

GRZEGORZ SZPARAGA

**Wydział Technologii Materiałowych
i Wzornictwa Tekstyliów
Politechnika Łódzka**

WŁÓKNA PREKURSOROWE Z NANOKOMPOZYTU PAN DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH I TECHNICZNYCH

Promotor: **dr hab. inż. Teresa Mikołajczyk, prof. PŁ**

Recenzenci: **prof. dr hab. inż. Barbara Lipp-Symonowicz**
dr hab. inż. Zbigniew Lewandowski, prof. ATH

W trakcie realizacji badań opracowano warunki wytwarzania dwóch typów prekursorowych włókien z nanokompozytu poliakrylonitrylu przeznaczonych, w zależności od rodzaju wprowadzonego nanododatku, do zastosowań medycznych bądź technicznych uzyskanych z nich włókien węglowych.

W grupie włókien prekursorowych do zastosowań medycznych opracowano warunki wytwarzania włókien zawierających nanododatek srebra bądź układ dwóch nanododatków: srebro i hydroksyapatyt. Przewiduje się, iż włókna węglowe uzyskane z tego typu włókien nanokompozytowych będą wykazywać działanie antybakteryjne, bądź oprócz działania antybakteryjnego będą wykazywać dodatkowo działanie osteokonduktywne, stanowiąc rusztowanie dla odbudowy tkanki kostnej.

W grupie włókien prekursorowych do zastosowań technicznych opracowano warunki wytwarzania nanokompozytowych włókien PAN zawierających wielościenne nanorurki węglowe. Przewiduje się, iż obecność we włóknach prekursorowych uporządkowanych struktur węglowych już na etapie karbonizacji, może przyczynić się do uzyskania struktur grafitopodobnych we włóknach węglowych po procesie karbonizacji.

W oparciu o wstępne próby karbonizacji włókien zawierających nano-srebro i układ dwóch nanododatków (srebra i hydroksyapatytu) stwierdzono, iż właściwości wytrzymałościowe uzyskanych z nich włókien węglowych są na poziomie odpowiednim do ich zastosowań medycznych. Wyższym poziomem wytrzymałości odznaczają się włókna węglowe przeznaczone do zastosowań technicznych, uzyskane z prekursora zawierającego nanorurki węglowe.

1. WPROWADZENIE

Od momentu wprowadzenia na rynek komercyjnych włókien węglowych w latach 70. XX wieku obserwuje się ciągły wzrost zapotrzebowania na tego typu włókna. Towarzyszy temu dynamiczne zwiększenie ich produkcji oraz spadek ceny [1]. Sprawilo to, iż obecnie włókna węglowe są stosowane nie tylko w energetyce, areonautyce czy przemyśle kosmicznym, ale coraz częściej są używane do wytwarzania przedmiotów niemalże codziennego użytku [2].

W zależności od planowanego przeznaczenia odmienne są wymagania stawiane włóknom węglowym. Oprócz wartości naprężenia zrywającego i wartości modułu Younga włókna węglowe mogą różnić się charakterem powierzchni, dostosowanej do stosowania samoistnego włókien węglowych bądź zwiększającego adhezję do różnego typu żywic służących do wytwarzania kompozytów z ich udziałem. Ponadto w zależności od planowanego zastosowania włókien węglowych jest wymagana ich odmienna struktura nadmolekularna. Do zastosowań technicznych są bowiem preferowane włókna węglowe wysokokrystaliczne, otrzymywane w procesie wysokotemperaturowej karbonizacji lub grafityzacji [3, 4]. Natomiast do zastosowań medycznych są preferowane włókna o strukturze drobnokrystalicznej, tak zwane włókna „niskokarbonizowane” [5, 6].

Oprócz modyfikacji procesu wytwarzania istotną rolę w kształtowaniu właściwości włókien węglowych odgrywa struktura i właściwości włókien prekursorowych, gdyż jak wiadomo, właściwości włókien prekursorowych w sposób istotny przekładają się na właściwości włókien węglowych [7]. Poprzez odpowiednie sterowanie parametrami procesu wytwarzania włókien PAN możliwe jest uzyskanie włókien wysokoporowatych, o bardzo wysokich właściwościach sorpcyjnych i wytrzymałości właściwej typowej dla zastosowań tekstylnych, bądź włókien wysokowytrzymałych o strukturze niemalże pozbawionej defektów w postaci porów. Istnieje również możliwość takiego sterowania parametrami wytwarzania włókien prekursorowych, aby łączyły one cechy podwyższonej porowatości z wytrzymałością umożliwiającą przeprowadzenie procesu karbonizacji, tak aby włókna węglowe charakteryzowały się silnie rozwiniętą strukturą porowatą, korzystną z punktu widzenia zastosowania tego typu włókien w medycynie bądź wykorzystania ich po aktywacji jako sorbentów do oczyszczania wody. Można również przypuszczać, iż niebawem istotną rolę w modyfikacji właściwości włókien węglowych będzie odgrywać wykorzystanie nanotechnologii w procesie wytwarzania włókien prekursorowych, a nanokompozytowe włókna PAN będą stanowić nową generację tych włókien. Poprzez wprowadzenie nanocząstek do tworzywa włókien prekursorowych możliwe jest bowiem nadanie włóknom węglowym unikatowych właściwości.

