

# P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

EWA SPASÓWKA, EWA RUDNIK, JACEK KIJEŃSKI

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego  
Zespół Polimerów Biodegradowalnych  
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa  
e-mail: ewa.spasowka@ichp.pl

## Biodegradowalne nanokompozyty polimerowe

### CZ. I. METODY OTRZYMYWANIA

**Streszczenie** — Dokonano przeglądu literatury dotyczącej metod otrzymywania biodegradowalnych nanokompozytów polimerowych na podstawie nanonapełniaczy nieorganicznych oraz skrobi, celulozy, żelatyny, chitozanu, poli(kwasu mlekowego) (PLA), poli(kwasu hydroksymasłowego) (PHB), poli(bursztynianu butylenu) (PBS), poli(kaprolaktonu) (PCL) lub poliestrów alifatycznych. Na przykładzie montmorylonitu przedstawiono mechanizm współoddziaływania polimerów z warstwowymi nanonapełniaczami. Omówiono metody mieszania tych składników nanokompozytów w stanie stopionym bądź w roztworze, procesy współstrącania, polimeryzację *in situ*, technikę zol-żel oraz sposoby niekonwencjonalne, przede wszystkim wysokoenergetyczne rozdrabnianie (HEBM).

**Słowa kluczowe:** polimery biodegradowalne, nieorganiczne nanonapełniacze, montmorylonit, nanokompozyty, metody otrzymywania.

#### BIODEGRADABLE POLYMER NANOCOMPOSITES. PART I. METHODS OF PREPARATION

**Summary** — A literature review (83 references) concerning the methods of synthesis of the biodegradable polymer nanocomposites, based on inorganic nanofillers or cellulose, gelatin, chitosan, poly(lactic acid) (PLA), poly(hydroxybutyric acid) (PHB), poly(butylene succinate) (PBS), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) or aliphatic polyesters, was done. The mechanism of polymer interaction with layered nanofillers was presented using montmorillonite as an example (Fig. 1—3, Table 1). The methods of blending in melt or solution, co-precipitation processes, *in-situ* polymerization, sol-gel technique as well as unconventional methods, mainly High-Energy Ball Milling (HEBM), were described.

**Key words:** biodegradable polymers, inorganic nanofillers, montmorillonite, nanocomposites, methods of preparation.

Z postępem technicznym i rozwojem gospodarczym wiąże się rosnące zapotrzebowanie na materiały o nowych właściwościach. W ciągu ostatnich 30 lat tworzywa polimerowe w znacznej mierze zastąpiły wcześniej stosowane materiały, takie jak szkło, drewno oraz metale, stając się jednym z podstawowych surowców prze-

mysłowych. Cena ich zaleta — odporność na czynniki środowiskowe — stanowi jednak poważny problem ekologiczny. Na przykład, z roku na rok w Polsce przybywa ponad 280 tys. t zużytych opakowań z tworzyw polimerowych (ok. 7 kg na osobę). W krajach Europy Zachodniej ilości te są jeszcze większe, np. w Belgii na

jednego mieszkańca rocznie przypada 50 kg takich odpadów [1].

Odpady mogą być zagospodarowywane w różny sposób, ale metody ich utylizacji często wymagają zbyt dużych nakładów finansowych i zużyty materiał najczęściej trafia po prostu na wysypisko. Samo składowanie zużytych opakowań bez możliwości ich przetworzenia również wiąże się z koniecznością ponoszenia kosztów i ryzykiem zanieczyszczenia środowiska. Korzystnym rozwiązaniem problemu może być racjonalne stosowanie materiałów z polimerów podatnych na biodegradację w środowisku naturalnym. Do wyrobu takich tworzyw mogą posłużyć polimery pochodzenia naturalnego (np. skrobia lub celuloza) albo wybrane pochodzenia petrochemicznego.

Kompozyty i mieszanki polimerowe stanowią obecnie ponad 30 % światowej produkcji polimerów, a tempo przyrostu ich wytwarzania jest dwukrotnie większe niż innych rodzajów materiałów polimerowych. Przewiduje się, że w niedalekiej przyszłości będą one stanowiły większość produkowanych tworzyw, a tak duże nimi zainteresowanie jest spowodowane koniecznością poszukiwania materiałów o specyficznych właściwościach oraz faktem, że synteza nowych polimerów jest droga i pracochłonna [2]. Perspektywy modyfikacji znanych polimerów stwarza nanotechnologia i oferowane przez nią nanomateriały. Nie bez powodu zarówno Stany Zjednoczone oraz Japonia, jak i Unia Europejska uruchomiły olbrzymie fundusze służące rozwojowi tej dziedziny [3, 4]. Prezydent G. Bush w 2003 r. przeznaczył z budżetu państwa 710 mln USD na rozwój nanotechnologii. Rok później suma ta wynosiła już 847 mln USD [5]. Prognozuje się, że w ciągu następnych 10–15 lat łączna wartość nanomateriałów na rynku handlowym może wynieść 1000 mld USD [6].

#### NANOMATERIAŁY POLIMEROWE — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Nanomateriałem przyjęto określać substancję złożoną z ziaren, których przynajmniej jeden wymiar nie przekracza 100 nm. Jest nim więc zwykle wielkość ziarna, lecz może to też być średnica włókna lub grubość warstw wytworzonych bądź nałożonych na powierzchni. Znaczenie nanomateriałów wynika z ich charakterystyki — odmiennej od charakterystyki materiałów konwencjonalnych. W nanoskali pojawiają się właściwości nieznane dotychczas w technologii materiałów. Wiąże się to m.in. z osiągnięciem wymiaru ziarna, porównywalnego z długością fal akustycznych i elektromagnetycznych. Zmniejszając wymiary ziaren napełniacza do poziomu niemal molekularnego można uzyskać znacznie lepsze właściwości fizykochemiczne i mechaniczne matrycy polimerowej, często trudne lub wręcz niemożliwe do osiągnięcia innymi metodami. Na przykład, materiały polimerowe z napełniaczami o cząstkach nanometrycznych wyróżniają się zwiększoną stabilnością ter-

miczną, mniejszą przepuszczalnością gazów oraz większą wytrzymałością na ściskanie i rozciąganie. Materiały takie często charakteryzują się również znaczną odpornością na ścieranie, a dobre właściwości ślizgowe pozwalają na ich zastosowanie jako bezsmarowe elementy maszyn [7]. Dodatek 2–3 % mas. nanonapełniacza odpowiada zazwyczaj ilości 30–50 % mikronapełniacza, która to duża ilość, poza podwyższeniem kosztów wytwarzania, powoduje znaczny wzrost lepkości i kruchości materiału [8].

