



Wioletta Grzechnik

Politechnika Śląska,
Wydział Inżynierii Biomedycznej

BADANIE EFEKTU PAMIĘCI KSZTAŁTU PLA DRUKOWANEGO 3D

Streszczenie (abstrakt): Polimery z pamięcią kształtu to materiały inteligentne, które powracają do kształtu pierwotnego pod wpływem bodźca fizycznego. W ostatnich latach zaczęto stosować nazwę druku 4D, który obejmuje drukowanie trójwymiarowych modeli, które po czasie przyjmują inną formę. Próbki do badań z polilaktydu (PLA) z pamięcią kształtu wydrukowano na drukarce pracującej w technologii FDM. Połowę próbek zanurzano do roztworu PBS. Przeprowadzono test pamięci kształtu. Przeanalizowano otrzymane wyniki pod kątem tego jak ekspozycja na roztwór soli fizjologicznej wpływa na właściwości PLA z pamięcią kształtu.

Słowa kluczowe: polimery z pamięcią kształtu (SMP), druk 3D, technologia FDM

STUDY ON SHAPE MEMORY EFFECT OF 3D-PRINTED PLA

Abstract: Shape memory polymers belong to a group of smart materials, which are able to return to its original shape triggered by physical stimulus. In recent years 4D printing name has started to be used, which involves printing of 3D models that change their shape in time. The test samples were made of polylactide (PLA) with shape memory by using the FDM 3D printer. Half of the samples were immersed in PBS solution. Bending test was conducted. The thesis analyses the results of how exposure to PBS affects the properties of shape memory PLA.

Keywords: shape memory polymers (SMP), 3D printing, FDM technology

1. Wstęp

Innowacyjne materiały oraz technologie stwarzają możliwość wprowadzania nowych rozwiązań służących zdrowiu człowieka. Przykładem grupy materiałów, która może sprostać wyzwaniom nowoczesnej medycyny, są polimery z pamięcią kształtu SMP (ang. Shape Memory Polymers). Są to inteligentne materiały, które wykazują zdolność do odzyskiwania kształtu pierwotnego pod wpływem bodźca fizycznego, np. temperatury, światła, pola elektrycznego¹. Zainteresowanie biopolimerami wykazującymi efekt pamięci kształtu rośnie, gdyż mają one ogromny potencjał aplikacyjny w zastosowaniach biomedycznych.

¹ A. Jaros, A. Smola, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, *Biodegradable shape memory polymers for medical purposes*, „Chemik” 2010, Vol. 64, s. 87-96.

Wśród możliwych zastosowań tego typu materiałów można wymienić: samorozprężalne stenty², przyrządy do usuwania skrzepów krwi³ czy implanty do leczenia otyłości⁴. Trwają także badania nad samozaciskowymi niemi chirurgicznymi⁵ i systemami kontrolowanego uwalniania leków⁶. Wszystkie te zastosowania wykorzystują wyjątkową zdolność, jaką jest pamięć kształtu. Biokompatybilność i zdolność do biodegradacji polimerów są pożądanymi cechami materiału przeznaczonego między innymi na implanty. Ponadto istotne są odpowiednie własności mechaniczne i łatwość wytworzenia. Niska temperatura topnienia sprawia, że wyroby z SMP mogą być wytwarzane technikami przyrostowymi. Wykorzystanie materiału z pamięcią kształtu w druku 3D doprowadziło do wyodrębnienia się nowej technologii zwanej drukiem 4D⁷. Druk czterowymiarowy umożliwia tworzenie dynamicznych struktur, które zmieniają kształt w czasie pod wpływem określonego bodźca. Technologie przyrostowe są obecnie bardzo intensywnie rozwijane, a czwarty wymiar daje możliwości poszerzania obszarów aplikacji druku 3D. Wydruki z pamięcią kształtu mogą znaleźć ciekawe zastosowanie w medycynie spersonalizowanej. Implanty wprowadzone do organizmu w skompresowanej postaci, które umieszczone w odpowiednim miejscu przybierają funkcjonalne kształty, zmniejszyłyby inwazyjność operacji oraz przyspieszyły czas rekonwalescencji.

