

WŁÓKNA POLIAKRYLONITRYLO- WE MODYFIKOWANE NANODO- DATKIEM SREBRA ORAZ UKŁA- DEM DWÓCH NANODODATKÓW: SREBRA I HYDROKSYAPATYTU

TERESA MIKOŁAJCZYK*, GRZEGORZ SZPARAGA

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, WYDZIAŁ TECHNOLOGII
MATERIAŁOWYCH I WZORNICTWA TEKSTYLÓW,
KATEDRA WŁÓKNIEN SZTUCZNYCH

* E-MAIL: MIKOLTER@P.LODZ.PL

Streszczenie

W pracy zbadano wpływ wyciągu filierowego na właściwości nanokompozytowych włókien PAN zawierających alternatywnie nanosrebro bądź układ dwóch nanododatkiów: nanosrebro i hydroksyapatyt.

Otrzymane włókna charakteryzowały się wytrzymałością na poziomie zbliżonym do 40 cN/tex oraz podwyższoną porowatością.

Słowa kluczowe: włókna prekursorowe, nanododatki

[*Inżynieria Biomateriałów, 81-84, (2008), 73-75*]

Wstęp

Zastosowanie nanokompozytu poliakrylonitrylu jako prekursora do otrzymywania włókien węglowych do zastosowań medycznych daje możliwość nadania włóknom węglowym otrzymanym z takiego prekursora specyficznych właściwości wynikających z charakteru wprowadzonego nanododatku.

W przypadku wprowadzenia do tworzywa włókien PAN nanosrebra przewiduje się, iż włókna węglowe otrzymane z takiego prekursora wykazywać będą działanie antybakteryjne, które jest przypisywane srebru. Można sądzić, iż implanty otrzymane na bazie tego typu włókien węglowych przyczynią się w istotny sposób do ograniczenia powikłań pooperacyjnych wynikających z możliwości kolonizacji bakterii w okolicach wszczepu, a tym samym wpłyną korzystnie na czas rehabilitacji pacjentów.

W przypadku wprowadzenia do tworzywa włókien PAN nanosrebra oraz nanohydroksyapatytu oprócz działania antybakteryjnego otrzymane włókna będą charakteryzować się podwyższoną zgodnością z tkankami wynikającą z obecności hydroksyapatytu, który stanowi 70% części nieorganicznej kości i jest najlepszym spośród znanych biomateriałów.

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.

Nanohydroksyapatyt – nanododatek otrzymany w AGH Kraków.

POLYACRYLONITRILE FIBRES MODIFIED WITH A SILVER NANO- ADDITIVE AND A SYSTEM OF TWO NANO-ADDITIVES: SILVER AND HYDROXYAPATITE

TERESA MIKOŁAJCZYK*, GRZEGORZ SZPARAGA

TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, FACULTY OF MATERIAL
TECHNOLOGIES AND TEXTILE DESIGN,
DEPARTMENT OF MAN MADE FIBRES

* E-MAIL: MIKOLTER@P.LODZ.PL

Abstract

This paper explores the influence of the as-spun draw ratio on the properties of nanocomposite PAN fibres containing either nanosilver or a system of two nano-additives: nanosilver and hydroxyapatite.

The fibres obtained were characterized by a tensile strength of approximately 40 cN/tex and an increased porosity.

Keywords: precursor fibres, nanoadditives

[*Engineering of Biomaterials, 81-84, (2008), 73-75*]

Introduction

The use of a polyacrylonitrile nanocomposite as a precursor for the production of carbon fibres for medical applications makes it possible to impart special qualities related to the character of the introduced nano-additive to the carbon fibres obtained from such a precursor.

In the case of the introduction of nanosilver to PAN fibre matter, it is to be expected that carbon fibres obtained from such a precursor will demonstrate the antibacterial qualities characteristic of silver. Implants produced on the basis of this type of carbon fibres may therefore contribute to a substantial reduction in post-operative complications related to bacterial colonization in the neighbourhood of the implant, and thus they will help to shorten the patients' rehabilitation time.

If both nanosilver and nanohydroxyapatite are used with PAN fibre matter, the resulting fibres will be characterized, apart from antibacterial qualities, by an increased compatibility with tissues owing to the presence of hydroxyapatite, which constitutes 70% of the inorganic part of bone and is the best biomaterial known to date.

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.

Hydroxyapatite – product of AGH Cracow.

Włókna formowano metodą z roztworu na mokro. Jako roztworów przędzalniczych użyto 22% roztworów poliakrylonitrylu w DMF-ie zawierających 1% nanosrebra, bądź 1% nanosrebra oraz 3% nanohydroksyapatytu w przeliczeniu na masę polimeru. Nanododatki były poddawane działaniu ultradźwięków w czasie 30 minut o mocy 100W przy zastosowaniu sondy ultradźwiękowej Bandelin Sonopuls 2200 HD, postaci zawiesiny w DMF. Tak przygotowaną zawiesinę wprowadzono do roztworu przędzalniczego w trakcie jego sporządzania.

