

Ocena struktury i wytrzymałości zmęczeniowej elastomerów termoplastycznych modyfikowanych nanocząstkami i sieciowanych radiacyjnie^{*)}

Michał Rybko¹⁾, Mirosława El Fray^{1),**)}

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.400

Streszczenie: Opisano metodę syntezy, modyfikacji oraz oceny właściwości termicznych i mechanicznych, w tym odporności na zmęczenie, semikrystalicznych poli(alifatyczno/aromatycznych-estrów) (PED). Multiblokowe elastomery PED są zbudowane z sekwencji [tak jak w poli(tereftalanie butyleny) (PBT)] tworzących segmenty sztywne i estrów butylenowych dimeryzowanego kwasu tłuszczowego (DLA) tworzących segmenty giętkie. Kopolimery PED modyfikowano, wprowadzając w toku syntezy różną ilość nanometrycznych cząstek SiO₂ (0,2, 0,5 i 1 % mas.), a następnie napromieniano je dawkami 25, 50 i 75 kGy, stosując strumień wysokoenergetycznych elektronów. Budowę chemiczną kopolimerów PED badano metodą spektroskopii ATR FT-IR oraz ¹H NMR. Strukturę fazową materiałów modyfikowanych nanocząstkami i promieniowaniem jonizującym określano na podstawie pomiarów DSC, TEM a także wyznaczonego udziału frakcji żelowej. Właściwości mechaniczne oceniano podczas badań quasi-statycznych – określano wytrzymałość na rozciąganie i moduł Younga – oraz podczas testów dynamicznych – prowadzono krótko- i długoterminowe badania zmęczeniowe, metodami SILT i SLT. Uzyskane wyniki, przeanalizowane pod względem wpływu zawartości nanocząstek i dawki promieniowania na właściwości materiałów wskazują, że zastosowanie tych metod pozwala uzyskać poprawę wytrzymałości zmęczeniowej (znaczące zmniejszenie wartości absolutnego pełzania) dzięki synergii zjawisk zachodzących podczas modyfikacji kopolimerów PED nanocząstkami i promieniowaniem jonizującym. Właściwości te są korzystne w zastosowaniach PED w charakterze miękkich implantów, narażonych na cykliczne, długotrwałe odkształcenia.

Słowa kluczowe: sieciowanie radiacyjne, elastomery termoplastyczne, poliestry, dimeryzowany kwas tłuszczowy, badania zmęczeniowe, nanonapełniacz SiO₂.

Study of structure and fatigue strength of thermoplastic elastomers modified with nanoparticles and radiation-crosslinked

Abstract: This paper describes the synthesis of semicrystalline poly(aliphatic/aromatic-ester)s (PED), their modification and evaluation of thermal and mechanical properties, including fatigue resistance. PED multiblock elastomers are composed from hard segments [as in poly(butylene terephthalate) (PBT)] and butylene esters of dilinoleic fatty acid (DLA) forming the soft segments. PED copolymers were modified with nanoscale particles of SiO₂ introduced during the synthesis at variable concentrations (0.2, 0.5 and 1.0 wt %), and were further irradiated by high energy electron beam with doses of 25, 50 and 75 kGy. The chemical structure of PED copolymers was determined using ATR FT-IR and ¹H NMR spectroscopy. Phase structure of the materials modified by nanoparticles and e-beam was determined from DSC, TEM and gel content analyses. The mechanical properties were determined from the quasi-static tensile strength and Young's modulus values as well as dynamic short and long term fatigue tests, abbreviated as SILT and SLT method, respectively. The results, analysed in terms of the effect of nanoparticles content and radiation dose on selected properties of the obtained materials, indicate that the applied modification methods allow to improve fatigue resistance (a significant reduction of absolute creep) by a synergy between the processes occurring during the modification of PED copolymers with nanoparticles and ioni-

¹⁾ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Zakład Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych, Instytut Polimerów, Al. Piastów 45, 71-311 Szczecin.

^{*)} Artykuł stanowi fragment wystąpienia przedstawionego w ramach konferencji „Materiały Polimerowe – Pomerania-Plast 2013”, Międzyzdroje, 4–7 czerwca 2013 r.

^{**)} Autor do korespondencji; e-mail: mirfray@zut.edu.pl

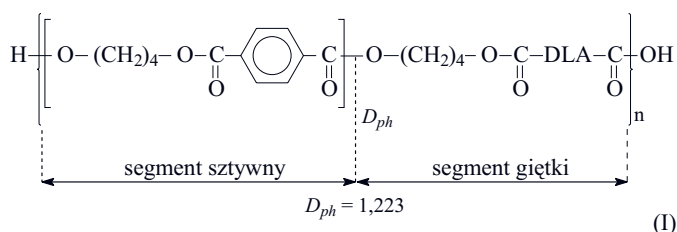
zing radiation. Fatigue properties are important for future applications of PED as implants subjected to long term cyclic deformations.

Keywords: radiation crosslinking, thermoplastic elastomers, polyesters, dimerized fatty acid, fatigue tests, SiO₂ nanofiller.

Podczas długotrwałego wysiłku organizmu ludzkiego tkanka odpowiedzialna za przenoszenie obciążeń może ulegać mikrouszkodzeniom. Zdrowy, młody organizm na ogół potrafi zregenerować i wzmocnić przeciążaną tkankę. Niestety, z upływem lat zdolności regeneracyjne znacznie maleją, co prowadzi do osłabienia tkanki, deformacji, bólu i dyskomfortu. Na zapalenie kości i stawów lub ograniczoną ruchliwość palców cierpi ok. 2,0 % populacji (przeważnie osoby starsze) w USA i Europie [1–4]. Materiały stosowane do wytwarzania implantów np. stawów palcowych, takie jak poliuretany i polimery silikonowe, wprowadzone do praktyki medycznej przez Alberta Swansona prawie 50 lat temu, są obecnie najczęściej wykorzystywane w technikach leczenia trwałych zwyrodnień stawów palcowych [3, 5]. Niestety, kauczuk silikonowy, z którego najczęściej są one wykonane, ma słabą wytrzymałość mechaniczną, dlatego ciągle poszukuje się nowych materiałów o lepszych parametrach wytrzymałościowych, charakteryzujących się dużą biogodnością i wytrzymałością, porównywalną z wytrzymałością biologicznej tkanki. Wiele z obecnie stosowanych materiałów wykazuje niezadowalającą wytrzymałość zmęczeniową, dlatego też jednym z celów jest poprawa ich odporności na zmęczenie (zmniejszenie pełzania), w wyniku wprowadzania np. nanonapełniaczy lub sieciowania radiacyjnego [6–9]. Połączenie tych dwóch metod powinno spowodować efekt synergii i doprowadzić do znacznej stabilizacji struktury oraz polepszenia wytrzymałości zmęczeniowej.

Do badań wytypowano nowe multiblokowe elastomery termoplastyczne, poli(alifatyczno/aromatyczne-estry) (PED) [wzór (I)] [4, 6, 10], zbudowane z segmentów sztywnych, takich jak w poli(tereftalanie butylenu) (PBT) i segmentów giętkich tworzonych przez estry butylenowe dimeryzowanego kwasu tłuszczowego (DLA). Materiały te charakteryzują się pożądaną, dużą biogodnością [10], można je także sterylizować oraz sieciować radiacyjne [4, 9], poprawiając ich wytrzymałość mechaniczną. Właściwości PED mogą być również łatwo modyfikowane w wyniku zmiany udziału fazy twardej [11], lub wprowadzenia różnej ilości nanocząstek (np. SiO₂, TiO₂) [6, 12, 13].

