, że efekt termiczny związany z "zimną krystalizacją" pojawił się dopiero podczas drugiego obiegu grzania w ok. 120 °C. Zmiany te są skutkiem rosnącej liczby małych kryształów, na które w wyższych temperaturach ma wpływ zwiększona ruchliwość łańcuchów umożliwiająca tworzenie fazy uporządkowanej. Topnienie nienapromieniowanej próbki P(LA70- TMC30) podczas pierwszego obiegu grzania zarejestrowano w temperaturze 156 °C, Rys.60A. Po napromieniowaniu dawką 25 kGy, T_m wzrastało, a następnie stopniowo ulegało zmniejszeniu do wartości początkowej dla wyższych dawek. Dla porównania wyznaczono również temperaturę *onset* - T_{onset}, która odpowiada punktowi

przecięcia linii bazowej i linii prostej otrzymanej w wyniku ekstrapolacji ramienia piku topnienia. Kształt zależności T_{onset} i T_m od dawki pochłoniętej jest zbliżony, lecz zakres zmian T_{onset} jest oczywiście przesunięty w kierunku niższych temperatur, Rys.60A. Entalpia topnienia (ΔH_m) wyznaczona jako pole powierzchni pod krzywą przemiany wyniosła dla próbki kontrolnej 25,3 J/g, Rys.60B.



Rys.60. Zależność A) Tonset i Tmoraz B) ΔHm w funkcji dawki dla P(LA70-TMC30)

W drugim cyklu temperatura topnienia T_m nieznacznie przesuwała się w kierunku niższych temperatur (T_m = 55 °C), podczas gdy ΔH_m uległo zmniejszeniu do 13,3 J/g. Zaobserwowano również wzrost entalpii topnienia przy zwiększeniu dawki do 50 kGy w pierwszym cyklu i do 100 kGy w drugim cyklu pomiarów, a następnie jej spadek po absorpcji większych dawek. Wzrost T_m i ΔH_m napromieniowanych próbek może być spowodowany pojawieniem się krótszych fragmentów makrocząsteczek utworzonych w wyniku pękania łańcuchów uczestniczących we wzroście kryształów, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu krystaliczności.

Entalpia topnienia jest proporcjonalna do stopnia krystaliczności χ_c , który określono zgodnie z równaniem przedstawionym w pkt 4.4.2. Podczas pierwszego cyklu ogrzewania, stopień krystaliczności próbki kontrolnej P(LA70-TMC30) wynosił 26%. Po napromieniowaniu dawką 50 kGy, stopień krystaliczności wzrósł do 33%, a następnie uległ zmniejszeniu do 23% po absorpcji dawki 200 kGy. Wzrost T_m i ΔH_m przy niskich

dawkach zwykle interpretowany jest jako wynik pękania naprężonych łańcuchów fazy amorficznej wiążących dwa krystality (tie molecules). Swobodne końce łańcuchów posiadające znaczną liczbę stopni swobody mogą uczestniczyć we wzroście istniejących kryształów zwiększając stopień krystaliczności. Jednak przy wyższych dawkach rośnie liczba defektów krystalitów i pęknięć łańcuchów co prowadzi do odwrotnych skutków, czyli redukcji T_m i Δ H_m. Świadczą one o intensywnej degradacji przy wyższych dawkach, powodującej wzrost obszarów amorficznych [**128**].

W przypadku homopolimeru PTMC oraz kopolimeru P(LA30-TMC70) obserwowany jest tylko jeden efekt termiczny odpowiadający zeszkleniu, co potwierdza, że są to materiały całkowicie amorficzne. Napromienianie wiązką wysokoenergetycznych elektronów do dawki 200 kGy nie zmienia znacząco wartości temperatur zeszklenia badanych materiałów, gdyż wahają się one w granicach \pm 1,7 °C.

Obecność pojedynczego przejścia T_g dla obu kopolimerów, znajdującego się między wartościami temperatur zeszklenia T_g odpowiednich homopolimerów wskazuje na ich jednorodność w skali molekularnej. Zatem jednostki laktydowe zawierające boczne grupy metylowe nie stanowią zawady sterycznej uniemożliwiającej oddziaływanie między poszczególnymi komponentami materiału. W badanym kopolimerze statystycznym rozmieszczenie poszczególnych składników w łańcuchu jest na tyle rozproszone, że nie tworzą one odrębnych faz. Mieszalność kopolimeru zależy od budowy chemicznej poszczególnych składników, ich sztywności, masy cząsteczkowej, symetrii, obecności zawady przestrzennej oraz siły odziaływań pomiędzy poszczególnymi składnikami. Miarą skuteczności mieszania, w tym naprzemienności składników kopolimeru, może być wartość temperatury zeszklenia [**228**, **229**]. Równanie opisujące zależność temperatury T_g od składu kopolimeru szeroko stosowane przez wielu badaczy zostało zaproponowane w 1952 roku przez Gordona Taylora. Jednak dobre przybliżenie stanowi również równanie Fox'a [**126**, **230**].

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_a}{T_{g_a}} + \frac{w_b}{T_{g_b}}$$
(23)

gdzie:

 T_g – temperatura zeszklenia kopolimeru,

wa – ułamek wagowy składnika "a" kopolimeru,

 w_b – ułamek wagowy składnika "b" kopolimeru,

 T_{g_a} – temperatura zeszklenia składnika "a" kopolimeru,

 T_{g_b} – temperatura zeszklenia składnika "b" kopolimeru.

Wartości T_g oznaczone eksperymentalne metodą DSC dla homopolimerów i kopolimerów oraz wyniki obliczeń na postawie równania Foxa dla próbek nienapromieniowanych i napromieniowanych dawką 200 kGy wykazują niewielkie różnice, Rys.61.

Otrzymany wynik świadczy o kompatybilności składników kopolimerów P(LA-TMC) oraz ich mieszalności w domenach nie większych niż 20-40 nm [229]. Obserwacja pojedynczego przejścia Tg w przypadku kopolimerów P(LA-TMC), poza dobrą mieszalnością, może sugerować również istnienie słabych wiązań wodorowych. Jishan Qiu i in. badajac blendy PLA i polioksometylenu (POM) sugerowali, iż za ich dobą mieszalność odpowiada słabe odziaływanie między grupami karbonylowymi PLA i grupami metylenowymi POM (słabe wiązania wodorowe C-H^{...}O) [231]. Temperatura zeszklenia Tg kopolimeru P(LA70-TMC30) wykazuje niewielkie ujemne odchylenie od prostej zasady mieszania. Zgodnie z przewidywaniami Gordona-Taylora taki wynik może wiązać się z luźniejszym upakowaniem makrocząsteczek, co skutkuje zwiększeniem wolnych przestrzeni. Większe odległości między łańcuchami ułatwiają penetrację cząsteczek tlenu w materiale i w konsekwencji zwiększają jego podatność na utlenianie, co potwierdziły badania GC i kąta zwilżania. Z drugiej strony, odchylenie P(LA30-TMC70) przeciwny kierunek, sugerując redukcję wolnych ma przestrzeni [110, 230].



Rys.61. Zależność temperatury zeszklenia w funkcji udziału wagowego PLA w PLA, PTMC, P(LA30-TMC70) i P(LA70-TMC30)

5.2.6.2. Analiza termograwimetryczna

W celu określenia wpływu promieniowania jonizującego na trwałość termiczną próbek homopolimerów i kopolimerów P(LA-TMC) wykonano badania z użyciem analizy termograwimetrycznej. Na wykresach TGA wszystkich próbek występuje tylko jedno przegięcie, co jednoznacznie wskazuje, że proces rozkładu termicznego zarówno homopolimerów, jak i kopolimerów P(LA-TMC) przebiega jednoetapowo. Przykładowe zależności ubytków masy w funkcji temperatury dla homopolimeru PTMC nienapromieniowanego i napromieniowanego dawkami w zakresie 10-200 kGy badanych bezpośrednio po napromieniowaniu przedstawiono na Rys.62. Obszary plateau, w których nie zachodzi zmiana masy ogrzewanych próbek wskazują, że w zakresie temperatur 30 - 200 °C wszystkie materiały są stabilne termicznie. Jednoetapowy rozkład badanych kopolimerów P(LA-TMC) świadczy o braku odrębnych faz, w przeciwieństwie do poli(estro uretanów) (PUR) w których proces jest dwuetapowy. W PUR rozkład termiczny w niższych temperaturach odpowiada zmianom w rejonie segmentów sztywnych (uretanowych), natomiast ubytek masy w wyższych temperaturach przypisuje się procesom rozkładu łańcuchów weglowodorowych w segmentach giętkich (estrowych) [232].



Rys.62. Zależność ubytku masy w funkcji temperatury dla homopolimeru PTMC nienapromieniowanego i napromieniowanego dawkami w zakresie 10-200 kGy zbadanych bezpośrednio po napromieniowaniu

Zarówno nienapromieniowane, jak i napromieniowane dawkami do 200 kGy próbki PLA charakteryzują się temperaturą maksymalnej szybkości ubytku masy (T_{max}) wynoszącą ok. 350 °C, Rys. 63. W przypadku nienapromieniowanego PTMC temperatura ta wynosi ok. 286 °C i wykazuje tendencję spadkową wraz ze wzrostem dawki. Podobny trend zaobserwowano dla temperatur, w których następuje 5, 10 oraz 50% ubytek masy. Temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy dla obu nienapromieniowanych kopolimerów P(LA-TMC) znajdują się pomiędzy temperaturami odpowiednich hompolimerów i wynoszą ok. 320 °C. Następnie dla P(LA70-TMC30) zaobserwowano nieznaczny wzrost, a dla P(LA30-TMC) spadek T_{max} wraz ze wzrostem dawki. P(LA70-TMC30) napromieniowany dawką 200 kGy wykazuje o ok. 10° wyższą temperaturę T_{max} w porównaniu do P(LA30-TMC70).



Rys.63. Zależność temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy w funkcji dawki promieniowania dla PLA i PTMC oraz P(LA-TMC)

Zbliżone wartości T_{max} dla obu kopolimerów mieszczące się między temperaturami T_{max} odpowiednich homopolimerów (lecz różniących się o ponad 60°), potwierdzają brak addytywności między zawartością poszczególnych składników w kopolimerach P(LA-TMC) a ich właściwościami termicznymi. W celu prześledzenia zmian właściwości termicznych materiałów w czasie przechowywania w temperaturze pokojowej bez dostępu światła, wykonano badania TGA po 12 miesiącach od napromieniowania próbek. Wyniki przedstawiono w Tab.17.

		Temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy T _{max} [°C]			
	Dawka				
	[kGy]	1 tydzień	12 miesiąc		
	0	349	370		
A	50	349	370		
Id	100	349	367		
	200	346	368		
	0	319	337		
.70- (30)	50	326	326		
P(LA	100	322	328		
	200	328	330		
	0	320	337		
\30-	50	318	335		
P(LA	100	317	331		
	200	319	325		
	0	286	300		
ИС	50	274	281		
PTN	100	270	289		
	200	269	284		

Tab.17. Zmiana właściwości termicznych homopolimerów PLA i PTMC oraz kopolimerów P(LA-TMC) w czasie przechowywania

Zarówno próbki homopolimerów PLA i PTMC, jak i kopolimerów P(LA-TMC), zbadane po 12 miesiącach przechowywania charakteryzowały się wyższą temperaturą maksymalnej szybkości ubytku masy T_{max} , w porównaniu do próbek badanych po tygodniu od napromieniowania. Najwyższy wzrost T_{max} o ponad 20 °C zaobserwowano dla homopolimeru PLA. Wraz ze spadkiem zawartości procentowej PLA w kopolimerze P(LA-TMC) obserwuje się mniejszy wzrost T_{max} po 12 miesiącach przechowywania. Babanalbandi in. zarejestrowali wzrost T_{max} próbek PLA poddanych działaniu promieniowania gamma w próżni oraz w atmosferze azotu. Zdaniem badaczy napromieniowanie PLA powoduje pękanie głównie wiązań estrowych, z wydzieleniem CO i CO₂, a tworzące się grupy końcowe, takie jak CH₃–CH₂–CO–O–, CH₃–CH₂–O–CO–, CH₂=CH–CO–O– i CH₂=C(CH₃)–O–CO– nie stanowią prekursorów reakcji degradacji termicznej i przyczyniają się do wzrostu temperatury rozkładu [**233, 234**]. Podobne przesłanki mogą stać za zwiększeniem temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy po 12 miesiącach przechowywania w przypadku badanych materiałów.

5.2.7. Właściwości reologiczne – lepkość pozorna

Pomiary lepkości przeprowadzono w celu dokonania jakościowej oceny wpływu reakcji sieciowania i degradacji w homopolimerach i kopolimerach na ich właściwości w stanie stopionym w funkcji dawki, Rys.64.



Rys.64. Zależność lepkości pozornej od dawki pochłoniętej dla homopolimerów PLA i PTMC oraz kopolimerów P(LA-TMC)

Powyższy wykres przedstawia gwałtowny spadek lepkości wraz ze wzrostem dawki dla homopolimeru PLA (po napromieniowaniu dawką 200 kGy następuje 48- krotne obniżenie lepkości pozornej). Świadczy to o radiacyjnie inicjowanym procesie degradacji pogłębiającym się wraz ze wzrostem dawki. W przypadku kopolimerów P(LA-TMC) obniżenie lepkości nie jest tak znaczące, co sugeruje, że dodatek PTMC zwiększa odporność radiacyjną ograniczając degradację i/lub uczestnicząc w procesie sieciowania. W przypadku homopolimeru PTMC lepkość ulega mniejszej redukcji nawet po napromieniowaniu dawką 200 kGy (następuje 4-krotny spadek lepkości) świadczący o częściowym równoważeniu procesu degradacji przez sieciowanie. W celu oceny wpływu przechowywania materiałów na ich lepkość w stanie stopionym, pomiary powtórzono po 2, 6 i 12 miesiącach. Wyniki zestawiono w Tab.18.

