

Politechnika Łódzka

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1062

MACIEJ BOGUŃ

NANOKOMPOZYTOWE WŁÓKNA ALGINIANOWE
I KOMPOZYTY Z ICH UDZIAŁEM
DO ZASTOSOWAŃ W INŻYNIERII BIOMATERIAŁOWEJ

ŁÓDŹ 2010

POLITECHNIKA ŁÓDZKA

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1062

ROZPRAWY NAUKOWE, Z. 389

MACIEJ BOGUŃ

NANOKOMPOZYTOWE WŁÓKNA ALGINIANOWE
I KOMPOZYTY Z ICH UDZIAŁEM
DO ZASTOSOWAŃ W INŻYNIERII BIOMATERIAŁOWEJ

ŁÓDŹ 2010

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
SCIENTIFIC BULLETIN OF THE TECHNICAL UNIVERSITY
OF LODZ
BULLETIN SCIENTIFIQUE
DE L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE DE LODZ
НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ
ЛОДЗИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
WISSENSCHAFTLICHE HEFTE
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT IN LODZ

Redaktor Działu: **prof. dr hab. inż. Piotr Wodziński**

Recenzenci: **prof. dr hab. Stefan Boryniec**
prof. dr hab. Zbigniew Lewandowski

©Copyright by Politechnika Łódzka 2010

Adres Redakcji – Адрес Редакции – Editor's Office
Adresse de Redaction – Schriftleitungsadresse:

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223
tel./fax 0-42-684-07-93
e-mail: a-row-1@adm.p.lodz.pl
www.wydawnictwa@p.lodz.pl

ISSN 0137-4834

Nakład 140 egz. Ark. druk. ,0. Papier offset. 80 g, 70 x 100
Druk ukończono w marcu 2010 r.
Wykonano w Drukarni Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11

SPIS TREŚCI

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	5
STRESZCZENIE	7
1. WSTĘP	9
2. PODSTAWY TEORETYCZNE	10
2.1. Alginian jako polimer do zastosowań w medycynie i farmacji.....	10
2.2. Przegląd polimerów włóknotwórczych stosowanych w medycynie regeneracyjnej.....	13
2.3. Kompozyty polimerowo-włókniste w medycynie regeneracyjnej kości i ortopedii	16
2.4. Inżynieria tkankowa i medycyna regeneracyjna	18
2.5. Nanotechnologia a perspektywy jej zastosowania w medycynie regeneracyjnej.....	20
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	22
3.1. Cel pracy, jej hipoteza i program badań.....	22
3.2. Metody i aparatura badawcza.....	25
3.2.1. Metody badań polimerów, nanododatków i roztworów przędzalniczych.....	25
3.2.2. Metody badań struktury i właściwości włókien alginianowych.....	26
3.2.3. Metody badań właściwości biokompozytów	28
3.2.4. Metody badań komórkowych.....	29
3.3. Charakterystyka materiałów wykorzystanych do wytworzenia włókien ...	31
3.3.1. Charakterystyka fizykochemiczna polimerów zastosowanych do wytworzenia włókien	31
3.3.2. Charakterystyka nanododatków wprowadzanych do włókien	35
3.3.3. Właściwości reologiczne roztworów przędzalniczych.....	41
3.4. Sposób wytworzenia włókien alginianowych	49
3.4.1. Formowanie włókien.....	49
3.4.2. Dobór temperatury i stężenia kąpieli zestalającej i plastyfikującej w procesie formowania włókien z alginianu wapnia	51
3.5. Struktura i właściwości wytworzonych włókien z alginianu wapnia.....	53
3.5.1. Struktura cząsteczkowa tworzywa włókien.....	53
3.5.2. Struktura porowata i właściwości sorpcyjne nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia	58
3.5.3. Struktura nadmolekularna i właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu wapnia	69
3.5.3.1. Analiza struktura nadmolekularnej.....	70
3.5.3.2. Analiza właściwości wytrzymałościowych	89
3.5.4. Kształt przekroju poprzecznego, powierzchnia włókien z alginianu wapnia oraz ocena obecności w tworzywie nanododatków.....	98
3.5.5. Właściwości termiczne włókien nanokompozytowych.....	114

3.6. Wpływ ilości i rodzaju nanododatków wprowadzonych do tworzywa włókien na strukturę i właściwości włókien z alginianu wapnia.....	127
3.7. Nanokompozytowe włókna z alginianu wapnia zawierające układ dwóch nanododatków	137
3.8. Wpływ budowy chemicznej tworzywa na strukturę i właściwości nanokompozytowych włókien alginianowych	142
3.8.1. Nanokompozytowe włókna z alginianu sodowego	142
3.8.2. Struktura i właściwości włókien z alginianu cynku w odniesieniu do włókien z alginianu wapnia.....	150
3.9. Kompozyty polimerowo-włókniste na bazie modyfikowanych ceramicznymi nanododatkami włókien alginianowych i poli- ϵ -kaprolaktonu.....	164
3.9.1. Otrzymywanie materiałów kompozytowych	165
3.9.2. Właściwości kompozytów polimerowo-włóknistych	166
3.9.3. Badania komórkowe kompozytów polimerowo-włóknistych.....	178
4. Dyskusja wyników i wnioski końcowe	186
Spis literatury	194
Abstract	207
Charakterystyka zawodowa autora	209

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ctr – próba kontrolna
DMF – dimetyloformamid
DMSO – dimetylosulfotlenek
DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa
EDTA – sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego
FT-Raman – spektroskopia ramanowska
FTIR – spektroskopia w podczerwieni
HAp – hydroksyapatyt
HDPE – niskociśnieniowy polietylen o dużej gęstości
LDPE – wysokociśnieniowy polietylen o niskiej gęstości
LLDPE – niskociśnieniowy liniowy polietylen o niskiej gęstości
MG-63 – linia komórkowa osteoblastów
MMT – montmorylonit
MTT – test żywotności komórek określający aktywność enzymów mitochondrialnych
N-MP – N-metylopirolidon
NMR – spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego
PAN – poliakrylonitryl
PBS – płyn fizjologiczny buforowany buforem fosforanowym
PCL – poli- ϵ -kaprolakton
PDS – polidioksanon
PE – polietylen
PET – politereftalan etylenu
PGA – poliglikolid
PLA – polilaktyd
PP – polipropylen
PTFE – politetrafluoroetylen
PU – poliuretan
SBF – płyn fizjologiczny o składzie zbliżonym do składu osocza krwi
SEC/GPC – chromatografia żelowa
SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa
TCP – β -trójfosforan wapnia
TCPS – polistyren modyfikowany plazmą tlenową
TNF α , Il-6, Il-1 – interleukiny
WAXS – szerokokątowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

STRESZCZENIE

Wykorzystanie nanotechnologii w wytwarzaniu włókien alginianowych umożliwiło nadanie im unikatowych właściwości osteokonduktywnych i osteoinduktywnych wynikających z rodzaju ceramicznego nanododatku wprowadzonego do tworzywa. Włókna te są przeznaczone do wytwarzania biokompozytów z udziałem trudniej resorbowalnego polimeru poli- ϵ -kaprolaktonu (PCL). Zgodnie z podanym w pracy modelem kompozytu polimerowo-włóknistym obecność w nim łatwiej resorbowalnego składnika włóknistego będzie powodować wytworzenie w materiale implantacyjnym systemu porów ułatwiającego proliferację komórek.

Wynikiem realizacji pracy w dwóch obszarach tematycznych, dotyczących wytwarzania włókien nanokompozytowych oraz biokompozytów z ich udziałem, było opracowanie warunków wytwarzania włókien z alginianu wapniowego zawierających nanododatki HAp, TCP, SiO₂, bioszkoło i MMT. Określono ich strukturę nadmolekularną, porowatość, właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe. Wytworzone na bazie tych włókien biokompozyty oceniano pod kątem ich właściwości mechanicznych, fizykochemicznych oraz stymulującego działania na procesy wzrostu komórkowego.

W oparciu o przeprowadzoną analizę w układzie: charakterystyka polimeru, charakterystyka stosowanych nanododatków, właściwości reologiczne roztworów przedziałniczych, warunki procesu formowania włókien, struktura i właściwości włókien alginianowych, sprecyzowano ogólną zasadę wytwarzania nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego przeznaczonych do otrzymywania kompozytów polimerowo-włóknistych. Stwierdzono, iż dla uzyskanych nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia zawierających ceramiczne nanododatki o zdefiniowanej budowie chemicznej (z wyjątkiem bioszkoła) korzystne ze względu na uzyskiwanie wytrzymałości właściwej na poziomie 22-24 cN/tex jest realizowanie procesu formowania przy dodatniej wartości wyciągu filierowego +70% i maksymalnej możliwej do uzyskania dla danego typu włókien deformacji w etapie rozciągania.

