

Będzie to podstawą do opracowania warunków wytwarzania włókien PGLA z udziałem nanoproszku ceramicznego metodą z roztworu na mokro.

## Podziękowania

W pracy wykorzystano część badań wykonanych w ramach pracy magisterskiej Pani Iwony Niewiadomskiej. Autorzy dziękują Panu Dr. Piotrowi Dobrzyńskiemu za zsyntezowanie PGLA.

Maciej Boguń Stypendysta programu Mechanizm WIDDOK współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz Budżetu Państwa (numer umowy Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).

## Acknowledgement

A part of research performed within the M.Sc. thesis by Mrs. Iwona Niewiadomska was used in the above presented study. Authors thank Dr. Piotr Dobrzyński for synthesised of PGLA. The author Maciej Boguń is a grant holder of "Mechanizm WIDDOK" programme supported by European Social Fund and Polish State (contract number Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).

## Piśmiennictwo

- [1] Rezwan, K.; Chen, Q.Z.; Blaker, J.J.; Aldo Roberto Boccaccini *Biomaterials* 2006, 27, 3413
- [2] Södergard, A.; Stolt, M. *Prog Polym Sci* 2002, 27, 1123
- [3] Thomson, R.C.; Wake M.C.; Yaszemski M.J.; Mikos A.G. *Adv Polym Sci* 1995, 122, 245
- [4] Agrawal C.M.; Stolt M. *Prog Polym Sci* 2002, 27, 1123
- [5] Kim H.D.; Bae E.H.; Kwon I.C.; Pal R.R.; Nam J.D.; Lee D.S. *Biomaterials* 2004, 25, 2319

## References

- [6] Buczyńska, J.; Pamuła, E.; Błażewicz, S.; et al. *Engineering Biomaterials* 2005, 47-53, 81
- [7] Fuchs J.R.; Nasser B.A.; Vacanti J.P. *Ann Thorac Surg* 2001, 72, 577
- [8] P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, H. Janeczek, M. Bero *Macromolecules* 34, 2001, 5090

## ZAWIERAJĄCE WIELOŚCIENNE NANORURKI WĘGLOWE PREKURSOROWE WŁÓKNA PAN

MACIEJ BOGUŃ\*, TERESA MIKOŁAJCZYK\*, ANDRZEJ KURZAK\*, STANISŁAW BŁAŻEWICZ\*\*, ANETA FRĄCZEK\*\*

\*KATEDRA WŁÓKNIEN SZTUCZNYCH, WYDZIAŁ INŻYNIERII I MARKETINGU TEKSTYLÓW, POLITECHNIKA ŁÓDZKA

\*\*KATEDRA BIOMATERIAŁÓW,

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, AGH KRAKÓW

E-MAIL: MACIEK.BOGUN@WP.PL, MIKOLTER@MAIL.P.LODZ.PL

### Streszczenie

Przeprowadzono badania właściwości reologicznych roztworów przedziałniczych poliakrylonitrylu zawierających nanorurki węglowe w *N,N*-dimetyloformamidzie. Następnie przeprowadzono badania nad otrzymywaniem prekursorowych włókien PAN zawierających różne udziały nanododatku. Otrzymane włókna PAN zawierające 3% nanorurek węglowych charakteryzowały się wysoką wytrzymałością właściwą na poziomie 34 cN/tex i wydłużeniem przy zerwaniu na poziomie 12%.