Tab.18. Zmiany lepkości pozornej PLA, PTMC oraz P(LA-TMC) w czasie przechowywania

	Dawka	Czas			
	[kGy]	1 tydzień	2 miesiące	6 miesięcy	12 miesięcy
	0	$148,4 \pm 4,1$	119,8 ± 2,6	$104,2 \pm 1,4$	90,1 ± 2,3
	25	32,1 ± 1,9	$27,3\pm2,9$	$25,4 \pm 1,2$	$20,5 \pm 2,0$
PLA	50	$15,2 \pm 0,4$	$12,4 \pm 1,1$	11,6 ± 1,4	8,8 ± 0,9
_	100	$5,8 \pm 0,2$	5,7 ± 0,2	$4,7\pm0,1$	4,2 ±0,3
	200	3,1 ± 0,3	2,9 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,0 ± 0,2
(0	0	$74,2\pm1,9$	49,5 ± 2,0	$45,5\pm1,9$	$40,1 \pm 2,2$
AC3	25	$41,3 \pm 1,2$	29,9 ± 1,7	$26,7\pm0,9$	21,0 ± 1,9
NT-0	50	$17,5 \pm 1,6$	$11,4 \pm 0,8$	9,3 ± 0,2	8,3 ± 0,3
LA7	100	8,1 ± 0,5	$7,5 \pm 0,1$	5,9 ± 0,2	4,1 ± 0,1
P()	200	3,8 ± 0,1	3,5 ±0,3	$2,2 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$
((0	$92,\!4\pm0,\!7$	60,3 ± 2,0	$54,2 \pm 1,0$	$50,4 \pm 1,5$
AC7	25	26,4 ± 1,9	$25,6\pm0,8$	$20,5 \pm 1,0$	15,7 ± 0,3
NT-0	50	15,6 ± 0,8	12,0 ± 0,8	$10,5\pm0,9$	7,6 ± 0,4
LA3	100	6,1 ± 0,4	$4,0 \pm 0,4$	3,1 ± 0,1	$2,2 \pm 0,1$
P(200	$4,1 \pm 0,1$	3,5 ± 0,1	3,1 ± 0,2	2,0 ± 0,2
	0	24,6 ± 0,9	8,1 ± 0,3	$7,2\pm0,2$	6,3 ± 0,2
(۲	25	$17,5\pm0,9$	5,8 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,6 ± 0,1
TMC	50	16,4 ± 0,6	5,5 ± 0,1	$4,0 \pm 0,1$	3,8 ± 0,2
Ā	100	$10,5\pm0,5$	$4,4\pm0,2$	$3,3 \pm 0,1$	3,1 ± 0,1
	200	6,2 ± 0,4	4,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,9 ± 0,1

Po 2 miesiącach zaobserwowano zmniejszenie lepkości homopolimeru PLA o 20% w przypadku próbki nienapromieniowanej i tylko o 6% dla próbki napromieniowanej dawką 200 kGy. Większy względny spadek lepkości próbki kontrolnej wskazuje, że pękanie długich łańcuchów ma większy wpływ na właściwości reologiczne. Lepkość próbek kopolimerów rośnie wraz ze wzrostem zawartości TMC, lecz maleje z czasem przechowywania. Dla nienapromieniowanego homopolimeru PTMC, po 12 miesiącach przechowywania w temperaturze pokojowej bez dostępu światła, następuje zmniejszenie lepkości o 75%, a po napromieniowaniu dawką 200 kGy o 70%. Jego właściwości reologiczne po długotrwałym przechowywaniu ulegają intensywniejszym zmianom niż w PLA, który w analogicznych warunkach wykazuje lepkość mniejszą o odpowiednio 40% i 35%. Wyniki zamieszczone w Tab. 18. jednoznacznie świadczą o postępującej dekompozycji wszystkich czterech badanych materiałów w trakcie wielomiesięcznego przechowywania.

5.2.8. Spektroskopia w podczerwieni

Trwałe zmiany struktury chemicznej homopolimerów PLA i PTMC oraz ich kopolimerów pod wpływem promieniowania jonizującego badano metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Różnice w widmach FTIR mogą świadczyć o zaniku lub powstawaniu grup funkcyjnych oraz utlenianiu materiału. Analizę zmian w widmie FTIR przeprowadzono dla próbki kontrolnej PLA oraz próbek napromieniowanych dawkami w zakresie 25-200 kGy, Rys.65.

Dla wszystkich badanych próbek PLA zarejestrowano charakterystyczne pasma absorpcji przy ok. 1746 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania karbonylowego C=O, a przy ok. 1180 cm⁻¹ grupie eterowej C-O-C. Pasma przy 2996 cm⁻¹ można przypisać asymetrycznym drganiom rozciągającym grup C-H, natomiast symetrycznym, w rejonie liczby falowej 2946 cm⁻¹. W zakresie liczby falowej ok. 1454 cm⁻¹ obserwuje się absorpcję asymetrycznych drgań rozciągających –CH₃. Natomiast pasma przy około 1381 cm⁻¹ i 1358 cm⁻¹ odpowiadają odpowiednio symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym C-H. W zakresie od 1000 do 1300 cm⁻¹ (z maksimum w 1079 cm⁻¹) obserwowane są drgania rozciągające wiązania C–O [**12, 85**]. Dwa pasma absorpcyjne związane z obecnością fazy krystalicznej i amorficznej w PLA zarejestrowano przy 870 cm⁻¹ i 750 cm⁻¹. Pasmo przy 870 cm⁻¹ można przypisać fazie amorficznej (drgania rozciągające C–C(O)O), a pasmo przy 750 cm⁻¹ fazie krystalicznej (drgania deformacyjne C=O) [**86**].

155



Rys. 65. Widma FTIR homopolimeru PLA nienapromieniowanego i napromieniowanego dawkami w zakresie 25-200 kGy

Widma próbek napromieniowanych i nienapromieniowanych są do siebie podobne – położenie pasm i ich intensywności nie ulegają istotnym zmianom. Jedynie natężenie pasma przy 1746 cm⁻¹ dla napromieniowanego PLA wzrasta o ok. 30% w porównaniu do próbki kontrolnej, co świadczy o jej utlenianiu podczas napromieniowania (pasmo odniesienia 2996 cm⁻¹).

Widma kopolimeru P(LA70-TMC30) mają zbliżony przebieg do widm zarejestrowanych dla polilaktydu, Rys.66. Niemniej jednak pojawia się dodatkowe pasmo przy liczbie falowej 1258 cm⁻¹ związane z nakładaniem się pasma drgań rozciągających grupy C-O pochodzącej od merów węglanowych [**126**].

W przypadku kopolimerów pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym C=O obserwuje się przy 1746 cm⁻¹ dla P(LA70-TMC30), Rys.66. i 1736 cm⁻¹ dla P(LA30- TMC70), Rys.67. Stwierdzono przesunięcie pasma C=O w stronę mniejszych liczb falowych wraz z obniżeniem zawartości PLA w kopolimerach. Jednak dla P(LA70- TMC30) i PLA oraz P(LA30-TMC70) i PTMC ich położenia są zbliżone. Liczby falowe przy których występują charakterystyczne pasma absorpcji dla kopolimerów znajdują się pomiędzy tymi zarejestrowanymi dla homopolimerów.

W kopolimerach zaobserwowano również przesunięcie pasma 1180 cm⁻¹ PLA do 1182 cm⁻¹ dla P(LA70-TMC30) i do 1187 cm⁻¹ dla P(LA30-TMC70), co jest konsekwencją występowania przy ok. 1216 cm⁻¹ silnej absorpcji widocznej w widmach PTMC, Rys.68, nakładającej się na pasmo 1180 cm⁻¹. Z powodu superpozycji, pasmo które pierwotnie występuje w PTMC przy 1216 cm⁻¹ przesuwa się w kopolimerach w stronę wyższych liczb falowych, do 1241 cm⁻¹ i 1258 cm⁻¹ odpowiednio dla P(LA30-TMC70) i P(LA70-TMC30) [**235**]. Podobnie jak w przypadku PLA, nie ma wyraźnego związku pomiędzy intensywnością poszczególnych pasm a zastosowaną dawką promieniowania, Rys. 69. Różnice występują jedynie w natężeniu pasma odpowiadającego drganiom wiązania C=O, co jest skutkiem degradacji oksydacyjnej kopolimerów.



Rys.66. Widma FTIR kopolimeru P(LA70-TMC30) nienapromieniowanego i napromieniowanego dawkami w zakresie 25-200 kGy



Rys.67. Widma FTIR kopolimeru P(LA30-TMC70) nienapromieniowanego i napromieniowanego dawkami w zakresie 25-200 kGy





Widmo hompolimeru PTMC różni się znacznie od widma polilaktydu, Rys. 68. Poliwęglan wykazuje charakterystyczne pasma absorpcji przy 1734 cm⁻¹ oraz 1216 cm⁻¹ przyporządkowane odpowiednio drganiom rozciągającym C=O oraz asymetrycznym drganiom rozciągającym grupy C–O–C. Szerokie pasmo z maksimum przy 2968 cm⁻¹ jest typowe dla grup –CH₂ i odpowiada symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym, natomiast przy 1025 cm⁻¹ widoczne jest pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających pochodzących od grupy –C–O. Grupa pasm o małej intensywności przy ok. 1400 cm⁻¹ odpowiada symetrycznym i asymetrycznym drganiom zginającym grupy metylenowej –CH₂. Stosunkowo szerokie pasmo z maksimum przy liczbie falowej 910 cm⁻¹ przypisano drganiom rozciągającym grupy eterowej –C–O–C–. Pasmo absorpcyjne przy liczbie falowej 1027 cm⁻¹ odpowiada za drgania rozciągające wiązania –C–O [**235**].

Pasmo przy 1734 cm⁻¹ próbki PTMC napromieniowanej dawką 25 kGy wzrasta ponad dwukrotnie, co jest konsekwencją utleniania polimeru, Rys. 69. Zwiększenie dawki nie powoduje jednak wzrostu intensywności pasma, lecz jego redukcję o ok. 30%. Wypadkowe stężenie grupy karbonylowej wynika nie tylko z postępującego wraz ze wzrostem dawki utleniania (przykładowe reakcje przedstawiono na Schematach 24 i 25), lecz także ze skutków procesów związanych z pękaniem wiązań w rejonie węglanowych grup funkcyjnych (dla kopolimerów również grup estrowych) prowadzących do emisji tlenków węgla i tym samym zmniejszenia ilości grup C=O w polimerze. Przedstawione na Rys. 69 zależności są wypadkową obu procesów.



Rys.69. Zmiany intensywności pasma drgań rozciągających grupy karbonylowej homopolimerów PLA i PTMC oraz kopolimerów P(LA30-TMC70) i P(LA70-TMC30) napromieniowanych dawkami w zakresie 25-200 kGy względem próbki kontrolnej (pasmo odniesienia ok. 2992 cm⁻¹)

W widmach FTIR wszystkich napromieniowanych próbek homopolimerów PLA i PTMC oraz kopolimerów P(LA-TMC) nie pojawiają się nowe pasma w materiałach napromieniowanych dawkami do 200 kGy w stosunku do próbek kontrolnych. Zatem nie tworzą się nowe grupy funkcyjne charakteryzujące się absorpcją w zakresie innych liczb falowych, a zmiany struktury chemicznej tylko w nieznacznym stopniu mogą być monitorowane metodą FTIR ze względu na jej niewystarczającą czułość. Podobne wnioski wysunęła grupa Adamus i in. dla próbek kopolimerów statystycznych i blokowych napromieniowanych dawkami do 300 kGy [**126**].

5.2.9. Podsumowanie

Badaniu poddano kopolimery statystyczne w skład których wchodziły jednostki laktydu i węglanu trimetylenu. PLA jest najczęściej stosowanym biodegradowalnym poliestrem alifatycznym, którego wady w zastosowaniach biomedycznych są eliminowane przez dodatek różnego typu merów, w tym jednostek węglanu trimetylenu. Badanie wpływu promieniowania jonizującego na tego rodzaju kopolimery ma na celu dokonanie oceny skutków wynikających z ich modyfikacji radiacyjnej oraz sterylizacji radiacyjnej.

<u>Poli(L-laktyd)</u> jest polimerem semikrystalicznym, który w wyniku działania wiązki wysokoenergetycznych elektronów degraduje. Żadna z zastosowanych metod badawczych nie wskazywała na jego sieciowanie. Natomiast za pomocą spektroskopii EPR jednoznacznie potwierdzono abstrakcję wodoru i grupy metylowej z łańcucha głównego oraz jego pękanie w sąsiedztwie grupy estrowej. O degradacji radiacyjnej świadczą następujące wyniki:

• Prawie sześciokrotna redukcja wagowo średniej masy cząsteczkowej po napromieniowaniu dawką 200 kGy w porównaniu z M_w próbki wyjściowej.

