

WPŁYW STĘŻENIA ROZTWORU PRZĘDZALNICZEGO I WYCIĄGU FILIEROWEGO NA WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE I WYTRZYMAŁOŚCIOWE WŁÓKIEŃ Z PGLA

MACIEJ BOGUŃ*, TERESA MIKOŁAJCZYK*, MAGDALENA OLEJNIK*, ANDRZEJ KURZAK*, STANISŁAW BŁAŻEWICZ**, JOANNA BUCZYŃSKA**, ELŻBIETA PAMUŁA**

*KATEDRA WŁÓKIEŃ SZTUCZNYCH, WYDZIAŁ INŻYNIERII I MARKETINGU TEKSTYLÓW, POLITECHNIKA ŁÓDZKA

**KATEDRA BIOMATERIAŁÓW, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW
E-MAIL: MACIEK.BOGUN@WP.PL, MIKOLTER@MAIL.P.LODZ.PL

Streszczenie

Przeprowadzono badania właściwości reologicznych roztworów przedzalnicych kopolimeru PGLA w *N,N*-dimetyloformamidzie. Wykonano badania wpływu stężenia roztworu przedzalnicych i wyciągu filierowego na właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe włókien. Otrzymane włókna charakteryzowały się wysoką retencją wody oraz wytrzymałością na poziomie 5,4 cN/tex.

Słowa kluczowe: PGLA, formowanie z roztworu na mokro, wyciąg filierowy, badania reologiczne [Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),76-79]

Wstęp

Obecnie jednym z najczęściej wykorzystywanych przez inżynierię materiałową polimerów do zastosowań medycznych są polilaktydy (PLLA, PDLA, PDLLA) i poliglikolid (PGA) oraz ich kopolimery (PGLA) [1]. Znalazły one zastosowanie między innymi w ortopedii, inżynierii tkankowej, jako 3D scaffolds, jak również nośniki kontrolowanego uwalniania leków [2-5]. Oprócz bioresorbowalności i biogodności polimery te cechuje stosunkowa łatwa możliwość tworzenia przestrzennych struktur porowatych wytwarzanych do zastosowań w inżynierii tkankowej [6,7]. Typowymi metodami otrzymywania takich struktur są: wypukiwanie soli, separacja faz i spienianie gazem, jednakże podłoża wytworzone tymi metodami cechuje izotropia właściwości, w przeciwieństwie do naturalnych tkanek, które są najczęściej anizotropowe [6]. Nowym kierunkiem w przygotowywaniu porowatych struktur trójwymiarowych może być zastosowanie do ich konstrukcji włókien wytwarzanych metodą z roztworu na mokro. Zastosowanie tej klasycznej metody pozwala na wytwarzanie włókien w szerokim zakresie składu chemicznego i masy cząsteczkowej, jak również zapobiega termicznej degradacji polimeru, która może wystąpić w przypadku metody formowania ze stopu. Zaletą formowania włókien z kopolimeru glikolidu z L-laktydem metodą z roztworu na mokro jest również fakt, iż umożliwia ona odpowiednie sterowanie parametrami procesowymi, tak aby uzyskać zamierzoną strukturę porowatą i właściwości włókien.

Celem pracy jest określenie wpływu stężenia kopolimeru w roztworze przedzalnicych oraz wyciągu filierowego i stopnia rozciągu na właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe włókien.

EFFECT OF THE CONCENTRATION OF SPINNING SOLUTION AND AS-SPUN DRAW RATIO ON THE SORPTION AND STRENGTH PROPERTIES OF PGLA FIBRES

MACIEJ BOGUŃ*, TERESA MIKOŁAJCZYK*, MAGDALENA OLEJNIK*, ANDRZEJ KURZAK*, STANISŁAW BŁAŻEWICZ**, JOANNA BUCZYŃSKA**, ELŻBIETA PAMUŁA**

*DEPARTMENT OF MAN-MADE FIBERS, FACULTY OF TEXTILE ENGINEERING AND MARKETING, TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ

**DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW.

E-MAIL: MACIEK.BOGUN@WP.PL, MIKOLTER@MAIL.P.LODZ.PL

Abstract

The rheological properties of spinning solutions of PGLA copolymer in *N,N*-dimethylformamide have been examined. The effects of the concentration of spinning solution and as-spun draw ratio on the sorption and mechanical properties of these fibres have been assessed. The obtained fibres are characterised by a high water retention and tenacity at a level of 5.4 cN/tex.