**Słowa kluczowe:** włókna prekursorowe, włókna węglowe, nanorurki węglowe  
[*Inżynieria Biomateriałów*, 58-60,(2006),79-82]

### Wstęp

Zastosowanie nanotechnologii w procesie wytwarzania prekursorowych włókien poliakrylonitrylowych pozwala na modyfikację właściwości uzyskanych z nich włókien węglowych, co może przyczynić się do większego zainteresowania inżynierii biomateriałowej tym tworzywem. Jak to potwierdziły nasze wcześniejsze badania [1-5] wprowadzenie do tworzywa włókien prekursorowych różnego

## PRECURSOR PAN FIBRES CONTAINING CARBON NANOTUBES

MACIEJ BOGUŃ\*, TERESA MIKOŁAJCZYK\*, ANDRZEJ KURZAK\*, STANISŁAW BŁAŻEWICZ\*\*, ANETA FRĄCZEK\*\*

\*DEPARTMENT OF MAN-MADE FIBERS. FACULTY OF TEXTILE ENGINEERING AND MARKETING, TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ

\*\*DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,

FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, AGH-UST, CRACOW.

E-MAIL: MACIEK.BOGUN@WP.PL, MIKOLTER@MAIL.P.LODZ.PL

### Abstract

The rheological properties of carbon nanotubes-containing PAN spinning solutions in *N,N*-dimethylformamide have been examined. Then, trials have been carried out to prepare precursor PAN fibres containing various contents of the nanoadditive. The obtained PAN fibres containing 3% of carbon nanotubes shows a high tenacity, at a level of 34 cN/tex, and an elongation at break of 12%.

**Key words:** precursor fibres, carbon fibres, carbon nanotubes  
[*Engineering of Biomaterials* 58-60,(2006),79-82]

### Introduction

The use of nanotechnology in the production of precursor polyacrylonitrile (PAN) fibres allows one to modify the properties of carbon fibres obtained from the precursor. This can arouse greater interest of biomaterial engineers in this kind of modified polymers. As confirmed by our previous studies [1-5], the incorporation of various ceramic nanoadditives into the precursor fibre-forming polymer makes it possible to produce fibres with new features incomparable with those of conventional synthetic fibres.

rodzaju ceramicznych nanododatków umożliwiają nadanie im szeregu nowych cech niespotykanych dotąd we włóknach klasycznych.

Wprowadzenie do prekursorowych włókien poliakrylonitrylowych nanorurek węglowych spowoduje zmianę właściwości elektrycznych włókien w kierunku elektroprzewodzących, jak również może przyczynić się do polepszenia właściwości mechanicznych uzyskanych z nich włókien węglowych, a w szczególności zwiększenia wydłużenia przy zerwaniu. Oprócz zmiany właściwości elektrycznych oraz mechanicznych modyfikacja nanorurkami tworzywa prekursorowych włókien PAN może przyczynić się do wzrostu ich porowatości i w związku z tym porowatości włókien węglowych. Uzyskane w ten sposób włókna węglowe o właściwościach antyelektrostatycznych mogą mieć szerokie zastosowanie przy wytwarzaniu materiałów ochraniających sprzęt medyczny przed zaburzeniami elektrostatycznymi, jak również w implantologii ze względu na podwyższoną porowatość sprzyjającą łatwiejszemu wiązaniu macierzystych komórek z wprowadzonym do organizmu implantem

Celem pracy jest przeprowadzenie badań reologicznych roztworów przedzalnicych poliakrylonitrylu w DMF-ie zawierających wielościennie nanorurki węglowe. W ramach pracy zostaną przeprowadzone badania wstępne nad formowaniem włókien z nanokompozytu PAN oraz określone zostaną ich właściwości wytrzymałościowe.

## Materiały i metody badawcze

Do sporządzenia roztworów przedzalnicych został wykorzystany terpolimer poliakrylonitrylu o nazwie handlowej Mavilon (węgierskiej firmy Zoltek), którego charakterystyka została przedstawiona w naszej wcześniejszej pracy. [6]

W pracy wykorzystano nanorurki węglowe firmy NanoCraft, Inc. produkującej nanomateriały o różnym stopniu czystości. Nanorurki węglowe otrzymano metodą CVD bez dodatku katalizatora. MWNT-A mają średnicę od 5 do 20nm oraz długość od 300 do 2000nm. MWNT-A oprócz nanorurek (20 do 30%) zawierają jeszcze inne nanometryczne struktury wieloboczne (50 do 70%) oraz cząstki grafitu.