Udowodniono przyjętą w pracy hipotezę, iż o właściwościach nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia decyduje nie tylko wielkość rozciągania całkowitego, ale także deformacja jeszcze płynnej strugi oraz wartość naprężeń, pod wpływem których realizowane są procesy deformacyjne (zestawianie i rozciąganie) w poszczególnych etapach wytwarzania. Podstawę do udowodnienia przyjętej hipotezy stanowiły analizy porównawcze wpływu wyciągu filierowego i deformacji w etapie rozciągania na strukturę i właściwości włókien alginianowych zawierających różnego rodzaju nanododatki ceramiczne.

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie prawdopodobnego mechanizmu procesu zestawiania i opis procesu rozciągania nanokompozytowych włókien alginianowych. O przebiegu zestawiania włókien alginianowych decydują szybkości i wzajemna relacja trzech procesów: dyfuzji jonowej, żelowania i rozdzielenia fazowego. Na ich przebieg i kształtowanie się struktury w tym etapie wpływa fakt, iż zachodzą one w polu naprężeń związanych z występowaniem podłużnego gradientu

prędkości, uzależnionego od wartości wyciągu filierowego i związanego z siłą odbioru włókna.

W drugim obszarze tematycznym, dotyczącym wytwarzania biokompozytów, udowodniono hipotezę polegającą na założeniu, iż uzyskane kompozyty polimerowo-włókniste wykazują cechy kompozytu wielofunkcyjnego, o dobrych właściwościach mechanicznych. Wykazano, iż kompozyty polimerowo-włókniste wytworzone na bazie poli- ϵ -kaprolaktonu oraz nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia stanowią interesujący biomateriał, ze względu na możliwość projektowania cech materiałowych w zależności od udziału wagowego fazy włóknistej oraz od charakteru zastosowanego nanododatku. W ramach tego obszaru zostało sprawdzone stymulujące działanie nanododatków (obecnych w tworzywie włókien alginianowych) na proces wzrostu komórkowego, z zastosowaniem linii komórkowej osteoblastów. Jednocześnie przeprowadzone badania poziomu interleukin (IL6, IL10, THN- α), będących markerami stanu zapalnego, wykazały spadek wydzielania tych interleukin już w siódmym dniu inkubacji.

1. WSTĘP

Alginyiany jako polimery biodegradowalne oraz antybakteryjne należą obecnie do jednych z najczęściej stosowanych w medycynie polimerów naturalnych. Używane są one w wielu postaciach, m.in. w formie różnego rodzaju hydrożeli, włókien i innych materiałów włókienniczych. Początek prac nad tym polimerem sięga końca XIX i początku XX wieku. Wtedy to właśnie odkryto możliwość pozyskiwania kwasu alginowego i jego pochodnych z alg morskich. Jednakże, gwałtowny rozwój zarówno technologii wyodrębniania tego polimeru, jak i wytwarzania wyrobów z jego udziałem, przypada na lata 90. ubiegłego stulecia, co było związane z początkiem trendu wykorzystywania naturalnych surowców w medycynie.

Jednocześnie, gwałtowny rozwój nanotechnologii przypadający na koniec XX wieku otworzył nowe perspektywy w wielu gałęziach przemysłu, między innymi we włókiennictwie. Stworzyło to możliwości przekwalifikowania się dużych zakładów produkujących włókna sztuczne (przeważnie dla celów tekstylnych), w mniejsze zakłady o niskotonażowej produkcji, wyspecjalizowane w produkcji włókien i materiałów do innowacyjnych zastosowań, przy wykorzystaniu klasycznych metod formowania włókien.

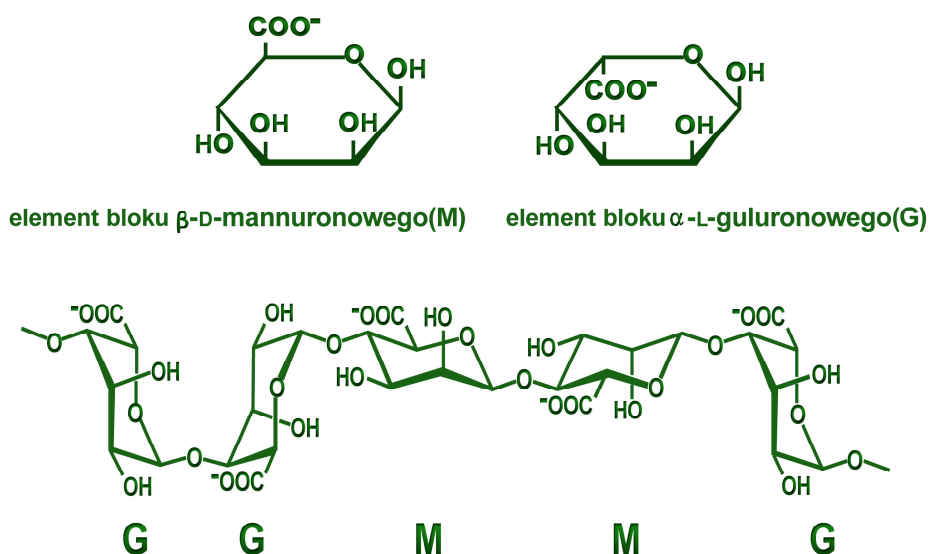
Przykładem prac, mających na celu wykorzystanie klasycznej metody formowania włókien z roztworu na mokro w nanotechnologii, są prace prowadzone w Zespole Formowania Włókien i Biomateriałów Katedry Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej. Jednym z efektów tych prac dotyczących różnych tworzyw włóknotwórczych było opracowanie warunków wytwarzania prekursorowych włókien poliakrylonitrylowych stosowanych do otrzymywania włókien węglowych przeznaczonych do zastosowań medycznych. Ich właściwości biologiczne zostały zmodyfikowane w wyniku wprowadzenia do tworzywa włókien prekursorowych bioaktywnych nanododatków, takich jak hydroksyapatyt, krzemionka czy montmorylonit.

Niniejsza praca przedstawia nowe możliwości zastosowania surowca – alginyanu sodowego zarówno w nanotechnologii, jak i w medycynie regeneracyjnej. W pracy przedstawiono analizę wpływu podstawowych parametrów procesu technologicznego otrzymywania nanokompozytowych włókien alginianowych na ich strukturę nadmolekularną, porowatą, właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe. Dodatkowym elementem poznawczym i aplikacyjnym pracy jest prezentacja możliwości wykorzystania włókien alginianowych do wytwarzania biomateriałów przeznaczonych do regeneracji tkanki kostnej. Tak więc całość przedstawionych w pracy badań, jak również opracowana technologia wytwarzania nanokompozytowych włókien alginianowych może przyczynić się do uruchomienia w Polsce wyspecjalizowanych zakładów produkujących alginianowe włókna do zastosowań w medycynie regeneracyjnej.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE

2.1. Alginian jako polimer do zastosowań w medycynie i farmacji

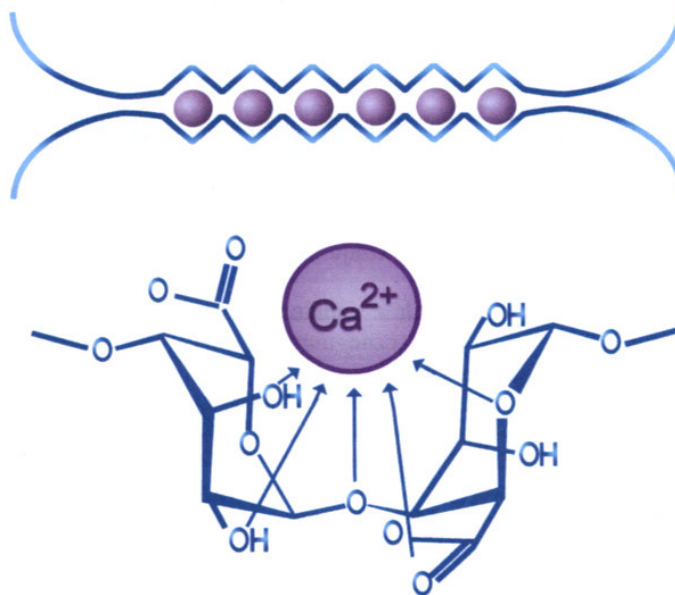
Badania budowy chemicznej alginianów zostały zapoczątkowane w latach 60. XX wieku przez takich naukowców, jak Haug, Larsen i Smidsrød [1,2]. Ich prace zapoczątkowały dyskusję nad budową chemiczną tego naturalnego polimeru pozyskiwanego z alg morskich. Wyniki tych, jak również późniejszych prac [3-6], pozwoliły ustalić, że alginiany są naturalnym polisacharydem o liniowej budowie makrocząsteczek, w których przy atomach węgla 1-4 występują następujące po sobie bloki pochodzące od kwasu β -D mannuronowego (M) i kwasu α -L guluronowego (G), o zmieniającym się w szerokim zakresie składzie i sekwencji poszczególnych bloków [2]. Jednocześnie, jak to wykazano w pracach [4, 5], oprócz charakterystycznych połączeń typu GG i MM, w makrocząsteczkach występują także bloki typu MG (*rysunek 2.1*).