Do formowania stosowano dyszę przędzalniczą 240 otworkową o średnicy otworków 0,08mm. Proces zestalania włókien przeprowadzono w kąpeli zawierającej wodny roztwór DMF-u o stężeniu 60% o temperaturze 25°C, przy wyciągu filierowym wynoszącym alternatywnie +10 bądź -10%. Proces rozciągu realizowano dwuetapowo: w kąpeli plastyfikującej (zawierającej wodny roztwór DMF o stężeniu 50%) oraz w atmosferze przegrzanej pary wodnej (temperatura 135°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 ręciovowej stosując porozymetr Carlo-Erba sprzężony z systemem komputerowym, umożliwiającym oznaczenie całkowitej objętości por, udziału procentowego por o rozmiarach z zakresu 5–7500nm oraz całkowitej powierzchni wewnętrznej por.

Dyskusja wyników

Na podstawie wyników badań otrzymanych dla włókien nanokompozytowych zawierających nanosrebro można stwierdzić, iż stosowanie ujemnych wartości wyciągu filierowego pozwala na uzyskanie włókien o strukturze bardziej podatnej na procesy deformacyjne w etapie rozciągu, w porównaniu do włókien formowanych przy zastosowaniu dodatniej wartości wyciągu filierowego. Zwiększonej wartości rozciągu całkowitego towarzyszy wzrost wartości wytrzymałości właściwej tych włókien. Takie zjawisko jest zgodne z ogólną zasadą otrzymywania metodą z roztworu na mokro włókien o podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych [1]. Z odwrotną sytuacją mamy do czynienia w przypadku włókien nanokompozytowych zawierających układ dwóch nanododatków: srebro i hydroksyapatyt. W tym przypadku zastosowanie dodatniej wartości wyciągu filierowego sprzyja uzyskiwaniu włókien o strukturze wykazujących wyższą podatność na procesy deformacyjne w etapie rozciągu. Zjawisko to nie przekłada się jednak na wartości wytrzymałości właściwej otrzymanych włókien, bowiem pomimo mniejszej deformacji nadanej w etapie rozciągu, włókna formowane przy ujemnej wartości wyciągu

Fibres were formed using the wet spinning solution method. As spinning solutions were used the solutions of 22% of polyacrylonitrile in DMF containing 1% of nano-silver or 1% of nano silver and 3% of nano hydroxyapatite. The nano-additive was dispersed in DMF by ultrasounds using a Bandeline SONOPULS HD 2200 ultrasound probe for 30 minutes. 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 25°C and the as-spun-draw-out ratio was -10% or alternatively +10%. 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 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.

Discussion of results

Studies on nanocomposite fibres containing nanosilver reveal that the application of negative as-spun draw ratios makes it possible to obtain fibres with a structure that is more readily susceptible to deformation at drawing, as compared to fibres formed at positive as-spun draw ratios. Increased total drawing results in a higher tensile strength of these fibres. This phenomenon is in accordance with the general principles of wet spinning of fibres with increased tensile properties. However, the opposite is true in the case of nanocomposite fibres with a system of two nano-additives: silver and hydroxyapatite. Here, the application of positive as-spun draw ratios leads to the production of fibres with a higher deformability at drawing. This phenomenon, however, does not translate into a higher tensile strength of the fibres obtained, as in spite of lower deformation at the stage of drawing, fibres formed at negative as-spun draw ratios show higher tensile properties. However, this is accompanied by a higher total pore volume at a lower internal area (a microporous structure). To recapitulate, it appears that in the case of both types of nanocomposite fibres, the use of negative as-spun draw ratios resulted in the preparation of fibres with higher tensile properties as compared to fibres formed at positive as-spun draw ratios.

TABELA 1. Właściwości otrzymanych włókien nanokompozytowych.

TABLE 1. Properties of obtained nanocomposite fibres.

Symbol Włókien	Wyciąg Filierowy	Rozciąg w kąpeli plastyfikacyjnej	Rozciąg w parze	Rozciąg całkowity	Wytrzymałość	Wydłużenie przy zerwaniu	Całkowita objętość por	Powierzchnia Wewnętrzna
Sample symbol	As-spun draw ratio	Draw ratio in plastification bath	Draw ratio in steam	Total draw ratio	Tenacity	Elongation at break	Total volume of pores	Inner surface
	[%]	[%]	[%]	[%]	[cN/tex]	[%]	[cm ³ /g]	[m ² /g]
SG5	+10	310,99	123,61	817,02	35,21	11,50	0,484	20,820
SG7	-10	320,13	145,47	931,32	39,64	11,95	0,572	18,788
GH5	+10	286,11	145,61	848,35	39,91	11,88	0,395	18,759
GH8	-10	265,68	173,67	800,64	42,94	13,48	0,476	14,233

filierowego wykazują wyższe właściwości wytrzymałościowe. Towarzyszy temu wyższa całkowita objętość por przy jednocześnie niższej powierzchni wewnętrznej (makroporowaty charakter struktury). Reasumując można stwierdzić, iż w przypadku obu typów włókien nanokompozytowych zastosowanie ujemnych wartości wyciągu filierowego wiązało się z uzyskaniem włókien o wyższych właściwościach wytrzymałościowych w porównaniu z włóknami formowanymi przy zastosowaniu dodatniej wartości wyciągu filierowego.

