

ELEKTROPRZĘDZENIE: NANOWŁÓKNA WĘGLOWE Z PREKURSORA POLIAKRYLONITRYLOWEGO MODYFIKOWANEGO HYDROKSYAPATYTEM. BADANIA NAD PROCESEM STABILIZACJI

IZABELLA RAJZER*, WŁODZIMIERZ BINIAŚ, JANUSZ FABIA,
DOROTA BINIAŚ, JAROSŁAW JANICKI

ATH AKADEMIA TECHNICZNO-HUMANISTYCZNA W BIELSKU-BIAŁEJ,
WYDZIAŁ NAUK O MATERIAŁACH I ŚRODOWISKU,
INSTYTUT INŻYNIERII TEKSTYLÓW I MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH,
ZAKŁAD MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH,
UL. WILLOWA 2, 43-309 BIELSKO-BIAŁA

* E-MAIL: IRAJZER@ATH.BIELSKO.PL

Streszczenie

Otrzymane metodą elektroprzędzenia włókniny zbudowane z włókien o wymiarach nanometrycznych naśladować mogą budowę i funkcje naturalnej substancji międzykomórkowej (ECM). Ponadto wytworzone tą metodą podłoża umożliwiają otrzymanie przestrzennej porowatej struktury o dużej powierzchni właściwej i połączonej sieci porów, ułatwiającej wzrost i adhezję komórek.

W pracy zaproponowano metodę otrzymywania bioaktywnych nanowłóknistych podłoży zbudowanych z kompozytowych włókien PAN/n-HAp. Pierwszym etapem otrzymywania nanowłókien węglowych jest proces stabilizacji w atmosferze utleniającej. W celu lepszego zrozumienia zmian zachodzących we włóknach poliakrylonitrylowych poddanych działaniu wysokiej temperatury przeprowadzono badania SEM, DSC i FTIR.

Słowa kluczowe: nanowłókna węglowe, elektroprzędzenie, proces stabilizacji, hydroksyapatyt

[Inżynieria Biomateriałów, 86, (2009), 22-27]

Wstęp

W ostatnich czasach technika elektroprzędzenia stała się jedną z najbardziej popularnych i uniwersalnych metod produkcji polimerowych podłoży dla inżynierii tkankowej [1]. Zastosowanie metody elektroprzędzenia w dziedzinie inżynierii tkankowej głównie sprowadza się do formowania włókien z różnych biomateriałów, które są w stanie naśladować strukturę (fizyczne rozmiary) substancji międzykomórkowej (ECM) [2]. Kość jest nanokompozytem składającym się z miękkiej matrycy hydrożelowej (kolagen, inne białka, woda) oraz twardego nieorganicznego składnika jakim jest hydroksyapatyt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Nanokrystaliczny hydroksyapatyt (długość: 20-80 nm, grubość: 2-5 nm) stanowi 70% tkanki kostnej, pozostałe 30% stanowią białka, również o wymiarach nanometrycznych [3]. Przy projektowaniu materiałów na podłoża tkankowe coraz częściej zwraca się uwagę na tzw. materiały biomimetyczne zbudowane z włókien o średnicy odpowiadającej włóknom kolagenowym, z których zbudowana jest substancja międzykomórkowa (ECM). ECM w naturalnych tkankach sprzyja adhezji, proliferacji i różnicowaniu komórek [4]. Idealne podłoże powinno więc w jak największym stopniu naśladować naturalną ECM.

ELECTROSPINNING: CARBON NANOFIBERS FROM POLYACRYLONITRILE MODIFIED BY NANOHYDROXYAPATITE. STUDY OF STABILIZATION PROCESS

IZABELLA RAJZER*, WŁODZIMIERZ BINIAŚ, JANUSZ FABIA,
DOROTA BINIAŚ, JAROSŁAW JANICKI

ATH UNIVERSITY OF BIELSKO-BIALA,
FACULTY OF MATERIALS AND ENVIRONMENTAL SCIENCES,
INSTITUTE OF TEXTILE ENGINEERING AND POLYMER SCIENCE,
DEPARTMENT OF POLYMER MATERIALS,
WILLOWA 2 STREET, 43-309 BIELSKO-BIALA, POLAND

* E-MAIL: IRAJZER@ATH.BIELSKO.PL

Abstract

The electrospun fabrics with nanoscale fibers diameters mimic morphological nano-features of native extracellular matrix (ECM). Moreover scaffolds fabricated by electrospinning method provide a large surface area, porosity and well interconnected pore network structure to facilitate cell adhesion and growth.

In this paper we have proposed a method to obtain bioactive nanofibrous scaffold consisting of PAN/n-HAp nanofibers. Stabilization process in an oxidative atmosphere, as a first step to obtain carbon nanofibers, was studied in order to better understand morphological rearrangements taking place in PAN fibers subjected to high temperatures. Progress of stabilization and the accompanying morphological changes were monitored through SEM, DSC and FTIR methods.