Zbadano wpływ udziału nanocząstek oraz dawki promieniowania na budowę chemiczną, strukturę fazo-



wą i wytrzymałość mechaniczną kopolimerów PED zawierających 30 % mas. segmentów sztywnych. Za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), wyznaczono temperaturę krystalizacji (T_c), oraz temperaturę zeszklenia (T_g) i topnienia (T_m), podczas drugiego ogrzewania. Wyznaczono również wartości zmiany ciepła właściwego (ΔC_p) oraz entalpii (ΔH_c , ΔH_m), obliczono zawartość fazy krystalicznej w materiale (α_{tot}) oraz zawartość krystalitów w fazie segmentów sztywnych kopolimeru (α_{PBT}).

Wyniki badań wytrzymałości przy zerwaniu posłużyły do opracowania badań zmęczeniowych – metodą stopniowo narastających obciążeń (SILT). Oznaczenie wytrzymałości zmęczeniowej pozwoliło na określenie zmiany wartości modułu dynamicznego E_{dyn} oraz absolutnego pełzania $\Delta\epsilon$, opisującego zachowanie się materiału podczas długotrwałego cyklicznego odkształcenia. Ocenie poddano materiały PED modyfikowane nanocząstkami i sieciowane radiacyjnie.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

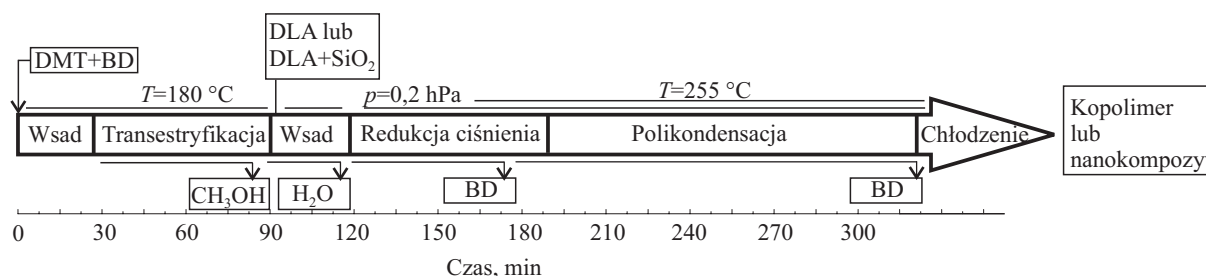
Materiały

Poli(alifatyczno/aromatyczne-estry) (PED) [9], stanowiące matrycę dla nanometrycznej krzemionki (SiO₂, krzemionka Aerosil 130, hydrofilowa, średnica cząstek 16 nm, BET = 130 ± 25 m²/g, Evonik, Niemcy) o udziale 0,2; 0,5; 1,0 % mas., otrzymano metodą transestryfikacji i polikondensacji w stopie.

Przygotowanie próbek do badań

Schemat otrzymywania materiałów modyfikowanych nanocząstkami ilustruje rys. 1.

Pierwszym etapem syntezy była transestryfikacja między tereftalanem dimetylu (DMT – Elana, Polska) a 1,4-butanodiolem (BD – Sigma Aldrich), w obecności katalizatora [Ti(OBu)₄ – Sigma Aldrich], w atmosferze gazu obojętnego (N₂). Mieszaninę reakcyjną podgrzano (150–180 °C) i oddestylowano metanol. Następny etap syntezy rozpoczęto po odebraniu 95 % stechiometrycznej ilości metanolu. Nanometryczną krzemionkę wprowadzano do mieszaniny reakcyjnej w postaci stabilnej dyspersji SiO₂ w monomerze DLA (dostarczonym dzięki uprzejmości firmy Croda, Holandia), przygotowanej przy użyciu mieszadła wysokoobrotowego (IKA ULTRA-TURRAX T-25, 12 000 obr/min) w ciągu 20 min. Polikondensację prowadzono w temp. ok. 258 ± 2 °C przez 2 h, pod ciśnieniem 0,2–0,6 hPa, intensywnie mieszając. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzono do temp. 190–200 °C, tłoczono w postaci żyłki i granulowano [12].



Rys. 1. Schemat syntezy poli(alifatyczno/aromatycznych-estrów) (PED) niemodyfikowanych i modyfikowanych SiO_2
 Fig. 1. Scheme of the synthesis of poly(aliphatic/aromatic-ester)s (PED) unmodified and modified with SiO_2

Z przygotowanych materiałów, wysuszonych w suszarce próżniowej (24 h, 60 °C), metodą wtryskiwania (wtryskarka BOY35) uzyskano znormalizowane kształtki (wiośelka) typu A3 (PN-EN ISO 527-1:1998), które posłużyły do badań właściwości mechanicznych.

Kopolimery zawierające różną ilość napełniacza (0,2, 0,5 i 1,0 % mas.) napromieniano w temperaturze otoczenia strumieniem o dawce 25, 50 i 75 kGy wysokoenergetycznych elektronów, generowanych w liniowym akceleratorze elektronów ELEKTRONIKA (Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie) [9, 13, 14].

Metody badań

– Budowę chemiczną polimerów oceniano metodą spektroskopii w podczerwieni (ATR FT-IR), przy użyciu aparatu Nexus (ThermoNicolet Co., 2001) z oprogramowaniem, oraz metodą ^1H NMR za pomocą aparatu Bruker AVANTI DPX-400. Próbkę polimeru z udziałem nanocząstek rozpuszczano w deuterowanym chloroformie i filtrowano. Jako wzorzec stosowano tetrametylosilan.

– Zawartość frakcji żelowej (X) oznaczano na drodze ekstrakcji usieciowanych materiałów we wrzącym tetrahydrofuranie (100 cm^3), pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 h. Zawartość frakcji żelowej obliczono wg równania (1), zaczerpniętego z normy PN-EN 579 [9, 19].

$$X = (m_1 / m_0) \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdzie: m_1 – masa próbki po ekstrakcji (pozostałość), m_0 – masa próbki przed ekstrakcją.

– Ocenę metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykonywano przy użyciu aparatu Q100, firmy TA Instruments. Próbki badano w cyklu ogrzewanie-chłodzenie-ogrzewanie z szybkością ogrzewania i chłodzenia 10 °C/min, w zakresie -70–250 °C.

– Morfologię oceniano, wykorzystując transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM), dzięki uprzejmości zespołu Prof. V. Altstäda z University of Bayreuth, Niemcy. Próbki w postaci ultracienkich filmów przygotowywano za pomocą kriomikrotomu (Leica EM UC7), po czym kontrastowano je nad parami 0,2-proc. roztworu OsO_4 w tetrahydrofuranie (THF).