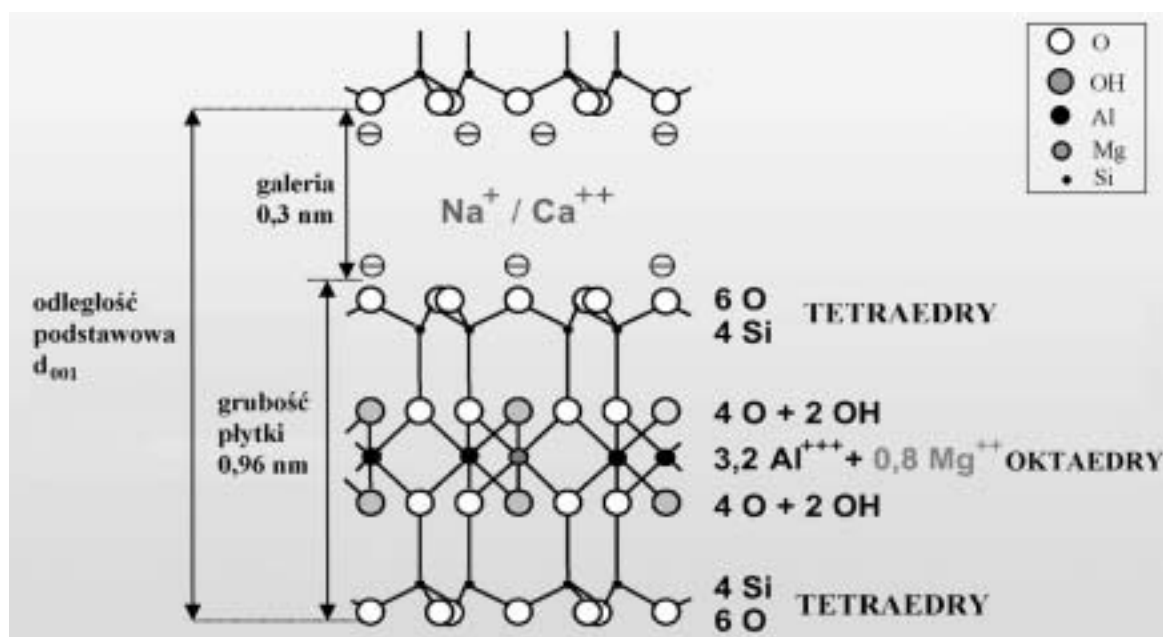
#### OTRZYMYWANIE BIODEGRADOWALNYCH NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

Podobnie jak w przypadku konwencjonalnych polimerów, większość biodegradowalnych materiałów nanokompozytowych wytwarza się na drodze bezpośredniego mieszania składników w temperaturze wyższej od temperatury mięknienia (topnienia) matrycy polimerowej lub z zastosowaniem procesu separacji faz. Kontrolowaną separację faz można zrealizować w wyniku odparowania lotnego rozpuszczalnika z roztworu lub z dyspersji polimeru, bądź wytrącenia fazy stałej. Inne metody wytwarzania takich biodegradowalnych materiałów to polimeryzacja *in situ* monomeru w dyspersji cząstek napełniacza, wytrącanie *in situ* cząstek napełniacza w roztworze polimeru z wykorzystaniem np. pochodnych alkoksylowych (na ogół techniką zol–żel) oraz proces mieszany będący połączeniem wyżej wymienionych metod.

#### Mieszanie w stanie stopionym

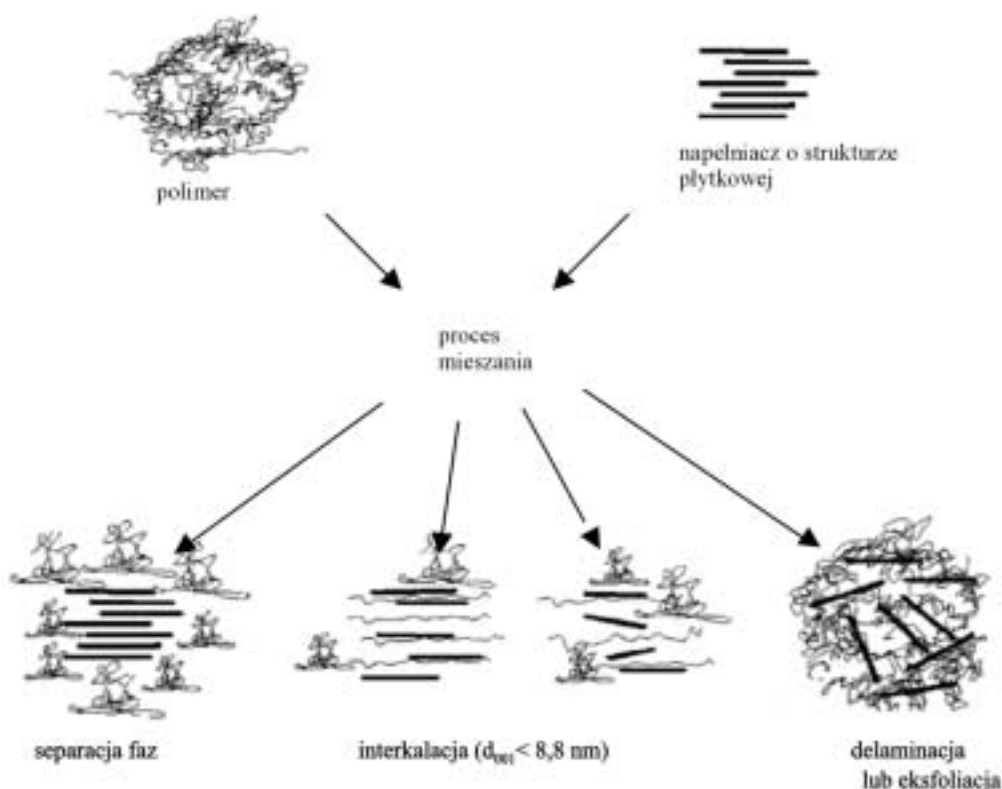
Bezpośrednie mieszanie składników kompozytu jest metodą stosunkowo prostą i ekonomicznie opłacalną. Do jej prowadzenia wykorzystuje się dostępne techniki mieszania lub wytłaczania. Jednak w przypadku niekompatybilności faz konieczna jest wstępna modyfikacja powierzchni napełniacza albo użycie kompatybilizatora w celu zmniejszenia prawdopodobieństwa rozwarstwienia. Tworzenie się aglomeratów i pęcherzy może przyczynić się do znacznego pogorszenia właściwości gotowego materiału. Proces jest kontrolowany szybkością dyfuzji, wymaga więc odpowiedniego czasu.

