Wpływ starzenia elektrochemicznego na właściwości wybranych pojemników medycznych

Influence of electrochemical ageing on properties of chosen medical receptacles

Adam Gnatowski^{A–F}, Mateusz Chyra^B, Paulina Walczak^B

Instytut Technologii Mechanicznych, Politechnika Częstochowska, Polska

A – koncepcja i projekt badania; B – gromadzenie i/lub zestawianie danych; C – analiza i interpretacja danych; D – napisanie artykułu; E – krytyczne zrecenzowanie artykułu; F – zatwierdzenie ostatecznej wersji artykułu

Polymers in Medicine, ISSN 0370-0747 (print), ISSN 2451-2699 (online)

Polim Med. 2017;47(2):77–82

Adres do korespondencji

Adam Gnatowski
E-mail: gnatowski@ipp.pcz.pl

Źródła finansowania

Nie występuje

Konflikt interesów

Nie występuje

Praca wpłynęła do redakcji: 05.06.2017 r.

Po recenzji: 11.01.2018 r.

Zaakceptowano do druku: 17.04.2018 r.

Streszczenie

Wprowadzenie. Obecnie większość opakowań stosowanych w medycynie wytwarza się z tworzyw polimerowych. Spowodowane jest to m.in. niską ceną, niewielką masą, jak i walorami estetycznymi gotowych wyrobów. Istotną kwestią jest zapewnienie długiej żywotności tworzywa w celu ochrony zamkniętych w opakowaniach leków.

Cel pracy. Celem pracy była ocena wpływu starzenia elektrochemicznego na właściwości tworzyw polimerowych stosowanych do produkcji opakowań na leki oraz pojemników do zastosowań medycznych.

Materiał i metody. Przeprowadzono analizę porównawczą próbek wyciętych z opakowań na leki wykonanych z polietylenu oraz pojemników do zastosowań medycznych i probówek Eppendorfa wytworzonych z polipropylenu przed procesem starzenia elektrochemicznego oraz po nim. Wykonano badania różnicowej kalorymetrii skaningowej (differential scanning calorimetry – DSC) oraz sfotografowano mikrostrukturę tworzyw w powiększeniu $\times 400$.

Wyniki. Dla próbek, które poddano starzeniu, odnotowano odmienne wartości stopnia krystaliczności w porównaniu z próbkami niestarszonymi. Zarejestrowano również zmiany w wartościach temperatur przemian fizycznych. W próbkach starzonych zauważono także rozdrobnienie struktury krystalicznej.

Wnioski. Tworzywa polimerowe stosowane do produkcji pojemników medycznych poddane procesowi starzenia elektrochemicznego zmieniają swoje właściwości.

Słowa kluczowe: polietylen, polipropylen, właściwości termiczne, struktura

DOI

10.17219/pim/90021

Copyright

© 2017 by Wrocław Medical University

This is an article distributed under the terms of the
Creative Commons Attribution Non-Commercial License
(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Abstract

Background. Presently, most of receptacles used in medicine are made of polymeric materials. This is due to, e.g., low price, low weight, and aesthetic values of these materials. The important issue is to ensure long life of polymer in order to protect the medicines closed in the boxes. However, all materials during exploitation are exposed to many factors, which can cause degradation of polymer materials. Degradation processes lead to deterioration of thermomechanical properties of polymers.

Objectives. The aim of this study was to examine the influence of electrochemical ageing on properties of polymeric materials used in production of receptacles for drugs and boxes for medical use.

Material and methods. We conducted comparative analysis of samples before and after electrochemical ageing, cut out of receptacles for drugs made from polyethylene, as well as from boxes for medical use and Eppendorf tube made from polypropylene. Investigating methods included differential scanning calorimetry (DSC) and imaging of microstructure $\times 400$ magnification.

Results. We noticed different value of the degree of crystallinity for the aged samples in comparison to not aged samples. The change in value of temperature of physical transformation was also detected. In the aged samples defragmentation of crystal structure was observed.

Conclusions. Electrochemical ageing results in changes of properties of polymeric materials used in production of medical receptacles.

