

WSTĘPNE PRÓBY WYTWARZANIA PREKURSOROWYCH WŁÓKIEN POLIAKRYLONITRYLOWYCH ZAWIERAJĄCYCH NANOSREBRO

TERESA MIKOŁAJCZYK, GRZEGORZ SZPARAGA

KATEDRA WŁÓKIEN SZTUCZNYCH,
WYDZIAŁ INŻYNIERII I MARKETINGU TEKSTYLIÓW,
POLITECHNIKA ŁÓDZKA.
E-MAIL: MIKOLTER@MAIL.P.LODZ.PL,
GRZEGORZ.SZPARAGA@GMAIL.COM

[Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 28-32]

Wstęp

Zastosowanie nanotechnologii w wytwarzaniu prekursorowych włókien poliakrylonitrylowych stwarza możliwość znacznego zwiększenia funkcyjności otrzymanych z takiego prekursora włókien węglowych.

Z prac dotyczących otrzymywania nanokompozytowych włókien poliakrylonitrylowych wynika, iż w wyniku wprowadzenia do tworzywa prekursorowych włókien PAN odpowiednich nanododatków możliwe jest nadanie włóknom węglowym nowych właściwości, niespotykanych do tej pory w tej grupie materiałów [1,2]. W przypadku zastosowania nanokompozytu z hydroksyapatytem możliwe jest nadanie włóknom węglowym właściwości osteokonduktywnych i osteoproduktywnych, związanych z obecnością takich pierwiastków jak wapń i fosfor [3]

Przewiduje się, iż włókna zawierające nanododatek srebra stosowane będą po procesie karbonizacji do wytwarzania implantów wykazujących działanie antybakteryjne.

Wprowadzenie do tworzywa prekursorowych włókien PAN nanosrebra związane jest z powszechnie znanym antybakteryjnym działaniem srebra i z chęcią nadania włóknom węglowym, przeznaczonym do otrzymywania implantów medycznych, właściwości antybakteryjnych. Jak wiadomo zakażenia powstałe w miejscu wprowadzenia implantów, są jednym z głównym problemem trapiących współczesną medycynę, powodującym liczne powikłania pooperacyjne oraz przedłużającym czas rehabilitacji pacjentów. Dlatego też, przypuszcza się, iż otrzymanie materiałów węglowych o działaniu antybakteryjnym, pozwoli na stworzenie nowej generacji implantów medycznych w pełni resorbowalnych w tkankach, obniżających ryzyko powikłań pooperacyjnych, które wynika z możliwości kolonizacji bakterii w okolicach wszczepu.

Materiały i metody badawcze

Do sporządzania roztworów przędzalniczych PAN w dwumetyloformamidzie (DMF) stosowano kopolimer trójskładnikowy poliakrylonitrylu produkcji węgierskiej firmy Zoltek. Lepkość istotna kopolimeru wyznaczona w temperaturze 20°C w DMF-ie wynosiła 1,29dl/g.

Polidispersyjność wyznaczono metodą chromatografii żelowej i wynosiła $M_w/M_n=3,1$ (badania wykonano w Instytucie Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi).

Nanododatki:

Nanosrebro – produkt handlowy firmy Aldrich o numerze asortymentowym 576832. Rozmiar ziaren nanododatku – poniżej 100nm.

Krzemionka z nanocząstkami srebra – produkt handlowy firmy POCH S.A. o numerze asortymentowym M00064458.

PRELIMINARY TRIALS OF PRODUCING PRECURSOR POLYACRYLONITRILE FIBRES CONTAINING NANO-SILVER

TERESA MIKOŁAJCZYK, GRZEGORZ SZPARAGA

DEPARTMENT OF MAN MADE FIBRES,
FACULTY OF ENGINEERING AND MARKETING OF TEXTILES,
TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ
E-MAIL: MIKOLTER@MAIL.P.LODZ.PL,
GRZEGORZ.SZPARAGA@GMAIL.COM

[Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 28-32]

Introduction

The use of nanotechnology in producing precursory polyacrylonitrile fibres creates possibility of significant increase of functionality of carbon fibres obtained from such precursor.