2. CEL PRACY

Możliwości modyfikacji właściwości włókien prekursorowych przyczyniają się do zróżnicowania asortymentu włókien węglowych oraz dostosowania ich właściwości do specyficznych zastosowań. Można sądzić, iż kluczową rolę w modyfikacji właściwości włókien węglowych będzie odgrywać wykorzystanie nanotechnologii w procesie ich wytwarzania, a nanokompozytowe włókna PAN będą stanowić nową generację włókien prekursorowych.

Ze względu na różne zastosowania włókien węglowych (do celów medycznych bądź technicznych) sposób wytwarzania włókien prekursorowych musi być ukierunkowany na uzyskanie ich odmiennych właściwości. Wysoka porowatość jest pożądana w przypadku medycznych zastosowań włókien węglowych, natomiast w zastosowaniach technicznych jest preferowana ograniczona jej wartość. Na tym tle powstała koncepcja wytworzenia dwóch różnych typów nanokompozytowych włókien prekursorowych przeznaczonych, w zależności od rodzaju wprowadzonego nanododatku i jego budowy chemicznej oraz charakteru struktury porowatej włókien, do zastosowań technicznych, bądź medycznych, uzyskanych z nich włókien węglowych.

W grupie włókien do zastosowań medycznych celem pracy było otrzymanie włókien prekursorowych zawierających nanododatek srebra bądź układ dwóch nanododatków: srebra i hydroksyapatytu. Było to podyktowane chęcią nadania włóknom węglowym właściwości antybakteryjnych bądź właściwości antybakteryjnych połączonych z działaniem wspierającym proces odbudowy kości, związanym z obecnością HAP.

W grupie włókien do zastosowań technicznych celem pracy było opracowanie warunków wytwarzania włókien PAN zawierających nanorurki węglowe przy wykorzystaniu standardowej metody formowania z roztworu na mokro oraz polimeru o typowej charakterystyce do wytwarzania włókien do zastosowań tekstylnych. Zakładano, iż włókna węglowe otrzymane z tego typu prekursora będą się odznaczać podwyższonymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do włókien węglowych uzyskanych z klasycznego prekursora.

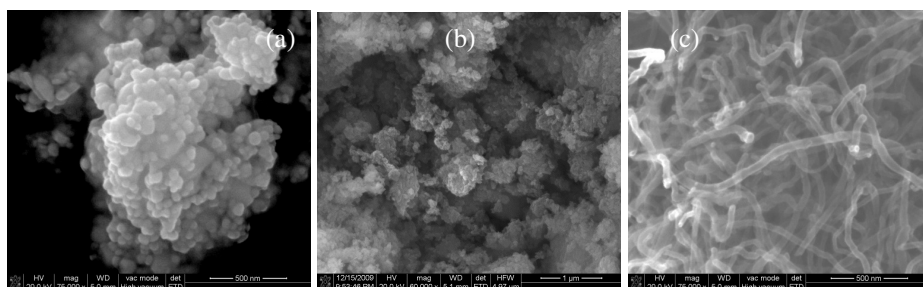
3. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

Polimerem stosowanym do sporządzania roztworów przędzalniczych był terpolimer poliakrylonitrylu o nazwie handlowej Mavilon (węgierskiej firmy Zoltek).

W pracy stosowano trzy rodzaje nanododatków: srebro, hydroksyapatyt i nanorurki węglowe. **Nanosrebro** stosowane w pracy było produktem handlowym firmy Sigma-Aldrich. **Hydroksyapatyt** stosowany w pracy został wytworzony w AGH Kraków zgodnie z patentem [8]. **Wielościenne nanorurki**

węglowe stosowane w pracy były produktem handlowym firmy Nanostructured & Amorphus Materials Inc.

Zdjęcia stosowanych w pracy nanododatków przedstawiono poniżej (rys. 1).



