

KOMPOZYTY Z KRÓTKIMI WŁÓKNAMI NA OSNOWIE POLIAMIDU Z SUROWCÓW ODNAWIALNYCH NA ELEMENTY STABILIZATORÓW MEDYCZNYCH

MARTA SROKA*, GABRIELA PYKO, STANISŁAW KUCIEL

POLITECHNIKA KRAKOWSKA,
ZAKŁAD MECHANIKI DOŚWIADCZALNEJ I BIOMECHANIKI
AL. JANA PAWŁA II 37, 31-864 KRAKÓW

* E-MAIL: MARTASROK@GMAIL.COM

Streszczenie

Kompozyty na osnowie polimerów konstrukcyjnych napełniane włóknami często wykorzystywane są na mniejsze elementy w konstrukcji stabilizatorów medycznych czy małych protez ze względu na ich małą masę i niską cenę, łatwość otrzymywania różnymi metodami przetwórstwa termoplastów oraz przenikalność promieni rentgenowskich. Dodatkowo możliwość zastosowania polimerów na wyprodukowanych z odnawialnych surowców oraz włókien lnu pozwala na stworzenie niezwykle ekologicznych, przyjaznych w użyciu i łatwych do utylizacji produktów. Przeprowadzone badania pokazały możliwość stosowania różnych włókien i przez to kształtowanie odpowiednich dla danego rozwiązania właściwości wytrzymałościowych. Kompozyty na osnowie poliamidu 11 z odnawialnych surowców charakteryzują się przy tym stabilnością właściwości mechanicznych oraz niską chłonnością wody.

Słowa kluczowe: stabilizatory, kompozyty, polimery z surowców odnawialnych

[Inżynieria Biomateriałów, 106-108, (2011), 116-119]

Wprowadzenie

Współcześnie można zauważyć nowe trendy w sposobie doboru i wykonywania elementów sprzętu medycznego z tworzyw sztucznych. Powszechnym staje się zastępowanie elementów stalowych takich jak rurki, łączniki, pręty – wyrobami wytworzonymi ze stopów aluminium lub kompozytów węglowych czy szklanych na osnowie utwardzalnych żywic poliestrowych czy epoksydowych. Dotyczy to elementów o dużej wytrzymałości i sztywności. Elementy mniejsze lub mniej obciążone zastępowane są elementami z tworzyw termoplastycznych i kompozytami na ich osnowie [1,2]. Dodatkowym atutem mogą być tu osnowy z polimerów wytworzonych z surowców odnawialnych czy dodatek włókien naturalnych. Tłuszcze, oleje naturalne, biomasa i cukry można, po odpowiednim przetworzeniu wykorzystać w produkcji zarówno nowych tworzyw wytwarzanych przez bakterie, jak PHA, PLA czy modyfikowana skrobia, jak i do produkcji klasycznych polimerów jak poliamidy czy polietylen [3,4].

Materiały i metody

W pracy dokonano wstępnej oceny możliwości wytworzenia kompozytów na osnowie poliamidu 11 otrzymywanego z naturalnych surowców na bazie oleju rycynowego i produkowanego od 2011 roku, przez chińską firmę Suzhou Hipro Polymers pod handlową nazwą Hiprolon 211.

THE COMPOSITES WITH SHORT FIBERS BASED ON POLYAMIDE FROM RENEWABLE SOURCES FOR ELEMENTS OF EXTERNAL FIXATION SYSTEM

MARTA SROKA*, GABRIELA PYKO, STANISŁAW KUCIEL

KRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF APPLIED MECHANICS AND BIOMECHANICS
AL. JANA PAWŁA II 37, 31-864 KRAKOW, POLAND

* E-MAIL: MARTASROK@GMAIL.COM

Abstract

The composites based on engineering polymer filled with fibers are often used in construction of small elements of external fixation system or small prosthesis because of their low weight and good price, easy of manufacturing using different thermoplastic processing methods and its good radio-transparency (due to low crystallites). Moreover polymers based on renewable sources and flax fibers allow to create unusually ecologic and eco-friendly composites which are easy to utilize. Proceeded tests showed possibility of using different fibers as a fillers and design strength properties suitably to realized projects. Composites based on polyamide 11 from renewable sources have stable mechanical properties and low soaking of water.

