

MIROŚŁAWA EL FRAY

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Instytut Polimerów, Zakład Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
e-mail: mirfray@zut.edu.pl

Badania zmęczeniowe nanokompozytów elastomerowych przeznaczonych na systemy wspomaganie serca^{*)}

Streszczenie — Zbadano właściwości zmęczeniowe nowych, syntezowanych nanokompozytów elastomerowych. Osnowę polimerową stanowił elastomer multiblokowy poli(alifatyczno/aromatyczny ester) (PET/DLA) o twardości porównywalnej do twardości poliuretanów stosowanych obecnie w konstrukcjach sztucznych komór wspomaganie pracy serca, w roli napełniacza zaś zastosowano nanometryczne cząstki węglowe (30 nm) (CNP). Właściwości zmęczeniowe określano metodą pętli histerezy mechanicznej, w której dokonuje się oceny kolejnych stanów naprężenia-odkształcenia materiału podczas deformacji cyklicznej. Obciążając sinusoidalnie materiał w cyklach niesymetrycznych wyznaczono wartości „pełzania dynamicznego” otrzymanego kopolimeru i nanokompozytów zawierających 0,2 lub 0,6 % mas. nanocząstek węgla. Wyniki wskazują, że bardzo mały udział nanocząstek nie wpływa w istotnym stopniu na wzrost odporności na płynięcie materiału w czasie (100 tys. cykli, częstotliwość 1,33 Hz) i stałym obciążeniu. Mimo to jednak badane materiały poliestrowe (z i bez udziału nanocząstek) wykazują ponad sześciokrotnie większą odporność na płynięcie pod obciążeniem niż dostępny w handlu poliuretan stosowany w kardiologii.

Słowa kluczowe: poliestry, nanocząstki węgla, nanokompozyty, poliuretany, dynamiczne właściwości mechaniczne, metoda pętli histerezy mechanicznej, sztuczne serce.

FATIGUE INVESTIGATIONS OF ELASTOMERIC NANOCOMPOSITES FOR HEART ASSISTING DEVICES

Summary — The results of studies on the fatigue properties of synthesized novel elastomeric nanocomposites have been presented. An elastomeric multiblock poly(aliphatic/aromatic ester) — PET/DLA of a hardness comparable to that of biomedical polyurethanes used for cardiovascular applications was applied as polymeric matrix and carbon nanoparticles (CNP, 30 nm) used as fillers (Fig. 1). The fatigue properties were determined by the “mechanical hysteresis loop method”, in which the subsequent stress-strain behavior was evaluated during cyclic deformations (Fig. 2, Table 1). The dynamic creep values of the copolymers and the synthesized nanocomposites containing 0.2 or 0.6 wt. % of the carbon nanoparticles was determined by sinusoidal deformation of the material in unsymmetrical cycles (Figs. 3–9, Table 2). The obtained results indicate that a small percentage per weight composition of the nanoparticles does not cause an increase in the creep resistance of the material in any significant manner over a long testing period (100 thousand cycles, 1.33 Hz frequency) under constant loading. Moreover, the studied polyester materials (with and without the nanofillers) exhibited an over six-fold increase in the creep resistance under loading in comparison with biomedical polyurethane currently applied in cardiovascular devices.

Keywords: polyesters, carbon nanoparticles, nanocomposites, polyurethanes, dynamic mechanical properties, mechanical hysteresis loop method, artificial heart.

WPROWADZENIE

Choroby serca stanowią ciągle jeden z najważniejszych społecznych problemów zdrowotnych na świecie, ze względu na najwyższy wskaźnik zachorowalności i spowodowaną nimi śmiertelność. Szacuje się, iż w Pol-

sce żyje od 800 tysięcy do jednego miliona chorych z niewydolnością serca, a ok. 6 tysięcy chorych może być

^{*)} Materiał przedstawiony w tej publikacji był prezentowany w ramach obrad Sekcji Polimerów podczas Zjazdu PTChem i SIT-PCHEM w Gliwicach, w dniach 14–18.09.2010 r.

w najwyższej, IV klasie (w skali NYHA) niewydolności serca. W raporcie Narodowego Instytutu Zdrowia wykazano, że zdecydowanie najczęstszą przyczyną przedwczesnych zgonów są choroby układu krążenia (w 2006 r. – 46 % ogółu zgonów) [1]. Stanowią one przyczynę śmierci Polaków znacznie częściej niż mieszkańców innych państw Unii Europejskiej. W świetle danych z raportu, główną rolę wśród chorób układu krążenia odgrywiają: choroba niedokrwienna serca, w tym zawał serca (w 2006 r. 50,0 tys. zgonów, w tym zawał 23,1 tys., a więc, odpowiednio, 30 % i 14 % zgonów z powodu chorób układu krążenia), choroby naczyń mózgowych (38,4 tys. zgonów, 23 % całej grupy), inne choroby serca (40,1 tys. zgonów, 24 % całej grupy), miażdżyca (30,2 tys. zgonów, 18 % całej grupy).