2. Mechanizm pamięci kształtu w polimerach

Warunkiem koniecznym do zaistnienia efektu pamięci kształtu polimeru jest występowanie co najmniej dwóch elementów molekularnych w strukturze polimeru: węzłów i przełączników. Węzły determinują utrzymanie kształtu pierwotnego. Przełączniki są wrażliwe na bodźce, pozwalając na utrwalanie kształtu tymczasowego oraz powrót do kształtu pierwotnego. Polimer nie wykazuje efektu pamięci kształtu sam z siebie, należy go w odpowiedni sposób zaprogramować. Pamięć kształtu jest rezultatem wzajemnych oddziaływań morfologii polimerów oraz ich przetwarzania i powinna być raczej rozumiana jako funkcjonalizacja polimeru⁸. Przetwarzając polimer, np. poprzez wyłaczanie, formowanie metodą wtryskową czy drukowanie 3D, nadajemy mu początkowy kształt. W wyniku zewnętrznego obciążenia dana próbka polimeru zmienia swój kształt na tymczasowy. Pro-

² J. Hampikian, B. Heaton, F. Tong, Z. Zhang, C. Wong, *Mechanical and radiographic properties of a shape memory polymer composite for intracranial aneurysm coils*, „Material Science and Engineering” 2006, Vol. 26, s. 1373-1379.

³ W. Small, T.S. Wilson, W. Benett, J. Loge, D. Maitland, *Laser-activated shape memory polymer intravascular thrombectomy device*, „Optics Express” 2005, Vol. 13, s. 8204-8213.

⁴ D. Ratna, J. Karger-Kocsis, *Recent advances in shape memory polymers and composites: a review*, „Journal of Material Science” 2008, Vol. 43, s. 254-269.

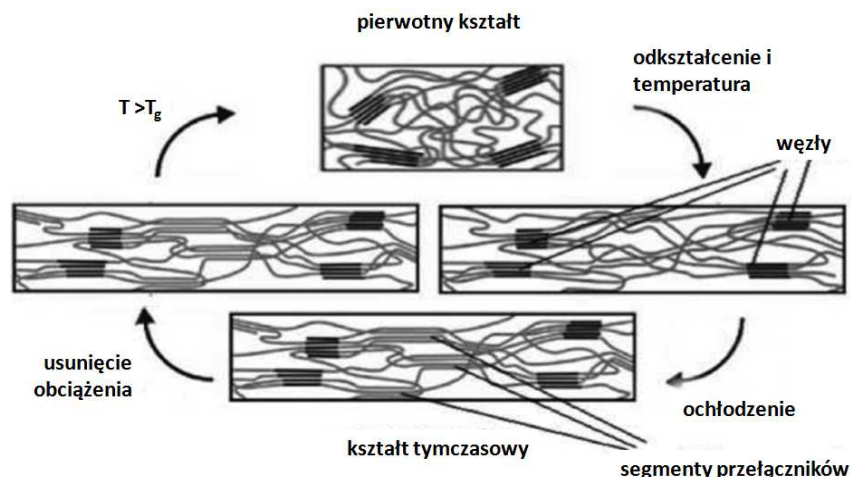
⁵ A. Lendlein, R. Langer, *Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications*, „Science” 2002, Vol. 296, s. 1673.

⁶ C. Wischke, A. Lendlein, *Evaluation of a degradable shape-polymer network as matrix for controlled drug release*, „Journal of Control Release” 2009, Vol. 138, s. 243-250.

⁷ Y. Zhou, W. Huang, S. Kang, X. Wu, J. Lu H. Fu, H. Cui, *From 3D to 4D printing: Approaches and typical applications*, „Journal of Mechanical Science and Technology” 2015, Vol. 29, s. 4281-4288.

⁸ R. Kłosek, J. Komacki, A. Orchel, Z. Dzierżewicz, *Polimery z pamięcią kształtu w zastosowaniach biomedycznych*, „Farmaceutyczny Przegląd Naukowy” 2010, Vol. 11, s. 39-44.

gramowanie może następować w wyniku zdeformowania próbki na zimno lub ogrzania próbki i zmiany jej kształtu, a następnie ochłodzeniu. Pod wpływem bodźca np. temperatury, próbka odzyskuje swój pierwotny kształt. Cykl programowania i odzyskiwania kształtu przedstawiono na rys. 1. Cykl taki powtarzać można wielokrotnie, nadając za każdym razem inny kształt tymczasowy.