Key words: PGLA, wet-spinning from solution, as-spun draw ratio, rheological measurements [Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),76-79]

Introduction

Nowadays the most frequently used polymers by the material engineers for medical applications include poly(lactides) (PLLA, PDLA, PDLLA), polyglycolide (PGA) and their copolymers (PGLA) [1]. They have found their applications in orthopaedics, tissue engineering as 3D scaffolds and carriers of medicines to be released in a controlled manner [2-5]. In addition to bioresorption capability and biocompatibility, these polymers can easily form spatial porous structures designed for use in tissue engineering [6, 7]. Such structures are mostly created by rinsing out salts, phase separation, and gaseous foaming, but the substrates prepared by these methods show isotropy of properties as opposed to natural tissues that are characterised by anisotropy of properties [6]. A new approach to the preparation of 3D porous structures may be the use of fibres produced by the wet-spinning from solution. The use of this conventional process allows one to produce fibres within a wide range of chemical composition and molecular weight and to prevent the thermal degradation of polymer that can take place in the case of melt-spinning. The formation of fibres from glycolide-L-lactide copolymer by the wet process from solution is also beneficial due to the fact that it makes it possible to control process parameters so as to obtain a required fibre porous structure and properties.

The aim of the present study was to assess the effects of copolymer concentration in spinning solution as well as the as-spun draw ratio and total draw ration on the sorption and strength properties of the resultant fibres.

Materiały i metody badawcze

Do wytwarzania włókien zastosowano kopolimer glikolidu z L-laktydem o stosunku molowym 17:83 liczbowo średniej masie cząsteczkowej 85000 D i wagowo średniej masie cząsteczkowej 161 500 D, otrzymany według metody opisanej poprzednio [8].

Włókna formowano metodą z roztworu na mokro, przy użyciu jako rozpuszczalnika N,N-dimetyloformamidu (DMF). Stężenie roztworu przędzalniczego wynosiło 11,5% oraz 15%. Stosowano przędzarkę wielkolaboratoryjną, której konstrukcja umożliwia stabilizację parametrów procesowych i ciągłą ich kontrolę. Użyto dyszę przędzalniczą 240 otworową o średnicy otworków 0,08 mm. Proces zestalania prowadzono w kąpeli koagulacyjnej o stężeniu 20-40% DMF i temperaturze 8-15°C. Proces rozciągania realizowano jednoetapowo w kąpeli plastyfikacyjnej o zawartości rozpuszczalnika około 15-30% w temperaturze 30-50°C. Po procesie płukania włókna suszono w warunkach izometrycznych w temperaturze 20°C

Badanie sorpcji wilgoci 100% RH przeprowadzono zgodnie z Polską Normą PN-81/P-04635.

Retencje wody oznaczono odnosząc masę zatrzymaną przez włókna wody po odwirowaniu próbki w czasie 10 minut z przyspieszeniem 10000 m/s², do masy suchej próbki. Przed odwirowaniem włókna były zanurzone w czasie 24 godzin w wodzie z dodatkiem związku powierzchniowo czynnego: 1% Rokafenolu NX-3.

Wytrzymałość właściwą włókien przy zerwaniu wyznaczono dla wiązki włókien według Normy Polskiej PN-84/P-04654, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej typu Zwick Z 2.5 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, bez uwzględniania zakresu naprężenia ścinającego poniżej 10 działek odczytu.

Dyskusja wyników

W przypadku obu roztworów przędzalniczych o 11,5% oraz 15% zawartości kopolimeru glikolidu z L-laktydem stwierdzono, że są to ciecze nienewtonowskie rozrzedzone ścinaniem, bez granicy płynięcia. Natomiast wzrost

Materials and methods

Fibres were spun by the wet process from solutions of glycolide-L-lactide copolymer with a molecular weight of 85 000 D in a molar proportion of 17:83 (obtained according to the method in paper [8]), using N,N-dimethylformamide as solvent. The concentrations of spinning solutions were 11.5% and 15%. A laboratory-spinning machine was used, whose construction made it possible to stabilise the technological parameters at a required level under continuous control. A spinneret with 240 orifices of a diameter of 0.08 mm was used. The solidification process was carried out in a coagulation bath with DMF concentrations of 20-40% at a temperature of 20°C.

The moisture absorption of fibres at 100% RH was tested in accordance with Polish Standard PN-81/P04635. Water retention was determined by comparing the weight of water retained by fibres after centrifuging for 10 min at an acceleration of 10 000 m s² with the weight of a dry fibre sample. Prior to centrifuging, the fibres were immersed in water containing 1% of a surface-active agent (Rokafenol NX-3) for 24 h.

The tensile strength of fibres was tested for a bundle of fibres according to Polish Standard PN-84/P-04654, using a Zwick Z 2.5 tensile tester.

