

Piśmiennictwo

- [1] Scierski, W., Namysłowski, G., Błażewicz, S., Pilch J., Błażewicz M., Konieczna B.: New composite implant for tracheal reconstruction – preliminary study, *Otolaryngologia Polska*, LVIII,4, 2004
- [2] Vergona, J.M., Costes F., Polio J.C.: Efficacy and tolerance of a new silicone stent for the treatment of benign tracheal stenosis, *Chest*, 118,422-426,2000
- [3] Otto, T., Chirurgia zwierząt tchawicy, *Pol.Tyg.Lek.*, 40-44,7-9, 1995
- [4] Flint, P., Corio, R., Cummings, C.: Comparison of soft tissue response in rabbits following laryngeal implantation with hydroxyapatite, silicon rubber and teflon, *Ann-Otol-Rhinol-Laryngol.*, May, 106 (5): 399 – 407, 1997
- [5] Hunsaker, D., Martin, P., Allergic reaction to solid silicone implant in medical thyroplasty. *Otolaryngol.head. Neck, Surg. Dec*:113, 6:782-4, 1995
- [6] Righi, P., Wilson, R., Gluckman, I., Thyroplasty using a silicone elastomer implant. *Otolaryngol.Clin.North.Am*, Apr.28(2), 309-16, 1995
- [7] Błażewicz, S., Pamula, E., Malinski, M., Pilch, J., Bielecki, I.: Hybrid composite implants in laryngology, *Proc.Conf.Biotechnologies and Biomaterials 2000*, Wyd.Oddz.PAN, Krakow, Polska, 2000
- [8] Woo, P.: Laryngeal framework reconstruction with miniplates. *Ann-Otol-RhinolLaryngol. Oct.99 (10 Pt1)*; 772-7, 1990

References

- [9] Haliloglu, T., Onar, V., Yildirim, G., Sapti, T., Savci, N.: Tracheal reconstruction with porous high-density polyethylene tracheal prosthesis, *Am. Otol. Rhinol. Laryngol.* 109, 981-987, 2000
- [10] Coshman, S., Simpson C.B., McGuff H.S., Soft tissue of the rabbit larynx to Gore-Tex, *Ann.Otol.Rhinol Laryngol.* 2002, Nov, 111,11, 977-82
- [11] Delaere, P., Blondell, M., Hermans, M., Guelinck, P., Feenstra, L.: Use of composite fascial carrier for laryngotracheal reconstruction. *Ann.Otol.Rhinol Laryngol.* 106:175-180, 1997
- [12] Masayoshi, T., Tatsuo, N., Yasumichi, Y., Tetsuya, K., Porous-type Tracheal Prosthesis sealed with Collagen sponge, *Ann, Thorac Surg*, 64,965,1997
- [13] Czajkowska B., Błażewicz M., Phagocytosis of chemically modified carbon materials, *Biomaterials*, 18,(1997), 69-74
- [14] Pamula E., Błażewicz M., Homyszyn M., Polymer – carbon composite for guided tissue regeneration, *Engineering of Biomaterials*, edited by Polish Society for Biomaterials 10,(3), 2000,[3-9]
- [15] Kus W.M., Gorecki A., Strzelczyk P., Swiader P., Carbon fiber scaffolds in the treatment of cartilage lesions, *Ann Transplant* 1999,4,3-4,101-2

BADANIA REOLOGICZNE ROZTWORÓW PRZĘDZALNICZYCH I FORMOWANIE WŁÓKIEŃ Z POLIALKOHOLU WINYLOWEGO

MACIEJ BOGUŃ, TERESA MIKOŁAJCZYK, MAGDALENA OLEJNIK

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

Streszczenie

Przeprowadzono badania właściwości reologicznych roztworów przędzalniczych polialkoholu winylowego (PVA) w wodzie. Otrzymany 20% roztwór polimeru wykazywał dobrą przędlivość oraz podatność na zestalanie. Badania potwierdziły możliwość formowania włókien z PVA metodą z roztworu na mokro.

