

WSTĘPNE BADANIA NAD WŁÓKNAMI POLIAKRYLONITRYLOWYMI MODYFIKOWANYMI NANOCZĄSTECZKAMI MAGNETYTU DO ZASTOSOWAŃ W INŻYNIERII BIOMATERIAŁÓW

M. WÓJCIK^{*}, K. NOWICKA^{*}, T. MIKOŁAJCZYK^{**},
J. CHMIST^{***}, H. FIGIEL^{***}, S. BŁAŻEWICZ[†]

^{*}AGH, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,
KATEDRA BIOMATERIAŁÓW, KRAKÓW, POLSKA

^{**}POLITECHNIKA ŁÓDZKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII I MARKETINGU TEKSTYLIIÓW, KATEDRA WŁÓKIEN STUCZNYCH, ŁÓDŹ, POLSKA

^{***}AGH, WYDZIAŁ FIZYKI I INFORMATYKI STOSOWANEJ,
ZAKŁAD FIZYKI CIAŁA STAŁEGO, KRAKÓW, POLSKA

[*Inżynieria Biomateriałów*, 58-60,(2006),246-248]

Wstęp

Nanocząsteczki magnetytu [Fe_3O_4] dzięki swoim rozmiarom i właściwościom należą obecnie do bardziej interesujących materiałów mogących znaleźć zastosowanie w medycynie i biotechnologii. Nanocząsteczki są porównywalne do wirusów (20-500 nm), białek (5-10 nm) i genów (2 nm szerokości i 10-100 nm długości). Cząsteczki o wymiarach rzędu kilku nanometrów mają duże rozwinięcie powierzchni, co pozwala na łatwą ich modyfikację, a to w połączeniu z właściwościami magnetycznymi daje duże możliwości zastosowania w medycynie. Wykorzystywane są między innymi do wzmocnienia kontrastu w obrazowaniu przy pomocy rezonansu magnetycznego (MRI) [1,2,3]. Dzięki właściwościom magnetycznym nanocząsteczki tlenku żelaza mogą być manipulowane zewnętrznym gradientem pola magnetycznego. Daje to możliwość wykorzystania ich do rozprowadzania leków. W konwencjonalnej terapii leki podawane dożylnie rozprowadzane są przez układ krwionośny po całym organizmie. Kiedy konieczne jest zastosowanie terapii miejscowej podawane są duże dawki leku (często toksyczne). Wiążąc leki z małymi biokompatybilnymi nanocząsteczkami magnetycznymi mamy możliwość precyzyjnego przemieszczania ich gradientem zewnętrznego pola magnetycznego [4,5]. Innym zastosowaniem nanocząsteczek magnetytu jest ich wykorzystanie do diagnozowania i leczenia nowotworów mózgu umiejscowionych w rejonie nie operacyjnym. Badania nad tą metodą prowadzi firma MagForce Nanotechnologies AG [6]. Polega ona na wprowadzeniu zawiesiny nanocząsteczek w obszar nowotworu. Po wchłonięciu przez chore komórki magnetytu, pacjent umieszczony zostaje w zewnętrznym polu magnetycznym. Poprzez interferencje promieniowania tlenek żelaza zostaje podgrzany do temperatury 40-70°C, co powoduje niszczenie komórek nowotworowych. Innym potencjalnym obszarem zastosowania magnetytu jest wprowadzenie nanocząsteczek do osnowy polimerowej, stanowiącej materiał implantacyjny. Jednym z możliwych rozwiązań jest wprowadzenie nanocząsteczek do roztworu polimeru, z którego można otrzymywać włókna. W pracy niniejszej przedstawiono wstępne wyniki badań nad możliwością otrzymywania włókien poliakrylonitrylowych zawierających nanocząsteczki magnetytu. Włókna takie będą prekursorem do wytwarzania w dalszych badaniach biogodnych włókien węglowych modyfikowanych nanocząsteczkami.

PRELIMINARY STUDY ON POLYACRYLONITRILE-BASED FIBRES MODIFIED WITH MAGNETITE NANOPARTICLES FOR BIOMATERIALS ENGINEERING

M. WÓJCIK^{*}, K. NOWICKA^{*}, T. MIKOŁAJCZYK^{**},
J. CHMIST^{***}, H. FIGIEL^{***}, S. BŁAŻEWICZ[†]

^{*}AGH-UST, FACULTY OF MATERIAL SCIENCE AND CERAMICS,
DEPARTMENT OF BIOMATERIAL, KRAKOW, POLAND

^{**}TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,
FACULTY OF TECHNICAL ENGINEERING AND MARKETING,
DEPARTMENT OF MAN-MADE FIBRES, LODZ, POLAND

