

PREKURSOROWE WŁÓKNA PAN DO OTRZYMYWANIA WŁÓKIEN WĘGLOWYCH DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH

MACIEJ BOGUŃ

KATEDRA WŁÓKIEN SZTUCZNYCH,
WYDZIAŁ INŻYNIERII I MARKETINGU TEKSTYLÓW,
POLITECHNIKA ŁÓDZKA
E-MAIL: MACIEK.BOGUN@WP.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 23-27*]

Wstęp

Jednym z materiałów, które znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach medycyny są kompozyty na bazie włókien węglowych. Są one stosowane w ortopedii i chirurgii urazowej m.in. w rekonstrukcjach stawu kolanego i ścięgna Achillesa [1-3].

Modyfikacja włókien prekursorowych PAN poprzez wprowadzenie do ich tworzywa odpowiednich nanododatków stwarza możliwość otrzymania włókien węglowych charakteryzujących się nowymi dotąd nie spotykanymi właściwościami. Biokompozyt wytworzony z włókien węglowych zawierających takie nanododatki jak: hydroksyapatyt, krzemionkę, bądź montmorylonit może stać się alternatywą dla innych obecnie stosowanych materiałów w ortopedii i chirurgii urazowej. Za wykorzystaniem hydroksyapatytu jako związku biologicznie czynnego przemawia fakt, że jest to jeden z najbardziej rozpowszechnionych materiałów bioceramicznych [4], stosowanych m.in. na warstwy wierzchnie implantów tytanowych [5] oraz to, iż jest on bardzo zbliżony do części nieorganicznej tkanki kostnej [6]. Zastosowanie nanokrzemionki SiO_2 uwarunkowane jest szczególną rolą, jaką odgrywa krzem w tworzeniu się struktur kości, procesu ich wapnienia i regeneracji po złamaniach [7]. Stwierdzono bowiem, iż w miejscach złamań stężenie krzemu wzrasta kilkadziesiąt razy, a krzem uczestniczy w tworzeniu tkanki łącznej i chrząstek.

Podobne znaczenie jak krzemionka odgrywa montmorylonit, który jest glinokrzemianem warstwowym. O jego przydatności w medycynie, a w szczególności w ortopedii może świadczyć fakt, iż jest on źródłem obecności w nanokompozycie krzemu i magnezu. Stosowanie tego związku do celów medycznych potwierdzają doniesienia literaturowe. Montmorylonit został wykorzystany w przypadku otrzymywania biodegradowalnego polilaktydu, dając nanokompozyt o dobrych właściwościach mechanicznych i termicznych [8].

Tak więc włókna węglowe otrzymane z prekursorów zawierających w swojej budowie rozproszone biologicznie czynne nanododatki (hydroksyapatyt, krzemionkę, montmorylonit) przeznaczone będą do wytwarzania implantów posiadających w swojej budowie pierwiastki o działaniu osteokonduktywnym i/lub osteoproduktywnym.

Jednocześnie jak wiadomo włókna węglowe oprócz dobrych właściwości biologicznych powinny charakteryzować się wysoką wytrzymałością przy jednocześnie podwyższonej porowatości. Zarówno wytrzymałość jak i porowatość włókien węglowych uzależniona jest bezpośrednio od struktury włókien prekursorowych wytworzonej podczas ich zestalania i rozciągu [9].

PRECURSOR PAN FIBRES FOR OBTAINING CARBON FIBRES FOR MEDICAL USE

MACIEJ BOGUŃ

DEPARTMENT OF MAN MADE FIBRES,
FACULTY OF ENGINEERING AND MARKETING OF TEXTILES,
TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ
E-MAIL: MACIEK.BOGUN@WP.PL

[*Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 23-27*]

Introduction

One of the materials that found a broad use in many medical domains are composites made on a basis of carbon fibres. They are used in orthopedics and injury surgery, for example in reconstructions of knee joints and Achilles tendons [1-3].

