

RENATA WAWRZASZEK

Wykorzystanie zjawiska fotodegradacji polietylenu w medycynie. Doświadczenia własne

The use of photodegradability of polyethylene in medicine. Own experiments

Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów, Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu

Streszczenie

Cel pracy. Wprowadzenie polimerów fotolizujących budzi zastrzeżenia z punktu widzenia środowiska naturalnego. Fotodegradacja jest procesem destrukcji polimeru. Pod tym pojęciem rozumie się całokształt zmian fizycznych i chemicznych zachodzących w tworzywie, prowadzących do nieodwracalnych zmian struktury oraz pogorszenia parametrów przetwórczych. Niepokoi ewentualne uwolnienie produktów degradacji o nieznanym działaniu. Obawę budzi możliwość kumulacji związków, które mogą okazać się toksyczne, mutagenne i alergogenne. Stosowanie polimerów fotolizujących w niektórych dziedzinach jest jednak nieuniknione. Przydatność materiałów rozkładalnych dostrzega się w rolnictwie, ogrodnictwie, sadownictwie i medycynie.

Celem pracy jest określenie wpływu wybranych dodatków na proces przyspieszonego starzenia polietylenu. Starzenie prowadzono w warunkach laboratoryjnych, przy użyciu lamp symulujących działanie promieniowania słonecznego, z zachowaniem warunków zbliżonych do naturalnych. Spodziewanym efektem przygotowanej pracy jest modyfikacja materiału sensybilizatorami, którego właściwości wskazywać będą na przydatność w przemyśle, a wyniki przeprowadzonych badań stanowić będą podstawę do zakwalifikowania otrzymanego polimeru do dalszych badań nad jego biokompatybilnością.

Materiał i metody. Przygotowanie próbek polietylenu z dodatkiem sensybilizatorów (TiO_2 -anataz, AcAcFeII , AcAcFeIII), starzenie w komorze klimatycznej z promieniowaniem UV, określenie powierzchniowych zmian zachodzących na polietyle nie po jego napromieniowaniu poprzez wykonanie pomiarów kąta zwilżania, analiza spektroskopowa produktów fotodegradacji polietylenu oraz badanie cech wytrzymałościowych.

Wyniki badań. Badania wykazują, że największe efekty degradacyjne dostrzegamy przy użyciu sensybilizatora acetyloacetonianu żelaza (II), nieco mniejszą efektywność wykazuje acetyloacetonian żelaza (III). Anataz powoduje niewielką różnicę w procesie fotodegradacji; można wręcz zauważyć działanie ochronne tego dodatku, związane z białą barwą, powodującą odbijanie promieniowania UV.

Wnioski. Uzyskane wyniki badań wskazują na związek czasu procesu starzenia z właściwościami wytrzymałościowymi. Przeprowadzona analiza wykazała korelację pomiędzy zawartością grup karbonylowych, a właściwościami wytrzymałościowymi. Wskazuje to na wyraźne zmiany strukturalne zachodzące w polietyle nie (**Polim. Med.** 2013, 43, 1, 35–43).

Słowa kluczowe: polietylen, sensybilizatory, fotodegradacja

Summary

Aim of the study. The introduction of photodegradable polymers raises doubts among the natural profession. Photodegradation is a process of destruction of polymer, that is the entirety of physical and chemical change within the plastic, leading to irreversible changes in structure and deterioration of processing parameters. The prospect of release of products of degradation, possessing unknown capabilities is unsettling, as is the possibility of accumulation of compounds that could potentially be toxic, mutagenic and allergenic. Despite this, the use of photodegradable polymers is unavoidable in some cases. The applicability of degradable materials is easily visible in agriculture, horticulture and fruit-growing and medicine.

The aim of the study is to assess the influence of selected additives over the process of accelerated aging of polyethylene. The aging was conducted in laboratory environment using lamps simulating the effect of natural sunlight in conditions similar to natural.

Material and methods. Preparation of polyethylene samples with sensitizers (TiO_2 -anatase, acacFe (II), acacFe (III)) added, aging of the sample in a UV chamber, estimating the surface changes in polyethylene after irradiation by measuring contact angle, spectroscopic analysis of polyethylene photodegradation, assessing endurance characteristics.

The results of study show the highest degradation occurs if Ferrous (Iron (II)) acetylacetonate is used, with Ferric (Iron (III)) acetylacetonate showing slightly less effectiveness. TiO_2 -anatase indicates little influence over the process of degradation, on the contrary – a protective activity can be noticed, connected with white colour of this additive reflecting UV radiation.

Conclusions. The results of the study clearly signify an interrelation between aging process and endurance characteristics of the material. The conducted analysis shows correlation between the number of carbonyl groups and endurance characteristics which, in turn, points to clear structural changes in polyethylene (*Polim. Med.* 2013, 43, 1, 35–43).

Key words: polyethylene, sensitizers, photodegradation

Wstęp

W wyniku rosnącej świadomości ekologicznej oraz dyskusji i kampanii wielu organizacji Ochrony Środowiska w Polsce zwraca uwagę fakt, iż sieci handlowe sprzedają produkty z tworzyw sztucznych zawierające rakotwórcze, mutagenne oraz toksyczne substancje. Najnowsze badania wskazują na szkodliwy wpływ plastikowych pojemników na żywność, a w konsekwencji na zdrowie człowieka. Zarówno monomery użyte w procesie polimeryzacji, jak i pomocnicze środki modyfikujące mogą migrować z materiału opakowaniowego do żywności, przyczyniając się do zaburzeń układu nerwowego i hormonalnego. Może to niekorzystnie wpływać na przebieg procesów fizjologicznych: działać rakotwórczo, powodować alergie i stany zapalne. Składniki uwalniające się z tworzywa mogą powodować miejscowy odczyn drażniący o różnym stopniu nasilenia (od łagodnego stanu zapalnego po działanie żrące) lub też działanie ogólnoustrojowe.

Szczególne znaczenie ma fakt, że pojawia się coraz więcej argumentów wiążących ekspozycję naszych organizmów na substancje syntetyczne z zaburzeniami rozwoju oraz wzrastającą zachorowalnością na niektóre typy nowotworów. Po zakończeniu użytkowania tworzywa sztuczne trafiają na wysypiska. W trakcie długiego rozpadu pojawiają się produkty pośrednie rozkładu wykazujące właściwości toksyczne w stosunku do mikroorganizmów, zwierząt, a także gleby i powietrza. W obecnych czasach pojawił się nowy, ekologiczny trend, zmierzający do poszukiwania takich materiałów, które mogłyby się same rozkładać po wykorzystaniu, czyli materiałów degradowalnych, całkowicie bezpiecznych dla człowieka.

