

MACIEJ BOGUŃ
Katedra Włókien Sztucznych
Politechnika Łódzka

NOWEJ GENERACJI PREKURSOROWE WŁÓKNA PAN Z NANODODATKAMI CERAMICZNYMI

Promotor: **dr hab. inż. Teresa Mikołajczyk, prof. PŁ**
Recenzenci: **prof. dr hab. inż. Barbara Lipp-Symonowicz,**
prof. dr hab. inż. Stanisław Błażewicz

W oparciu o przeprowadzone badania wpływu podstawowych parametrów procesu formowania na strukturę i właściwości włókien opracowano warunki wytwarzania nowej generacji prekursorowych włókien poliakrylonitrylowych, zawierających ceramiczne nanododatki: krzemionkę, hydroksyapatyt, montmorillonit.

Udowodniono prawidłowość przyjętej w pracy hipotezy, iż uzyskanie włókien z nanokompozytu PAN, łączących w sposób unikatowy cechy podwyższonej porowatości z wytrzymałością właściwą odpowiednią do ich karbonizacji, jest możliwe w wyniku zmiany mechanizmu procesu zestalania z dyfuzyjnego w kierunku kropłowego. Sformułowano ogólną zasadę wytwarzania tego typu włókien.

Wykazano, iż z wprowadzeniem etapu ultradźwiękowego rozpraszania nanododatku do procesu wytwarzania prekursorowych włókien PAN, związana jest transformacja struktury drobnoporowatej w makroporowatą, bądź zbliżoną do makroporowatej.

Przeprowadzono analizę porównawczą, wpływu obecności w tworzywie włóknotwórczym poszczególnych rodzajów ceramicznych nanododatków na zmiany struktury nadmolekularnej, porowatości oraz właściwości wytrzymałościowych i termicznych włókien poliakrylonitrylowych. Stwierdzono, iż z wprowadzeniem do włókien nanohydroksyapatytu (HAp) związana jest transformacja struktury mezomorficznej występującej we włóknach PAN,

w stricte krystaliczną. Dla włókien, zawierających montmorylonit (MMT), wykazano występowanie zjawiska częściowej eksfoliacji oraz zmniejszenia odległości międzywarstwowych MMT. W oparciu o mikroanalizę rentgenowską (SEM+EDS) oceniono równomierność rozłożenia wprowadzonych do włókien nanododatków.

1. WPROWADZENIE

W związku z coraz częstszym występowaniem skomplikowanych złamań kości, jak również chorobami zwyrodnieniowymi układu kostnego, jednym z zadań stawianych dzisiejszej inżynierii biomateriałowej jest poszukiwanie nowych materiałów, które wspierałyby i pobudzały proces odbudowy kości, a jednocześnie charakteryzowały się anizotropią właściwości. Jedną z grup biomateriałów, które spełniają te właściwości są biozgodne i biodegradowalne materiały, m.in. polilaktydowe, alginianowe, z polialkoholu winylowego oraz włókna węglowe [1-8]. Jednakże w większości przypadków ze względu na brak ich działania osteokonduktywnego i osteoproduktywnego są one stosowane w kompozytach z innymi polimerami lub materiałami ceramicznymi.

Obecnie wśród wielu sposobów otrzymywania biokompozytów dużą rolę zaczyna odgrywać nanotechnologia, czyli technologia wykorzystująca struktury, w których przynajmniej jeden wymiar podany jest w nanometrach. Jak wynika z wielu prac naukowych dotyczących otrzymywania nanokompozytów, w wyniku wprowadzenia do tworzywa dodatku o wymiarach rzędu od 1 do 100 nm uzyskuje się polepszenie przede wszystkim ich właściwości mechanicznych, termicznych, elektrycznych, biologicznych [9-13]. Otrzymane w ten sposób modyfikowane tworzywa mogą odegrać znaczącą rolę w dzisiejszej implantologii, ze względu na zastosowanie nanododatków o specyficznym działaniu.

Zastosowanie nanotechnologii w procesie wytwarzania prekursorowych włókien PAN stwarza możliwości nadania szeregu nowych cech uzyskanym z nich włóknom węglowym. Jest to szczególnie ważne w przypadku zastosowania włókien do wytwarzania nowoczesnych biomateriałów węglowych. Obecność we włóknach węglowych takich pierwiastków jak krzem, wapń i fosfor (wprowadzonych do włókien prekursorowych w postaci odpowiednich nanododatków), w połączeniu z ich biokompatybilnością oraz zdolnością do resorbowalności powodować będzie wspieranie i pobudzanie procesu odbudowy kości i ścięgien. Stwarza to nowe możliwości zastosowania tego typu implantów, szczególnie przy leczeniu skomplikowanych złamań i ubytków kostnych, powodując wydajne skrócenie czasu leczenia i rehabilitacji, a tym samym obniżenie kosztów leczenia.

Formowanie włókien z nanokompozytu PAN metodą z roztworu na mokro umożliwi równomierne rozproszenie nanododatku w roztworze przewodzącym, a tym samym w tworzywie włóknotwórczym. Metoda ta również

pozwała na stałą kontrolę parametrów procesowych oraz sterowanie tymi parametrami w celu uzyskania założonej struktury i właściwości włókien.

Opracowanie warunków wytwarzania prekursorowych włókien PAN, zawierających rozproszone w tworzywie ceramiczne nanododatki, oprócz znaczenia aplikacyjnego będzie posiadało charakter poznawczy. Zostanie bowiem określony wpływ niewłóknotwórczego nanododatku na procesy deformacyjne, wytworzoną strukturę porowatą, budowę nadmolekularną oraz właściwości włókien. Stanowić to będzie podstawę do rozszerzenia zastosowanej metody formowania włókien PAN do wytwarzania różnego rodzaju nanokompozytów przeznaczonych do zastosowań w wielu dziedzinach gospodarki.

2. CEL PRACY I ZAKRES BADAŃ

Podstawowym celem pracy o wymiarze technologicznym było opracowanie warunków wytwarzania (zawierających różnego typu ceramiczne nanododatki) nowej generacji prekursorowych włókien PAN, łączących podwyższoną porowatość z wytrzymałością odpowiednią do procesu karbonizacji. Włókna te, po procesie karbonizacji, stanowiąc będą biomateriał o właściwościach osteokonduktywnych i osteoproduktywnych.

Na tym tle powstała koncepcja, iż uzyskanie kompromisu pomiędzy dwoma różnymi rodzajami struktury włókien PAN, związane będzie z modyfikacją warunków wytwarzania w taki sposób, aby efekt przejścia od mechanizmu dyfuzyjnego w kierunku kropłowego był możliwie mały. Powinno to skutkować uzyskaniem struktury o niższej całkowitej objętości por, w porównaniu do struktury typowych włókien wysokoporowatych, i jednocześnie wyższych właściwościach wytrzymałościowych. Hipoteza pracy zakładała, iż temperatura oraz wartość wyciągu filierowego będą głównymi parametrami, których zmiany umożliwią połączenie przeciwstawnych tendencji wpływu parametrów procesowych na strukturę i właściwości prekursorowych włókien PAN.

Tak więc, cel pracy był realizowany w trzech kierunkach, obejmujących opracowanie warunków wytwarzania nowej generacji różnego typu prekursorowych włókien PAN:

- włókien prekursorowych zawierających nanokrzemionkę,
- włókien prekursorowych zawierających montmorylonit (MMT),
- włókien prekursorowych zawierających hydroksyapatyt (HAp).

W związku z tak sprecyzowanym celem ogólnym pracy, zakres badań obejmował:

1. Określenie charakterystyki polimeru, właściwości reologicznych roztworu przedzalniczego oraz wpływu obecności nanododatku na reologiczne zachowanie się płynu.
2. Wytypowanie optymalnych warunków wytwarzania poszczególnych typów nowej generacji włókien prekursorowych zawierających różne pod wzglę-

dem budowy chemicznej i właściwości nanododatki. Podstawą procesu optymalizacyjnego były wyniki badań wpływu podstawowych parametrów technologicznych: wyciągu filierowego i związanej z tym wielkości deformacji w etapie rozciągu oraz temperatury kąpieli koagulacyjnej na strukturę porowatą i właściwości wytrzymałościowe włókien.