Modification of the precursor PAN fibres by implementing special nano-additives creates possibility of obtaining carbon fibres characterized by new, so far unprecedented, properties. The biocomposite generated from carbon fibres containing such nano-additives as: hydroxyapatite, silica or montmorillonite can become an alternative for other currently used materials in orthopedics and injury surgery. The main reason for using hydroxyapatite as a biologically active compound is the fact that it is one of the most widespread bioceramic materials [4], used for example as the upper layer of the titanium implants [5] and that it is very similar to the inorganic part of the osseous tissue [6]. Using of nano-silica SiO_2 is conditioned by a special role that silicon plays in creation of bones' structure, the liming process and regeneration after breaking [7]. As it was stated, the concentration of silicon in the places of breaking increases a few dozen times, and silicon takes part in the creation of connective tissue and of cartilages.

Similar importance as silica plays montmorillonite which is laminar aluminosilicate. Its usefulness in medicine, especially in orthopedics, is showed by the fact that it is a source of silicon and magnesium in the nanocomposite. The use of this compound for medical purposes is confirmed by literature. Montmorillonite was used in case of obtaining the biodegradable polylactide, giving nanocomposite with good mechanical and thermal properties [8].

So the carbon fibres obtained from precursors containing in its structure dissipated biologically active nano-additives (hydroxyapatite, silica, montmorillonite) will be assigned for making implants having in its structure elements with osteoconductive and/or osteo-productive properties.

At the same time, as it is known, carbon fibres, apart from good biological properties, should be characterized by high tenacity and increased porosity. These both properties are dependent directly on the structure of the precursor fibres created during its solidification and drawing [9].

The aim of this work is the determination of the influence of presence in the spinning solutions of three different nano-additives on its rheological properties and on the porous structure and the tenacity properties of precursory PAN fibres obtained from such solutions. The fibres were formed in the optimum conditions that were described in the work [9].

Celem niniejszej pracy jest określenie wpływu obecności w roztworach przewodzących trzech różnych nanododatku na ich właściwości reologiczne oraz na strukturę porowatą, właściwości wytrzymałościowe uzyskanych z takich roztworów prekursorowych włókien PAN. Włókna formowano w optymalnych warunkach wytypowanych w pracy [9].

Materiały i metody badawcze

Charakterystyka polimeru i nanododatku

Polimerem stosowanym do sporządzania roztworów przewodzących był terpolimer poliakrylonitrylu o nazwie handlowej Mavilon (węgierskiej firmy Zoltek). Skład terpolimeru (podany przez producenta) wynosił:

- 93-94% wagowych merów akrylonitrylu;
- 5-6% wagowych merów akrylanu metylu;
- ok. 1% wagowych merów alilosulfonianu sodu.

Lepkość istotną wyznaczono w DMF-ie w temperaturze 20°C przez ekstrapolację do zera wartości lepkości zredukowanych. Oznaczona wartość wynosiła $[\eta]=1,29\text{dl/g}$.

Stosowany terpolimer charakteryzuje się średnią wartością ciężaru cząsteczkowego wynoszącą 295299 [g/mol] oraz wagowo średnim ciężarem cząsteczkowym wynoszącym 95667 [g/mol], a indeks polimolekularności wynosi $M_w/M_n=3,1$.

Jako nanododatek stosowano krzemionkę koloidalną $[\text{SiO}_2]$ produkt handlowy firmy Arco o rozmiarach rzędu 200-1000nm.

Drugim ze stosowanych nanodatków był montmorillonit o nazwie handlowej Nanomer PGW firmy Nanocor. Rozmiary płytek wynosiły 200x300nm, a odległość międzywarstwowa około 2,3nm.

Trzeci ze stosowanych w pracy nanodatków stanowił hydroksyapatyt $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ pochodzenia zwierzęcego wytworzony w Katedrze Ceramiki Specjalnej.