Rys. 1. Zdjęcia z mikroskopu elektronowego przedstawiające stosowane w pracy nanododatki: nanosrebro (a), hydroksyapatyt (b), nanorurki węglowe (c)

Włókna poliakrylonitrylowe formowano metodą z roztworu na mokro, przy użyciu przędzarki wielkolaboratoryjnej. Konstrukcja przędzarki umożliwiła zmiany parametrów procesowych w szerokim zakresie, ich stabilizację oraz ciągłą kontrolę.

Wytrzymałość właściwą przy zerwaniu wyznaczano dla wiązki włókien według Normy PN-EN-ISO-268:1997, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej typu Instron.

Właściwości mechaniczne włókien węglowych mierzono na włóknach elementarnych za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick model 1435.

Oznaczenie zawartości srebra i hydroksyapatytu we włóknach wykonano metodą emisyjnej spektrometrii atomowej z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-AES – Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spektrometry). Metoda ta opiera się na interpretacji widm emisyjnych wysyłanych przez wzbudzone atomy i umożliwia oznaczenie składu pierwiastkowego różnego rodzaju próbek przeprowadzonych w stan roztworu. Kalibrację spektrometru wykonano stosując jednoelementowe wzorce klasy ICP.

Porowatość włókien oznaczono metodą porozymetrii rtęciowej stosując porozymetr Pascal 440 TE Instruments sprzężony z systemem komputerowym.

Stopień krystaliczności i wielkość obszarów krystalicznych wyznaczono metodą szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS), za pomocą dyfraktometru URD 6 firmy Seifert (Niemcy).

Karbonizacja włókien. W celu sprawdzenia możliwości wytworzenia włókien węglowych z otrzymanych włókien nanokompozytowych dla wytypowanych próbek przeprowadzono proces karbonizacji. Włókna utleniano dwuetapowo w temperaturze 140°C w czasie 5 godzin, a następnie w temperaturze 200°C

w czasie 6 godzin w atmosferze powietrza. Proces karbonizacji prowadzono w temperaturze 1000°C w czasie 5 minut w atmosferze argonu.

Rozmieszczenie nanododatku srebra oraz hydroksyapatytu na powierzchni i w przekroju włókien oceniono na podstawie obrazów wykonanych za pomocą mikroskopu skaningowego SEM firmy JSM 5400 z analizatorem dyspersji energii charakterystycznego promieniowania EDX LINK IBIS firmy OXFORD INSTRUMENTS.

Analizę rozmieszczenia nanorurek węglowych w tworzywie włókien PAN prowadzono w oparciu o obrazy otrzymane z wykorzystaniem mikroskopu transmisyjnego (TEM) TECNAI SuperTWIN FEG (200 kV) firmy FEI. Obserwację wykonano z wykorzystaniem kontrastu dyfrakcyjnego w trybie jasnego pola tak zwanym Bright Field oraz kontrastu fazowego tak zwanym High Resolution Electron Microscopy (HREM).

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W wyniku zrealizowanych prac badawczych opracowano warunki wytwarzania dwóch różnych typów nanokompozytowych włókien PAN przeznaczonych do zastosowań medycznych [9-11], bądź technicznych, uzyskanych z nich włókien węglowych. Wyniki badań wykazały, iż uzyskanie włókien nanokompozytowych o podwyższonej wytrzymałości, różniących się znacząco strukturą porowatą, jest możliwe poprzez modyfikację procesu ich wytwarzania.

Zgodnie z przyjętym w pracy założeniem otrzymanie włókien PAN przeznaczonych do zastosowań medycznych, charakteryzujących się podwyższoną wartością całkowitej objętości porów oraz wysoką wytrzymałością właściwą, było możliwe poprzez prowadzenie procesu formowania do łagodnych kąpieli o wysokiej zawartości rozpuszczalnika, w których warunki zestalania zostały nieznacznie zastrzone poprzez podwyższenie temperatury. Prowadzenie procesu zestalania według wyżej opisanego schematu, z zastosowaniem wyciągu filierowego z zakresu od -10% do +10%, skutkowało przebiegiem procesu zestalania według mechanizmu zbliżonego do kropłowego. Wytworzone w takich warunkach włókna charakteryzowały się wysoką wartością całkowitej objętości porów, na poziomie zbliżonym bądź wyższym od 0,5 cm³/g. Ponadto wytworzona w takich warunkach struktura włókien charakteryzowała się wysoką podatnością na deformację w etapie rozciągania, co w przypadku zastosowania rozkładu rozciągów w poszczególnych etapach procesu, skutkowało uzyskiwaniem wytrzymałości właściwej włókien na poziomie dochodzącym do 39 cN/tex dla włókien zawierających nanosrebro i wyższym, dochodzącym do 43 cN/tex dla włókien zawierających srebro i hydroksyapatyt (tabela 1). W ich przypadku tak wysokie właściwości wytrzymałościowe były związane z przebudową struktury krystalicznej. Na dyfraktogramach włókien zawierających układ dwóch