– Wytrzymałość na rozciąganie oznaczano, stosując uniwersalną maszynę wytrzymałościową typu Instron 3366, wyposażoną w głowicę pomiarową 500 N z szyb-

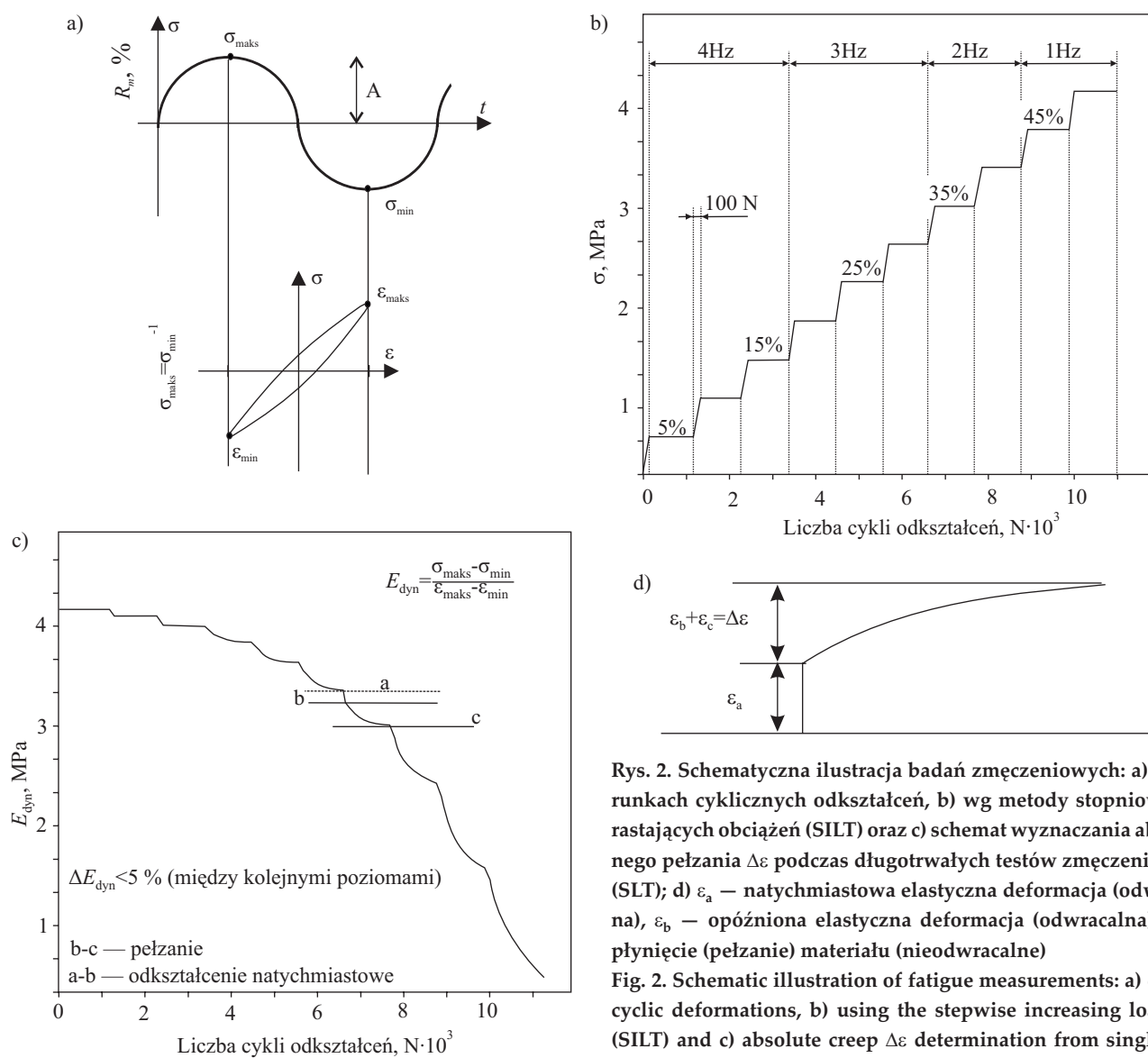
kością rozciągania 200 mm/min. Badanie prowadzono w temperaturze pokojowej zgodnie z normą (PN-EN ISO 527-1:1998). Przekrój poprzeczny części pomiarowej wiośelka wynosił 8 mm^2 .

– Badania zmęczeniowe prowadzono przy użyciu maszyny typu Instron Elektropuls E3000; próbki poddawano cyklicznym, sinusoidalnie zmiennym odkształceniom (rys. 2a), wykorzystując metodę stopniowo narastających obciążeń (*Stepwise Increasing Load Test*, SILT, rys. 2b, c) [11, 15–17]. Średnie naprężenie odkształcające próbkę σ_s podczas badania SILT, wynosiło 5 % wartości wytrzymałości przy rozciąganiu (R_m) i było stopniowo zwiększane o 5 % wartości R_m co 1000 cykli odkształceń (rys. 2b). Amplituda odkształcenia wynosiła ok. 82 % wartości średniego naprężenia odkształcającego, a częstotliwość odkształceń – 4 Hz dla pierwszych 3 poziomów i 3 Hz – kolejnych poziomów obciążeń. Metoda SILT pozwoliła na wyznaczenie wartości maksymalnego obciążenia $\sigma_{maks.}$ zastosowanego podczas długotrwałych testów zmęczeniowych (*Single Load Test*, SLT), podczas 250 000 cykli odkształceń. Wyniki SLT umożliwiły obliczenie wartości absolutnego pełzania ($\Delta\epsilon$) badanych materiałów (rys. 2d). Częstotliwość zastosowana w badaniach SLT była równa częstotliwości fizjologicznej lub częstotliwości bicia serca, tj. 1,33 Hz [9, 18].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Budowa chemiczna

Na podstawie analizy spektroskopowej (ATR FT-IR) potwierdzono założoną budowę chemiczną otrzymanych kopolimerów (rys. 3a) oraz obecność w nich krzemionki, zaobserwowano także rosnącą wraz ze wzrastającym udziałem nano- SiO_2 , intensywność pasma przy 800 i 1050 cm^{-1} . Stwierdzono, że poli(alifatyczno/aromatyczne-estry) (PED), w odróżnieniu od np. alifatycznych poliuretanów, nie wykazują zmian w budowie chemicznej i podatności na degradację pod wpływem promieniowania jonizującego [9, 11]. Jak bowiem wykazano w pracy Górskiej i Gogolewskiego [5], już dawka sterylizacyjna 25 kGy powoduje znaczne (nawet do 50 %) zmniejszenie ciężarów cząsteczkowych i wytrzymałości mechanicznej handlowych poliuretanów (PEO-PCL) do zastosowań medycznych.



Rys. 2. Schematyczna ilustracja badań zmęczeniowych: a) w warunkach cyklicznych odkształceń, b) wg metody stopniowo narastających obciążeń (SILT) oraz c) schemat wyznaczenia absolutnego pełzania $\Delta\varepsilon$ podczas długotrwałych testów zmęczeniowych (SLT); d) ε_a – natychmiastowa elastyczna deformacja (odwracalna), ε_b – opóźniona elastyczna deformacja (odwracalna), ε_c – płynięcie (pełzanie) materiału (nieodwracalne)

Fig. 2. Schematic illustration of fatigue measurements: a) during cyclic deformations, b) using the stepwise increasing load test (SILT) and c) absolute creep $\Delta\varepsilon$ determination from single load test (SLT); d) ε_a – instant elastic deformation (reversible); ε_b – delayed elastic deformation (reversible); ε_c – material creep (irreversible)

Strukturę chemiczną kopolimerów PED zawierających nanokrzemionkę oceniano na podstawie widm magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR. Porównano intensywności (I) poszczególnych pików i obliczono stopień polimeryzacji kondensacyjnej (D_{ph}) segmentów sztywnych oraz zawartość segmentów sztywnych [19] w kopolimerze. Zarejestrowane widma ^1H NMR kopolimeru i przefiltrowanych roztworów nanokompozytów były identyczne (rys. 4).

