

MODYFIKOWANE PREKURSOROWE WŁÓKNA POLIAKRYLONITRYLOWE DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH

MAGDALENA BRZEZIŃSKA*, PAULINA KRÓL, MACIEJ BOGUŃ

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, WYDZIAŁ TECHNOLOGII MATERIAŁOWYCH
I WZORNICTWA TEKSTYLÓW, KATEDRA MATERIAŁOZNAWSTWA,
TOWAROZNAWSTWA I METROLOGII WŁÓKIENNICZEJ,
UL. ŻEROMSKIEGO 116, 90-924 ŁÓDŹ, POLSKA
*MAILTO: KOPEC.MAGDA.84@ONET.PL

Streszczenie

Opracowano warunki wytwarzania prekursorowych włókien poliakrylonitrylowych z nanododatkiem w postaci biokompatybilnego materiału wspomagającego odbudowę tkanki kostnej. Właściwości biokompatybilne uzyskuje się poprzez wprowadzenie do tworzywa włóknotwórczego, wollastonitu $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, w etapie sporządzania roztworu przędzalniczego. Zbadano wpływ podstawowych parametrów procesu formowania na właściwości wytrzymałościowe włókien, wyznaczono wydłużenie przy zerwaniu. Określono całkowitą objętość porów, wyznaczono sorpcję i retencję otrzymanych włókien.

Słowa kluczowe: PAN, wollastonit, nanododatek, włókna

[Inżynieria Biomateriałów, 116-117, (2012), 100-103]

Wprowadzenie

Obecnie bardzo pręźnie rozwijającą się dziedziną nauki jest bioinżynieria. Stanowi ona połączenie wiedzy zlokalizowanej na pograniczu nauk technicznych, medycznych i biologicznych. Jednym z kierunków badań prowadzonych przez wiele ośrodków badawczych jest wykorzystywanie materiałów o specjalnych właściwościach w nowoczesnej medycynie. Do takich materiałów zalicza się wollastonit, który wprowadzony do tworzywa polimerowego nadaje mu funkcje bioaktywne, wspomagając leczenie. Dobór parametrów procesu wytwarzania włókien z poliakrylonitrylu pozwala na modyfikowanie tworzywa polimerowego, tak aby można było uzyskać włókna o krańcowo różnych właściwościach. Wynika to z powiązań i zależności jakie występują na poziomie i pomiędzy poszczególnymi etapami procesu technologicznego. Masa cząsteczkowa polimeru, rodzaj rozpuszczalnika użytego do sporządzania roztworu przędzalniczego, jego stężenie, warunki procesu zestalania, ukształtowanie etapu rozciągu, stabilizacji termicznej i suszenia, wszystkie te czynniki wpływają na przebieg procesu formowania i w konsekwencji określają strukturę i końcowe właściwości włókien. Zastosowanie nanododatku w postaci wollastonitu pozwala również na modyfikację włókien, nadając im dodatkowe, inne właściwości.

W wyniku pirolizy z włókien poliakrylonitrylowych otrzymywane są włókna węglowe [1]. W Polskim patencie PL121830 autorzy opisali dwie metody otrzymywania włókien węglowych z poliakrylonitrylu [2]. Na właściwości uzyskanych włókien węglowych ma wpływ wiele czynników, wśród których znajdują się m.in. właściwości włókien prekursorowych zależne od warunków technologicznych procesu formowania, struktury włókien [3] i charakteru wyjściowego kopolimeru. Literatura na ten temat podaje, że uzyskanie odpowiednich włókien węglowych [4] o wy-

MODIFIED PRECURSOR POLYACRYLONITRILE FIBRES FOR MEDICAL APPLICATIONS

MAGDALENA BRZEZIŃSKA*, PAULINA KRÓL, MACIEJ BOGUŃ

TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, FACULTY OF MATERIAL TECHNOLOGIES AND TEXTILE DESIGN, DEPARTMENT OF MATERIALS, COMMODITY AND TEXTILE METROLOGY
116 ZEROMSKIEGO STR., 90-924 LODZ, POLAND
*MAILTO: KOPEC.MAGDA.84@ONET.PL

Abstract

Manufacturing conditions for precursor polyacrylonitrile fibres with a nanoadditive (a biocompatible material which facilitates bone tissue regeneration) have been developed. Biocompatibility is obtained by incorporating wollastonite $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ into the fibre-forming material during the preparation of the spinning solution. The effect has been investigated of basic spinning process parameters on fibre strength; elongation at break has been determined. Total pore volume, water sorption and retention of the resulting fibres have been determined.