Metodyka badań

Do oznaczenia właściwości reologicznych roztworów przewodzących stosowano reometr rotacyjny Rheotest RV. Pomiary przeprowadzono w zakresie szybkości ścinania $0,2-1,31 \cdot 10^3\text{s}^{-1}$ oraz w zakresie naprężeń ścinających $12-3 \cdot 10^3\text{N/m}^2$ 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.

Wytrzymałość właściwa włókien została wyznaczona zgodnie z normą PN-EN ISO 5079:1999

Do oceny porowatości włókien wykorzystano metodę porozymetrii rtęciowej stosując porozymetr Carlo-Erba sprzężony z systemem komputerowym, co umożliwiło oznaczenie całkowitej objętości por, udziału procentowego por o wymiarach z zakresu 5-7500nm oraz całkowitej powierzchni wewnętrznej por.

Analiza cech makroskopowych struktury oraz rozmieszczenia nanodatku na powierzchni włókien. Badania wykonano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego SEM firmy JSM 5400 JEOL z analizatorem dyspersji energii charakterystycznego promieniowania EDX LINK ISIS firmy OXFORD INSTRUMENTS.

Dyskusja wyników

Od charakterystyki roztworów przewodzących, obecności w nich nanodatków, jak i warunków wytwarzania włókien, uzależniona jest struktura i właściwości włókien z nanokompozytu PAN [9].

Materials and research methods

Characteristics of polymers and nano-additives

The polymer used for making the spinning solutions was the terpolymer polyacrylonitrile with the commercial name Mavilon (made by Hungarian company Zoltek). The composition of the terpolymer (given by the manufacturer) was:

- 93-94% of weighted mers of acrylonitrile;
- 5-6% of weighted mers of acrylan of metyl;
- about 1% of weighted mers of alilosulfonian of sodium.

The significant viscosity was determined in DMF in the temperature of 20°C by extrapolation to zero of the values of reduced viscosity. The modified value was $[\eta]=1,29\text{dl/g}$.

The used terpolymer is characterized by medium value of the molecular weight of 295299[g/mol] and weighted medium molecular weight of 95667[g/mol], and the index of polimolecularity is $M_w/M_n=3,1$.

As a nano-additive the colloidal silica was used $[\text{SiO}_2]$, the commercial product of Arco company with dimensions at a level of 200-1000 nm.

The second used nano-additive was montmorillonite with a commercial name Nanomer PGW, produced by Nanocor company. The dimensions of plates was 200x300 nm, and the distance between layers was about 2,3nm.

The third used nano-additive was hydroxyapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ of animal origin produces in the Institute of Special Ceramics.

Methodics of research

For determination of rheological properties of spinning solutions the rotary rheometer Rheotest RV was used. The measurements were taken at a range of coagulation speed of $0,2-1,31 \cdot 10^3\text{s}^{-1}$ and at a range of coagulation stress of $12-3 \cdot 10^3\text{N/m}^2$ in the temperature of 20°C, using cylinder “H”. The rheological properties ‘n’ and ‘k’ were determined on the basis of flow curves presented in the logarithmic system, without taking into account of the range of coagulation stress below 10 scale intervals.

The tenacity of fibres was determined in accordance with PN-EN ISO 5079:1999 norm.

For evaluation of porosity of fibres the mercury porosimetry method was used. The porosimeter Carlo-Erba connected with the computer system was used, what enabled the determination of total volume of pores with dimensions of the range of 5-7500nm and the total inner surface of pores.

The analysis of the macroscopic structure properties and the distribution of nano-additives and the surface of fibres was performed with the usage of the electron scanning microscope SEM made by JSM 5400 JEOL company together with the energy dispersion analyser of characteristic radiation EDX LINK ISIS made by Oxford Instruments company.

Discussion of results

The structure and properties of fibres of nanocomposite PAN [9] are dependent on the characteristics of the spinning solutions, on the presence of nano-additives the spinning solution and on the conditions of fibre forming process.

Together with implementing the nano-additives to the spinning solution there is connected the deepening of the non-Newton characteristics of the fluid (which is confirmed by the decrease of the rheological parameter ‘n’) and increase of the effect of rarefaction by shearing (increase of the rheological parameter ‘k’) (TABLE 1, FIG.1).