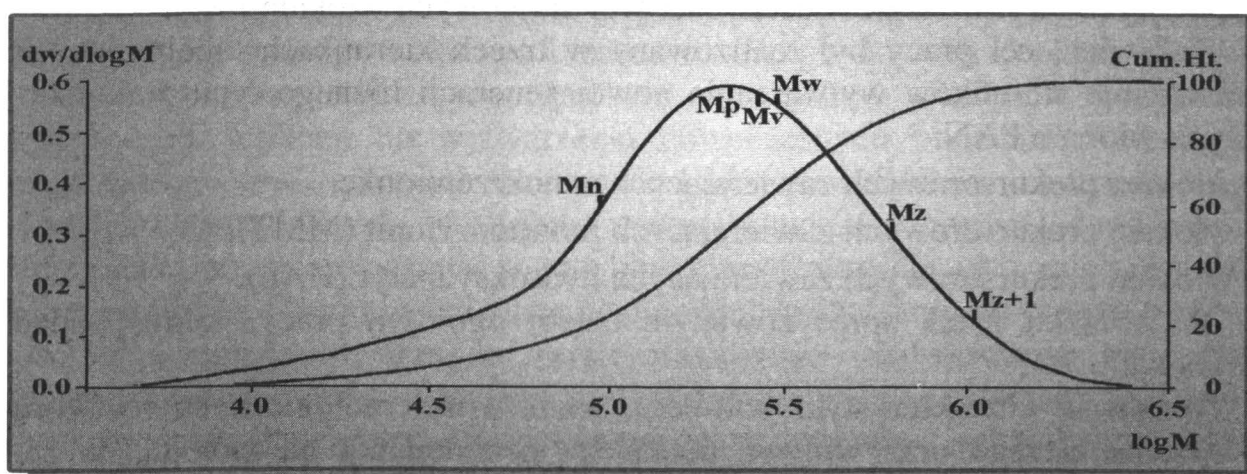
3. Analizę wpływu działania ultradźwiękowego rozbijania aglomeratów różnego typu nanododatków na strukturę i właściwości prekursorowych włókien PAN.
4. Analizę porównawczą struktury porowatej i nadmolekularnej prekursorowych włókien PAN, zawierających różnego rodzaju nanododatki.
5. Analizę wpływu rodzaju nanododatku wprowadzonego do tworzywa włókien PAN na ich właściwości termiczne.
6. Określenie charakteru mikrostruktury poszczególnych typów prekursorowych włókien PAN i ocena równomierności rozłożenia nanododatku w tworzywie oraz na powierzchni włókien.

3. CHARAKTERYSTYKA POLIMERU I STOSOWANYCH NANODODATKÓW

W pracy wykorzystano terpolimer poliakrylonitrylu (produkt handlowy firmy Zoltek) o następującym składzie:

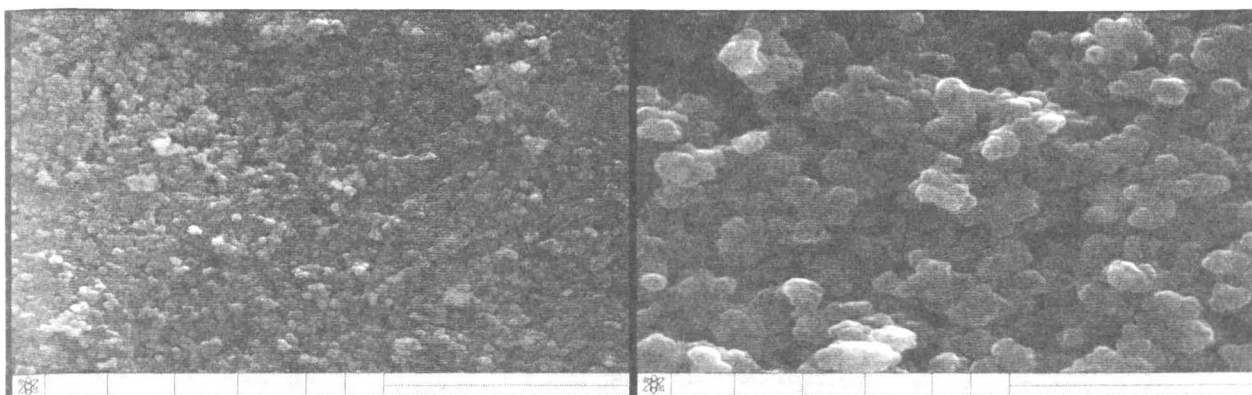
- 93 – 94% wagowych merów akrylonitrylu;
- 5 – 6% wagowych merów akrylanu metylu;
- ok. 1% wagowych merów alilosulfonianu sodu.

Stosowany terpolimer charakteryzował się lepkością istotną na poziomie 1,29 dl/g wyznaczoną w DMF-ie w temperaturze 25°C oraz dość szeroką krzywą rozkładu mas cząsteczkowych (rys. 1). Indeks polimolekularności dla tego polimeru wynosił 3,1.

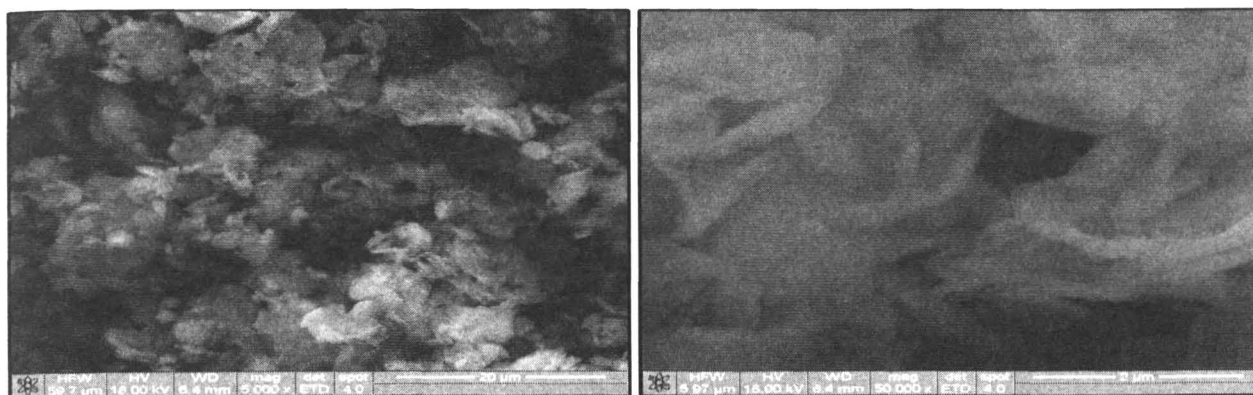


Rys. 1. Rozkład ciężarów cząsteczkowych stosowanego poliakrylonitrylu

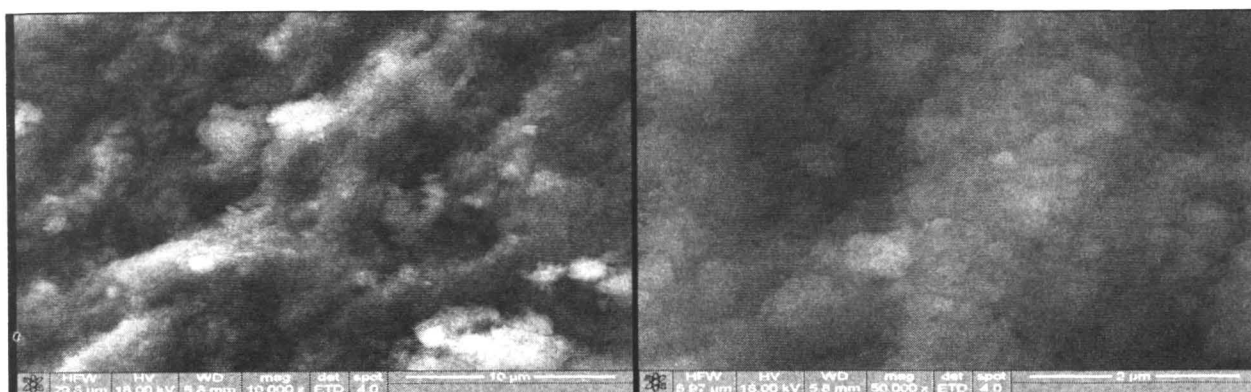
W pracy stosowano trzy rodzaje nanododatków: krzemionkę (SiO_2), montmorylonit (MMT) oraz hydroksyapatyt (HAp) (rys. 2-4).