From the works concerning producing of nano-composite polyacrylonitrile fibres results that as a result from implementing appropriate nano-additives into the precursory PAN fibre forming material it is possible to give to the carbon fibres new properties, so far unprecedented in this group of materials [1,2]. In case of nano-composite with hydroxyapatite it is possible to give the carbon fibres osteoconductive and osteoproduative properties, connected with the presence of such elements as calcium and phosphorus [3].

It is predicted that fibres containing nano-additive of silver will be used after the carbonization process for producing implants showing antibacterial action.

Implementation of nano-silver into the precursory PAN fibre forming material is connected with commonly known antibacterial action of silver and with the will of giving the carbon fibres, destined for producing medical implants, the antibacterial properties. As it is known the infections that happen in place of implementing of implants are one of the main problems that trouble current medicine, that cause many complications after operations and extending time of rehabilitation of patients. That is why it is presumed that obtaining carbon materials with antibacterial action will enable the creation of new generation of medical implants fully resorbable in tissues, that decrease the threats of complications after operations, that results from the possibility of colonization of bacteria in the surrounding of the implant.

Materials and research methods

The ternary copolymer of polyacrylonitrile (produced by Hungarian company Zoltek) was used for preparation of the PAN spinning solutions in dimethylformamid (DMF). The significant viscosity of the copolymer determined in 20°C in DMF was 1,29dl/g.

Polydispersion was determined using the gel chromatography method and was equal to $M_w/M_n=3,1$ (the research was made in the Institute of Biopolymers and Chemical Fibres in Łódź).

Nanoadditives:

Nano-silver – commercial product of Aldrich company with number 576832. The size of grains of nano-additive – lower than 100nm.

Silica with nano-particles of silver – commercial product of POCH S.A. company with number M00064458.

Włókna formowano metodą z roztworu na mokro przy zastosowaniu przędzarki wielkolaboratoryjnej umożliwiającej stabilizację parametrów technologicznych na założonym poziomie oraz ciągłą ich kontrolę. Jako roztworów przędzalniczych użyto 22% roztworów poliakrylonitrylu w DMF-ie zawierających 5% nanosrebra. Nanosrebro było poddawane działaniu ultradźwięków w czasie jednej godziny w płucze ultradźwiękowej Polsonic 3 o mocy 2x160W i o częstotliwości 40kHz, w postaci zawiesiny w DMF. Tak przygotowaną zawiesinę wprowadzono do roztworu przędzalniczego w trakcie jego sporządzania.

Do formowania stosowano dyszę przędzalniczą 240 otworową o średnicy otworków 0,08mm. Proces zestalania włókien przeprowadzono w kąpeli zawierającej wodny roztwór DMF-u o stężeniu 60% o temperaturze 20°C, przy wyciągu filierowym -50%. Proces rozciągu realizowano dwuetapowo: w kąpeli plastyfikującej (zawierającej wodny roztwór DMF o stężeniu 50%) oraz w atmosferze przegrzanej pary wodnej (temperatura 135°C).

Właściwości reologiczne roztworów przędzalniczych określono przy użyciu reometru rotacyjnego Rheotest RV z wykorzystaniem cylindra „H”. Pomiar 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.

Wytrzymałość właściwą przy zerwaniu wyznaczano dla wiązki włókien według Normy Polskiej PN-EN-ISO-268:1997, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej typu Instron.

Porowatość włókien oznaczono metodą porozymetrii rтięciowej stosując porozymetr Carlo-Erba sprzężony z systemem komputerowym, umożliwiający oznaczenie całkowitej objętości por, udziału procentowego por o rozmiarach z zakresu 5–7500nm oraz całkowitej powierzchni wewnętrznej por.