Przed wprowadzeniem do roztworu nanorurki poddano działaniu ultradźwięków przez okres 1 h.

Do oznaczenia właściwości reologicznych roztworów przedzalnicych stosowano reometr rotacyjny Rheotest RV. Pomiary przeprowadzono w zakresie szybkości ścinania do 146,8 1/s, w temperaturze 20°C przy użyciu cylindra „H”. Parametry reologiczne  $n$  i  $K$  wyznaczono na podstawie krzywych płynięcia przedstawionych w układzie logarytmicznym, bez uwzględniania zakresu naprężenia ścinającego poniżej 10 działek odczytu

Włókna formowano metodą z roztworu na mokro przy zastosowaniu przedzarki wielokolaboratoryjnej umożliwiającej stabilizację parametrów technologicznych na założonym poziomie oraz ciągłą ich kontrolę. Stosowano dyszę przedzalnicy 240 otworową o średnicy otworków 0,08 mm. Proces zestalania włókien przeprowadzono w kąpeli zawierającej wodny roztwór DMF-u o stężeniu w zakresie 40–70% i temperaturze 15–30°C. Proces rozciągu realizowano dwuetapowo: w kąpeli plastyfikującej (wodny roztwór DMF-u o stężeniu 50–70% i temperaturze 70°C) oraz w atmosferze przegrzanej pary wodnej (temperatura 135–140°C). Po procesie płukania włókna były suszone w temperaturze 20–40°C w warunkach izometrycznych.

Właściwości mechaniczne wyznaczono dla wiązki włókien według Normy Polskiej PN-85/P-04761/04, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej typu Instron serii IX, sprzężonej z programem komputerowym.

The incorporation of carbon nanotubes into precursor PAN fibres will allow one to impart electro-conductive properties to the resultant fibres as well as to improve the mechanical properties of final carbon fibres, including increased elongation at break. In addition to the changes in electric and mechanical properties, the modification of precursor PAN fibres with carbon nanotubes may increase their porosity and consequently the porosity of carbon fibres. Carbon fibres with antistatic properties, obtained in this way, can find their wide application in the production of materials to protect medical equipment against electrostatic disturbances as well as in implantation owing to their increased porosity facilitating the combination of parent cells with the incorporated implant.

The aim of the present study is to examine the rheological properties of spinning solutions of carbon nanotubes-containing PAN in DMF. There will be also carried out preliminary trials of PAN nanocomposite fibre formation. The mechanical properties of the obtained fibres will also be tested.

## Material and methods

Spinning solutions were prepared from PAN terpolymer, Mavilon, from Hungarian firm Zoltek, whose characteristics was given in our previous paper [6].

Carbon nanotubes, used in this study, were provided by NanoCraft, Inc. They were prepared by the CVD method without catalyst. The diameter of MWNT-A ranges from 5 nm to 20 nm and length from 300 nm to 2000 nm. In addition to nanotubes (20–30%), MWNT-A contain also other nanometric polyhedral structures (50 – 70%) and graphite particles.

Prior to incorporation into solution, the nanotubes were treated with ultrasounds for 1 h.

Fibres were spun from the polymer solution by the wet-spinning process using a laboratory-spinning machine, whose construction made it possible to stabilise the technological parameters at a required level under continuous control. A spinneret with 240 orifices of a diameter of 0.08 mm was used. The fibre solidification process was carried out in a bath containing DMF solution with concentration ranging from 40% to 70% at 15–30°C. The drawing process was performed in two stages: in a plasticising bath (aqueous DMF solution with a concentration of 50–70%) at a temperature of 70°C and under superheated steam (temperature 135–140°C). After rinsing, the fibres obtained were dried at 20–40°C under isometric conditions.