 Stopniowe zmniejszanie wydłużenia i naprężenia przy zerwaniu dla materiałów absorbujących coraz większe dawki promieniowania. Stwierdzono ponad czterdziestokrotny spadek drugiego z parametrów dla PLA napromieniowanego dawką 200 kGy w stosunku do próbki kontrolnej dla której naprężenie wynosiło 69 MPa.

• Gwałtowny spadek lepkości pozornej wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej, szczególnie dla dawek do 50 kGy.

O radiacyjnie inicjowanym utlenianiu świadczy powstawanie rodnika nadtlenkowego, którego prekursorami są rodniki alkilowe. Proces utleniania w napromieniowanym poli(L-laktydzie) powodował wzrost intensywności pasma FTIR grupy karbonylowej. W czasie 12-miesięcznego przechowywania PLA degradował, co było przyczyną spadku lepkości pozornej o ok. 30%. Jak wykazały badania metodą TGA i DSC, pomimo intensywnych zmian w strukturze PLA zachodzących pod wpływem promieniowania, właściwości termiczne nie ulegały istotnym zmianom w wyniku napromieniowania.

Poli(węglan trimetylenu) jest podobnie jak PLA materiałem degradowalnym, lecz w przeciwieństwie do niego całkowicie amorficznym. Odporność PTMC na działanie promieniowania jonizującego jest ciągle przedmiotem badań. Przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki wskazują, że jego degradacji radiacyjnej towarzyszy sieciowanie, a właściwości makroskopowe są wypadkową obu procesów. W warunkach kriogenicznych metodą EPR stwierdzono powstawanie rodników alkilowych, zarówno w łańcuchach węglowodorowych sprzęgających grupy węglanowe, jak i usytuowanych na końcowych atomach węgla makrocząsteczki. Te ostatnie, oraz rodniki alkoksylowe świadczą o pękaniu wiązania węgiel-tlen. Jednak w przeciwieństwie do PLA, w napromieniowanym alifatycznym poliwęglanie można również znaleźć jednoznaczne dowody na sieciowanie. O udziale obu procesów wnioskowano na podstawie kilku obserwacji:

- Wagowo średnia masa cząsteczkowa wzrasta od 130 kDa do 170 kDa po napromieniowaniu dawką 200 kGy, a polidyspersyjność od 2 do ponad 6. Pierwszy przyrost świadczy o tworzeniu wiązań kowalencyjnych między makrocząsteczkami, drugi o większym rozrzucie mas cząsteczkowych, co związane jest z obecnością łańcuchów krótkich powstających w wyniku degradacji i długich utworzonych w procesie sieciowania.
- Dowodem na sieciowanie PTMC jest wzrost wydłużenia przy zerwaniu wraz ze wzrostem dawki promieniowania, szczególnie dla próbki napromieniowanej dawką 200 kGy wykazującej cechy polimeru pseudoelastycznego.
- Lepkość pozorna w stanie stopionym jest czułym wskaźnikiem degradacji. Czterokrotny spadek lepkości obserwowany w zakresie 0-200 kGy jest dowodem na zmiany właściwości reologicznych wynikających z pojawienia się krótkich łańcuchów. W przeciwieństwie do poliwęglanu, w przypadku PLA ponad 40- krotna redukcja lepkości wskazywała na intensywny proces destrukcji nie kompensowany nawet częściowo sieciowaniem. O procesie degradacji świadczy

również obniżenie temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy PTMC o ponad 17 °C dla polimeru napromieniowanego dawką 200 kGy w porównaniu z próbką kontrolną.

PTMC wydaje się być materiałem bardziej odpornym na utlenianie w czasie napromieniowania niż PLA, o czym świadczy prawie dwukrotnie mniejsza wartość wydajności chemoradiacyjnej absorpcji tlenu. Jednak wzrost stężenia grup karbonylowych wraz ze wzrostem dawki pochłoniętej oszacowany metodą FTIR jest znacznie większy w PTMC niż w PLA, co wskazuje na utlenianie łańcuchów węglowodorowych, których konsekwencją jest powstawanie aldehydowych i ketonowych grup funkcyjnych. W okresie wielomiesięcznego przechowywania lepkość maleje nie o ok. 30% jak w poliestrze, lecz do ok. 30%, zarówno dla nienapromieniowanych, jak i napromieniowanych próbek. Zatem postęp degradacji oksydacyjnej w PTMC w czasie starzenia jest znacznie intensywniejszy niż w PLA.

PTMC jako liniowy nasycony ester kwasu węglowego należy do tego samego rodzaju polimerów co PLA, jednak z uwagi na różne grupy funkcyjne, obecność bocznej grupy metylowej lub jej brak oraz różną liczbę atomów węgla między wiązaniem estrowym i węglanowym, polimery te wykazują odmienną odpowiedź na działanie promieniowania jonizującego i różną trwałość w czasie przechowywania.

Statystyczne kopolimery poli(laktydu-co-węglanu trimetylenu) składały się w 30% wag. lub 70% wag. z jednostek laktydowych. W obu kopolimerach po napromieniowaniu stwierdzono wyłącznie obecność rodników wcześniej zidentyfikowanych w PLA. Zatem już w warunkach kriogenicznych mery węglanu trimetylenu oddzielone jednostkami laktydu nie tworzą stabilnych rodników, lecz ich centra rodnikowe zanikają lub są efektywnie przenoszone na mery estrowe. Ze względu na słabe oddziaływania między makrocząsteczkami, bardziej prawdopodobnym mechanizmem wydaje się ich transfer wzdłuż łańcucha. Proces nie wyklucza rekombinacji rodników alkilowych w jednostkach węglanowych prowadzącej do usieciowania kopolimeru. Natomiast postulowane w PTMC pękanie wiązania między grupą węglanową i metylenową prowadziłoby do powstania pierwszorzędowego rodnika alkilowego i rodnika alkoksylowego, których obecności metodą spektroskopii EPR nie stwierdzono. Zatem nie znaleziono spektroskopowych dowodów na pękanie łańcuchów w merach weglanowych.

Pomimo obecności w jednostkach laktydu bocznej grupy metylowej stanowiącej zawadę przestrzenną, mieszalność obu składników kopolimerów została potwierdzona doświadczalnie oraz teoretycznie wykorzystując równanie Foxa określające zależność temperatury zeszklenia kopolimerów i homopolimerów PLA i PTMC od zawartości procentowej komponentu laktydowego w kopolimerze.

Napromieniowanie kopolimerów powoduje zmniejszenie wagowo średnich mas cząsteczkowych wraz ze wzrostem dawki promieniowania. Niemniej jednak wraz z rosnącym udziałem procentowym merów węglanowych w kopolimerze, redukcja mas cząsteczkowych była mniejsza. Spadek wagowo średniej masy cząsteczkowej dla próbek napromieniowanych dawką 200 kGy wynosił dla P(L30-TMC70) 78%, natomiast dla P(LA30-TMC70) tylko 6%. Jest to wynikiem rosnącej odporności radiacyjnej wraz ze wzrostem udziału jednostek węglanowych w kopolimerze.

Właściwości mechaniczne kopolimerów zależały od udziału wagowego poszczególnych komponentów. P(LA70-TMC30), podobnie jak PLA, wykazywał cechy materiału kruchego, którego zarówno naprężenie, jak i wydłużenie przy zerwaniu ulegają znacznej redukcji po napromieniowaniu. Natomiast P(LA30-TMC70), analogicznie jak PTMC, pozostał tworzywem amorficznym, o słabej wytrzymałości na rozciąganie (poniżej 0,5 MPa), lecz dobrych właściwościach plastycznych, którego wydłużenie przy zerwaniu przekracza 1000%. Choć dla napromieniowanego kopolimeru maksymalne naprężenie malało, to przy dawce 200 kGy gęstość usieciowania była tak duża, że trwałe odkształcenia plastyczne zapobiegały zerwaniu materiału nawet przy 1600% wydłużeniu względnym.

Mimo że wyniki badań kopolimerów P(LA-TMC) wykonywanych różnymi metodami eksperymentalnymi (wydajność radiacyjna emisji wodoru G(H₂), lepkość, wydłużenie przy zerwaniu, temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy T_{max} i in.) znajdowały się między wartościami zarejestrowanymi dla homopolimerów PLA i PTMC, to wpływ zawartości poszczególnych składników kopolimeru na modyfikację radiacyjną materiału nie miał charakteru addytywnego. Decydujący udział w degradacji kopolimerów miały estry alifatyczne. Chociaż mery węglanu trimetylenu częściowo kompensowały negatywne skutki promieniowania uczestnicząc w tworzeniu wiązań między łańcuchami, to proces degradacji radiacyjnej był dominujący. Powodem tej dysproporcji jest prawdopodobnie przenoszenie centrów paramagnetycznych z jednostek TMC na LA, co jednoznacznie potwierdziły badania spektroskopii EPR. Odpowiedź kopolimerów na promieniowanie zależała nie tylko od udziału wagowego komponentów,

165

lecz również ich morfologii. Uporządkowanie łańcuchów w mikroskali (obecność fazy krystalicznej) czy różna zawartość wolnych przestrzeni między makrocząsteczkami wynikająca pośrednio z analizy zmian temperatury przejścia szklistego powodują, że przewidywanie radiacyjnych konsekwencji w badanych kopolimerach nie podlega interpolacji liniowej.

6. WNIOSKI

Na podstawie analizy wyników prac badawczych zweryfikowano podstawową tezę pracy, że wbudowanie w struktury poliestrów alifatycznych merów aromatycznych lub węglanowych znacząco oddziałuje na proces ich modyfikacji radiacyjnej. Pomimo szerokiego wachlarza zastosowań medycznych, zarówno obecnych jak i potencjalnych, dotychczas przeprowadzono niewiele badań kopolimerów estrów alifatycznych zawierających dodatkowo wyżej wymienione jednostki. W przypadku wyrobów wykonanych z tego rodzaju materiałów MAEA rekomenduje stosowanie sterylizacji radiacyjnej. Dlatego prowadzenie badań w tym zakresie było celowe i pozwoliło na określenie właściwości materiałów zarówno bezpośrednio po napromieniowaniu, jak i w trakcie ich długotrwałego przechowywania. Wyniki niniejszej rozprawy doktorskiej pozwolą uzupełnić dotychczasową wiedzę o nowe informacje z zakresu chemii radiacyjnej kopolimerów estrów alifatycznych.

Główne wnioski o charakterze poznawczym:

- Wykazano, że wprowadzenie komponentów aromatycznych oraz węglanowych do poliestrów alifatycznych wpływa na właściwości fizykochemiczne badanych materiałów zarówno przed napromieniowaniem, jak i po napromieniowaniu. Wbudowanie merów aromatycznych (na przykładzie PBAT) oraz węglanowych (na przykładzie P(LA-TMC)) powoduje zmianę właściwości mechanicznych, reologicznych i termicznych oraz determinuje procesy radiacyjne takie jak sieciowanie, degradacja i utlenianie.
- Na podstawie badań metodą spektroskopii EPR zaproponowano główne mechanizmy procesów rodnikowych w kopolimerach estrów alifatycznych, w tym w merach estrów alifatycznych i aromatycznych oraz w jednostkach węglanowych. Stwierdzono, że w badanych materiałach centra rodnikowe inicjowane radiacyjnie powstają w warunkach kriogenicznych głównie w domenach alifatycznych estrów. Zidentyfikowano większość paramagnetycznych produktów pierwotnych i wtórnych oraz oznaczono wpływ zmian chemicznych na właściwości makroskopowe.
- Udowodniono, że podczas napromieniowania zachodzi przeniesienie efektów indukowanych radiacyjnie między estrami alifatycznymi i pozostałymi merami, gdyż rejestrowana populacja rodników w poszczególnych komponentach nie była proporcjonalna do ich udziału wagowego. Tym samym wykazano, iż wpływ

zawartości poszczególnych składników kopolimeru na modyfikację radiacyjną materiału nie ma charakteru addytywnego, gdyż wypadkowe właściwości wynikają nie tylko ze struktury chemicznej, lecz także ze znacznych różnic między morfologią kopolimerów i homopolimerów zawierających te same mery.

- Określono zmiany zachodzące w napromieniowanych kopolimerach estrów alifatycznych w trakcie długotrwałego przechowywania. Zarówno kopolimery napromieniowane, jak i nienapromieniowane, ulegają stopniowej degradacji, w tym degradacji oksydacyjnej. Jednak po ekspozycji na promieniowanie jonizujące procesy starzenia zachodzą znacznie szybciej z uwagi na większą ilość grup funkcyjnych zawierających tlen, w tym wodoronadtlenków, które biorą udział w łańcuchowych reakcjach utlenienia.
- Ważną rolą merów estrów adypinianu zawierających cztery grupy metylenowe (PBAT) jest ich udział w procesie sieciowania radiacyjnego kopolimerów, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu lepkości w stanie stopionym i poprawy właściwości mechanicznych dla dawek nie przekraczających 50 kGy. Natomiast w przypadku kopolimerów estrów alifatycznych, w których grupy estrowe łączy tylko jeden atom węgla podstawiony grupą metylową, takie zjawisko jest możliwe wyłącznie w merach współtworzących makrocząsteczki, jak to ma miejsce w jednostkach węglanu trimetylenu (w P(LA-TMC)).
- Udowodniono, że estrowe grupy funkcyjne biorą udział w degradacji kopolimerów. Zarówno dłuższe mery alifatycznych estrów (w PBAT), jak i krótsze (w P(LA-TMC)), są tymi fragmentami łańcuchów, w których zachodzi pękanie makrocząsteczek, co potwierdza wrażliwość grup estrowych na promieniowanie jonizujące. Jednak w pierwszym przypadku negatywne skutki promieniowania są kompensowane przez sieciowanie, co nie jest możliwe w przypadku merów estrowych drugiego kopolimeru. Wydaje się, że w jednostkach tereftalanowych pierścienie aromatyczne częściowo hamują proces degradacji sąsiednich grup estrowych ze względu na efektywne rozpraszanie energii radiacyjnej przez układ wiązań sprzężonych (PBAT).
- Wraz ze wzrostem długości węglowodorowych łączników między estrowymi grupami funkcyjnymi wzrasta liczba inicjowanych radiacyjnie rodników alkilowych, które mogą ulegać nie tylko sieciowaniu, lecz także utlenianiu. Dlatego mery adypinianu w PBAT są bardziej podatne na utlenienie niż mery

laktydu w P(LA-TMC). Powstające wodoronadtlenki są prekursorami łańcuchowej degradacji oksydacyjnej zachodzącej podczas wielomiesięcznego przechowywania kopolimeru.