Rozmieszczenie nanododatku srebra na powierzchni włókien oceniono na podstawie obrazów wykonanych przy pomocy mikroskopu skaningowego SEM firmy JSM 5400 z analizatorem dyspersji energii charakterystycznego promieniowania EDX LINK IBIS firmy OXFORD INSTRUMENTS.

Sorpcja pary wodnej została oznaczona w warunkach 100% wilgotności względnej powietrza, zgodnie z Polska Normą PN-71/P-04653

Retencję wody oznaczano wykorzystując wirówkę laboratoryjną, co umożliwiło mechaniczne usunięcie wody z włókien w procesie odwirowania, z przyspieszeniem 10tys. m/s^2 . Wartość retencji została wyznaczona poprzez odniesienie masy wody pozostałej we włóknie po odwirowaniu do masy włókna wysuszonego w temperaturze 90°C.

Dyskusja wyników

Na podstawie uzyskanych krzywych płynięcia 22% roztworów poliakrylonitrylu zawierających nanododatek jak i bez nanododatku (RYS.1) można stwierdzić, iż roztwory te są cieczami nienewtonowskimi rozrzedzonymi ścinaniem bez granicy płynięcia. Wprowadzenie do roztworu przędzalniczego nanosrebra w niewielkim stopniu pogłębia nienewtonowskie zachowanie się płynu, o czym świadczy nieznaczne obniżenie parametru reologicznego n (TABELA 1). Jednocześnie następuje wzrost parametru reologicznego k (świadczącego o tzw. „konsystencji” roztworu).

Na podstawie analizy właściwości mechanicznych (TABELA 2) otrzymanych włókien można stwierdzić, iż wytrzymałość włókien zawierających nanosrebro jest niższa w porównaniu do włókien PAN nie zawierających nanododatku – próbka F-51.

Fibres were formed using the wet spinning solution method with the use of large-laboratory spinning frame that enables to stabilize the technological parameter at an assumed level and its constant control. As spinning solutions, the solutions of 22% of polyacrylonitrile in DMF containing 5% of nano-silver were used. Nano-silver was subject to the action of ultrasounds in 1h time in the ultrasonic kettle Polsonic 3 with power 2x160W and frequency of 40 kHz, in the form of suspension in DMF. Suspension prepared in such way was inserted into the spinning solution during its preparation.

The spinning nozzle with 240 holes and with the diameter of holes of 0,08mm was used to forming of fibres. The process of solidification of fibres was performed in the bath containing water solution of DMF at 60% concentration, the temperature was 20°C and the as-spun-draw-out ratio was -50%. The process of extension of fibres was realised in two stages: in a plastifying bath (containing water solution of DMF at 50% concentration) and in the atmosphere of overheated steam (temperature of 135°C).

The rheological properties of the spinning solutions were determined by using the rotary rheometer Rheotest RV with the use of cylinder 'H'. The measurements were taken in the range of coagulation speed of $0,2-1,31 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ and in the range of coagulation stress of $12-3 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$ in temperature of 20°C.

The tenacity at break was determined for a bundle of fibres according to the Polish Norm PN-EN-ISO-268:1997, with the use of Instron strength machine.

The porosity of fibres was determined using the mercury porosimetry method with the use of Carlo-Erba porosimeter connected with the computer system, enabling the determination of total volume of pores, the percentage share of pores with dimension from the range of 5–7500nm and the total inner surface of pores.

The distribution of silver nano-additive at the surface of fibres was determined on the basis of pictures taken with the use of scanning microscope SEM made by JSM 5400 company with the analyser of dispersion of the characteristic radiation EDX LINK IBIS made by Oxford Instruments company.