Porównano intensywności pików A (pierścienia aromatycznego) i pików D (grupy metylenowej połączonej z grupą karboksylową w DLA) i obliczono wartość D_{ph} według równania (2):

$$D_{ph} = \frac{I_A}{I_D} = \frac{1}{0,83} = 1,204 \quad (2)$$

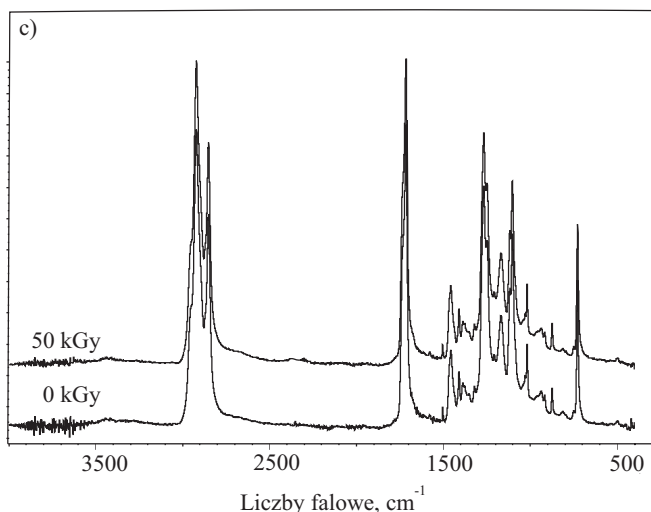
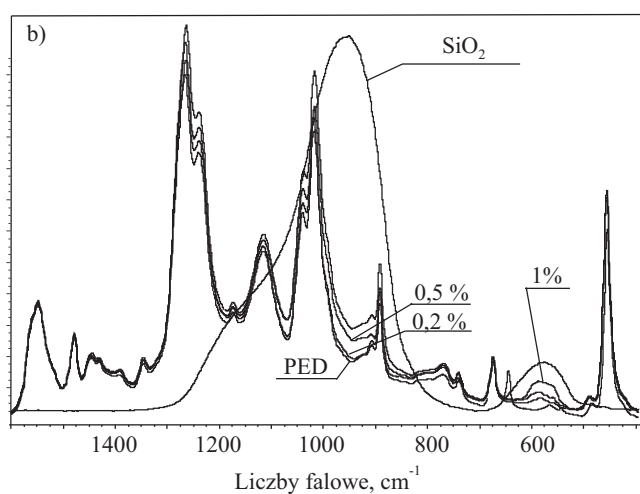
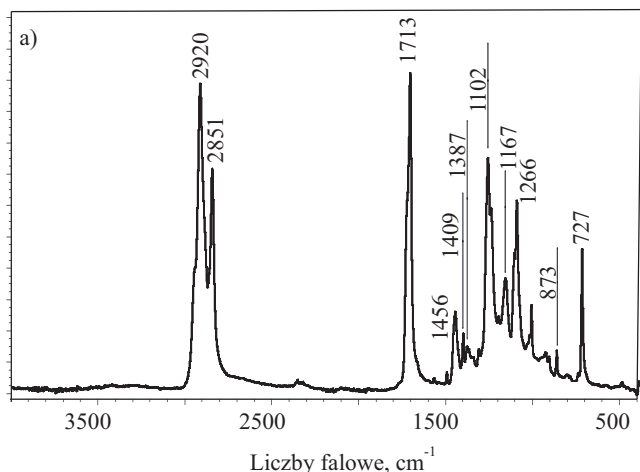
Stwierdzono dobrą zgodność pomiędzy, oszacowaną na podstawie wzoru (2), wartością stopnia polimeryzacji kondensacyjnej segmentów sztywnych (1,204) a wartoś-

cią D_{ph} wynikającą ze stechiometrii reakcji (1,223), odpowiadającą zawartości 30 % mas. segmentów sztywnych.

Właściwości termiczne

Na podstawie termogramów DSC stwierdzono, charakterystyczne dla elastomerów termoplastycznych, niewielkie wartości temperatury szklania (T_g , ok. -43 °C) i temperatury topnienia (T_m , ok. 121 °C), niezmiennie wraz ze wzrostem zawartości napełniacza, zaobserwowano natomiast obniżenie temperatury krystalizacji, T_c z 53 °C do 39 °C, czemu towarzyszył wzrost stopnia krystaliczności polimeru i fazy krystalicznej segmentów sztywnych (α_{tot} α_{PBT}) o 6–8 % (tabela 1).

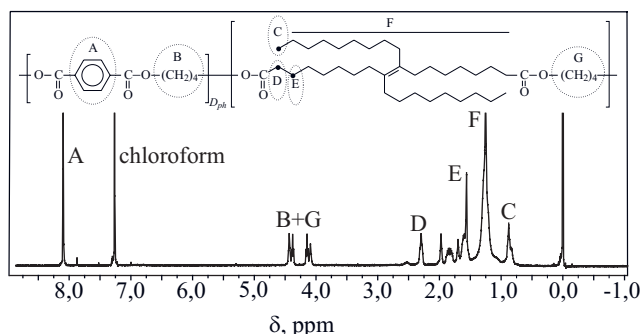
Napromienianie polimerów zawierających nano-SiO₂ strumieniem szybkich elektronów (dawka 50 kGy) spowodowało obniżenie ich temperatury szklania T_g o 1–2 °C oraz temperatury topnienia T_m o ok. 5 °C (tabela 2).



Rys. 3. Spektrogramy ATR FT-IR: a) kopolimeru PED, b) kopolimeru PED o różnej zawartości nanonapełniacza SiO₂, c) kopolimeru PED po napromienianiu dawką 50 kGy

Fig. 3. ATR FT-IR spectrograms: a) PED copolymer, b) PED copolymer with different content of SiO₂ nanofiller, c) PED copolymer after irradiation with 50 kGy dose

Zaobserwowano niewielki wzrost krystaliczności kompozytów, co może świadczyć o nieznacznym usieciowa-



Rys. 4. Widmo ¹H NMR kopolimeru PED
Fig. 4. ¹H NMR spectrum of PED copolymer

niu polimeru i w efekcie zwiększeniu gęstości fazy krystalicznej. Podobne zjawisko obserwowano w przypadku kopolimerów PED modyfikowanych α-tokoferolem [9].