Rekomendacje o charakterze aplikacyjnym:

- Produkty wykonane na bazie PBAT mogą być poddawane sterylizacji radiacyjnej, ponieważ dopiero napromieniowanie dawkami powyżej 100 kGy powoduje niewielkie pogorszenie ich właściwości. W przypadku kopolimerów P(LA-TMC) można dopuścić warunkowo zastosowanie dawki sterylizacyjnej 25 kGy, gdy wartość dodana wynikająca ze zmniejszenia zanieczyszczenia mikrobiologicznego zrekompensuje pogorszenie właściwości użytkowych, lub gdy nie ma możliwości zastosowania innego czynnika sterylizującego.
- Po napromieniowaniu kopolimery zyskiwały nowe właściwości. PLA dzięki dodatkowi TMC ulega degradacji radiacyjnej w mniejszym stopniu, a uzyskany kopolimer zyskuje plastyczność, która dodatkowo wzrasta po napromieniowaniu. Ekspozycja PBAT na promieniowanie jonizujące może poprawić lub pogorszyć właściwości mechaniczne w zależności od zastosowanej dawki, zmniejszyć lepkość, zwiększyć polidyspersyjność, itp. Modyfikacja radiacyjna nie stanowi jednoznacznej przesłanki do wykorzystania lub rezygnacji z zastosowania materiału w charakterze nici chirurgicznych czy rusztowań w inżynierii tkankowej, gdyż musi on być dostosowany do postępującego wzrostu tkanek, jej struktury oraz utrzymania korzystnych parametrów środowiska.
- Średni okres przydatności do użycia wyrobu medycznego wynosi cztery lata. Natomiast oba badane kopolimery po napromieniowaniu ulegały w czasie przechowywania przyspieszonej degradacji, która po kilku miesiącach może eliminować wykorzystanie wykonanych z nich wyrobów ze względu na utratę funkcjonalności. W takim przypadku wskazane bywa przechowywanie produktów w atmosferze beztlenowej lub w obniżonej temperaturze.

LITERATURA

- 1. D. Garlotta, *A literature review of poly(lactic acid)*, J. Polym. Environ. 9 (2001), no. 2, 63-84.
- R. M. Rasal, A. V. Janorkar and D. E. Hirt, *Poly(lactic acid) modifications*, Prog. Polym. Sci. 35 (2010), no. 3, 338-356.
- 3. <u>https://www.polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/Polyadipates.html.</u>
- 4. S. Pierpoint, J. Silverman and M. Al-Sheikhly, *Effects of ionizing radiation on the aging of polyester based polyurethane binder*, Radiat. Phys. Chem. 62 (2001), no. 1, 163-169.
- 5. M. Walo, G. Przybytniak, K. Łyczko and M. Piątek-Hnat, *The effect of hard/soft segment composition on radiation stability of poly(ester-urethane)s*, Radiat. Phys. Chem. 94 (2014), 18-21.
- 6. X. Liu, S. Liu, S. Feng, K. Li, Y. Fan, X. Wang, J. Xiao, W. Bai, D. Chen, C. Xiong and L. Zhang, Biodegradable cross-linked poly(1,3-trimethylene carbonate) networks formed by gamma irradiation under vacuum, Polym. Adv. Technol., 32 (2021), 4373-4385
- 7. J. Scheirs and T. E. Long (Editor), *Modern polyesters: Chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, WILEY Series in Polymer Science, 2004.
- 8. www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyethylene-tere-phthalate/.
- 9. <u>www.gem-chem.net/pbt.html.</u>
- 10. M. Mariani, U. Ravasio, V. Varoli, G. Consolati, A. Faucitano and A. Buttafava, *Gamma irradiation of polyester films*, Radiat. Phys. Chem. 76 (2007), no. 8-9, 1385-1389.
- 11. R. Herrera, L. Franco, A. Rodriguez-Galan and J. Puiggali, *Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s*, J. Polym. Sci. Pol. Chem. 40 (2002), no. 23, 4141-4157.
- 12. H. Li, J. Chang, Y. Qin, Y. Wu, M. Yuan and Y. Zhang, *Poly(lactide-co-trimethylene carbonate) and polylactide/polytrimethylene carbonate blown films*, Int. J. Mol. Sci. 15 (2014), no. 2, 2608-2621.
- 13. https://www.european-bioplastics.org.
- 14. T. P. Haider, C. Volker, J. Kramm, K. Landfester and F. R. Wurm, *Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society*, Angew. Chem. Int. Ed. 58 (2019), no. 1, 50-62.
- 15. T. Iwata, Biodegradable and bio-based polymers: Future prospects of eco-friendly plastics, Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015), no. 11, 3210-3215.
- 16. A. Larranaga and E. Lizundia, *A review on the thermomechanical properties and biodegradation behaviour of polyesters*, Eur. Polym. J. 121 (2019), 31.
- 17. R. N. Boyd and R. T. Morrison, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa, 1990.
- 18. V. DeStefano, S. Khan and A. Tabada, *Applications of PLA in modern medicine*, Engineered Regeneration 1 (2020), no. 76-87.
- 19. A. K. Schneider, *Polymers of high melting lactide*, US2703316A, United States, 1951.

- 20. A. Sodergard and M. Stolt, *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*, Prog. Polym. Sci. 27 (2002), no. 6, 1123-1163.
- 21. K. M. Nampoothiri, N. R. Nair and R. P. John, *An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*, Bioresour. Technol. 101 (2010), no. 22, 8493-8501.
- 22. J. R. Dorgan, H. J. Lehermeier, L. I. Palade and J. Cicero, *Polylactides: Properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources*, Macromol. Symp. 175 (2001), 55-66.
- 23. T. Maharana, B. Mohanty and Y.S. Negi, *Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability*, Prog. Polym. Sci. 34 (2009), 99–124.
- 24. F. Carrasco, P. Pages, J. Gamez-Perez, O. O. Santana and M. L. Maspoch, *Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties*, Polym. Degrad. Stabil. 95 (2010), no. 2, 116-125.
- 25. A. P. Gupta and V. Kumar, *New emerging trends in synthetic biodegradable polymers -Polylactide: A critique*, Eur. Polym. J. 43 (2007), no. 10, 4053-4074.
- 26. S. Brochu, R. E. Prudhomme, I. Barakat and R. Jerome, *Stereocomplexation and morphology of polylactides*, Macromolecules 28 (1995), no. 15, 5230-5239.
- 27. T. Miyata and T. Masuko, *Crystallization behaviour of poly(L-lactide)*, Polymer 39 (1998), no. 22, 5515-5521.
- 28. M. Sheth, R. A. Kumar, V. Dave, R. A. Gross and S. P. McCarthy, *Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol)*, J. Appl. Polym. Sci. 66 (1997), no. 8, 1495-1505.
- 29. Z. Kuliński and E. Piórkowska, *Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide)*, Polymer 46 (2005), no. 23, 10290-10300.
- 30. Z. Kulinski, E. Piórkowska, K. Gadzinowska and M. Stasiak, *Plasticization of poly(L-lactide)* with poly(propylene glycol), Biomacromolecules 7 (2006), no. 7, 2128-2135.
- 31. Z. Jia, K. Zhang, J. Tan, C. Han, L. Dong and Y. Yang, *Crystallization behavior and mechanical properties of crosslinked plasticized poly(L-lactic acid)*, J. Appl. Polym. Sci. 111 (2009), no. 3, 1530-1539.
- O. Jeon, S. H. Lee, S. H. Kim, Y. M. Lee and Y. H. Kim, Synthesis and characterization of poly(L-lactide)-poly(ε -caprolactone) multiblock copolymers, Macromolecules 36 (2003), no. 15, 5585-5592.
- 33. Z. Zhang, D. W. Grijpma and J. Feijen, *Triblock copolymers based on 1,3-trimethylene carbonate and lactide as biodegradable thermoplastic elastomers*, Macromol. Chem. Phys. 205 (2004), no. 7, 867-875.
- M. Claybourn, H. Gray, D. M. Murphy, I. J. Purnell and C. C. Rowlands, *Electron magnetic resonance study of gamma-irradiated poly (lactide-co-glycolide) microspheres*, J. Control. Release 91 (2003), no. 3, 431-438.
- 35. Y. Ding, B. Lu, P. Wang, G. Wang and J. Ji, *PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends*, Polym. Degrad. Stabil. 147 (2018), 41-48.

- 36. M. Żenkiewicz, P. Rytlewski and R. Malinowski, *Compositional, physical and chemical modification of polylactide*, J. Achiev. Mater. Manuf. Eng 43 (2010), no. 1, 192-199.
- 37. L. T. Lim, R. Auras and M. Rubino, *Processing technologies for poly(lactic acid)*, Prog. Polym. Sci. 33 (2008), no. 8, 820-852.
- B. Culbert and A. Christel, Continuous Solid-State Polycondensation of Polyesters, Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, J. Scheirs and T. E. Long (Editor), WILEY Series in Polymer Science, 2004
- 39. S. A. Jabarin, *Poly(ethylene terephthalate), degradation chemistry and kinetics,* Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, J. C. Salamone (Ed.), Boca Raton, FL, 1996.
- 40. N. Grassie, *Developments in polymer degradation*, Elsevier Applied Science, Vol. 5, London, 1984, Ch. 3, pp. 79–119.
- 41. D. Becker, H. Zimmermann and C. Kolbig, *Polymeranalytische Untersuchungen zum Abbau von Polyathylenterephthalat in fester Phase*, Faser-forschung Textiltechnik, 27, 229–235 (1976).
- 42. N. S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian and K. Jones, UV and thermal hydrolytic degradation of poly(ethylene-terephthalate): importance of hydroperoxides and benzophenone end-groups, Polym. Degrad. Stabil. 41 (1993), no. 2, 191-196.
- H. Tsuji and K. Suzuyoshi, Environmental degradation of biodegradable polyesters 2.
 Poly(ε-caprolactone), poly(R)-3-hydroxybutyrate, and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater, Polym. Degrad. Stabil. 75 (2002), no. 2, 357-365.
- H. Tsuji, A. Mizuno and Y. Ikada, Blends of aliphatic polyesters. III. Biodegradation of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly(ε-caprolactone), J. Appl. Polym. Sci. 70 (1998), no. 11, 2259-2268.
- 45. K. Kultravut, K. Kuboyama and T. Ougizawa, Annealing effect on tensile property and hydrolytic degradation of biodegradable poly(lactic acid) reactive blend with poly(trimethylene terephthalate) by two-step blending procedure, Polym. Degrad. Stabil. 179 (2020), 9.
- 46. M. Rojek, Degradacja tworzyw polimerowych, Open Access Library 2 (2011), no. 11.
- M. Day and D. M. Wiles, *Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate)*. *II. Effect of wavelength and environment on decomposition process*, J. Appl. Polym. Sci. 16 (1972), no. 1, 191-202.
- 48. S. G. Prasad, A. De and U. De, *Structural and optical investigations of radiation damage in transparent PET polymer films*, Int. J. Spectrosc 7 (2011), 7.
- 49. A. Stocco, V. La Carrubba, S. Piccarolo and V. Brucato, *The solidification behavior of a PBT/PET blend over a wide range of cooling rate*, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. 47 (2009), no. 8, 799-810.
- 50. N. Avramova, *Amorphous poly(ethylene-terephthalate) poly(butylene terephthalate) blends miscibility and properties*, Polymer 36 (1995), no. 4, 801-808.
- 51. G. Aravinthan and D. D. Kale, *Blends of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate)*, J. Appl. Polym. Sci. 98 (2005), no. 1, 75-82.