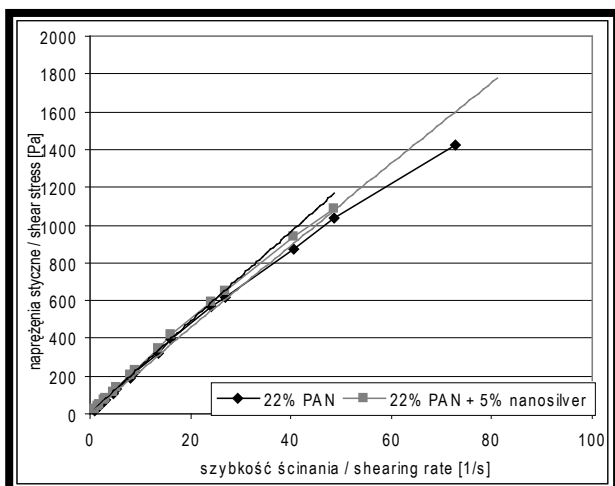
Sorption of steam was determined in conditions of 100% of relative humidity of air according to the Polish Norm PN-71/P-04653.

Water retention was determined using the test-tube centrifuge, what enabled the mechanical removal of water from fibres in the process of centrifugation with acceleration of 10th. m/s^2 . The value of retention was determined by relation of mass of water left in the fibre after centrifugation to the mass of fibre dried in temperature of 90°C.

Discussion of results

On the basis of obtained curves of flow of 22% solution of polyacrylonitrile containing nano-additive and without nano-additive (FIG.1) it was found that these solutions are non-Newtonic fluids diluted by coagulation without the flow limit. The implementation of nano-silver to the spinning solution slightly deepends the non-Newtonic behaviour of fluid, which is proved by slight decrease of the rheological parameter 'n' (TABLE 1). At the same time the rheological parameter 'k' increases (which shows the 'concistence' of the solution).

On the basis of the analysis of mechanical properties (TABLE 2) of the obtained fibres one can state that tenacity of fibres containing nano-silver is lower in comparison to PAN fibres without nano-additive – sample F-51.



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

FIG.1. The relation of the coagulation stress as a function of coagulation speed for the spinning solutions under consideration.

Spowodowane może to być stwierdzoną, niższą podatnością na deformację włókien nanokompozytowych w drugim etapie rozciągu, wynikającą prawdopodobnie z obecności w tworzywie niewłóknotwórczych nanododatków. Ponadto można również zauważyć, iż w przypadku włókien z nanokompozytu PAN wyższą wytrzymałością odznaczają się włókna o symbolu PAN S zawierające nanododatek srebra w porównaniu do włókien zawierających nanododatek krzemionki z przyłączonym srebrem (PAN P). Analizując wartość wydłużenia przy zerwaniu otrzymanych włókien można zauważyć, iż włókna z nanokompozytu wykazują większą o prawie 3% wartość wydłużenia przy zerwaniu.

Oznaczenie właściwości sorpcyjnych oraz retencji wody przeprowadzono ze względu na związek tych wskaźników z porowatością włókien. Wiadomo bowiem [4], że sorpcja wilgoci w 65% RH jest związana głównie z rodzajem tworzywa włókna, wartość sorpcji wilgoci w 100% RH jest związana przede wszystkim z obecnością we włóknie por małych i średnich. Natomiast za retencje wody odpowiada obecność por dużych i bardzo dużych z początkowego zakresu przedziału.

Analizując właściwości sorpcyjne otrzymanych włókien z nanokompozytu PAN można zauważyć, iż charakteryzują się one zbliżonymi wartościami sorpcji wilgoci jak i retencji wody (TABELA 2).

Na podstawie analizy struktury porowatej badanych włókien można stwierdzić, iż wprowadzenie do tworzywa włókien nanododatków spowodowało obniżenie całkowitej objętości por oraz powierzchni wewnętrznej (TABELA 2). Z wprowadzeniem do tworzywa włókien nanododatków, nieznacznej zmianie uległa struktura porowata włókien, przejawiająca się niewielkim obniżeniem udziału procentowego por z zakresu por dużych (RYS.2, TABELA 3).