Keywords: carbon nanofibers, electrospinning, stabilization process, hydroxyapatite

[Engineering of Biomaterials, 86 (2009), 22-27]

Introduction

Recently the electrospinning technique is getting one of the most popular and versatile tool for fabrication of polymer scaffolds for tissue engineering [1]. The use of electrospinning in the field of tissue engineering is mainly concentrated towards formation of non-woven mats of different biomaterials to biomimic physical dimensions of native extracellular matrix (ECM) [2]. Bone is a nanocomposite that consists of a protein based soft hydrogel template (i.e., collagen, non-collagenous proteins and water) and hard inorganic components (HAp-hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Specifically, 70% of the bone matrix is composed of nanocrystalline HAp which is typically 20-80 nm long and 2-5 nm thick. Other protein components (30%) in the bone ECM are also nanometer in dimension [3]. It is often beneficial to mimic certain features of a ECM in scaffold design. ECM in natural tissues supports cell attachment, proliferation and differentiation [4]. Ideally the scaffold should mimic natural ECM as much as possible. Therefore within the last years, electrospun nanofibrous scaffolds have been started to be used in tissue engineering application due to their biomimetic character and porous structure [5]. Nonwoven fibrous mats comprised of nanofibers have a very high fraction of surface available to interact with cells, which make them ideal for cell attachment.

Dlatego na przestrzeni ostatnich lat technika elektroprzędzenia została z powodzeniem wykorzystana do otrzymywania nanowłóknistych podłoży dla inżynierii tkankowej ze względu na biomimetyczny charakter i porowatą strukturę otrzymanych w taki sposób materiałów [5]. Włókniny zbudowane z nanowłókien posiadają duży udział powierzchni oddziaływującej na komórki, sprzyjając tym samym ich lepszej adhezji. Dodanie nanowypełniaczy takich jak n-HAP do nanowłóknistej polimerowej matrycy może polepszyć jej mechaniczne czy też inne biologiczne własności niezbędne do zastosowań w inżynierii tkankowej.

W pracy zaproponowano metodę otrzymywania syntetycznych kompozytów zbudowanych z nanocząstek oraz nanowłókien, naśladujących w maksymalny sposób naturalny kompozyt jakim jest kość.

Nanowłókna węglowe (n-CF) cieszą się coraz większym powodzeniem w projektowaniu nowych biomateriałów dla różnych zastosowań medycznych [6-8]. Zastosowanie hydroksyapatytu jako dodatku do nanowłókien węglowych pozwala na uzyskanie podłoża o charakterze bioaktywnym. Tak otrzymany nanokompozyt mógłby w przyszłości zostać wykorzystany jako implant sprzyjający regeneracji tkanki kostnej. Kluczowym procesem otrzymywania włókien węglowych jest proces stabilizacji prowadzony w temperaturze 150-300°C. W pracy przeanalizowano proces stabilizacji kompozytowych nanowłóknin modyfikowanych hydroksyapatytem, stanowiący pierwszy etap w otrzymywaniu bioaktywnych nanowłóknistych podłoży tkankowych.

Materialy i metody

Nanowłókna przygotowano metodą elektroprzędzenia z roztworu poliakrylonitrylu z dodatkiem hydroksyapatytu. Do wytworzenia nanowłókien wykorzystano termopolimer PAN (firmy Zoltek) o składzie: 93-94% wagowych merów akrylonitrylu, 5-6% wagowych merów akrylanu metylu i 1% wagowy merów alilosulfonianu sodowego oraz nano-hydroksyapatyt (średnia wielkość cząsteczek 23 nm, powierzchnia właściwa 81,2 m²/g) wytworzony w Katedrze Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Jako rozpuszczalnik zastosowano dimetyloformamid (DMF). Dodatek proszku hydroksyapatytu do roztworu wynosił odpowiednio 3% i 5%. Kompozytowy roztwór polimeru umieszczono w strzykawce (25 ml) o średnicy dyszy 0,5 mm. Proces elektroprzędzenia prowadzono na aparacie własnej produkcji składającym się ze źródła wysokiego napięcia, strzykawki i elektrod (RYS. 1). Odległość pomiędzy elektrodami wynosiła 13,5 cm, wartość przyłożonego napięcia stałego 50 kV. Podczas elektroprzędzenia z roztworu polimeru odparowuje rozpuszczalnik a nanowłókna osadzają się na folii aluminiowej nawiniętej na kręcący się metalowy bęben. W rezultacie otrzymano kompozytową włókninę zbudowaną z nanowłókien PAN/n-HAP. Następnie włókniny poddano procesowi stabilizacji w atmosferze powietrza. Proces utleniania prowadzono wieloetapowo (150°C/1h; 200°C/2h; 220°C/2h; 240°C/2h; 260°C/2h and 280°C/2h).

Mikrostrukturę otrzymanych kompozytowych nanowłóknin PAN/n-HAP oraz sposób rozproszczenia w nich cząstek hydroksyapatytu scharakteryzowano przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (NOVA NANO SEM 200, FEJ EUROPE COMPANY) jak również mikroskopu Jeol, JSM-5400 wyposażonego w mikroanalizator dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDX Link ISIS 300 z mikroanalizą rentgenowską (Oxford Instrument). Próbkę nanowłókien polimerowych (nieprzewodzących) przed obserwacją napyłano węglem.

The incorporation of nanofillers such as HAP into the nano scale polymer matrix may gain enhanced mechanical, biological and other related properties for tissue engineering applications.