Ze względu na społeczną rangę problemu naukowcy na świecie prowadzą intensywne prace mające na celu znalezienie nowych i wysoko skutecznych metod leczenia chorób serca. Sukcesem wieloletnich badań naukowych jest wprowadzenie do leczenia zaawansowanych technologii związanych z konstruowaniem mechanicznych protez serca, zastosowanie których stanowi jedną z efektywniejszych metod przeciwdziałania krytycznej niewydolności serca, w tym wspomaganie leczenia serca lub zastępowania nieuleczalnie chorego i niewydolnego narządu [2].

Postęp w tej dziedzinie był możliwy dzięki, m.in. rozwojowi biogodnych i hemokompatybilnych materiałów polimerowych, głównie poliuretanów, wykorzystywanych jako elementy konstrukcyjne sztucznego narządu [3]. Mimo jednak postulowanej i sprawdzonej w praktyce biogodności, wspomniane polimery podlegają ciąglemu rozwojowi, zarówno bowiem metoda syntezy (poliaddycja, często polimeryzacja w roztworze), jak i stosowane surowce {segmenty poli(oksytetrametylenowe), PTMO [4]} są przyczyną częstego braku powtarzalności syntez i, w konsekwencji, różnic we właściwościach produktów. Stąd doskonalenie wykorzystywanych dotychczas materiałów poliuretanowych (w wyniku zastąpienia segmentów PTMO segmentami poliwęglanowymi [4]) lub poszukiwanie nowych, alternatywnych polimerów o lepszych właściwościach, zwłaszcza w warunkach pracy cyklicznie pulsującej (deformowanej) protezy.

Materiały pracujące w cyklach: skurcz-rozkurcz (ściskanie-rozciąganie), charakterystycznych dla pracy mięśnia sercowego, wymagają ciągłego monitorowania procesów odkształcenia i postępującego niszczenia materiału (zmęczenia). Materiały biologiczne (np. tkanki ścięgien lub mięśnia sercowego), wykazują właściwości lepko-sprężyste, tzn., że zmiany ich sztywności, pętli histerezy bądź pełzania silnie zależą od czasu [5, 6].

W materiale polimerowym poddawany działaniu obciążeń, zwłaszcza cyklicznych, zachodzi szereg przemian chemicznych i reologicznych. Efekt nałożenia się konkurujących przemian zależy od wielu czynników, takich jak: temperatura, środowisko a także podstawowe właściwości molekularne polimeru [7].

W konwencjonalnych testach zmęczeniowych, materiał jest poddawany cyklicznym obciążeniom, podczas których wyznacza się liczbę cykli konieczną do jego zniszczenia [8–10]. Wyniki przedstawia się w postaci charakterystycznych wykresów typu *S-N*, tzn. naprężenie (*S*) w funkcji liczby cykli (*N*) potrzebnych do zniszczenia materiału. Metoda ta nie może być jednak wykorzystana do badania materiałów elastomerowych.

Niezwykle interesującą i dostarczającą wielu informacji na temat właściwości tych ostatnich jest, tzw. metoda pętli histerezy mechanicznej, pozwalająca na określenie zmiany szeregu parametrów mechanicznych, a w konsekwencji zmian strukturalnych zachodzących w materiale elastomerowym. Jednocześnie, w tym samym czasie, mierzy się różne wielkości, m.in.: naprężenie, amplitudę odkształceń, wartość absorbowanej i rozproszonej energii, tłumienie materiału oraz pełzanie w warunkach dynamicznych [11]. Metoda jest pożyteczna zwłaszcza w badaniach elastycznych materiałów, takich jak elastomery termoplastyczne i kauczuki. Stosując szybką technikę wyznaczania wartości naprężeń (tzw. metodą skokowo narastających obciążeń [12]), można ocenić proces „dynamicznego pełzania” w warunkach sinusoidalnie zmiennych obciążeń (obciążeń dynamicznych).

W pracy przedstawiono wyniki badań mechanicznych nowych nanomateriałów polimerowych z grupy elastomerów termoplastycznych, o potencjalnie dużych możliwościach wykorzystania w konstrukcji systemów wspomaganie pracy serca. Na podstawie wcześniejszych doświadczeń zespołu stwierdzono, że segmentowe poli(estro-estry), określane również mianem poli(aromatyczno/alifatycznych estrów), będące kopolimerami poli(tereftalanu butylenu) (PBT) oraz dimeryzowanych kwasów tłuszczowych (DLA), wykazują doskonałą odporność zmęczeniową [11, 14] i stabilność hydrolityczną [15] w przypadku dużych udziałów w łańcuchach sekwencji PBT oraz dzięki doskonałej odporności DLA na wysoką temperaturę i utlenianie. Cechy te stały się kluczem do zaprojektowania kopolimerów, w których segmenty sztywne stanowiły sekwencje takie jak w poli(tereftalanie etylenu) (PET), materiale który w postaci homopolimeru z sukcesem od lat jest wykorzystywany do produkcji protez naczyniowych, segmentami giętkimi zaś były reszty pochodzące od dimeryzowanych kwasów tłuszczowych [16]. Zastosowanie w takiej matrycy polimerowej nanocząstek materiału węglowego (CNP) [17], pozwoliło na uzyskanie nowych nanokompozytów polimerowych (PET/DLA + CNP). W dalszej części artykułu omówiono wyniki wstępnych badań charakterystyk zmęczeniowych takich nowych elastomerowych nanokompozytów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badaniom zmęczeniowym poddano zsyntetyzowany materiał polimerowy PET/DLA niezawierający nano-