- 52. F. Samperi, C. Puglisi, R. Alicata and G. Montaudo, Thermal degradation of poly(butylene terephthalate) at the processing temperature, Polym. Degrad. Stabil. 83 (2004), no. 1, 11-17.
- 53. C. Loyer, G. Regnier, V. Duval, Y. Ould and E. Richaud, *PBT plasticity loss induced by oxidative and hydrolysis ageing*, Polym. Degrad. Stabil. 181 (2020).
- 54. J. Jian, Z. Xiangbin, H. Xianbo, *An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT*, Advanced Industrial and Engineering Polymer Research 3 (2020), no. 1, 19-26.
- 55. A. F. Sousa, C. Vilela, A. C. Fonseca, M. Matos, C. S. R. Freire, G. J. M. Gruter, J. F. J. Coelho, A. J. D. Silvestre, *Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency*, Polym. Chem. 6 (2015), no. 33, 5953–6098.
- 56. S. H. Lee, S. W. Lim and K. H. Lee, *Properties of potentially biodegradable copolyesters of (succinic acid-1,4-butanediol)/(dimethyl terephthalate-1,4-butanediol)*, Polym. Int. 48 (1999), no. 9, 861-867.
- 57. Z. Gan, K. Kuwabara, M. Yamamoto, H. Abe and Y. Doi, *Solid-state structures and thermal properties of aliphatic-aromatic poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters*, Polym. Degrad. Stabil. 83 (2004), no. 2, 289-300.
- 58. E. Cranston, J. Kawada, S. Raymond, F. G. Morin and R. H. Marchessault, *Cocrystallization model for synthetic biodegradable poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate)*, Biomacromolecules 4 (2003), no. 4, 995-999.
- 59. X. Q. Shi, H. Ito and T. Kikutani, *Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers*, Polymer 46 (2005), no. 25, 11442-11450.
- 60. U. Witt, R. J. Muller and W. D. Deckwer, *Biodegradable polyester copolymers with adaptable application properties based on mass chemical-products*, Chem. Ing. Tech. 67 (1995), no. 7, 904-907.
- 61. U. Witt, R. J. Muller and W. D. Deckwer, *Biodegradation of polyester copolymers containing aromatic-compounds*, J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem. A32 (1995), no. 4, 851-856.
- U. Witt, R. J. Muller and W. D. Deckwer, Evaluation of the biodegradability of copolyesters containing aromatic compounds by investigations of model oligomers, J. Environ. Polym. Degrad. 4 (1996), no. 1, 9-20.
- 63. L. Bastarrachea, S. Dhawan, S. S. Sablani, J. H. Mah, D. H. Kang, J. Zhang and J. Tang, Biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) films incorporated with nisin: Characterization and effectiveness against listeria innocua, J. Food Sci. 75 (2010), no. 4, E215-E224.
- 64. F. Signori, M. B. Coltelli and S. Bronco, *Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing*, Polym. Degrad. Stabil. 94 (2009), no. 1, 74-82.
- 65. L. Jiang, M. P. Wolcott and J. Zhang, *Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends*, Biomacromolecules 7 (2006), 199-207.

- 66. A. Rivaton and J. L. Gardette, *Photodegradation of polyethersulfone and polysulfone*, Polym. Degrad. Stabil. 66 (1999), no. 3, 385-403.
- 67. T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. Selke, M. Ngouajio and R. T. Fernandez, Formulation selection of aliphatic aromatic biodegradable polyester film exposed to UV/solar radiation, Polym. Degrad. Stabil. 96 (2011), no. 10, 1919-1926.
- 68. Y. Iwakura, Y. Li, K. Nakayama and H. Shimizu, *Strengthening of poly(butylene adipate-co-terephthalate) by melt blending with a liquid crystalline polymer*, J. Appl. Polym. Sci. 109 (2008), no. 1, 333-339.
- 69. Y. Someya, Y. Sugahara and M. Shibata, *Nanocomposites based on poly(butylene adipate-co-terephthalate) and montmorillonite*, J. Appl. Polym. Sci. 95 (2005), no. 2, 386-392.
- K. Ding, , N. Wei, Y. Zhou, Y. Wang, D. Wu, H. Liu, H. Yu, C. Zhou, J. Chen, C. Chen, Viscoelastic behavior and model simulations of poly(butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites with carbon nanotubes: Hierarchical structures and relaxation, J. Compos. Mater. 50 (2016), no. 13.
- 71. K. J. Zhu, R. W. Hendren, K. Jensen and C. G. Pitt, *Synthesis, properties, and biodegradation of poly(1,3-trimethylene carbonate)*, Macromolecules 24 (1991), no. 8, 1736-1740.
- 72. P. L. Durand, E. Grau and H. Cramail, *Bio-based thermo-reversible aliphatic polycarbonate network*, Molecules 25 (2020), no. 1, 12.
- 73. J. Feng, R. X. Zhuo and X. Z. Zhang, *Construction of functional aliphatic polycarbonates for biomedical applications,* Prog. Polym. Sci. 37 (2012), no. 2, 211-236.
- 74. J. H. Golden and E. A. Hazell, *Degradation of a polycarbonate by ionizing radiation*, J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap 1 (1963), no. 5, 1671-1686.
- 75. J. P. Chesterman, T. C. Hughes and B. G. Amsden, *Reversibly photo-crosslinkable aliphatic polycarbonates functionalized with coumarin*, Eur. Polym. J. 105 (2018), 186-193.
- 76. U. Edlund and A. C. Albertsson, *Copolymerization and polymer blending of trimethylene carbonate and adipic anhydride for tailored drug delivery*, J. Appl. Polym. Sci. 72 (1999), no. 2, 227-239.
- 77. A. P. Pego, D. W. Grijpma and J. Feijen, *Enhanced mechanical properties of 1,3trimethylene carbonate polymers and networks*, Polymer 44 (2003), no. 21, 6495-6504.
- 78. S. M. Davachi, B. Kaffashi, J. M. Roushandeh and B. Torabinejad, *Investigating thermal degradation, crystallization and surface behavior of L-lactide, glycolide and trimethylene carbonate terpolymers used for medical applications,* Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl. 32 (2012), no. 2, 98-104.
- 79. A.K. Matta, R. Umamaheswara Rao, K.N.S. Suman, V. Rambabu, *Preparation and characterization of biodegradable PLA/PCL polymeric blends*, Procedia Materials Science 6 (2014), 1266 1270.
- 80. Y. Ramot, M. Haim-Zada, A. J. Domb and A. Nyska, *Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers*, Adv. Drug Deliv. Rev. 107 (2016), 153-162.

- 81. S. Mukherjee, C. Gualandi, M. L. Focarete, R. Ravichandran, J. R. Venugopal, M. Raghunath and S. Ramakrishna, *Elastomeric electrospun scaffolds of poly(L-lactide-co-trimethylene carbonate) for myocardial tissue engineering*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. 22 (2011), 1689–1699.
- C. Marchesi, M. Pluderi, F. Colleoni, M. Belicchi, M. Meregalli, A. Farini, D. Parolini, L. Draghi, M. E. Fruguglietti, M. Gavina, L. Porretti, A. Cattaneo, M. Battistelli, A. Prelle, M. Moggio, S. Borsa, L. Bello, D. Spagnoli, S. M. Gaini, M. C. Tanzi, N. Bresolin, N. Grimoldi and Y. Torrente, *Skin-derived stem cells transplanted into resorbable guides provides functional nerve regeneration after sciatic nerve resection*, GLIA 55 (2007), no. 8, 896-896.
- N. Andronova and A. C. Albertsson, Resilient bioresorbable copolymers based on trimethylene carbonate, L-lactide, and 1,5-dioxepan-2-one, Biomacromolecules 7 (2006), no. 5, 1489-1495.
- 84. K. Jelonek, B. Kaczmarczyk, J. Jaworska, M. Pastusiak, M. Sobota, P. Dobrzynski and J. Kasperczyk, *The influence of drug-polymer interactions on release of antirestenotic agent from bioresorbable scaffolds*, Mater. Lett. 223 (2018), 82-85.
- 85. G. Kister, G. Cassanas and M. Vert, *Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s*, Polymer 39 (1998), no. 2, 267-273.
- 86. V. Siracusa, I. Blanco, S. Romani, U. Tylewicz, P. Rocculi and M. Dalla Rosa, *Poly(lactic acid)-modified films for food packaging application: Physical, mechanical, and barrier behavior*, J. Appl. Polym. Sci. 125 (2012), E390-E401.
- 87. T. Fuoco, T. Mathisen and A. Finne-Wistrand, *Poly(L-lactide) and poly(L-lactide-co-trimethylene carbonate) melt-spun fibers: Structure-processing-properties relationship*, Biomacromolecules 20 (2019), no. 3, 1346-1361.
- 88. Y. L. Li, S. Li, L. J. Ji, B. He and Z. W. Gu, *Studies on the degradation of poly(L-lactide-r-trimethene carbonate) copolymers*, Chin. J. Polym. Sci. 31 (2013), no. 7, 966-973.
- 89. H. Saechtling, *Tworzywa sztuczne Poradnik*, WNT, Warszawa (2000).
- 90. D. Żuchowska, Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa (1995).
- 91. I. Stachurek, Problemy z biodegradacją tworzyw sztucznych w środowisku, Zeszyty naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, Nr 1(8)/2012, 74-108
- 92. S. Farah, D. G. Anderson and R. Langer, *Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications a comprehensive review*, Adv. Drug Deliv. Rev. 107 (2016), 367-392.
- 93. A. Torres, S. M. Li, S. Roussos and M. Vert, *Degradation of L- and DL-lactic acid oligomers in the presence of fusarium moniliforme and pseudomonas putida*, J. Environ. Polym. Degrad. 4 (1996), no. 4, 213-223.
- 94. J. Kroh, *Chemia radiacyjna*, PWN, Warszawa (1970).
- 95. Z. Zagórski, *Sterylizacja radiacyjna z elementami chemii radiacyjnej i badań radiacyjnych*, IChTJ, Warszawa (2007).

- 96. D. W. Lee, *Ionizing rays improve the property profile of plastics*, Kunststoffe-German Plastics 81 (1991), no. 7, 609-613.
- 97. S. R. Scagliusi, E. C. L. Cardoso and A. B. Lugao, *Radiation-induced degradation of butyl rubber vulcanized by three different crosslinking systems*, Radiat. Phys. Chem. 81 (2012), no. 8, 991-994.
- 98. S. C. K. Makuuchi, *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*, John Wiley and Sons, Hoboken (2012).
- 99. E.I. Grigoriev and L. I. Trakhtenberg, Radiation-chemical processes in solid phase: Theory and application, CRC Press, 1996.
- 100. P. Nugroho, H. Mitomo, F. Yoshii and T. Kume, *Degradation of poly(L-lactic acid) by* γ *irradiation*, Polym. Degrad. Stabil. 72 (2001), no. 2, 337-343.
- 101. R. Aliev, R. Navarro-Gonzalez and R. Medina, *A comparative radiation degradation of some aromatic polyesters*, Polym. Bull. 57 (2006), no. 4, 499-504.
- 102. G. Spadaro, S. Allesi and C. Dispenza, *Ionizing radiation iduced crosslinking and degradation of polymers*, Applications of ionizing radiation in materials processing, A. G. Chmielewski, Y. Sun (Editors), INCT, 2017.
- N. Longieras, M. Sebban, P. Palmas, A. Rivaton and J. L. Gardette, *Degradation of epoxy* resins under high energy electron beam irradiation: Radio-oxidation, Polym. Degrad. Stabil. 92 (2007), no. 12, 2190-2197.
- 104. E. Kornacka, *Radiation-induced oxidation of polymers*, Applications of ionizing radiation in materials processing, A. G. Chmielewski, Y. Sun (Editors), INCT, 2017.
- 105. G. F. D'Alelio, R. Häberli and G. F. Pezdirtz, *Effect of ionizing radiation on a series of saturated*, Aeronautics and Space Administration, Washington, 1964.
- 106. W. Sakai, T. Sadakane, W. Nishimoto, M. Nagata and N. Tsutsumi, *Photosensitized degradation and crosslinking of linear aliphatic polyesters studied by GPC and ESR*, Polymer 43 (2002), no. 23, 6231-6238.
- 107. F. Yoshii, D. Darwis, H. Mitomo and K. Makuuchi, *Crosslinking of poly*(ε-caprolactone) by radiation technique and its biodegradability, Radiat. Phys. Chem. 57 (2000), no. 3-6, 417-420.
- K. Filipczak, M. Woźniak, L. Olah, P. Ulański, J. M. Rosiak, R. M. Olkowski, M. Lewandowska-Szumieł, *Radiation sterilization of poly(ε-caprolactone)*, Engineering of Biomaterials 47-53 (2005), 110-112.
- 109. M. Walo, G. Przybytniak, A. Nowicki and W. Świeszkowski, *Radiation-induced effects in gamma-irradiated PLLA and PCL at ambient and dry ice temperatures*, J. Appl. Polym. Sci. 122 (2011), no. 1, 375-383.
- 110. J. A. Bushell, M. Claybourn, H. E. Williams and D. M. Murphy, *An EPR and ENDOR study* of γ and β -radiation sterilization in poly (lactide-co-glycolide) polymers and microspheres, J. Control. Release 110 (2005), no. 1, 49-57.
- R. Dorati, I. Genta, L. Montanari, F. Cilurzo, A. Buttafava, A. Faucitano and B. Conti, *The effect of gamma-irradiation on PLGA/PEG microspheres containing ovalbumin*, J. Control. Release 107 (2005), no. 1, 78-90.