Najczęściej stosowanym nanonapełniaczem mineralnym jest montmorylonit (MMT), będący naturalnym glinokrzemianem trójwarstwowym o budowie płytkowej. Opisuje go wzór  $Al_3,2Mg_{0,8}Si_8O_{20}(OH)_4X_{0,8}$ , gdzie X to obecne między płytkami jony dodatnie (głównie sodu i wapnia), kompensujące ujemny ładunek płytki (rys. 1) [9]. W strukturze krystalograficznej płytki MMT można wyróżnić trzy warstwy połączone ze sobą poprzez wspólne atomy tlenu. Dwie warstwy zewnętrzne są zbudowane z tetraedrów ditlenku krzemu, a warstwę wewnętrzną tworzą oktaedry tlenku magnezu lub tlenku glinu.



Rys. 1. Schemat płytkowej trójwarstwowej budowy montmorylonitu (MMT)

Fig. 1. Scheme of three-layered platelet structure of montmorillonite (MMT)



Rys. 2. Schemat mechanizmów procesów towarzyszących mieszaniu w stanie stopionym polimeru z nanonapełniaczem o strukturze płytkowej

Fig. 2. Scheme of the mechanisms of the processes accompanying the melt blending of a polymer with nanofiller of platelet structure

Długość i szerokość płytki mieści się w przedziale 200—1000 nm, zaś grubość wynosi ok. 1 nm i jest 10—100 razy mniejsza od grubości płytek konwencjo-

nalnych napełniaczy takich jak kaolin, talk lub mika. Po między poszczególnymi płytkami występują łączące siły van der Waalsa [10, 11].



prowadziło do uzyskania nanostruktury — otrzymywano materiały mikro- bądź makrokompozytowe [20].

Poli(kaprolakton) jest dość drogim polimerem, dlatego też zwykle stosuje się jego mieszaniny z tańszymi biodegradowalnymi polimerami, np. ze skrobią; do takich układów również wprowadza się nanonapełniacz. Nowością może być zastosowanie techniki reaktywnego wytłaczania prowadzącej do częściowego sieciowania PCL i skrobi w obecności modyfikowanego montmorylonitu. Jako środka utleniająco-sieciującego użyto oczyszcznika Fentona [21].

Rozwarstwienie minerału płytkowego jest najczęściej niepełne; jednocześnie dochodzi do interkalacji i eksfoliacji, a nanokompozyt zachowuje uporządkowaną strukturę glinokrzemianu (stosy warstw przypadkowo rozproszone w matrycy polimerowej). Liczba interkalowanych warstw w stosie może być nieduża i wynosić — tak jak w przypadku poli(kwasu mlekowego) (PLA) — 4—5 w zależności od rodzaju i ilości napełniacza [22].

Całkowita eksfoliacja nie gwarantuje radykalnych zmian właściwości wyjściowego materiału polimerowego. Istnieją kompozyty (co prawda niebiodegradowalne), które mimo nanostruktury nie wykazują znacznych zmian swej charakterystyki w porównaniu z polimerami niezawierającymi nanonapełniaczy [23].

W literaturze można znaleźć liczne wzmianki o zastosowaniu techniki bezpośredniego mieszania składników, na przykład do otrzymywania nanokompozytów PLA/MMT [22—26], PCL/MMT [27, 28], poli(bursztynian butylenu) (PBS)/MMT, PBS/saponit [29], PLA/PBS/MMT [30]. W tym ostatnim przypadku wykorzystano podwójną modyfikację MMT, mianowicie handlowy produkt „Cloisite 25A” zmodyfikowano dodatkowo glicydoksypropylotrimetoksylanem. Dzięki temu zwiększono udział eksfoliowanych warstw glinokrzemianu w matrycy polimerowej.

W układach PLA/MMT funkcję kompatybilizatora często spełniają oligomery kaprolaktanu [24, 28]. Dodatkowo można wprowadzić plastyfikator polimeru, np. glikol polioksyetylenowy [26, 31]. Plastyfikowany PLA, w przeciwieństwie do nieplastyfikowanego, wykazuje większą zdolność do krystalizacji, która może zachodzić podczas przechowywania. PLA — zarówno plastyfikowany, jak i nieplastyfikowany — w wyniku mieszania w stanie stopionym z modyfikowanym MMT („Cloisite 25A”) tworzy nanokompozyt o strukturze interkalowanej (badania WAXS). Obecność interkalowanego napełniacza stabilizuje amorficzną strukturę matrycy polimerowej i utrudnia jej reorganizację w trakcie przechowywania [26].

Montmorylonit jest tani i ogólnie dostępny, stanowi bowiem główny składnik ilów bentonitowych, zaliczanych do grupy minerałów ilastych; powstaje w strefie wietrzenia ciemnych skał magmowych w warunkach alkalicznych [32]. Niestety, jego wadą jest zmienność struktury (m.in. defekty krystalograficzne) i składu chemicznego oraz konieczność odpowiedniego oczysz-

czania. Alternatywne stosowanie produktu syntetycznego wiąże się z wyższymi kosztami otrzymywania. Przykładowo, w 2001 r. cena naturalnego glinokrzemianu wynosiła 1,6 USD/kg, a syntetycznego aż 2,3 USD/kg [33].

Innym problemem związanym z powszechnie używanymi do modyfikacji MMT modyfikatorami alkilamoniowymi jest ich mała odporność cieplna. Degradacja termiczna modyfikatorów rozpoczyna się już w temp. 165 °C. W tej temperaturze może zachodzić eliminacja Hoffmanna, powodująca uwalnianie amin. Związki amoniowe wykazują szkodliwe działanie na organizmy żywe, a dawka toksyczna zależy od rodzaju aminy i wynosi  $LD_{50} = 5\text{—}5000$  mg/kg (z tego też względu substancje te są stosowane w charakterze kationowych środków powierzchniowo czynnych o właściwościach bakteriobójczych). Należy przy tym uwzględnić fakt, że nawet jeśli nanokompozyty polimerowe otrzymuje się w niskiej temperaturze, to jednak ich przetworstwo odbywa się zazwyczaj w temp. > 150 °C, a więc w warunkach sprzyjających uwalnianiu amin.

Bardziej stabilne termicznie są modyfikatory zawierające grupy fosfoniowe i aromatyczne. Obecność tych grup zwiększa wytrzymałość termiczną modyfikatorów do temp. 370 °C. Chemiczne wiązanie powierzchni napełniacza ze związkami metaloorganicznymi, np. cyrkonio- lub tytanoorganicznymi [34] bądź metaloorganosilanowymi również zwiększa odporność cieplną modyfikatorów. To ostatnie rozwiązanie wykorzystano, nie tylko w przypadku materiałów warstwowych [30], ale — z pozytywnym skutkiem — do wprowadzenia nanocząstek  $Fe_2O_3$  do matrycy węglowodanowej i poliestrowej [35].