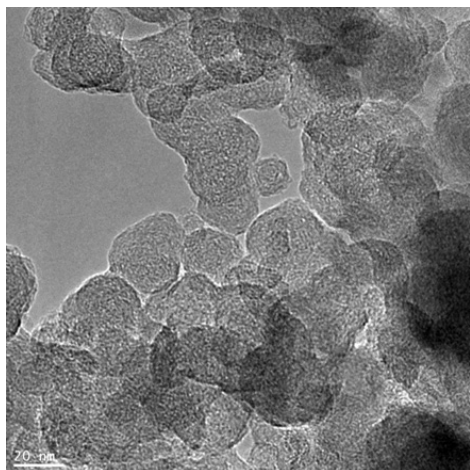
cząstek, a także, otrzymane na jego podstawie nanokompozyty z udziałem proszku węglowego (CNP).

Synteza kopolimerów

Proces wytwarzania kopolimeru przebiegał na dwóch etapach transestryfikacji oraz polikondensacji w masie stopionej, w obecności katalizatorów wykorzystywanych w syntezie poli(tereftalanu etylenu). Na pierwszym etapie zachodziła transestryfikacja pomiędzy tereftalanem dimetylu (DMT, Aldrich) i glikolem etylenowym (GE, Aldrich), prowadzona z udziałem octanu cynku jako katalizatora, jej postęp kontrolowano na drodze obserwacji ilości wydzielanego i odbieranego małowężeczkowego ubocznego produktu reakcji – metanolu. Temperaturę procesu stopniowo podnoszono od 100 do 210 °C, w ciągu ok. 2 h. Reakcję zakończono wówczas, gdy odebrano ok. 95 % stechiometrycznej ilości metanolu. Na kolejnym etapie procesu, do masy reakcyjnej dodawano dimeryzowany kwas tłuszczowy (DLA, Croda, Holandia) oraz katalizator polikondensacji – roztwór 1,5 % Sb_2O_3 w glikolu etylenowym. Podczas trwającej 2 h polikondensacji utrzymywano temperaturę 265–270 °C i ciśnienie 0,2–0,4 hPa. Po upływie tego czasu polimer chłodzono do temp. ok. 185 °C, również pod obniżonym ciśnieniem. Stopioną masę polimerową wytłaczano z reaktora do wanny z zimną wodą, a uformowaną w ten sposób żyłkę granulowano. Graniczna liczba lepkościowa roztworu polimeru w mieszaninie fenol-trichloroetylen, w stosunku 50:50 (*v/v*), oznaczona przy użyciu viskozymetru Ubbelohde'a (kapilara I o stałej $k=0,01112$), w temp. 30 °C wyniosła 0,6316 dL/g.

Wytwarzanie nanokompozytów

Nanokompozyty zawierające 0,2 i 0,6 % mas. nanoproszku węglowego (CNP) (Sigma Aldrich, wielkość cząstek 30 nm, rys. 1) otrzymano metodą *in situ* podczas polikondensacji [17] przebiegającej w warunkach iden-



Rys. 1. Mikrofotografia TEM nanoproszku węglowego
Fig. 1. TEM micrograph of the carbon nanoparticles

tycznych jak warunki zastosowane w syntezie polimeru PET/DLA. Odpowiednią ilość CNP dyspergowano w cieplem monomerze za pomocą ultradźwięków (sonikator Hilscher, Niemcy), z częstotliwością 24 kHz, amplitudą cyklu 70 %, w ciągu 30 min.

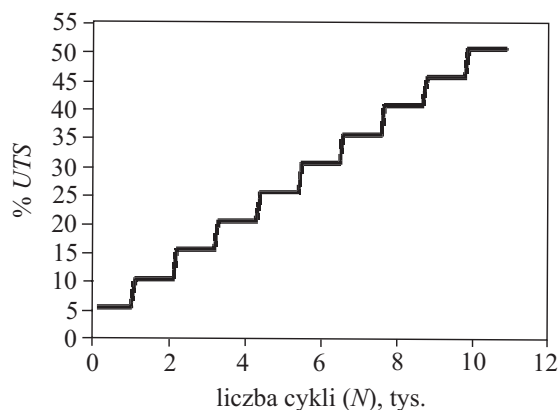
Twardość uzyskanych nanokompozytów wynosiła 52 Shore'a D (Zwick). Jako materiał referencyjny zastosowano handlowy poli(etero-uretan) (PUR) Pellethane 2363-55DE o twardości Shore'a D 55, uzyskany z firmy Dow Chemicals, USA.