Celem pracy jest modyfikacja tworzywa sztucznego – polietylenu tak, aby za pomocą promieni słonecznych (promieniowania ultrafioletowego) ulegał degradacji (uzyskanie kontrolowanego rozkładu polimeru syntetycznego), a jednocześnie był wydajnym i bezpiecznym materiałem np. przy produkcji opakowań z tworzyw sztucznych. Praca ma na celu wprowadzanie nowych, niekonwencjonalnych rozwiązań poprzez utrzymanie niskiego poziomu ryzyka.

Promieniowanie ma za zadanie inicjować ten proces. Dla polietylenu krytyczna długość fali wynosi 300 nm [2–3]. Proces ten charakteryzuje się pękaniem wiązań w łańcuchu polimeru, co prowadzi do powstania wolnych rodników. Wynikiem tych reakcji jest powstawanie produktów fotodegradacji. Proces foto-

degradacji zachodzi tylko w cienkiej, powierzchniowej warstwie polimeru, w której tworzą się różnego rodzaju pęknięcia, spowodowane naprężeniami mechanicznymi (skurczami) oraz wydzielającymi się małocząsteczkowymi produktami lotnymi. Takie powierzchniowe defekty ułatwiają dostęp tlenu w głąb matrycy polimerowej, powodując destrukcję głębszych warstw próbki.

Dyfuzja tlenu w polimerze zwiększa się wraz z podwyższeniem temperatury, ponieważ wzrasta ruchliwość łańcuchów polimerowych, co zwiększa możliwość penetracji tlenu. Pękanie łańcuchów głównych oraz sieciowanie makrocząsteczek zachodzi równocześnie, natomiast w zależności od budowy polimeru może mieć miejsce dominacja jednego z tych procesów [4–5].

Materiał i metoda

Do badań użyto polietylen MALEN E MGNX, 23-D022 Basel Orlen SA, z którego produkuje się opakowania produktów spożywczych, chemicznych, przemysłowych oraz części maszyn mających bezpośredni kontakt z żywnością.

Proces fotodegradacji tworzyw sztucznych zależy od promieniowania UV zdolnego do rozerwania wiązań chemicznych. Warunkiem procesu fotodestrukcji jest absorpcja promieniowania UV poprzez zwiększenie czułości polimeru, który modyfikowano sensybilizatorami (fotoinicjatorami) w postaci proszku:

- acetyloacetonian żelaza II (AcAcFeII) odczynnik firmy Merck KGaA, Darmstadt, Niemcy, który wprowadzono do polietylenu w ilości 0,5–1%;
- acetyloacetonian żelaza III (AcAcFeIII) – odczynnik firmy Merck KGaA, Darmstadt, Niemcy, który wprowadzono w ilości 0,5–1%;
- biel tytanowa – odmiana anataz, odczynnik firmy POCH, który wprowadzono w ilości 0,5–1%.

Oznaczono następujące parametry:

- Określenie powierzchniowych zmian zachodzących na polietylenie po jego napromieniowaniu – wykonanie pomiarów kąta zwilżania.
- Analiza spektroskopowa produktów fotodegradacji polietylenu.
- Badanie właściwości wytrzymałościowych.

Badania starzeniowe wykonano w komorze Starzenie UV. Próbkę do wszystkich badań starzone były przez 750 h. Źródłem światła były dwie lampy rtęciowo-kwarcowe, każda o mocy 400 W/220V, zakres dłu-

gości fali: $\lambda = 250\text{--}700\text{ nm}$, natężenie promieniowania UV: $123,7\text{ W/m}^2$, temperatura pracy komory: $50 \pm 5^\circ\text{C}$ w czasie narażania próbek promieniowaniem UV, $20 \pm 5^\circ\text{C}$ w czasie zraszania próbek wodą, wilgotność względna w komorze: $45 \pm 5\%$ w okresie zraszania próbek, $30 \pm 5\%$ w pozostałym czasie pracy komory.

Do badań spektroskopowych w podczerwieni użyto płytek o grubości $0,5\text{ mm}$; z powierzchni zeszkrobivano wierzchnią warstwę. Sporządzono pastylki zawierające ok. $0,5\text{ mg}$ badanej substancji z dodatkiem bromku potasu. Interpretację widm należy prowadzić z dużą ostrożnością, ponieważ istnieje wiele czynników wpływających na zmianę charakteru i położenia pasm absorpcji w tej technice spektroskopowej.

W celu określenia powierzchniowych zmian zachodzących w strukturze polietylenu, wybrano pięć płytek z każdej serii o możliwie gładkiej powierzchni i oczyszczono acetonem z zanieczyszczeń. Krople cieczy pomiarowych (woda, glikol etylenowy, jodek metylu) o stałej objętości $\sim 0,5\text{ mikrolitra}$, umieszczono na powierzchni za pomocą mikrostrzykawki Hamiltona. Zdjęcie kropli wykonywano każdorazowo po upływie $\sim 15\text{ sekund}$, od momentu osadzenia jej na powierzchni. Pomiar kąta zwilżania wykonano przy użyciu oprogramowania do analizy obrazu MulitScan 7,0 firmy Computer Scanning System (Polska). Wyniki skrajnie odbiegające wartością od pozostałych zostały odrzucone.

Do badań mechanicznych przygotowano próbki w formie prostokątnych pasków o szerokości $10 \pm 0,2\text{ mm}$, o długości nie mniejszej niż 150 mm i grubości 1 mm . Do badań laboratoryjnych przygotowano 5 próbek każdej partii. Próbkę do badań były proste, równoległe i gładkie. Kontrolę jakości krawędzi

przewodzą za pomocą lupy o 8-krotnym powiększeniu. Przed przystąpieniem do badań badany materiał klimatyzowano. Badania prowadzono w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $65 \pm 5\%$.