### Metoda rozpuszczalnikowa

Innym, często stosowanym sposobem otrzymywania nanomateriałów jest metoda rozpuszczalnikowa (*solvent cast*). Wymaga ona użycia rozpuszczalnika odpowiedniego do zarówno rozpuszczenia matrycy polimerowej, jak i utworzenia stabilnej dyspersji nanonapełniacza. Rozpuszczalnik taki musi także umożliwiać adsorpcję łańcuchów polimerowych na powierzchni nanonapełniacza. Pomocne w uzyskaniu wyższego stopnia zdyspergowania mogą być ultradźwięki. Po wymieszaniu składników, na ostatnim etapie następuje odparowanie rozpuszczalnika lub wytrącenie fazy stałej, a następnie suszenia tak otrzymanego materiału. Często stosowanym, mimo swej toksyczności, rozpuszczalnikiem jest chloroform. Przykładem jego użycia może być otrzymywanie nanokompozytów z kopolimeru kwasów hydroksymasłowego i hydroksywalerianowego (PHBV) oraz MMT modyfikowanego bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym [36]. Polimer wnikał w przestrzenie między płytkami glinokrzemianu (galerie), ale maksymalna możliwa do wprowadzenia ilość napełniacza wynosiła tylko ok. 7 % mas. Większa zawartość MMT powodowa-

ła tworzenie się aglomeratów. W odniesieniu do kompozytów PCL lub PLA z MMT modyfikowanym kationem dimetylodistearyloamoniowym [37, 38] nie stwierdzono interkalacji. Późniejsze badania prowadzone przez Lee i wsp. wskazują jednak na możliwość uzyskania nieuporządkowanej struktury warstwowej bądź eksfoliacji we wspomnianym układzie PLA/MMT [39, 40].

Dobrym rozpuszczalnikiem dyspergującym nanokryształy hydroksyapatytu  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (HA) jest *N,N*-dimetyloformamid, albowiem w ciągu kilku dób można zaobserwować tylko nieznaczne wytrącanie się HA z roztworu. Ten rozpuszczalnik pozwala na uzyskanie homogenicznej (na poziomie mikroskopowym) mieszaniny cząstek napełniacza w matrycy polimerowej PLA. Brak zależności między granicą plastyczności a ilością HA świadczy o dobrej adhezji między polimerem a napełniaczem [41].

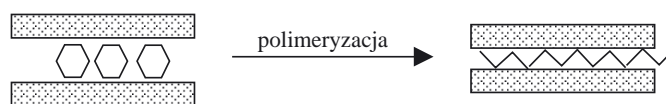
Z pochodnych amidowych, jako rozpuszczalnik zastosowanie znalazł również *N,N*-dimetyloacetamid (PLA/MMT) [42].

W przypadku polimerów rozpuszczalnych w wodzie możliwe jest otrzymywanie nanokompozytów z fazy wodnej, np. w układach żelatyna/MMT [43, 44] bądź żelatyna/nanorurki węglowe [45].

Podobnie jak mieszanie w stanie stopionym, metoda rozpuszczalnikowa umożliwia zastosowanie techniki wyciągania polimerowych nanowłókien (*electrospinning*). Uzyskana „podwójna” nanostruktura (nanometryczne włókna polimerowe i nanonapełniacz) może być szczególnie przydatna w przypadku materiałów biomedycznych, np. biodegradowalnych rusztowań do wzrostu tkanek (*scaffold*) lub systemów kontrolowanego uwalniania leków [46]. Trwają prace nad otrzymanymi w ten sposób nanokompozytami MMT („Cloisite 20A”) z nanowłóknami PLA (izomer L) [39] oraz  $\text{CaCO}_3$  z PCL [47]. Hydrofobowość matrycy polikaprolaktonowej i związany z nią brak adsorpcji komórek zredukowano na drodze kilkuminutowej obróbki plazmowej. Efektem było zmniejszenie do zera kąta zwilżania powierzchni przez wodę.

### Polimeryzacja *in situ* monomeru

Powszechną techniką otrzymywania nanokompozytów jest również polimeryzacja *in situ* monomeru w obecności zdyspergowanego nanonapełniacza. Można zastosować ciekły monomer, jego roztwór lub uzyskany z niego prepolimer; pożądane jest przy tym, aby cząsteczki monomeru wnikały w przestrzenie między płytkami i w pory napełniacza. Tak jak i w innych metodach, końcowy efekt zależy od właściwości powierzchniowych napełniacza, warunków prowadzenia procesu itp. Warto zaznaczyć, że udział w polimeryzacji dużych pierścieniowych monomerów może powodować zmniejszenie odległości międzywarstwowych w napełniaczu w porównaniu z sytuacją sprzed polimeryzacji (rys. 3) [38].



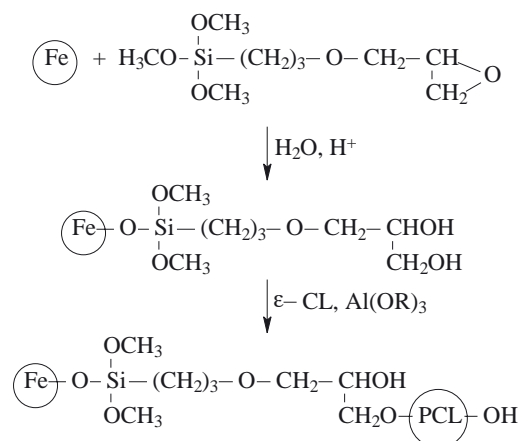
Rys. 3. Zmiana odległości między płytkami glinokrzemianu spowodowana polimeryzacją z otwarciem pierścienia

Fig. 3. Change of the distance between the platelets of aluminosilicate caused by ring-opening polymerization

Pierwsze prace związane z otrzymywaniem nanokompozytów PCL dotyczyły polimeryzacji  $\epsilon$ -kaprolaktonu w obecności glinokrzemianu. W przypadku fluorohektoritu z jonami  $\text{Cr}^{+3}$  uzyskano znikomy stopień interkalacji; po ekstrakcji acetonem polimeru niezwiązane go z warstwami krzemianowymi oszacowano pozostałość na ok. 8 % mas. [37, 38]. Zastąpienie jonów chromu protonowanym kwasem aminododekanowym korzystnie wpłynęło na otrzymane wyniki. Analiza rentgenowska wskazywała na rozwarstwienie krzemianu. Według [37] łańcuchy polimerowe były jonowo związane z warstwą krzemianową. Badania mechanizmu polimeryzacji wykluczają jednak tę hipotezę ze względu na małą aktywność grupy karboksylowej [38]. W związku z obecnością w układzie śladowych ilości wody prawdopodobnie zachodzi tzw. polimeryzacja pod wpływem aktywnego wodoru (*activ hydrogen polymerization*). Decydujące znaczenie w tym procesie może jednak mieć obecność amin, uwalnianych podczas rozkładu termicznego napełniacza. Modyfikowany solami amoniowymi montmorylonit może być wg Kiersnowskiego i Pigłowskiego [48] odpowiedzialny za otwarcie pierścienia laktonu i wzrost łańcucha PCL. W tym przypadku zwiększenie ilości uwalnianego inicjatora i utrudniona dyfuzja reagentów mogłyby tłumaczyć zmniejszenie się ciężaru cząsteczkowego polimeru ze wzrostem ilości nanonapełniacza. Inni autorzy wskazują również na katalityczne działanie niemodyfikowanego montmorylonitu (obecność centrów kwasowych) [49].