^{***}AGH-UST, FACULTY OF PHYSICS AND APPLIED COMPUTER
SCIENCE, DEPARTMENT OF SOLID STATE PHYSICS,
KRAKOW, POLAND

[*Engineering of Biomaterials*, 58-60,(2006),246-248]

Introduction

Nowaday magnetite nanoparticles [Fe_3O_4] due to their size and properties belong to interesting materials considered be used in medicine and biotechnology. Their size is comparable to viruses (20-500nm), protein (5-10 nm) or genes (2 nm wide and 10-100 nm long). Particles of the size of several nanometers have a large surface area which allows for their easy modification. Such features, combined with their magnetic properties allow for their broad use in medicine.

They are used, among other things, to enhance contrast in magnetic resonance imaging (MRI) [1,2,3]. Thanks to magnetic properties of iron oxide, such nanoparticles can be manipulated by external magnetic field gradient. Thus, they can be used in drug delivery. In conventional treatment, drugs which are administered intravenously are spread through circulatory system all over the organism. When local therapy is necessary, big doses of drug are administered (often toxic). Fixing drugs with small, biocompatible magnetic nanoparticles allows for their safe transportation through external magnetic field gradient [4,5]. Magnetite nanoparticles can be also used in diagnosis and treatment of brain tumours placed in inoperable areas. Research on this method is conducted by MagForce Nanotechnologies AG [6]. In this method, fluid of nanoparticles is injected into tumour area. When cancerous cells absorb magnetite particles the patient is placed in external magnetic field. Through magnetic interference iron oxide is heated up to 40-70°C which leads to destruction of cancerous cells. Magnetite can also potentially used to introduce nanoparticles into polymer matrix of implantation materials. One of the possible methods is to introduce nanoparticles into polymer solution from which fibres can be obtained.

This work presents preliminary study on the possibility to obtain polyacrylonitrile fibres modified with magnetite nanoparticles. Such fibres will constitute basis for further research on biocompatible carbon fibres modified by nanoparticles.

Materials and methods

Magnetite nanoparticles were obtained at the Department of Biomaterials of the University of Science and Technology in Krakow. The fibres were spun by the wet process from solution of a laboratory machine at the Faculty of Textile Engineering and Marketing of Technical University in Łódź with

Materiały i surowce

Nanocząsteczki magnetytu zostały otrzymane w Katedrze Biomateriałów, Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie. Włókna formowano laboratoryjne na Wydziale Inżynierii i Marketingu Tekstyliów Politechniki Łódzkiej metodą z roztworu na mokro przy użyciu jako rozpuszczalnika dimetyloformamidu (DMF). Proszek magnetytu został dodany do roztworu poli(akrylonitrylu) (PAN) i DMF w ilości 5% lub 10% w stosunku do masy polimeru. Otrzymano w ten sposób włókna:

- Włókna kompozytowe PAN/Fe₃O₄ (5%wag./na polimer magnetytu w 22% roztworze PAN w DMF), oznaczone jako F1
- Włókna kompozytowe PAN/Fe₃O₄ (10%wag./na polimer magnetytu w 22% roztworze PAN w DMF), oznaczone jako F2

Tak otrzymane włókna PAN poddane zostały obróbce termicznej mającej na celu ustabilizowanie i zkarbonizowania struktury. Utlenianie włókien prowadzone było w temperaturze 220°C przez 8 godzin. W następnym etapie już ustabilizowane włókna poddano karbonizacji w atmosferze ochronnej argonu przez 3 godziny, przy średniej szybkości ogrzewania 5,5°C/min, do temperatury końcowej 1000°C. Właściwości mechaniczne określono przy użyciu maszyny Zwick model-1435. Wykonane zostały także pomiary właściwości magnetycznych przy wykorzystaniu magnetometru wibracyjnego firmy Lake Shore. W artykule przedstawiono tylko wyniki badań właściwości magnetycznych włókien wyjściowych (prekursorów).