Metodyka badań

— Właściwości zmęczeniowe wytwarzanych elastomerów określano za pomocą pulsatora z układem elektromagnetycznym, Instron ElectroPuls™ E 3000 High, wyposażonego w głowicę 500 N. Wykorzystano próbki o takiej samej geometrii jak stosowane w badaniach wytrzymałościowych quasi-statycznych (wiósełka o grubości 2 mm i szerokości 4 mm), przeprowadzonych przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 3366, zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:1998, z szybkością rozciągania 100 mm/min. Uśredniono wyniki z 6 pomiarów, a na ich podstawie wyznaczono naprężenie przy zerwaniu (*UTS* – *ultimate tensile strength*), a następnie obliczono wartości naprężeń, odpowiadające 5, 10, 15, 20, 25 i 30 % wartości *UTS*.

— W celu przeprowadzenia testów dynamicznego pełzania (*Single Load Test, SLT*), skorzystano z wyników procedury wstępnej, w której zastosowano stopniowo narastające obciążenia (*Stepwise Increasing Load Test, SILT*) (rys. 2). Polegało to na tym, że w każdym kolejnym kroku próbkę obciążano dynamicznie w określonej liczbie cykli ($N=1000$) wartością obciążenia odpowiadającą procentowej wartości *UTS* (np. 10 % *UTS*). Przejście pomiędzy niższym a wyższym poziomem obciążenia było realizowane w trakcie 100 cykli, tak by sterownik osiągnął kolejną zadaną, wyższą wartość obciążenia.

Obciążenie zadawano „schodkowo” w warunkach niskich częstotliwości, tj. w zakresie 1–4 Hz, aby nie dochodziło do nagrzewania się próbki. W zależności od



Rys. 2. Idea badania metodą SILT
Fig. 2. Schematic presentation of the SILT method

poziomu naprężenia stosowano różną częstotliwość cyklicznego obciążania:

- poziom 5, 10 lub 15 % UTS – 4 Hz,
- poziom 20, 25 lub 30 % UTS – 3 Hz,
- poziom 35 lub 40 % UTS – 2 Hz,
- poziom 45 lub 50 % UTS – 1 Hz.

Podczas całego badania współczynnik asymetrii cyklu R ($R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max.}$) był stały i wynosił $R = 0,1$.

Test pozwalał na określenie zmian maksymalnego naprężenia $\sigma_{\max.}$ oraz maksymalnego odkształcenia $\varepsilon_{\max.}$ w funkcji liczby cykli N , a tym samym, na wyznaczenie przebiegu zmian wartości modułu dynamicznego, E_{dyn} definiowanego jako iloraz amplitudy naprężenia i odkształcenia.

Test dynamicznego pełzania (SLT) prowadzono z częstotliwością 1,33 Hz (fizjologiczna częstotliwość bicia serca) przez 100 000 cykli odkształceń, w temp. 23 °C i z cyklicznie zadawanym obciążeniem σ_L . Wartość σ_L

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Metoda, tzw. pętli histerezy mechanicznej [11] pozwala na wyznaczanie kolejnych wartości naprężenia-odkształcenia materiału podczas deformacji cyklicznej, dostarczając przy tym informacji o energii straconej (rozproszony przez materiał w trakcie odkształcenia lepkosprężystego) i energii zachowanej. Metoda ta umożliwia również określenie wartości tłumienia, które, jak wynika z charakterystyk energetycznych, jest istotnym wskaźnikiem określającym stopień zniszczenia materiału.

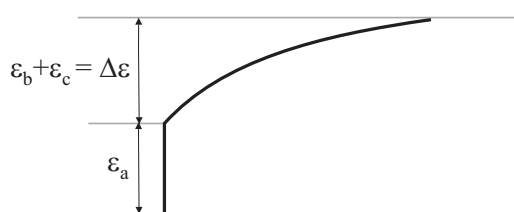
Jedną z podstawowych cech opisujących zmiany właściwości materiału podczas odkształcania dynamicznego jest moduł dynamiczny (E_{dyn}). Stosując procedurę $SILT$ (opierając się na wartościach naprężenia przy zerwaniu uzyskanych z badań quasi-statycznych, tabela 1), wyznaczono moduły dynamiczne E_{dyn} badanych materiałów.