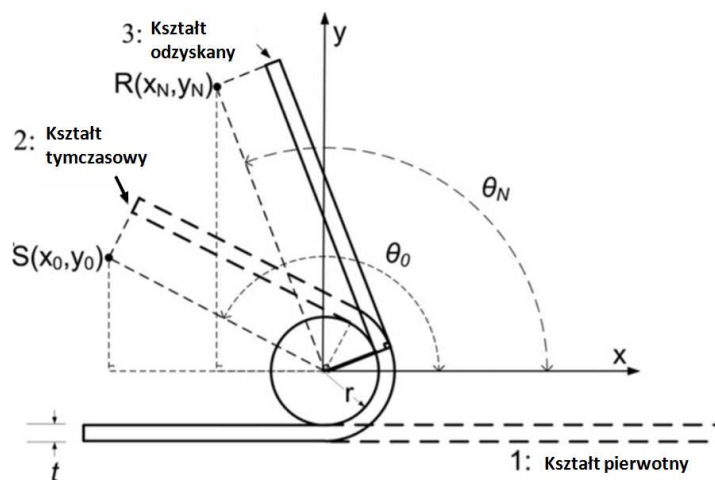


Rys. 1. Mechanizm efektu pamięci kształtu.

Źródło: Opracowanie własne, na podstawie [2].

Jednym ze sposobów badania efektu pamięci kształtu jest zginanie próbek o określony kąt. Etapy testu zginania, pokazane na rys. 2, są następujące:

1. ogrzanie próbki do temperatury powyżej T_{trans} ;
2. zgięcie próbki w stanie elastycznym o kąt θ_0 na trzpieniu o promieniu r i ochłodzenie zginanej próbki w wodzie w celu zachowania kształtu tymczasowego;
3. ogrzanie próbki w wodzie do $T > T_{trans}$, wówczas próbka powracając do pierwotnego kształtu uzyskuje kąt zgięcia θ_N .



Rys. 2. Schemat przebiegu testu zginania SMP.

Źródło: Opracowanie własne, na podstawie [8].

3. Materiał badawczy

Próbki do badań zostały wydrukowane z filamentu Lucent PLA Blue Lagoon firmy PrintME. Wykorzystano drukarkę 3D Gence ONE firmy 3DGence pracującą w technologii FDM (ang. Fused Deposition Modelling). Średnica dyszy wynosiła 0,4 mm. Ustawione parametry druku to: wysokość warstwy 0,25 mm, temperatura materiału 210°C, prędkość druku 40 mm/s. Próbki do testu zginania o określony kąt mają wymiary 65x10x1 mm. Kształt próbek przedstawiono na rys. 3.

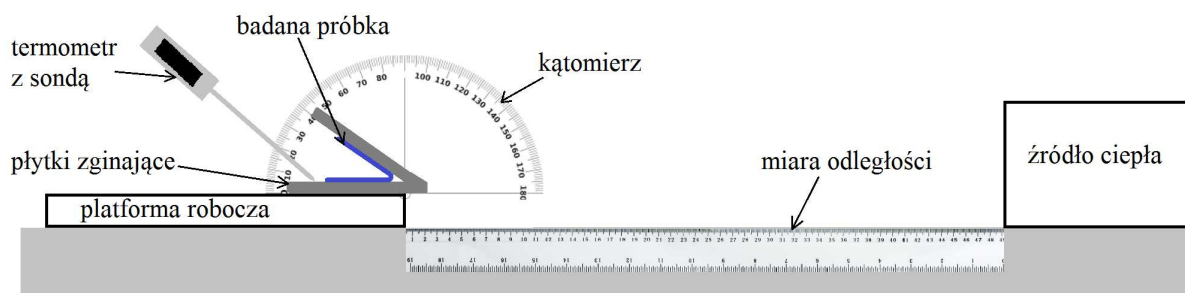


Rys. 3. Wydrukowana 3D próbka do testu efektu pamięci kształtu.

Połowę próbek umieszczono w roztworze PBS. Roztwór PBS, czyli sól fizjologiczna buforowana fosforanem, naśladuje stężenie jonów, osmolarność i pH płynów ustrojowych człowieka. Po 53 dniach ekspozycji próbki wyjęto z roztworu i osuszono.

4. Metodyka

W celu przeprowadzenia testu pamięci kształtu opracowano specjalne stanowisko pomiarowe (rys. 4).