Keywords: PAN Wollastonite, nanoparticles, fibers
[Engineering of Biomaterials, 116-117, (2012), 100-103]

Introduction

Bioengineering is currently a field which is growing very dynamically. It combines knowledge at the border of technical, medical and biological sciences. The application of materials with special properties in modern medicine is one of research directions pursued by a number of research groups. Wollastonite is one of such materials; when incorporated into a polymer material, it makes it bioactive and supports therapies. Appropriate selection of the polyacrylonitrile fibre manufacturing process enables the modification of the polymer material, and fibres with extremely different properties can be formed. This results from relationships at the level of and between respective manufacturing process stages. Polymer molecular weight, type of solvent used for the spinning solution, its concentration, coagulation process conditions, drawing, thermal stabilisation and drying stage conditions: all these factors affect the spinning process; in consequence, they determine fibre structure and final properties. When wollastonite as a nanoadditive is used, fibres can be modified and take on additional and distinct properties.

Carbon fibres are obtained by the pyrolysis of polyacrylonitrile fibres [1]. Polish patent PL121830 discloses two manufacturing processes for carbon fibres from polyacrylonitrile [2]. A number of factors influence the properties of resulting carbon fibres, such as precursor fibre properties which depend on spinning process technological conditions, fibre structure [3] and the nature of the starting copolymer. According to relevant literature, a polymer with higher molecular weight and appropriate polymolecularity has to be used to obtain required carbon fibres [4] with high tensile strength and suitable Young's modulus.

A number of research groups in Poland and abroad are currently involved in the investigation of the application of specific properties of natural substances which may facilitate the regeneration of damaged bone. An example is wollastonite, a silicate mineral composed of SiO_2 —51.71%, CaO —48.29% with minor impurities (iron, manganese and

sokich właściwościach wytrzymałościowych na rozrywanie i odpowiednim module Younga wymaga stosowania polimeru o wyższych masach cząsteczkowych i odpowiedniej polimolekularności.

Obecnie wiele ośrodków naukowych w kraju i za granicą prowadzi badania nad wykorzystaniem specyficznych właściwości naturalnych substancji, które mogą przyczynić się do odbudowy uszkodzonych kości. Przykładem może być wollastonit, który jest minerałem z rodziny krzemianów, zbudowany z SiO_2 -51,71%, CaO -48,29% z niewielkimi zanieczyszczeniami w postaci tlenków żelaza, manganu i magnezu. Z wprowadzeniem do tworzywa prekursorowego PAN niewłóknotwórczego nanododatku może być związane zmniejszenie podatności na deformację [5,6]. Skutkowac to może obniżeniem właściwości wytrzymałościowych włókien i zmniejszeniem podatności na deformację w etapie rozciągania plastyfikacyjnego.

Rozciąg plastyfikacyjny typowy dla włókien poliakrylonitrylowych realizowany jest przeważnie dwuetapowo, ponieważ plastifikator wnika głównie do obszarów amorficznych przez co nie osiąga się w pierwszym etapie głębokiej przebudowy struktury. Zdolność do przebudowy jest silnie związana ze strukturą nadmolekularną wytworzoną w poprzednich etapach. Istotny jest więc stan agregacji pierwotnego włókna [7]. W przedzeniu włókien poliakrylonitrylowych z wollastonitem zastosowano dwuetapowy rozciąg, dążąc do jego maksymalnej wartości. Uzyskany efekt zmian właściwości wiąże się również z rodzajem wprowadzonego nanododatku i oddziaływaniem z polimerem. Nanododatki mają tendencję do aglomeracji, co również wpływa na końcową wytrzymałość produktu. Chcąc zapobiec aglomeracji nanododatku można zastosować jedną z metod rozbijania cząstek np. przy pomocy sondy ultradźwiękowej. W związku z tym włókna zawierające wollastonit wymagają odpowiedniego dobrania parametrów procesu wytwarzania, oraz dobrania odpowiednich parametrów obróbki końcowych włókien.

Celem pracy było modyfikowanie prekursorowych włókien PAN poprzez wprowadzenie do matrycy polimerowej wollastonitu i otrzymanie włókien o wysokich właściwościach wytrzymałościowych. Zbadany został wpływ podstawowych parametrów procesu formowania na właściwości i strukturę makroskopową otrzymanych włókien.