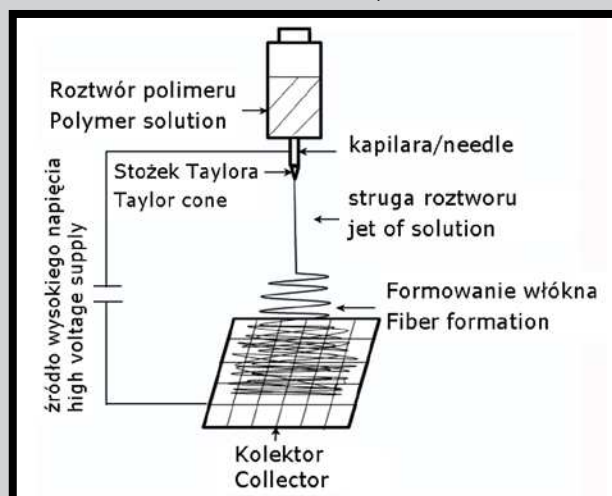
In the current study we have proposed a method to obtain a synthetic nanocomposites consisting of nanoparticles and nanofibers that maximally mimic the natural composites (i.e. bone).

Carbon nanofibers (n-CF) offer an unusual potential in designing new biomaterials for various medical applications [6-8]. Addition of bioactive fillers such as nanohydroxyapatite into the carbon nanofibers, aims to assure the bioactive behavior of the scaffold. Such nanocomposites have possible prospects for application as bone implant. For converting PAN to carbon fiber, thermo-oxidative stabilization in 150-300°C range is a key step. In this paper we report the properties of thermally oxidized PAN/n-HAP composite nanofibers as first step to obtain bioactive carbon nanofibrous scaffold.

Materials and methods

Nanofibers were prepared by electrospinning from composite polyacrylonitrile/hydroxyapatite solution. Polyacrylonitrile (PAN) - terpolymer (93-94% of weight mers of acrylonitrile, 5-6% of weight mers of methyl acrylate, and about 1% of sodium alilosulphonate) from Zoltek (Hungary) was used for obtaining the nanofibers. Nano-hydroxyapatite (n-HAp) produced at the Department of Technology of Ceramics and Refractories, AGH-UST (Cracow, Poland) was added to the spin dope. An average size of the n-HAp particles was about 23 nm. The specific surface area of the n-HAp was 81.2 m²/g.

PAN was dissolved in dimethyl formamide (DMF) and mixed with 3% and 5% of n-HAp respectively to form composite solution. Composite solution was fed through a capillary tip (diameter 0.5 mm) using a syringe (25 ml). Electrospinning was carried out using home-made apparatus consisting of a power supply, syringe and electrodes (FIG. 1). The blend solution was spun at a working distance of 13.5 cm with a driving force of 50 kV. The fibers were dried in flight and collected on the aluminium foil wrapped on a rotating metal drum. Non-woven PAN/n-HAp fabric, was obtained using this method. The electrospun PAN/HAP nanofibers were then stabilized in oxidizing atmosphere by multistage process (150°C/1h; 200°C/2h; 220°C/2h; 240°C/2h; 260°C/2h and 280°C/2h).