Stwierdzenie obecności nanododatku we włóknach oraz ocenę równomierności jego rozłożenia na powierzchni włókien umożliwiła mikroanaliza rentgenowska SEM + EDS.

W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, iż oprócz charakterystycznej dla tworzywa włókna obecności węgla, we włóknie występuje również srebro.

22% roztwór przędzalniczy PAN / 22% spinning solution of PAN	Parametry n i k 24h od sporządzenia / Parameters n and k after storage for 24h	
	n	K
bez nanododatku without nano-additive	0,9772	24,257
+5% nanosrebra +5% nano-silver	0,9751	26,429

TABELA 1. Właściwości reologiczne roztworów poliakrylonitrylu w dimetyloformamidzie bez nanododatków oraz z nanosrebrem.

TABLE 1. The rheological properties of solutions of polyacrylonitrile in DMF without nano-additives and with nano-silver.

It can be caused by the stated lower susceptibility for deformations of nano-composite fibres in second stage of drawing, resulting probably from the presence of non-fibre-forming nano-additives in the fibre forming material. What is more, it can be also noticed that in case of nano-composite PAN fibres, higher tenacity characterizes fibres with nano-additive of silver (PAN S) in comparison to fibres with nano-additive of silica with attached silver (PAN P). While analysing the elongation at break of the obtained fibres it can be noticed that fibres of nano-composite show almost 3% higher values of elongation at break.

The determination of sorption properties and retention of water was done due to the connection of these indices with porosity of fibres. It is known [4] that sorption of humidity in 65% RH is connected mainly with the type of fibre material, sorption of humidity in 100% of RH is connected mainly with presence of small and medium pores in fibres. However for retention of water the presence of big and large pores from the beginning of this range is responsible.

While analysing the sorption properties of the obtained PAN nano-composite fibres one can notice that they are characterized by similar values of both sorption of humidity and retention of water (TABLE 2).

On the basis of analysis of porous structure of the fibres under consideration it can be stated the implementation of nano-additives into the fibre material caused decrease in total volume of pores and inner surface (TABLE 2). With implementation to the fibre material of nano-additives there was also a small change in porous structure of fibres, which is manifested in slight decrease in percentage share of pores from the range of big pores (FIG.2, TABLE 3).

X-ray microanalysis SEM + EDS enabled the determination of presence of nano-additive in fibres and evaluation of the uniformity of its distribution on the surface of fibres.

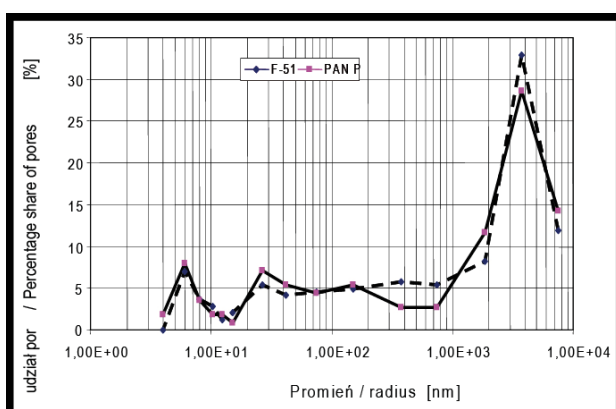
On the basis of performed research it was stated that apart from characteristic for the fibre material presence of carbon, there is also silver in the fibre.

On the basis of pictures from scanning microscope connected with the EDS analyser it can be stated that the distribution of the nano-additive on the surface of fibre is uniform (FIG.3), what is also confirmed by the linear analysis made for PAN S sample.