Wyniki i dyskusja

Wyniki pomiarów magnetycznych dla włókien poliakrylonitrylowych z dodatkiem magnetytu przedstawiono w postaci histerezy w układzie natężenie zewnętrznego pola magnetycznego – namagnesowanie względne (RYS.1). Czysty magnetyt stanowił próbkę odniesienia. Na podstawie otrzymanych wyników można powiedzieć, że właściwości magnetyczne włókien (superparamagnetyzm) PAN z 5 i 10 % zawartością magnetytu są bardzo podobne. Kształt krzywych namagnesowania tych włókien jest identyczny z

Rodzaje włókien Type of fibre	M [emu/g]	Zawartość magnetytu, [%wag.] Magnetite amount, [wt%]
F1	1,7	3,5
F2	3,4	7,1

TABELA 1. Wartość namagnesowania i szacowana zawartość magnetytu we włóknach F1 i F2.
TABLE 1. Magnetization value and estimated amount of magnetite in fibres F1 and F2.

dimetyloformamidu (DMF) as the solvent. Magnetite powder was added into polyacrylonitrile (PAN) and DMF solution in order to obtain 5% or 10% concentration of additive in the fibres. In this way the following fibres were obtained:

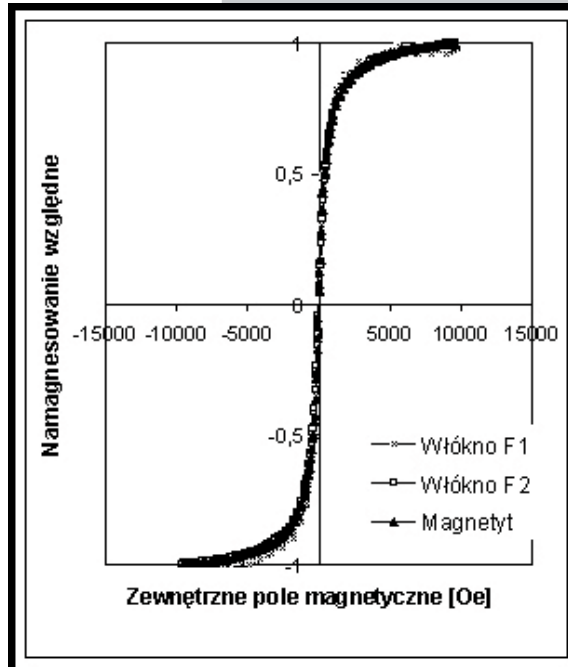
- composite fibre PAN/Fe₃O₄ (5%weight of magnetite/polymer in 22% solution of PAN was solved in DMF solution) named F1;
- composite fibre PAN/Fe₃O₄ (10%weight of magnetite/polymer in 22% solution of PAN was solved in DMF solution) named F2;

Such obtained PAN fibres were subjected to thermal processing in order to stabilize and carbonize them. Fibres were stabilized in the temperature of 220°C for 8 hours in air atmosphere. In the next stage already stabilized fibres

were subjected to the process of carbonization in argon protective atmosphere for 3 hours, up to 1000°C, with the mean heating rate of 5.5 °C/minute. Mechanical properties were assessed with the use of Zwick machine, model 1435. Magnetic properties were measured with the use of Lake Shore vibratory magnetometer.

Results and discussion

Results of magnetic measurement for PAN fibres doped with magnetite are presented in the form of hysteresis in the external magnetic field intensity layout - relative magnetization (FIG.1). Pure magnetite was the sample of reference. The results indicate that magnetic properties of PAN fibres (superparamagnetism) with 5 and 10% of magnetite are very similar. The shape of magnetic curves of these fibres is identical with magnetic



RYS.1. Porównanie wyników pomiarów magnetycznych dla włókien poliakrylonitrylowych z 5% (F1) i 10% (F2) dodatkiem magnetytu oraz dla magnetytu wprowadzonego do tych włókien, w układzie natężenie zewnętrznego pola magnetycznego – namagnesowanie względne.

FIG.1. Comparison of the results of the magnetic measurements for PAN with 5% (F1) and 10% (F2) of magnetite and magnetite added to these fibres in the external magnetic field intensity layout - relative magnetization.

Rodzaje włókien Type of fibre	Wytrzymałość Tensile strength [MPa]	Moduł Younga Young's modulus [GPa]	Wydłużenie przy zerwaniu Elongation at break [%]
PAN	490±20	9,5±0,2	12,9±0,3
F1	477±49	11±1,6	10,31±1,3
F2	379±39	9,5±0,8	11,28±0,95
F2	379±39	9,5±0,8	11,28±1,0

TABELA 2: Właściwości mechaniczne włókien PAN, F1 i F2.
TABLE 2: Mechanical properties of PAN, F1 and F2 fibres.

krzywą magnesowania otrzymaną dla proszku magnetytu dodawanego do włókien. Pozwala to sądzić, że proszek ten nie ulega przemianom chemicznym na etapie wytwarzania włókien polimerowych. Dzięki temu na podstawie wartości nasycenia namagnesowania dla tego materiału można ocenić zawartość proszku magnetytu we włóknach. Rozbieżności zmierzonej zawartości nanododatku we włóknach w porównaniu do ilości wprowadzonej do roztworu przędzalniczego może sugerować jego częściowe usuwanie w procesie formowania włókien. W TABELI 1 zestawiono otrzymane wyniki. Właściwości mechaniczne włókien PAN oraz włókien F1 i F2 zostały przedstawione w TABELI 2. Jak wynika z TABELI większa koncentracja nanododatku magnetytu powoduje obniżenie wytrzymałości mechanicznej włókien natomiast nieznacznie wpływa na moduł Younga i odkształcenie włókien przy zerwaniu.