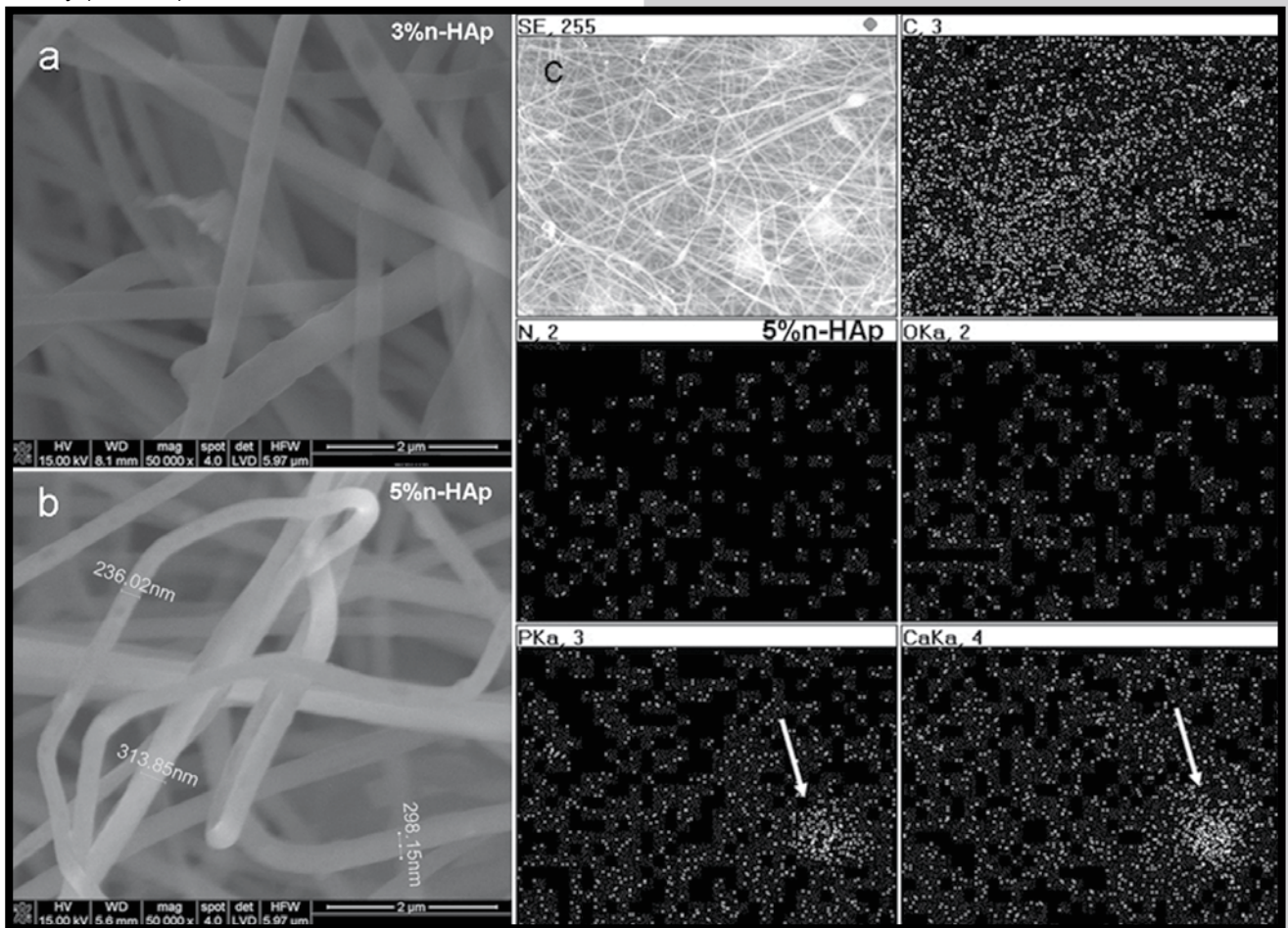
RYS. 1. Schemat urządzenia do otrzymywania włókien metodą elektroprzędzenia.
FIG. 1. Experimental electrospinning set-up.

Badania SEM morfologii włókien otrzymanych metodą elektroprzędzenia przeprowadzono po każdym z etapów stabilizacji. Stabilność termiczną modyfikowanych nanowłóknin oznaczono na aparacie DSC 5100 firmy TA Instruments. Badania przeprowadzono przy szybkości ogrzewania 10°C/min w atmosferze gazu obojętnego (azot, przy przepływie gazu 40 ml/min). Temperatury pomiaru wynosiły 0-340°C. Zmiany zachodzące w strukturze poliakrylonitrylu podczas procesu stabilizacji włókien określono przy użyciu spektroskopii w podczerwieni. Badania wykonano na aparacie Nicolet 6700 z przystawką dyfuzyjną, w zakresie 400-4000 cm⁻¹.

Wyniki i dyskusja

Na RYS. 2 przedstawiono zdjęcia SEM poliakrylonitrylowych nanowłóknin otrzymanych metodą elektroprzędzenia. Obie włókniny składały się z nanowłóknin o średnicach w zakresie 100-350 nm. Cząsteczki hydroksyapatytu były równomiernie rozproszone na powierzchni włókien, jednocześnie można było również zaobserwować ich aglomeraty (RYS. 2c).

Microstructure of composite PAN/n-HAp nanofibers as well as the distribution of hydroxyapatite particles in the polymer matrix were estimated using scanning electron microscopy (NOVA NANO SEM 200, FEJ EUROPE COMPANY) as well as Jeol, JSM-5400 - equipped with EDX Link ISIS 300 X-ray microanalyser (Oxford Instruments). Polymer nanofibers were sputtered with carbon prior to observation. The morphology of electrospinning nanofibers and nanofibers after each step of stabilization process was compared by SEM method. Thermal stability of modified polyacrylonitrile nano-fibers was estimated by differential scanning calorimetry (DSC) method using 5100 analytical system (TA Instruments), at following conditions: heating rate 10°C/min, nitrogen gas flow (40 ml/min), temperature from 0 to 340°C. The infrared spectroscopy was applied for phase analysis as well as to determine the structural changes of polyacrylonitrile chain structure occurring during thermal stabilization process. IR spectra were recorded with Nicolet 6700 spectrophotometer (4000-400 cm⁻¹) using diffuse reflectance.



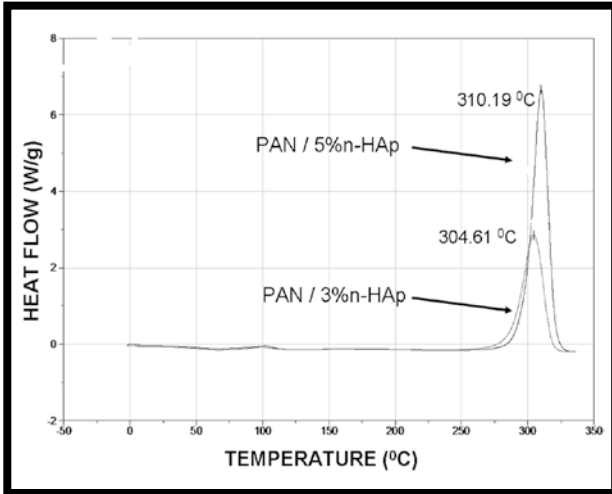
RYS. 2. Mikrostruktura nanowłóknin PAN/n-HAp: a) z dodatkiem 3% n-HAp; b) 5% n-HAp; c) analiza EDX powierzchni nanowłóknin kompozytowych modyfikowanych 5% n-HAp.