Analizując właściwości wytrzymałościowe otrzymanych włókien w aspekcie ilości wprowadzonych do ich tworzywa nanododatków należy zwrócić uwagę, iż włókna do tworzywa których wprowadzono układ dwóch nanododatków (łącznie udział nanododatków wynosił 4% w przeliczeniu na masę polimeru) wykazują znacznie wyższe właściwości wytrzymałościowe w porównaniu do włókien zawierających jedynie nanosrebro w ilości 1% w przeliczeniu na masę polimeru. Takie zjawisko obserwuje się w przypadku izotropowych nanokompozytów polimerowych, gdzie zwiększony udział nanododatku powoduje wzrost wytrzymałości nanokompozytu [2]. Natomiast w przypadku włókien, które są ciałami anizotropowymi, których wytrzymałość w głównej mierze zależy od orientacji elementów strukturalnych powstałej w trakcie ich rozciągania, obecność niewłóknotwórczych nanododatków powoduje obniżenie wytrzymałości włókien [3] (wyjątek stanowią włókna zawierające nanorurki węglowe [4]). Zjawisko to może być najprawdopodobniej związane z przebudową struktury krystalicznej włókien, związaną z obecnością w ich tworzywie hydroksyapatytu, co zostało już opisane w pracy [5].

Podsumowanie

Włókna z nanokompozytu PAN zawierające nanosrebro oraz układ dwóch nanododatków: nanosrebro oraz hydroksyapatyt łączą podwyższoną całkowitą objętość z wytrzymałością właściwą powyżej 40cN/tex. Jest to korzystne ze względu na przeznaczenie uzyskanych z nich włókien węglowych do zastosowań medycznych.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2008-2010 jako projekt badawczy (3808/B/T02/2008/35).

Analyzing tensile strength properties of the fibres obtained with respect to the quantity of nano-additives introduced to fibre matter, it needs to be stressed that fibres obtained from fibre matter with a system of two nano-additives (the combined proportion of nano-additives was 4% in terms of polymer weight) exhibit much higher tensile strength properties as compared to fibres containing only 1% nanosilver in terms of polymer weight. This is true for isotropic polymer nanocomposites, where an increased level of nano-additives results in a higher tensile strength of the nanocomposite [2]. However, in the case of anisotropic fibres, whose tensile strength largely depends on the orientation of the elements of the structure created in the course of drawing, the presence of non-fibrogenic nano-additives leads to a decreased fibre tensile strength [3] (fibres containing carbon nanotubes are an exception [4]). This phenomenon may be connected to the transformation of the crystalline structure of fibres, which is related to the presence of hydroxyapatite in the fibre matter, which was described in paper [5].

Summary

Nanocomposite PAN fibres containing nanosilver or a system of two nano-additives: nanosilver and hydroxyapatite exhibit both an increased total volume and a tensile strength of over 40cN/tex. This is useful from the point of view of the application of the carbon fibres obtained from them for medical purposes.

Acknowledgements

The authors thank the Ministry of Science and Higher Education for the financial support of this work (3808/B/T02/2008/35).

Piśmiennictwo

- [1] Mikołajczyk T.; Modification of the Manufacturing Process of Polyacrylonitrile Fibres, Scientific Bulletin of Technical University of Lodz, 1997, No 781, Scientific Theses Z 243.
 [2] S. Sinha Ray, M. Okamoto; Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing; Progress in Polymer Science; 28 (2003) 1539-1641.
 [3] T. Mikołajczyk, G. Janowska, M. Wójcik, M. Boguń, A. Kurzak; Influence of the Amount of Ferromagnetic Addition on the Rheological Properties of Spinning Solutions, the Structure, the Strength, and Thermal Properties of Polyacrylonitrile Fibres; Journal of Applied Polymer Science; 109 (2008) 2513-2521.

References

- [4] T.V. Sreekumar, T. Liu, B.G. Min, H. Guo, S. Kumar, R.H. Hauge, R.E. Smalley; Polyacrylonitrile single-walled carbon nanotube composite fibers; Advanced Materials 16 No. 1 (2004) 58-61.
 [5] T. Mikołajczyk, S. Rabiej, M. Boguń; Analysis of the structural parameters of polyacrylonitrile fibers containing nanohydroxyapatite; Journal of Applied Polymer Science 101 (2006) 760-765.