Materiały i metody

Do sporządzenia roztworu przędzalniczego PAN w DMF stosowano kopolimer trójskładnikowy zawierający 93-94% wag. merów akrylonitrylu, 5-6% wag merów akrylanu metylu oraz 1% wag. merów alilosulfonianu sodowego produkcji węgierskiej firmy Zoltek. Lepkość istotna kopolimeru wyznaczona w temp. 20°C w DMF-ie wynosiła 1,29 dl/g. Polidispersyjność wyznaczono metodą chromatografii żelowej i wyniosła $M_w/M_n=3,1$. Jako nanododatek stosowano $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ AGH Kraków. Nanododatek wprowadzono do roztworu przędzalniczego w ilości 3% w przeliczeniu na polimer, po uprzednim działaniu ultradźwiękami na jego zawieszinę w rozpuszczalniku w czasie 15-30 minut w temp. 20°C. Do tego celu użyto sondę ultradźwiękową Bandelin Sonoplus 2200 HD o mocy 200W.

Właściwości reologiczne roztworu PAN w DMF zawierającego $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ oznaczono za pomocą reowiskozymetru Rheotest RV, przy szybkości ścinania do 146,8 1/s, w temperaturze 20°C przy użyciu cylindra „H”.

Włókna formowano metodą z roztworu na mokro przy zastosowaniu przędzarki wielkolaboratoryjnej z możliwością stabilizacji założonych parametrów technologicznych i możliwości ich ciągłej kontroli. Zastosowano dyszę przę-

magnesium oxides). Reduced susceptibility to deformation may occur when a non-fibre-forming nanoadditive is incorporated into the PAN precursor material [5,6]. This may lead to reduced fibre strength and reduced susceptibility to deformation at the plasticization drawing stage.

Plasticization drawing typical of polyacrylonitrile is usually carried out in two stages, because the plasticiser penetrates mainly amorphous areas; therefore, deep structure rearrangement does not occur in the first stage. The rearrangement potential is strongly related to the supramolecular structure formed in previous stages. Therefore, the aggregation of the original fibre is crucial [7]. Two-stage drawing at the maximum value possible was used for spinning polyacrylonitrile fibres with wollastonite. The resulting effect of modified properties also depends on the type of nanoadditive used and interactions with the polymer. Nanoadditives tend to agglomerate, which also affects final product strength. To prevent nanoadditive agglomeration, one of methods for separating particles can be used, e.g. by an ultrasonic probe. Therefore, appropriate manufacturing process conditions and suitable final fibre processing parameters have to be selected for wollastonite-containing fibres.

The objective of the investigation has been to modify precursor PAN fibres by incorporating wollastonite into the polymer matrix and to obtain high-strength fibres. The effect was studied of basic spinning process parameters on the properties and macroscopic structure of resulting fibres.

Materials and methods

A three-component copolymer was used to prepare the PAN spinning solution in DMF which contained 93-94 w/w% of acrylonitrile mers, 5-6 w/w% of methyl acrylate mers and 1 w/w% of sodium allylsulfonate mers from Zoltek, Hungary. Copolymer intrinsic viscosity at 20°C in DMF was 1.29 dl/g. Polydispersity determined by gel chromatography was $M_w/M_n=3.1$. $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ from the Kraków University of Science and Technology was used as the nanoadditive. The nanoadditive was added to the spinning solution in an amount of 3% as per the polymer; polymer suspension in the solvent was previously sonicated for 15-30 minutes at 20°C. A Bandelin Sonoplus 2200 HD ultrasonic probe (power: 200W) was used.

Rheological properties of the PAN solution in DMF with $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ were determined using a Rheotest RV viscometer at a shear rate of up to 146.8 1/s at 20°C using the H cylinder.

Fibres were formed by a wet spinning process using a large laboratory spinning machine with a feature of stabilised set manufacturing conditions and their continuous monitoring. A 240-hole spinning nozzle with a 0.08 mm diameter was used. The process of fibre coagulation was carried out in a bath which contained 60-70% aqueous DMF solution. The drawing process involved two stages: in the coagulation bath and in superheated steam at approx. 135°C. Two versions of draw distribution were used: maximum and optimum. Subsequently, the fibres were continuously rinsed and dried at approx. 20-40°C in isometric conditions.

The tenacity at break was determined for a fibre bundle according to Polish Standard PN-EN-ISO-268:1997 using an Instron tester.

Fibre porosity was determined by mercury porosimetry using a Carlo-Erba porosimeter coupled with a computer system which can determine total pore volume, percentage of up to 1000 nm pores and total internal pore area.