FIG. 2. Microstructure of PAN/n-HAp nanofabrics: a) with 3% of n-HAp; b) 5% of n-HAp; c) EDX analysis of surfaces of composite PAN nanofibers modified with 5% of hydroxyapatite.

Nanowłókna PAN poddano badaniom DSC w celu określenia wpływu wzrostu temperatury na proces ich utleniania (RYS. 3). Z krzywych DSC wynika, że od 0°C-280°C, obie próbki (PAN/3%n-HAp, PAN/5%n-HAp) są stabilne termicznie, natomiast pik egzotermiczny dla próbek PAN/3%n-HAp, PAN/5%n-HAp występuje odpowiednio w temperaturze 304°C i 310°C. Można zaobserwować niewielki wpływ dodatku hydroksyapatytu na efekt egzotermiczny.

Results and discussions

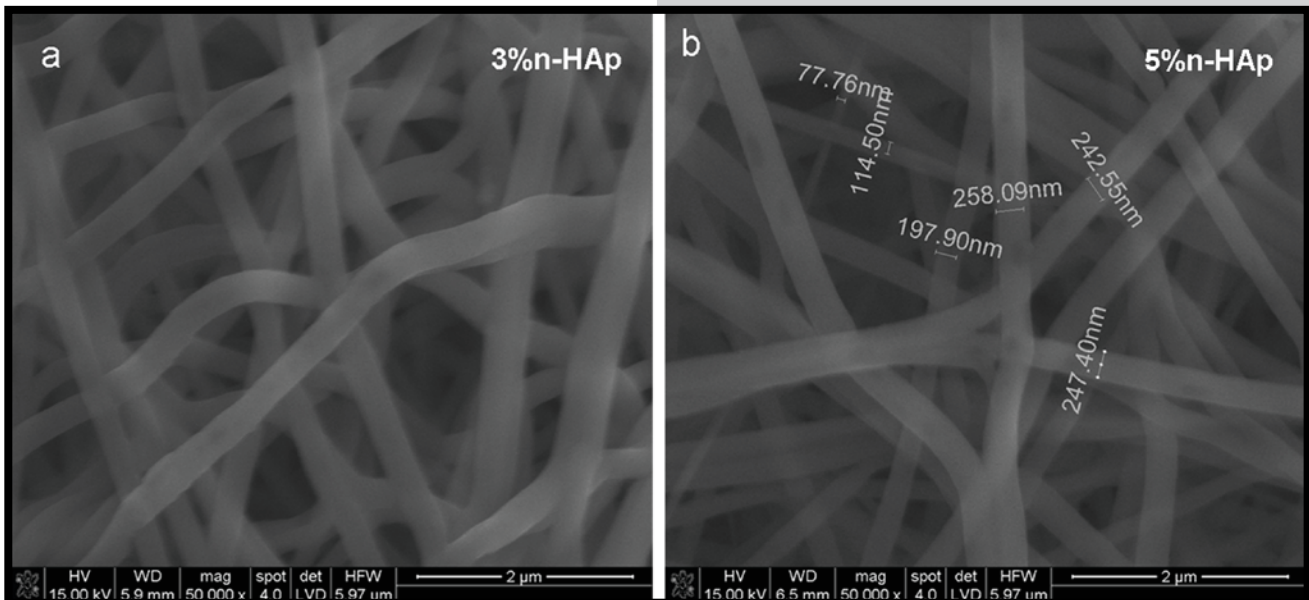
FIG. 2 shows the SEM images of PAN nanofibers fabricated by electrospinning system. Each nanofabrics consisted of fibers with diameters ranging from 100 nm to 350 nm. n-HAp particles were evenly dispersed on the fibers surface; however some agglomerates were also visible (FIG. 2c).



RYS. 3. Zestawienie krzywych DSC dla próbek PAN odpowiednio z zawartością: 3% n-HAp oraz 5% n-HAp.
FIG. 3. DSC curves of PAN samples which contain 3% n-HAp and 5% n-HAp, respectively.

In order to analyze the effect of temperature increase on fibers oxidation, modified precursor nanofibers were analyzed by DSC method (FIG. 3). Both of analyzed samples (PAN/3% n-HAp and PAN/5% n-HAp) were thermally stable up to 300°C and the exothermic peaks were observed at 304°C and 310°C for PAN/3% n-HAp and PAN/5% n-HAp, respectively. It is seen that exothermic effect was little influenced by the addition of n-HAp.