Rysunek 2.1. Konformacja bloków pochodzących od reszt kwasu β -D mannuronowego (M) i kwasu α -L guluronowego (G)

Stwierdzono także, że usytuowanie grupy kwasowej na wierzchołku trójkąta węgiel/węgiel/tlen w kwasie α -L-guluronowym powoduje jej zwiększoną aktywność w porównaniu do grupy karboksylowej obecnej w kwasie β -D-mannuronowym. Rozpatrując reakcję pomiędzy sąsiadującymi grupami karboksylowymi kwasu α -L-guluronowego z jonem metalu dwuwartościowego (np. jonem wapnia), można zauważyć, że możliwe jest zamknięcie tego jonu w przestrzeni pomiędzy sąsiednimi jednostkami merycznymi (*rysunek 2.2*), w wyniku czego zostaje wykształcona

struktura nazwana „egg-box” [7]. Struktura typu "egg-box" powstaje między dwoma równoległymi do siebie blokami guluronowymi należącymi do dwóch różnych makrocząsteczek. Jest to możliwe dzięki charakterystycznej zygzakowatej konformacji bloku guluronowego.



Rysunek 2.2. Schemat tworzenia się struktury typu egg-box

Struktura taka utrudnia proces wymiany jonów wapnia na jony sodu. Żele powstałe z włókien otrzymanych z alginianu o przewadze bloków kwasu guluronowego są określone jako żele twarde. W przypadku gdy w alginianie występuje przewaga bloków kwasu mannurowego, łatwość przejścia w postać żelu jest znacznie większa. Powstające żele, ze względu na zwiększoną chłonność wody i łatwość wymiany jonów, są żelami miękkimi. Parametrem, który odzwierciedla sztywność i rozciągnięcie łańcucha polimeru, jest wykładnik w równaniu Marka – Houwinka – Sakurady:

$$[\eta] = k \cdot M^{\alpha} \quad (1)$$

gdzie: M – masa cząsteczkowa polimeru,

η – lepkość istotna,

k, α – zmienne parametry uzależnione od rodzaju i liniowej budowy łańcucha polimeru.

Z przeprowadzonych przez kilku badaczy pomiarów [8, 9] wynika, iż parametr „ α ” mieści się w przedziale od 0,73 do 1,31 i zależy od charakteru jonowego i składu alginianu. Moe i inni wykazali w swoich badaniach [10], że niskie i wysokie wartości „ α ” odpowiadają dużym udziałom frakcji giętkich bloków MG bądź względnie sztywnym i rozciągniętym blokom typu G. Tak więc zakładając, iż budowa alginianów jest bardzo podobna do budowy kopolimerów blokowych, można przypuszczać, że właściwości fizyczne związane są głównie z sekwencją poszczególnych rodzajów bloków. Analizę budowy sekwencji alginianów przedstawiono w pracach [11-13], wykorzystując badania metodą spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego NMR ^1H i ^{13}C . Dzięki tej metodzie możliwe jest określenie udziałów frakcji F_M i F_G oraz czterech najbliższych sekwencji typu F_{GG} , F_{MG} , F_{GM} , F_{MM} , tzw. diad, jak również ośmiu najbliższych potrójnych sekwencji, tzw. triad. Przy wykorzystaniu poniższego wzoru możliwe jest obliczenie średniej długości bloku $N_{(G>1)}$, która zgodna jest ze zdolnością różnego typu alginianów do żelowania.

$$N_{(G>1)} = (F_G - F_{MGM}) / F_{GGM} \quad (2)$$

Występujące różnice pomiędzy budową i właściwościami poszczególnych alginianów są związane przede wszystkim z rodzajem alg i obszarem ich występowania.

Właściwości alginianów, podobnie jak innych polisacharydów, są uzależnione również od ich masy cząsteczkowej i polidispersyjności. Indeks polidispersyjności określony stosunkiem M_w/M_n zawiera się pomiędzy 1,4 a 6,0 w zależności od rodzaju alginianu i udziału w nim sekwencji poszczególnych bloków [8].

Alginiany wykazują szereg korzystnych z punktu widzenia medycyny i farmacji właściwości. Przede wszystkim są resorbowalne, nietoksyczne, nierakotwórcze, nie powodują odczynu alergicznego oraz wykazują właściwości hemostatyczne.

Jednym z pierwszych zastosowań tego polimeru w medycynie było jego wykorzystanie do konstrukcji i wytwarzania materiałów opatrunkowych (bandaży, różnego rodzaju gaz, sączków) będących alternatywą dla opatrunków bawełnianych i wiskozowych. Istotną zaletą stosowania opatrunków opartych na alginianie sodowym bądź wapniowym jest wyeliminowanie przywierania opatrunku do rany. Podczas kontaktu z raną część opatrunku alginianowego przechodzi w postać żelu, co zapobiega wysuszeniu powierzchni rany, a tym samym stwarza możliwość wytworzenia korzystnego, wilgotnego, środowiska w obrębie uszkodzenia skóry. Jednocześnie wspomniane wcześniej właściwości hemostatyczne skutkują szybszym procesem leczenia się ran oraz pozwalają na lepsze z kosmetycznego punktu widzenia zabliznienie się rany. Z punktu widzenia pacjentów zaletą tych opatrunków jest również zmniejszenie bólu podczas wymiany opatrunku. Materiały opatrunkowe oparte na włóknach oraz hydrożelach z alginianu, które są przedmiotem wielu patentów [14-19], wytwarza wiele koncernów. Do najważniejszych produktów komercyjnych należą: Algisite® (Smith and Nephew); Kaltostat®, Kaltogel®, Kaltocarb® (wszystkie ConvaTec); Seasorb® (Coloplast); Sorbalgon® (Hartman); Sorbsan® (Maersk); Algosteril® (Beiersdorf).

Masy alginianowe znalazły również szerokie zastosowanie w farmacji i kosmetologii jako bogate źródło takich substancji, jak: agar, kwas alginowy, polifenole, sorbitol, fikoerytryna, kwas foliowy, nienasycone kwasy tłuszczowe, mikroelementy oraz witaminy. Wykorzystywane są one także m.in. jako nośniki do kontrolowanego uwalniania leków [20-23].

Innym kierunkiem zastosowań alginianów, obecnie szeroko rozwijanym, jest wykorzystanie tego polimeru do konstrukcji nowych rodzajów biosensorów, czyli bezpośrednich, precyzyjnych analizatorów biologicznych i chemicznych, stosowanych w wielu gałęziach medycyny [24, 25]. W wielu ośrodkach badawczych, prowadzone są badania nad wykorzystaniem tego biodegradowalnego polimeru w inżynierii tkankowej [26]. Należy tu wymienić przykłady zastosowania alginianów w badaniach nad regeneracją skóry [27], chrząstki [28, 29], tkanki kostnej [30], wątroby [31], a nawet tkanki mięśnia sercowego [32].

2.2. Przegląd polimerów włóknotwórczych stosowanych w medycynie regeneracyjnej

Oprócz alginianu oraz włókien otrzymanych na bazie tego polimeru, omówionych w poprzednim rozdziale, dzisiejsza medycyna regeneracyjna wykorzystuje wiele innych tworzyw włóknotwórczych opartych zarówno na polimerach naturalnych, jak i syntetycznych (rysunek 2.3).