Rys. 2. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego NANOSEM nanododatku krzemionki



Rys. 3. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego NANOSEM nanododatku montmorylonitu

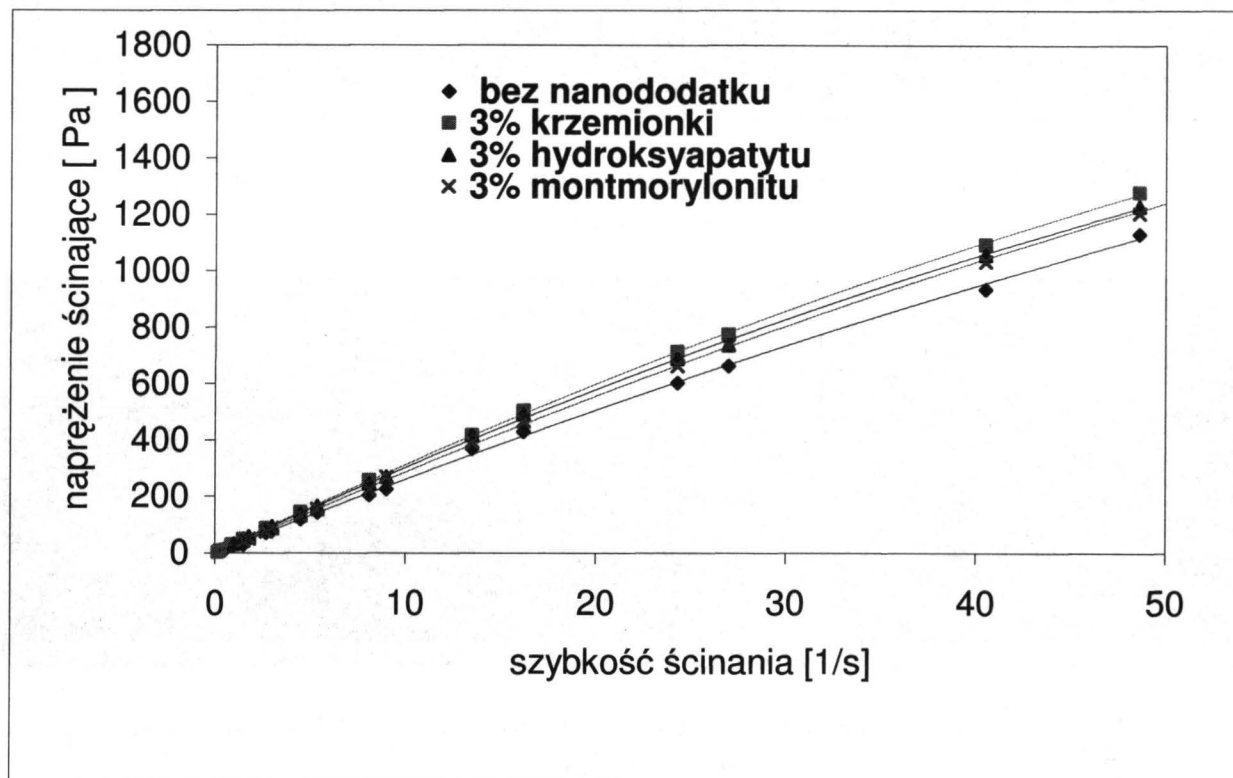


Rys. 4. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego NANOSEM nanododatku hydrksyapatytu

Przerobowość, jak również końcowe właściwości włókien w znaczącym stopniu zależą od właściwości reologicznych płynów przędzalniczych. W tym

celu przeprowadzono badania reologiczne płynów przedziałniczych zawierających różne udziały nanododatków w zakresie 1-3%.

Na podstawie uzyskanych krzywych płynięcia można stwierdzić, iż roztwory te są cieczami nienewtonowskimi, rozrzedzonymi ścinaniem bez granicy płynięcia, a wraz ze wzrostem udziału procentowego nanododatku uwidacznia się coraz bardziej nienewtonowski charakter cieczy (rys. 5). Natomiast lepkość dynamiczna pozorna maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania, co jest typowe dla płynów polimerowych.



Rys. 5. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla roztworu 22% PAN w DMF bez nanododatku oraz z udziałem 3% montmorylonitu, nanohydroksyapatytu i nano SiO₂

4. FORMOWANIE WŁÓKIEN

Włókna poliakrylonitrylowe formowano metodą z roztworu na mokro przy użyciu, jako rozpuszczalnika, dwumetyloformamidu (DMF). Stosowano przedzarkę wielkolaboratoryjną, której konstrukcja umożliwiła stabilizację parametrów technologicznych na złożonym poziomie, ciągłą ich kontrolę oraz dawała możliwość zmian parametrów procesowych w szerokim zakresie. Zastosowane układy rozciągające umożliwiały płynną regulację prędkości oraz jej stabilizację na żądanym poziomie (możliwy do uzyskania zakres zmian prędkości liniowej wynosił od 0,5 do 33 m/min).

Stopień rozciągu kontrolowano poprzez ciągły pomiar prędkości obrotowej punktów rozciągających przy zastosowaniu cyfrowego miernika częstotliwości.

Kąpiele zestalająca i plastyfikująca znajdowały się w obiegu (przy czym kąpiel koagulacyjna była doprowadzana współprądowo do biegu zestalanego włókna, natomiast kąpiel plastyfikująca była doprowadzana przeciwprądowo), a ich stężenia utrzymywane były na stałym poziomie poprzez korektę zmian składu w zbiornikach pośrednich, do których za pomocą mikropomp dozowano odpowiednią ilość nierozpuszczalnika. Obieg kąpeli zapewniały pompy, a krotność wymiany wanny wynosiła około 25 razy na godzinę. Temperatury kąpeli przedziałniczych utrzymywano na żądanym poziomie z dokładnością $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, przy czym termostatowane były zarówno wanny jak i pośrednie zbiorniki kąpeli.

Odpowietrzony roztwór przedziałniczy pod ciśnieniem około 3 atm podawany był do pompki zębatej o wydajności $0,6\text{ cm}^3/\text{obrót}$. Pompka przetłaczała go dalej przez filtr z okrywą z tkaniny bawełnianej, fajkę przedziałniczą do filiiery zanurzonej w kąpeli zestalającej. Włókna formowano przy zastosowaniu dyszy 240 otworowej o średnicy otworków 0,08 mm.

Proces zestalania włókien poliakrylonitrylowych prowadzono w kąpielach zawierających wodny roztwór DMF (50%-70%) w zależności od serii badawczej i stosowanego nanododatku. Temperatura procesu zestalania uzależniona była od przeprowadzonej serii badawczej i mieściła się w zakresie $7\text{-}35^{\circ}\text{C}$.

Proces rozciągu realizowano dwuetapowo. W pierwszym etapie włókna rozciągano w kąpeli plastyfikującej, którą stanowił 50% wodny roztwór DMF o temperaturze 70°C . Drugi etap procesu rozciągu realizowany był w atmosferze przegrzanej pary wodnej o temperaturze 140°C co stwarzało korzystne warunki do procesów deformacyjnych.

Włókna odbierano w sposób ciągły, w postaci nawoju na szpuli. Po procesie rozciągu i płukania, włókna były suszone w temp. 25°C w warunkach izometrycznych.

4.1. Pierwszy etap optymalizacji warunków wytwarzania włókien z nanokompozytu PAN

Otrzymywanie włókien, łączących podwyższoną porowatość z wytrzymałością odpowiednią do karbonizacji, jest zagadnieniem bardzo trudnym. Spowodowane jest to:

- z jednej strony obecnością w płynie przedziałniczym i zestalającej się strudze niewłóknotwórczych nanododatków wpływających na szybkość wymiany masy i przebieg procesów deformacyjnych w etapie rozciągu;
- z drugiej strony koniecznością pogodzenia przeciwstawnych tendencji wpływu parametrów procesowych na strukturę porowatą i właściwości wytrzymałościowe włókien

W związku z tym podczas realizacji badań przyjęto następujący sposób postępowania. Wykonano dla wszystkich stosowanych nanododatków serie badawcze przy zmiennych parametrach temperatury i wartości wyciągu filierowego, które zostały szczegółowo zanalizowane w ramach rozprawy doktorskiej [14].

Uzyskane wyniki były podstawą do optymalizacji procesu, wykonanego przy zastosowaniu komputerowego systemu wspomaganie eksperymentu.