- 112. A. Faucitano, A. Buttafava, L. Montanari, F. Cilurzo, B. Conti, I. Genta and L. Valvo, *Radiation-induced free radical reactions in polymer/drug systems for controlled release: An EPR investigation*, Radiat. Phys. Chem. 67 (2003), no. 1, 61-72.
- 113. D. Milicevic, S. Trifunovic, S. Galovic and E. Sujovrujic, *Thermal and crystallization behaviour of gamma irradiated PLLA*, Radiat. Phys. Chem. 76 (2007), no. 8-9, 1376-1380.
- 114. J. Franck and E. Rabinowitsch, *Some remarks about free radicals and the photochemistry of solutions*, Trans. Faraday Soc. 30 (1934), 0120-0130.
- 115. C. Birkinshaw, M. Buggy, G. G. Henn and E. Jones, *Irradiation of poly-D,L-lactide*, Polym. Degrad. Stabil. 38 (1992), no. 3, 249-253.
- 116. J. S. C. Loo, C. P. Ooi and F. Y. C. Boey, *Degradation of poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly(L-lactide) (PLLA) by electron beam radiation*, Biomaterials 26 (2005), no. 12, 1359-1367.
- 117. T. J. Madera-Santana, R. Melendrez, G. Gonzalez-Garcia, P. Quintana-Owen and S. D. Pillai, *Effect of gamma irradiation on physicochemical properties of commercial poly(lactic acid) clamshell for food packaging*, Radiat. Phys. Chem. 123 (2016), 6-13.
- 118. Y. Doi, Y. Kanesawa, M. Kunioka and T. Saito, *Biodegradation of microbial copolyesters poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)*, Macromolecules 23 (1990), no. 1, 26-31.
- 119. Y. Wang and J. F. Mano, *Influence of melting conditions on the thermal behaviour of poly(L-lactic acid)*, Eur. Polym. J. 41 (2005), no. 10, 2335-2342.
- F. D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Moder and O. Wachsen, *Thermal decomposition of biodegradable polyesters. 2. Poly(lactic acid)*, Polym. Degrad. Stabil. 53 (1996), no. 3, 329-342.
- 121. S. C. J. Loo, H. T. Tan, C. P. Ooi and Y. C. F. Boey, *Hydrolytic degradation of electron beam irradiated high molecular weight and non-irradiated moderate molecular weight PLLA*, Acta Biomater. 2 (2006), no. 3, 287-296.
- 122. C. E. Holy, C. Cheng, J. E. Davies and M. S. Shoichet, *Optimizing the sterilization of PLGA scaffolds for use in tissue engineering*, Biomaterials 22 (2001), no. 1, 25-31.
- 123. A. Babanalbandi, D. J. T. Hill, J. H. O'Donnell, P. J. Pomery and A. Whittaker, *An electron spin resonance study on gamma-irradiated poly(L-lactic acid) and poly(D,L-lactic acid)*, Polym. Degrad. Stabil. 50 (1995), no. 3, 297-304.
- 124. D. J. Carlsson and S. Chmela, *Polymers and High-Energy Irradiation: Degradation and Stabilization*, Mechanisms of polymer degradation and stabilization, G. Scott (Editor), Elsevier Applied Science (1990), 109–133.
- 125. J. L. Williams, *Stability of polypropylene to gamma-irradiation*, Radiation Effects on Polymers, ACS Symp. Ser. 475 (1991), 554-568.
- 126. A. Adamus-Włodarczyk, R. A. Wach, P. Ulanski, J. M. Rosiak, M. Socka, Z. Tsinas and M. Al-Sheikhly, *On the mechanisms of the effects of ionizing radiation on diblock and random copolymers of poly(lactic acid) and poly(trimethylene carbonate)*, Polymers 10 (2018), no. 6, 1-21.
- 127. E. Suljovrujić, N. Ignjatović and D. Uskoković, *Gamma irradiation processing of hydroxyapatite/poly-L-lactide composite biomaterial*, Radiat. Phys. Chem. 67 (2003), 375-379.
- J. F. W. Nijsen, A. D. Schip, M. J. Steenbergen, S. W. Zielhuis, L. M. J. Kroon-Batenburg, M. Weert, P. P. Rijk and W. E. Hennink, *Influence of neutron irradiation on holmium* acetylacetonate loaded poly(L-lactic acid) microspheres, Biomaterials 23 (2002), no. 8, 1831-1839.
- 129. M. C. Gupta and V. G. Deshmukh, *Radiation effects on poly(lactic acid)*, Polymer 24 (1983), no. 7, 827-830.
- O. Kantoglu and O. Guven, *Radiation induced crystallinity damage in poly(L-lactic acid)*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms 197 (2002), no. 3-4, 259-264.
- 131. J. P. Hinestroza and A. N. Netravali, *Cellulose based composites: New green nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim (2014).
- 132. M. Savaris, V. Santos and R. N. Brandalise, *Influence of different sterilization processes* on the properties of commercial poly(lactic acid), Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl. 69 (2016), 661-667.
- H. C. Chang, T. Sun, N. Sultana, M. M. Lim, T. H. Khan and A. F. Ismail, Conductive PEDOT:PSS coated polylactide (PLA) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) electrospun membranes: Fabrication and characterization, Mater. Sci. Eng. C- Mater. Biol. Appl. 61 (2016), 396-410.
- 134. K. Melski, H. Kubera, W. Głuszewski and Z. Zimek, Effect of ionizing radiation on the properties of PLA packaging materials, Nukleonika 56 (2011), 65-69.
- 135. P. Rytlewski, R. Malinowski, K. Moraczewski and M. Żenkiewicz, *Influence of some crosslinking agents on thermal and mechanical properties of electron beam irradiated polylactide*, Radiat. Phys. Chem. 79 (2010), no. 10, 1052-1057.
- 136. A. Charlesby, Chemia radiacyjna polimerów, WNT, 1962
- 137. R. J. Woods and A. K. Pikaev, *Applied radiation chemistry: Radiation processing*, Wiley, New York, 1993.
- 138. G. Burillo, L. Tenorio, E. Bucio, E. Adem and G. P. Lopez, *Electron beam irradiation effects on poly(ethylene terephthalate)*, Radiat. Phys. Chem. 76 (2007), no. 11-12, 1728-1731.
- 139. A. Ballara and J. Verdu, *Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate*, Polym. Degrad. Stabil. 26 (1989), no. 4, 361-374.
- 140. N. Iliskovic and M. Bravar, *Correlation of physicochemical, mechanical and electrical*properties of ultraviolet-degraded poly(ethylene-terephthalate), Polym. Degrad. Stabil. 15 (1986), no. 2, 173-182.
- 141. A. Buttafava, G. Consolati, L. Di Landro and M. Mariani, *Gamma-irradiation effects on polyethylene terephthalate studied by positron annihilation lifetime spectroscopy*, Polymer 43 (2002), no. 26, 7477-7481.
- 142. I. V. Vasiljeva, S. V. Mjakin, A. V. Makarov, A. N. Krasovsky and A. V. Varlamov, *Electron beam induced modification of poly(ethylene terephthalate) films*, Appl. Surf. Sci. 252 (2006), no. 24, 8768-8775.

- 143. R. A. Jones, W. Punyodom, I. M. Ward and A. F. Johnson, *Radiation-induced crosslinking* of acetylene-impregnated polyesters, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms 185 (2001), 163-168.
- 144. D. Campbell, K. Araki and D. T. Turner, *ESR study of free radicals formed by gammairradiation of poly(ethylene terephthalate)*, Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry 4 (1966), no. 10PA, 2597.
- 145. A. Y. Orlov and V. I. Feldman, *Radiation-induced processes in poly(alkylene terephthalates) and diethyl terephthalate: Evidence for formation of cyclohexadienyl-type radicals*, Polymer 38 (1997), no. 15, 3927-3930.
- 146. A. Mizera, M. Manas, D. Manas, P. Stoklasek, M. Bednarik and L. Hylova, *Mechanical* properties and temperature stability of modified polybutylene terephthalate by beta rays, 20th international conference on circuits, systems, communications and computers, N. Mastorakis, V. Mladenov and A. Bulucea (Editors), vol. 76, 2016.
- 147. R. J. Muller, U. Witt, E. Rantze and W. D. Deckwer, *Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents*, Polym. Degrad. Stabil. 59 (1998), no. 1-3, 203-208.
- 148. K. Fukushima, M. H. Wu, S. Bocchini, A. Rasyida and M. C. Yang, *PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications*, Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl. 32 (2012), no. 6, 1331-1351.
- 149. M. Walo, G. Przybytniak and J. Sadlo, *Radiation-induced radicals in aliphatic poly(ester urethane)s studied by EPR spectroscopy*, J. Mol. Struct. 1036 (2013), 488-493.
- 150. I. T. Hwang, C. H. Jung, I. S. Kuk, J. H. Choi and Y. C. Nho, *Electron beam-induced crosslinking of poly(butylene adipate-co-terephthalate)*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms 268 (2010), no. 21, 3386-3389.
- 151. A. Iuliano, M. Nowacka, K. Rybak and M. Rzepna, *The effects of electron beam radiation on material properties and degradation of commercial PBAT/PLA blend*, J. Appl. Polym. Sci. 137 (2020), no. 11, 10.
- 152. U. Edlund, A. C. Albertsson, S. K. Singh, I. Fogelberg and B. O. Lundgren, *Sterilization, storage stability and in vivo biocompatibility of poly(trimethylene carbonate)/poly(adipic anhydride) blends*, Biomaterials 21 (2000), no. 9, 945-955.
- 153. M. A. Foks, K. A. J. Dijkhuis, D. W. Grijpma, L. A. Brouwer, M. J. A. Luyn and J. Feijen, *Properties of gamma-irradiated poly(trimethylene carbonate)*, J. Control. Release 101 (2005), no. 1-3, 325-327.
- 154. J. Jóźwiakowska, R. A. Wach, B. Rokita, P. Ulański, S. P. Nalawade, D. W. Grijpma, J. Feijen and J. M. Rosiak, *Influence of electron beam irradiation on physicochemical properties of poly(trimethylene carbonate)*, Polym. Degrad. Stab. 96 (2011), no. 8, 1430-1437.
- 155. E. Bat, J. A. Plantinga, M. C. Harmsen, M. J. A. Luyn, J. Feijen and D. W. Grijpma, *In vivo behavior of trimethylene carbonate and ε-caprolactone-based (co)polymer networks: Degradation and tissue response*, J. Biomed. Mater. Res. Part A 95A (2010), no. 3, 940-949.
- 156. R. A. Wach, A. Adamus, K. Kowalska-Ludwicka, B. Grobelski, J. Cala, J. M. Rosiak and Z. Pasieka, *In vivo evaluation of nerve guidance channels of PTMC/PLLA porous biomaterial*, Arch. Med. Sci. 11 (2015), no. 1, 210-219.

- 157. A. Adamus, R. A. Wach, A. K. Olejnik, J. Dzierzawska and J. M. Rosiak, *Degradation of nerve guidance channels based on a poly(L-lactic acid) poly(trimethylene carbonate) biomaterial*, Polym. Degrad. Stabil. 97 (2012), no. 4, 532-540.
- G. Zehetmeyer, S. M. M. Meira, J. M. Scheibel, R. V. B. de Oliveira, A. Brandelli and R. M. D. Soares, *Influence of melt processing on biodegradable nisin-pbat films intended for active food packaging applications*, J. Appl. Polym. Sci. 133 (2016), no. 13, 10.
- 159. V. R. Sastri, *Plastics in medical devices: Properties, requirements and applications*, Elsevier2014.
- 160. W. A. R. Neto, A. C. C. de Paula, T. M. M. Martins, A. M. Goes, L. Averous, G. Schlatter and R. E. S. Bretas, *Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/hydroxyapatite composite structures for bone tissue recovery*, Polym. Degrad. Stabil. 120 (2015), 61-69.
- 161. G. F. Santana-Melo, B. V. M. Rodrigues, E. da Silva, R. Ricci, F. R. Marciano, T. J. Webster, L. M. R. Vasconcellos and A. O. Lobo, *Electrospun ultrathin pbat/nhap fibers influenced the in vitro and in vivo osteogenesis and improved the mechanical properties of neoformed bone*, Colloid Surf. B-Biointerfaces 155 (2017), 544-552.
- 162. W. C. Jao, C. H. Lin, J. Y. Hsieh, Y. H. Yeh, C. Y. Liu and M. C. Yang, *Effect of immobilization of polysaccharides on the biocompatibility of poly(butyleneadipate-co-terephthalate) films*, Polym. Adv. Technol. 21 (2010), no. 8, 543-553.
- 163. R. Langer, *Drug delivery and targeting*, Nature 392 (1998), no. 6679, 5-10.
- 164. J. Y. Lim, S. H. Kim, S. Lim and Y. H. Kim, *Improvement of flexural strengths of poly(L-lactic acid) by solid-state extrusion, 2 Extrusion through rectangular die,* Macromol. Mater. Eng. 288 (2003), no. 1, 50-57.
- 165. J. Wiebe, H. M. Nef and C. W. Hamm, *Current status of bioresorbable scaffolds in the treatment of coronary artery disease*, J. Am. Coll. Cardiol. 64 (2014), no. 23, 2541-2551.
- 166. L. S. Nair and C. T. Laurencin, *Biodegradable polymers as biomaterials*, Prog. Polym. Sci. 32 (2007), no. 8-9, 762-798.
- 167. D. Neut, O. S. Kluin, B. J. Crielaard, H. C. van der Mei, H. J. Busscher and D. W. Grijpma, *A biodegradable antibiotic delivery system based on poly-(trimethylene carbonate) for the treatment of osteomyelitis*, Acta Orthop. 80 (2009), no. 5, 514-519.
- R. Zurita, L. Franco, J. Puiggali and A. Rodriguez-Galan, *The hydrolytic degradation of a segmented glycolide-trimethylene carbonate copolymer (Maxon (TM))*, Polym. Degrad. Stabil. 92 (2007), no. 6, 975-985.
- 169. K. Wojcik, V. Verdoold, S. A. Koopmans, S. N. V. Vos and D. W. Grijpma, *In vivo* application of poly(1,3-trimethylene carbonate) as a scleral buckle in a rabbit model, Macromol. Symp. 309/310 (2011), 68–75
- 170. PN-EN ISO 11137-1, Sterylizacja produktów stosowanych w ochronie zdrowia-Promieniowanie jonizujące - Część 1: Wymagania dotyczące opracowywania, walidacji i rutynowej kontroli procesu sterylizacji wyrobów medycznych, 2015.
- 171. PN-EN ISO 11137-2, Sterylizacja produktów stosowanych w ochronie zdrowia -Promieniowanie jonizujące - Część 2: Wyznaczanie dawki sterylizacyjnej, 2015.
- 172. PN-EN ISO 11137-3, Sterylizacja produktów stosowanych w ochronie zdrowia -Promieniowanie jonizujące – Część 3: Wytyczne dotyczące aspektów dozymetrycznych opracowywania, walidacji i rutynowej kontroli, 2017.