T a b e l a 1. Właściwości termiczne nanokompozytów PED z różną zawartością SiO₂

T a b l e 1. Thermal properties (heat capacity, enthalpy, crystallinity and temperatures of phase transitions) of PED nanocomposites with different SiO₂ content^{a)}

Udział SiO ₂ , %	ΔC _p J/g °C	T _g °C	T _m °C	ΔH _m J/g	T _c °C	ΔH _c J/g	α _{tot} %	α _{PBT} %
0	0,384	-43,7	121,0	9,3	53,2	8,9	6,44	21,5
0,2	0,392	-42,7	121,5	8,4	51,7	8,2	5,81	19,4
0,5	0,365	-43,0	121,6	9,5	40,0	9,4	6,57	21,9
1,0	0,389	-43,0	121,0	11,5	39,0	10,2	7,96	26,5

^{a)} ΔC_p – zmiana pojemności cieplnej w T_g, T_g – temperatura zeszklenia, T_m – temperatura topnienia segmentu sztywnego, T_c – temperatura krystalizacji segmentu sztywnego, ΔH_m – ciepło topnienia w T_m, ΔH_c – ciepło krystalizacji w T_c, α_{tot} – stopień krystaliczności kopolimeru, α_{PPB} – stopień krystaliczności fazy twardej kopolimeru.

^{a)} ΔC_p – change of heat capacity at T_g, T_g – glass transition temperature, T_m – melting point of hard segment, T_c – crystallization temperature of hard segment, ΔH_m – melting enthalpy at T_m, ΔH_c – heat of crystallization at T_c, α_{tot} – degree of copolymer crystallization, α_{PPB} – degree of crystallization of copolymer hard phase.

T a b e l a 2. Właściwości termiczne nanokompozytów PED z różną zawartością SiO₂, po modyfikacji radiacyjnej (dawka 50 kGy)

T a b l e 2. Thermal properties (heat capacity, enthalpy, crystallinity and temperatures of phase transitions) of PED nanocomposites with different SiO₂ content after e-beam 50 kGy dose irradiation

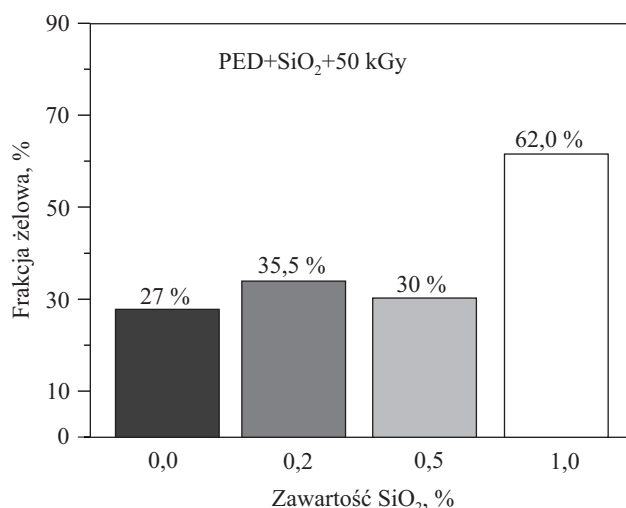
Udział SiO ₂ , %	ΔC _p J/g °C	T _g °C	T _m °C	ΔH _m J/g	T _c °C	ΔH _c J/g	α _{tot} %	α _{PBT} %
0	0,357	-41,4	119,0	9,6	50,0	9,4	6,64	22,1
0,2	0,326	-41,2	117,0	8,8	49,0	8,7	6,09	20,3
0,5	0,394	-42,7	125,8	11,4	39,5	10,2	7,89	26,3
1,0	0,355	-42	116,5	12,0	41,0	11,0	8,30	27,7

Zawartość frakcji żelowej

Po modyfikacji radiacyjnej (dawką 50 kGy) kompozytów nastąpił ponad dwukrotny wzrost zawartości frakcji żelowej w materiałach zawierających 1 % mas. SiO_2 , w stosunku do wartości X materiału bez nanonapełniacza (rys. 5). Analiza wyników w odniesieniu do zmian właściwości mechanicznych wskazuje, że sieciowanie zachodzi głównie w obszarze domen twardych (zbudowanych z segmentów sztywnych), podobnie jak w przypadku obserwowanym w naszych wcześniejszych pracach [9, 14].

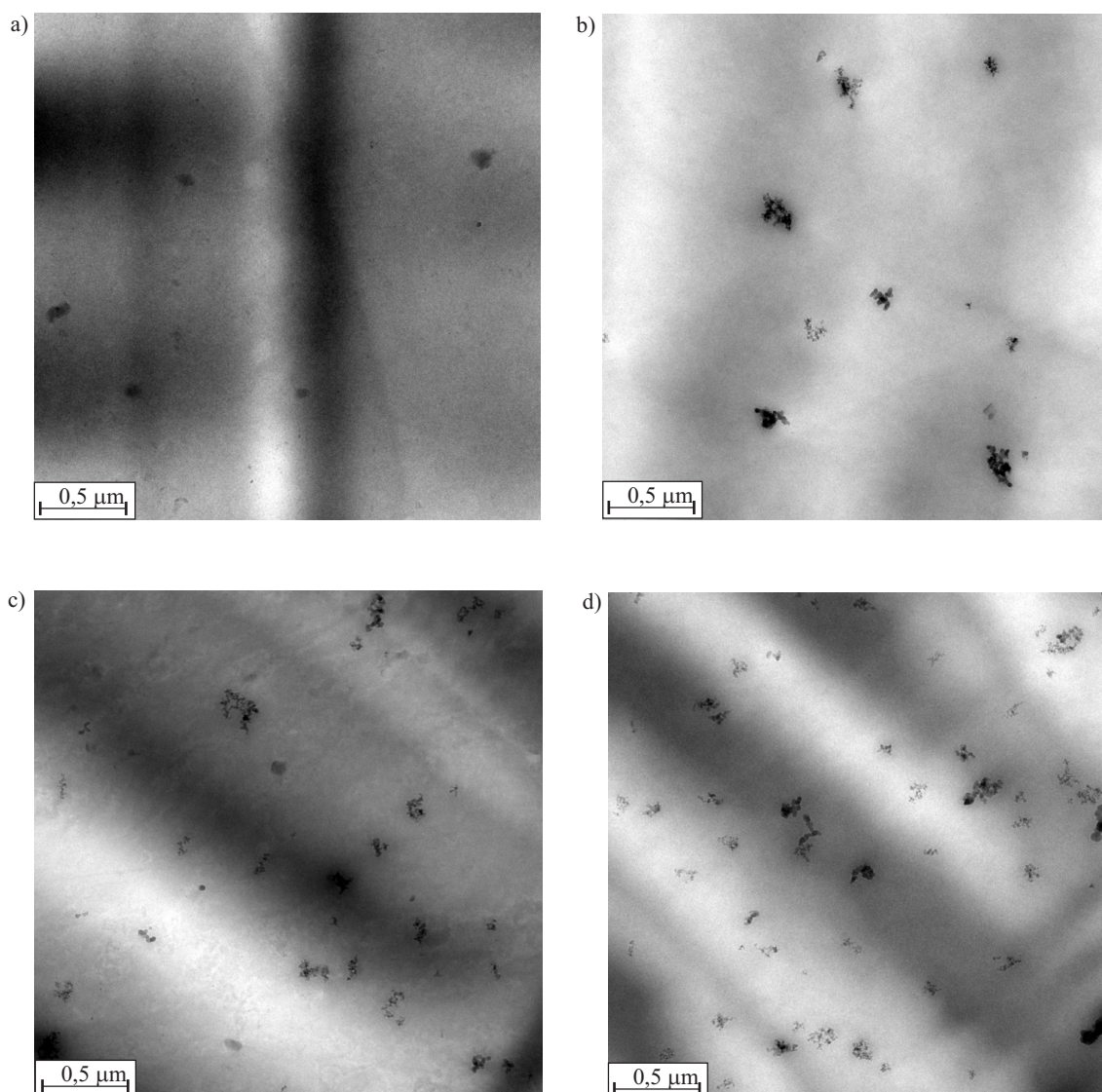
Budowa morfologiczna

Analiza mikrofotografii wytworzonych nanokompozytów (rys. 6) wykazała równomierne rozproszenie nanonapełniacza. Nanokrzemionka tworzy drobne skupiska (agregaty) o średnicy poniżej 100 nm. Na obrazach TEM zaobserwowano również mikroseparację fazową