Rysunek 2.3. Rodzaje włókien wykorzystywanych w medycynie regeneracyjnej

Pierwszą grupę stanowią włókna oraz struktury tekstylne otrzymane na bazie *polimerów naturalnych*:

Celuloza – stosowanie klasycznych włókien z tego polimeru w warunkach *in vivo* jest niestety ograniczone ze względu na wywoływane przez te włókna reakcje zapalne w obrębie wszczepu [33]. Jednakże wytwarzane przez firmę Ethicon Inc. gazy o nazwie Surgicel® [34] są powszechnie stosowane podczas zabiegów operacyjnych jako materiały resorbowalne zatrzymujące krwawienie (hemostazę). Materiał ten pozostawiony na ranie wchłania się w ciągu 7-14 dni [35]. Nowym kierunkiem zastosowań tego polimeru może być otrzymywanie nanowłókien przeznaczonych do wytwarzania 3-D scaffoldów i różnego rodzaju membran [36, 37].

Fibroina jedwabiu – ze względu na wysoką biogodność tego polimeru zbudowanego głównie z aminokwasów, takich jak: alanina, glicyna, seryna i tyrozyna, w wielu ośrodkach badawczych prowadzone są obecnie prace mające na celu wykorzystanie zarówno włókien, jak i innych postaci tego polimeru w inżynierii tkankowej. Przede wszystkim do konstrukcji rusztowań mających na celu proces regeneracji tkanki kostnej, więzadeł i tkanki chrzęstnej [38-40].

Kolagen – włókna kolagenowe, otrzymane z jelita zwierząt, o nazwie "Catgut" były stosowane w chirurgii jako pierwsze włókna bioresorbowalne [33]. Specyficzne właściwości kolagenu, a mianowicie regulacja funkcji i aktywności komórek, przyczyniły się do wykorzystania tego naturalnego polimeru do otrzymywania różnego rodzaju kompozytów dla inżynierii tkankowej. Stosowane są one między innymi w leczeniu schorzeń łąkotki i ścięgien, a w wielu ośrodkach prowadzone są prace nad wytwarzaniem 3-D scaffoldów na bazie nanowłókien kolagenowych [41-46].

Pochodne Chityny – duże znaczenie w tej grupie odgrywa chitozan, czyli polimer uzyskany w wyniku deacetylizacji chityny, posiadający specyficzne właściwości biologiczne, a mianowicie działanie antybakteryjne, biogodność, nietoksyczność. Włókna otrzymane z tego polimeru, przeważnie wykorzystywane są jako materiały do regeneracji skóry [47-49]. Podobne właściwości posiada również estrowa pochodna chityny, a mianowicie dibutyrylochityna otrzymana w Katedrze Chemii Fizycznej Polimerów, Politechniki Łódzkiej. Jej zaletą w porównaniu do chitozanu jest fakt, iż jest to polimer łatwo rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach, takich jak DMSO, DMF, N-MP czy alkohol etylowy. Stosowana jest głównie do regeneracji urazów skóry, spowodowanych działaniem bakterii bądź ran wywołanych różnego typu oparzeniami [50, 51]. Obecnie prowadzone są prace nad wykorzystaniem zarówno włókien otrzymywanych metodą z roztworu na mokro, jak również nanowłókien w leczeniu ubytków tkanki kostnej.

Wśród grupy *syntetycznych polimerów* włóknotwórczych należy wymienić między innymi:

Polietylen (PE) – polimer służący do otrzymywania wielu rodzajów materiałów włókienniczych. Występuje w kilku odmianach: HDPE, LDPE, LLDPE oraz UHMWPE. W medycynie regeneracyjnej wykorzystywany jest przede wszystkim w formie usieciowanej, ostatni z przedstawionych rodzajów polietylenu, czyli polimer o ultrawysokiej masie cząsteczkowej (UHMWPE). Znalazł on zastosowanie

w rekonstrukcji stawu kolanowego, biodrowego oraz kręgosłupa [52, 53]. Przykładem produktu handlowego, który jest wykorzystywany w medycynie, są włókna o nazwie Dyneema Purity® [54].

Polipropylen (PP) – drugi z polimerów poliolefinowych, stosowany w medycynie w formie monofilamentu wytworzonego metodą ze stopu lub w formie włókniny otrzymanej metodą melt blown. Jest on wykorzystywany w medycynie regeneracyjnej głównie do leczenia rozległych przepuklin pachwinowych [55,56].

Poli(tetra fluoro etylen) (PTFE) – syntetyczny fluoropolimer do zastosowań medycznych, znany m.in. pod nazwą handlową Profilen® (Lenzing) [57]. Włókna i kompozyty z tego polimeru są wykorzystywane w medycynie regeneracyjnej, głównie w rekonstrukcji więzadeł, sztucznych naczyń krwionośnych, jak również w rekonstrukcjach skóry [33, 58-62].

Poli(tereftalan etylenu) (PET) – biostabilny polimer posiadający wiele zastosowań w medycynie regeneracyjnej. Otrzymane na bazie tego polimeru włókna o nazwie handlowej Dacron® znalazły zastosowanie między innymi w regeneracji naczyń krwionośnych, ścięgien czy więzadeł [33, 63-65]

Poliglikolid (PGA) – resorbowalny polimer z grupy alifatycznych poliestrów. Jego czas resorpcji w organizmie wynosi około 6 miesięcy od implantacji, a produktem jego degradacji jest kwas glikolowy, który wchodzi w cykl przemian metabolicznych [66]. W formie włókien o nazwie handlowej Dexon® jest używany m.in. w stomatologii jako nici do łączenia tkanek. Obecnie w wielu ośrodkach prowadzone są prace nad wykorzystaniem tego polimeru, w połączeniu z innymi polimerami, do zastosowań w inżynierii tkankowej [67-69].

Polilaktyd (PLA) – podobnie jak PGA jest polimerem resorbowalnym. Występuje w trzech optycznie czynnych odmianach izomerycznych, a mianowicie jako L-laktyd, D-laktyd, L/D-laktyd oraz w postaci D/L optycznie nieczynnej odmianie, będącej mieszaniną tych trzech izomerów [66]. Charakteryzuje się znacznie dłuższym czasem resorpcji w porównaniu do poliglikolidu, a produktem degradacji jest kwas mlekowy, występujący w organizmie człowieka. Włókna z tego polimeru obecnie są stosowane w wytwarzaniu różnego typu biokompozytów przeznaczonych do regeneracji tkanek [70-74]

Poli-ε-kaprolakton (PCL) – jest również biodegradowalnym polimerem z grupy poliestrów alifatycznych. Ulega on procesowi biodegradacji w ciągu około dwóch lat, w wyniku hydrolizy wiązań estrowych. Zarówno włókna, jak i kompozyty z jego udziałem znalazły szerokie zastosowanie w dzisiejszej implantologii [75-80].

Polidioksanon (PDS lub PPDO) – kolejny polimer z grupy poliestrów alifatycznych posiadający dobre właściwości fizyczne i wykazujący wysoką biokompatybilność. Oprócz wykorzystania włókien z tego polimeru na specjalistyczne nici chirurgiczne stosowany jest również w formie pinów i klamer łączących w medycynie regeneracyjnej [33, 81-83].

Poliuretan (PU) – należy do grupy syntetycznych elastomerów. Prowadzone przez wielu naukowców prace doprowadziły do otrzymania polimeru charakteryzującego się dobrymi właściwościami mechanicznymi i wysoką biogodnością.

Wykorzystywany jest on w implantologii, głównie do wytwarzania implantów naczyń krwionośnych. Jednakże obecnie prowadzonych jest wiele prac nad wykorzystaniem zarówno włókien, jak i kompozytów na bazie tego polimeru w inżynierii regeneracyjnej [84-88]

***Poliakrylonitryl (PAN)** – polimer ten nie jest stosowany w medycynie regeneracyjnej, jednakże prekursorowe włókna PAN wykorzystywane są do otrzymywania włókien węglowych, stanowiących składnik wielu biokompozytów. W medycynie regeneracyjnej włókna węglowe znalazły zastosowanie m.in. w ortopedii oraz chirurgii twarzowo-szczękowej [53].

2.3. Kompozyty polimerowo-włókniste w medycynie regeneracyjnej kości i ortopedii

Materiały włókniste zarówno w formie monofilamentu, multifilamentu, materiałów tkanych, jak i dzianych są szeroko stosowane w dzisiejszej medycynie [33, 89].