- 173. A. Rafalski, M. Rzepna, U. Gryczka, S.Bułka, *Radiation sterilisation*, Applications of ionizing radiation in materials processing, A. G. Chmielewski, Y. Sun (Editors), INCT, 2017.
- 174. B. P. Fairand, *Radiation sterilization for health care products, X-ray, gamma and electron beam*, CRC Press, 2001.
- 175. A. G. Chmielewski, M. Al-Sheikhly, A. J. Berejka, M. R. Cleland and M. Antoniak, *Recent developments in the application of electron accelerators for polymer processing*, Radiat. Phys. Chem. 94 (2014), 147-150.
- 176. M. Żenkiewicz and J. Richert, *Synteza, właściwości i zastosowanie polilaktydu*, Przetwórstwo Tworzyw 5 (2009), 192-199.
- 177. P. Dobrzynski, M. Pastusiak and M. Bero, *Less toxic acetylacetonates as initiators of trimethylene carbonate and 2,2-dimethyltrimethylene carbonate ring opening polymerization*, J. Polym. Sci. Pol. Chem. 43 (2005), no. 9, 1913-1922.
- 178. P. Dobrzynski and J. Kasperczyk, Synthesis of biodegradable copolymers with low-toxicity zirconium compounds. V. Multiblock and random copolymers of L-lactide with trimethylene carbonate obtained in copolymerizations initiated with zirconium(IV) acetylacetonate, J. Polym. Sci. Pol. Chem. 44 (2006), no. 10, 3184-3201.
- 179. M. Pastusiak, P. Dobrzynski, H. Janeczek, B. Kaczmarczyk and J. Kasperczyk, *Synthesis* and properties of trimethylene carbonate/L-lactide copolymers obtained with the use of zinc-based initiators, Mater. Today Commun. 7 (2016), 140-148.
- 180. H. Moustafa, N. El Kissi, A. I. Abou-Kandil, M. S. Abdel-Aziz and A. Dufresne, PLA/PBAT bionanocomposites with antimicrobial natural rosin for green packaging, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017), no. 23, 20132-20141.
- 181. C. L. Moad and D. J. Winzor, *Quantitative characterization of radiation degradation in polymers by evaluation of scission and cross-linking yields*, Progress in Polymer Science 23 (1998), no. 5, 759-813.
- 182. G. Przybytniak, E. M. Kornacka, K. Mirkowski, M. Walo and Z. Zimek, *Functionalization of polymer surfaces by radiation-induced grafting*, Nukleonika 53 (2008), no. 3, 89-95.
- 183. T. Seguchi, Y. Haruyama and M. Sugimoto, *Temperature dependence of gas evolution from polyolefins on irradiation under vacuum*, Radiat. Phys. Chem. 85 (2013), 124-129.
- 184. W. Gluszewski, *The use of gas chromatography for the determination of radiolytic molecular hydrogen, the detachment of which initiates secondary phenomena in the radiation modification of polymers*, Polimery 64 (2019), no. 10, 697-702.
- U. Ravasio, A. Buttafava, M. Mariani, D. Dondi and A. Faucitano, *EPR and ab-initio study* on the solid state radiolysis of aliphatic and aromatic polyesters, Polym. Degrad. Stabil. 93 (2008), no. 5, 1031-1036.
- 186. W. Gluszewski and Z. P. Zagorski, *Radiation effects in polypropylene/polystyrene blends* as the model of aromatic protection effects, Nukleonika 53 (2008), S21-S24.
- 187. E. Yousif and A. Hasan, *Photostabilization of poly(vinyl chloride) still on the run*, J. Taibah Univ. Sci. 9 (2015), no. 4, 421-448.

- 188. A. Kommling, E. Chatzigiannakis, J. Beckmann, V. Wachtendorf, K. Ehe, U. Braun,
 M. Jaunich, U. Schade and D. Wolff, *Discoloration effects of high-dose* γ-irradiation and long-term thermal aging of (U)HMW-PE, Int. J. Polym. Sci. 2017 (2017), 10.
- 189. K. Chikaoui, M. Izerrouken, M. Djebara and M. Abdesselam, *Polyethylene terephthalate degradation under reactor neutron irradiation*, Radiat. Phys. Chem. 130 (2017), 431-435.
- 190. A. Gok, D. K. Ngendahimana, C. L. Fagerholm, R. H. French, J. Y. Sun and L. S. Bruckman, *Predictive models of poly(ethylene-terephthalate) film degradation under multi-factor accelerated weathering exposures*, PLOS One 12 (2017), no. 5, 17.
- 191. M. Edge, R. Wiles, N. S. Allen, W. A. McDonald and S. V. Mortlock, *Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters I. Yellowing of poly(ethylene terephthalate)*, Polym. Degrad. Stabil. 53 (1996), no. 2, 141-151.
- 192. C. F. L. Ciolacu, N. R. Choudhury and N. K. Dutta, *Colour formation in poly(ethylene terephthalate) during melt processing*, Polym. Degrad. Stabil. 91 (2006), no. 4, 875-885.
- 193. G. D. Costanzo, L. Ribba, S. Goyanes and S. Ledesma, *Enhancement of the optical response in a biodegradable polymer/azo-dye film by the addition of carbon nanotubes*, J. Phys. D: Appl. Phys. 47 (2014) 135103.
- 194. W. Punyain, A DFT investigation of the molecular structure and UV absorption spectrum of 2-ethylhexyl 2-hydroxybenzoate (octisalate) and meta-substituted 2-ethylhexyl 2- hydroxybenzoate: Sunscreen applications, Applied Mechanics and Materials 855 (2016), 15-21.
- 195. M. Rzepna, G. Przybytniak and J. Sadlo, *Radiation degradation and stability of PBAT: Copolymer of aromatic and aliphatic esters*, J. Appl. Polym. Sci. 135 (2018), no. 37, 8.
- 196. R. L. Clough, K. T. Gillen, G. M. Malone and J. S. Wallace, *Color formation in irradiated polymers*, Radiat. Phys. Chem. 48 (1996), no. 5, 583-594.
- 197. A. Liber-Kneć and S. Łagan, Zastosowanie pomiarów kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej do charakterystyki powierzchni polimerów wykorzystywanych w medycynie, Polymers in Medicine 44 (2014), no. 1, 29–37.
- 198. C. Oehr, *Plasma surface modification of polymers for biomedical use*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms 208 (2003), 40-47.
- A. A. El-Saftawy, S. A. A. El Aal, M. S. Ragheb and S. G. Zakhary, *Studying electron-beam-irradiated pet surface wetting and free energy*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect.
 B-Beam Interact. Mater. Atoms 322 (2014), 48-53.
- 200. U. Witt, R. J. Muller and W. D. Deckwer, *Biodegradation behavior and material properties of aliphatic/aromatic polyesters of commercial importance*, J. Environ. Polym. Degrad. 5 (1997), no. 2, 81-89.
- 201. A. A. El-Saftawy, A. Elfalaky, M. S. Ragheb and S. G. Zakhary, *Electron beam induced surface modifications of PET film*, Radiat. Phys. Chem. 102 (2014), 96-102.
- C. Han, J. Bian, H. Liu and L. Dong, Effect of γ-radiation on the thermal and mechanical properties of a commercial poly(butylene adipate-co-terephthalate), Polym. Int. 58 (2009), no. 6, 691-696.

- 203. A. Pietrosanto, P. Scarfato, L. Maio, M. R. Nobile and L. Incarnato, *Evaluation of the suitability of poly(lactide)/poly(butylene-adipate-co-terephthalate) blown films for chilled and frozen food packaging applications*, Polymers 12 (2020), no. 4, 18.
- 204. A. V. Shenoy and D. R. Saini, *Melt flow index: More than just a quality control rheological parameter. Part I*, Advances in Polymer Technology 6 (1986), no. 1, 1-58.
- 205. R. Qi, D. Jones, Q. Liu, Q. Liu, Z. Li and C. Yan, *Field test on the biodegradation of poly(butylene adipate-co-terephthalate) based mulch films in soil*, Polymer Testing 93 (2021).
- 206. C. F. Yang, H. C. Wang and C. C. Su, *Enhancing the compatibility of poly (1,4-butylene adipate) and phenoxy resin in blends*, Materials 10 (2017), no. 692.
- 207. G. Lu, M. Zhao and J. Feng, *Identification of biodegradable plastic*, Forensic Scientist Technology 1 (2009), 2.
- 208. F. Ruggero, E. Carretti, R. Gori, T. Lotti and C. Lubello, *Monitoring of degradation of starch-based biopolymer film under different composting conditions, using TGA, FTIR and SEM analysis*, Chemosphere 246 (2020).
- I. Isak, M. Patel, M. Riddell, M. West, T. Bowers, S. Wijeyekoon and J. Lloyd, Quantification of polyhydroxyalkanoates in mixed and pure cultures biomass by fourier transform infrared spectroscopy: Comparison of different approaches, Lett. Appl. Microbiol. 63 (2016), no. 2, 139-146.
- 210. D. H. Barragan, A. M. Pelacho and L. Martin-Closas, *Degradation of agricultural biodegradable plastics in the soil under laboratory conditions*, Soil Res. 54 (2016), no. 2, 216-224.
- 211. A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma and Y. Couturier, *Effects of ultraviolet light* (*315 nm*), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films, Chemosphere 55 (2004), no. 5, 763-773.
- M. V. Arcos-Hernandez, N. Gurieff, S. Pratt, P. Magnusson, A. Werker, A. Vargas and P. Lant, Rapid quantification of intracellular pha using infrared spectroscopy: An application in mixed cultures, J. Biotechnol. 150 (2010), no. 3, 372-379.
- 213. M. A. Porras, M. A. Cubitto and M. A. Villar, *A new way of quantifying the production of poly(hydroxyalkanoate)s using FTIR*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 91 (2016), no. 5, 1240-1249.
- 214. S. Mohanty and S. K. Nayak, *Biodegradable nanocomposites of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with organically modified nanoclays*, Int. J. Plast. Technol. 14 (2010), no. 2, 192-212.
- 215. R. K. Singh, B. Ruj, A. K. Sadhukhan and P. Gupta, *Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 2: Effect of process temperature on product characteristics and their future applications*, J. Environ. Manage. 261 (2020).
- 216. J. Vohlídal, *Polymer degradation: A short review*, Chemistry Teacher International 3 (2021), no. 2, 213-220.
- 217. J. McMurry, Chemia organiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2017.