nanododatków pojawia się charakterystyczny pik (301) przy kącie $2\theta \approx 31.9^\circ$ związany z przebudową struktury krystalicznej poliakrylonitrylu wynikającej z obecności w tworzywie włókien hydroksyapatytu (rys. 2). W przypadku włókien niezawierających hydroksyapatytu obserwuje się jedynie występowanie pików pochodzących od rodzin płaszczyzn sieciowych o indeksach Millera typu ($hk0$).

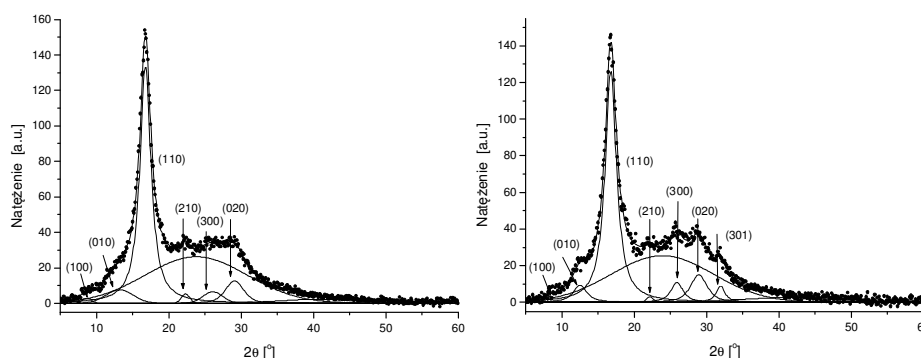
Tabela 1. Warunki formowania, struktura i właściwości włókien nanokompozytowych

Symbol próbki	Temperatura kąpieli koagulacyjnej [°C]	Wyciąg filierowy [%]	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Stopień krystaliczności [%]	Całkowita objętość porów [cm ³ /g]
CT	15	-40	42,55	54	0,115
SG	25	-10 – +10	35,21-39,64	55-56	0,484-0,541
GH	25	-10 – +10	38,22-42,94	53-58	0,476-0,750

CT – włókna zawierające 1% nanorurek węglowych

SG – włókna zawierające 1% nanosrebra

GH – włókna zawierające układ dwóch nanododatków: 1% srebra i 3% hydroksyapatytu



Rys. 2. Rozkład dyfraktogramu na piki krystaliczne i hala amorficzne dla włókien zawierających: nanododatek srebra, układ dwóch nanododatków: srebro i hydroksyapatyt

W grupie włókien PAN do zastosowań technicznych włókien węglowych założeniem było uzyskanie włókien PAN zawierających nanorurki węglowe, charakteryzujących się wysoką wytrzymałością właściwą oraz możliwie niską wartością całkowitej objętości porów. Realizacja tego założenia wymagała prowadzenia procesu formowania włókien do łagodnych kąpieli o wysokiej

zawartości rozpuszczalnika i o niskiej temperaturze. Prowadzenie procesu zestalania według takiego schematu, z zastosowaniem głęboko ujemnej wartości wyciągu filierowego, było zgodne z przebiegiem procesu zestalania według mechanizmu dyfuzyjnego. Efektem prowadzenia procesu zestalania w takich warunkach było uzyskanie nanokompozytowych włókien PAN o wartości całkowitej objętości porów na niskim poziomie około $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Wytworzona w wyżej opisanych warunkach zestalania struktura umożliwiła realizację dwuetapowego procesu rozciągania, co prowadziło do uzyskania włókien o wytrzymałości na poziomie dochodzącym do 43 cN/tex .