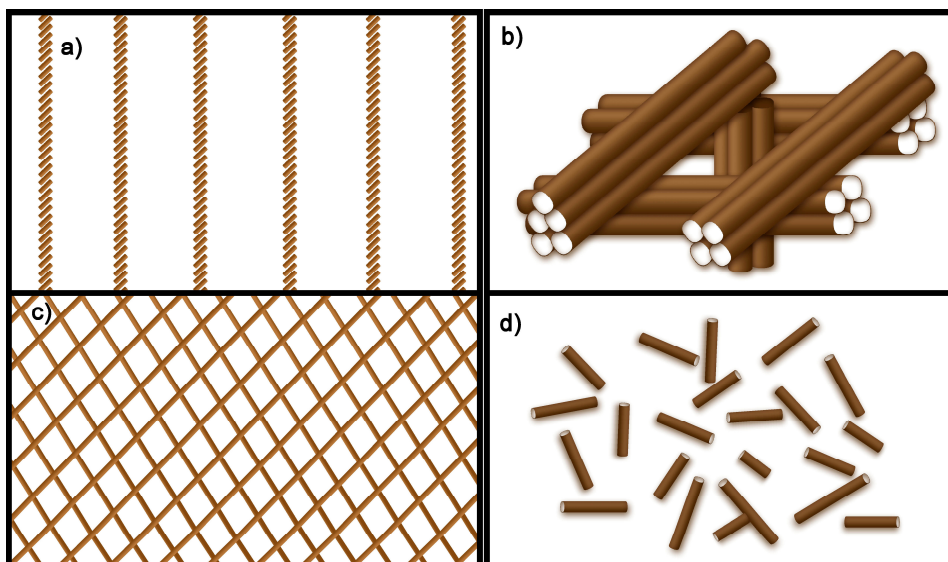
Nowym kierunkiem w wykorzystaniu materiałów włókienniczych w medycynie, może być ich użycie do konstrukcji różnego typu kompozytów polimerowo-włóknistych.

Kompozyty polimerowo-włókniste stanowią jedną z głównych grup materiałów przeznaczonych dla medycyny regeneracyjnej tkanki kostnej i ortopedii. Mają one znacznie większy potencjał użytkowy niż obecnie stosowane implanty metaliczne bądź ceramiczne. Jest to związane przede wszystkim z podobieństwem, jakie występuje pomiędzy naturalną kością a materiałami kompozytowymi (biomimetyzm). Zaletą materiałów kompozytowych jest również możliwość otrzymania przestrzennych, wielokierunkowych podłoży do regeneracji tkanki kostnej. Materiały kompozytowe z udziałem włókien można podzielić według schematu przedstawionego na *rysunku 2.4* [33].

Przy konstruowaniu włóknistych układów kompozytowych należy pamiętać, iż na jego właściwości mechaniczne, fizykochemiczne i biologiczne wpływa szereg czynników. O właściwościach mechanicznych decyduje udział i rodzaj włókien, adhezja na granicy faz włókna-matryca oraz orientacja włókien wykorzystanych do wytwarzania kompozytu. Rodzaje orientacji włókien w matrycy polimerowej zostały przedstawione na *rysunku 2.5* [90]. Obecność fazy włóknistej modeluje również powierzchnię kompozytu, nadając jej odpowiednią chropowatość, modyfikując zwilżalność i energię powierzchniową materiału. Natomiast o zachowaniu biologicznym decyduje rodzaj matrycy polimerowej, tworzywo włókien oraz adhezja komórek na powierzchni kompozytu [90]. Tak więc w przypadku projektowania materiałów stosowanych do regeneracji tkanki kostnej należy zwrócić szczególną uwagę, aby wytworzony kompozyt wykazywał zbliżone do naturalnej kości właściwości mechaniczne i jednocześnie odznaczał się dobrą biokompatybilnością.



Rysunek 2.4. Rodzaje kompozytów polimerowych wzmocnianych fazą włóknistą



Rysunek 2.5. Rodzaje kompozytów ze względu na orientację fazy włóknistej:
a) typ 1D; b) typ 2D; c) typ 3D; d) typ MD [90]

Obecnie prowadzone są liczne prace nad zastosowaniem różnych rodzajów włókien i materiałów włókienniczych do wytwarzania kompozytów stosowanych w ortopedii, a także w regeneracji tkanki kostnej. Pierwszym przykładem włókien stosowanych do wytwarzania kompozytów są włókna węglowe wykorzystywane w leczeniu ubytków kostnych, zespalania kości, rekonstrukcji więzadeł i ścięgien [90, 91-94]. Do wytwarzania kompozytów polimerowo-włóknistych, stosowanych w ortopedii i regeneracji tkanki kostnej, używane są również włókna z innych polimerów, wymienione w poprzednim rozdziale, a mianowicie: polietylen, poliester, polilaktyd i poliglikolid oraz ich kopolimery, jak również włókna aramidowe (Kevlar® i Nomex® oraz Twaron®) [33].

Oprócz *stricte* mechanicznego działania włókien w kompozytach należy podkreślić, iż stosując włókna lub materiały włókiennicze, można wpływać również na topografię powierzchni kompozytu i porowatość biomateriału. Jest również możliwość stosowania ich jako nośników substancji bioaktywnych bądź leków. Przykładem takiej modyfikacji kompozytów mogą być prace prowadzone w Katedrze Biomateriałów Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie [95].

2.4. Inżynieria tkankowa i medycyna regeneracyjna

Inżynieria tkankowa stała się obecnie głównym czynnikiem rozwoju medycyny regeneracyjnej (z *ang.* *reparative medicine*), której celem jest wspomaganie procesów gojenia i naprawy tkanek [96, 97]. Ta interdyscyplinarna dziedzina medycyny wykorzystuje zarówno nauki techniczne, biotechnologiczne, jak również możliwości hodowli różnych typów komórek w warunkach *in vitro*, na przygotowanych wcześniej trójwymiarowych rusztowaniach materiałowych [98, 99]. Jednocześnie poprzez odpowiednie sterowanie procesem wytwarzania biomateriałów dla inżynierii tkankowej możliwe jest wykorzystanie komórek własnych pacjenta (autografów) w procesie regeneracji tkanek w warunkach *in vivo*.

Główną ideą inżynierii tkankowej jest wytworzenie biomateriału, na którym zostaną osadzone i hodowane komórki w warunkach *in vitro*. Następnie zachodzi ich namnażanie i aktywacja na tym materiale, a końcowym etapem tak wytworzonego rusztowania (scaffoldu) jest dokonanie implantacji w miejsce anatomiczne [100, 101].

Ze względu na budowę chemiczną oraz właściwości biologiczne materiały przeznaczone na rusztowania dla komórek można podzielić na trzy zasadnicze grupy [26]:

bioinertne – charakteryzujące się dobrymi właściwościami mechanicznymi i dobrą odpornością chemiczną. Wadą tych materiałów jest ich powierzchnia odznaczająca się niską zdolnością do adhezji komórek. W związku z tym implant z takiego materiału zostaje "otoczony" przez tkankę włóknistą, przy braku trwałego połączenia na styku implant-tkanka. Do najbardziej popularnych materiałów bioinertnych należą: ceramika korundowa, ceramika cyrkonowa, jak również polietylen o wysokiej gęstości;

resorbowalne – ulegają biodegradacji pod wpływem płynów fizjologicznych, a produkty ich rozpadu są wydalane poza organizm podczas procesów metabolicznych. Do najbardziej biokompatybilnych, a zarazem resorbowalnych materiałów należą niektóre polimery, przede wszystkim poliglikolid i polilaktyd.

bioaktywne – wśród tej grupy należy wymienić materiały o właściwościach osteokonduktywnych (stanowiących rusztowanie dla nowo powstającej kości), osteoindukcyjnych (dostarczające czynników wzrostu stymulujących migrację i różnicowanie komórek kostnych), osteoproduktywnych (pobudzające wzrost tkanki na powierzchni międzyfazowej).