Symbol włókien / Symbol of fibres	Rozciąg w parze / Draw ratio In steam [%]	Rozciąg całkowity / Total draw ratio [%]	Całkowita objętość por / Total volume of pores [cm ³ /g]	Powierzchnia wewnętrzna / Inner surface [m ² /g]	Sorpcja 100% RH / Sorption 100% RH [%]	Retencja / Retention [%]	Masa liniowa / Linear mass [tex]	Wytrzymałość / Tenacity [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu / Elongation at break [%]
F-51	214	1093	0,238	15,400	--	--	46,10	46,10	10,95
PAN P	182	972	0,186	13,853	6,71	8,67	51,65	38,55	13,61
PAN S	188	996	--	--	6,06	8,96	55,28	43,51	13,85

F-51 – włókna bez nanododatku / fibres without nano-additive
 PAN P – włókna z nanododatkiem krzemionka+srebro / fibres with nano-additive of silica and silver
 PAN S – włókna z nanododatkiem srebra / fibres with nano-additive of silver

TABELA 2. Właściwości włókien zawierających nanododatki oraz włókien bez nanododatku.
TABLE 2. Properties of fibres containing nano-additives and of fibres without nano-additive.



RYS.2. Wykres rozkładu wielkości por w funkcji ich promienia.

FIG.2. Diagram of the distribution of dimensions of pores as a function of their radius.

W oparciu o zdjęcia z mikroskopu skaningowego połączonego z analizatorem EDS można stwierdzić, iż rozłożenie nanododatku na powierzchni włókien jest równomierne (RYSUNEK 3), co potwierdza również zamieszczona analiza liniowa wykonana dla próbki PAN S.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wstępne wykazały, iż możliwe jest uzyskanie nanokompozytowych włókien poliakrylonitrylowych z udziałem nanosrebra jak również krzemionki z naniesionym srebrem.

Otrzymane włókna charakteryzują się wysoką wytrzymałością zbliżoną do około 40 cN/tex i tylko niewiele niższą od włókien bez nanododatku, przy nieznacznie zwiększonym wydłużeniu przy zerwaniu.

Otrzymane włókna nanokompozytowe charakteryzują się równomiernym rozłożeniem nanododatku w tworzywie, co potwierdziła mikroanaliza SEM+EDS.

Podziękowania

Grzegorz Szparaga jest stypendystą projektu „Mechanizm WIDDOK” współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz ze środków Budżetu Państwa (numer umowy Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).

Rozmiar porów / Size of pores	F-51	PAN P
pory bardzo duże / large pores (7500-1875nm)	53,08	54,47
pory duże / big pores (750-150nm)	16,05	10,72
pory średnie / medium pores (75-15nm)	16,06	17,85
pory małe / small pores (12,3-0nm)	14,81	16,96

TABELA 3. Zestawienie udziałów procentowych por.
TABLE 3. Percentage share of pores.