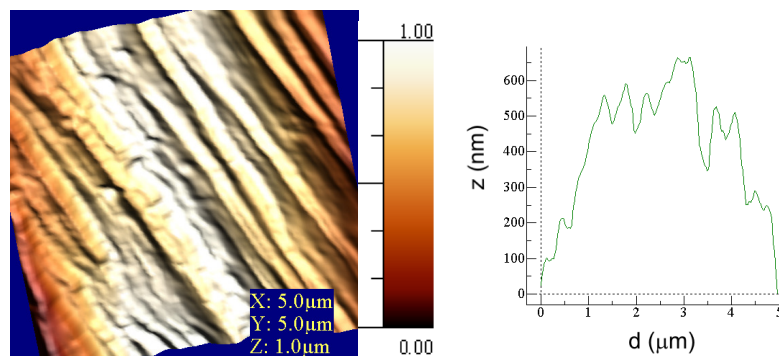
Z analizy warunków wytwarzania, struktury i właściwości obu typów nanokompozytowych włókien PAN wynika, iż uzyskanie dla włókien zawierających nanosrebro oraz srebro i hydroksyapatyt unikatowego połączenia wysokiej porowatości z wytrzymałością w zakresie od $35\text{--}43 \text{ cN/tex}$ wynika głównie z zastosowania odpowiedniego rozkładu rozciągów w dwuetapowym procesie rozciągania. Powstała w etapie zestalania wysokoporowata struktura, pomimo obecności w tworzywie włóknotwórczym nanododatków odznaczała się dobrą podatnością na deformację, a wartość rozciągu całkowitego była porównywalna bądź wyższa (w przypadku ujemnego wyciągu filierowego) w porównaniu do włókien zawierających nanorurki węglowe. Wartość rozciągu całkowitego zawierała się odpowiednio w granicach $817\text{--}937\%$, w porównaniu do wartości rozciągu całkowitego dla włókien z nanorurkami węglowymi wynoszącej 862% . Analiza struktury nadmolekularnej i porowatej wykazała, iż stopień krystaliczności obu typów włókien nanokompozytowych był zbliżony. Jednocześnie nieco wyższymi rozmiarami krystalitów odznaczały się włókna zawierające nanosrebro i układ dwóch nanododatków (srebro i hydroksyapatyt). W ich przypadku wysoka wartość całkowitej objętości porów, przekraczająca wartość $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ jest związana głównie ze zmianą mechanizmu zestalania z dyfuzyjnego w kierunku kropłowego. Potwierdzono w ten sposób, iż temperatura zestalania (przy stałych wartościach pozostałych warunków procesu) jest głównym parametrem warunkującym przejście od mechanizmu dyfuzyjnego w kierunku kropłowego. Dzieje się tak pomimo spowalniającego wpływu na szybkość wymiany masy obecności w zestalającej się strudze zarówno ceramicznego, jak i metalicznego nanododatku. Z porównania właściwości wytrzymałościowych nanokompozytowych włókien PAN z włóknami bez nanododatku wynika, iż obecność w tworzywie nanododatku srebra skutkuje nieznacznym obniżeniem ich wytrzymałości właściwej, a wprowadzenie układu dwóch nanododatków nie wpływa znacząco na wytrzymałość właściwą tych włókien.

Z analizy wpływu obecności nanorurek węglowych na strukturę i właściwości włókien PAN wynika, iż z wprowadzeniem do ich tworzywa tego nanododatku wiązał się wzrost stopnia krystaliczności oraz znaczące obniżenie porowatości w porównaniu do włókien bez nanododatku. Te korzystne przemiany struktury nie spowodowały jednak wzrostu wytrzymałości włókien. Wytrzy-

małość właściwa włókien bez nanododatku była nieznacznie wyższa, na poziomie około 47,6 cN/tex, w porównaniu do włókien z nanorurkami, które charakteryzowały się wytrzymałością na poziomie 42,5 cN/tex. Przyczyny tego można upatrywać w roli jaką odgrywa wartość stosowanego wyciągu filierowego oraz wielkość deformacji w kolejnych etapach rozciągania, przyjmując, iż proces orientacji nanorurek zachodzi głównie w jeszcze płynnej strudze, a na intensywność tego procesu będzie wpływać wartość podłużnego gradientu prędkości. Jest ona wyższa w przypadku stosowania dodatnich wartości wyciągu filierowego, co sprzyja orientacji nanorurek w kierunku osi włókna. Jednocześnie wiadomo, iż właściwości wytrzymałościowe włókien zależą od wartości rozciągania całkowitego, wobec czego ze stosowaniem ujemnych wartości wyciągu filierowego wiąże się uzyskanie wyższych deformacji w etapie rozciągania. Powoduje to, iż wyższe wartości wytrzymałości uzyskuje się dla włókien formowanych przy ujemnym wyciągu filierowym. Dla włókien bez nanorurek są one o prawie 10 cN/tex wyższe w porównaniu do włókien zawierających nanorurki węglowe formowane także przy krańcowo ujemnej wartości wyciągu filierowego. Różnice zarówno w wielkości deformacji, jak i w wytrzymałości obu rodzajów włókien maleją przy przejściu w kierunku do coraz bardziej dodatnich wartości wyciągu filierowego. Powoduje to, iż wytrzymałość właściwa obu typów włókien formowanych przy krańcowo dodatniej wartości wyciągu filierowego (+60%) jest zbliżona. Może to stanowić wyjaśnienie przyczyny uzyskiwania wyższych właściwości wytrzymałościowych włókien z nanorurkami w porównaniu do włókien niezawierających nanorurek, wówczas gdy do ich wytwarzania stosowano metodę formowania sucho-mokrą [12, 13]. Decydująca bowiem w tym przypadku była wysoka deformacja jeszcze płynnej strugi (w strefie powietrza) skutkująca wysoką orientacją nanorurek, co przekładało się na uzyskiwane wartości wytrzymałości włókien nanokompozytowych. Wyjaśnienie tego problemu stanowi istotny element poznawczy pracy.