The mechanical properties of fibre bundles were tested according to Polish Standard PN-85/P-04761/04 with the use of Instron tester, series IX, coupled with a computer program.

## Results and discussion

Based on the obtained flow curves (FIG.1) of 22% PAN solution and both spinning solutions containing carbon nanotubes, one can state that these solutions are non-Newtonian fluids rarefied by shearing without flow limits. Table 1 contains the values of rheological parameters of the solution under investigation. The incorporation of nanotubes into spinning solutions causes their non-Newtonian character to be even more distinct, which is indicated by the decreased value of rheological parameter “ $n$ ” and the increased parameter “ $K$ ” at the same time (Table 1). More non-Newtonian character is shown by the solution containing 3% of nanotubes, which is due to its higher polymer.

The strength properties of PAN fibres without any nanoadditive and PAN fibres containing 3% and 5% of carbon nanotubes. All the fibres were spun at the same value of as-spun draw ratio (-40%) and different total draw ratios being maximal

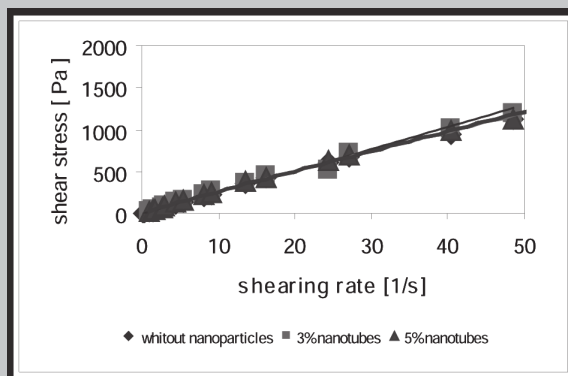
## Dyskusja wyników

Na podstawie uzyskanych krzywych płynięcia (RYS.1) 22% roztworu poliakrylonitrylu oraz obu roztworów przedzalniczych zawierających nanorurki można stwierdzić, iż roztwory te są cieczami nienewtonowskimi, rozrzedzonymi ścinaniem bez granicy płynięcia. W tabeli 1 zamieszczono wartości parametrów reologicznych otrzymanych dla badanych roztworów. Wprowadzenie do roztworu przedzalniczego nanorurek uwidacznia się pogłębieniem nienewtonowskiego charakteru cieczy, o czym świadczy zmniejszenie się wartości parametru reologicznego „n”, przy jednoczesnym wzroście parametru „K” (TAB.1). Bardziej nienewtonowski charakter wykazuje roztwór zawierający 3% nanorurek, jednakże spowodowane jest to większą ilością polimeru w roztworze.

W TABELI 2 umieszczono właściwości wytrzymałościowe włókien PAN bez nanododatku oraz włókien PAN zawierające 3% nanorurek węglowych i 5% nanorurek węglowych. Wszystkie rodzaje włókien formowano przy takiej samej wartości wyciągu filierowego (-40%) i różnych maksymalnych dla danej próbki wartościach rozciągu całkowitego. Wprowadzenie do tworzywa włókien niewłóknotwórczego nanododatku spowodowało gwałtowne obniżenie podatności tworzywa na deformacje w etapie rozciągu. Z analizy otrzymanych wyników właściwości wytrzymałościowych wynika, iż dla włókien zawierających nanorurki węglowe obserwuje się spadek wytrzymałości właściwej z poziomu 47cN/tex do wartości 34 cN/tex dla włókien z 3% udziałem nanorurek węglowych oraz do poziomu 29 cN/tex w przypadku 5% udziału nanododatku. Większy spadek wytrzymałości właściwej dla włókien zawierających nanorurki węglowe w ilości 5% oprócz niższej wartości stężenia roztworu przedzalniczego (20%) spowodowany jest najprawdopodobniej zachodzącym zjawiskiem aglomeracji nanorurek węglowych w roztworze przedzalniczym. Natomiast w przypadku wydłużenia przy zerwaniu obserwowany jest nieznaczny wzrost tego parametru o około 3% dla włókien z 5% udziałem nanododatku i około 1% w przypadku włókien zawierających 3% nanorurek węglowych w porównaniu do klasycznych włókien PAN.