With the presence of the nanoparticles in the system there is also connected the course of phenomena connected

Z wprowadzeniem do roztworu przedzalnicyzgo nanododatków związane jest pogłębienie nienewtonowskiego charakteru płynu (o czym świadczy zmniejszenie się parametru reologicznego „n”) oraz zwiększenie efektu rozrzedzenia ścinaniem (wzrost parametru reologicznego „k”) (TABELA 1, RYS.1).

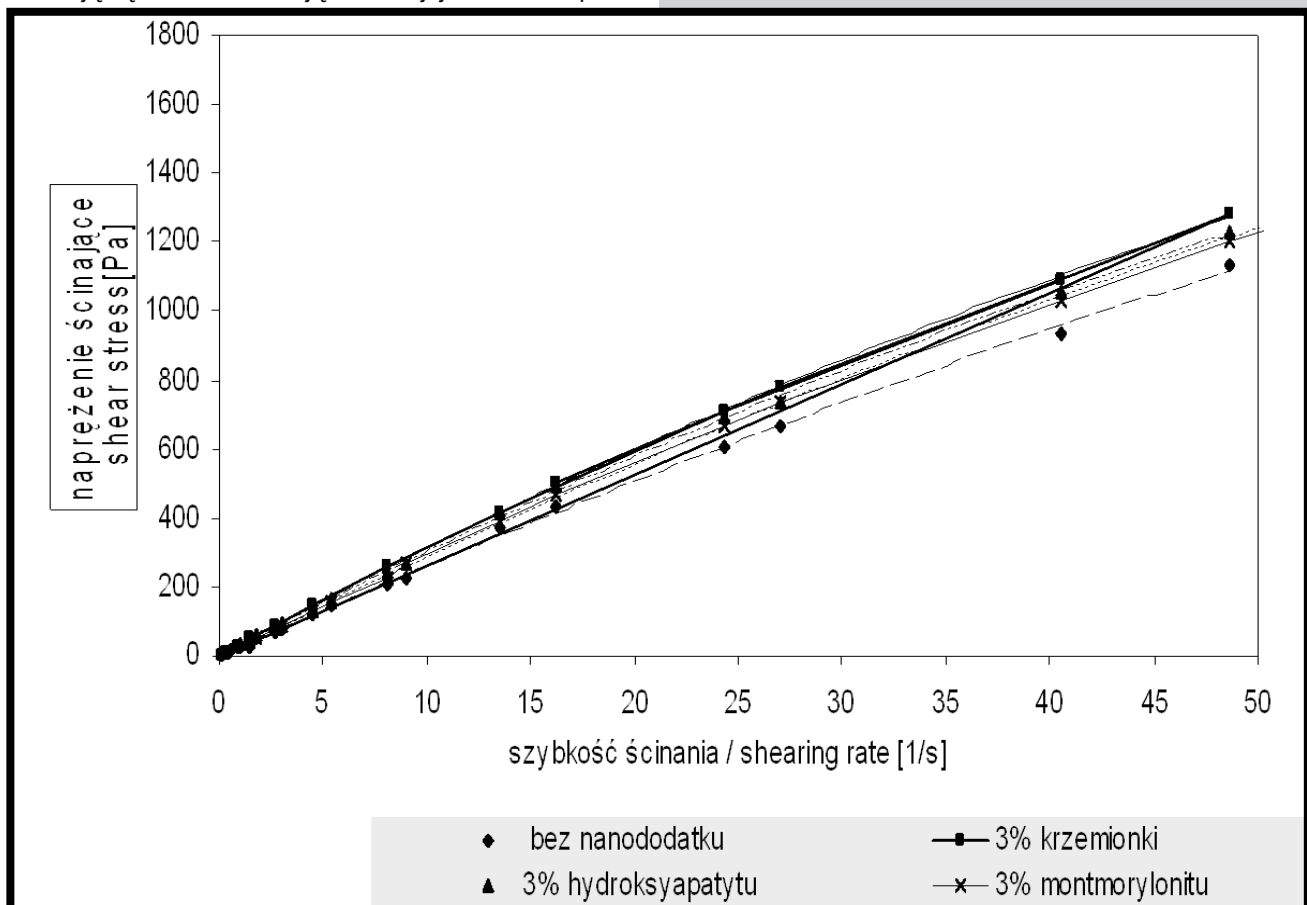
Z obecnością w układzie nanocząstek związany jest także przebieg zjawisk związanych z solwatacją, tłumaczący mechanizm rozrzedzenia ścinaniem. Obecność nanokrzemionki ułatwia bowiem stopniowe zdzieranie otoczki solwatacyjnej przy wzroście szybkości ścinania, z czym związane jest zmniejszanie tarcia wewnętrznego układu. Efekt ten w przypadku montmorylonitu może być słabszy, natomiast z obecnością jego warstw pomiędzy makrocząsteczkami poliakrylonitrylu związane jest na pewno osłabienie oddziaływań polimer – rozpuszczalnik. W przypadku hydroksyapatytu na oddziaływania te wpływa także obecność w układzie nanocząstek, które ze względu na swój hydrofilowy charakter nie wykazują kompatybilności z rozpuszczalnikiem.