The rheological properties of spinning solutions were measured by means of a rotary rheometer: Rheotest RV. Measurements were carried out within the range of shearing rates up to 146.8 1/s at a temperature of 20°C using an “H” cylinder. Rheological parameters “n” and “K” were determined on the basis of the flow curves presented in a logarithmic system, excluding the range of shearing stress below 10 reading graduations.

Roztwór przędzalniczy Concentration of spinning solution [%]	Parametry n i K po 6h od sporządzenia Rheological parameters n and K storage for 6 h	
	n	K
11,5%	0,991	2,63
15%	0,917	12,01

TABELA 1. Charakterystyka roztworów przędzalniczych PGLA w DMF-ie.

TABLE 1. Characteristics of PGLA spinning solutions in DMF.

Symbol próbki Symbol of sample	Stężenie roztworu przędzalniczego Concentration of spinning solution [%]	Wyciąg filierowy As-spun draw out ratio [%]	Rozciąg całkowity Total draw ratio [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH Moisture absorption at 100% RH [%]	Retencja wody Water retention [%]	Wytrzymałość właściwa Tenacity [cN/tex]	Wytrzymałość właściwa Elongation at break [%]
L 11	11,5	-22,9	260,0	2,60	167,73	3,16	4,47
L 10	11,5	-3,3	229,2	2,38	178,52	3,80	5,13
L13	11,5	15,6	234,8	2,30	158,29	1,57	3,44
L 12	11,5	36,0	226,4	3,07	175,49	2,37	3,91
L 16	15	-32,0	240,1	2,84	120,65	5,34	8,17
L 19	15	-6,0	244,0	2,88	117,44	5,39	7,93
L 18	15	19,7	230,1	2,80	142,72	4,63	6,45
L 17	15	37,1	211,9	3,82	160,36	3,86	4,13

TABELA 2. Właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe włókien otrzymanych z roztworów PGLA.

TABLE 2. Sorption and strength properties of PGLA fibres

udziału procentowego kopolimeru w roztworze uwidacznia się pogłębieniem nienewtonowskiego charakteru roztworu, o czym świadczy zmniejszenie się wartości parametru reologicznego „n”, przy jednoczesnym wzroście parametru „K”. (TAB.1)

Dla obu roztworów przędzalniczych przeprowadzono proces przędzenia zmieniając podstawowy parametr procesowy, którym jest wielkość wyciągu filerowego i związana z tym wartość deformacji w etapie rozciągu. Wyciąg filerowy zmieniano w zakresie od -32% do 37%.

W TABELI 2 umieszczono właściwości wytrzymałościowe, sorpcyjne oraz retencję wody dla otrzymanych włókien z PGLA.

Z analizy właściwości włókien formowanych z obu roztworów przędzalniczych przy zmiennych wartościach wyciągu filerowego i deformacji w etapie rozciągu wynika, iż zarówno sorpcja wilgoci w 100%RH, jak i retencja wody wykazują ogólną tendencję wzrastającą wraz ze zmianą wyciągu filerowego w kierunku wyższych wartości (tabela2). Jednakże zmiany sorpcji wilgoci są niewielkie i mieszczą się w przedziale 2,3 – 3,8%. Taka niska wartość tego parametru może świadczyć o niskim udziale por małych i średnich we włóknie, zależność taka bowiem została potwierdzona przez nas we wcześniejszych badaniach w przypadku innych tworzyw włóknotwórczych. Natomiast w przypadku retencji wody dla włókien formowanych z 15% roztworu przędzalniczego PGLA wpływ wyciągu filerowego uwidacznia się bardziej wyraźnie. Dla włókien formowanych przy wyciągu filerowym na poziomie +37,1% obserwowany jest 33% wzrost retencji wody w stosunku do włókien formowanych przy wyciągu filerowym na poziomie -32%. Świadczyć to może o występowaniu w wytworzonej strukturze znaczącego udziału por odpowiedzialnych za wartości tego parametru.