Słowa kluczowe: PVA, formowanie z roztworu na mokro, badania reologiczne
[*Inżynieria Biomateriałów*, 58-60,(2006),73-75]

Wstęp

Polialkohol winylowy (PVA) jest jednym z wielu biodegradowalnych i biogodnych polimerów hydrofilowych wykorzystywanych w medycynie. Znalazł on już zastosowanie m.in. w implantologii [1], okulistyce [2], przy wytwarzaniu sztucznych narządów [3], jak również jako nośnik leków [4]. Nowym zastosowaniem tego polimeru może stać się wytwarzanie porowatych nanokompozytów otrzymywanych na bazie włókien formowanych metodą z roztworu na mokro. Metoda ta bowiem w przeciwieństwie do innych klasycznych metod formowania włókien, jak również nowoczesnej metody elektrospiningu zapewnia odpowiednie sterowanie parametrami procesowymi, w celu uzyskania zamierzonej, powtarzalnej struktury i właściwości włókien.

RHEOLOGICAL EXAMINATIONS OF SPINNING SOLUTIONS AND FIBRE FORMATION FROM POLY(VINYL ALCOHOL)

MACIEJ BOGUŃ, TERESA MIKOŁAJCZYK, MAGDALENA OLEJNIK

DEPARTMENT OF MAN-MADE FIBERS. FACULTY OF TEXTILE ENGINEERING AND MARKETING, TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ
E-MAIL: MACIEK.BOGUN@WP.PL, MIKOLTER@MAIL.P.LODZ.PL

Abstract

The rheological properties of spinning solutions of poly(vinyl alcohol) (PVA) in water have been examined. A 20% polymer solution showed good spinning capability and susceptibility to solidification. The performed tests have confirmed the possibility of fibre formation from PVA by the wet process from solution.

Key words: PVA, wet spinning from solution, rheological measurements

[*Engineering of Biomaterials*, 58-60,(2006),73-75]

Introduction

Poly(vinyl alcohol) (PVA) is one of the many biodegradable and biocompatible hydrophilic polymers utilised in medicine. This polymer has already found its application among others in implantation [1], ophthalmology [2], artificial organ preparation [3] as well as a carrier of medicaments [4]. A new application of PVA can be its use for the production of porous nanocomposites in the form of fibres spun by the wet process from solution. This process, as opposed to other conventional methods of fibre spinning as well as the modern method of electro-spinning, allows one to properly control process parameters in order to obtain required, reproducible fibre structure and properties. This method makes it also possible to produce fibres with different chemical compositions and molecular weights, which show the anisotropy of properties, similarly as natural tissues whose properties are

Pozwala ona również na wytwarzanie włókien w szerokim zakresie składu chemicznego i masy cząsteczkowej, a uzyskane włókna wykazują anizotropię właściwości, podobnie jak naturalne tkanki, których właściwości związane są z obecnością w nich białek fibrylarnych. Otrzymane tą metodą nanokompozyty z polialkoholu winylowego w zależności od użytego nanododatku będą mogły odegrać znaczącą rolę w inżynierii tkankowej, w onkologii, bądź chirurgii urazowej.

Celem podjętych w pracy badań jest określenie właściwości reologicznych roztworów przędzalniczych polialkoholu winylowego w wodzie w temperaturze 20°C.

Przeprowadzenie tych badań pozwoli na dobór odpowiedniego stężenia polimeru w roztworze przędzalniczym z którego przewiduje się uzyskanie włókien z nanokompozytu polialkoholu winylowego przeznaczonych do zastosowań medycznych.

Wyniki badań nad opracowaniem wpływu warunków formowania i właściwości włókien z różnego rodzaju nanokompozytów PVA będą przedmiotem kolejnych publikacji.