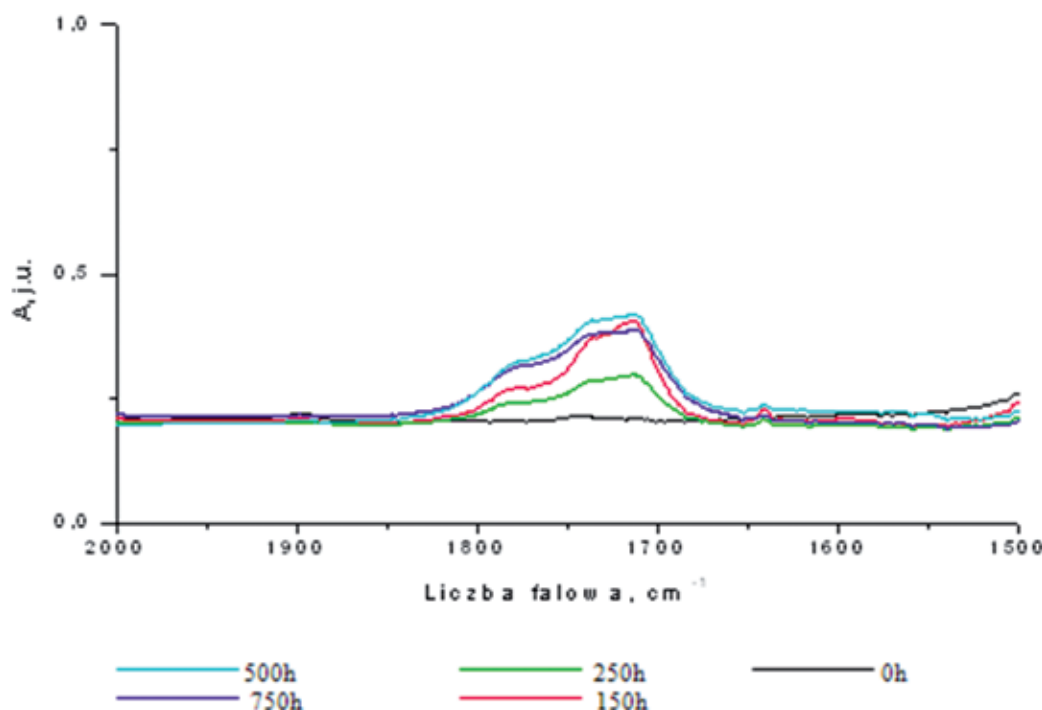
Wyniki i dyskusja

W trakcie ekspozycji próbek pod wpływem promieniowania UV już po 50 h naświetlania materiał modyfikowany tracił połysk, a po 150 h na próbkach pojawiło się wiele nieregularnych mikropęknięć, które zmieniły się w siatkę mikropęknięć. Mikropęknięcia powstawały dużo szybciej, bo już w 150 h naświetlania w polietylenie z dodatkami AcAcFeIII i AcAcFeII, a przy 250 h w niemodyfikowanym polietylenie. W przypadku białych próbek z dwutlenkiem tytanu odnotowano jedynie ich żółknięcie.

Powstanie takich mikropęknięć podczas napromieniowania UV polimeru, jest przyczyną znacznego pogorszenia jego wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie i wzrostu kruchości.

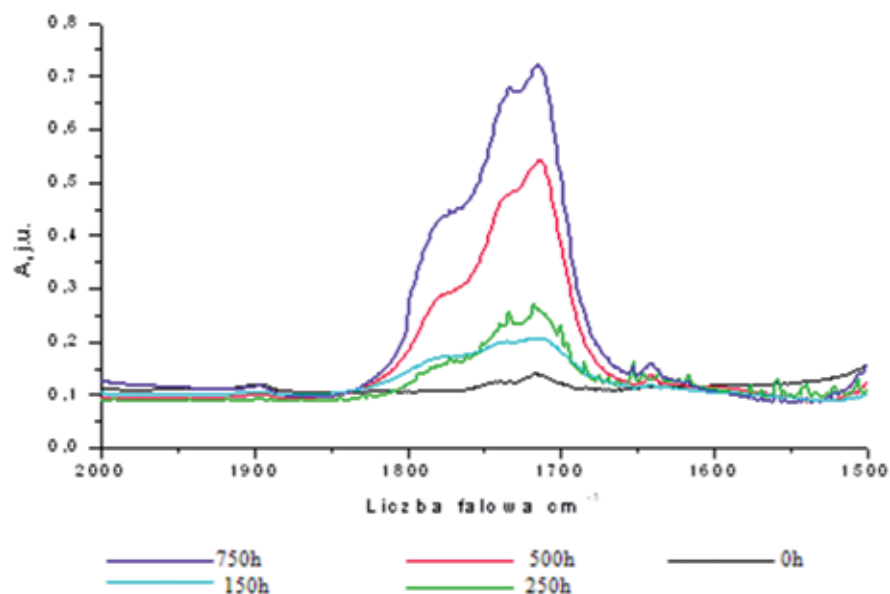
Istotnym elementem zmian budowy łańcuchów polimerowych jest proces utleniania, charakteryzujący się powstaniem pasm charakterystycznych dla ugrupowań karbonylowych (ryc. 1–7). Grupa karbonylowa w polietylenie niemodyfikowanym występuje w niewielkich stężeniach, w zakresie $1760\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ jest najbardziej charakterystycznym pasmem w widmie IR.

Badania spektroskopowe wykazały, że w polietylenie o małej gęstości stężenie grup karbonylowych wzrasta wykładniczo z czasem ekspozycji na promieniowanie UV. Na szybkość tego procesu ma wpływ budowa