The sorption of water vapour by the fibres was determined according to Polish Standard PN-71/P-04653 at 65% and 100% relative air humidity.

Water retention was determined using a laboratory centrifuge at an acceleration of 10,000 m/s^2 . The retention value

dzalniczą o 240 otworkach o średnicy 0,08mm. Proces zesalania włókien prowadzony był w kąpeli składającej się z wodnego roztworu DMF-u o stężeniu 60-70%. Proces rozciągu realizowano dwuetapowo w kąpeli plastyfikacyjnej oraz w przegrzanej parze wodnej o temp. około 135°C. Zastosowano dwa warianty rozkładu rozciągów: maksymalny i optymalny. W dalszej kolejności prowadzony był proces płukania w sposób ciągły i suszenie w temperaturze około 20-40°C w warunkach izometrycznych.

Wytrzymałość właściwą przy zerwaniu wyznaczono dla wiązki włókien według Normy Polskiej PN-EN-ISO-268:1997 używając maszyny typu Instron.

Porowatość włókien oznaczono za pomocą metody porozymetrii rtęciowej stosując porozymetr Carlo-Erba połączony z systemem komputerowych, dający możliwość oznaczenia całkowitej objętości porów, udziału procentowego porów do 1000nm oraz całkowitej powierzchni wewnętrznej porów.

Sorpcja pary wodnej została oznaczona zgodnie z Polską Normą PN-71/P-04653 w warunkach 65% i 100% wilgotności względnej powietrza.

Retencję wody oznaczono wykorzystując wirówkę laboratoryjną z przyśpieszeniem 10tys. m/s². Wartość retencji wyznaczono poprzez odniesienie masy wody pozostałej we włóknie po odwirowaniu do masy włókna wysuszonego.

Wyniki i dyskusja

Chcąc uzyskać podwyższone właściwości wytrzymałościowe włókien PAN z udziałem nanododatku Ca₂Si₃O₉, proces zesalania prowadzony był w łagodnych warunkach przy zmiennej zawartości rozpuszczalnika w kąpeli w zakresie 60-70% w temperaturze rzędu 15-20°C. Zesalanie przebiegało według mechanizmu dyfuzyjnego co pozwoliło na uzyskanie struktury o niskim stopniu zdeformowania. Przyjęte parametry technologiczne były wyznaczone we wcześniejszych pracach [6,7]. Dla poszczególnych włókien z poliakrylonitrylu proces zesalania prowadzony był tak, aby uzyskać maksymalne właściwości wytrzymałości, przy podwyższonych właściwościach sorpcyjnych.

W tym celu zostały zaproponowane różne wyciągi filerowe (od -40% do +10%). Porównując poszczególne próbki włókien formowane przy tej samej wartości wyciągu filerowego, a przy zmiennym rozkładzie rozciągów zauważyć można, że optymalny rozkład rozciągów (próbki z symbolem R) pozwala na uzyskanie wyższych wartości rozciągu całkowitego. Podobną tendencję można zaobserwować badając wytrzymałość właściwą włókien. Stosowanie zoptymalizowanego rozkładu rozciągów skutkuje wyższą wartością wytrzymałości właściwej, niż w przypadku włókien formowanych z maksymalnym rozciągiem. Wzrost wartości parametrów obserwowany jest także w przypadku Modułu Younga i wydłużenia przy zerwaniu (TABELA 1).

Jedynie w przypadku próbki PWR3 widzimy nieznaczny spadek tych wartości, znajdujący się w granicy błęd pomiarowego. Występowanie w tworzywie polimerowym porów, rys, oraz szczelin poprawia nieznacznie właściwości sorpcyjne, poprzez możliwość powierzchniowego przyłączenia cząsteczek wody siłami adhezji i na zasadzie zjawiska kondensacji kapilarnej. W zależności od wielkości porów możliwy jest wzrost parametru sorpcji bądź retencji. W przypadku stosowania optymalnego rozkładu rozciągów całkowita objętość porów do 1000 nm ulega zmniejszeniu w porównaniu do włókien formowanych przy rozkładzie rozciągów. Analizując sorpcję wilgoci w 65% RH wartości wahają się w zakresie od 1,21 do

was determined by referring the water mass which remained in the fibre after centrifugation to the mass of dry fibre.