W pierwszym etapie badania prowadzono na płynach przewodzących, w których nanododatek nie był poddawany ultradźwiękowemu rozpraszaniu.

Przeprowadzony pierwszy etap optymalizacji pozwolił na wytypowanie, dla poszczególnych nanododatków, zakresu zmian zarówno temperatury jak i wyciągu filierowego, tak aby uzyskane włókna charakteryzowały się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, bądź podwyższoną porowatością (tabela 1).

Tabela 1

Zakres zmian parametrów procesu wytwarzania dla włókien zawierających ceramiczne nanododatki

Rodzaj nanododatku	Stężenie kąpieli koagulacyjnej [%]	Temperatura kąpieli koagulacyjnej [°C]	Zakres zmian wyciągu filierowego [%]
Krzemionka	60% DMF-u	15	-40%;+10%
		25	-40%;+10%;+30%
Montmorylonit		15	-40%;+10%
		25	-40%;+10%;+30%
Hydroksyapatyt		15	-40%;0,0%;+30%
		25	-40%;-20%;0,0%;+10%;+30%

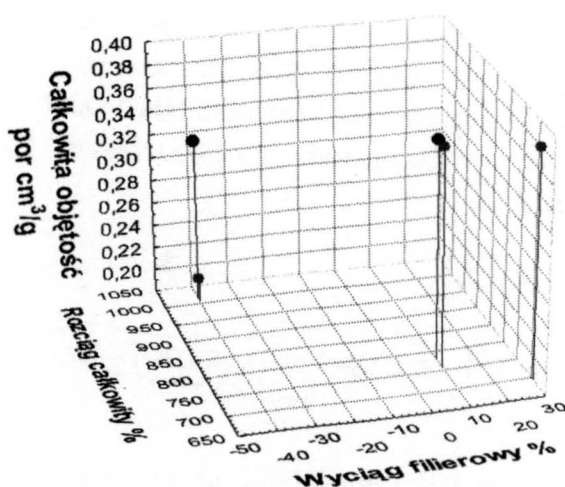
* Proces rozciągu realizowano dwuetapowo :

I etap – kąpiel plastyfikująca 50% DMF-u i temperatura 70°C

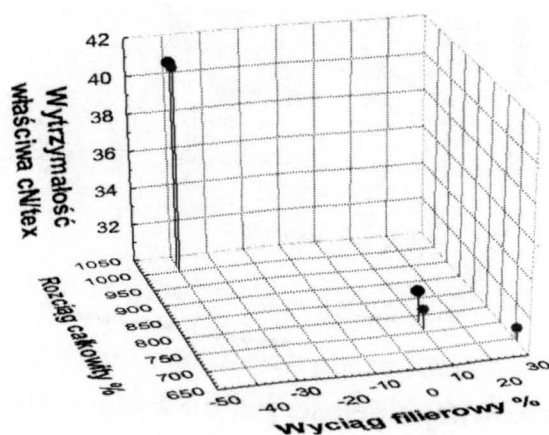
II etap – przegrzana para wodna o temperaturze 135°C

4.2. Drugi etap optymalizacji warunków wytwarzania włókien z nanokompozytu PAN

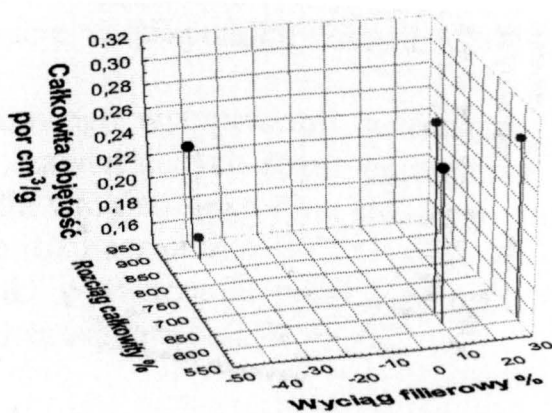
Dla przedstawionego powyżej zakresu zmian wartości wyciągu filierowego proces zestalania prowadzono w łagodnych kąpielach i temperaturze 15°C, bądź w tych samych kąpielach w temp. 25°C, co powodowało zaostrenie kąpieli. W tym przypadku zastosowano ultradźwiękowe rozpraszanie nanododatków przed ich wprowadzeniem do roztworu przewodzącego. Dla wszystkich nanododatków występuje wzrost porowatości wraz ze zmianą wyciągu filierowego w kierunku dodatnich wartości, czemu towarzyszy obniżenie wytrzymałości właściwej (rys. 6-11).



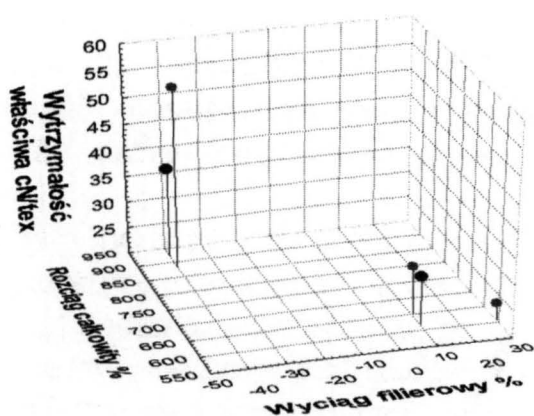
Rys. 6. Zależność całkowitej objętości por od wyciągu filierowego i rozciagu całkowitego dla włókien zawierających SiO_2 i formowanych w kąpieli koagulacyjnej o temperaturze 15°C oraz 25°C



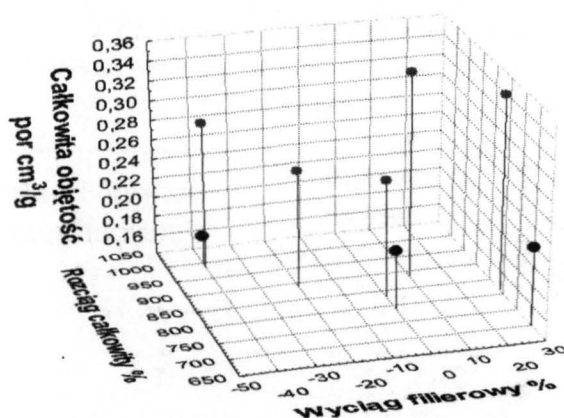
Rys. 7. Zależność wytrzymałości właściwej od wyciągu filierowego i rozciagu całkowitego dla włókien zawierających SiO_2 i formowanych w kąpieli koagulacyjnej o temperaturze 15°C oraz 25°C



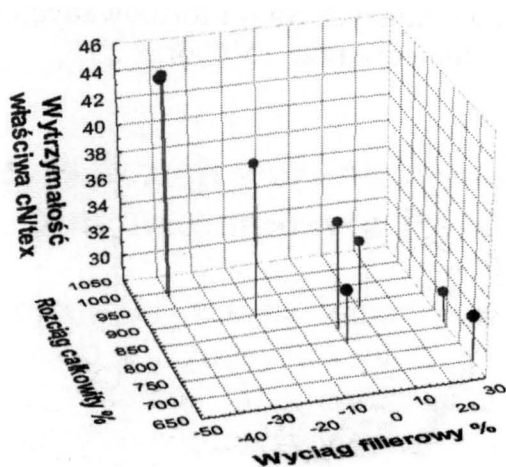
Rys. 8. Zależność całkowitej objętości por od wyciągu filierowego i rozciagu całkowitego dla włókien zawierających MMT i formowanych w kąpieli koagulacyjnej o temperaturze 15°C oraz 25°C



Rys. 9. Zależność wytrzymałości właściwej od wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego dla włókien zawierających MMT i formowanych w kąpieli koagulacyjnej o temperaturze 15°C oraz 25°C