Wstępne próby karbonizacji niskotemperaturowej wykazały, iż włókna węglowe uzyskane z prekursora zawierającego nanosrebro oraz układ dwóch nanododatków odznaczają się wytrzymałością dochodzącą do 500 MPa, co można uznać za poziom odpowiedni do ich zastosowań medycznych. Wyższy poziom wytrzymałości, powyżej 900 MPa wykazują włókna węglowe uzyskane w analogicznych warunkach z prekursora zawierającego nanorurki węglowe. Wiadomo jednak, iż w przypadku włókien węglowych do zastosowań technicznych proces ich karbonizacji powinien być prowadzony w wyższych temperaturach (rzędu 1400-1700°C) z czym jest związany wzrost ich właściwości wytrzymałościowych. Właściwości te są także uzależnione od wartości naprężenia wstępnego w pierwszym etapie karbonizacji. Jego właściwy dobór dla włókien nanokompozytowych, jak również dobór pozostałych parametrów procesu karbonizacji powinien skutkować wzrostem wytrzymałości finalnych włókien węglowych.

Na podstawie analizy obrazów uzyskanych za pomocą mikroskopu sił atomowych (rys. 3) można stwierdzić, iż powierzchnia analizowanych włókien nanokompozytowych charakteryzuje się występowaniem licznych rys i szczelin, co jest typowe dla włókien formowanych metodą z roztworu na mokro.

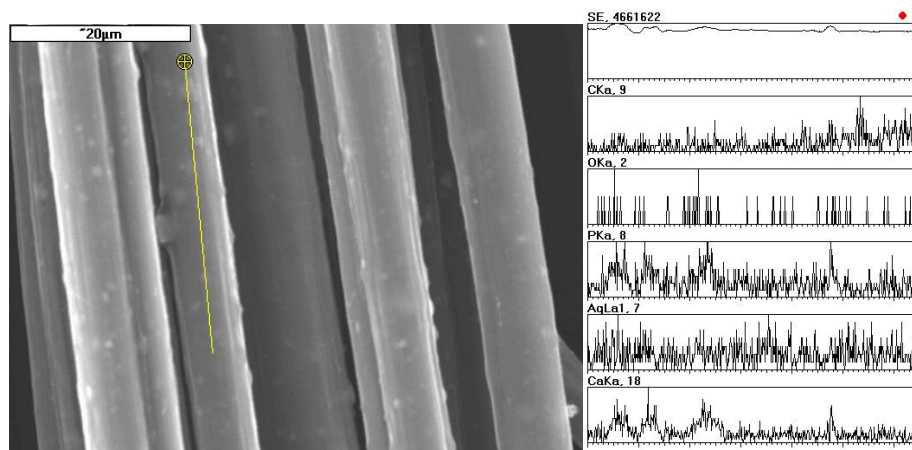


Rys. 3. Zdjęcie powierzchni włókien zawierających 1% nanosrebra i 3% nanohydroksyapatytu. Wykres przedstawia profil powierzchni zarejestrowany w kierunku poprzecznym włókna

W celu potwierdzenia obecności nanododatków we włóknach oraz dokonania oceny równomierności ich rozmieszczenia wykonano badania składu włókien metodą emisyjnej spektrometrii atomowej oraz wykonano zdjęcia włókien przy zastosowaniu mikroskopu elektronowego sprzężonego z mikroanalizą rentgenowską. Na podstawie wyników badania składu włókien stwierdzono, iż w przypadku wprowadzenia do roztworu przędzalniczego 1% nanododatku srebra w przeliczeniu na polimer, finalne włókna zawierały 0,7% srebra. W przypadku włókien zawierających układ dwóch nanododatków: srebra i hydroksyapatytu, wprowadzonych w ilości 1 i 3%, zawartość tych nanododatków we włóknach wynosiła odpowiednio 0,8 i 2,4%. Zmniejszenie zawartości nanododatków we włóknach w stosunku do ilości wprowadzonych do roztworu przędzalniczego wynikało najprawdopodobniej z migracji nanododatków z powierzchni włókien na elementy przędzarki mające kontakt z wiązką włókien.