Results and discussions

To obtain improved strength of PAN fibres with the Ca₂Si₃O₉ nanoadditive, the coagulation process was conducted in mild conditions at a variable solvent content in the bath (range: 60-70% at 15-20°C). The coagulation was carried out according to the diffusion mechanism; therefore, a low-deformation structure was obtained. The assumed manufacturing conditions were as determined earlier [6, 7]. The coagulation process for respective polyacrylonitrile fibres was conducted so as to obtain maximum strength at elevated sorption properties.

Therefore, various as-spun draw ratios were used (-40% to +10%). It is noted when comparing respective fibre samples formed at the same as-spun draw ratio and with a variable stretch distribution that an optimum draw distribution (R-coded samples) yields higher total draw ratio values. A similar tendency is observed when testing fibre tenacity. When the optimised draw distribution is used, tenacity is higher than for fibres spun at the maximum draw distribution. Higher values were also seen for Young's modulus and elongation at break (TABLE 1).

Slightly reduced values, within the measurement error, are seen for the PWR3 sample only. Pores, scratches and fissures in the pore polymer material slightly improve sorption properties by the possibility of water molecule binding on the surface through adhesion forces and capillary

TABELA 1. Warunki formowania i właściwości wytrzymałości włókien PAN otrzymanych z roztworu o 3% udziale Ca₂Si₃O₉.
TABLE 1. Strength properties of PAN fibres obtained wet from solution with 3% of Ca₂Si₃O₉.

Symbol próbki Sample Symbol	Wyciąg filerowy As-spun drew ratio [%]	Rozciąg całkowity Total draw ratio [%]	Wytrzymałość właściwa Tenacity [cN/tex]	Moduł Younga Young's modulus [Pa]	Wydłużenie przy zerwaniu Elongation at break [%]
PW1	-40	683,01	31,80±1,17	7,57±0,39	13,50±0,65
PWR1	-40	750,89	41,94±1,25	7,57±0,46	14,33±0,51
PW2	-30	661,52	30,37±1,11	7,89±0,48	14,32±1,79
PWR2	-30	680,47	31,19±0,92	8,08±0,46	13,44±0,56
PW3	-10	552,81	26,19±0,98	7,77±0,41	13,93±0,63
PWR3	-10	606,07	26,84±0,89	7,50±0,47	13,13±0,67
PW4	+10	520,11	20,42±1,18	6,95±0,47	11,74±0,60
PWR4	+10	523,64	23,77±0,91	7,66±0,47	11,96±1,07

Próbki z indeksem R oznaczają, iż proces rozciągu realizowany był przy rozkładzie rozciągów R₁=0,7 max; R₂=max
Próbki bez indeksu R oznaczają, iż proces rozciągu realizowany był przy maksymalnym rozkładzie rozciągów.
R-coded samples denote drawing processes carried out at a draw distribution of R₁=0.7 max; R₂=max.
Non-R-coded samples denote drawing processes carried out at the maximum draw distribution.

condensation. Water sorption or retention parameters may increase depending on the pore size.

When the optimum draw distribution is used, the total pore volume up to 1000 nm is reduced compared to fibres spun at the maximum draw distribution. The analysis of water sorption at 65% RH proves that the values are between 1.21 and 1.83% (TABLE 2). However, for sorption at 100% RH, the values are between 6.3 and 9.59%. Water

1,83% (TABELA 2). Natomiast w przypadku sorpcji w 100% RH wartości zawierają się w przedziale od 6,3 do 9,59%. Właściwości sorpcyjne związane są z hydrofobowym charakterem tworzywa. Rozpatrując parametr retencji wody zmiana wartości jest niewielka i wynosi 7,44-13,83%. Najwyższe właściwości wytrzymałościowe uzyskuje się przy stosowaniu skrajnie ujemnego wyciągu filerowego (-40%) i wynosi ona 31,80 cN/tex. Wprowadzenie do tworzywa nanododatku nie wpłynęło na zmianę kształtu przekroju poprzecznego otrzymanych włókien. Odznaczają się one, typowym dla tego tworzywa charakterystycznym fasolkowym kształtem (RYSUNEK 1).

Wnioski

1. Stosowanie zoptymalizowanego rozkładu rozciągów pozwala na uzyskanie wyższych wartości rozciągu całkowitego, tym samym skutkując wyższą podatnością na deformację formowanych włókien, co przekłada się na ich właściwości wytrzymałościowe.

2. Stosowanie dwuetapowego rozkładu rozciągów o rozciągu zoptymalizowanym, wynoszącym 0,7 max, pozwala na uzyskanie włókien o wyższych właściwościach wytrzymałościowych niż w przy analogicznie prowadzonym procesie przy maksymalnych wartościach rozciągu.