- M. Rzepna, J. Sadlo, G. Przybytniak and A. Iuliano, *Impact of electron beam treatment* on copolymers of polylactide and poly(trimethylene carbonate) in an air atmosphere, J. Appl. Polym. Sci. 138 (2021), no. 15.
- 219. G. Vanhaelewyn, J. Sadlo, F. Callens, W. Mondelaers, D. De Frenne and P. Matthys, *A decomposition study of the EPR spectrum of irradiated sucrose*, Appl. Radiat. Isot. 52 (2000), no. 5, 1221-1227.
- P. Ausloos and C. N. Trumbore, *Radiolysis of CH₃COOCH₃ and CH₃COOCD₃ by Co⁶⁰ γ-rays*, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959), no. 15, 3866-3871.
- 221. E. Fel, L. Khrouz, V. Massardier and L. Bonneviot, *Comparative study of γ-irradiated PP* and PE polyolefins Part 1: Identification and quantification of radicals using electron paramagnetic resonance, Polymer 77 (2015), 278-288.
- 222. P. Schmidt, H. Keul and H. Hocker, *Copolymerization of 2,2-dimethyltrimethylene carbonate and L,L-lactide*, Macromolecules 29 (1996), no. 11, 3674-3680.
- 223. S. Galindo and F. Urena-Nunez, *Enhanced surface hydrophobicity of poly(lactic acid) by Co⁶⁰ gamma ray irradiation*, Rev. Mex. Fis. 64 (2018), no. 1, 1-7.
- 224. S. Zhang, H. Li, M. Yuan, M. Yuan and H. Chen, *Poly(lactic acid) blends with poly(trimethylene carbonate) as biodegradable medical adhesive material*, Int. J. Mol. Sci. 18 (2017), no. 10, 16.
- 225. M.Walo and M.Rzepna, *Recent developments in radiation processing of polymers*, Raport B INCT, 3/2020.
- 226. L. E. Nielsen and R. F. Lander, *Mechanical properties pf polymers and composities*, CRC Press, 1993.
- 227. D. Battegazzore, S. Bocchini and A. Frache, *Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites*, Express Polym. Lett. 5 (2011), no. 10, 849-858.
- 228. S. W. Kuo, H. C. Kao and F. C. Chang, *Thermal behavior and specific interaction in high glass transition temperature PMMA copolymer*, Polymer 44 (2003), no. 22, 6873-6882.
- 229. H. Daimon, H. Okitsu and J. Kumanotani, *Glass-transition behaviors of random and block* copolymers and polymer blends of styrene and cyclododecyl acrylate. 1. *Glass-transition* temperatures, Polym. J. 7 (1975), no. 4, 460-466.
- 230. M. Rodriguez-Castro, L. C. Cesteros, I. Katime and S. M. Nuno-Donlucas, *Miscible blends* of poly(vinyl phenyl ketone) and poly(4-vinyl phenol), J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. 44 (2006), no. 17, 2404-2411.
- 231. J. Qiu, C. Xing, X. Cao, H. Wang, L. Wang, L. Zhao and Y. Li, *Miscibility and double glass* transition temperature depression of poly(L-lactic acid) (PLLA)/poly(oxymethylene) (POM) blends, Macromolecules 46 (2013), no. 14, 5806-5814.
- 232. C. Guignot, N. Betz, B. Legendre, A. Le Moel and N. Yagoubi, *Degradation of segmented poly(etherurethane) tecoflex (R) induced by electron beam irradiation: Characterization and evaluation, Nucl. Instrum.* Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms 185 (2001), 100-107.
- A. Babanalbandi, D. J. T. Hill, D. S. Hunter and L. Kettle, *Thermal stability of poly(lactic acid) before and after γ-radiolysis*, Polym. Int. 48 (1999), no. 10, 980-984.

- 234. A. Babanalbandi, D. J. T. Hill and A. K. Whittaker, *Volatile products and new polymer structures formed on Co⁶⁰ gamma-radiolysis of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid),* Polym. Degrad. Stabil. 58 (1997), no. 1-2, 203-214.
- 235. E. Ruckenstein and Y. M. Yuan, *Molten ring-open copolymerization of a L-lactide and cyclic trimethylene carbonate*, J. Appl. Polym. Sci. 69 (1998), no. 7, 1429-1434.

STRESZCZENIE

Efekty indukowane radiacyjnie w wybranych biodegradowalnych kopolimerach estrów alifatycznych

Biodegradowalne kopolimery stanowią obecnie przedmiot badań licznych ośrodków naukowych. Ze względu na ich szerokie zastosowanie w medycynie, farmakologii i inżynierii biomedycznej muszą one niejednokrotnie spełniać wymóg sterylności. Zastosowanie promieniowania jonizującego jako środka sterylizującego umożliwia nie tylko wyjałowienie, lecz również modyfikację właściwości materiału. Poliestry alifatyczne w wyniku działania promieniowania jonizującego ulegają głównie degradacji, dlatego w celu poprawy właściwości fizykochemicznych i odporności radiacyjnej, do ich łańcuchów włączane są inne jednostki, w tym aromatyczne lub węglanowe.

Celem pracy było określenie efektów indukowanych radiacyjnie w biodegradowalnych kopolimerach estrów alifatycznych na przykładzie kopoliestru alifatyczno-aromatycznego poli[(adypinianu 1,4-butylenu)-*co*-(tereftalanu 1,4-butylenu)] - PBAT oraz kopolimerów poli(L-laktydu-*co*-węglanu trimetylenu) P(LA-TMC) zawierających różne udziały procentowe poszczególnych komponentów.

Na podstawie analizy wyników prac badawczych zweryfikowano podstawową tezę pracy, że wbudowanie w struktury poliestrów alifatycznych merów aromatycznych lub węglanowych znacząco oddziałuje na proces ich modyfikacji radiacyjnej.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że skutkiem ekspozycji PBAT na promieniowanie jonizujące do dawek nie przekraczających 200 kGy są trzy równolegle zachodzące procesy: sieciowanie, degradacja i utlenianie. Sieciowanie zachodzi nawet w warunkach kriogenicznych co potwierdzono metodą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Proces wraz ze wzrostem dawki promieniowania prowadzi do obniżenia wskaźnika szybkości płynięcia, jak również wzrostu lepkości w stanie stopionym i wagowo średniej masy cząsteczkowej. Natomiast degradacji materiału towarzyszy pogorszenie właściwości mechanicznych, żółknięcie, oraz dla dawek przekraczających 50 kGy, wzrost wskaźnika szybkości płynięcia oraz spadek lepkości. Utlenianie ma charakter łańcuchowy i nasila się z czasem przechowywania, zwłaszcza dla próbek poddanych działaniu wiązki wysokoenergetycznych elektronów. Pomimo obecności pierścieni aromatycznych rozpraszających energię, materiał jest wrażliwy na działanie promieniowania jonizującego. Na podstawie analizy widm EPR zaproponowano mechanizmy reakcji rodnikowych zachodzących w części alifatycznej i aromatycznej kopolimeru, natomiast wykorzystanie spektroskopii absorpcyjnej w wersji odbiciowej światła rozproszonego (DRS) pozwoliło na identyfikację trwałych produktów utleniania w domenach aromatycznych związku.

W drugim etapie badań określono wpływ promieniowania jonizującego na dwa kopolimery P(LA-TMC), w których mery laktydu stanowiły 30 i 70% wagowych. W obu materiałach dominującym procesem zachodzącym w wyniku działania promieniowania jonizującego jest degradacja, powodująca zmniejszenie wagowo średnich mas cząsteczkowych oraz redukcję lepkości wraz ze wzrostem dawki promieniowania. Jednak wraz z rosnącym udziałem jednostek węglanowych w strukturze kopolimeru wzrasta odporność radiacyjna związana z intensyfikacją procesu sieciowania w jednostkach węglanowych.

Potwierdzono również jedną z tez pracy wykazując, że wpływ zawartości poszczególnych składników kopolimeru na modyfikację radiacyjną materiału nie jest addytywny, a właściwości kopolimerów wynikają nie tylko ze struktury chemicznej, lecz także z ich morfologii. Na podstawie badań EPR zaproponowano mechanizmy reakcji zachodzących zarówno w części alifatycznej, jak i węglanowej kopolimerów. Podobnie jak w przypadku PBAT udowodniono, iż głównie estrowe grupy funkcyjne biorą udział w degradacji kopolimerów.

We wszystkich badanych kopolimerach podczas długotrwałego przechowywania zachodzi degradacja oksydacyjna. Jest ona bardziej intensywna dla materiałów poddanych działaniu promieniowania jonizującego, co wynika z większej liczby grup funkcyjnych zawierających tlen, powstających już w trakcie ekspozycji.

Na podstawie przeprowadzonych prac stwierdzono, że badane biodegradowalne kopolimery estrów alifatycznych mogą być warunkowo poddane procesowi sterylizacji radiacyjnej, jeśli wartość dodana wynikająca ze zmniejszenia zanieczyszczenia mikrobiologicznego zrekompensuje pogorszenie niektórych właściwości użytkowych, lub gdy nie ma możliwości zastosowania innego czynnika sterylizującego.

ABSTRACT

Radiation-induced effects in selected biodegradable copolymers of aliphatic esters

Biodegradable copolymers are currently the subject of research in numerous research centers. Due to their wide use in medicine, pharmacology and biomedical engineering, they often have to be sterile. The use of ionizing radiation as a sterilizing agent allows not only sterilization but also modification of the properties of the materials. As a result of the influence of ionizing radiation, aliphatic polyesters are mainly degraded, therefore, in order to improve the physicochemical properties and radiation resistance, other units are incorporated into their chains, including aromatic or carbonate ones.

The aim of the study was to determine the radiation-induced effects in biodegradable copolymers of aliphatic esters on the example of an aliphatic-aromatic copolyester poly(1,4-butylene adipate-*co*-1,4-butylene terephthalate) - PBAT and poly(L-lactide-*co*-trimethylene carbonate) containing different percentages of the individual components.

Based on the analysis of the results of experimental research, the basic thesis was verified that the incorporation of aliphatic aromatic or carbonate units into the structure of polyesters significantly influences the process of their radiation modification.

The research results indicate that exposure of PBAT to ionizing radiation up to doses not exceeding 200 kGy results in three parallel processes: cross-linking, degradation and oxidation. Cross-linking occurs even under cryogenic conditions and was confirmed by electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). As the radiation dose increases, the process leads to a decrease in the melt flow index as well as an increase in the melt viscosity and the weight average molecular weight. On the other hand, material degradation is accompanied by deterioration of mechanical properties, yellowing, and for doses exceeding 50 kGy, an increase in the melt flow index and a decrease in viscosity. The oxidation is a chain reaction and intensifies with long-term storage, especially for samples exposed to a high-energy electron beam. Despite the presence of energy-dissipating aromatic rings, the material is sensitive to ionizing radiation. Based on the analysis of EPR spectra, the mechanisms of radical reactions taking place in the aliphatic and aromatic parts of the copolymer have been proposed, while the use of diffuse reflection spectroscopy (DRS) allowed to identify stable oxidation products in the aromatic domains of the compound.

In the second stage of the research, the influence of ionizing radiation on two copolymers P (LA-TMC), in which lactide units constituted 30 and 70% by weight, was determined. In both materials, the dominant process initiated by ionizing radiation is degradation, resulting in a decrease in weight-average molecular weights and viscosity with increasing radiation dose. However, with the increasing contribution of carbonate units in the copolymer structure, the resistance to radiation increases due to the intensification of the cross-linking process in hydrocarbon chains located between the carbonate groups.

One of the thesis of the study was also confirmed, proving that the influence of the content of individual components of the copolymer on the radiation modification of the material is not additive, and the properties of the copolymers result not only from the chemical structure, but also from their morphology. Based on EPR studies, mechanisms of reactions taking place in both the aliphatic and carbonate domines of copolymers have been proposed. As in the case of PBAT, it has been proven that mainly ester functional groups are involved in the degradation of copolymers.

In all tested copolymers, oxidative degradation takes place during long-term storage. It is more intense for materials exposed to ionizing radiation, which is due to the greater number of oxygen-containing functional groups already formed during the irradiation.

On the basis of the conducted research, it was found that the tested biodegradable copolymers of aliphatic esters may be conditionally subjected to the process of radiation sterilization, if the added value resulting from the reduction of microbial contamination compensates for the deterioration of some functional properties, or when it is not possible to use another sterilizing agent.

ZAŁĄCZNIK

Lista publikacji związanych z pracą:

- M. Rzepna, J. Sadło, G. Przybytniak, A.Iuliano, Impact of electron beam treatment on copolymers of polylactide and poly(trimethylene carbonate) in an air atmosphere, Journal of Applied Polymers Science (2021), https://doi.org/10.1002/app.50184
- A. Iuliano, M. Nowacka, K. Rybak, M. Rzepna, The effects of electron beam radiation on material properties and degradation of commercial PBAT/PLA blend, Journal of Applied Polymers Science (2020), https://doi.org/10.1002/app.48462
- M. Rzepna, G. Przybytniak J. Sadło, Radiation degradation and stability of PBAT: copolymer of aromatic and aliphatic esters, Journal of Applied Polymers Science (2018), https://doi.org/10.1002/app.46682

Lista pozostałych publikacji:

- A. Iuliano, A. Fabiszewska, K. Kozik, M. Rzepna, J. Ostrowska, M. Dębowski, A. Plichta, Effect of electron-beam radiation and other sterilization techniques on structural, mechanical and microbiological properties of starch thermoplastic blend, , Journal of Polymers and the Environment (2020), https://doi.org/10.1007/s10924-020-01972-9
- M.Walo, M.Rzepna, Recent developments in radiation processing of polymers, Raport B, IChTJ, 3/2020
- W.Głuszewski, K.Cieśla, M.Rzepna, Sterylizacja i modyfikacja polimerów za pomocą promieniowania jonizującego, Tworzywa Sztuczne w Przemyśle, Nr 5/2020
- A. Rafalski, M. Rzepna, U. Gryczka, S.Bułka, Radiation Sterilisation, Applications of Ionizing Radiation in Processing, Chapter 12, Warsaw 2017, ISBN 978-83-946412-0-7
- W. Migdał, U. Gryczka, D. Chmielewska, M. Antoniak (Rzepna), M. Dubiel. Wydajność degradacji materiałów lignocelulozowych pod wpływem promieniowania jonizującego. Biorafineryjne wytwarzanie paliw alternatywnych – uwarunkowania procesowe. Pod redakcją Michała K. Łuczyńskiego i Janusza Gołaszewskiego, Wydawnictwo UWM, 2015, Pp. 23-36

- U. Gryczka, W. Migdał, D. Chmielewska, M. Antoniak (Rzepna), W. Kaszuwara, A. Jastrzębska, A. Olszyna. Examination of changes in the morphology of ligocellulosic fibers treated with e-beam irradiation. Radiation Physics and Chemistry. (2014) 94: 226-230
- A.G.Chmielewski, M.Al-Sheikhly, A.J.Berejka, M.R.Cleland, M.Antoniak (Rzepna), Recent developments in the application of electron accelerators for polymer processing, Radiation Physics and Chemistry 94 (2014) 147–150