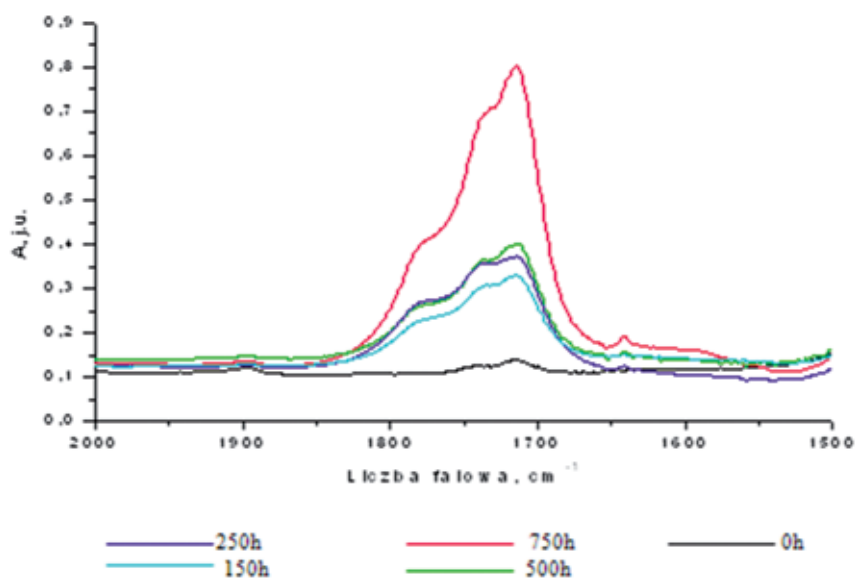
Ryc. 1. Widmo absorpcyjne: polietylen

Fig. 1. Polymer absorption spectra: polyethylene



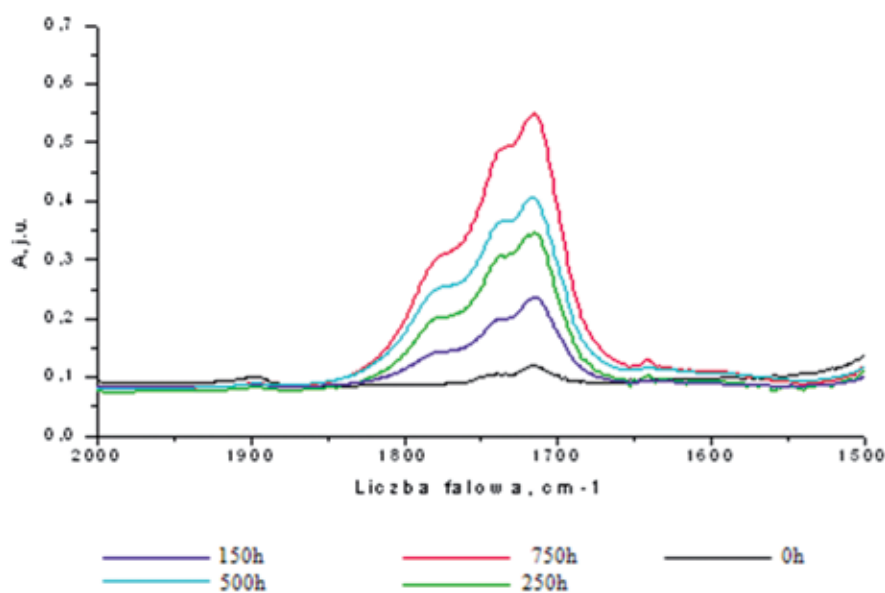
Ryc. 2. Widmo absorpcyjne: polietylen+ AcAcFeII 0,5%

Fig. 2. Polymer Absorption Spectra: polyethylene+ AcAcFeII 0,5%



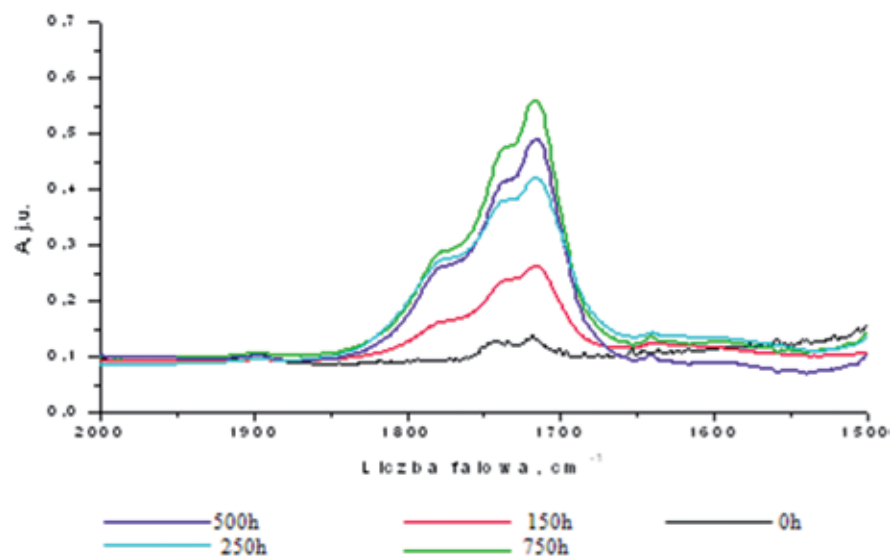
Ryc. 3. Widmo absorpcyjne: polietylen+ AcAcFeII 1%

Fig. 3. Polymer absorption spectra: polyethylene+ AcAcFeII 1%



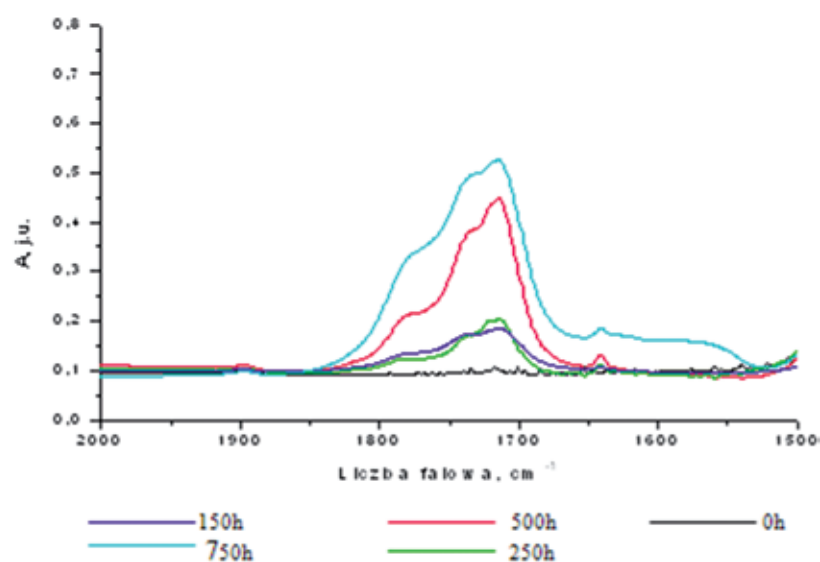
Ryc. 4. Widmo absorpcyjne: polietylen+ AcAcFeIII 0,5%