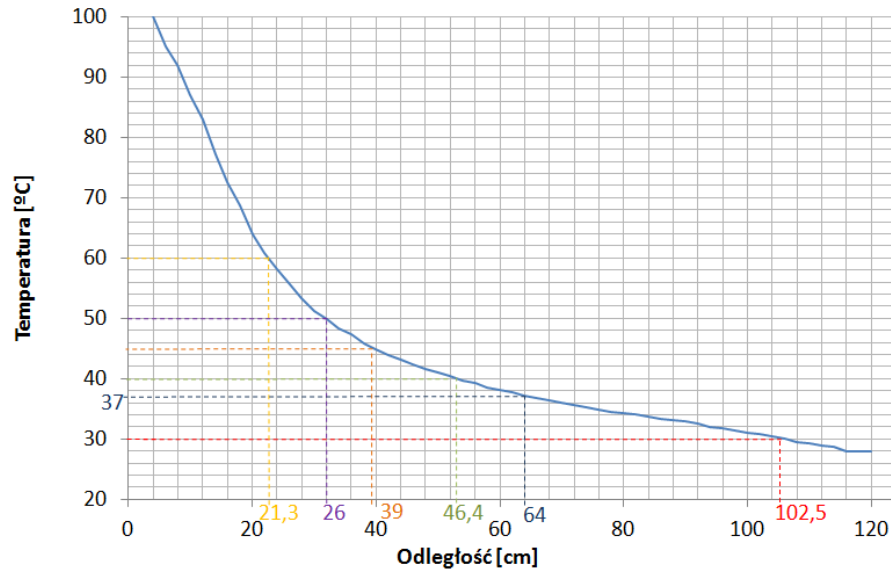


Rys. 4. Stanowisko do testu zginania.

Wykorzystano źródło ciepłego powietrza o mocy 2000W, które przymocowano do stołu roboczego i ustawiono drugi zakres mocy grzania. W tej samej linii w pewnej odległości umiejscowiono platformę z termometrem i metalowymi płytkami służącymi do zginania próbki o określony kąt. Do platformy przymocowano kątomierz. Platforma ta była przesuwana na odpowiednie odległości w zależności od wymaganej temperatury.

Przed przystąpieniem do właściwego badania wyznaczono wykres zależności temperatury od odległości od końca wylotu źródła ciepłego powietrza. W tym celu umieszczono platformę pomiarową w odległości 120 cm i przesuwano ją w stronę źródła ciepła. Zatrzymywano platformę co 2 cm i zapisywano temperaturę po 1 min, gdyż po tym czasie

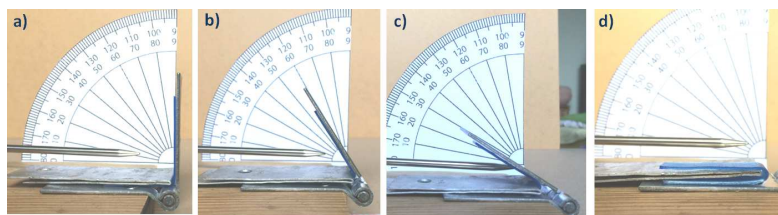
temperatura stabilizowała się. Temperatura otoczenia wynosiła 20°C. Wyniki przedstawiono na wykresie (rys. 5). Na podstawie wykresu wyznaczono odległości, na których temperatura wynosiła 30, 37, 40, 45, 50, 60 [°C]. Odczytane odległości miały wartości kolejno: 102,5; 64; 46,4; 39; 26; 21,3 [cm].



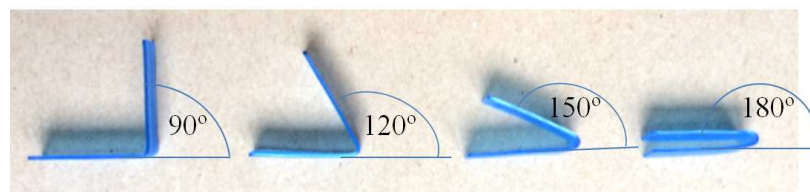
Rys. 5. Wykres zależności temperatury od odległości od palnika oraz wyznaczone odległości dla temperatur 30, 37, 40, 45, 50, 60°C.

Wyznaczone odległości dla poszczególnych temperatur były traktowane pomocniczo w celu umieszczenia platformy w odpowiednim miejscu w trakcie testu zginania.