Z analizy krzywych rozkładu por w funkcji ich promienia (RYS.2) wynika, iż wprowadzenie do włókien nanododatków (poddanych ultradźwiękowemu rozbijaniu aglomeratów przed wprowadzeniem do roztworu przedzalnicyzgo) w ilości 3% nie zmienia charakteru struktury porowatej, a jedynie wpływa na wartość całkowitej objętości por, która jest nieznacznie niższa w przypadku włókien zawierających nanododatki (w porównaniu do włókien bez nanododatku) i kształtuje się na poziomie 0,30-0,37cm³/g (TABELA 2). Przy czym najniższą wartością całkowitej objętości por odznaczają się włókna zawierające w swojej budowie rozpro-

22% roztwór przedzalnicyz PAN / 22% spinning solution of PAN	Parametry n i k po 24h od sporządzenia / Parameters n and k after storage for 24 h	
	n	k
bez nanododatku / without nano-additive	0,964	27,5
z 3% udziałem montmorylonitu na polimer / with 3% fraction of montmorillonite per polymer	0,953	29,9
z 3% udziałem SiO ₂ na polimer / with 3% fraction of SiO ₂ per polymer	0,955	33,3
z 3% udziałem hydroksyapatytu na polimer / with 3% fraction of hydroxyapatite per polymer	0,955	32,4

TABELA 1. Właściwości reologiczne 22% roztworów poliakrylonitrylu w dimetyloformamidzie z udziałem poszczególnych nanododatków.

TABLE 1. The rheological properties of the 22% solution of polyacrylonitrile in dimetylformamid with the fraction of different nano-additives.



RYS.1. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla roztworu 22% PAN w DMF bez nanododatku oraz z udziałem 3% montmorylonitu, nanohydroksyapatytu i nano SiO₂.

FIG.1. Relationship of the coagulation stresses as a function of the coagulation speed for 22% PAN solution in DMF without nano-additive and with 3% share of montmorillonite, nano-hydroxyapatite and nano-silica.

szony nanododatek montmorylonitu. Jednakże uzyskiwany poziom tego wskaźnika pozwala zaliczyć wszystkie otrzymane rodzaje włókien to grupy włókien o podwyższonej porowatości. Podobnie jak w przypadku całkowitej objętości por wprowadzenie do tworzywa włókien PAN nanododatków spowodowało obniżenie powierzchni wewnętrznej por z poziomu 33,86m²/g do poziomu 19,34m²/g w przypadku włókien zawierających montmorylonit.