3. Włókna o najwyższej wytrzymałości właściwej rzędu 41,94 cN/tex uzyskuje się stosując skrajnie ujemną wartość wyciągu filerowego wynoszącą -40%.

4. Uzyskane włókna odznaczają się niewielką porowatością oraz niskimi właściwościami sorpcyjnymi związanymi głównie z charakterem tworzywa.

Podziękowania

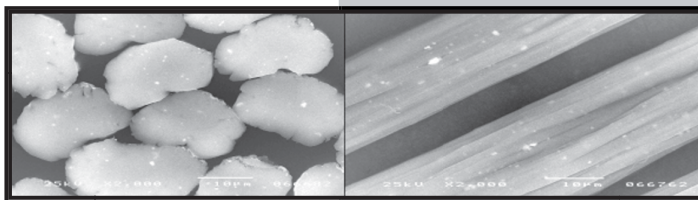
Prace finansowane w ramach NCN (Narodowe Centrum Nauki) projektu N 508487636.

Piśmiennictwo

- [1] Noistering, J.F.: Carbon fibre composites as stay cables for bridges. Applied composites materials, 7, 2000, 139-150.
- [2] Patent polski PL 121830B2.
- [3] Bahl, O. P., Mathur, R. B., Kundra, K. D.: Fiber Sci. Technol. 15, 1981, 147.
- [4] Chari, S. S., Bahl, O. P., Mathur, R. B.: Fibre Sci. Technol. 15, 1981, 153.

TABELA 2. Udział procentowy por, wartości sorpcji, retencji włókien PAN zawierających nanododatek $\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.
TABLE 2. The porous structure and sorption properties of PAN fibers containing $\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ nanoparticles.

Symbol próbki Sample Symbol	Całkowita objętość por Total volume of pores [cm ³ /g]	Objętość por do 1000nm Volume of pores for pores radii 3-100nm [cm ³ /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna Total internal surface of pores [m ² /g]	Sorpcja wilgoci 65% RH Moisture sorption at 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci 100% RH Moisture sorption at 100% RH [%]	Retencja wody Water retention [%]
PW1	0,2867470	0,10720	25,780	1,57	6,3	8,69
PWR1	0,1657895	0,08686	17,798	1,58	6,14	7,44
PW2	0,2758621	0,09653	23,521	1,69	7,61	9,05
PWR2	0,2630769	0,08618	19,774	1,31	6,97	7,24
PW3	0,9583333	0,19793	21,441	1,87	7,82	9,23
PWR3	0,2631579	0,06050	10,039	1,21	8,38	---
PW4	0,4523256	0,20435	26,974	1,4	7,83	13,83
PWR4	0,4609756	0,18051	23,545	1,83	9,59	---



RYSUNEK.1. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego, widok wzdłużny i przekrój poprzeczny.
FIGURE.1. SEM images from Canning electron microscopy longitudinal view and cross-section.

sorption values are related to the hydrophobic nature of the material. With the water retention parameter, the change in the value is minor: 7.44-13.83%. The highest tenacity of 31.80 cN/tex is achieved with an extremely negative as-spun draw ratio (-40%). The nanoadditive incorporated into the material did not lead to a changed cross section of the resulting fibres. They have a characteristic bean shape typical of the material (FIGURE 1).

Conclusions

1. When optimised draw distribution was used, higher total draw ratio values were achieved, which led to higher susceptibility to deformation of the fibres spun and, therefore, improved tenacity.

2. With a two-stage draw distribution with an optimised draw of 0.7 max, fibres with higher tenacity were obtained than for a similar process at the maximum draw value.

3. Fibres with the highest tenacity of 41.94 cN/tex are obtained with the extremely negative as-spun draw ratio of -40%.

4. The fibres have low porosity and low water sorption properties related mainly to the nature of the material and the porous charac-

ter of obtained fibres.

Acknowledgements

The work is financed under NCN (National Centre of Science) project N508487636

References

- [5] Mikołajczyk, T.; Boguń M.; Kowalczyk, A. Fibres&Textiles in Eastern Europe 2005, 3,30.
- [6] Boguń, M.; Mikołajczyk, T.; Kurzak, A.; Błażewicz, M.; Rajzer, I. Fibres&Textiles in Eastern Europe 2006,2, 13.
- [7] Mikołajczyk, T., Modyfikacje sposobu wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych 1997,12-16.