Summary

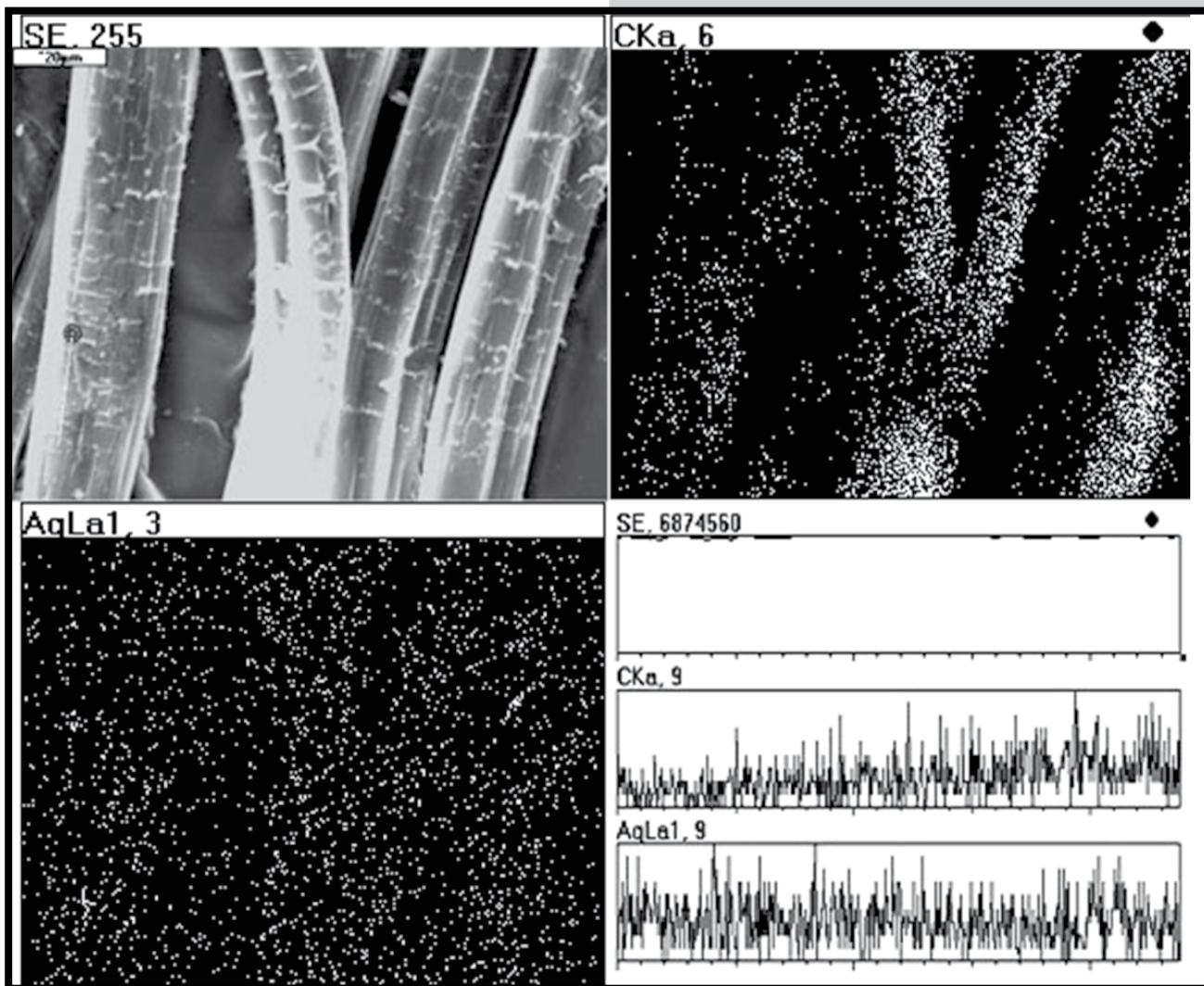
The performed initial research showed that it is possible to obtain nano-composite polyacrylonitrile fibres with the share of nano-silver as well as silica with spreaded silver.

The obtained fibres are characterized by high tenacity, close to about 40 cN/tex, which is only slightly smaller than in case of fibres without nano-additive, at slightly increased elongation at break.

The obtained nano-composite fibres are characterized by uniform distribution of nano-additive in the fibre material, which was confirmed by SEM+EDS microanalysis.

Acknowledgments

Grzegorz Szparaga is stipendiary of the 'Mechanizm WIDDOK' project co-financed by the European Social Fund and by funds from the National Budget (number of contract Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).



RYS.3. Obraz mikroskopowy (SEM) oraz mapa rozkładu pierwiastków C i Ag na powierzchni włókien.
 FIG.3. Microscope picture (SEM) and the map of distribution of elements C and Ag on the surface of fibres.

Piśmiennictwo

- [1] T. Mikołajczyk, M. Boguń, A. Kowalczyk, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 51 (2005) 30-34
 [2] M. Boguń, T. Mikołajczyk *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 57 (2006) 19-22

References

- [3] T.Mikołajczyk, M.Boguń, M.Błażewicz, I.Piekarczyk, *I. J Appl Polym Sci* 100, 2006, 2881
 [4] T.Mikołajczyk, *Zeszyty naukowe nr 781, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 1997.*