Key words: thermal properties, polypropylene, polyethylene, structure

Wprowadzenie

Materiały polimerowe znajdują coraz szersze zastosowanie w przemyśle. Produkowane są z nich zarówno elementy konstrukcyjne, takie jak: koła zębate, łożyska itp., jak i przedmioty codziennego użytku. Tworzywa polimerowe w coraz szerszym stopniu wykorzystywane są również w medycynie. Wytwarza się z nich m.in. strzykawki, soczewki oraz wszelkiego rodzaju pojemniki czy opakowania. Używanie tego typu materiału jest spowodowane m.in. ich niską ceną, niewielką masą, jak i walorami estetycznymi gotowych wyrobów.^{1–4} Istotną kwestią jest zapewnienie dużej żywotności tworzywa w celu ochrony zamkniętych w opakowaniach leków. W czasie eksploatacji tworzywo polimerowe narażone jest jednak na wiele czynników mogących powodować jego starzenie. Pojęcie starzenia używane jest do określenia zmian właściwości fizycznych polimerów spowodowanych reakcjami chemicznymi lub fotochemicznymi, w wyniku których dochodzi do zerwania łańcucha lub sieciowania makrocząsteczek. Do czynników wywołujących powyższe procesy zaliczyć można m.in.: temperaturę, czas obciążenia, rodzaj odkształcenia, działanie prądu w środowisku elektrolitu, promieniowanie UV oraz warunki atmosferyczne. Wymienione powyżej czynniki mogą w znacznym stopniu wpływać na własności chemiczne, fizyczne, mechaniczne i estetyczne tworzyw polimerowych. Może to być przyczyną spadku atrakcyjności wizualnej opakowania oraz wpływać na znajdujące się w nim substancje medyczne.^{5–10} Z tego względu bardzo ważnym aspektem są laboratoryjne badania starzenia. Pozwalają one określić wpływ czynnika degradacyjnego na właściwości tworzywa oraz określić jego żywotność.¹¹

Celem pracy była ocena wpływu starzenia elektrochemicznego na właściwości tworzyw polimerowych stosowanych do produkcji opakowań na leki oraz pojemników do zastosowań medycznych. Wykonano badania różnicowej kalorymetrii skaningowej (differential scanning calorimetry – DSC) oraz sfotografowano mikrostrukturę materiałów w powiększeniu $\times 400$.

Materiał i metody

Próbki badawcze wycięto z gotowych produktów powszechnie używanych do zastosowań medycznych. Opakowanie na leki (ryc. 1A) zostało wytworzone z polietylenu wysokiej gęstości, natomiast pojemnik do zastosowań medycznych (ryc. 1B) oraz próbkę Eppendorfa (ryc. 1C) wykonano z izotaktycznego polipropylenu.

Część próbek poddano procesowi starzenia elektrochemicznego w specjalnej komorze. Następnie wykonano analizę porównawczą próbek przed starzeniem i po nim. Symulację procesu starzenia przeprowadzono w szkla-

Ryc. 1. A – opakowanie na leki; B – pojemnik do zastosowań medycznych; C – probówka Eppendorfa

Fig. 1. A – receptacle for drugs; B – box for medical use; C – Eppendorf tube

nym naczyniu, w którym znajdował się wodny roztwór chlorku sodu (NaCl) o stężeniu 0,35%. W badaniu użyto elektrod grafitowych. Próbkę zanurzano w roztworze na okres 4 tygodni. Podczas badania zastosowano stałą wartość natężenia prądu równą 0,3 A i temperaturę 20°C.

Analizę właściwości termicznych przeprowadzono na urządzeniu DSC 214 Polyma (Netzsch, Exton, USA). Pomiary wykonano, na przemian ogrzewając i chłodząc próbki ze stałą szybkością zmiany temperatury równą 10°C/min. W celu określenia właściwości dla materiału wyjściowego, niezależnych od procesu przetworstwa i historii termicznej wyrobu, przeprowadzono pomiar z ponownym grzaniem. Program zmian temperatury był następujący:

- grzanie od 20°C do 180°C,
- utrzymanie w stałej temperaturze 180°C przez 2 min,
- chłodzenie od 180°C do –70°C,
- utrzymanie w stałej temperaturze –70°C przez 2 min,
- grzanie od –70°C do 180°C.