Na początku każda próbka była ogrzewana w temperaturze 55°C przez 1 min i odkształcana o założony kąt za pomocą blaszki. Promień gięcia wynosił 1mm i był zadawany poprzez zgiętą metalową blaszkę o grubości 1mm. Analizowano kąty 90°, 120°, 150°, 180°, (rys. 6, 7).



Rys. 6. Przykładowe zdjęcia wygiętych próbek o założone kąty: a) 90°, b) 120°, c) 150°, d) 180°.



Rys. 7. Próbki po zgięciu o dane kąty.

Tak ugięte próbki pozostawiano na 5 min w celu ochłodzenia do temperatury pokojowej z utrzymaniem kształtu tymczasowego. Usunięto blaszki przytrzymujące próbkę. Platformę z próbką umieszczono na większą odległość od źródła ciepła. Ponownie włączono źródło i ogrzewano próbkę w zadanej temperaturze, tak by mogła powrócić do kształtu pierwotnego. Analizowane temperatury powrotu kształtu to 30, 37, 40, 45, 50, 60°C. Temperatury były kontrolowane w trakcie badania za pomocą termometru z sondą umieszczoną jak najbliżej próbki. Po 1 min ogrzewania opalarkę wyłączono i ponownie pozostawiono próbkę na 5 min do ochłodzenia. Po tym czasie mierzono kąt otrzymany po odzyskaniu kształtu (θ_r). Dla każdej próbki obliczono współczynnik powrotu do kształtu pierwotnego (R_r) korzystając ze wzoru:

$$\%R_r = \frac{\theta_f - \theta_r}{\theta_f} \times 100\% \quad (1)$$

gdzie:

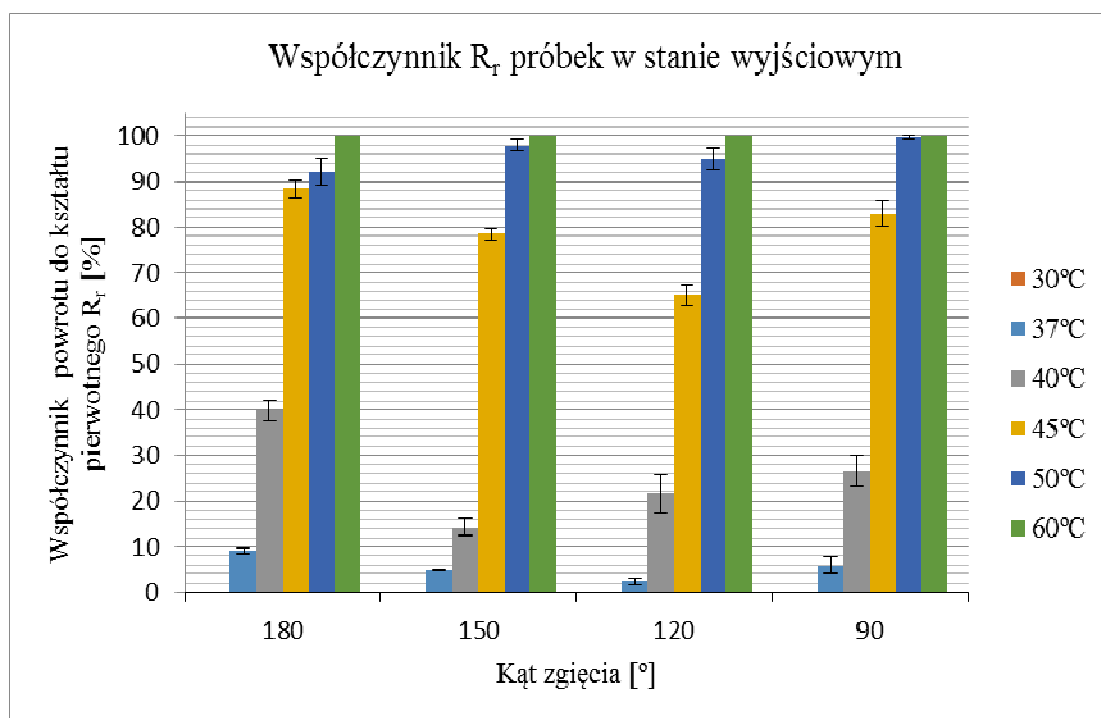
θ_f - kąt zgięcia próbki (90°, 120°, 150°, 180°),

θ_r - kąt po odzyskaniu kształtu.