Keywords: fixation system, composites, polymer from renewable sources

[Engineering of Biomaterials, 106-108, (2011), 116-119]

Introduction

Nowadays, we all can notice new trends in selection and produce elements of polymer assistive medical devices: steel elements (tubes, connectors, barstocks, constructions) are being replaced by aluminum products, carbon or glass composite fabrications, with hardened epoxy or polyester resin ground mass due to their high durability and stiffness. Small or less loaded elements are being replaced by thermoplastic products or composites with thermoplastic matrix [1,2]. Polymer matrix from renewable resources or matrix with natural fibers is another advantage that applies to them. Fats, natural oils, biomass and sugars after proper treating can be used in new plastics processed by bacteria as PHA, PLA or modified starch and also to production of conventional polymer like polyamides or polyethylene [3,4].

Materials and methods

This work is aimed at presenting preliminary assessment of the possibility to produce composites based on polyamide 11 obtained from natural resources on basis of castor oil. It should be pointed out that the above-mentioned polyamide has been produced by Chinese company Suzhou Hipro Polymers since 2011. This polyamide is known as Hiprolon 211. Following polymer is characterized by long chains, low water absorption and high dimensional stability.

Jest to polimer o długich łańcuchach, niskiej chłonności wody i dużej stabilności wymiarowej. Dla oceny jego możliwości modyfikacji krótkimi włóknami z przeznaczeniem do uzyskiwania wyrobów metodą wtryskiwania, wytworzono techniką kompauowania z polimerową osnową kompozyty o udziale 10% włókien:

- lnu w postaci pociętego nisko skręconego rovingu o średnicy włókna 20 μm i przeciętnej długości 120 μm , produkcji firmy Safilin Sp. z o.o.,
- szklanych o średnicy 10 μm ,
- węglowych CF 2 o średnicy 8 μm , produkcji amerykańskiej.

Standardowe próbki wiosłkowe wytworzono metodą wtrysku w zakładach Azotowych w Tarnowie przy użyciu wtryskarki Engel ES 200/40 HSL. Parametry procesu wtrysku były następujące: temperatura wtrysku 205°C, temperatura formy 50°C, ciśnienie wtrysku 80 MPa, czas cyklu 25 s (czas chłodzenia 20 s).

Wykonano badania podstawowych właściwości wytrzymałościowych kompozytów oraz ocenę ich zmienności podczas moczenia w wodzie. Zdjęcia mikrostruktury zostały wykonane na przełomach próbek po rozciągnięciu przy użyciu mikroskopu skaningowego JOEL JSN5510LV z zapisem cyfrowym. Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej MTS Insight zgodnie z normą PN - EN ISO 527-1 dla próbek przed i po moczeniu w wodzie, której chłonność oznaczono zgodnie z PN-EN ISO 62:2000. Wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie - σ_z , moduł sprężystości - E i odkształcenie przy zerwaniu - ϵ_z dla próbek kondycjonowanych po wtrysku oraz po 30 dniowej inkubacji hydrolytycznej. Oznaczono również gęstość, temperaturę mięknięcia Vicata oraz dodatkowo porównano wytworzone kompozyty z dotychczas stosowanymi (referencyjnymi) na osnowie tradycyjnych polimerów z 10% udziałem włókna węglowego: PA 6 – Tarnamidu oraz POM – Tarnoformu.

Wyniki i dyskusja

W TABELI 1 przedstawiono składy wytworzonych kompozytów, ich oznaczenia oraz wyniki pomiaru gęstości oraz temperatury mięknięcia Vicata.

Na RYS. 1 na obrazach przełomów po rozciągnięciu widzimy pojedyncze włókna lnu, szklane i węglowe zakotwiczone w poliamidowej osnowie. Obserwujemy dobrą wytrzymałość włókien – wszystkie pękają w poprzek przełomu oraz zmianę charakteru przełomu z bardziej kruchego dla kompozytu z włóknami lnu na bardziej ciągliwy dla tego z dodatkiem włókien węglowych, spowodowana prawdopodobnie zmniejszeniem średnicy włókna.

Na RYS. 2 pokazano wyniki oznaczania chłonności wody badanych kompozytów po 1, 7 i 30 dniach moczenia w wodzie. Na RYS. 3-5 porównano wpływ 30 dniowego moczenia w wodzie na podstawowe właściwości wytrzymałościowe oznaczane w próbie rozciągania. Kompozyty na osnowie Hiprolonu charakteryzują się niską porównywalną do tych na bazie POM chłonnością wody.

Obserwujemy nieznaczny wzrost wytrzymałości na rozciągnięcie dla kompozytów z włóknami lnu i szklanymi przy znaczącym wzroście ich modułów sprężystości oraz niewielkim spadku odkształcalności. Kompozyty z włóknem węglowym charakteryzują się najlepszymi właściwościami wytrzymałościowymi. Powszechnie stosowany kompozyt na osnowie poliamidu 6 charakteryzuje się dużą chłonnością wody i po 30 dniach jego wytrzymałość i moduł spadają do poziomu utrzymywanego przez kompozyt na osnowie poliamidu 11 z odnawialnych surowców. Po inkubacji w wodzie kompozyt PAW traci 30% wytrzymałości i 50% swojego modułu sprężystości.