Tabela 1. Wyniki badań mechanicznych na podstawie testów quasi-statycznego rozciągania

T a b l e 1. The results of mechanical the quasi-static tensile test

Kopolimer	Udział CNP % mas.	Naprężenie przy 100 % wydłużeniu, MPa	Naprężenie przy 300 % wydłużeniu, MPa	Naprężenie przy zerwaniu UTS MPa	Wydłużenie ε_r %	Moduł Younga E MPa
PET/DLA	0,0	8,24	14,13	$33,7 \pm 0,7$	$650,0 \pm 6,8$	$8,3 \pm 0,4$
PET/DLA	0,2	8,51	13,80	$32,3 \pm 1,9$	$523,7 \pm 44,2$	$96,1 \pm 5,1$
PET/DLA	0,6	10,37	15,16	$36,2 \pm 2,0$	$610,7 \pm 96,9$	$129,2 \pm 3,3$
Pellethane 2363-55DE	—	17,02	24,79	$40,2 \pm 1,5$	$490,8 \pm 18,5$	$166,6 \pm 7,3$

wyznaczono na podstawie wyników pierwszego etapu badania — $SILT$ — gdy absolutna zmiana modułu dynamicznego E_{dyn} w zakresie jednego kroku przekraczała 5 %, wówczas wartość obciążenia przypisana do poprzedniego kroku była zastosowana w długoterminowym dynamicznym pełzaniu (SLT). Z przebiegu krzywej opisującej zmianę odkształcenia materiałów podczas stałego obciążenia w czasie (w określonej liczbie cykli) wyznaczono całkowite pełzanie $\Delta\varepsilon$, definiowane jako suma opóźnionego odkształcenia sprężystego ε_b oraz płynięcia materiału ε_c (rys. 3).

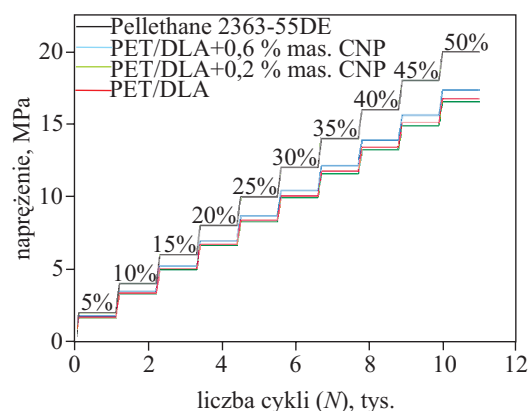


Rys. 3. Krzywa pełzania: $\Delta\varepsilon$ — całkowite pełzanie, ε_b — opóźnione odkształcenie sprężyste (odwracalne), ε_c — płynięcie (pełzanie) materiału (nieodwracalne), ε_a — natychmiastowe odkształcenie (odwracalne)

Fig. 3. Creep curves: $\Delta\varepsilon$ — total creep, ε_b — delayed elastic deformation (reversible), ε_c — creep (irreversible), ε_a — instant deformation (reversible)

W celu wyznaczenia modułu dynamicznego badanych materiałów, w pierwszej kolejności określono wartości naprężeń zadawanych na każdym „schodku” (rys. 4).

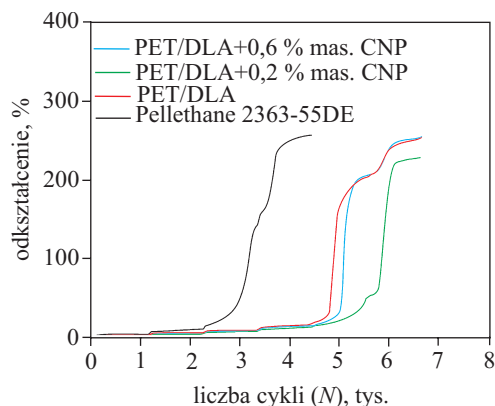
Wartości naprężenia średniego kopolimerów poliestrowych są bardzo zbliżone, największa wartość odpowiada układowi o zawartości 0,6 % mas. nanocząstek węgla. Naprężenie Pellethane 2363-55DE jest na każdym



Rys. 4. Zmiana naprężenia średniego w funkcji wzrastającego poziomu obciążania

Fig. 4. Dependence of the average deformation on the load level

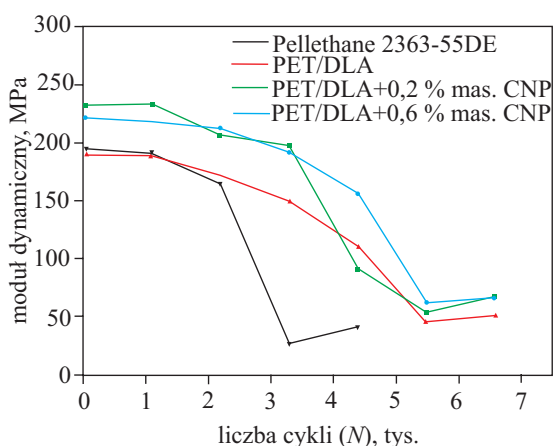
poziomie obciążania większe niż pozostałych badanych materiałów, co wynika z jego większej wytrzymałości przy zerwaniu, wyznaczonej podczas quasi-statycznego rozciągania ($UTS = 40,2 \pm 1,5$ MPa).