Fig. 4. Polymer absorption spectra: polyethylene+ AcAcFeIII 0,5%



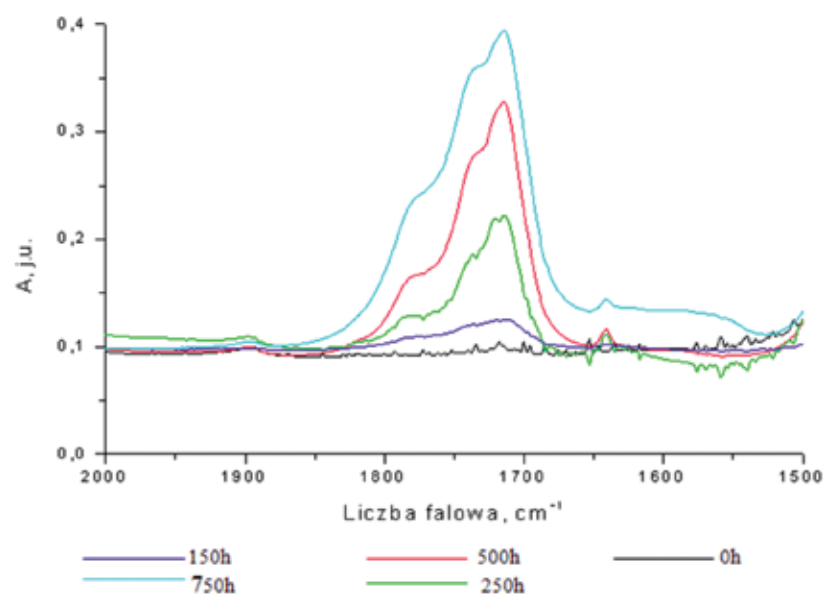
Ryc. 5. Widmo absorpcyjne: polietylen+ AcAcFeIII 1%

Fig. 5. Polymer Absorption Spectra: polyethylene+ AcAcIII 1%



Ryc. 6. Widmo absorpcyjne: polietylen+ Anataz(TiO₂%) 0,5%

Fig. 6. Polymer absorption spectra: polyethylene+TiO₂ 0,5%



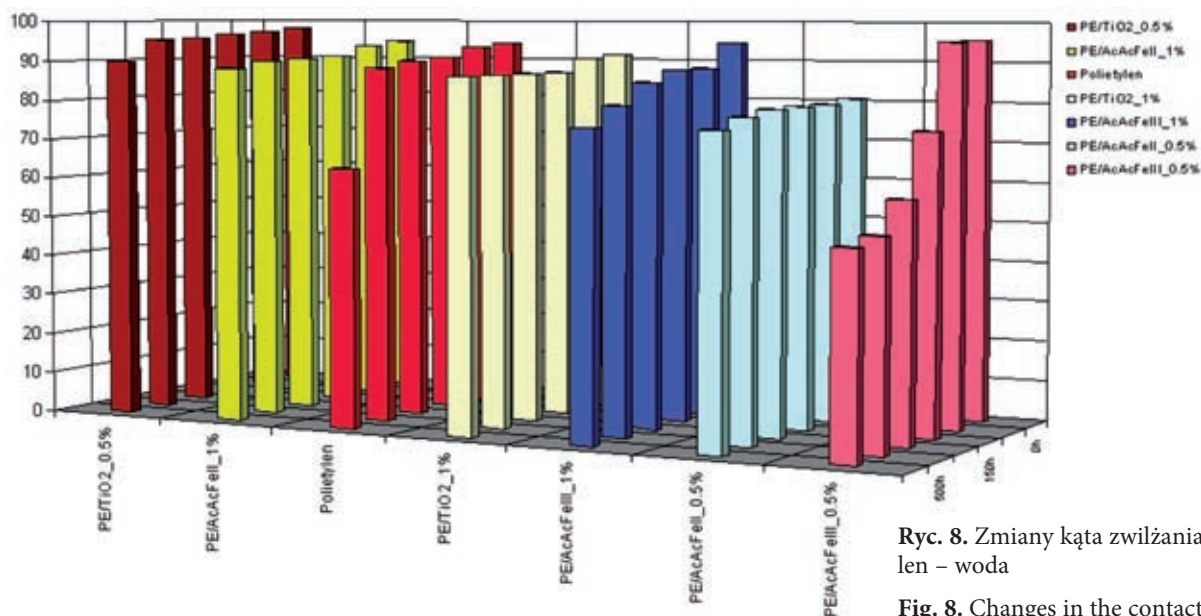
Ryc. 7. Widmo absorpcyjne: polietylen+ Anataz(TiO₂%) 1%

Fig. 7. Polymer absorption spectra: polyethylene+TiO₂ 1%

polimeru. Proces fotodegradacji przebiega dużo szybciej i z większą wydajnością w polietylenie z dodatkiem AcAcFeIII i AcAcFeII, niż w czystym polietylenie i jak widać nawet niewielki dodatek (0,5–1%) powoduje gwałtowny proces fotodegradacji. Najlepszym sensybilizatorem jest dodatek AcAcFeII i AcAcFeIII dodany do polietylenu w ilości 1%. W przypadku polietylenu z dodatkiem TiO_2 obserwujemy, że wprowadzenie mniejszej ilości anatazu (0,5%) powoduje powstanie pasm absorpcyjnych o większej intensywności.