Eksfoliacja glinokrzemianu przez PCL jest stosunkowo łatwa, można więc zastosować tak otrzymane materiały jako przedmieszki (*masterbatch*) do produkcji nanokompozytów, niekoniecznie biodegradowalnych, ale trudnych do uzyskania metodami konwencjonalnymi (np. z PVC) [17]. Kacperski [50] wskazuje na brak publikacji dotyczących tego typu układów.

Metodę tworzenia *in situ* matrycy polimerowej zastosowano również w przypadku sieciowania za pomocą UV mieszaniny bezwodnika kwasu metakrylowego i kwasu cytrynowego bądź sebacynowego w obecności igieł HA [51]. Proces sieciowania wykorzystano także do otrzymywania nanokompozytów na podstawie epoksydowanego oleju lnianego, jego pochodnej estrowej, eteru diglicydylowego i modyfikowanego MMT („Cloisite 30B”). Środkiem sieciującym był bezwodnik metylo-tetrahydroftalowy, a jako rozpuszczalnik stosowano aceton, który usuwano przed dodaniem bezwodnika [52].



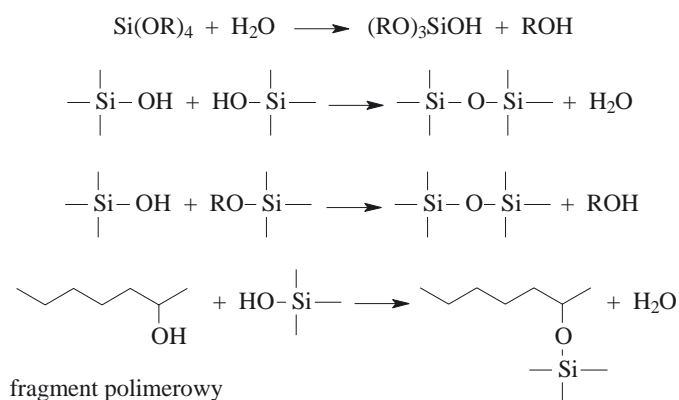
Schemat A

Ostatnio, oprócz konwencjonalnych nanonapełniaczy glinokrzemianowych, do matrycy polimerowej (PCL) coraz częściej wprowadza się znacznie droższe nanonapełniacze, np. jednościenne nanorurki węglowe [53].

Interesującą także wydaje się wspomniana wcześniej metoda chemicznego związania powierzchni napełniacza z modyfikatorem (np. organosilanem), którego grupy hydroksylowe pełnią funkcję inicjatora polimeryzacji laktonów. Tego rodzaju proces przedstawia schemat A na przykładzie układu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemit)/ $\varepsilon\text{-CL}$  [54].

### Tworzenie *in situ* cząstek nanonapełniacza

Nanokompozyty można również otrzymywać na drodze tworzenia *in situ* cząstek nanonapełniacza w matrycy polimerowej. Najbardziej znana jest metoda zol-żel wykorzystująca jednoczesną hydrolizę i kondensację alkoksylsilanu (schemat B). Struktura otrzymanego materiału oraz kinetyka reakcji są ściśle związane z warunkami jej prowadzenia (ilość wody, wartość pH itp.). Najczęściej, powstające nanocząstki krzemionki nie są trwale związane z polimerem, jednak wprowadzenie do łańcucha polimerowego związanych kowalencyjnie grup silanowych pozwala na uzyskanie materiałów hybrydowych, w których przyłączone grupy mogą ule-



fragment polimerowy

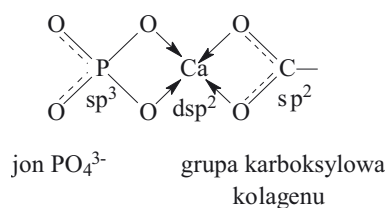
Schemat B

gać dalszej hydrolizie i kondensacji, wydłużając w ten sposób łańcuch nieorganiczny [55–62]. Tak otrzymane hybrydy zwane są często nanokompozytami ze związanymi fazami [63].

W badaniach naukowo-technicznych próbuje się naśladować naturę, co ma prowadzić do lepszego zrozumienia rządzących nią praw, a także do pozyskiwania materiałów o właściwościach nieosiągalnych dotychczasowymi metodami. Jest to szczególnie wyraźne w przypadku prac dotyczących implantów kostnych. W naturalnej kości cząstki HA o wymiarze ok. 4 nm (sumaryczny udział HA w kości wynosi 69 %) są rozłożone regularnie w matrycy kolagenowej [64]. Wzoruując się na tym, zaproponowano biomimetyczny sposób połączenia tych materiałów — kryształy apatytu wytrącano w polimerowej matrycy kolagenowej z roztworu jonów fosforanowych i wapniowych [65–70].

Szczegółowy proces otrzymywania można prześledzić na przykładzie podanym przez Itoha i wsp. [67]. Mianowicie, kolagen (5 g) zdyspergowany w roztworze wodnym kwasu fosforowego (59,7 mM) zmieszano z wodną zawiesiną wodorotlenku wapnia (199,1 mmola w 2 dm<sup>3</sup> wody destylowanej) a następnie wprowadzono powoli do naczynia reakcyjnego zawierającego 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej i ogrzewano w temp. 40 °C w ciągu 18 h. Następnie osad odsączano i formowano z niego odpowiednie kształtki.

Zamiast kolagenu często stosuje się znacznie tańszą żelatynę stanowiącą produkt jego częściowej denaturacji [71, 72]. W obu przypadkach uzyskano nanostrukturę zbliżoną do struktury naturalnej kości, a utworzone implanty testowano na psach (dyski kręgosłupa) z pozytywnym skutkiem [67]. Zauważono również kontrolowaną wartością pH i temperatury samoorganizację nanokryształów HA w matrycy polimerowej (badania TEM, XRD) [67, 69, 72, 73]. Kolagen jest koordynacyjnie związany z jonami Ca<sup>+2</sup> poprzez grupy -COO<sup>-</sup> (schemat C) [66]. Powstający kompleks może oddziaływać z obecnymi w roztworze jonami fosforanowymi tworząc zarodki krystalizacji hydroksyapatytu. Potwierdzeniem istnienia takiego wiązania jest obecność pasma absorpcyjnego przy 1340 cm<sup>-1</sup> (badania FTIR) [66, 70] oraz wzrost temperatury rozkładu [66]. Innym możliwym mechanizmem wiązania apatytu może być reakcja protonowanych grup aminowych kolagenu z grupami fosforanowymi [74]. Wielkość krysztalitów zależy od stężenia polimeru, albowiem jego duże stężenie powoduje



Schemat C

tworzenie krystalitów o wymiarach zaledwie  $4 \text{ nm} \times 9 \text{ nm}$ , małe zaś stężenie — o wymiarach  $30 \text{ nm} \times 70 \text{ nm}$  [72].