Rys. 5. Zmiana odkształcenia w funkcji wzrastającego poziomu obciążania

Fig. 5. Dependence of deformation on load level

Z analizy rys. 5, ilustrującego zmianę odkształcenia materiałów w funkcji liczby cykli N wynika, że handlowy poliuretan ulega nie tylko nagłemu, ale również znacznemu wydłużeniu w warunkach większego naprężenia i po mniejszej liczbie „schodków” niż pozostałe wytworzone kopoliestry multiblokowe. Wyraźny wzrost odkształcenia Pellethane 2363-55DE następuje przy 15 % UTS , podczas gdy odkształcenie materiału odniesienia a także PED/DLA napełnianego 0,6 % mas. CNP wyraźnie rośnie dopiero przy 25 % UTS . Najkorzystniejszy przebieg zmian odkształcenia podczas testu stopniowo narastających naprężeń obserwuje się w przypadku układu o zawartości 0,2 % mas. nanonapełniacza węglowego,



Rys. 6. Zmiana modułów dynamicznych (E_{dyn}) w funkcji liczby cykli (N)

Fig. 6. Dependence of the dynamic modulus (E_{dyn}) on the number of cycles (N)

czego, co może świadczyć o dużej stabilności jego właściwości mechanicznych.

Jak widać na rys. 6, gdzie przedstawiono wartości modułu dynamicznego (E_{dyn}) w funkcji liczby cykli (N), wprowadzenie do kopolimeru nanocząstek węglowych zwiększa wartość modułu dynamicznego w porównaniu do E_{dyn} materiału poliestrowego niezawierającego cząstek CNP. Ważnym podkreśleniem jest fakt, że wyznaczona w badaniach quasi-statycznych wartość modułu Younga niemodyfikowanego poliestru wzrosła po dodaniu 6 % mas. nanocząstek węgla z 8,3 MPa aż do 129,2 MPa (por. tabela 1). Stąd też w badaniach zmęczeniowych, spadek modułu przy 15 % UTS w odniesieniu do materiałów zawierających nanocząstki jest znacznie mniejszy niż nienapełnionego materiału polimerowego, co wskazuje na lepszą wytrzymałość mechaniczną nanokompozytów również w testach dynamicznych. Największy spadek modułu przy 15 % UTS wykazuje handlowy poliuretan.

Przyjmując jako kryterium spadek modułu ≤ 5 % w obrębie jednego „schodka”, wyznaczono wartości obciążeń σ_L , stosowanych następnie w testach materiałów prowadzonych w ciągu 100 000 cykli odkształceń, podczas testu dynamicznego pełzania (SLT), z częstotliwością 1,33 Hz (fizjologiczna częstotliwość bicia serca). Uzyskane wartości zestawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2. Zestawienie, stosowanych podczas testów dynamicznego pełzania (SLT), wartości naprężeń (σ_L) wyznaczonych w teście $SILT$

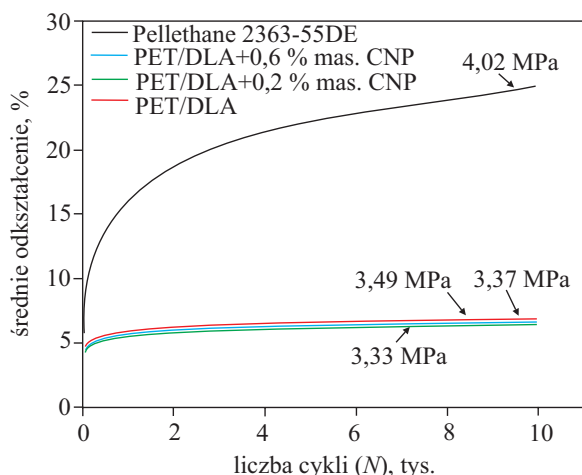
T a b l e 2. Compilation of load stress σ_L values determined from $SILT$ and used for the single load test (SLT)

Materiał	σ_L MPa	% UTS
PET/DLA	3,37	10
PET/DLA + 0,2 % mas. CNP	3,33	10
PET/DLA + 0,6 % mas. CNP	3,49	10
Pellethane 2363-55DE	4,02	10

Wyznaczone wartości σ_L pozwoliły na przeprowadzenie testu SLT . Otrzymane krzywe pełzania przedstawione na rys. 7 wykazują charakter asymptotyczny. Zawierające dimeryzowany kwas tłuszczowy multiblokowe kopolimery poliestrowe jako segmenty giętkie są bardziej odporne na pełzanie niż segmentowy poliuretan, stąd też materiały PET/DLA zawierające nanocząstki węgla wykazują dużą stabilność mechaniczną podczas cyklicznego obciążania.