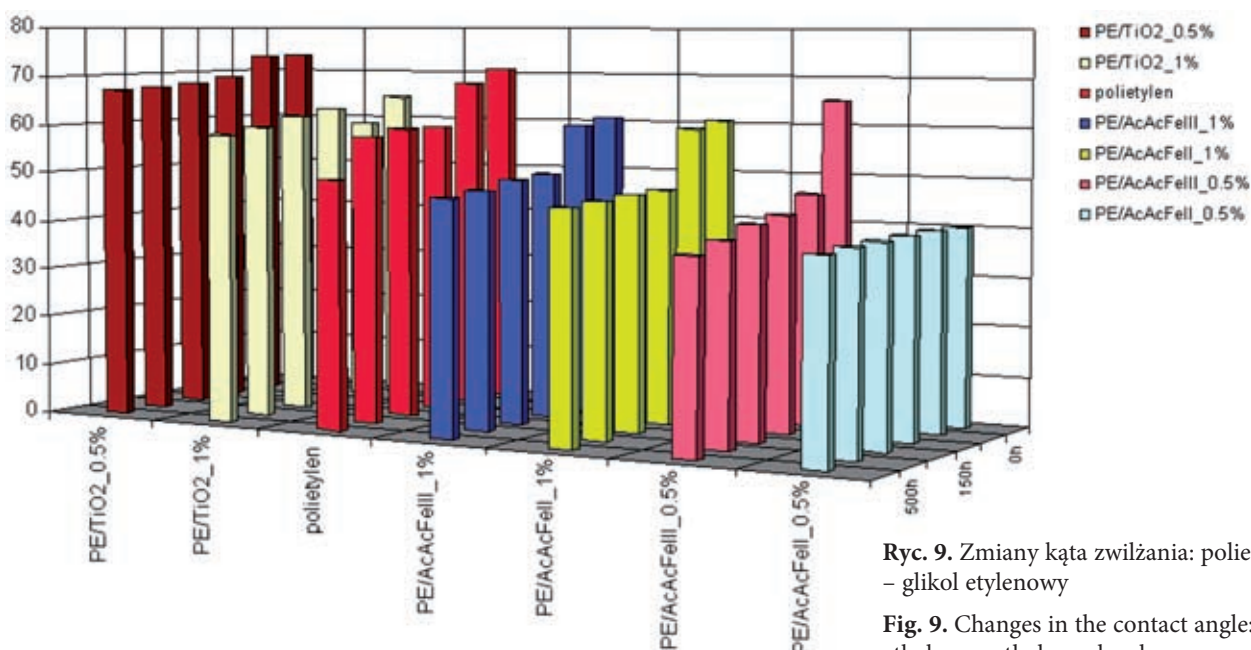
Stopień zwilżania określono na podstawie wielkości kąta zwilżania, pomiędzy prostą styczną do cieczy w punkcie styku z materiałem, a powierzchnią materiału opisywanego w piśmiennictwie jako kąt stychny. Kształt,

który przybierała kropla zależy od budowy chemicznej powierzchni (hydrofilności lub hydrofobowości), czasu oraz heterogeniczności warstwy wierzchniej. Podczas badań zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ekspozycji na promieniowanie UV zmniejsza się kąt zwilżania (ryc. 8–10). Badana kropla zajmuje coraz większą powierzchnię, a wartość pracy adhezji poszczególnych cieczy do polimeru wzrasta z czasem napromieniowania. Widać jak siły adhezji pomiędzy cząsteczkami polimeru i cieczy zaczynają dominować nad siłami kohezji. Takie zachowanie można tłumaczyć istnieniem kruchej warstwy na powierzchni materiału – warstwy utlenionej, zwiększającej się w miarę ekspozycji na promieniowanie UV.



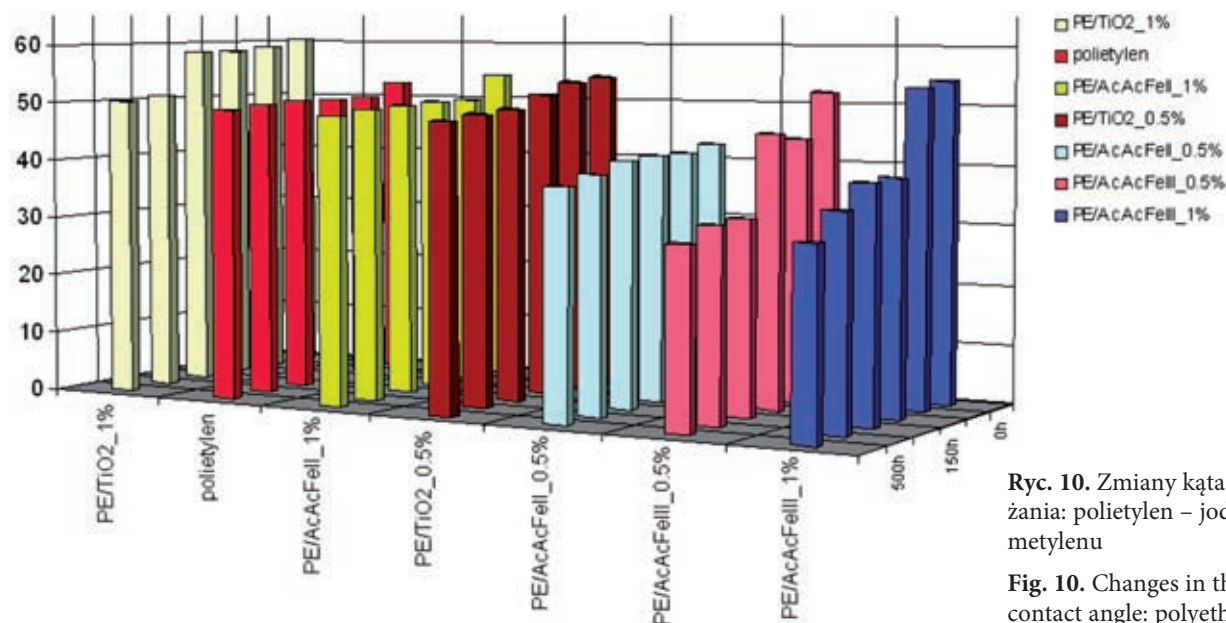
Ryc. 8. Zmiany kąta zwilżania: polietylen – woda

Fig. 8. Changes in the contact angle: polyethylene – water



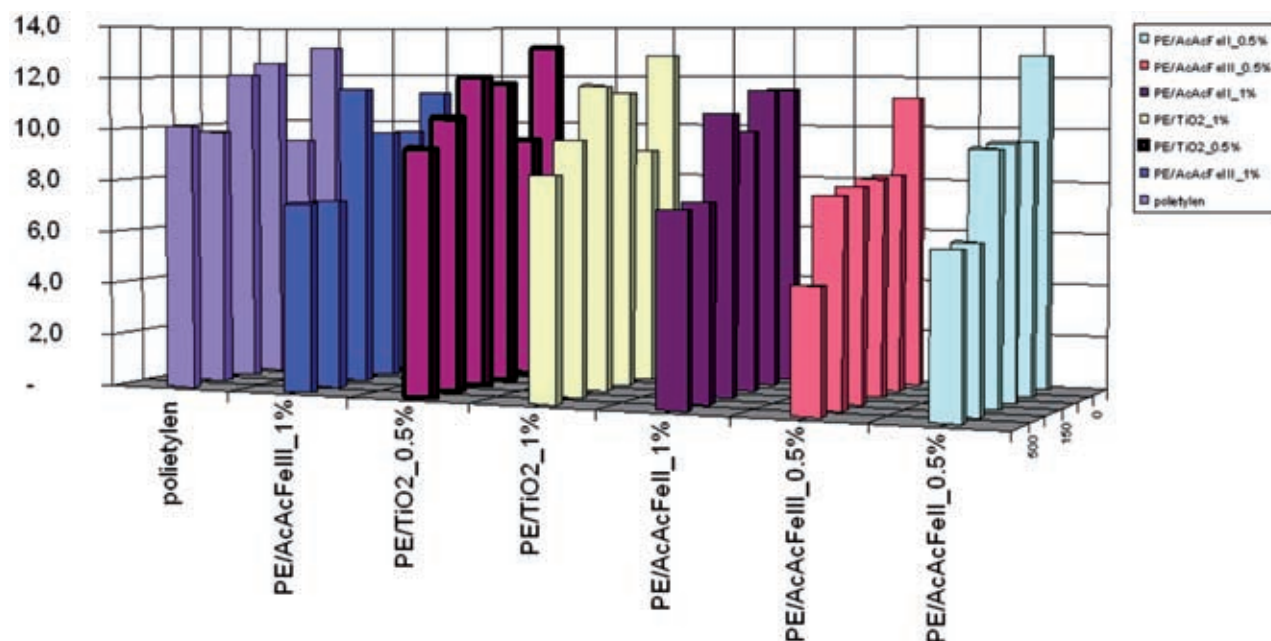
Ryc. 9. Zmiany kąta zwilżania: polietylen – glikol etylenowy