Z analizy właściwości wytrzymałościowych wynika, iż uzyskane włókna z roztworu przędzalniczego o 15% udziale PGLA wykazują znacznie wyższą wartość wytrzymałości właściwej i wydłużenia przy zerwaniu, aniżeli włókna otrzymane z 11,5% roztworu przędzalniczego. Dla obu roztworów przędzalniczych uwidacznia się ten sam charakter wpływu wyciągu filerowego na wartość wytrzymałości właściwej, przy porównywalnych wartościach stopnia rozciągu. Wyższe wartości tego wskaźnika uzyskuje się w przypadku stosowania ujemnych wartości wyciągu filerowego, co pozostaje w zgodności z ogólną zasadą formowania włókien metodą z roztworu na mokro. Pomimo, iż uzyskiwany w przypadku włókien z 15% roztworu przędzalniczego PGLA poziom wytrzymałości około 5,5 cN/tex jest bardzo niski i najprawdopodobniej spowodowany prowadzeniem jednoetapowego procesu rozciągu, nie wyklucza to zastosowania tych włókien jako jednego ze składników do otrzymywania kompozytów stosowanych w inżynierii tkankowej.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad formowaniem włókien z kopolimeru glikolidu z L-laktydem wykazały, iż korzystniejsze z punktu widzenia uzyskiwanych właściwości sorpcyjnych i wytrzymałościowych jest stosowanie 15% roztworu przędzalniczego. Otrzymane właściwości sorpcyjne oraz wysoki poziom retencji wody świadczą o tym, iż uzyskiwana struktura włókien jest strukturą wysoce porowatą, przy jednocześnie niskiej wytrzymałości właściwej na poziomie około 5,5 cN/tex.

Dalsze prace zespołu dotyczyć będą określenia wpływu II etapowego procesu rozciągu na właściwości mechaniczne i strukturę porowatą otrzymanych włókien. Zostanie także opracowany odpowiedni rozkład rozciągu w celu uzyskania znacznie wyższych wartości wytrzymałości właściwej.

Results and discussion

It has been found that both spinning solutions with the copolymer contents 11.5% and 15% are non-Newtonian fluids rarefied by shearing without flow limits. In the case of the higher copolymer concentration, the non-Newtonian character of the solution is even more distinct, as confirmed by the decreased rheological parameter “n” and increased parameter “K” at the same time (TABLE 1).

Both spinning solutions were used to spin fibres varying the basic process parameter: as-spun draw ratio and related deformation during drawing. This parameter was changed within the range from -32% to 37%.

The sorption and strength properties of the obtained PGLA fibres are presented in TABLE 2.

From the analysis of the properties of fibres spun from both spinning solutions at variable values of as-spun draw ration and deformation during the drawing stage it follows that both the moisture absorption at 100% RH and water retention show a general upward trend with the change in as-spun draw ratio towards higher values (TABLE 2). However the changes in moisture absorption are small ranging from 2.3% to 3.8%. Such a low value of this parameter may indicate a low content of small and medium pores in the fibre structure as such a relationship has been confirmed by us in our previous studies on other fibre-forming polymers. On the other hand, the water retention of fibres spun from 15% PGLA solution is clearly affected by the as-spun draw ration. In the case of fibres spun at the as-spun draw ration +37%, their water retention is increased by 33% as compared to that of fibres spun at the as-spun draw ratio -32%. This may indicate that the created structure includes a considerable content of pores responsible for the value of this parameter.

From the analysis of strength properties it follows that the fibres obtained from the spinning solution containing 15% of PGLA show a considerable higher tenacity and elongation at break than those obtained from 11.5% spinning solution. Both solutions are characterised by the same effect of as-spun draw ratio on tenacity with comparable degrees of the total draw ration. Higher values of this parameter are obtained at negative values of as-spun draw ratio, which is consistent with the general principle of fibre formation by the wet process from solution. Despite the fact that the fibres obtained from the spinning solution containing 15% of PGLA show a very low tenacity, amounting to about 5.5 cN/tex, which seems to be due to the use of single-stage drawing process, it is not excluded that these fibres are suitable for use as one of the components to prepare composites for tissue engineering.

Conclusion

The performed trials of fibre spinning from glycolide-L-lactide copolymer have shown that the use of spinning solution containing 15% of the copolymer is more beneficial from the point of view of the obtained sorption and strength properties. The sorption properties and the high level of water retention indicate that the obtained fibre structure is highly porous, although the fibre tenacity is rather low, amounting to 5.5 cN/tex.

Further studies will concern the assessment of two-stage drawing process on the mechanical properties and porous structure of the fibres, including also the development of a proper distribution of drawing ratios in order to obtain considerably higher values of tenacity. This should be a basis for the development of process conditions for the production of PGLA nanocomposite fibres by the wet process from solution.

Będzie to podstawą do opracowania warunków wytwarzania włókien PGLA z udziałem nanoproszku ceramicznego metodą z roztworu na mokro.

Podziękowania

W pracy wykorzystano część badań wykonanych w ramach pracy magisterskiej Pani Iwony Niewiadomskiej. Autorzy dziękują Panu Dr. Piotrowi Dobrzyńskiemu za zsyntezowanie PGLA.

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).