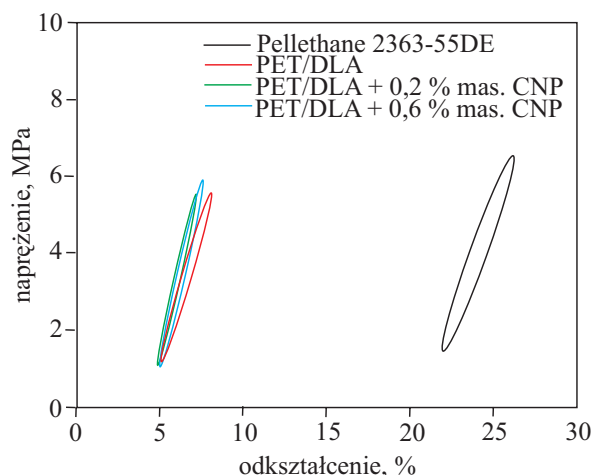
Całkowite pełzanie ($\Delta\varepsilon$) wszystkich syntezowanych kopolimerów multiblokowych wynosi ok. 3 %, i jest znacznie mniejsze niż handlowego poliuretanu, którego $\Delta\varepsilon$ jest równe ok. 21 % (rys. 8).

Różnice w zachowaniu się badanych materiałów podczas cyklicznego obciążania zilustrowano za pomocą pętli histerezy, na przykładzie cyklu nr 50 000 (rys. 9). Podobnie jak w przypadku krzywych pełzania, kopolimery



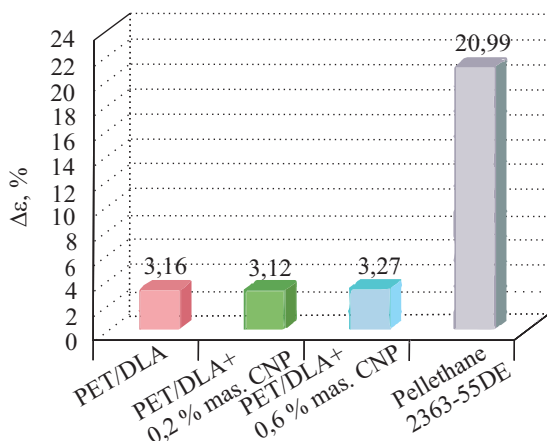
Rys. 7. Krzywe pełzania dynamicznego (średniego odkształcenia) (atmosfera powietrza, temp. 23 °C)

Fig. 7. Dynamic creep curves (average deformation) (measurement at 23°C in air)



Rys. 9. Pętla histerezy badanych materiałów na przykładzie cyklu nr 50 000 (atmosfera powietrza, temp. 23 °C)

Fig. 9. Hysteresis loop obtained for the materials at 50 000 cycles (measurement at 23°C in air)



Rys. 8. Wartości pełzania całkowitego ($\Delta\varepsilon$) badanych materiałów polimerowych

Fig. 8. Absolute creep ($\Delta\varepsilon$) values for the studied polymeric materials

mery multiblokowe wykazują zbliżoną charakterystykę kształtu pętli histerezy, odznaczając się małym polem powierzchni, co świadczy o niewielkim tłumieniu, a tym samym o małej energii dysypacji. Badany poliuretan wykazuje znacznie większe pole powierzchni pętli histerezy świadczące o dużym rozproszeniu energii (dużym tłumieniu).

„Pełzanie dynamiczne” zależy nie tylko od ruchliwości fragmentów łańcucha makrocząsteczki i jej krystaliczności, ale również od obecności w łańcuchu wiązań drugorzędowych [18]. Kopolimer multiblokowy zawierający w segmentach giętkich dimeryzowany kwas tłuszczowy i wykazujący mikroseparację fazową charakteryzuje się małą wartością natychmiastowego odkształcenia elastycznego i małą wartością pełzania po 100 000 cykli. Kopolimery poliestrowe z udziałem nanonapełniacza wykazują nieco mniejsze pełzanie, natomiast wszystkie

badane materiały poliestrowe charakteryzuje zdecydowanie mniejsze pełzanie niż kopolimeru poliuretanowego (poliuretany na ogół wykazują dobrą odporność na płynięcie pod obciążeniem dzięki obecności wiązań wodorowych stabilizujących strukturę). Większe pełzanie dynamiczne (w warunkach cyklicznego, dynamicznego obciążania materiału) można interpretować zgodnie z sugestią Takahary [19], iż podczas cyklicznych odkształceń następuje reorganizacja fazy twardej i/lub wymieszanie segmentów sztywnych z giętkimi tworzącymi fazę miękką.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań dokonano wstępnej charakterystyki właściwości mechanicznych nowych materiałów poliestrowych zawierających nanocząstki węgla i poliuretanu stosowanego w medycynie, poddanych dynamicznym cyklicznym obciążeniom (analogicznym do występujących w warunkach pracy wielu tkanek, w tym tkanki mięśnia sercowego). Zsyntezowane nowe materiały poliestrowe, mimo nieznacznie mniejszej twardości niż handlowego poliuretanu, wykazują bardzo dobre dynamiczne właściwości mechaniczne. Wprowadzenie do poliestrowego kopolimeru multiblokowego węglowego nanonapełniacza poprawia właściwości mechaniczne polimeru, czego przejawem jest wzrost modułu, zarówno w badaniach quasi-statycznych, jak i dynamicznych, a tym samym znacznie mniejsze pełzanie niż handlowego poliuretanu. Czas badań odpowiadał zaledwie tygodniowi ciągłej pracy materiału jako elementu systemu wspomagania serca, mimo to można stwierdzić, że syntezowane nanokompozyty mogą być zastosowane w charakterze elementów konstrukcyjnych sztucznych komór wspomagania serca. Kolejne badania będą dotyczyły długoterminowych testów (do 40 dni pracy komory serca), prowadzonych w symu-

lowanych warunkach ludzkiego ciała, tj. w obecności płynów fizjologicznych i w odpowiedniej temperaturze.