The diameter of fibers decreases during stabilization process (FIG. 4). The fibers with diameter bigger than 300 nm were not observed. During stabilization the color of composite nanofabrics changed from white for the precursor to dark brown for stabilized nanofibers. Analyzing the FTIR spectrum of hydroxyapatite powder (FIG. 5a) one can observe clearly visible bands dedicated to PO_4^{3-} in the 900-1200 cm^{-1} region, the most intensive are attributed to stretching vibrations. Band at 963 cm^{-1} corresponds to non-degenerated symmetric vibrations ν_1 P-O. Absorption maxima at 1033 cm^{-1} and 1107 cm^{-1} are attributed to triple-degenerated asymmetric stretching vibrations ν_3 P-O, while bands at 566 cm^{-1} and 605 cm^{-1} are attributed to triple-degenerated bending vibrations ν_4 O-P-O. FTIR analysis was done also for PAN/n-HAp nanofibers (FIG. 5c, 5d) as well as for unmodified PAN (FIG. 5b). Characteristic FTIR bands of polyacrylonitrile fibers are presented in TABLE 1.

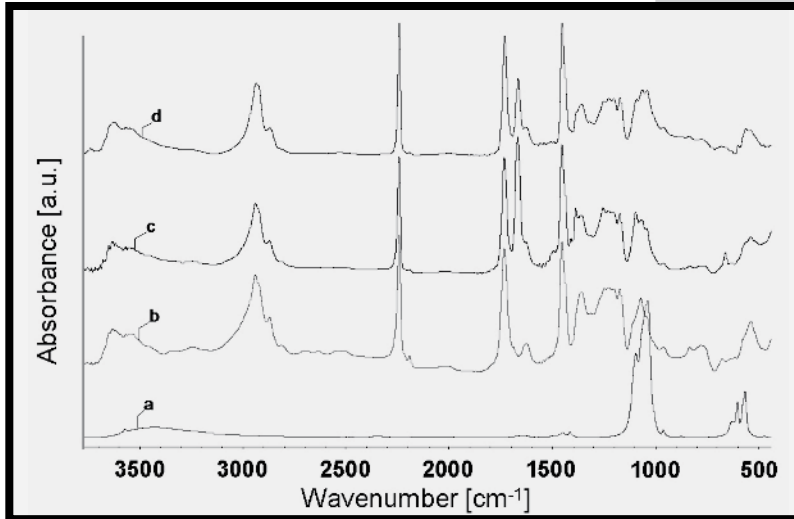


RYS. 4. Mikrostruktura nanowłóknin PAN/n-HAp po procesie stabilizacji: a) z dodatkiem 3% n-HAp; b) 5% n-HAp.
FIG. 4. Microstructure of PAN/n-HAp nanofabrics after stabilization process: a) with 3% of n-HAp; b) 5% of n-HAp.

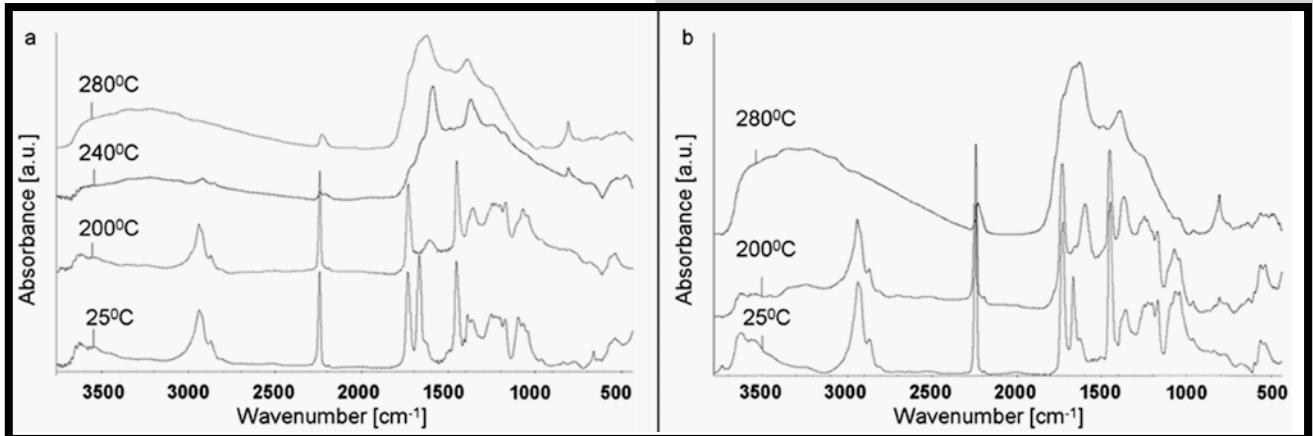
Ze wzrostem temperatury stabilizacji następuje zmniejszenie średnicy włókien (RYS. 4). W próbkach obserwowanych po procesie stabilizacji brak jest włókien o średnicy większej niż 300 nm. Procesowi stabilizacji prekursora poliakrylonitrylowego towarzyszą również zmiany cech fizycznych polimeru takich jak barwa (biała – prekursor, ciemny brąz – po procesie stabilizacji). Na widmie FTIR proszku hydroksyapatytu (RYS. 5a) wyraźnie widoczne są pasma w zakresie 900-1200 cm^{-1} pochodzące od grup PO_4^{3-} , najintensywniejsze z nich są wynikiem drgań rozciągających. Pasma przy około 963 cm^{-1} pochodzą od niezdegenerowanych symetrycznych drgań ν_1 P-O. Maksima absorpcyjne w podczerwieni przy 1033 cm^{-1} jak również 1107 cm^{-1} związane są z potrójnie zdegenerowanymi, antysymetrycznymi drganiami rozciągającymi ν_3 P-O. Pasma przy 566 cm^{-1} i 605 cm^{-1} pochodzą od potrójnie zdegenerowanych drgań zginających ν_4 O-P-O.