Wprowadzenie do tworzywa włókien poszczególnych nanododatków spowodowało także obniżenie właściwości wytrzymałościowych. Najmniejszy spadek wytrzymałości właściwej w porównaniu do włókien bez nanododatku zaznacza się w przypadku włókien zawierających nano-hydroksyapatyt, co może być spowodowane przebudową struktury parakrystalicznej w strukturę stricte krystaliczną, co wykazano w pracy [10]. Największym spadkiem wytrzymałości właściwej około 11cN/tex w porównaniu do włókien bez nanododatku odznaczają się włókna zawierające montmorylonit. Jest to spowodowane najprawdopodobniej słabszą zdolnością do orientacji wzdłuż osi włókna płytek, bądź pakietów montmorylonitu (o rozmiarach mikrometrycznych), a tym samym możliwości tworzenia się dość dużych aglomeratów nanododatku.

with solvation, which explains the mechanism of the effect of rarefaction by shearing. The presence of nano-silica facilitates the gradual tearing off of the solvation envelope with the increase of coagulation speed, with which there is connected also the decrease in inner friction of the system. This effect in the case of montmorillonite can be weaker, however with the presence of its layers among the macromolecules of polyacrylonitrile there is connected the decrease of interaction between polymer and the solvent. In the case of hydroxyapatite the presence of nano-particles in the system, that due to its hydrofile characteristics do not show the compatibility with the solvent, influences also on these interactions.

From the analysis of the curves of the distribution of pores as a function of its radius (FIG. 2) results that the implementation of nano-additives to fibres (made subject to ultrasound breaking of agglomerates before its implementation to the spinning solution) in the amount of 3% does not change the character of porous structure, and only influences the value of total volume of pores, that is slightly lower in the case of fibres containing nano-additives (in comparison with fibres without nano-additive) and is riding at a level of 0,30-0,37cm³/g (TABLE 2).

Symbol próbki / Symbol sample	Temp. k.k. / Temp. [°C]	Wyciąg filerowy / As spun- draw-out ratio [%]	Rozciąg całkowity / Total draw ratio [%]	Całkowita objętość por / Total volume of pores [cm ³ /g]	Powierzchnia wewnętrzna / Total pore surface [m ² /g]	Wytrzymałość właściwa / Tenacity [cN/tex]
PMU 4	25	+10	649,61	0,30	19,34	29,26
UH 3	25	+10	885,35	0,35	26,31	33,10
PSU 3	25	+10	761,47	0,37	20,22	31,02
PW 2	25	+10	437,35	0,39	33,86	40,80

PMU 4 - włókna PAN zawierające 3% montmorylonitu / PAN fibres containing 3% of montmorillonite
 UH 3 - włókna PAN zawierające 3% hydroksyapatytu / PAN fibres containing 3% of hydroxyapatite
 PSU 3 - włókna PAN zawierające 3% krzemionki / PAN fibres containing 3% of silica
 PW 2 - włókna PAN nie zawierające nanododatku / PAN fibres not containing the nano-additive

TABELA 2. Charakterystyka struktury porowatej i właściwości wytrzymałościowych włókien PAN.
TABLE 2. Characteristics of the porous structure and tenacity properties of PAN fibres.

W oparciu o przedstawione w pracy [9] mappingi wykonane przy użyciu mikroanalizy rentgenowskiej, można sądzić, iż na powierzchni badanych włókien, oprócz obszarów z równomiernym rozmieszczeniem nanododatku, występują fragmenty o większym jego zagęszczeniu, co może świadczyć o występującym sporadycznie zjawisku aglomeracji, pomimo zastosowania ultradźwiękowego procesu rozpraszania nanododatków.

Podsumowanie

Wprowadzenie nanocząstek w niewielkim stopniu pogłębia nienewtonowskie zachowanie się płynu oraz powoduje znaczący wzrost parametru reologicznego k. Efekt ten jest największy dla roztworów zawierających nanocząstki hydroksyapatytu i SiO₂ niż dla roztworów z modyfikowanym montmorylonitem.