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania reologiczne roztworów przedzalniczych wykazały, że z wprowadzeniem nanorurek węglowych związane jest pogłębienie nienewtonowskiego charakteru cieczy, o czym świadczy obniżenie parametru reologicznego „n”, przy wzroście parametru reologicznego „k”. Badania nad formowaniem prekursorowych włókien PAN zawierających w swojej budowie rozproszone nanorurki węglowe wykazały, iż korzystniejsze z punktu widzenia uzyskiwanych właściwości wytrzymałościowych jest stosowanie 22% roztworu przedzalniczego poliakrylo-



**RYS.1. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla stosowanych roztworów przedzalniczych.**

**FIG.1. Dependence of shearing stress on the shearing rate of the spinning solutions used.**

for the given sample. The incorporation of the non-fibre-forming additive into the polymer considerably decreased the polymer susceptibility to deformation during the drawing stage. The results of testing fibre strength properties show that the tenacity of fibres containing 3% of carbon nanotubes is decreased from 47 cN/tex to 34 cN/tex and that of fibres containing 5% of carbon nanotubes decreases to 29 cN/tex. The latter higher drop is probably due to the agglomeration of carbon nanotubes in this spinning solution, whose concentration is somewhat lower (20%).

On the other hand, the elongation at break is slightly increased: by about 3% for the fibres containing 5% of nanotubes and by about 1% for the fibres containing 3% of nanotubes as compared to conventional PAN fibres.

Roztwór przedzalniczy Spinning solution	Parametry n i K po 24h od sporządzenia Rheological parameters n and K storage for 24 h	
	n	K
22%PAN	0,964	27,50
22%PAN+ 3% nanorurek / nanotubes	0,932	31,08
20%PAN+ 5%nanorurek / nanotubes	0,956	28,83

**TABELA 1. Właściwości reologiczne roztworów poliakrylonitrylu w dimetyloformamidzie bez nanorurek oraz z nanorurkami węglowymi**  
**TABLE 1. Rheological properties of PAN solution in DMF without and with carbon nanotubes.**

Symbol próbki Symbol of sample	Wyciąg fillerowy As-spun draw out ratio [%]	Rozciąg całkowity Total draw ratio [%]	Masa liniowa włókien Linear mass of fibres [tex]	Wytrzymałość właściwa Tenacity [cN/tex]	Odchylenie standardowe Standard deviation [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu Elongation at break [%]	Odchylenie standardowe [%] Standard deviation [%]
PAN	-40	1054,00		47,34		11,51	
PAN 3	-40	783,18	53,15	34,57	1,39	12,27	0,64
PAN 9	-40	696,17	54,22	29,60	0,99	14,41	0,66

**TABELA 2. Właściwości wytrzymałościowe, włókien PAN bez i z nanododatkiem.**

**TABLE 2. Strength properties of PAN fibres without and with nanoadditives.n nanotubes.**

nitrylu zawierającego 3% nanododatku w przeliczeniu na polimer. Otrzymane włókna charakteryzują się wysoką na poziomie 34 cN/tex wytrzymałością właściwą i nieznacznie zwiększonym wydłużeniem przy zerwaniu. Dalsze prace zespołu dotyczyć będą określenia wpływu metody wprowadzania nanorurek węglowych oraz podstawowych parametrów procesu formowania (temperatury kąpieli koagulacyjnej, wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego) na właściwości mechaniczne i strukturę porowatą otrzymanych włókien. Opracowane warunki wytwarzania prekursorowych włókien PAN zawierających w swojej budowie rozproszone nanorurki węglowe pozwolą na otrzymywanie nowego typu włókien węglowych przeznaczonych zarówno do celów technicznych jak i medycznych.