Fig. 9. Changes in the contact angle: polyethylene – ethylene glycol



Ryc. 10. Zmiany kąta zwilżania: polietylen – jodek metylenu

Fig. 10. Changes in the contact angle: polyethylene – methyl iodide



Ryc. 11. Wytrzymałość na rozciąganie badanych materiałów w zależności od czasu ekspozycji na promieniowanie UV

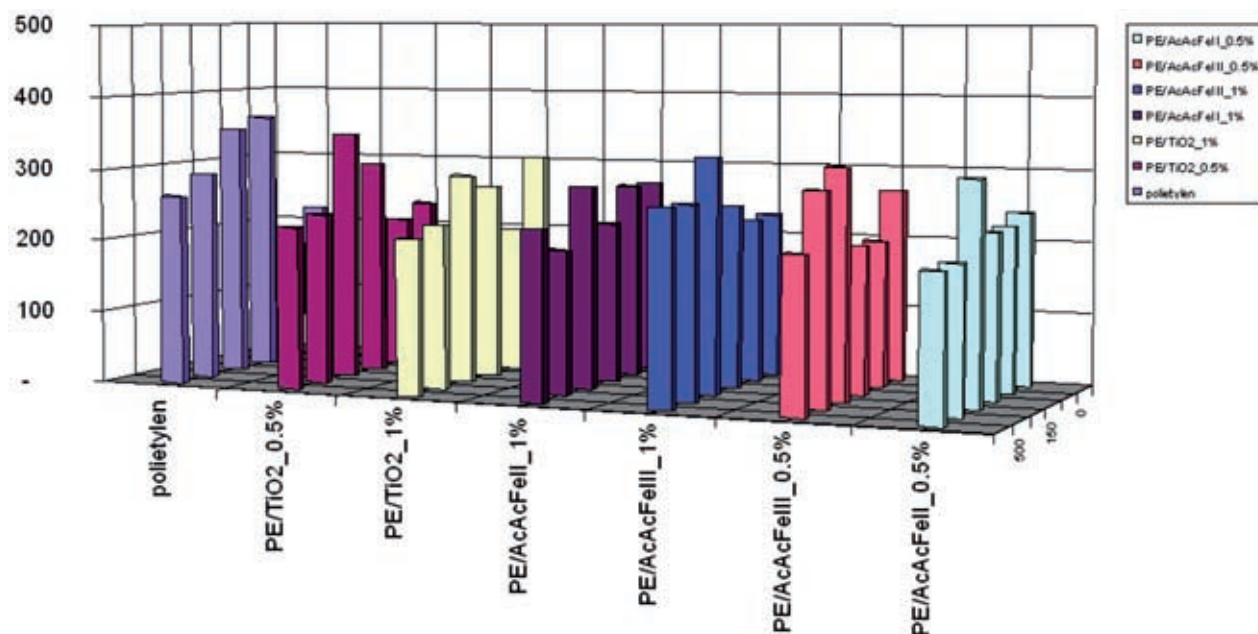
Fig. 11. Tensile strength of materials depending on the time of exposure to UV

Na obserwowane zjawisko ma wpływ zwiększająca się zawartość na powierzchni badanych płytek produktów fotoutleniania, zawierających grupy funkcyjne. Są to grupy charakteryzujące się reaktywnością i sprzyjają wzmocnieniu spawów adhezyjnych. Powierzchnia badanego polimeru w miarę zwiększenia liczby godzin ekspozycji na promieniowanie UV, staje się hydrofilowa.

Wyniki badań wytrzymałościowych wykazują, że niemodyfikowany polietylen pod działaniem przyłożonej siły ulega przewężeniu, które wędruje wzdłuż próbki. Proces ten jest nieodwracalny i deformacja się nie cofa, nawet gdy próbkę przestaniemy rozciągać. Po-

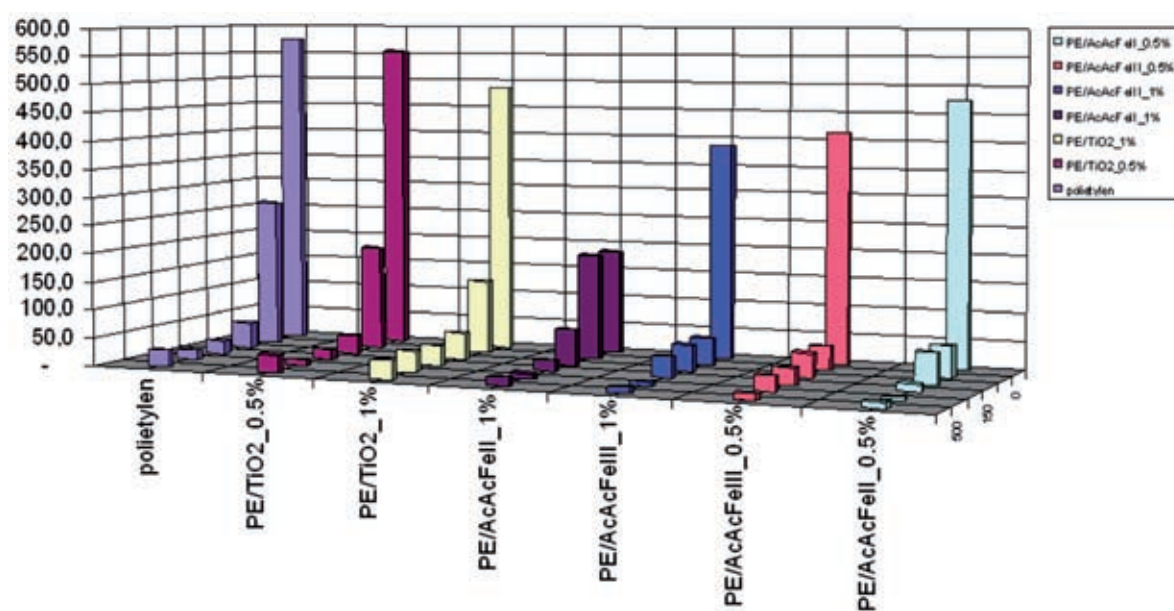
lietylen niskiej gęstości charakteryzuje się małym modulem sprężystości, niskim naprężeniem plastycznego płynięcia, małą energią pęknięcia i umiarkowanym odkształceniem przy pękaniu. [6]