To estimate possibilities of their modification by short fibers in order to make injection molding parts mixed polymer with fibers in compounding extrusion machine preparing 10 wt% composites with following fibers:

- flax as cut and low twisted roving; diameter of the fiber: 20 μm , average length 120 μm ; production: Safilin Sp. z o.o.,
- fiberglass with a diameter of 10 μm ,
- carbon fiber CF 2 with a diameter of 8 mm; American production.

Standard dumbbell type specimens (10 x 4 x 150 mm) were produced by injection moulding in Zakłady Azotowe in Tarnow using Engel ES 200/40 HSL. The parameters of the injection process for biopolymer BC-LBI01 were the following: injection temperature 205°C, mold temperature 50°C, injection pressure 80 MPa, cycle time 25 s (cooling time 20 s). Influence of soaking in water on basic strength properties of following composites was executed. SEM images were taken on fracture after tensile test on scanning microscope with a digital recording (JOEL JSN5510LV). Mechanical properties were estimated by a tensile test according to PN-EN ISO 527, on a universal testing machine (Insight 50 MTS with MTS axial extensometer) with a constant crosshead speed of 10 mm/min. Elastic modulus (E), tensile strength (σ_z) and strain at break (ϵ_z) were determined. Materials density was measured by hydrostatic method. Sorption of water (20°C) was calculated after 1, 7 and 30 days of soaking, according to PN-EN ISO 62:2000. To determinate hydrolytic degradation, tensile test was performed again after the 30 days incubation. Finally, it was possible to determine density and Vicat softening point. Following composites were compared to the commonly used (reference) composites based on petrochemical polymers reinforced by 10 wt% of carbon fibers: PA 6 – Tarnamid and POM – Tarnoform.

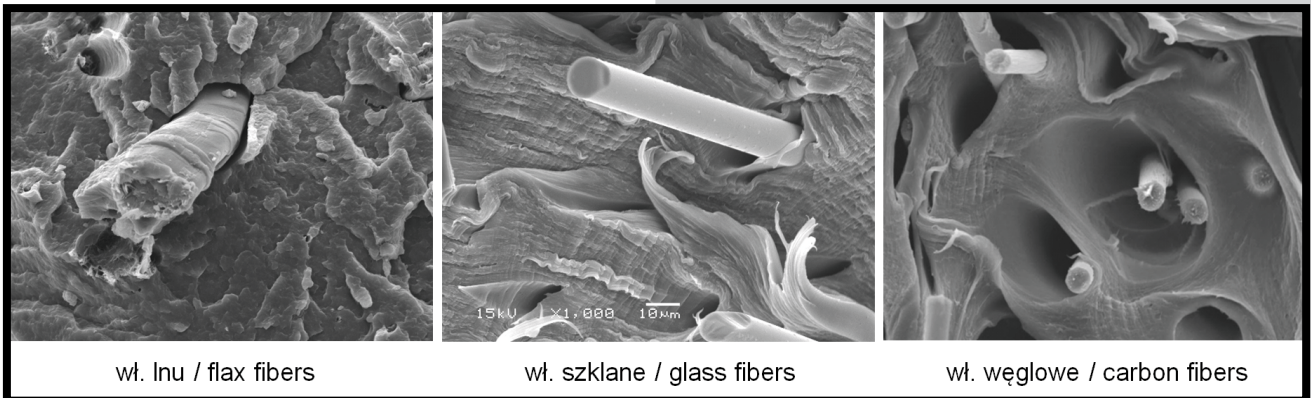
Results and discussion

TABLE 1 presents weight ratio of obtained composites, their description, results of density test and measuring of Vicat softening temperature. FIG. 1 shows the SEM images of the fracture of composites after tensile. Simple flax fiber, glass and carbon on polyamide matrix can be observed. Good mechanical strength as a results of break all fibers across the fracture and it's changing character from brittle for flax fibers to more ductile for composites with carbon fibers can be evaluated. It's probably as an effect of reducing of fibers diameter.