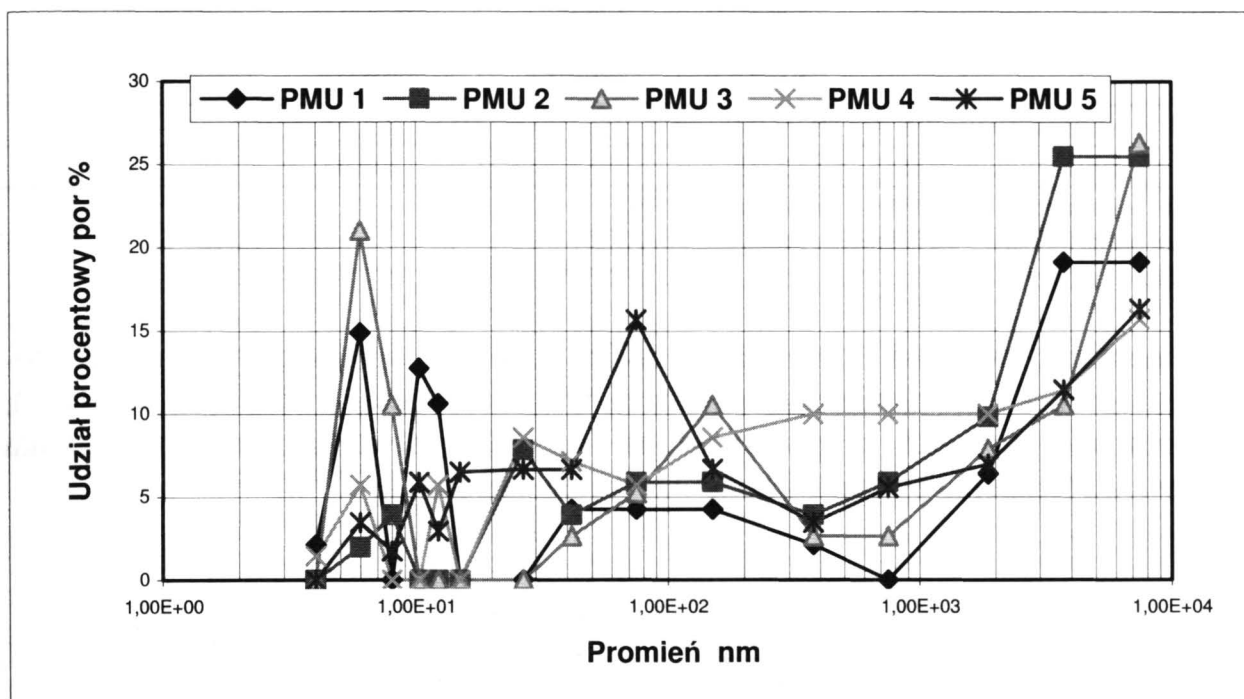


Rys. 10. Zależność całkowitej objętości por od wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego dla włókien zawierających hydroksyapatyt i formowanych w kąpieli koagulacyjnej o temperaturze 15°C oraz 25°C



Rys. 11. Zależność wytrzymałości właściwej od wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego dla włókien zawierających hydroksyapatyt i formowanych w kąpieli koagulacyjnej o temperaturze 15°C oraz 25°C

We wszystkich przypadkach obserwuje się wyraźny udział por bardzo dużych, przy ograniczonym udziale por małych w zależności od stosowanego nanododatku. Świadczy to o makroskopowym charakterze wytworzonej struktury porowatej. Na rys. 12 przedstawiono przykładowy rozkład por dla włókien zawierających MMT.



Rys. 12. Zależność udziałów procentowych por w funkcji ich promienia dla włókien zawierających montmorylonit poddany ultradźwiękowemu rozpraszaniu

Zastosowanie ultradźwięków spowodowało transformację struktury drobnoporowatej, charakterystycznej dla włókien w przypadku których nie prowadzono rozpraszania nanododatku w strukturę makroporowatą. Ultradźwiękowe rozpraszanie nanododatku spowodowało również zwiększenie podatności na deformacje w przypadku SiO_2 i MMT oraz wzrost całkowitej objętości por.

Podstawą do końcowego wytypowania warunków wytwarzania prekursorowych włókien PAN, zawierających różne ceramiczne nanododatki były serie badawcze wykonane dla włókien w których stosowany nanododatek poddawany był ultradźwiękowemu rozpraszaniu.

Optymalne warunki wytwarzania poszczególnych typów włókien z nanokompozytu PAN przedstawia tabela 2.

Tabela 2

Optymalne warunki wytwarzania prekursorowych włókien PAN zawierających różne ceramiczne nanododatki

Symbol próbki	Stosowany nanododatek	Rozciąg całkowity [%]	Całkowita objętość por [cm ³ /g]	Powierzchnia wewnętrzna [m ² /g]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]
PSU 3	krzeminka	761,47	0,37	20,22	31,02
PMU 4	montmorylonit	649,61	0,30	19,34	29,26
UH 3	hydroksyapatyt	885,35	0,35	26,31	33,10

- kąpiel zestalająca – 60% DMF-u i temperatura 25°C
- kąpiel plastyfikująca – 50% DMF-u i temperatura 70°C
- wyciąg filierowy +10%

Generalnie, warunki formowania takich włókien sprowadzają się do prowadzenia procesu zestalania przy dodatniej wartości wyciągu filierowego (+10%), w łagodnych kąpielach o podwyższonej do 60% zawartości rozpuszczalnika i stosowaniu temperatury kąpeli koagulacyjnej na poziomie 25°C.

5. ANALIZY PORÓWNAWCZE STRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI WŁÓKIEN Z NANOKOMPOZYTU PAN

5.1. Struktura nadmolekularna

Dla włókien formowanych w optymalnych warunkach oraz formowanych przy wyciągu filierowym na poziomie –40% (sprzyjającym uzyskiwaniu lepszych właściwości wytrzymałościowych) przeprowadzono analizę porównawczą w celu wyjaśnienia wpływu obecności poszczególnych nanododatków na zmiany struktury nadmolekularnej i właściwości wytrzymałościowych włókien. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń przedstawia tabela 3.

Z wprowadzeniem do tworzywa włókien PAN nanododatków SiO₂, HAp i MMT związany jest korzystny wzrost stopnia krystaliczności. Jednocześnie w przypadku włókien zawierających nanohydroksyapatyt zachodzi zjawisko transformacji struktury mezomorficznej, jaka występuje we włóknach nie zawierających nanododatku, w bardziej uporządkowaną strukturę typowo krystaliczną, o czym świadczy występowanie na dyfraktogramie charakterystycznego pików przy refleksie 301 (rys. 13).

Tabela 3

Parametry strukturalne i właściwości włókien PAN zawierających ceramiczne nanododatki oraz włókien PAN bez nanododatku

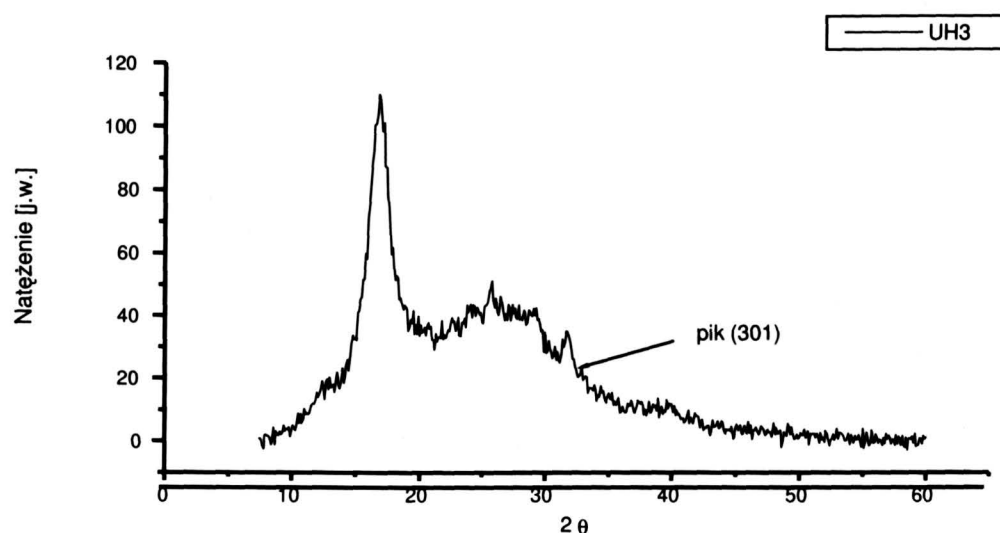
Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Temperatura k.k. [°C]	Całkowita objętość por [cm ³ /g]	Powierzchnia wewnętrzna [m ² /g]	Rozmiar krystalitów [Å]	Stopień krystaliczności [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]
PMU1	-40	923,47	15	0,23	30,80	48,0	55,0	36,90
PMU4	+10	649,61	25	0,30	19,34	49,0	47,0	29,26
UH1	-40	998,04	15	0,17	6,31	45,0	48,0	44,23
UH3	+10	885,35	25	0,35	26,31	42,0	37,5	33,10
PSU4	-40	1019,06	15	0,32	25,52	46,0	49,0	40,95
PSU3	+10	761,47	25	0,37	20,22	41,5	38,0	31,02
PW 1	-40	1054,00	15	0,24	33,24	43,5	46,80	47,34