Dla każdego zestawienia temperatury i kąta wykonano po 3 próby i obliczono współczynnik R_r oraz odchylenie standardowe.

5. Wyniki

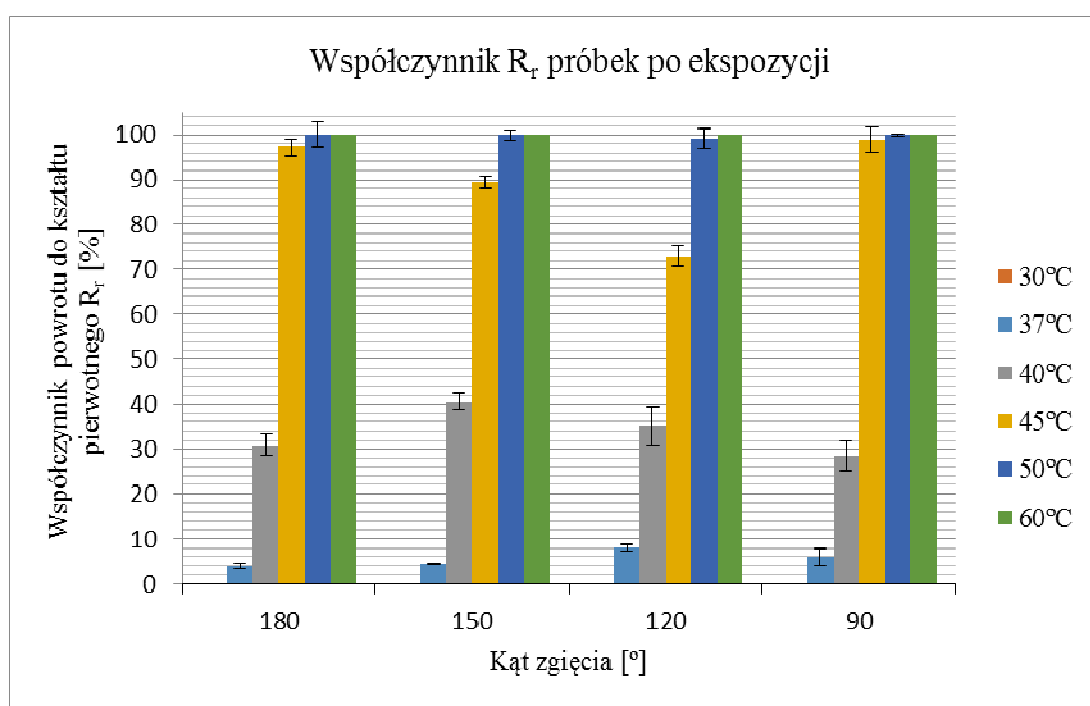
Otrzymane wyniki współczynnika powrotu do kształtu pierwotnego R_r dla próbek w stanie wyjściowym wraz z odchyleniem standardowym przedstawiono na wykresie (rys. 8).



Rys. 8. Procentowy współczynnik powrotu do kształtu pierwotnego R_r próbek w stanie wyjściowym odkształconych o zadany kąt w zależności od temperatury podgrzewania.

W temperaturze 30°C żadna z próbek nie wykazała efektu pamięci kształtu, wobec czego współczynnik R_r wyniósł 0. W temperaturze ciała człowieka próbki lekko odgięły się, uzyskane R_r wynosiły poniżej 10%. W temperaturze 40°C stopień powrotu do kształtu pierwotnego wzrósł do 27% dla próbek wygiętych o 90° oraz do 40% dla kąta 180°. W temp. 45°C wskaźnik R_r był jeszcze większy i wyniósł 78-88%. Zaś w wyższej temperaturze (50°C) sięgał wartości powyżej 90%, aż do 100% w przypadku próbki zgiętej o kąt 90°. Całkowite odzyskanie kształtu dla wszystkich analizowanych przypadków ($R_r=100%$) osiągnięto w temperaturze 60°C.