W przypadku projektowania "idealnych" biomimetycznych implantów należy zwrócić uwagę na liczne kryteria dotyczące zarówno składników i konstrukcji materiału implantacyjnego, jak również jego właściwości. Wytworzony materiał implantacyjny powinien w dużym stopniu przypominać naturalną tkankę, którą ma regenerować. Obecnie zakłada się, iż "idealne" podłoże typu 3-D powinno być wytworzone z resorbowalnego polimeru, aby po spełnieniu swojej roli w warunkach *in vivo*, uległo ono kontrolowanym procesom degradacji, a powstające produkty rozpadu mogły uczestniczyć w procesach metabolicznych żywego organizmu. Ważny element podczas etapu konstruowania biomimetycznego materiału implantacyjnego stanowi struktura porowata na poziomie mikrometrycznym. Zakłada się, iż materiał taki powinien charakteryzować się porowatością zapewnioną przez system połączonych porów o średnicy powyżej 100 μm , umożliwiając w ten sposób migrację komórek wewnątrz materiału implantacyjnego. Równocześnie istotnym elementem jest topografia powierzchni scaffoldu i porowatość na poziomie nanometrycznym. Wiadomo bowiem [66], iż zwiększona chropowatość powierzchni i porowatość na poziomie kilkudziesięciu nanometrów wpływają korzystnie na wzrost aktywności niektórych komórek. Konstruowany materiał powinien wykazywać również odpowiednie właściwości wytrzymałościowe, typowe dla tkanek, które będzie regenerował. Oprócz właściwości wynikających z konstrukcji scaffoldu, a mianowicie porowatości, chropowatości powierzchni oraz właściwości wytrzymałościowych, stosowany w inżynierii tkankowej materiał implantacyjny powinien cechować się właściwościami osteokonduktywnymi osteoproduktywnymi bądź osteoinduktywnymi.

Wśród głównych zastosowań inżynierii tkankowej można wymienić prace mające na celu doprowadzenie do regeneracji: układu nerwowego [102-105], rogówki [106-110], skóry [111-114], wątroby [115-117], trzustki [118-120], chrząstki stawowej [121, 122], kości [123-125] oraz mięśni [126-129].

Obecnie na rynku występuje jedynie kilka produktów opartych o założenia inżynierii tkankowej. Są to głównie produkty do regeneracji skóry ApliGraft® i Dermagraft® [130, 131]. Dopuszczony do obrotu jest również preparat do leczenia chrząstki stawowej, a mianowicie Bioseed® [132].

2.5. Nanotechnologia a perspektywy jej zastosowania w medycynie regeneracyjnej

Rozwój technologiczny stwarza nowe możliwości w wielu dziedzinach nauki i gospodarki. Obecnie wśród wielu sposobów otrzymywania kompozytów przeznaczonych dla medycyny regeneracyjnej dużą rolę zaczyna odgrywać nanotechnologia. Technologia ta, wykorzystująca struktury, w których jeden z wymiarów mieści się w granicach od 1 do 100 nm, umożliwia otrzymywanie nanokompozytów odznaczających się lepszymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi, elektrycznymi bądź biologicznymi w porównaniu do kompozytów otrzymanych klasycznymi metodami [133]. Otrzymane w ten sposób modyfikowane materiały kompozytowe mogą odegrać znaczącą rolę w dzisiejszej medycynie regeneracyjnej, implantologii, transplantologii.

Ze względu na fakt, iż nanotechnologia jest pojęciem bardzo szerokim, w rozdziale tym przedstawione zostały możliwości wykorzystania w medycynie regeneracyjnej zarówno cząstek o rozmiarach nanometrycznych (nanododatków), stosowanych do modyfikacji kompozytów, jak również nanostruktur, np. nanowłókien.

Wśród nanododatków stosowanych w inżynierii tkankowej można wyróżnić metale oraz ich związki; przede wszystkim srebro, tlenek tytanu, nietoksyczne ferromagnetyki (np. Fe_3O_4). Prowadzone w wielu ośrodkach badania wykazały, iż srebro posiada bardzo dobre właściwości antybakteryjne, które mogą być wykorzystywane przy wytwarzaniu materiałów opatrunkowych do regeneracji skóry [134-139]. W przypadku nano- TiO_2 , prowadzone są prace nad wykorzystaniem jego właściwości w regeneracji tkanki kostnej [140-142]. Obecnie duże znaczenie w nanotechnologii stosowanej w inżynierii tkankowej posiadają również ferromagnetyki. Stosowane są jako substancje służące do transportu leków na zasadzie lokalnej terapii magnetycznej [143], substancje służące do diagnozowania i leczenia nowotworów przy użyciu hipertermii magnetycznej [144-146] bądź jako substancje wykorzystywane do wzmocnienia kontrastu w obrazowaniu tkanek za pomocą rezonansu magnetycznego (MRI) [147, 148]. Inny rodzaj stosowanych w medycynie regeneracyjnej nanododatków stanowią nanorurki węglowe. Wykorzystywane są one w inżynierii tkankowej m.in. do otrzymywania kompozytów z udziałem polimerów biodegradowalnych (polilaktyd, chitozan, kolagen), przeznaczonych do wytwarzania scaffoldów odznaczających się dobrymi właściwościami mechanicznymi i biologicznymi [149-151]. Kolejną grupę nanododatków stanowią związki ceramiczne, a przede wszystkim hydroksyapatyt (HAp), ortofosforan wapnia (TCP), krzemionka (SiO_2), montmorylonit (MMT), bioszkło (Bioglass®) oraz ceramika korundowa. Zarówno HAp, jak i TCP posiadają obecnie najszersze zastosowanie w medycynie regeneracyjnej. Stosowane są m.in. w stomatologii, w chirurgii szczękowo-twarzowej, w ortopedii, jako nośniki leków oraz w wytwarzaniu bioaktywnych podłoży do hodowli komórek (scaffoldów) [152-159]. Znane są również prace, w których hydroksyapatyt był наносzony na warstwy metalicznego (inertnego) implantu [160-162]. Obecność zarówno HAp, jak i TCP powoduje szybsze pobu-

dzanie wzrostu tkanki kostnej, dobre wiązanie z macierzystymi tkankami kostnymi oraz przyczynia się do poprawy międzywarstwowej adhezji [163]. Rozpatrując zastosowania w medycynie regeneracyjnej krzemionki oraz bioszklę, należy zwrócić uwagę na szczególną rolę krzemu w tworzeniu się struktur kości, procesu ich wapnienia i regeneracji po złamaniach [164]. Obecnie, różnego rodzaju szklę i kompozyty z jego udziałem wykorzystuje się w leczeniu ubytków kości biodrowej, stawu kolanowego oraz kręgosłupa [165-169]. Montmorylonit w inżynierii tkankowej jest stosowany głównie w celu poprawy właściwości mechanicznych i porowatości kompozytu. Jego obecność umożliwia również kontrolowanie czasu biodegradacji kompozytu [170, 171]. Wiele prac z dziedziny medycyny regeneracyjnej, a przede wszystkim ortopedii, dotyczy wykorzystywania ceramiki korundowej [33, 90, 172, 173]. Natomiast stosowanie tej ceramiki w postaci nano- ma na celu poprawienie m.in. biogodności materiału implantacyjnego [174].

Inną grupą materiałów stosowanych w medycynie regeneracyjnej, wykorzystującą nanotechnologię, stanowią materiały o zmodyfikowanej nanometrycznie powierzchni oraz nanowłókna. Prowadzone w wielu ośrodkach badawczych prace wykazały, iż w przypadku inżynierii tkankowej modyfikacja powierzchni na poziomie poniżej 100 nm wpływa korzystnie na adhezję osteoblastów i przyspiesza tworzenie nowej tkanki kostnej. Natomiast stosowanie nanowłókien otrzymanych metodą elektroprzędzenia pozwala na otrzymanie trójwymiarowych struktur nanometrycznych. Sterowanie podstawowymi parametrami procesowymi formowania, takimi jak: napięcie, stężenie polimeru i lepkość płynu przedzalniczego, umożliwia uzyskanie podłoża o założonej średnicy włókien lub porowatości, a tym samym pozwala na wytworzenie scaffoldów przeznaczonych do odpowiednich zastosowań w inżynierii tkankowej. Obecnie nanowłókna są wykorzystywane przez wielu naukowców opracowujących nowe rodzaje biomateriałów. Stosowane są one w regeneracji m.in.: tkanki kostnej [175-177], chrząstki stawowej [178-180], tkanki mięśniowej [181-182], więzadeł [183], skóry [184, 185], jak również w kardiologii [186].