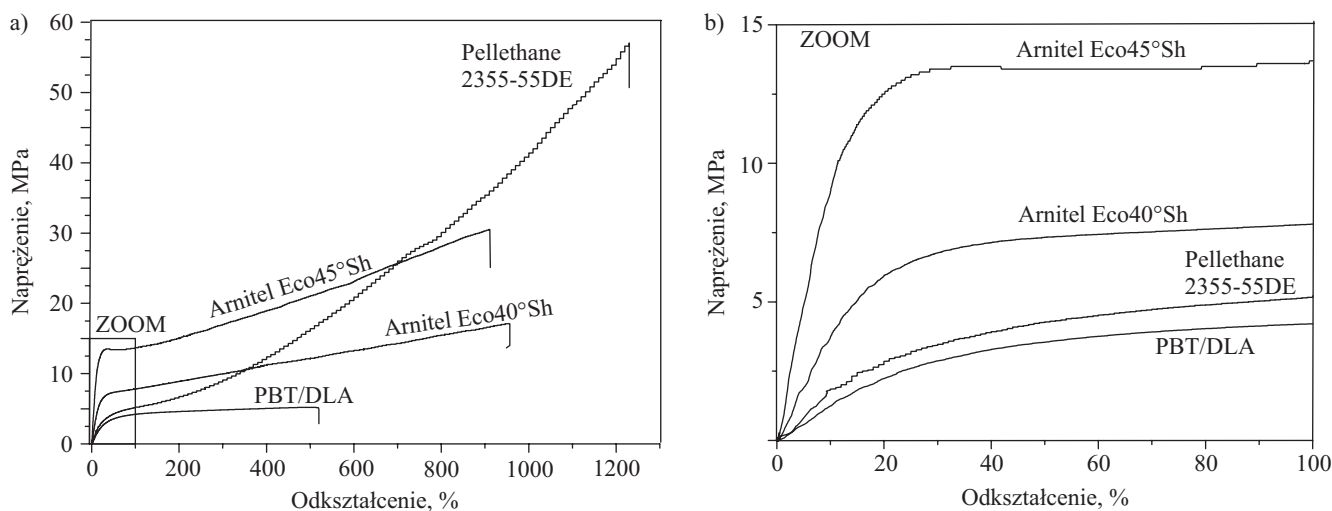
Rys. 5. Wpływ dodatku nano- SiO_2 i dawki promieniowania (50 kGy) na zawartość frakcji żelowej

Fig. 5. Effect of SiO_2 nanofiller and 50 kGy radiation dose on gel content value



Rys. 6. Mikrofotografie TEM nanokompozytów o zmiennym udziale nano- SiO_2 : a) 0 %, b) 0,2 %, c) 0,5 %, d) 1,0 %

Fig. 6. TEM micrographs of PED nanocomposites with variable content of nano- SiO_2 : a) 0 %, b) 0.2 %, c) 0.5 %, d) 1.0 %



Rys. 7. Porównanie krzywych naprężenie-odkształcenie: handlowo dostępnych materiałów stosowanych w implantologii i kopolimeru PED zawierającego 30 % mas. segmentów sztywnych

Fig. 7. Comparison of stress-strain curves of medical grade materials used for implants with those of PED copolymer containing 30 wt % hard segments

matrycy polimerowej (kopolimeru PED), ujawniającą się jako ciemne obszary fazy amorficznej i jasne pola fazy krystalicznej [9, 20].

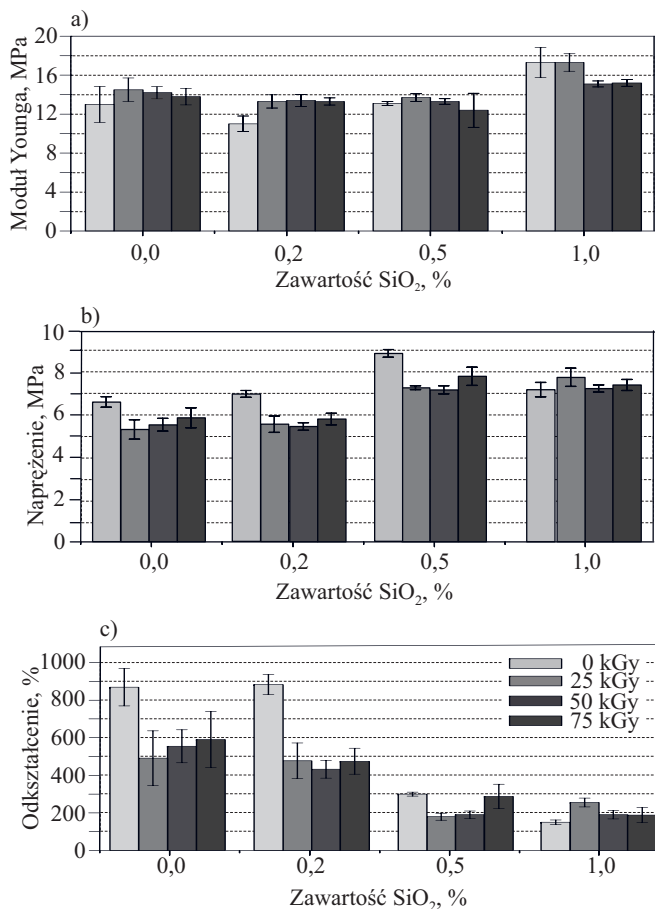
Właściwości mechaniczne podczas quasi-statycznego rozciągania

Materiały PED wykazują, charakterystyczną dla elastomerów termoplastycznych, zależność naprężenie-odkształcenie (rys. 7). Wytrzymałość przy zerwaniu i moduł Younga kopolimerów PED w zakresie małych odkształceń (do 100 %) są zbliżone do wartości odpowiadających stosowanym w medycynie handlowo dostępnym poliuretanom, a także wytrzymałości tkanek miękkich [6, 9, 21–23].