Results of sorption of water after 1, 7 and 30 days incubation in water are presented in FIG. 2. Influence of soaking in the water for basic strength properties calculated in elongation tests is presented in FIGs 3-5. Lower water sorption than composites on POM matrix base characterizes composites based on Hiprolon 211. Insignificant increase of material's strength for composites with flax and glass fibers considerate with appreciable increasing of elasticity modulus and low decrease of elongation at break can be observed. Carbon fibers composites have the best strength properties. Conventional composites on polyamide 6 matrix has a great water sorption and after 30 days soaking their strength properties falls down to a level established for composites based on polyamide 11 from renewable sources. After incubation PAW loses 30% of strength and 50% of modulus, so it is not justified to use them as fixation system.

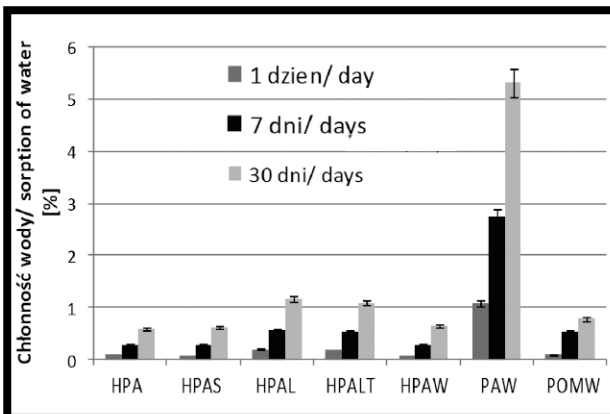
TABELA 1. Rodzaje badanych kompozytów, ich skład, gęstość i temperatura mięknięcia Vicata.
TABLE 1. The sorts and composition of tested composites, density and Vicat softening temperature.

Rodzaj kompozytu / Sort of composites	Oznaczenie / Description	Gęstość / Density [g/cm ³]	TMV [°C]
Hiprolon 211	HPA	1.05	168
Hiprolon + 10% włókien lnu Hiprolon + 10 wt% of flax fibers	HPAL	1.06	172
Hiprolon + 10% włókna szklanego Hiprolon + 10 wt% of glass fibers	HPAS	1.10	174
Hiprolon + 10% włókna węglowego Hiprolon + 10 wt% of carbon fibers	HPAW	1.07	180
poliamid 6 (Tarnamid) + 10% włókna węglowego polyamide 6 (Tarnamid) + 10 wt% of carbon fibers	PAW	1.15	202
POM (Tarnoform) + 10% włókna węglowego POM (Tarnoform) + 10 wt% of carbon fibers	POMW	1.40	158



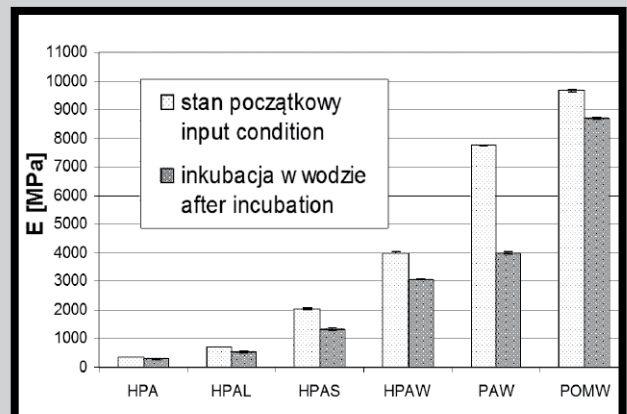
RYS. 1. Zdjęcia wykonane za pomocą SEM kompozytów na osnowie Hiprolonu 211 z udziałem 10% włókien: lnu, szklanych i węglowych, przełomy po rozciągnięciu, pow. 1000x.

FIG. 1. SEM images of composites based on Hiprolon 211 filled with 10 wt% fibers of: flax, glass and carbon, tensile fracture surfaces, magnification 1000x.



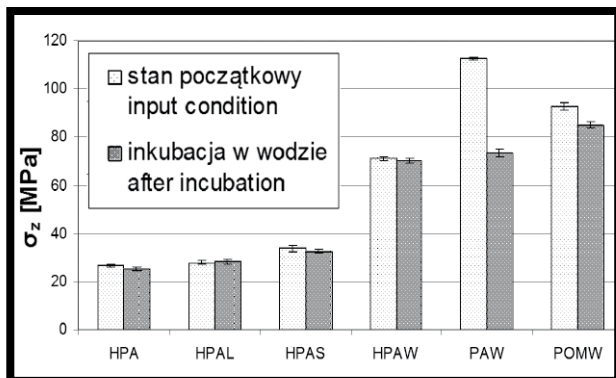
RYS. 2. Chłonność wody badanych kompozytów po 1, 7 i 30 dniach inkubacji w wodzie.