Następnie z użyciem oprogramowania Netzsch Proteus (Netzsch, Exton, USA) wyznaczono wartości temperatur przemian fizycznych oraz obliczono wartości stopnia krystaliczności badanych próbek, wyznaczając pole powierzchni pomiędzy krzywą termograficzną a linią podstawy w zakresie występowania refleksu endotermicznego.

Próbki do przeprowadzenia badań strukturalnych wycinano z użyciem mikrotomu rotacyjnego HM 325 firmy Thermo Electron Corporation (USA) przy prędkości cięcia równej 24 µm/s. Grubość próbek z polietylenu wynosiła 12 µm, a ich powierzchnia zawierała się w przedziale 2–4 mm². Morfologię polimerów obserwowano pod mikroskopem Nikon Eclipse 2000 (Nikon, Tokio, Japonia) w powiększeniu ×400.

Wyniki

Na ryc. 2–10 oraz w tabelach 1 i 3 przedstawiono wyniki badań DSC dla próbek przed procesem starzenia elektrochemicznego i po nim.

Ryc. 2. Termogramy dla I grzania próbek wyciętych z opakowania na leki przed starzeniem i po nim
Fig. 2. Thermograms for the 1st heating of samples cut from box for drugs before and after ageing

Stopień krystaliczności próbek wyznaczono podczas chłodzenia. Na podstawie badań metodą DSC stwierdzono, że starzenie elektrochemiczne ma wpływ na właściwości próbek. Dla próbek wykonanych z polietylenu na skutek starzenia odnotowano rozszerzenie zakresu temperatury topnienia zarówno w przypadku pierwszego, jak i drugiego grzania. Zakres temperatury krystalizacji uległ natomiast zawężeniu. Podczas

Ryc. 3. Termogramy dla chłodzenia próbek wyciętych z opakowania na leki przed starzeniem i po nim
Fig. 3. Thermograms for cooling of samples cut from box for drugs before and after ageing

Ryc. 4. Termogramy dla II grzania próbek wyciętych z opakowania na leki przed starzeniem i po nim
Fig. 4. Thermograms for the 2nd heating of samples cut from box for drugs before and after ageing

Ryc. 5. Termogramy dla I grzania próbek wyciętych z pojemnika do zastosowań medycznych przed starzeniem i po nim
Fig. 5. Thermograms for the 1st heating of samples cut from box for medical use before and after ageing

Ryc. 6. Termogramy dla chłodzenia próbek wyciętych z pojemnika do zastosowań medycznych przed starzeniem i po nim
Fig. 6. Thermograms for cooling of samples cut from box for medical use before and after ageing

Ryc. 8. Termogramy dla I grzania próbek wyciętych z próbówki Eppendorfa przed starzeniem i po nim
Fig. 8. Thermograms for the 1st heating of samples cut from Eppendorf tube before and after ageing

Ryc. 7. Termogramy dla II grzania próbek wyciętych z pojemnika do zastosowań medycznych przed starzeniem i po nim
Fig. 7. Thermograms for the 2nd heating of samples cut from box for medical use before and after ageing

Ryc. 9. Termogramy dla chłodzenia próbek wyciętych z próbówki Eppendorfa przed starzeniem i po nim
Fig. 9. Thermograms for cooling of samples cut from Eppendorf tube before and after ageing

Tabela 1. Wyniki analizy różnicowej kalorymetrii skaningowej dla próbek wyciętych z opakowania na leki

Table 1. Results of differential scanning calorimetry (DSC) analysis for the samples cut from the box for drugs

Właściwości materiału polimerowego	Próbki przed starzeniem	Próbki poddane starzeniu
Zakres temperatury topnienia	120,7°C–141,2°C	118,6°C–143,4°C
Zakres temperatury krystalizacji	119,3°C–99,3°C	120,6°C–98,6°C
Zakres temperatury II topnienia	120,6°C–141,1°C	120,4°C–142,3°C
Temperatura, w której topnienie przebiega najszybciej	133,4°C	138,5°C
Temperatura, w której II topnienie przebiega najszybciej	135,9°C	137,3°C
Temperatura, w której krystalizacja przebiega najszybciej	111,8°C	112,1°C
Stopień krystaliczności	60,78%	58,29%