Na podstawie przeprowadzonej mikroanalizy rentgenowskiej można stwierdzić, iż rozmieszczenie pierwiastków charakterystycznych dla wprowadzonych do tworzywa włókien nanododatków jest dość równomierne, co dotyczy zarówno przekrojów poprzecznych włókien, jak i ich powierzchni.

Przykładowe obrazy widoków wzdłużnych włókien węglowych zawierających układ dwóch nanododatków: srebro i hydroksyapatyt, przedstawiono poniżej (rys. 4). Na rysunku tym zamieszczono również wykresy natężenia promieniowania rentgenowskiego charakterystycznego dla analizowanych pierwiastków.



Rys. 4. Widoki wzdłużne włókien węglowych otrzymanych z prekursora zawierającego układ dwóch nanododatków. Wzdłuż zaznaczonej żółtej linii wykonano mikroanalizę rentgenowską, której wyniki zamieszczono na wykresach

Dla włókien zawierających nanorurki przeprowadzono analizę rozmieszczenia nanododatku w oparciu o transmisyjną mikroskopię elektronową. Analizując obrazy otrzymane z mikroskopu transmisyjnego można zaobserwować, iż generalnie nanorurki węglowe są ułożone równolegle do osi włókna. Potwierdzają to obrazy przekrojów wzdłużnych włókien (rys. 5), ukazujące fragment krawędzi włókna zawierającego nanorurki węglowe wraz z żywicą, w której zostały włókna zatopione na etapie przygotowania preparatu. Widoczne na zdjęciach nanorurki węglowe są ułożone równolegle do boku włókna, co świadczy o ich orientacji względem osi włókna. Zaznaczyć jednak należy, iż pomimo widocznego równoległego ułożenia obserwowane nanorurki węglowe bardzo rzadko ulegają całkowitej paralelizacji. Obserwuje się bowiem na obrazach otrzymanych z mikroskopu transmisyjnego nanorurki węglowe całkowicie wyprostowane, częściowo wyprostowane, jak również nanorurki skłębione i splątane w postaci aglomeratów.



Rys. 5. Obraz przekroju wzdłużnego włókna zawierającego nanorurki węglowe

5. WNIOSKI

1. Modyfikacja sposobu wytwarzania włókien PAN umożliwiła, z polimeru o typowej charakterystyce, uzyskanie dwóch różnych typów nanokompozytowych włókien PAN o dwukrotnie wyższej wytrzymałości w porównaniu do klasycznych włókien tekstylnych. Włókna te w zależności od rodzaju wprowadzonego nanododatku oraz wytworzonej struktury porowatej są przeznaczone do zastosowań medycznych bądź technicznych uzyskanych z nich włókien węglowych.
2. Nanokompozytowe włókna PAN, ze względu na ich jednocześnie wysoką porowatość i wytrzymałość właściwą oraz obecność bioaktywnych nanododatków: srebra bądź srebra i hydroksyapatytu, można zaliczyć do nowej generacji prekursorowych włókien PAN.
3. Włókna węglowe otrzymane z nanokompozytowych włókien PAN charakteryzują się równomiernym rozmieszczeniem nanododatków w tworzywie oraz wytrzymałości na poziomie dochodzącym do 500 MPa odpowiednią do zastosowań medycznych. Ze względu na obecność w ich tworzywie bioaktywnych nanododatków włókna tego typu można zaliczyć także do nowej generacji włókien węglowych.
4. W grupie prekursorowych włókien PAN zawierających nanorurki węglowe, przeznaczonych do zastosowań technicznych włókien węglowych, uzyskanie

- włókien o bardzo niskiej porowatości rzędu $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ i wytrzymałości właściwej powyżej 40 cN/tex wymaga przebiegu procesu zestalania według mechanizmu dyfuzyjnego oraz stosowania w dwuetapowym procesie rozciągania odpowiedniego rozkładu rozciągów.
5. Z wprowadzeniem do tworzywa włókien PAN nanorurek węglowych wiązał się wzrost stopnia krystaliczności oraz znaczące obniżenie porowatości w porównaniu do włókien bez nanododatków. Te korzystne przemiany struktury nie spowodowały jednak wzrostu wytrzymałości włókien, co wynikało z faktu uzyskiwania niższych wartości deformacji w etapie rozciągania oraz jego przebiegu pod wpływem niższych naprężeń w porównaniu do włókien bez nanododatku. Wstępne próby karbonizacji wykazały możliwość otrzymania włókien węglowych o wytrzymałości na poziomie około 900 MPa .
 6. Analiza rozmieszczenia nanorurek w tworzywie włókien wykazała występowanie ich orientacji w kierunku osi włókna, niezależnie od wartości wyciągu filierowego stosowanego podczas wytwarzania włókien. Pozwala to przypuszczać, iż na orientację nanorurek w finalnych włóknach wpływa zarówno deformacja jeszcze płynnej strugi, jak i procesy orientacyjne zachodzące w etapach rozciągania.