Modyfikacja promieniowaniem jonizującym o różnych dawkach materiałów zawierających zmienny udział nanocząstek spowodowała tylko nieznaczny wzrost wartości modułu Younga próbek PED z udziałem 0,2 % i 0,5 % mas. SiO_2 oraz zmniejszenie ich wartości naprężenia i odkształcenia przy zerwaniu, podczas quasi-statycznego rozciągania (rys. 8). Jest to związane z fragmentacją sieci polimerowej przy dużych odkształceniach (zrywanie wiązań); materiały usieciowane lepszą wytrzymałością mechaniczną i zmęczeniową wykazują w zakresie małych odkształceń. Podobne zależności obserwowano w przypadku innych elastomerów, np. wspomnianych już elastomerów poliuretanowych na bazie PEO-PCL [5], silikonu [21] lub poliuretanu Pellethane 2363 [22] lub uwodornionego kauczuku nitrylowego [24] i innych [25, 26].

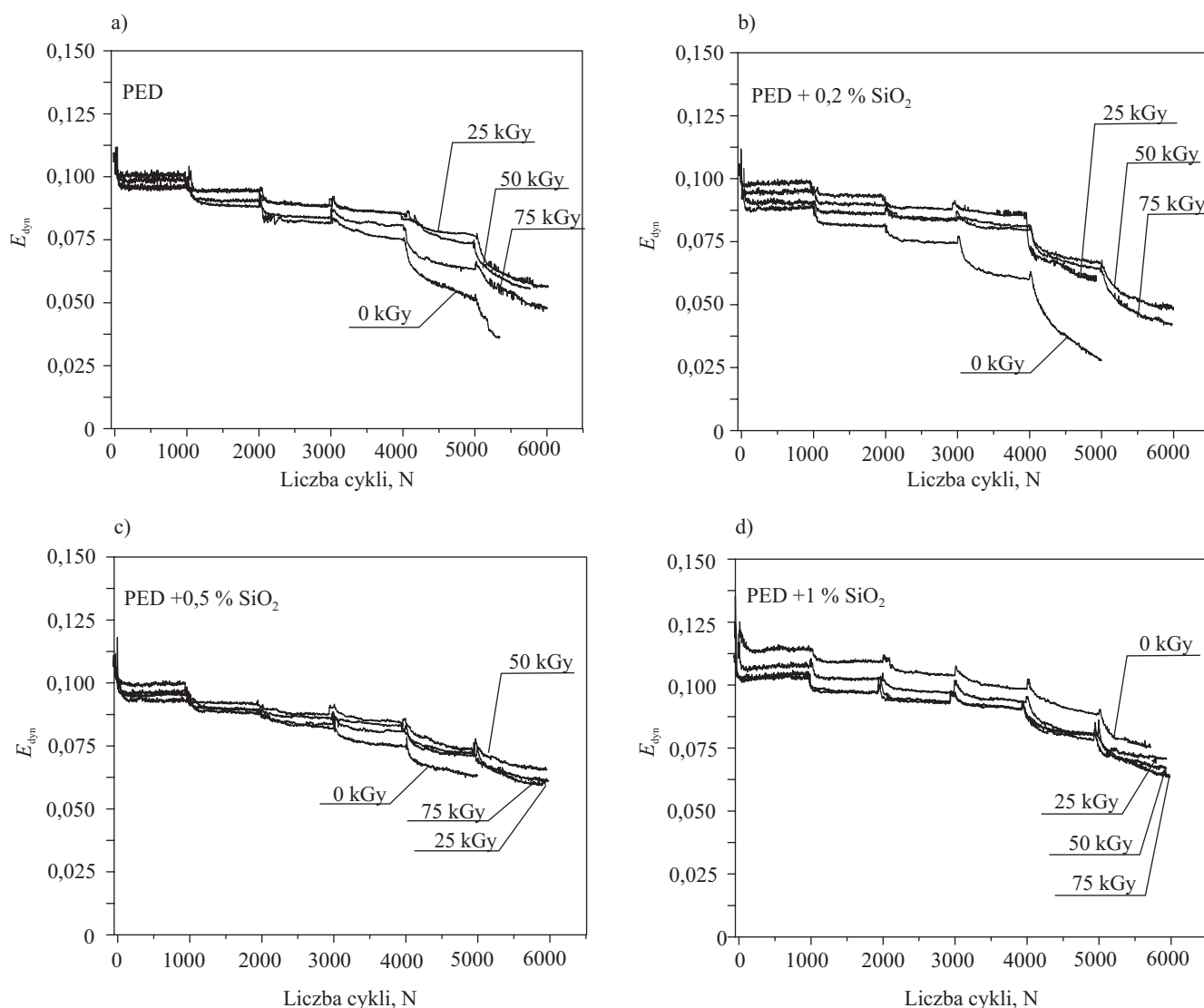
Właściwości mechaniczne w testach wytrzymałości zmęczeniowej – SILT i SLT

Przeprowadzone badania wytrzymałości na rozciąganie materiałów napełnianych nanokrzemionką i modyfikowanych za pomocą promieniowania jonizującego, pozwoliły na zaprojektowanie warunków prowadzenia testu metodą, tzw. stopniowo narastających obciążeń



Rys. 8. Wartości wytrzymałości na rozciąganie materiałów o różnej zawartości SiO_2 , napromienianych różnymi dawkami

Fig. 8. Tensile strength values of materials with different contents of SiO_2 and irradiated with different radiation dose



Rys. 9. Krzywe zmiany E_{dyn} materiałów o zmiennym udziale krzemionki, w teście stopniowo narastających obciążeń (SILT)
 Fig. 9. Curves of E_{dyn} value changes for the materials with variable content of silica in stepwise increasing loads test (SILT)

(SILT), które z kolei były podstawą do wyznaczenia zakresu obciążeń w długoterminowych testach zmęczenia (dynamicznego pełzania), metodą SLT. Największy wpływ dawki promieniowania na wartość modułu dynamicznego (E_{dyn}) (rys. 9), wyznaczonego na podstawie SILT, odnotowano w przypadku polimeru PED zawierającego 0,2 % mas. nanonapełniacza. Stwierdzono, że dodatek napełniacza (zwłaszcza w ilości 1 % mas.) i modyfikacja radiacyjna korzystnie wpłynęły na zwiększenie wartości modułu dynamicznego. Efekt ten jest spowodowany usieciowaniem polimeru, zwiększającym jego sztywność i wytrzymałość w zakresie małych odkształceń (do ok. 100 %). Modyfikacja radiacyjna dawką 25 kGy i 50 kGy znacznie zmniejszyła pełzanie badanych materiałów.

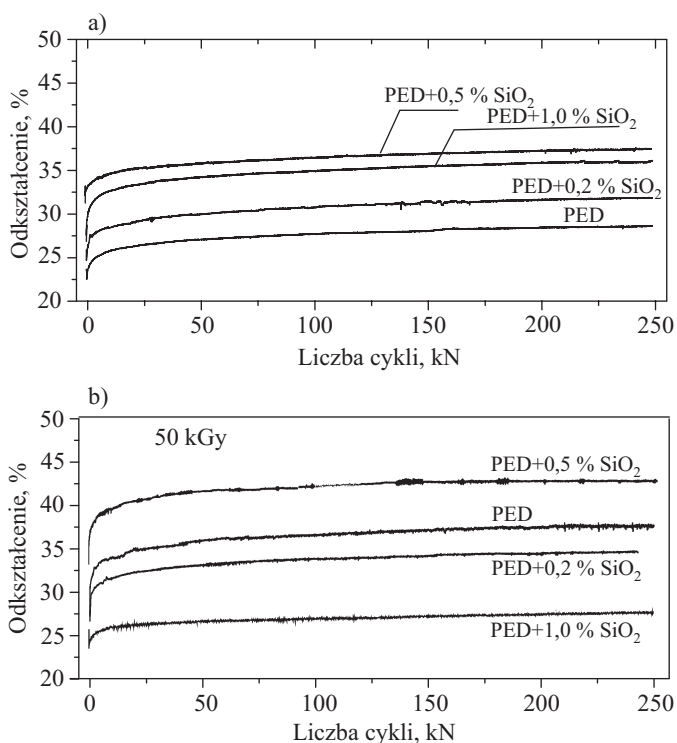
Analiza wyników pozwoliła na wyznaczenie wartości obciążeń, w warunkach których wartości modułu dynamicznego na poszczególnych poziomach obciążenia nie przekraczały 5 % zmiany E_{dyn} . Tak wyznaczone naprężenie σ_s posłużyło do przeprowadzenia testu SLT.