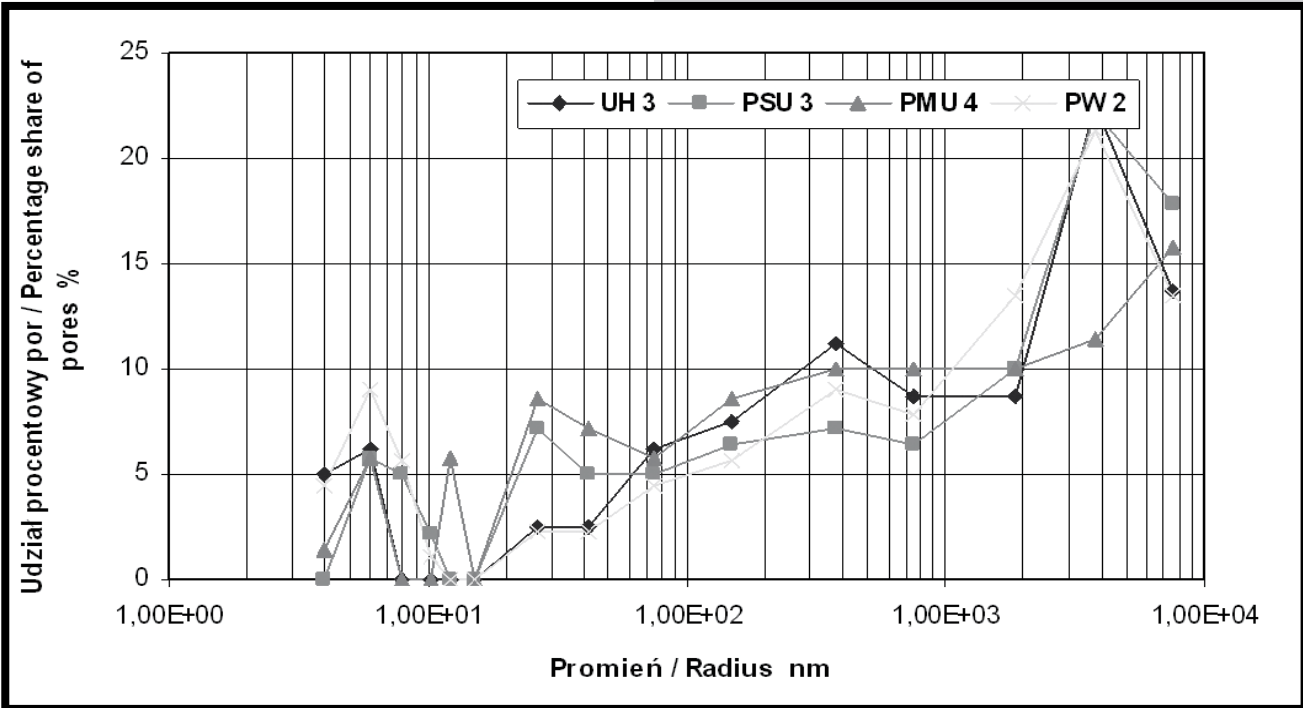
Wprowadzenie do tworzywa włókien nanododatków spowodowało nieznaczne obniżenie całkowitej objętości por, przy jednoczesnym zachowaniu charakteru wytworzonej struktury porowatej w porównaniu do włókien bez nanododatku.

W przypadku wszystkich włókien uwidacznia się również spadek właściwości wytrzymałościowych w porównaniu do włókien bez nanododatku, jednakże poziom wytrzymałości właściwej jest na odpowiednim poziomie umożliwiającym przeprowadzenie procesu karbonizacji.

The lowest value of total volume of pores characterises fibres containing in its structure the dissipated nano-additive of montmorillonite. However the obtained level of this index allows us to rate all the obtained fibres among the group of fibres with increased porosity. Similarly as in case of total volume of pores, the implementation of nano-additives into PAN fibres forming material caused the decrease in the total surface of pores from the level of 33,86m²/g to the level of 19,34m²/g in case of fibres containing montmorillonite.