Badania finansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa wyższego w latach 2008-2010 jako projekt promotorski nr 3808/B/T02/2008/35.

Literatura

1. **Cripps D.:** Low cost carbon fibres open up new applications. Reinforced Plastics. Vol. 44, Issue: 1, Part 1, 2000, s. 10-14.
2. Carbon fibre skateboard outclasses wood; Reinforced Plastics. Volume: 49, Issue: 2, February, 2005, pp. 5.
3. **Donnet J.-B., Wang T. Ku., Peng J.C.M., Rebouillat S.:** Carbon Fibers, Third Edition, Revised and Expanded; Marcel Dekker AG Basel 1998.
4. **Morgan P.:** Carbon fibers and their composites; Taylor & Francis 2005
5. **Chłopek J.:** Kompozyty w medycynie; Kompozyty (Composites). Vol. 1, 2001, s. 50-54.
6. **Błażewicz M.:** Carbon materials in the treatment of soft and hard tissue injuries. European Cells and Materials. Vol. 2, 2001, s. 21-29.
7. **Mikołajczyk T.:** Modyfikacja sposobu wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych.
8. **Haberko K., Haberko M., Pyda W., Pędzich Z., Chłopek J., Mozgaw W., Bućko M., Sawicki B.:** Sposób otrzymywania naturalnego hydroksypatytu z kości zwierzęcych; Patent Polski P-359960/2003.
9. **Mikołajczyk T., Szparaga G., Janowska G.:** Influence of silver nano-additive amount on the supramolecular structure, porosity, and properties of polyacrylonitrile precursor fibers; Polymers for Advanced Technologies; Vol. 20, 2009, s. 1035-1043.

10. **Mikołajczyk T., Szparaga G.:** Influence of Fibre Formation Conditions on the Properties of Nanocomposite PAN Fibres Containing Nanosilver. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, Vol. 17, No. 4 2009, s. 30-36.
11. **Mikołajczyk T., Szparaga G., Rabiej S., Frączek-Szczypta A.:** Influence of Formation Conditions on the Structure and Properties of Nanocomposite PAN Fibres Containing Silver and Hydroxyapatite Nanoadditives. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, Vol. 18, No. 5 2010, s. 16-23.
12. **Chae H.G., Choi Y.H., Minus M.L., Kumar S.:** Carbon nanotube reinforced small diameter polyacrylonitrile based carbon fiber; *Composites Science and Technology*, Vol. 69, 2009, s. 406-413.
13. **Min B.G., Sreekumar T.V., Uchida T., Kumar S.:** Oxidative stabilization of PAN/SWNT composite fiber; *Carbon*, Vol. 43, 2005, s. 599-604.

THE NANOCOMPOSITE PRECURSOR PAN FIBRES FOR MEDICAL AND TECHNICAL APPLICATIONS

Summary

Research of the conditions of manufacturing two types nanocomposite PAN precursor fibers was developed. Depending on the type introduced nanoadditive to the PAN fibres, the carbon fibres obtained on their basis will be used for medical or technical applications.

In the group of the precursor fibers for medical applications the manufacturing conditions has been developed for fibers containing silver or a system of two nano-additives: silver and hydroxyapatite. It is expected that the carbon fibers obtained from this type of nanocomposite fibers will exhibit antibacterial, or antibacterial and osteoconductive activity, acting as scaffold for bone reconstruction.

In the group of the precursor fibers for technical applications developed conditions for the production of nanocomposite PAN fibers containing multiwalled carbon nanotubes. It is expected that the presence of the oriented carbon structures (carbon nanotubes) in precursor at the stage of carbonization, can contribute to a graphite like structure of fibres already in the carbonization process.

Based on the initial testing of carbonized fibers containing nano-silver and a system of two nano-additives (silver and hydroxyapatite) it was shown that the tensile properties of obtained carbon fibers are adequate for their medical use (500 MPa). Higher level of strength was obtained in case of the carbon fibers obtained from a precursor containing carbon nanotubes (900 MPa).