In the case of composite nanofibers regardless of bands characteristic for polymer, there are also observed intensive bands assigned to n-HAp. Important differences were noticed in both cases of modified nanofibers for bands at 1675 cm^{-1} and shoulder band inflection at 1380 cm^{-1} (FIG. 5), and not observed in the case of pure PAN. This differences indicate the presence of the interaction at the molecular level between the nanometric hydroxyapatite fraction and polymer matrix, leading to creation of chemical bonding between n-HAp particles and the polymer chains.

IR analysis was done on each step of thermal stabilization process for both kinds of composite nanofibers (FIG. 6), and the several characteristic changes typical for stabilization of PAN were observed such as decrease in intensity of absorption bands assigned to C-H stretching vibrations (2940 cm^{-1}) and assigned to C≡N group (2240 cm^{-1}). The later evidenced the breakdown of C≡N groups.



RYS. 5. Widma FTIR kompozytowych włóknin PAN/n-HAp otrzymywanych metodą elektroprzędzenia o różnej zawartości hydroksyapatytu (n-HAp); (a) proszek hydroksyapatytu, (b) PAN, (c) PAN/3%n-HAp, (d) PAN/5%n-HAp.
FIG. 5. FT-IR spectra of electrospun n-HAp/PAN composite fabrics with various n-HAp contents; (a) n-HAp powder, (b) PAN, (c) PAN/3%n-HAp, (d) PAN/5%n-HAp.



RYS. 6. Widma FTIR kompozytowych włóknin n-HAp/PAN otrzymywanych metodą elektroprzędzenia stabilizowanych w różnych temperaturach (w atmosferze powietrza): (a) PAN/3%n-HAp; (b) PAN/5%n-HAp.
FIG. 6. FT-IR spectra of electrospun n-HAp/PAN composite fabrics thermally treated at various temperatures (air atmosphere): (a) PAN/3%n-HAp; (b) PAN/5%n-HAp.

Przedmiotem badań były również nanowłókniny PAN/n-HAp (RYS. 5c i 5d) jak również niemodyfikowane włókna poliakrylonitrylowe (RYS. 5b). Przyporządkowanie pasm dla nanowłóknin poliakrylonitrylowych przedstawiono w TABELI 1. W widmach nanowłóknin kompozytowych poza pasmami typowymi dla polimeru widoczne są również intensywne pasma pochodzące od hydroksyapatytu. Jedyne znaczące różnice związane są z pasmem położonym przy 1675 cm^{-1} oraz przegięciem widocznym na zboczach pasma przy 1380 cm^{-1} (RYS. 5), występują one w obu widmach próbek kompozytowych natomiast są niewidoczne w widmach czystego polimeru. Subtelne zmiany obserwowane w widmach IR nanokompozytów w porównaniu do widm czystego polimeru wskazują, że nanometryczna frakcja hydroksyapatytu oddziałuje z polimerową matrycą na poziomie molekularnym tworząc wiązania chemiczne z łańcuchem polimeru.

Po każdym z etapów stabilizacji wykonano badania w podczerwieni obu nanowłóknin kompozytowych (RYS. 6). W obrazach widm obserwuje się zmiany charakterystyczne dla procesu stabilizacji poliakrylonitrylu, a mianowicie: zmniejszenie intensywności pasm absorpcyjnych wywołanych drganiami rozciągającymi C-H (2940 cm^{-1}) oraz spadek intensywności pasma absorpcyjnego związanego z drganiami grup nitylowych $\text{C}\equiv\text{N}$ (2240 cm^{-1}). Obniżenie intensywności tego pasma świadczy o rozpadzie grup $\text{C}\equiv\text{N}$. Jednocześnie tworzą się nowe pasma: przy 1600 cm^{-1} (drgania rozciągające grupy $\text{C}=\text{C}$ i $\text{C}=\text{N}$), szerokie pasmo w zakresie 1000 cm^{-1} – 1500 cm^{-1} i słabe pasmo przy 800 cm^{-1} (drgania deformacyjne C-H).

TABELA 1. Przypisanie pasm w widmie w podczerwieni poliakrylonitrylu.
TABLE 1. FTIR bands of polyacrylonitrile fibers.