### Podziękowania

Maciej Boguń Stypendysta programu Mechanizm WIDDOK współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz Budżetu Państwa (numer umowy Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).

### Conclusion

The performed rheological examinations of PAN spinning solutions have shown that the incorporation of carbon nanotubes into them makes their non-Newtonian character even more distinct, as confirmed by the decrease value of rheological parameter "n" and the increased value of parameter "K". The trials of spinning precursor PAN fibres containing carbon nanotubes dispersed in their structure have indicated that considering the strength properties it is more beneficial to use the 22% spinning solution of PAN containing 3% of the nanoadditive. The obtained fibres are characterised by a high tenacity, at a level of 34 cN/tex and slightly increased elongation at break. Further studies of the group will concern the assessment of the effects of carbon nanotube addition procedure and the basic spinning parameters (temperature of the coagulation bath, as-spun draw ratio and total draw ratio) on the mechanical properties and porous structure of the fibres. The developed conditions of producing precursor PAN fibres containing dispersed carbon nanotubes will allow one to obtain a new type of carbon fibres designed for both technical and medical applications.

### Acknowledgement

The author Maciej Boguń is a grant holder of "Mechanizm WIDDOK" programme supported by European Social Fund and Polish State (contract number Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).

### Piśmiennictwo

- [1] Mikołajczyk T.; Boguń M.; Piekarczyk I.; Błażewicz M.; Wołoska-Czapnik D. Inżynieria Biomateriałów 2004, 38-42, 224  
 [2] Mikołajczyk T.; Boguń M.; Kowalczyk A. Fibres&Textiles in Eastern Europe 2005, 3, 30  
 [3] Mikołajczyk, T.; Rabiej, S.; Boguń, M. J Appl Polym Sci 2006, 101, 760

### References

- [4] Mikołajczyk T.; Boguń M.; Błażewicz M.; Piekarczyk I. J Appl Polym Sci 2006, 100, 2881  
 [5] Boguń M.; Mikołajczyk T.; Kurzak A.; Błażewicz M.; Rajzer I. Fibres&Textiles in Eastern Europe, 2006, 2, 13  
 [6.] Mikołajczyk T.; Boguń M. Fibres&Textiles in Eastern Europe 2005, 1, 28

## MIKROSTRUKTURA WYBRANYCH STOMATOLOGICZNYCH BIOMATERIAŁÓW METALICZNYCH PO INKUBACJI W SYNTETYCZNYM OSOCZU

ADAM BRZEZIAK\*, JOANNA PODPORSKA\*\*

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,  
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

\*WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ

\*\*WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI

### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań mikroskopowych stomatologicznych biomateriałów metalicznych wybranych spośród stopów Ni-Cr-Mo oraz materiałów tytanowych, po okresie 4 tygodni inkubacji w płynie SBF. Przeprowadzono badania mikrostruktury powierzchni oraz analizę chemiczną w mikroobszarach (EDS). Badania mikroskopowe warstw, którymi pokryły się próbki po termostatowaniu przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) z mikroanaliza-

## MICROSTRUCTURE OF DENTAL METALLIC BIOMATERIALS AFTER INCUBATION IN SYNTHETIC BODY FLUID

ADAM BRZEZIAK\*, JOANNA PODPORSKA\*\*

AGH-UST, UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,  
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

\*FACULTY OF METALS ENGINEERING AND INDUSTRIAL COMPUTER SCIENCE

\*\*FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS

### Abstract

The paper presents the results of microscopic examination of dental metallic biomaterials selected from Ni-Cr-Mo alloys and titanium materials after a four-week incubation in SBF solution. The surface microstructure examination and chemical microrange analysis (EDS) were conducted. The microscopic examination of layers which covered the samples after keeping in SBF solution were performed using a scanning electron microscope (SEM) with energy-dispersive (EDS) X-ray microanalyser. Based on