Uzyskane wyniki badań laboratoryjnych wskazują na wyraźny związek czasu procesu starzenia z właściwościami wytrzymałościowymi, które w każdej badanej kategorii uległy pogorszeniu (ryc. 11–13). W wyniku starzenia wytrzymałość na rozciąganie oraz naprężenia przy zerwaniu przed naświetlaniem jak i po kolejnych cyklach starzenia, wykazują niższe wartości dla polietylenu z dodatkiem AcAcFeII, AcAcFeIII i TiO₂, niż polietylene-



Ryc. 12. Moduł sprężystości Younga w zależności od czasu ekspozycji na promieniowanie UV

Fig. 12. Young's modulus of elasticity depending on the time of exposure to UV



Ryc. 13. Wydłużenie przy zerwaniu badanych materiałów w zależności od czasu ekspozycji na promieniowanie UV

Fig. 13. Elongation at break of materials depending on the time of exposure to UV

nu niemodyfikowanego. Wyniki te najprawdopodobniej wynikają z przyjętej metodyki badawczej. Wprowadzenie uczulaczy o odpowiednim składzie do polimeru nastąpiło w mieszalniku. Wysoka temperatura już wówczas przyczyniła się do uruchomienia mechanizmu reakcji degradacji termiczno-mechanicznej badanego polimeru w całej objętości. Działanie sił mechanicznych generowało powstawanie wolnych rodników – inicjatorów fotodegradacji. Wysoka temperatura spowodowała

także zwiększenie dyfuzji tlenu i ułatwienie jednocześnie wydzielania małych cząsteczkowych produktów.

W wyniku tego procesu wytrzymałość oraz naprężenie przy zerwaniu przed naświetleniem, jak i po kolejnych cyklach starzenia, wykazuje dużo niższe wartości dla polietylenu z dodatkiem fotouczulaczy od polimeru niemodyfikowanego (do badań użyto granulatu polietylenu, który jedynie prasowano ok. 4 min.). Czysty materiał charakteryzuje się wyższym modułem

Younga, w porównaniu z materiałem modyfikowanym podczas całego cyklu naświetlania. Wydłużenie przy zerwaniu (ryc.13) spada drastycznie we wszystkich badanych tworzywach po 150 h naświetlania.

W wyniku przyspieszonego starzenia największe zmiany zachodziły do 250 h naświetlania. Po przekroczeniu tego czasu właściwości wytrzymałościowe zmniejszały się w węższym zakresie. Degradacja powierzchni próbki jest dalece posunięta, badany polimer traci swoją odporność w sposób drastyczny przy 750 h naświetlania. Takie zachowanie można tłumaczyć istnieniem kruchej warstwy na powierzchni materiału. O zachowaniu polimeru decyduje grubość warstwy utlenionej, zwiększającej się w miarę ekspozycji na promieniowanie UV.

Wnioski

1. Największe efekty fotodegradacyjne dostrzegamy przy użyciu sensybilizatora AcAcFeII, nieco mniejszą efektywność wykazuje AcAcFeIII. Anataz powoduje niewielką różnicę w procesie fotodegradacji. W przeprowadzonych badaniach można wręcz zauważyć dzia-

łanie ochronne tego dodatku związane z białą barwą, powodującą odbijanie promieniowania UV.

2. Wyniki badań wskazują, że proces fotodegradacji zachodzi w modyfikowanym materiale. Uzyskano kontrolowany rozkład polimeru syntetycznego za pomocą promieniowania ultrafioletowego. Proces może być wykorzystany w przemyśle do produkcji degradowanych opakowań, jednakże wysokie wymagania stawiane produktom zmuszają do dalszych badań pod kątem toksyczności.

3. Wprowadzenie sensybilizatorów do polietyleny należy prowadzić w możliwie niskiej temperaturze, aby uniknąć przedwczesnej degradacji. Zmiany temperatury powodują rozszerzanie i kurczenie się tworzyw sztucznych, przez co przyspieszają zmęczenie materiału, a tym samym przyczyniają się do ich mechanicznej degradacji.

4. Uzyskane wyniki badań wskazują na wyraźny związek czasu procesu starzenia z właściwościami wytrzymałościowymi. Stwierdzono korelację pomiędzy zawartością grup karbonylowych, a właściwościami wytrzymałościowymi. Wskazuje to na wyraźne zmiany strukturalne zachodzące w polietylenie.

Literatura

- [1] Czaja K.: Poliolefiny. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2005.
- [2] Karczmarek H.: Efekty przyspieszania fotochemicznego rozkładu polimerów przez substancje mało- i wielkocząsteczkowe, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 1998.
- [3] Mellor D. C., Moir A. B., Scott G.: The effect of processing conditions on the UV. stability of polyolefins. *European Polymer Journal*, (1973), 9, 219–225
- [4] Pączkowski J.: Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 2003.
- [5] Sobkow D., Czaja K.: Wpływ warunków przyspieszonego starzenia na proces degradacji polimerów, *Polimery* 2003, 9, 627–632
- [6] Weiland M., Daro A., David C.: Biodegradation of thermally oxidized polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 1995, 48, 2, 275.

Adres do korespondencji

Zakład Chirurgii Eksperymentalnej
i Badania Biomateriałów
Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu
ul. Poniatowskiego 2, 50-326 Wrocław
e-mail: renia355@o2