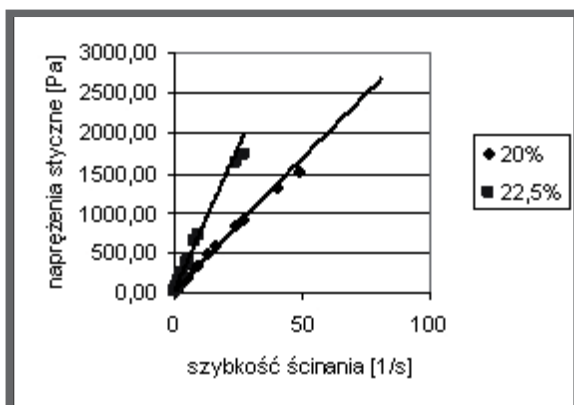
Materiały i metody badawcze

W pracy został wykorzystany polimer polialkohol winylowy (japońskiej firmy J-Poval) o lepkości istotnej $[\eta] = 0,8$ dl/g wyznaczonej metodą wiskozymetryczną w wodzie, w temperaturze 20°C. Do badań reologicznych wykorzystano 22,5% oraz 20% roztwory polialkoholu winylowego w wodzie.

Do oznaczenia właściwości reologicznych roztworów przędzalniczych stosowano reometr rotacyjny Rheotest RV. Pomiar przeprowadzono w zakresie szybkości ścinania do 146,8 1/s, w temperaturze 20°C przy użyciu cylindra „H”. Parametry reologiczne n i K wyznaczono na podstawie krzywych płynięcia przedstawionych w układzie logarytmicznym.

Dyskusja wyników

Na podstawie uzyskanych krzywych płynięcia (RYS.1,2) 22,5% oraz 20% roztworów polialkoholu winylowego można stwierdzić, iż roztwory te są cieczami nienuetonowskimi, rozrzedzonymi ścinaniem bez granicy płynięcia. Dla obu roztworów naprężenie styczne wzrasta



RYS.1. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla roztworów 20% oraz 22,5% PVA w wodzie.

FIG.1. Dependence of shearing stress on the shearing rate of 20% and 22.5% PVA solutions in water.

connected with the presence of fibrillar proteins. PVA nanocomposites obtained by this method could play an important part in tissue engineering, oncology or surgery.

The aim of the study is to assess the rheological properties of PVA spinning solutions in water at a temperature of 20°C. The tests and measurements to be carried out will allow one to select a proper polymer concentration in the spinning solution for the formation of PVA nanocomposite fibres designed for medical applications.

The assessment of the effect of spinning conditions on the properties of fibres from various types of PVA nanocomposites will be the subject of further studies.

Materials and methods

Poly(vinyl alcohol) from Japanese firm J-Poval with an intrinsic viscosity of 0.8 dl/g, found by viscosimetry at a temperature of 20°C, was used in the study. 22.5% and 20% aqueous PVA solutions were used for rheological measurements.

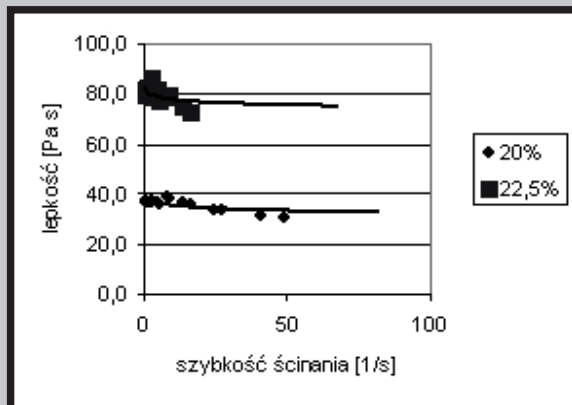
Results and discussion

Based on the obtained flow curves (FIGs.1 and 2) of 22.5% and 20% PVA solution, one may state that these solutions are non-Newtonian fluids rarefied by shearing without flow limit. The shearing stress of both solutions increases less than proportionally with increasing shearing rate and the curves pass through the origin of coordinates. On the other hand, the apparent dynamic viscosity decreases with increasing shearing rate, which is a typical behaviour of polymeric fluids.

TABLE 1 contains the values of rheological parameters of the solutions under investigation.

When the polymer concentration in solution is increased, the non-Newtonian character of fluid is becomes more and more visible, which is indicated by some decrease in the rheological parameter “n” and considerable increase in parameter “K” (TABLE 1). As the value of dynamic viscosity of 22.5% PVA solution was high, exceeding 80 Pas, fibres were spun from 20% PVA solution, whose viscosity ranged from 30 to 40 Pas.