PMU 1, PMU4 – włókna zawierające 3% MMT w przeliczeniu na masę polimeru

UH1, UH3 - włókna zawierające 3% HAp w przeliczeniu na masę polimeru

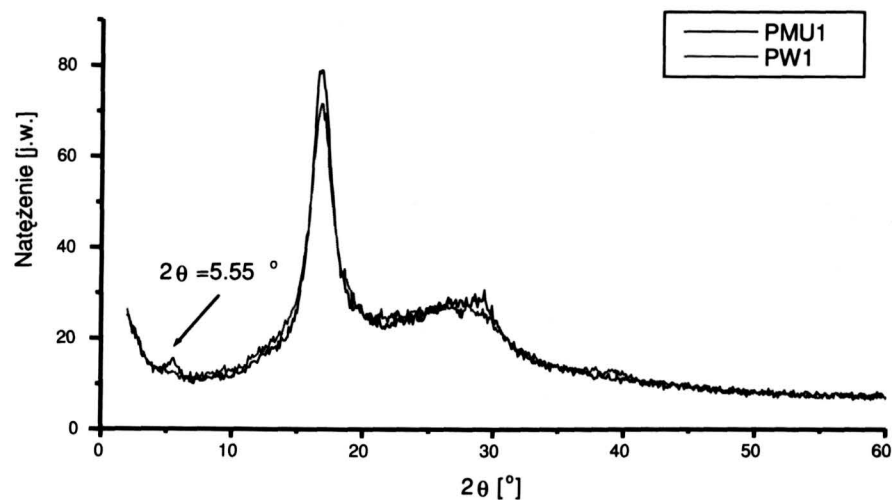
PSU3, PSU4 - włókna zawierające 3% SiO₂ w przeliczeniu na masę polimeru

PW1 – włókna bez nanododatku



Rys. 13. Dyfraktogramy włókien zawierających HAp.

Dla włókien zawierających MMT stwierdzono zjawisko zapadania się galerii MMT oraz częściową eksfoliację jego pakietów, o czym świadczy przesunięcie się piku z poziomu występującego przy kącie 2θ około $3,4^\circ$ dla samego MMT do $5,55^\circ$ dla włókien PAN zawierających montmorylonit (rys. 14).



Rys. 14. Dyfraktogramy włókien bez nanododatku oraz włókien z MMT

Ponadto wysokość tego piku jest wyraźnie mniejsza niż w MMT. Opisane zmiany wskazują, że część pakietów MMT uległa eksfoliacji na poszczególne warstwy, natomiast w tych które pozostały, wysokość galerii między warstwami glinokrzemianowymi zmalała z 26\AA do około $15,9\text{\AA}$. Nastąpiło zatem swego rodzaju „zapadnięcie się” struktur warstwowych, co oznacza usunięcie modyfikatora organicznego spomiędzy warstw MMT.

5.2. Właściwości termiczne

Obecność rozproszonych w tworzywie nanododatków SiO₂, HAp, MMT o różnej budowie chemicznej, właściwościach i postaci, rzutować może także na charakter przemian termicznych uzyskanych włókien prekursorowych, w tym celu w pracy przeprowadzono analizę właściwości termicznych. Wprowadzenie nanododatku do tworzywa włókien prekursorowych powoduje zmianę temperatur charakterystycznych przemian termicznych, z czym może być związana konieczność właściwego doboru parametrów procesu karbonizacji. Obecność nanododatków w tworzywie włókien powoduje również niewielki wzrost stabilności termicznej, określanej wskaźnikami T₅ i T₅₀ (tabela 4).

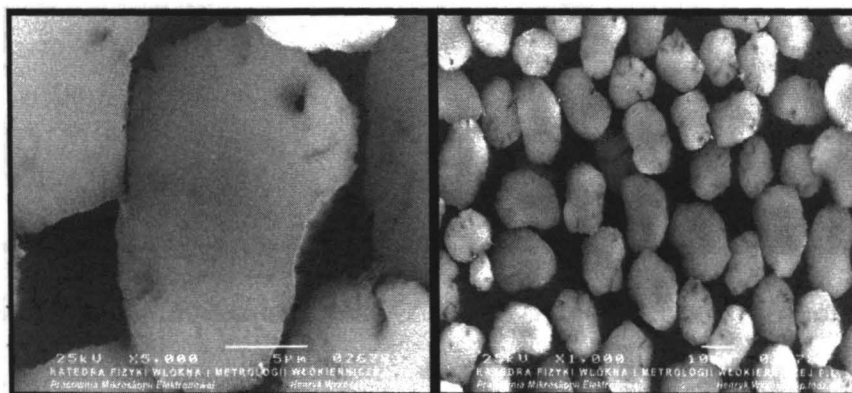
Tabela 4

Wyniki analizy termicznej włókien z nanokompozytu PAN oraz włókien bez nanododatku

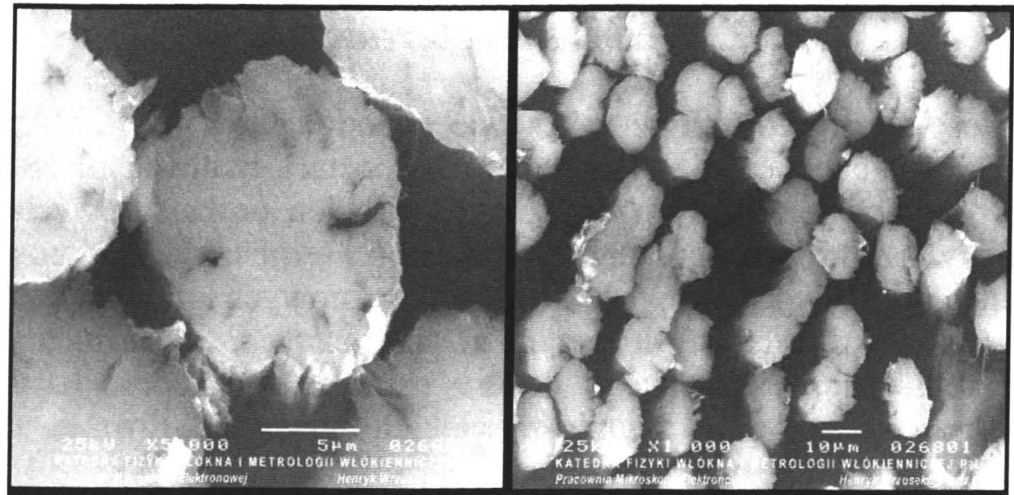
Symbol próbki	Temperatura kąpieli zest. [°C]	Wyciąg filierowy [%]	Stosowany nanododatek	Wskaźniki stabilności termicznej	
				T ₅ , °C	T ₅₀ , °C
PMU 1	15	-40	montmorylonit	290	550
PMU 4	25	+10	montmorylonit	280	530
UH 1	15	-40	hydroksyapatyt	290	540
UH 3	25	+10	hydroksyapatyt	270	510
PSU 4	15	-40	krzemionka	280	510
PSU 3	25	+10	krzemionka	280	530
PW 1	15	-40	-----	270	520
PW 2	25	+10	-----	270	510

5.3. Analiza przekrojów poprzecznych

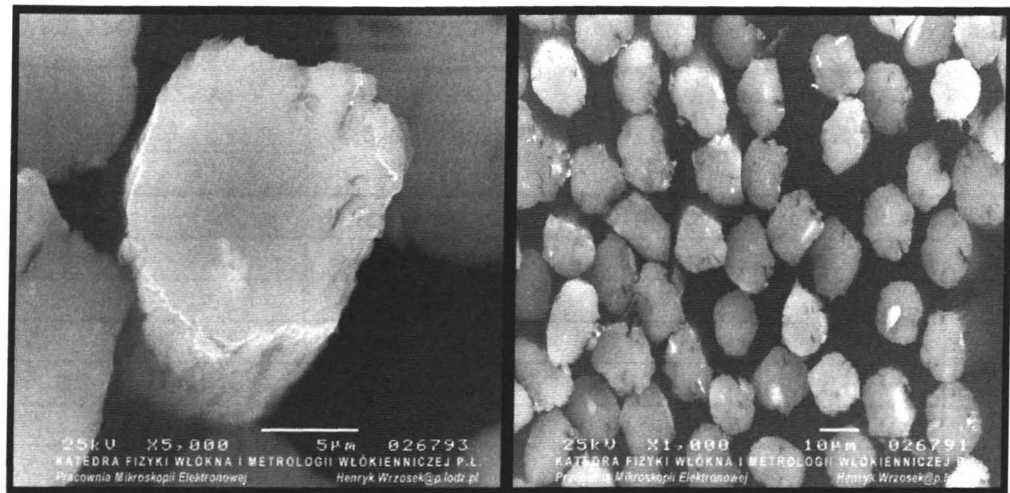
W celu oceny cech makroskopowych struktury otrzymanych włókien poliakrylonitrylowych wykonano przekroje poprzeczne włókien, przedstawione na rysunkach od 15 do 18.