Liczba falowa Wavenumber [cm^{-1}]	Drgania Vibrations	Rodzaj wiązań Type of bond
3500	stretching rozciągające	O-H
3200-3700	stretching rozciągające	N-H, NH_2
2940	stretching rozciągające	C-H
2920	stretching rozciągające	CH_2
2240	stretching rozciągające	$\text{C}\equiv\text{N}$
1730	stretching rozciągające	$\text{C}=\text{O}$
1650	stretching rozciągające	$\text{C}=\text{C}$
1450, 1360	deformation deformacyjne	CH_2 , CH_3
1380	bending zginające	CH, NH
1250	stretching rozciągające	C-N or C-C

Pasma w położeniu 1730 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) w widmach utlenianych włókien zwiększa szerokość połówkową w miarę ogrzewania próbek, a następnie po przekroczeniu temperatury 220°C staje się niewidoczne. Końcowej stabilizacji włókien towarzyszy całkowity zanik pasm przy 2940 cm^{-1} i 1730 cm^{-1} oraz pojawienie się szerokiego pasma w zakresie 1000 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} w widmach IR analizowanych materiałów. W temperaturze 280°C widma obu próbek były identyczne, natomiast obecne jest nadal pasmo pochodzące od drgań grup nitylowych (2240 cm^{-1}) charakterystycznych dla PAN, którego obecność świadczy o tym, że proces stabilizacji nie jest jeszcze zakończony. Porównanie wyników badań FTIR i DSC ukazuje, że obniżenie intensywności pasma pochodzącego od drgań grup ($-\text{C}\equiv\text{N}$) jest bezpośrednio związane z obecnością piku egzotermicznego w zakresie temperatur 304 - 310°C . Dlatego aby proces stabilizacji był przeprowadzony w pełni próbki należy stabilizować do temperatury 300°C .

Wnioski

Stosując metodę elektroprzędzenia z powodzeniem otrzymano kompozytowe nanowłókniny PAN/n-HAP. Zaobserwowano, że cząsteczki n-HAP były zdyspergowane w matrycy polimerowej. Modyfikacja nanowłókien poliakrylonitrylowych hydroksyapatytem i ich późniejsza stabilizacja stwarza możliwość użycia tak wytworzonego materiału jako bioaktywnego podłoża do regeneracji tkanki.

Podziękowania

Autorzy chcieliby złożyć najserdeczniejsze podziękowania Pani Prof. A. Ślósarczyk oraz Pani Dr A. Zimie (AGH-UST Kraków) za udostępnienie proszku hydroksyapatytu, jak również Panu Dr M. Boguniowi (Politechnika Łódzka) za dostarczenie proszku poliakrylonitrylu.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy POL-POSTDOC III Nr PBZ/MNiSW/07/2006/53.

Simultaneously new bands appeared at 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ and $\text{C}=\text{N}$ stretching vibrations); at a region 1000 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} and weak band at 800 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$ deformations). Along with the oxidation process the half width of band assigned to carbonyl group $\text{C}=\text{O}$ (1730 cm^{-1}) was increasing and then above 220°C disappeared. The last stage of stabilization process was accompanied with disappearance of bands at 2940 cm^{-1} and 1730 cm^{-1} and appearance of wide band at 1000 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} range. At 280°C spectra of both types of nanofibrics were identical but there was still some evidence of bands assigned to nitrile groups (2240 cm^{-1}) typical for PAN macromolecules, which indicated that the stabilization process was not totally completed. The correlation of the FTIR result with the DSC behaviour reveals the decrease of the $-\text{C}\equiv\text{N}$ groups is directly related to the exothermic peak at c.a. 304 - 310°C . Therefore further stabilization at 300°C should be done.

Conclusions

Nanocomposites of PAN/n-HAP were successfully produced by electrospinning. It was observed that n-HAP nanoparticles were dispersed inside PAN matrix within the scaffold. The successful modification of the polyacrylonitrile nano-fibers with the hydroxyapatite and its subsequent stabilization create an opportunity to use these nanofibers as bioactive scaffold for tissue regeneration.

Acknowledgments

The authors would like to thank Prof. A. Ślósarczyk and Dr A. Zima (AGH-UST Cracow) for providing n-HAP powder as well as Dr M. Boguń (Technical University of Lodz) for providing the PAN polymer powder.

This work was supported by the Minister of Science and Higher Education; project POL-POSTDOC III no. PBZ/MNiSW/07/2006/53 (2007-2010).

Piśmiennictwo

- [1] Sill TJ, Von Recum HA. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials* 2008; 29: 1989-2006.
- [2] Agarwal S, Wendorff JH, Greiner A. Use of electrospinning technique for biomedical applications. *Polymer* 2008; 49: 5603-5621.
- [3] Zhang L, Webster TJ. Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration. *Nano Today* 2009; 4:66-80.
- [4] Liao S, Chan CK, Ramakrishna S. Stem cells and biomimetic materials strategies for tissue engineering. *Materials Science and Engineering C* 2008; 28: 1189-1202.
- [5] Murugan R., Ramakrishna S. Nano-Featured Scaffolds for Tissue Engineering: A Review of Spinning Methodologies. *Tissue Engineering* 2006; 12 (3): 435-448.

References

- [6] McKenzie JL, Waid MC, Shi R, Webster TJ. Decreased functions of astrocytes on carbon nanofiber materials. *Biomaterials* 2004; 25: 1309-1317.
- [7] Price RL, Waid MC, Haberstroh KM, Webster TJ. Selective bone cell adhesion on formulations containing carbon nanofibers. *Biomaterials* 2003; 24: 1877-1887.
- [8] Elias KL, Price RL, Webster TJ. Enhanced functions of osteoblasts on nanometer diameter carbon fibers. *Biomaterials* 2002; 23: 3279-3287.