Tabela 2. Wyniki analizy różnicowej kalorymetrii skaningowej dla próbek wyciętych z pojemnika do zastosowań medycznych

Table 2. Results of różnicowej kalorymetrii skaningowej differential scanning calorimetry (DSC) analysis for the samples cut from the box for medical use

Właściwości materiału polimerowego	Próbki przed starzeniem	Próbki poddane starzeniu
Zakres temperatury topnienia	129,1°C–166,1°C	127,8°C–166,1°C
Zakres temperatury krystalizacji	118,4°C–109,5°C	118,4°C–110,4°C
Zakres temperatury II topnienia	134,4°C–165,5°C	137,9°C–165,4°C
Temperatura, w której topnienie przebiega najszybciej	160,3°C	159,2°C
Temperatura, w której II topnienie przebiega najszybciej	154,5°C	154,1°C
Temperatura, w której krystalizacja przebiega najszybciej	115°C	115,1°C
Stopień krystaliczności	34,90%	34,56%

Tabela 3. Wyniki analizy różnicowej kalorymetrii skaningowej dla próbek wyciętych z próbki Eppendorfa**Table 3.** Results of differential scanning calorimetry analysis for the samples cut from Eppendorf tube

Właściwości materiału polimerowego	Próbki przed starzeniem	Próbki poddane starzeniu
Zakres temperatury topnienia	124,6°C–157,6°C	126,4°C–156,8°C
Zakres temperatury krystalizacji	122,6°C–110,5°C	123,7°C–110,5°C
Zakres temperatury II topnienia	136,7°C–157°C	136,6°C–157,1°C
Temperatura, w której topnienie przebiega najszybciej	152°C	151,3°C
Temperatura, w której II topnienie przebiega najszybciej	151,9°C	152,3°C
Temperatura, w której krystalizacja przebiega najszybciej	118°C	118,6°C
Stopień krystaliczności	34,69%	30,5%

Ryc. 10. Termogramy dla II grzania próbek wyciętych z próbki Eppendorfa przed starzeniem i po nim**Fig. 10.** Thermograms for 2nd heating of samples cut from Eppendorf tube before and after ageing

pierwszego grzania zarejestrowano wzrost temperatury o 5°C, w której topnienie fazy krystalicznej przebiega najszybciej. Podczas drugiego grzania wartość temperatury topnienia wzrosła o 2°C. Temperatura, w której krystalizacja tworzywa jest najszybsza, nie uległa istotnej zmianie. W próbkach poddanych procesowi starzenia zarejestrowano o 2% mniejszą wartość stopnia krystaliczności w porównaniu z próbkami niestaryzowanymi.

W tabeli 2 zestawiono wyniki badań DSC dla próbek wyciętych z pojemników do zastosowań medycznych. Próbki wykonane z polipropylenu charakteryzowały się większą odpornością na starzenie elektrochemiczne niż próbki polietylenowe. W przypadku pierwszego grzania na skutek starzenia odnotowano niewielkie rozszerzenie zakresu temperatury topnienia. W przypadku drugiego grzania zakres ten uległ natomiast nieznaczniemu zawężeniu. Podczas chłodzenia nie odnotowano żadnych zmian zakresu temperatury krystalizacji. Nieznaczne różnice zarejestrowano dla wartości temperatury, przy której topnienie fazy krystalicznej przebiega najszybciej w przypadku pierwszego i drugiego grzania. Dla próbek poddanych procesowi starzenia nie odnotowano również znaczącej różnicy temperatury, przy której krystalizacja przebiega najszybciej. Stopień krystaliczności nieznacznie się zmniejszył.

Na ryc. 11 przedstawiono zdjęcia mikrostruktury tworzyw przed procesem starzenia elektrochemicznego i po nim w powiększeniu $\times 400$.

Podczas badań mikroskopowych zarejestrowano zmiany struktury fazowej polimerów. Nastąpił rozrost obszarów amorficznych kosztem gęstości upakowania makrocząsteczek. Oznacza to, że zmniejszyła się liczba ośrodków nukleacji i dzięki temu poszczególne sferolity stały się większe i bardziej widoczne. Uległy zmianom oddziaływania międzycząsteczkowe w łańcuchach, co ograniczyło ruchliwość makrocząsteczek i zwiększyło odległość między skupiskami krystalitów, zmieniając udział poszczególnych faz.