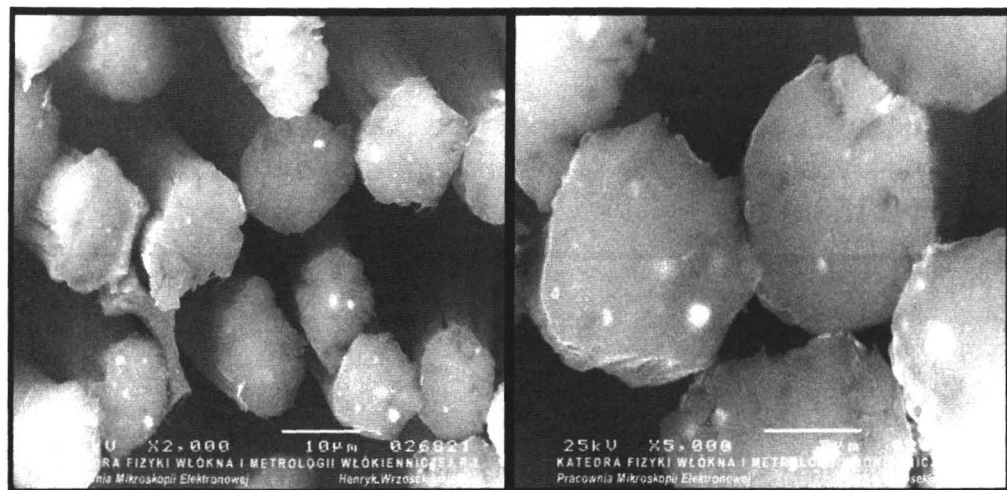
Rys. 15. Przekrój poprzeczny włókien PAN bez nanododatku



Rys. 16. Przekrój poprzeczny włókien PAN zawierających nanokrzemionkę



Rys. 17. Przekrój poprzeczny włókien PAN zawierających montmorylonit



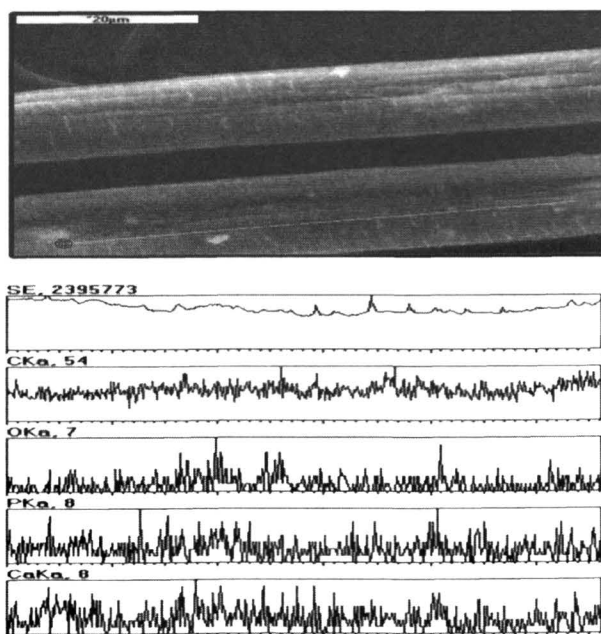
Rys. 18. Przekrój poprzeczny włókien PAN zawierających nanohydroksyapatyt

Analizując strukturę widoczną na zdjęciach z mikroskopu skaningowego można stwierdzić, iż otrzymane włókna zawierające różnego typu ceramiczne

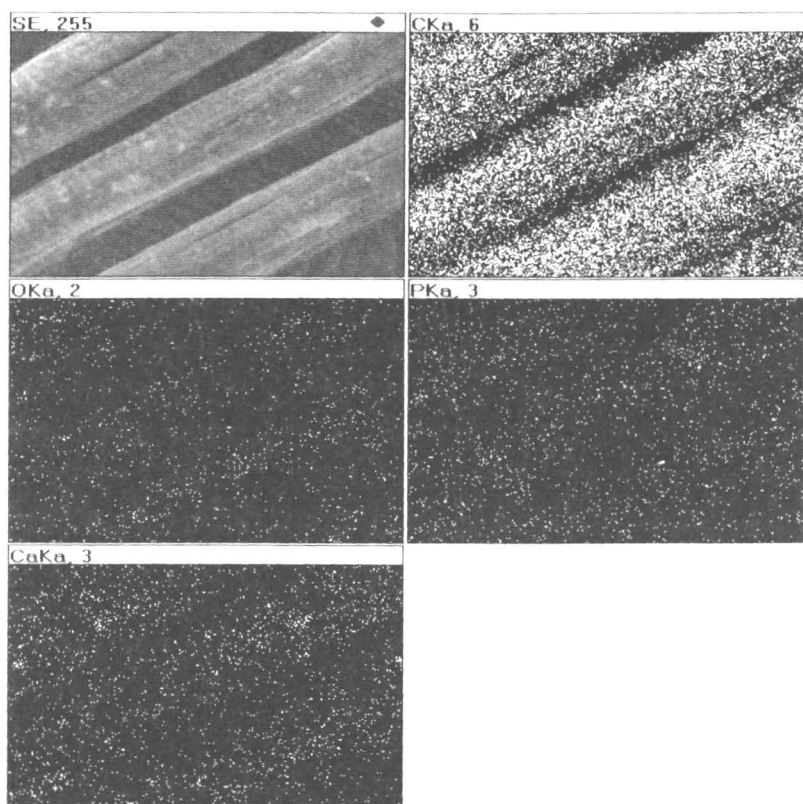
nanododatki posiadają dość jednorodny kształt przekroju poprzecznego w badanej wiązce włókien, który jest zbliżony do kołowego. W przypadku włókien bez nanododatku przekrój poprzeczny jest spłaszczony i posiada kształt bardziej zbliżony do „fasolkowatego”. Zmiana kształtu pola powierzchni przekroju włókien poliakrylonitrylowych z fasolkowatego, dla włókien bez nanododatku, na zbliżony do kołowego, dla włókien zawierających nanododatki sugeruje, że stosunek strumieni dyfuzji j_s/j_N podczas ich zestalania jest różny. Dla włókien bez nanododatku j_s/j_N wyraźnie większy od jedności powoduje zagęszczenie struktury zestalającej się strugi. Zewnętrzna warstwa – skórka zapada się, albowiem ilość rozpuszczalnika opuszczającego strugę nie jest równoważona objętością wnikażącego nierozpuszczalnika ($j_s > j_N$). Natomiast w przypadku obecności w roztworze przedzalniczym nanododatku, zestalanie przebiega w układzie, kiedy oba strumienie j_s i j_N mają zbliżoną wartość, a ich stosunek j_s/j_N jest bliski jedności. Przy pewnej elastyczności narastającej, zewnętrznej warstwy wytrąconego polimeru, pozwala to na zachowanie przez włókno przekroju zbliżonego do kołowego.

5.4. Mikroanaliza rentgenowska

W celu potwierdzenia obecności nanododatków w tworzywie włókien przeprowadzono analizę SEM+EDS, jak wynika z przedstawionego przykładowego zdjęcia, dla włókien zawierających nanohydroksyapatyt (rys. 19), w tworzywie włókien występują charakterystyczne pierwiastki pochodzące od wprowadzonego nanododatku. Natomiast wykonany mapping (rys. 20) świadczy o dość równomiernym rozmieszczeniu nanododatku w tworzywie włókna.