Implementation to the fibre forming material of individual nano-additives cause also decrease in tenacity properties. The lowest decrease of tenacity in comparison to fibres without nano-additive was noticed in case of fibres containing hydroxyapatite, which can be caused by the rebuilding of the paracrystalline structure into the crystalline structure, which was shown in the work [10]. The highest decrease of tenacity – about 11cN/tex in comparison to fibres without nano-additive – was noticed in case of fibres containing montmorillonite. It is most probably caused by weaker ability of plates or packets (at macrometric dimensions) of montmorillonite to orientate along the axis of fibre, and at the same time the possibility of forming of big agglomerates of nano-additive.

On the basis of the mappings presented in the work [9] made with the use of X-ray microanalysis, one can judge that on the surface of the fibres under consideration apart from places with even distribution of nano-additives there are also fragments with its higher density, what can show a rarely occurring phenomenon of agglomeration, despite using ultrasound dissipation process of nano-additives.



RYS.2. Zależność udziałów procentowych por w funkcji ich promienia dla włókien zawierających 3% nanododatków oraz włókien bez nanododatku.

FIG.2. Relationship of the percentage share of pores as a function of their radius for fibres containing 3% of nano-additives and for fibres without nano-additive.

Przedstawione wyniki stanowią fragment Rozprawy Doktorskiej dotyczącej opracowania warunków wytwarzania nowej generacji prekursorowych włókien PAN z nanododatkami ceramicznymi.

Podziękowania

Praca realizowana w ramach Grantu promotorskiego 3T08E03328.

Praca powstała przy współpracy z Fundacją na rzecz Nauki Polskiej.

Piśmiennictwo

- [1] A.C.Campbell, P.S.Rae, Ann. R. Coll. Surg. Engl. 77, (1995), 349
- [2] A.Górecki, W.Kuś, S.Błażewicz, A.Powroźnik, Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol. LV (2), (1990), 131
- [3] G.Hehl, L.Kinzi, R.Reichel, Chirurg. 68, (1997), 1119
- [4] K de Groot, Review. Ceramics International 19,(1993), 363
- [5] A.Stoch, E.Długoń, W.Jastrzębski, B.Trybalska, T.Wierzchoń, Inżynieria Biomateriałów, 38-43,(2004), 16
- [6] M.Szafran, E.Boryk, M.Bereza, P.Parzuchowski, Inżynieria Biomateriałów, 38-43,(2004), 150
- [7] T.Peltola, M.Jokinen, S.Veittola, H.Rahiala, A.Yli-Urpo, Biomaterials 22, 589-598, (2001)
- [8] M.A.Paul, M.Alexandre, P.Degee, C.Hernist, A.Rulmont, P.Dubois, Polymer 44, 443-50, (2003)
- [9] M.Boguń Rozprawa Doktorska „Nowej generacji prekursorowe włókna PAN z nanododatkami ceramicznymi”
- [10] T.Mikołajczyk, S.Rabiej, M.Boguń J App Polym Sci 101, (2006), 760.

References

Summary

Implementation of nano-particles slightly deepens the Newton-like behaviour of fluid and causes significant increase of the rheological parameter 'k'. This effect is more significant for solutions containing nano-molecules of hydroxyapatite and SiO_2 than for solutions with modified montmorillonite.

Implementation of nano-additives to the fibre forming material caused slight decrease of the total volume of pores, and at the same time preservation of the character of the porous structure in comparison to fibres without nano-additive.

In case of all fibres there appears also decrease of tenacity properties in comparison to fibres without nano-additive, however the level of tenacity is at an appropriate level, which enables the process of carbonization.

The presented results make up a fragment of the PhD thesis concerning the study on conditions of forming the new generation precursory PAN fibres with ceramic nano-additives.

Acknowledgments

This research work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education as the research project 3T08E03328.

This research work was sponsored by the Foundation for Polish Science whose grand holder is Maciej Boguń M.Sc., Eng.