FIG. 2. Sorption of water for testing composites after 1, 7 and 30 days of incubation.



RYS. 3. Moduł sprężystości kompozytów w stanie wejściowym oraz po 30-dniowym okresie inkubacji w wodzie.

FIG. 3. Elasticity modulus of composites in input condition and after 30 days incubation in water.



RYS. 4. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów w stanie wejściowym oraz po 30-dniowym okresie inkubacji w wodzie.

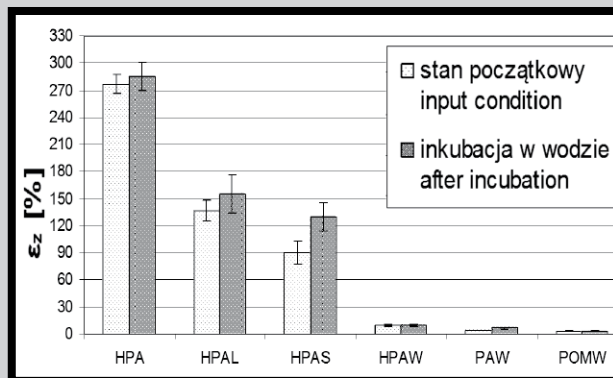
FIG. 4. Strength of material on composites in input condition and after 30 days of incubation in water.

Wnioski

Kompozyty na osnowie poliamidu 11 wytworzonego z odnawialnych surowców z dodatkiem włókien tak naturalnych jak i sztucznych mogą być wykorzystywane na elementy konstrukcyjne sprzętu medycznego. Dużą ich zaletą jest znacznie mniejszy wpływ wody na zmianę ich właściwości w porównaniu z tradycyjnymi wykonanymi z poliamidu 6. Włókna naturalne w tym włókno lnu znane ze swojej dobrej wytrzymałości i łatwości mieszania z polimerami nadają się do wytwarzania kompozytów na elementy o średniej wytrzymałości i znacznej odkształcalności takie jak wsporniki, podłokietniki czy małe podatne stabilizatory. Włókno węglowe czy w mniejszym stopniu szklane świetnie sprawdzają się na elementy o dużej wytrzymałości i sztywności przy znacznej odporności na uderzenia (HPAW i POMW). Najwyższa wytrzymałość jest niezbędna do wytwarzania zewnętrznych elementów stabilizatorów, dlatego w dalszych badaniach należy uwzględnić zwiększenie ilości włókien w kompozycie do nawet 25-30%. Pomoże to również zwiększyć sztywność takich kompozytów. Ważne będzie też zbadanie wpływu obciążeń cyklicznych na właściwości wytrzymałościowe.

Piśmiennictwo

- [1] Cossard C., Kuciel S., Mazurkiewicz S., Liber-Kneć A.: Possibility of using polyamide 6 reinforced with glass fiber for Ilizarov rings, *Polimery* 2008, 53, nr 4, s. 317-320.
 [2] Gałazka M., Kuciel S. *Polimery w rehabilitacji*, *Plast News* 5/2011.



RYS. 5. Wydłużenie przy zerwaniu kompozytów w stanie wejściowym oraz po 30-dniowym okresie inkubacji w wodzie.

FIG. 5. Elongation at break for input condition and after 30 days of incubation in water.

Conclusions

Composites based on polyamide 11 made of renewable materials with addition of both natural and synthetic fibers, can be used in the production of medical equipment components. One of their indisputable advantages is lower influence of water for changing of mechanical properties comparing to conventional composites based on polyamide 6 matrix. Natural fibers such as flax fiber, which are well-known for their strength and ease of mixing with polymers, are suitable for production of composites used to production of elements that can be characterized by medium strength and considerable flexibility (e.g. trusses, armrests or small elasticity stabilizers). It should be noted that carbon fibers, lesser fiber glasses will perform well in elements of high strength and rigidity and considerable impact resistance (HPAW and POMW). Highest strength is necessary for manufacturing elements for external fixating system, thus in further research should focus on increasing amount of fibers, even to the level of 25-30 wt% of flax fiber in the composite. It could also increase not enough stiffness of composites. Moreover, researchers should take into consideration the influence of fatigue cyclic loading on the strength properties.

References

- [3] Richard P. Wool, Xiuzhi Susan Sun; *Bio-Based Polymers and Composites*, Elsevier Science & Technology Books 2005.
 [4] 4. Florjanczyk Z., Dębkowski M., Chwojnowska E., Łokaj K., Ostrowska J.: *Polimery syntetyczne i naturalne w nowoczesnych materiałach polimerowych*, *Polimery* nr 10, (2009), 609-694.