Ponieważ kompozyty kolagenowe ulegają *in vivo* bardzo szybkiej degradacji, co powoduje gwałtowne pogorszenie właściwości mechanicznych, ważnym zadaniem staje się zapewnienie ich stabilności podczas całego procesu leczenia. Jednym ze sposobów opóźnienia degradacji tych kompozytów jest sieciowanie kolagenu dialdehydem glutarowym. W reakcji takiej biorą udział wszystkie dostępne grupy aminowe lizyny lub hydroksylizyny (aminokwasów wchodzących w skład kolagenu). Na widmie SEM (skaningowa mikroskopia elektronowa) można zaobserwować rozwój struktury rurkowej tworzącej się w wyniku sieciowania i zachodzącej podczas suszenia dehydratacji [66].

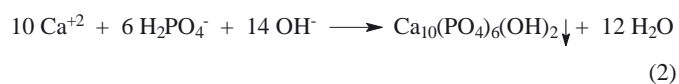
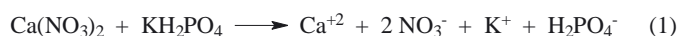
Znacznie lepsze efekty, zwłaszcza w przypadku formowania implantów o odpowiednich kształtach, można uzyskać wprowadzając do kolagenu oprócz dialdehydu glutarowego dodatkowy polimer biodegradowalny o dobrej wytrzymałości mechanicznej, np. PLA, poli(kwas glikolowy) (PGA) lub poli(kwas mlekowy-kwas glikolowy) (PLGA). W tym celu do roztworu modyfikującego polimeru w chloroformie wprowadza się mikrocząstki lodu (porofor) (otrzymane w efekcie wtrysku zimnej wody do naczynia z ciekłym azotem) i po wymieszaniu liofilizuje się. Następnie tak otrzymane gąbki z polimeru syntetycznego zanurza się pod zmniejszonym ciśnieniem w roztworze kolagenu, aby pory gąbki wypełniły się nim. Po wyjęciu z roztworu gąbkę ponownie liofilizuje się w celu otrzymania mikrogąbek w porach gąbki, po czym sieciuje się je aldehydem glutarowym. Po przemyciu wodą i kolejnej liofilizacji uzyskuje się końcową postać gąbki kolagenowej modyfikowanej syntetycznym polimerem. Wprowadzenie HA do takiej gąbki następuje w wyniku imersji układu we wspólnym roztworze  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  oraz odwirowania. Po 4 cyklach powierzchnia kolagenu całkowicie pokrywa się cząsteczkami hydroksyapatytu [75].

Innymi modyfikującymi polimerami wprowadzanymi do matrycy kolagen/HA mogą być alginiany. Żel alginianowy daje się łatwo formować na drodze wtryskiwania. Kompozyty takie można łatwo otrzymać przez bezpośrednie zmieszanie wodnej dyspersji kolagen/HA z wodnym roztworem alginianu sodu. Do zainicjowania żelowania można zastosować lakton kwasu D-glukonowego i  $\text{CaCO}_3$ . Stopniowo rozpuszczany lakton obniża pH roztworu i uwalnia jony wapniowe, które powodują sieciowanie alginianu. Jonowo sieciowany alginian jest odporny na działanie enzymów, a ponadto nieprzepuszczalny dla komórek, stąd możliwość jego zastosowania w enkapsulacji [76].

Ze względu na niską temperaturę prowadzenia procesu wymuszoną małą odpornością termiczną kolagenu (białka) wytrącony hydroksyapatyt może charakteryzować się niewielką krystalicznością, co powoduje, że jest on bardziej podatny na rozkład i szybciej ulega de-

gradacji. W celu polepszenia stabilności chemicznej i termicznej kompozytu zaproponowano wymianę części jonów hydroksylowych hydroksyapatytu na jony fluorowe. Mianowicie, w wyniku dodania  $\text{NH}_4\text{F}$  do roztworu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i kolagenu otrzymano  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ . Dodatkowym efektem jest korzystne działanie jonów fluorkowych stymulujące powstawanie i wzrost komórek kostnych (osteoblastów) [77].

Hydroksyapatyt można wprowadzać również do innej biodegradowalnej matrycy polimerowej, czego przykład stanowi współwytrącanie chitozanu i apatytu, po zalkalizowaniu roztworu polimerowego zawierającego jony wapniowe i fosforanowe (równ. 1—3). Wytrącające



się cząstki apatytu równomiernie rozkładają się w matrycy chitozanu, tworząc strukturę warstwową potwierdzoną w badaniach TEM [78].

### Inne metody otrzymywania

Niekonwencjonalną metodę otrzymywania polimerowych nanokompozytów biodegradowalnych zastosowali naukowcy włoscy [79]. Do wytwarzania układów PCL/modyfikowany hydrotalcyt wykorzystali technikę wysokoenergetycznego rozdrabniania (HEBM). Metoda ta jest powszechnie używana do uzyskiwania nanometrycznych proszków nieorganicznych i może być szczególnie użyteczna w przypadku polimerów mających temperaturę topnienia wyższą niż temperatura rozkładu modyfikowanego napełniacza. Proszki nanokompozytowe można otrzymać na tej drodze już w temperaturze pokojowej. Proces jest oparty na rozdrabnianiu mikrostruktury i generowaniu dużej liczby defektów sieci krystalicznych, powstających w wyniku znacznego odkształcenia plastycznego. Skutkiem ubocznym metody HEBM jest pękanie łańcuchów polimerowych i związane z tym zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego polimeru. W przypadku użycia PCL o  $M=195 \cdot 10^3$  ciężar cząsteczkowy zmniejszył się do  $96 \cdot 10^3$ .

Hydrotalcyt jest przykładem niekrzemianowych minerałów warstwowych z grupy wodorotlenków podwójnych. Ich powierzchnię można modyfikować wykorzystując właściwości anionowymienne. W ten sposób wprowadzono do hydrotalcytu aniony kwasu 12-hydroksydekanowego otrzymując produkt o wzorze ogólnym  $\text{Mg}_{0,66}\text{Al}_{0,34}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,08}(\text{HOC}_{11}\text{H}_{22}\text{COO})_{0,26} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$



— kompatybilny z polikaprolaktonem. Polimer, wnikając między płytki minerału, powoduje ich rozsuniecie, a odległość międzypłytkowa wzrasta z 0,9 nm do 2,3 nm. Materiał kompozytowy jest jednak stabilny tylko do temp. ok. 250 °C, tj. o 100 °C niższej od temperatury rozkładu niemodyfikowanego PCL. Jest to spowodowane małą odpornością termiczną modyfikowanego nanonapełniacza [79].