LITERATURA

- Wojtyński B., Goryński P.: „Sytuacja Zdrowotna Ludności Polski”, Raport Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego – Państwowego Zakładu Higieny, Warszawa 2008.
- Ghanbari H., Vitage H., Kidane A. G., Burriesi G., Tavakoli M., Seifalian A. M.: *Trends Biotechnol.* 2009, **27**, 359.
- Lelah M. D., Cooper S. L.: „Polyurethanes in Medicine”, BocaRaton CRC Press, 1986.
- Pinchuk L.: *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1994, **6**, 225.
- De Zee M., Bojsen-Moller F., Voigt M.: *J. Appl. Physiol.* 2000, **89**, 1352.
- Kausch H. H.: „Polymer Fracture”, vol. 2 „Polymer Properties and Applications”, Springer Verlag, New York 1978.
- Jamison R. D., Schulte K., Reifsnider K. L., Stinchcomb W. W.: ASTM STP 836, Philadelphia, PA, 1984, str. 21–55.
- Owen M. J.: „Composite Materials”, vol. 5, Academic Press, New York 1974.
- Cotton J. R., Winwood K., Zioupos P., Taylor M.: *J. Biomech. Eng.* 2005, **127**, 213.
- Oakland R. J., Furtado N. R., Wilcox R. K., Timothy J., Hall R. M.: *The Spine Journal* 2009, **9**, 174.
- El Fray M.: *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej* 2003, **17**, 1.
- El Fray M., Altstädt V.: *Polymer* 2003, **44**, 4635.
- Kustosz R.: *Biuletyn Programu Polskie Sztuczne Serce, Fundacja Rozwoju Kardiologii w Zabrze* 2010, **3**, 19.
- El Fray M., Altstädt V.: *Polymer* 2003, **44**, 4643.
- Prowans P., El Fray M., Jursa J.: *Polimery* 2005, **50**, 45.
- Piegat A., El Fray M.: *Polimery* 2007, **52**, 885.
- Zgłosz. pat.* P-391 408 (2010).
- Takahara A., Yamada K., Kajiyama T., Takayanagi M.: *J. Biomed. Mater. Res.* 1985, **19**, 13.
- Takahara A., Yamada K., Kajiyama T., Takayanagi M., Macknight W. J.: *Polymer* 1985, **26**, 987.

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie
zaprasza do udziału w



14. Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej

ELASTOMERY 2011

„Elastomery – Innowacje i Zrównoważony Rozwój”

Warszawa, 23–25 listopada 2011 r.



Honorowy Przewodniczący: dr inż. Stefan Kubica

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego: dr inż. Karol Niciński

Tematyka konferencji:

- Chemia i fizyka elastomerów
- Materiały i surowce w przetwórstwie elastomerów
- Wzmacnianie i sieciowanie elastomerów
- Nowoczesne procesy technologiczne
- Badania surowców i wyrobów gumowych
- Urządzenia do przetwórstwa i aparatura badawcza
- Recykling odpadów gumowych

Przewidywane formy prezentacji: wygłoszenie referatu (maks. 20 min), wygłoszenie krótkiego komunikatu (10 min), prezentacja posterowa (70 × 100 cm), promocja/stoisko reklamowe firmy

Zgłoszenia prosimy przysyłać do 30 czerwca 2011 r. na adres:

Instytut IMPiB Oddział Elastomerów i Technologii Gumy
ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów; tel.: +48 22 723 6020, fax: +48 22 723 7196
e-mail: ipg@ipgum.pl, k.nicinski@ipgum.pl, t.jedrzejak@ipgum.pl

Oplata konferencyjna – 990 zł (studenci i doktoranci – 690 zł) obejmuje: udział w konferencji, materiały konferencyjne, wyżywienie oraz udział w imprezach towarzyszących.

Oplatę konferencyjną należy przekazać **do 30 września 2011 r.** na konto:

Bank PEKAO SA, konto 67 1240 6380 1111 0000 5115 5908, z dopiskiem: „Elastomery 2011”.

Zakwaterowanie: Prosimy o bezpośrednią rezerwację noclegów w Hotelu Gromada Centrum (miejsce obrad), Plac Powstańców Warszawy 2, Warszawa (<http://www.domchlopa.pl>) z dopiskiem ELASTOMERY 2011. Koszty zakwaterowania pokrywają uczestnicy.

www.KonferencjaElastomery.ipgum.pl