Patrząc w przyszłość, wielu naukowców uważa, iż dalszy rozwój nanotechnologii ukierunkowany na jej zastosowanie w medycynie (nanomedycynie) pozwoli na uzyskanie nanostruktur, czy nawet "nanorobotów" umożliwiających walkę z wieloma szczepami wirusów i bakterii. Pozwoli również na leczenie wielu nieuleczalnych obecnie schorzeń bądź urazów. Przykładem tego są prace prowadzone w warunkach *in vivo* nad łączeniem neuronów przy użyciu nanorurek węglowych bądź prace dotyczące leczenia nowotworów. Jednakże z rozwojem nanotechnologii mogą wiązać się również niebezpieczeństwa. W chwili obecnej nie jesteśmy w stanie powiedzieć, czy np. struktury w formie „nano” po kilku bądź kilkunastu latach nie będą powodować mutacji wirusów bądź rozwoju innych chorób. Dlatego, biorąc pod uwagę perspektywiczne wizje rozwoju zastosowania nanotechnologii w medycynie, należy zwrócić uwagę na pojawiające się prace krytyczne dotyczące ryzyka stosowania tej dziedziny nauki w medycynie.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Cel pracy, jej hipoteza i program badań

Nanotechnologia stanowi dziedzinę wiedzy dynamicznie rozwijającą się w ostatnich latach. Jej wykorzystanie w wytwarzaniu włókien chemicznych stwarza nie tylko szerokie możliwości modyfikacji ich właściwości, ale także umożliwia nadanie im szeregu nowych cech, niespotykanych dotychczas u włókien klasycznych.

Rozproszenie cząstek o wymiarach nanometrycznych (przeważnie do 100 nm) w tworzywie włókien (stanowiącym odpowiednik matrycy typowych kompozytów) upoważnia do określenia takich włókien mianem nanokompozytowych. Zastosowanie ich w inżynierii tkankowej, a w szczególności w wytwarzaniu różnego typu biokompozytów, stanowi także o rozwoju tej dziedziny nauk medycznych.

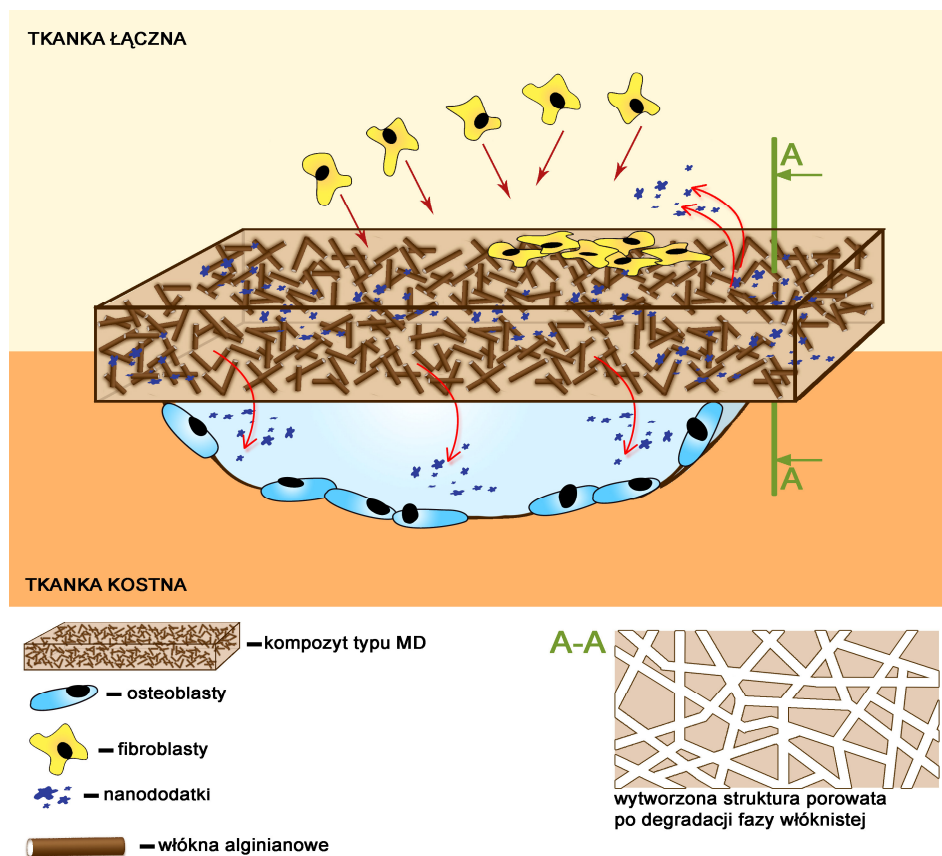
Wykorzystanie dwóch rodzajów biokompatybilnych materiałów, np. resorbowalnego polimeru i innego bioaktywnego materiału, stwarza możliwość otrzymania wręcz „idealnego” biokompozytu przeznaczonego do regeneracji uszkodzonej tkanki.

W związku z powyższym powstała koncepcja otrzymania kompozytu typu MD na bazie nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia (zawierających rozproszone w tworzywie różnego typu ceramiczne nanododatki, takie jak: hydroksyapatyt, trójfosforan wapnia, montmorylonit, krzemionka, bioszkło) i innego resorbowalnego polimeru poli- ϵ -kaprolaktonu (PCL). Wprowadzenie do włókien nanododatku ma na celu jego stopniowe uwalnianie, przed następującą znacznie wolniej degradacją matrycy polimerowej. Stwarza to możliwość „szybszego” działania osteokonduktywnego bądź osteoinduktywnego wprowadzonych nanododatków. Idea tak proponowanego kompozytu została przedstawiona na *rysunku 3.1*.

Wiadomo, iż różnego rodzaju bioaktywne związki ceramiczne oraz kompozyty z ich udziałem posiadają duże znaczenie w dzisiejszej implantologii. Uwarunkowane jest to szczególnie rolą, jaką odgrywają takie pierwiastki, jak: wapń, krzem, fosfor czy magnez w tworzeniu się struktur kości, procesu ich wapnienia i regeneracji po złamaniach [33, 90]. Obecnie kompozyty z udziałem przedstawionych nanododatków wykorzystuje się m.in. w leczeniu ubytków kostnych kości biodrowej, okolicy stawu kolanowego oraz kręgosłupa [33, 165-171].

Wytworzenie biokompozytów na bazie nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia wymaga, aby oprócz podstawowych właściwości biologicznych włókna te wykazywały odpowiednią do przerobu wytrzymałość, przy jednocześnie podwyższonej porowatości. Oba te wskaźniki są bezpośrednio uzależnione od struktury wytworzonej podczas procesu zestalania i rozciągu. Formowanie włókien metodą z roztworu na mokro umożliwia takie sterowanie parametrami procesowymi, aby uzyskać zamierzone właściwości. Wprowadzenie tych włókien do matrycy polimerowej z PCL umożliwi otrzymanie biokompozytu wykazującego anizotropię właściwości, charakterystyczną dla naturalnych tkanek, jak również „dwuzakresową” porowatość. Z jednej strony będzie to porowatość pochodząca od włókien nanokompozytowych rzędu od 3 do 1000 nm, a z drugiej strony porowatość kompozytu

powyżej 10 μm (powstała w wyniku wcześniejszej resorpcji składnika włóknistego oraz zastosowania środka porotwórczego). Drugi zakres porowatości jest odpowiedni ze względu na osadzanie i wzrost komórek na wytworzonym rusztowaniu. Natomiast porowatość włókien alginianowych jest konieczna do łatwiejszego wnikiwania płynów ustrojowych do ich struktury i przyspieszenia czasu ich resorpcji.



Rysunek 3.1. Proponowana idea kompozytu przeznaczonego dla inżynierii tkankowej do leczenia ubytków tkanki kostnej

Podstawowym celem aplikacyjnym pracy było opracowanie warunków wytwarzania nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia oraz wytwarzanie na ich bazie biokompozytów (typu MD) o działaniu osteokonduktywnym, związanym z obecnością w tworzywie włókien nanododatków ceramicznych.

Celem poznawczym pracy było sprecyzowanie ogólnych prawidłowości dotyczących wytwarzania tego typu nanokompozytowych włókien alginianowych. Zostanie także określona (nieopisana dotąd w literaturze przedmiotu) współzależność w układzie: charakterystyka stosowanego polimeru – właściwości reologiczne

roztworów przędzalniczych zawierających różnego typu nanododatki – warunki procesu formowania – struktura nadmolekularna i makroskopowa włókien – właściwości włókien nanokompozytowych.

Hipoteza pracy polega na założeniu, iż przy sztywnej budowie makrocząsteczki tworzywa o właściwościach wytrzymałościowych nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia decyduje nie tylko wielkość rozciągu całkowitego, ale głównie deformacja jeszcze płynnej strugi (zachodząca w wyniku działania podłużnego gradientu prędkości) oraz wartości naprężeń, pod wpływem których ma miejsce kształtowanie się struktury zestalających się włókien.