W laboratoriach, głównie biotechnologicznych, stosowane są niekiedy bardziej wyszukane metody otrzymywania nanokompozytów, np. poprzez samoorganizowanie się struktur nadmolekularnych wymuszone oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Tymi ostatnimi z kolei steruje się dobierając i przekształcając grupy funkcyjne w manipulowanych cząsteczkach [80, 81]. Naukowcy z Sandia National Laboratory i University of New Mexico opracowali proces heteropolimeryzacji, podczas którego spontanicznie tworzą się przemienne nanowarstwy polimerowe i mineralne [3, 4].

Rola napełniacza ogranicza się zazwyczaj do wpływu na procesy zachodzące w matrycy polimerowej, można jednak także wykorzystywać właściwości zarówno nanocząstek, jak i polimeru, o czym wspomniano już przy omawianiu materiałów biomedycznych. Niekiedy jednak bierze się pod uwagę jedynie specyficzne właściwości rozproszonych cząstek (np. optyczne), traktując polimer jako nośnik nadający końcowym produktom odpowiedni kształt i wytrzymałość mechaniczną [82].

Polimery biodegradowalne, np. żelatyna, mogą być ponadto stosowane jako łatwy do usunięcia szablon pozwalający na kontrolowanie nukleacji i struktury nanomateriałów (np. Au, AuNi), na przykład w zależności od wymiarów i kształtu nanocząstek zmieniają się ich właściwości fizykochemiczne, takie jak absorpcja światła UV-VIS. Stwarza to nowe możliwości w zastosowaniach optycznych, magnetycznych, magneto-optycznych, a nawet katalitycznych [83].

#### PODSUMOWANIE

Biodegradowalne nanokompozyty polimerowe, podobnie jak konwencjonalne nanomateriały polimerowe, wytwarza się najczęściej poprzez bezpośrednie mieszanie składników w temperaturze wyższej od temperatury topnienia matrycy polimerowej, zastosowanie procesu separacji faz lub polimeryzację monomeru w dyspersji cząstek napełniacza. Coraz powszechniej stosowaną metodą, wykorzystującą głównie pochodne alkoksylowe, jest również *in situ* wytrącanie cząstek napełniacza w roztworze polimeru.

Wśród używanych polimerów dominują poli(kaprolakton) i poli(kwas mlekowy), najczęściej zaś stosowanym, z racji budowy, nanonapełniaczem jest montmorylonit — glinokrzemian o budowie płytkowej.

Nanotechnologia otwiera nowe perspektywy modyfikacji polimerów. Oferowane przez nią nanomateriały

charakteryzują się często lepszymi, w porównaniu z właściwościami mikrokompozytów, właściwościami mechanicznymi i barierowymi, większą stabilnością cieplną oraz mniejszą palnością. W odniesieniu do nanomateriałów biodegradowalnych podstawowym problemem jest zbyt wysoki koszt wytwarzania oraz brak uregulowań prawnych dotyczących zagospodarowania odpadów, albowiem nie do końca zbadany jest np. wpływ nanocząstek na organizmy żywe. Te zagadnienia, jak również właściwości i potencjalne zastosowania nanokompozytów biodegradowalnych będą przedmiotem drugiej części artykułu.

#### LITERATURA

- [1] Leszczyński W.: *Biotechnologia* 1999, 45, nr 2, 50. [2] Wilczyński K.: Materiały konferencyjne IX Seminarium „Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn”, Kraków 27—29 września 2000, 367. [3] Krawczyk Z.: „Postępy nanotechnologii w kierunku technologii chemicznych”, materiały niepublikowane, 2002. [4] Krawczyk Z.: „Fakty, analizy, komentarze” 1999, tom 3, nr 1, 106. [5] Paull R., Wolfe J., Herbert P., Sinkula M.: *Nature Biotechnol.* 2003, 21, 1134. [6] Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T.: „Green nanocomposites from renewable resources — challenges and opportunities”, [www.oznet.ksu.edu/pr\\_apuf/Mohanty.htm](http://www.oznet.ksu.edu/pr_apuf/Mohanty.htm). [7] Jurczyk M.: „Nanomateriały. Wybrane zagadnienia”, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2001, 7—9. [8] Utracki L. A.: „Clay-Containing Polymeric Nanocomposites”, Rapra Technology Ltd. 2004, str. 6. [9] [www.sud-chemie.com](http://www.sud-chemie.com) [10] Kacperski M.: *Polimery* 2002, 47, 801. [11] Gołębiowski J.: *Przem. Chem.* 2004, 83, 15. [12] Avella M., De Flieger J. J., Eroico M. E., Fischer S., Vacca P., Volpe M. G.: *Food Chem.* 2005, 93, 467. [13] FAIR-CT98-4416, <http://www.biomatnet.org/secure/Fair/S908.htm> [14] de Carvalho A. J. F., Curvelo A. A. S., Agnelli J. A. M.: *Carbohydr. Polym.* 2001, 45, 189. [15] [www.nanoclay.com](http://www.nanoclay.com) [16] Lee S.-R., Park H.-M., Lim H., Kang T., Li X., Cho W.-J., Ha Ch.-S.: *Polymer* 2002, 43, 2495. [17] Lepoittevin B., Pantoustier N., Devalckenaere M., Alexandre M., Calberg C., Jerome R., Henrist C., Rulmont A., Dubois P.: *Polymer* 2003, 44, 2033. [18] Lepoittevin B., Devalckenaere M., Pantoustier N., Alexandre M., Kubies D., Calberg C., Jerome R., Dubois P.: *Polymer* 2002, 43, 4017. [19] Di Y., Di Maio E., Iannace S., Mensitieri G.: „Preparation, characterization and foaming process of biodegradable nanocomposites”, [http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile\\_16598.pdf](http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_16598.pdf). [20] Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., Pollet E., Lepoittevin B., Alexandre M., Dubois P.: *Polymer* 2003, 44, 2271. [21] Kalambur S., Rizvi S. S. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 96, 1072. [22] Ray S. S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K.: *Polymer* 2003, 44, 857. [23] Chen J. S., Poliks M. D., Ober C. K., Zhang Y., Wiesner U., Giannelis E. P.: *Polymer* 2002, 43, 4895. [24] Ray S. S., Maiti P., Okamoto