Preliminary trials of fibre formation were carried out using a system consisting of a feeding unit, two tanks with coagula-



RYS.2. Zależność lepkości dynamicznej od szybkości ścinania dla roztworów 20% oraz 22,5% PVA w wodzie.

FIG.2. Dependence of dynamic viscosity on the shearing rate of 20% and 22.5% PVA solutions in water.

mniej niż proporcjonalnie wraz ze wzrostem szybkości ścinania, a krzywe przechodzą przez początek układu współrzędnych. Natomiast lepkość dynamiczna pozorna maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania, co jest typowe dla płynów polimerowych.

W TABELI 1 zamieszczono wartości parametrów reologicznych otrzymanych dla badanych roztworów. W przypadku zwiększenia udziału polimeru w roztworze uwidacznia się coraz bardziej nienewtonowski charakter cieczy, o czym świadczy nieznaczne zmniejszenie się wartości parametru reologicznego „n”, przy jednoczesnym dużym wzroście parametru „K” (TAB.1). W związku z wysoką wartością lepkości dynamicznej powyżej 80 Pas roztworu 22,5% PVA do wytwarzania włókien użyto 20% roztwór polimeru, którego lepkość dynamiczna zawierała się w zakresie 30-40 Pas. Wstępne próby formowania włókien przeprowadzono stosując układ składający się z punktu podającego, dwóch wanien z kąpielą koagulacyjną (wodny roztwór NaCl), wanny z środkiem strącającym pozostałą na włóknie sól oraz punktu odbierającego. Zastosowany roztwór przędzalniczy wykazywał dobrą przędliwość oraz podatność na zestalanie.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania reologiczne roztworów przędzalniczych polialkoholu winylowego pozwoliły na dobranie odpowiedniego stężenia roztworu przędzalniczego przeznaczonego do formowania włókien metodą z roztworu na mokro. Jak wykazały wstępne próby przędzenia roztwór ten wykazywał bardzo dobrą przędliwość oraz podatność na zestalanie. Uzyskane wyniki badań wstępnych będą podstawą do opracowania warunków formowania włókien PVA z różnymi rodzajami nanododatków

Podziękowania

Maciej Boguń Stypendysta programu Mechanizm WIDDOK współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz Budżetu Państwa (numer umowy Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06

Roztwór przędzalniczy Concentration of spinning solution [%]	Parametry n i K po 24h od sporządzenia Rheological parameters n and K storage for 24 h	
	n	K
20	0,965	38,79
22,5	0,964	81,39

TABELA 1. Charakterystyka roztworów przędzalniczych PVA w wodzie.

TABLE 1. Characteristics of PVA spinning solutions in water.

tion bath (aqueous solution of NaCl), a tank with an agent to precipitate the salt remaining on fibres and a take-up unit. The spinning solution used showed good spinnability and susceptibility to solidification.

Conclusion

The performed rheological examinations of PVA spinning solutions made it possible to select proper concentration of spinning solution designed for fibre formation by the wet process from solution. The preliminary spinning trials have shown that the selected PVA solution is characterised by very good spinnability and susceptibility to solidification. The results obtained will be a basis for developing process conditions of PVA fibres containing various types of nanoadditives.

Acknowledgement

The author Maciej Boguń is a grant holder of "Mechanizm WIDDOK" programme supported by European Social Fund and Polish State (contract number Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).

Piśmiennictwo

References

- [1] J.H., Bonner, W.S., Ogawa, Y.J., Vacanti, P., Weir, G.C., Transplantation, 61,(1996), 1557
- [2] Hyon, S.H., Cha, W.I., Ikada, Y., Kita, M., Ogura, Y., Honda, Y., J. Biomater. Sci. Polym. Ed., 5,(1994), 397
- [3] Chen, D.H., Leu, J.C., Huang, T.C., J. Chem. Technol. Biotechnol., 61,(1994), 351
- [4] Kobayashi, H., Ykada, Y., Biomaterials, 12,(1991), 747