Ryc. 11. Struktura próbek: A – PE przed starzeniem; B – PE po starzeniu; C – PP przed starzeniem (pojemnik); D – PP po starzeniu (pojemnik); E – PP przed starzeniem (próbówka Eppendorfa); F – PP po starzeniu (próbówka Eppendorfa); PE – polietylen; Pp – polipropylen
Fig. 11. Structure of samples: A – PE before ageing; B – PE after ageing; C – PP before ageing (box); D – PP after ageing (box); E – PP before ageing (Eppendorf tube); F – PP after ageing (Eppendorf tube); PE – polyethylene; PP – polypropylene

Omówienie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że starzenie elektrochemiczne ma niewielki wpływ na badane tworzywa polimerowe. Opierając się na rezultatach zastosowania metody DSC, zarejestrowano zmianę właściwości termicznych próbek poddanych procesowi starzenia. Największą zmianę odnotowano w przypadku temperatury topnienia i maksymalnego refleksu dla próbki z polietylenu – przesunięcie w zakres wyższych temperatur. Najmniejsza zmiana nastąpiła dla próbki z polipropylenu w zakresie temperatury krystalizacji oraz temperatury, w której krystalizacja przebiega najszybciej – niewielkie przesunięcie w stronę wyższej temperatury. Zaobserwowano również zmiany w mikrostrukturze tworzyw podczas badania pod mikroskopem optycznym. Zarówno w próbce z polietylenu, jak i polipropylenu zmieniła się krystaliczność związana ze spadkiem ruchliwości makrocząsteczek. Zmniejszenie się oddziaływań międzycząsteczkowych może powodować zaburzenia w sekwencji łańcuchów, co prowadzi do spadku stopnia krystaliczności. Ponadto oddziaływania międzycząsteczkowe mają wpływ na udział poszczególnych faz strukturalnych oraz na rozmiar sferolitów i odległości między nimi.

Wzrost udziału fazy amorficznej kosztem fazy krystalicznej powoduje zmniejszenie gęstości tworzywa. Pogorszeniu ulegają właściwości mechaniczne i plastyczne, a co za tym idzie – właściwości użytkowe materiałów. Może nastąpić spadek ich twardości, odporności na ścieranie czy wytrzymałości na rozciąganie.

Piśmiennictwo

1. Hyla I. *Tworzywa sztuczne. Własności, przetwórstwo, zastosowanie*. Gliwice, Poland: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; 2000.
2. Neffe AT, Grijpma DW, Lendlein A. Advanced functional polymers for medicine. *Macromol Biosci*. 2016;16(12):1743–1744.
3. Klepka T, Zgierski P. Charakterystyka metod wtryskiwania do zastosowań medycznych. *Post Nauk Tech*. 2011;8:192–200.
4. Fizia-Orlicz A, Misiuk-Hojło M. Soczewki wewnątrzgałkowe w chirurgii zaćmy: Wykorzystanie polimerów. *Polim Med*. 2015;2:95–102.
5. Michalska-Požoga I. Proces starzenia a właściwości przetwórcze PE-LD po wielokrotnym wytłaczaniu. *Przetwórstwo Tworzyw*. 2012;5:541–545.
6. White JW. Polymer ageing: Physics, chemistry or engineering? Time to Reflect. *C R Chim*. 2006;9:1396–1408.
7. Gnatowski A, Chyra M. Effect of electrochemical ageing on the properties of polyamide composites with glass fiber and quartz sand. *Przemysł Chemiczny*. 2015;1(94):103–106.
8. Grabowska B. Biodegradacja tworzyw polimerowych. *Arch Foun Engineer*. 2010;10(2):57–60.
9. Sobków D, Czaja K. Wpływ warunków przyspieszonego starzenia na proces degradacji poliolefin. *Polimery*. 2003;9:627–632.
10. Tochacek J, Vratnickova Z. Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV-accelerated ageing of polypropylene and its copolymers. *Polym Test*. 2014;36:82–87.
11. Jachowicz T, Sikora R. Metody prognozowania zmian właściwości wytworów z tworzyw polimerowych. *Polimery*. 2006;3:177–185.