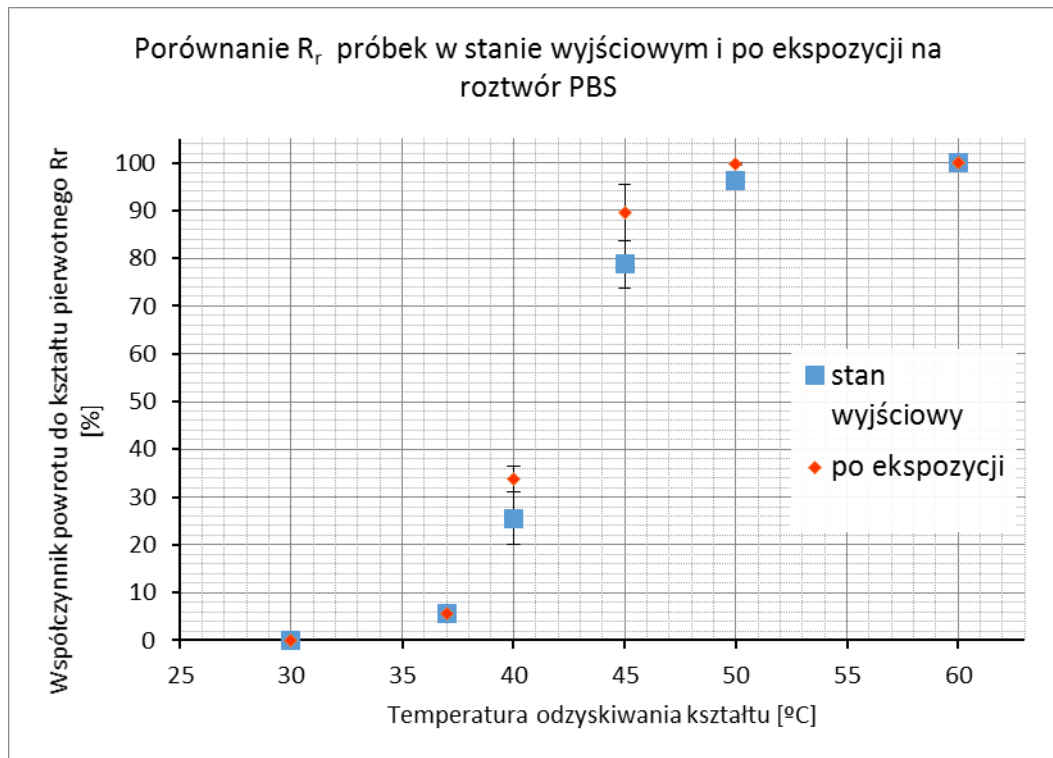
Wyniki współczynnika powrotu do kształtu pierwotnego R_r dla próbek po ekspozycji na roztwór PBS wraz z odchyleniem standardowym przedstawiono na wykresie (rys. 9).



Rys. 9. Procentowy współczynnik powrotu do kształtu pierwotnego R_r próbek w stanie wyjściowym odkształconych o zadany kąt w zależności od temperatury podgrzewania.

Tak jak w przypadku próbek w stanie wyjściowym, w temperaturze 30°C żadna z próbek po ekspozycji nie wykazała efektu pamięci kształtu. W temperaturze ok. 37°C, próbki odgięły się o około 7°. W temperaturze 40°C współczynnik powrotu do kształtu pierwotnego wzrósł do 29% dla próbek wygiętych o 90° oraz do 41% dla kąta 150°. W temp. 45°C wskaźnik R_r zawierał się w przedziale 73-99%. Z kolei w temperaturze 50°C większość próbek uzyskała $R_r=100%$. Zaś w temperaturze 60°C bez względu na kąt odgięcia wszystkie próbki wróciły do kształtu pierwotnego.

Porównanie efektu pamięci kształtu dla próbek w stanie wyjściowym i po ekspozycji pokazano na wykresie (rys. 10). Wykres ten przedstawia rozkład wartości współczynnika R_r w zależności od temperatury, do której próbki były ogrzewane po odkształceniu.



Rys. 10. Wykres zależności współczynnika powrotu do kształtu pierwotnego od zadanej temperatury.

Stopień powrotu do kształtu pierwotnego wzrasta wraz ze wzrostem temperatury podgrzewania. Wartości odchyłek standardowych nie są wysokie biorąc pod uwagę, że wyznaczone zostały z wartości R_r dla różnych kątów zgięcia. Temperatura 30°C jest zbyt niska, żeby wystąpił efekt pamięci kształtu ($R_r=0$). Z kolei dla temperatury wyższej o 7°C, próbki odkształciły się o kilka procent. Dla wyższych temperatur procent powrotu do kształtu pierwotnego jest wyższy. W analizowanych temperaturach 40, 45, 50°C próbki po ekspozycji wykazały lepszy efekt pamięci kształtu niż próbki w stanie wyjściowym, uzyskując wyższą wartość wskaźnika R_r . Z kolei w temp. 60°C wszystkie próbki odzyskały kształt nadany w trakcie druku 3D.