Acknowledgement

A part of research performed within the M.Sc. thesis by Mrs. Iwona Niewiadomska was used in the above presented study. Authors thank Dr. Piotr Dobrzyński for synthesised of PGLA. 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

- [1] Rezwani, K.; Chen, Q.Z.; Blaker, J.J.; Aldo Roberto Boccacini Biomaterials 2006, 27, 3413
- [2] Södergard, A.; Stolt, M. Prog Polym Sci 2002, 27, 1123
- [3] Thomson, R.C.; Wake M.C.; Yaszemski M.J.; Mikos A.G. Adv Polym Sci 1995, 122, 245
- [4] Agrawal C.M.; Stolt M. Prog Polym Sci 2002, 27, 1123
- [5] Kim H.D.; Bae E.H.; Kwon I.C.; Pal R.R.; Nam J.D.; Lee D.S. Biomaterials 2004, 25, 2319

References

- [6] Buczyńska, J.; Pamuła, E.; Błażewicz, S.; et al. Engineering Biomaterials 2005, 47-53, 81
- [7] Fuchs J.R.; Nasser B.A.; Vacanti J.P. Ann Thorac Surg 2001, 72, 577
- [8] P. Dobrzyński, J. Kasperczyk, H. Janeczek, M. Bero Macromolecules 34, 2001, 5090

ZAWIERAJĄCE WIELOŚCIENNE NANORURKI WĘGLOWE PREKURSOROWE WŁÓKNA PAN

MACIEJ BOGUŃ*, TERESA MIKOŁAJCZYK*, ANDRZEJ KURZAK*, STANISŁAW BŁAŻEWICZ**, ANETA FRĄCZEK**

*KATEDRA WŁÓKNIEN SZTUCZNYCH, WYDZIAŁ INŻYNIERII I MARKETINGU TEKSTYLÓW, POLITECHNIKA ŁÓDZKA

**KATEDRA BIOMATERIAŁÓW,

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, AGH KRAKÓW

E-MAIL: MACIEK.BOGUN@WP.PL, MIKOLTER@MAIL.P.LODZ.PL

Streszczenie

Przeprowadzono badania właściwości reologicznych roztworów przędzalniczych poliakrylonitrylu zawierających nanorurki węglowe w N,N-dimetyloformamidzie. Następnie przeprowadzono badania nad otrzymywaniem prekursorowych włókien PAN zawierających różne udziały nanododatku. Otrzymane włókna PAN zawierające 3% nanorurek węglowych charakteryzowały się wysoką wytrzymałością właściwą na poziomie 34 cN/tex i wydłużeniem przy zerwaniu na poziomie 12%.

Słowa kluczowe: włókna prekursorowe, włókna węglowe, nanorurki węglowe
[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),79-82]

Wstęp

Zastosowanie nanotechnologii w procesie wytwarzania prekursorowych włókien poliakrylonitrylowych pozwala na modyfikację właściwości uzyskanych z nich włókien węglowych, co może przyczynić się do większego zainteresowania inżynierii biomateriałowej tym tworzywem. Jak to potwierdziły nasze wcześniejsze badania [1-5] wprowadzenie do tworzywa włókien prekursorowych różnego

PRECURSOR PAN FIBRES CONTAINING CARBON NANOTUBES

MACIEJ BOGUŃ*, TERESA MIKOŁAJCZYK*, ANDRZEJ KURZAK*, STANISŁAW BŁAŻEWICZ**, ANETA FRĄCZEK**

*DEPARTMENT OF MAN-MADE FIBERS. FACULTY OF TEXTILE ENGINEERING AND MARKETING, TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ

**DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,

FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, AGH-UST, CRACOW.

E-MAIL: MACIEK.BOGUN@WP.PL, MIKOLTER@MAIL.P.LODZ.PL

Abstract

The rheological properties of carbon nanotubes-containing PAN spinning solutions in N,N-dimethylformamide have been examined. Then, trials have been carried out to prepare precursor PAN fibres containing various contents of the nanoadditive. The obtained PAN fibres containing 3% of carbon nanotubes shows a high tenacity, at a level of 34 cN/tex, and an elongation at break of 12%.

Key words: precursor fibres, carbon fibres, carbon nanotubes
[Engineering of Biomaterials 58-60,(2006),79-82]

Introduction

The use of nanotechnology in the production of precursor polyacrylonitrile (PAN) fibres allows one to modify the properties of carbon fibres obtained from the precursor. This can arouse greater interest of biomaterial engineers in this kind of modified polymers. As confirmed by our previous studies [1-5], the incorporation of various ceramic nanoadditives into the precursor fibre-forming polymer makes it possible to produce fibres with new features incomparable with those of conventional synthetic fibres.