T a b e l a 3. Wartości obciążeń: średniego (σ_s) i maksymalnego (σ_{maks}) oraz absolutnego pełzania ($\Delta\varepsilon$) uzyskane z pomiarów metodą SLT (250 000 cykli odkształceń)

T a b l e 3. Load values: mid load (σ_s), and maximum load (σ_{max}), and absolute creep, $\Delta\varepsilon$ from SLT test, for 250 000 cycles

Udział SiO ₂ %	Dawka promieniowania					
	0 kGy			50 kGy		
	σ_s , MPa	σ_{maks} , MPa	$\Delta\varepsilon$, %	σ_s , MPa	σ_{maks} , MPa	$\Delta\varepsilon$, %
0	0,988	1,80	5,96	1,380	2,51	11,71
0,2	1,044	1,90	7,03	1,088	1,98	11,88
0,5	1,330	2,42	6,46	1,434	2,61	11,49
1,0	1,436	2,61	10,74	1,446	2,63	3,61

Materiały usieciowane za pomocą dawki promieniowania 50 kGy badano w 250 000 cykli odkształceń z częstotliwością 1,33 Hz. Krzywe „dynamicznego” pełzania zestawiono na rys. 10. Z porównania krzywych przed (rys. 10a) i po modyfikacji radiacyjnej (rys. 10b) wynika,



Rys. 10. Krzywe dynamicznego pełzania materiałów a) przed i b) po sieciowaniu radiacyjnym, w badaniu SLT z zastosowaniem 250 000 cykli odształceń

Fig. 10. Dynamic creep curves, before (a) and after (b) radiation crosslinking in the SLT study for 250 000 formation cycles

że najmniejsze wartości natychmiastowego odształcenia absolutnego pełzania $\Delta\epsilon$ (tabela 3) wykazują materiały modyfikowane radiacyjnie.

WNIOSKI

Otrzymano kopoliestry PED, zbudowane z amorficznych segmentów giętkich i semikrystalicznych segmentów sztywnych, zmodyfikowane w toku syntezy nanometryczną krzemionką. Wytworzone materiały poddano napromienianiu strumieniem wysokoenergetycznych elektronów. Zastosowana metoda syntezy pozwoliła na bardzo dobre zdyspergowanie nanocząstek krzemionki (brak aglomeratów) w matrycy polimeru. Stwierdzono, że krystaliczność polimerów wzrasta wraz z rosnącym udziałem nanocząstek. Przeprowadzone badania zmęczeniowe wykazały, że materiały zawierające największy udział nanocząstek (1 % mas.) i napromieniane dawką 50 kGy charakteryzowały się najlepszą wytrzymałością zmęczeniową (najmniejszym absolutnym pełzaniem), co świadczy o synergicznym wpływie na właściwości nowych kopolimerów PED modyfikacji fizycznej – nanocząstkami i chemicznej – za pomocą wysokoenergetycznych elektronów.

LITERATURA

[1] Foliart D.E.: *J. Hand Surg.* **1995**, 20, 445, [http://dx.doi.org/10.1016/S0363-5023\(05\)80104-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0363-5023(05)80104-2)

[2] Lu H., Shen X., Xu J., Huang X., Ye P., Wu S.: *Chin. J. Repar. Reconstr. Surg.* **2011**, 25, 1308, PMID 22229182.

[3] Blazar P.E.: *Orthopaedic J.* **1998**, 11, 47.

[4] El Fray M., Feldmann M., Ziegler G., Prowans P.: *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2007**, 18, 501, <http://dx.doi.org/10.1007/s10856-007-2010-4>

[5] Gorna K., Gogolewski S.: *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 79, 465.

[6] El Fray M., Boccaccini A.R.: *Mater. Lett.* **2005**, 59, 2300, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.008>

[7] Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S., Singh R.P.: *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 479, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002>

[8] Zagorski Z.P.: *Rad. Phys. Chem.* **2002**, 63, 9, [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00475-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00475-3)

[9] Götz C., Handge U.A., Piątek M., El Fray M.: *Polymer* **2009**, 50, 5499, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.09.051>

[10] Prowans P., El Fray M., Slonecki J.: *Biomaterials* **2002**, 23, 2973, [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00026-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00026-1)

[11] El Fray M.: *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej* **2003**, 17, 1.

[12] El Fray M., Rybko M., Piegat A.: *Mater. Sci. Forum* **2012**, 714, 277, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.714.277>

[13] Piątek M., El Fray M., Puskas J.: *Elastomery* **2008**, 12, 20.

[14] El Fray M., Przybytniak G., Piątek-Hnat M., Kornacka E.M.: *Polymer* **2012**, 51, 1133, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.028>

[15] El Fray M., Altstädt V.: *Polymer* **2003**, 44, 4635, [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00417-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00417-8)

[16] El Fray M., Altstädt V.: *Polymer* **2004**, 45, 263, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2003.10.034>

[17] El Fray M., Altstädt V.: *Polymer* **2003**, 44, 4643, [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00418-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00418-X)

[18] Nagashima J., Matsumoto N., Takagi A., Musha H.: *J. Cardiology* **2011**, 58, 191, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcc.2011.04.006>

[19] El Fray M., Skrobot J., Bolikal D., Kohn J.: *React. Funct. Polym.* **2012**, 72, 781, <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.010>

[20] El Fray M., Slonecki J., Broza G.: *Polimery* **1997**, 42, 38.

[21] Stevenson I., David L., Gauthier C., Arambourg L.: *Polymer* **2001**, 42, 9287, [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00470-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00470-0)

[22] Murray K.A., Kennedy J.E., McEvoy B., Vrain O.: *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 1782, <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.03.034>

[23] Hollinsky C., Sandberg S.: *Clin. Biomech.* **2007**, 22, 88, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clinbiomech.2006.06.002>

[24] Bik J., Głuszewski W., Rzymiski W.M., Zagorski Z.P.: *Rad. Phys. Chem.* **2003**, 67, 421, [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(03\)00078-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(03)00078-1)

[25] Shirodkar B.D., Burford R.P.: *Rad. Phys. Chem.* **2001**, 62, 99, [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00426-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00426-1)

[26] Zagorski Z.P.: *Rad. Phys. Chem.* **2004**, 71, 263, <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.03.083>