- M., Yamada K., Ueda K.: *Macromolecules* 2002, **35**, 3104.
- [25] Pluta M., Galeski A., Alexandre M., Paul M.-A., Dubois P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 1497. [26] Gałęski A., Piórkowska E., Pluta M., Kuliński Z., Masirek R.: *Polimery* 2005, **50**, 562. [27] Di Maio E., Iannace S., Sorrentino L., Nicolais L.: *Polymer* 2004, **45**, 8893. [28] Utracki L. A.: w [8], str. 242—252. [29] Ray S. S., Okamoto K., Okamoto M.: *Macromolecules* 2003, **36**, 2355. [30] Chen G.-X., Yoon J.-S.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **88**, 206.
- [31] Paul M.-A., Alexandre M., Degee P., Henrist C., Rulmont A., Dubois P.: *Polymer* 2003, **44**, 443. [32] Kelar K., Jurkowski B., Mencil K.: *Polimery* 2005, **50**, 449. [33] Utracki L. A.: w [8], str. 40. [34] Utracki L. A.: w [8], str. 625—629. [35] Flesch C., Joubert M., Bourgeat-Lami E., Mornet S., Duguet E., Delaite C., Dumas P.: *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects* 2005, **262**, 150. [36] Wang S., Song C., Chen G., Guo T., Liu J., Hang B., Takeuchi S.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **87**, 69. [37] Le Baron P. C., Wang Z., Pinnavia T. J.: *Appl. Clay Sci.* 1999, **15**, 11. [38] Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng.* 2000, **28**, 1. [39] Lee Y. H., Lee J. H., An I.-G., Kim C., Lee D. S., Lee Y. K., Nam J.-D.: *Biomaterials* 2005, **26**, 3165. [40] Lee J. H., Park T. G., Park H. S., Lee D. S., Lee Y. K., Yoon S. C., Nam J.-D.: *Biomaterials* 2003, **24**, 2773.
- [41] Deng X., Hao J., Wang C.: *Biomaterials* 2001, **22**, 2867. [42] Chang J.-H., An Y. U., Cho D., Giannelis E. P.: *Polymer* 2003, **44**, 3715. [43] Zheng J. P., Ping L., Yao K. D.: *J. Mater. Sci. Let.* 2002, **21**, 779. [44] Zheng J. P., Ping L., Ma Y. L., Yao K. D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 1189. [45] Li H., Wang D. Q., Liu B. L., Gao L. Z.: *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 2004, **33**, 85. [46] Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S.: *Compos. Sci. Technol.* 2003, **63**, 2223. [47] Fujihara K., Kotaki M., Ramakrishna S.: *Biomaterials* 2005, **26**, 4139. [48] Kiersnowski A., Pigłowski J.: *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 1199. [49] Pantoustier N., Lepoittevin B., Alexandre M., Kubies D., Calberg C., Jerome R.: *Polym. Eng. Sci.* 2002, **42**, 1928. [50] Kacperski M.: *Polimery* 2003, **48**, 85.
- [51] Li H.-Y., Chen Y.-F., Xie Y.-S.: *Mater. Let.* 2004, **58**, 2819. [52] Miyagawa H., Misra M., Drzal L. T., Mohanty A. K.: *Polymer* 2005, **46**, 445. [53] Mitchell C. A., Krishnamoorti R.: *Polymer* 2005, **46**, 8796. [54] Flesch C., Joubert M., Bourgeat-Lami E., Mornet S., Duguet E., Delaite C., Dumas P.: *Colloids Surf. A* 2005, **262**, 150. [55] Moriya O., Matsui A., Sugizaki T., Oikawa M., Kageyama T., Nakamura Y., Endo T.: *Polym. J.* 2000, **32**, 82. [56] Messori M., Toselli M., Pilati F., Mascia L., Tonelli C.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 1129. [57] Tian D., Dubois P., Jerome R.: *Polymer* 1996, **37**, 3983. [58] Tian D., Blacher S., Jerome R.: *Polymer* 1999, **40**, 951. [59] Tian D., Blacher S., Dubois P., Jerome R.: *Polymer* 1998, **39**, 855. [60] Tian D., Dubois P., Grandfils C., Jerome R.: *Chem. Mater.* 1997, **9**, 871.
- [61] Rhee S.-H., Choi J.-Y., Kim H.-M.: *Biomaterials* 2002, **23**, 4915. [62] Matejka L., Dukh O., Kamisova H., Hlavata D., Spirkova M., Brus J.: *Polymer* 2004, **45**, 3267. [63] Yuong S. K., Gemeinhardt G. C., Herman J. H., Storey R. F., Mauritz K. A., Schiraldi D. A., Polyakova A., Hiltner A., Baer E.: *Polymer* 2002, **43**, 6101. [64] Katti K. S.: *Colloids Surf., B: Biointerfaces* 2004, **39**, 133. [65] Chang M. C., Tanaka J.: *Biomaterials* 2002, **23**, 4811. [66] Chang M. C., Tanaka J.: *Biomaterials* 2002, **23**, 3879. [67] Itoh S., Kikuchi M., Koyama Y., Takakuda K., Shinomiya K., Tanaka J.: *Biomaterials* 2002, **23**, 3919. [68] Rhee S.-H., Suet-sung Y., Tanaka J.: *Biomaterials* 2001, **22**, 2843. [69] Kikuchi M., Itoh S., Ichinose S., Shinomiya K., Tanaka J.: *Biomaterials* 2001, **22**, 1705. [70] Kim H. W., Kim H. E., Salih V.: *Biomaterials* 2005, **26**, 5221.
- [71] Chang M. C., Ko C.-C., Douglas W. M.: *Biomaterials* 2003, **24**, 3087. [72] Chang M. C., Ko C.-C., Douglas W. M.: *Biomaterials* 2003, **24**, 2853. [73] Kikuchi M., Matsumoto H. N., Yamada T., Koyama Y., Takakuda K., Tanaka J.: *Biomaterials* 2004, **25**, 63. [74] Ahmad Z., Mark J. E.: *Mater. Sci. Eng. C* 1998, **6**, 138. [75] Chen G., Ushida T., Tateishi T.: *Mater. Sci. Eng. C* 2001, **17**, 63. [76] Sotome S., Kemura T., Kikuchi M., Chen J., Itoh S., Tanaka J., Tateishi T., Shinomiya K.: *Mater. Sci. Eng. C* 2004, **24**, 341. [77] Yoon B.-H., Kim H.-W., Lee S.-H., Bae C.-J., Koh Y.-H., Kong Y.-H., Kim H.-E.: *Biomaterials* 2005, **26**, 2957. [78] Hu Q., Li B., Wang M., Shen J.: *Biomaterials* 2004, **25**, 779. [79] Sorrentino A., Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., Costantino U., Marmottini F., Padella F.: *Polymer* 2005, **46**, 1601. [80] Lehn J.-M.: *Science* 2002, **295**, nr 5564, 2400.
- [81] Słomkowski S., Gadzinowski M., Sosnowski S., Radomska-Galant I.: *Polimery* 2005, **50**, 546. [82] Pawlak A., Morawiec J., Piórkowska E., Gałęski A.: *Polimery* 2004, **49**, 240. [83] Brayner R., Cordin T., Vaulay M.-J., Mangeney C., Livage J., Fievet F.: *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects* 2005, **256**, 191.

Otrzymano 25 I 2006 r.