6. Wnioski

Stopień powrotu do kształtu pierwotnego zależy od temperatury bez względu na kąt zgięcia próbki. Niezależnie od tego, jaki kształt zostanie nadany elementowi wydrukowanemu z PLA z pamięcią kształtu (nie przekraczając granicy plastyczności), odzyska on swój kształt pierwotny po ogrzaniu do temperatury 50-60°C. W temperaturze 30°C nie wystąpił efekt pamięci kształtu, więc R_r wyniósł 0 dla wszystkich próbek. W przedziale temperaturowym 37-50°C współczynnik R_r wzrastał wraz ze wzrostem temperatury ogrzewania, bez względu na wartość kąta zgięcia próbki. Współczynnik powrotu do kształtu pierwotnego R_r próbek po ekspozycji jest wyższy niż próbek w stanie wyjściowym. Temperatura zeszklenia (T_g) segmentów elastycznych w łańcuchu jest temperaturą przejścia (T_{trans}) i stabilizuje kształt tymczasowy. Pod wpływem roztworu PBS mogło dojść do zmian molekular-

nych prowadzących do obniżenia T_{trans} . Wobec czego zaobserwowano, że w analizowanych temperaturach: 40, 45 i 50°C stopień powrotu dla próbek po ekspozycji był większy od próbek wyjściowych. W temperaturach 40, 45, 50°C dla próbek w stanie wyjściowym R_r wynosił kolejno: 26%, 79%, 96%, a po ekspozycji: 34%, 90%, 100%. W temperaturze 60°C bez względu na kąt ugięcia oraz ekspozycję wszystkie próbki powróciły do kształtu pierwotnego. Temperatura 60°C jest wyższa od temperatury przejścia T_{trans} , więc przełączniki molekularne odzyskują elastyczność i w wyniku relaksacji próbki powracają do swojego pierwotnego kształtu.

7. Podsumowanie

Z punktu widzenia zastosowania polimerów SMP w aplikacjach biomedycznych ważne jest by zdolność powrotu do kształtu pierwotnego nie pogorszyła się w środowisku organizmu człowieka. Uzyskane podczas badania wyniki wskazują, że próbki moczone w roztworze PBS wykazują lepszy efekt pamięci kształtu niż próbki w stanie wyjściowym.

Bibliografia

1. Zhao W., Liu L., Zhang F., Leng J., Liu Y., *Shape memory polymers and their composites in biomedical applications*, „Materials Science and Engineering” 2018, Vol. 97, s. 864-883.
2. Jaros A., Smola A., Kasperczyk J., Dobrzyński P., *Biodegradable shape memory polymers for medical purposes*, „Chemik” 2010, Vol. 64, s. 87-96.
3. Ratna D., Karger-Kocsis J., *Recent advances in shape memory polymers and composites: a review*, „Journal of Material Science” 2008, Vol. 43, s. 254-269.
4. Lendlein A., Langer R., *Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications*, „Science” 2002, Vol. 296, s. 1673-1676.
5. Kłosek R., Komacki J., Orchel A., Dzierżewicz Z., *Polimery z pamięcią kształtu w zastosowaniach biomedycznych*, „Farmaceutyczny Przegląd Naukowy” 2010, Vol. 11, s. 39-44.
6. Wyleżoł M., Ostrowska B., Wróbel E., Muzalewska M., Grabowski M., Wyszyński D., Zubrzycki J., Przech P., Klepka T., *Inżynieria biomedyczna. Metody przyrostowe w technice medycznej*, Politechnika Lubelska, Lublin 2016.
7. Chia H., Wu B. M., *Recent advances in 3D printing of biomaterials*, „Journal of Biological Engineering”, 2015, 9, 1-14.
8. Leng J., Xin L., Yanju L., Shanyi D., *Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications*, „Progress in Material Science” 2011, Vol. 56, s. 1077-1135.

Dane kontaktowe

Wioletta Grzechnik, wioletta.grzechnik@gmail.com