Wnioski

1. Włókna z większą ilością nanododatku (10% w roztworze przędzalniczym-F2)) wykazywały spadek wytrzymałości mechanicznej.
2. Ilość zastosowanego nanododatku ma niewielki wpływ na moduł Younga i odkształcenie włókien podczas zerwania.
3. Właściwości magnetyczne zastosowanego tlenku żelaza nie uległy zmianie podczas formowania włókien i mogą one stanowić w dalszych badaniach prekursor do otrzymywania włókien węglowych modyfikowanych nanocząsteczkami magnetytu.

Podziękowania

Praca była realizowana w ramach projektu badawczego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (projekt nr: 3T08D0328)

Piśmiennictwo

- [1] Tartaj P., Gonzales-Correno T., Sereba C.J., *Adv Mater* 2001; 13; 1620-4
 [2] Harisinghani MG., Jhaveri KS., Weissleder r., Schima W. Saini S., Hahn PF., Mueller R., *Clin Radial* 2001; 56; 714-24
 [3] Earls JP., Bluemke DA., *MRI Clin North Am* 1999; 7(2); 255-73

curve of the magnetite powder added. Thus, it may be assume, that the powder does not undergo disintegration in the process of polymer fibres' spinning. On the basis of magnetization saturation for this material the content of magnetite powder in the fibres can be assessed. Differences between the amount of nanomagnetite in fibres in comparison to the amount of magnetite added into the spinning solution suggest on the washing away during in the spinning process. TABLE 1 presents the results obtained.

Mechanical properties of PAN as well as F1 and F2 fibres are presented in TABLE 2. It can be observed that addition of magnetite results in decrease of mechanical properties of the fibres.

Conclusion

1. The fibres with higher concentration of nanoparticles (10%weight in spinning solution-F2), exhibited a decrease of mechanical strength in comparison with pure carbon fibres.
2. The influence of nanoparticles addition on Young's modulus and elongation break values were not observed.
3. Magnetic properties of applied ferrite oxide did not alter during fibres spinning and may be applied in the future as a precursor for production of carbon fibres modified by magnetic nanoparticles.

Acknowledgements

This work was financed by the Polish Ministry of Science and Higher Education, project no: 3T08D03428.

References

- [4] S. Goodwin, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 194 (1999) 132
 [5] Lübke, C. Alexiou, C. Bergemann, *J. Surg. Res.* 95 (2001) 200
 [6] MagForce Nanotechnologies database: www.magforce.de

ŁADUNEK POWIERZCHNIOWY INDUKOWANY NA BIOAKTYWNYCH KOMPOZYTACH

S.SZARSKA, S.NIEMCZYK

INSTYTUT FIZYKI,
 POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
 50-370 WROCŁAW, WYB. WYSPIANSKIEGO 27,
 EMAIL: STANISLAWA.SZARSKA@PWR.WROC.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),248-250*]

Wstęp

W ostatnich latach burzliwie rozwija się technologia materiałów kompozytowych, zawierających w swoim składzie bioaktywną osnowę. Wykorzystanie szkielek pozwoliło na wytworzenie implantów aktywnych powierzchniowo, co oznacza, że materiał ten wchodząc w reakcje biochemiczne w środowisku fizjologicznym, tworzy bezpośrednie wiązanie z żywą tkanką kostną. Rozpuszczanie się jonów wapnia z bioszkielek, jak rów-

SURFACE CHARGE INDUCED ON BIOACTIVE COMPOSITE

S.SZARSKA, S.NIEMCZYK

INSTITUTE OF PHYSICS
 WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
 50-370 WROCLAW, WYB. WYSPIANSKIEGO 27,
 EMAIL: STANISLAWA.SZARSKA@PWR.WROC.PL

[*Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),248-250*]

Introduction

In recent years, a distinct development in technology of composite materials containing the bioactive phase is observed. The application of bioglasses allows us to produce surface active implants. These materials react biochemically in physiological solution, creating bone bonding with the living tissue. Dissolving of calcium ion from bioglasses, as well as silica leaching from the glass surface, play an essential role in forming the bone-like hydroxyapatite layer on the