Rys. 19. Liniowa mikroanaliza EDS włókien PAN zawierających nanohydroksyapatyt



Rys. 20. Mikroanaliza EDS(mapping) włókien PAN zawierających nanohydroksyapatyt

6. OGÓLNA ZASADA WYTWARZANIA PREKURSOROWYCH WŁÓKIEN PAN ZAWIERAJĄCYCH CERAMICZNE NANODODATKI

Przeprowadzone badania oraz analiza wyników pozwoliły na formułowanie ogólnej zasady wytwarzania włókien PAN zawierających ceramiczne nanododatki, polegającej na:

- zastosowaniu ultradźwiękowego rozbijania aglomeratów nanododatku w etapie sporządzania roztworu przędzalniczego;
- stosowaniu stężenia roztworu przędzalniczego na optymalnym poziomie i korzystnym ze względu na powstawanie struktury porowatej włókien;
- prowadzeniu procesu zestalania w łagodnych kąpielach o podwyższonej zawartości rozpuszczalnika, w których warunki zestalania zostały nieznacznie zaostrzone poprzez podwyższenie temperatury;
- realizacji procesu formowania przy niskiej dodatniej wartości wyciągu filie-rowego;
- prowadzeniu dwuetapowego procesu rozciągania w mediach o wzrastającej temperaturze, przy deformacjach nieznacznie niższych od ich wartości maksymalnych;

- prowadzeniu etapu suszenia włókien w warunkach izometrycznych, korzystnych ze względu na zachowanie wytworzonego systemu por i kanalików.

7. WNIOSKI

1. Sprecyzowano warunki wytwarzania czterech typów nowej generacji prekursorowych włókien PAN, przeznaczonych do otrzymywania włókien węglowych, które powinny ze względu na obecność takich pierwiastków jak fosfor, wapń, krzem i magnez wykazywać działanie osteokonduktywne i osteoproduktywne.
2. Sprecyzowano ogólną zasadę wytwarzania prekursorowych włókien z nanokompozytu PAN, o podwyższonej do $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ całkowitej objętości por i wytrzymałości właściwej na poziomie 30 cN/tex .
3. Udowodniono, postawioną w pracy hipotezę, iż uzyskanie zawierających ceramiczne nanododatki prekursorowych włókien PAN, łączących w sposób unikatowy podwyższoną porowatość z wytrzymałością odpowiednią do procesu karbonizacji, jest możliwe w wyniku zmiany mechanizmu zestalania z dyfuzyjnego w kierunku kroplowego. Towarzyszy temu przemiana struktury drobnoporowatej w strukturę zmodyfikowaną w kierunku makroporowatej.
4. Wprowadzone do tworzywa włóknotwórczego nanododatki, w zależności od budowy chemicznej i oddziaływań z matrycą polimerową, mogą powodować transformację struktury mezomorficznej PAN w typową strukturę krystaliczną. Zjawisko to (dotąd nieopisane w literaturze przedmiotu) zostało stwierdzone dla włókien zawierających nanohydroksyapatyt.
5. Z wprowadzeniem do tworzywa włóknotwórczego nanododatku, związane jest uzależnienie od rodzaju nanododatku i jego rozproszenia, obniżenie podatności na deformacje w etapie rozciągu. Skutkuje to niższymi właściwościami wytrzymałościowymi w porównaniu do włókien niezawierających nanododatku i zestalanych w analogicznych warunkach.
6. Dla włókien z nanokompozytu PAN, potwierdziła się ogólna tendencja występowania przeciwnego wpływu podstawowych parametrów procesowych (stężenia, temperatury kąpieli koagulacyjnej, wyciągu filierowego i związanej z tym deformacji w etapie rozciągu) na strukturę porowatą i właściwości wytrzymałościowe włókien. Jednak charakter uzyskiwanych zależności wykazuje często przebieg ekstremalny, uzależniony od stosowanej stałej wartości danego parametru technologicznego (wyciąg filierowy, temperatura kąpieli koagulacyjnej) oraz możliwej do uzyskania w danych warunkach wartości rozciągu całkowitego.
7. Z wprowadzeniem do tworzywa włókien PAN nanodatków związana jest zmiana wartości temperatur charakterystycznych przemian termicznych oraz podwyższenie wskaźników stabilności termicznej T_5 , T_{50} , włókien formowanych w optymalnych warunkach, zawierających MMT i nanokrzemionkę oraz uzyskiwania zbliżonych wartości tych wskaźników, dla włókien zawie-

rających nanododatek hydroksyapatytu (w porównaniu do włókien bez nanodatku).

8. Przeprowadzone badania z zastosowaniem mikroanalizy rentgenowskiej SEM+EDS potwierdziły obecność charakterystycznych pierwiastków, pochodzących od wprowadzanych do tworzywa włókien nanododatków. Ich równomierne rozmieszczenie związane jest z zastosowaniem etapu ultradźwiękowego rozpraszania aglomeratów.

LITERATURA

- [1] Ogata N., Jimenez G., Kawai H., Ogihara T.: *J Polym Sci B* 35, 1997, 389.
- [2] Bandyopadhyay S., Chen R., Giannelis E.P.: *Polym Mater Sci Eng* 81, 1999, 159.
- [3] Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Fujimoto Y., Ogami A., Ueda K.: *Polymer* 44, 2003, 435.
- [4] Sinha Ray S., Yamada, K., Okamoto M.A., Ueda K.: *J Nanosci Nanotechnol* 3, 2003, 503.
- [5] Cambell A.C., Rae P.S.: *An R Coll Surg Engl* 77, 1995, 349.
- [6] Jenkins D.H.R., Mc Kibin B.: *J Bone Joint Surg Br* 62, 1980, 497.
- [7] Rusthon N., Dandy D.J., Naylor C.P.: *J Bone Joint Surg Br* 65, 1983, 308.
- [8] Górecki D., Kuś W., Błażewicz S., Powroźnik A.: *Chirurgia Narządów Ruchu i Ortopedia Polska LV*, 1990, 131.
- [9] Giaannelis E.P.: *Appl Organomet Chem* 12, 1998, 675.
- [10] Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., Paul D.R.: *Polymer* 42, 2001, 9929.
- [11] Zsnetti M., Camino G., Thomann R., Mulhaupt R.: *Polymer* 42, 2001, 4501.
- [12] Sinha Ray S., Maiti P., Okamoto M., Hamada K., Ueda K.: *Macromolecules* 35, 2002, 3104.
- [13] Sur G.S., Sun H.L., Lyu S.G., Mark J.E.: *Polymer* 42, 2001, 9783.
- [14] Boguń M.: Rozprawa Doktorska pt. *Nowej generacji prekursorowe włókna PAN z nanododatkami ceramicznymi*, Politechnika Łódzka, Łódź 2007.

NEW GENERATION PRECURSOR PAN FIBRES CONTAINING CERAMIC NANOPARTICLES

Summary

On the basis of the research carried out, which concerned the influence of the basic spinning and drawing process parameters on the structure and properties of the fibres obtained, the conditions for manufacturing a new generation of PAN precursor fibres were elaborated. These fibres are characterised by including ceramic nanoadditions, such as silica, hydroxyapatite, and monmorillonite.

The correctness of the hypothesis assumed that obtaining PAN nanocomposite fibres, which would join the feature of increased porosity with tenacity suitable for their carbonisation, is possible by changing the solidification process from a diffusive into the direction of a drop-type kind was confirmed. A general rule of manufacturing fibres of such kind was formulated.

It was indicated that applying the process of ultrasound dispersion of the nanoaddition into the technology of manufacturing PAN precursor fibres is related with a transformation of the fibre structure from a fine-porous structure into a macro-porous or similar to a macro-porous structure.

A comparative analysis was carried out, which concerned the influence of the presence of different kinds of ceramic nanoadditions in the fibre matter on the changes of the supermolecular structure, the porosity, the tensile strength, and the thermal properties of polyacrylonitrile fibres. It was indicated that introducing nanohydroxyapatite (HAp) into the fibre matter causes a transformation of the mesomorphic structure occurring in PAN fibres into a pure crystalline. The phenomenon of partially exfoliation was indicated for fibres, which include montmorillonite (MMT); a decrease in the MMT interlayer distances was also observed. A uniform distribution of the nanoadditions inserted into the fibres was evaluated on the basis of an X-ray micro-analysis (SEM + EDS).

Department of Mans Made Fibres
Technical University of Lodz