Realizacja celu pracy oraz udowodnienie powyższej hipotezy wymagało wykonania badań w dwóch obszarach tematycznych dotyczących:

- wytwarzania nanokompozytowych włókien alginianowych;
- wytwarzania biokompozytów na bazie włókien alginianowych jako osnowy i trudniej resorbowalnego polimeru PCL – jako matrycy biokompozytu.

W pierwszym obszarze tematycznym, kluczowe znaczenie miało określenie wpływu wielkości wyciągu filierowego i związanej z tym deformacji w etapie rozciągu na strukturę nadmolekularną, porowatość, właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe nanokompozytowych włókien alginianowych. Założeniem było uzyskanie włókien o wytrzymałości powyżej 20 cN/tex, przy jednocześnie podwyższonej porowatości materiału włóknistego. Wytrzymałość włókien stanowiących osnowę w biokompozycie, z udziałem PCL jako matrycy, jest istotna, bowiem będzie wpływać na wytrzymałość całego porowatego materiału implantacyjnego.

Natomiast z podwyższoną porowatością materiału włóknistego (utworzonego z włókien alginianowych) związane jest pochłanianie płynów fizjologicznych, co warunkuje ich przejście w postać żelu. W wyniku stopniowej, wcześniejszej resorpcji składnika włóknistego, połączonej z uwalnianiem wprowadzonego do włókien nanododatku, dochodzić będzie do wytworzenia w materiale implantacyjnym dodatkowego systemu porów. Obecność w tych pustych przestrzeniach nanododatków oraz mikrometryczne rozmiary porów sprzyjać będą procesom wzrostu komórkowego.

Porównanie struktury i właściwości włókien zawierających różne ilości i rodzaje nanododatków (hydroksyapatyt, trójfosforan wapnia, montmorylonit, krzemionka, bioszkle) do włókien niezawierających nanododatku miało na celu określenie roli, jaką spełnia ich obecność w roztworze przędzalniczym na przebieg procesu zestalania, oraz podatność wytworzonej po tym etapie struktury na dalsze procesy deformacyjne w trakcie rozciągu. W celu określenia wpływu budowy chemicznej tworzywa włókien alginianowych na ich strukturę i właściwości w dokonanej analizie porównawczej wykorzystano włókna z alginianu cynku i alginianu sodu. Włókna te zostały wytworzone w ramach realizowanego projektu rozwojowego i zamawianego nr R 0804303 i PBZ-MNiSW-01/II/2007, których autor niniejszej pracy jest jednym z wykonawców.

W drugim obszarze tematycznym (dotyczącym wytwarzania biokompozytu) zamierzono wykazać, iż uzyskane kompozyty polimerowo-włókniste o budowie i działaniu zgodnym z przyjętym i przedstawionym na *rysunku 3.1* modelem

wykazują cechy kompozytu wielofunkcyjnego. W ramach tego obszaru sprawdzono stymulujące działanie nanododatków (obecnych w tworzywie włókien alginiano-wych) na proces wzrostu komórkowego. Badania *in vitro* przeprowadzono z zastosowaniem linii komórkowej osteoblastów.

3.2. Metody i aparatura badawcza

3.2.1. Metody badań polimerów, nanododatków i roztworów przedziałniczych

Charakterystykę molekularną polimeru określono w oparciu o badania chromatografii żelowej (SEC/GPC), używając następujących parametrów analizy chromatograficznej, stosowanych w pracach [8, 187];

Parametry analizy SEC/GPC dla alginianów:

- rozpuszczalnik (faza ruchoma): 0,1 mol/dm³ NaCl, przed zastosowaniem faza ruchoma jest filtrowana i odgazowana (Sartorius, filtry z PTFE, 0,45 µm)
- zestaw kolumn: 2 x TSKgelTM Column GMPWXL, 30 cm x 7,8 mm (TOSO HAAS)
- temperatura kolumn: 30°C,
- szybkość przepływu: 0,5 ml/min,
- objętość nasytu: 100 µl,
- standardy kalibracyjne: pullulany o ciężarach cząsteczkowych od 22900 do 1520000 i polidispersji od 1,07 do 1,13 (Polygen).

Parametry analizy SEC/GPC dla poli-ε-kaprolaktonu:

- rozpuszczalnik (faza ruchoma): chloroform,
- temperatura kolumn: 35°C,
- szybkość przepływu: 0,7 ml/min,
- objętość nasytu: 100 µl,
- standardy kalibracyjne: polistyreny o ciężarach cząsteczkowych od 580 do 3040000 i polidispersji od 1,04 do 1,14 (Polymer Laboratories).

Charakterystykę nadcząsteczkową polimeru i stosowanych nanododatków określono w oparciu o badania spektrofotometryczne w podczerwieni (FTIR). Wykorzystano aparat Nicolet 380 w zakresie od 400 do 4000 cm⁻¹, a próbki zostały przygotowane klasyczną techniką pastylek KBr.

Charakterystyka nanododatków polegała na pomiarze rozwinęcia powierzchni metodą adsorpcji gazów, ustaleniu wielkości cząstek oraz ich obserwacji mikroskopowej (SEM). Pomiary powierzchni właściwej wykonano przy użyciu aparatu Nova 1200e firmy Quantachrome Inst., wykorzystując metodę izoterm adsorpcji BET. Wielkości cząstek były badane przy użyciu aparatu Zetasizer Nano-ZS firmy Malvern Inc. wykorzystującego do tego celu technikę dynamicznego rozpraszania światła laserowego (Dynamic Light Scattering).

Przed wprowadzeniem do roztworu przedziałniczego zawiesiny nanododatków w wodzie były poddawane działaniu ultradźwięków, przy użyciu sondy ultradźwiękowej Sonopuls 2200 o mocy wyjściowej 100 W, przez 15 min.

Charakterystykę roztworu przedziałniczego określono, wykorzystując reometr rotacyjny Anton Paar. Pomiary przeprowadzono w zakresie szybkości ścinania $0,2\text{--}100\text{ s}^{-1}$ oraz w zakresie naprężeń ścinających $12\text{--}1200\text{ N/m}^2$ w temperaturze 20°C . Parametry reologiczne n i k wyznaczono na podstawie krzywych płynięcia.

3.2.2. Metody badań struktury i właściwości włókien alginianowych

Badania struktury cząsteczkowej tworzywa włókien przeprowadzono, stosując metodę spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Wykorzystano aparat Nicolet 380 w zakresie od 400 do 4000 cm^{-1} , a próbki zostały przygotowane klasyczną techniką pastylek KBr.

Drugą techniką wykorzystywaną w tych badaniach była spektrofotometria ramanowska. Zastosowany został spektrofotometr FTS6000 zaopatrzony w detektor Ge.

Porowatość włókien oznaczono metodą porozymetrii rtęciowej, stosując porozymetr Carlo-Erba sprzężony z systemem komputerowym, umożliwiającą oznaczenie całkowitej objętości por, udziału procentowego porów o rozmiarach z zakresu $3\text{--}7500\text{ nm}$ oraz całkowitej powierzchni wewnętrznej porów.

Stopień krystaliczności włókien i rozmiary obszarów krystalicznych wyznaczono metodą szerokokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (WAXS). Badania wykonano za pomocą dyfraktometru URD 6 firmy Seifert (Niemcy) wyposażonego w lampę miedziową emitującą promieniowanie o długości fali $\lambda = 0,154\text{ nm}$ przy parametrach zasilania $U = 40\text{ kV}$ i $I = 30\text{ mA}$. Promieniowanie było monochromatyzowane przy pomocy monochromatyzatora krystalicznego. Krzywe dyfrakcyjne rejestrowano, stosując metodę odbiciową i tryb skokowy pomiaru. Zakres kątowy rejestracji wynosił od $2\theta = 2^\circ$ do 60° ze skokiem $0,1^\circ$. Czas rejestracji był równy 30 s na jeden skok. Badane włókna były proszkowane przy pomocy mikrotomu w celu zlikwidowania tekstury, a następnie prasowane w tabletki o średnicy ok. 2 cm i grubości 1 mm . Krzywe dyfrakcyjne WAXS włókien alginianowych były analizowane za pomocą programu komputerowego WAXSFIT [188, 189]. W pierwszym etapie od krzywych było odejmowane liniowe tło wyznaczane na podstawie poziomu natężenia promieniowania w zakresie małych i dużych kątów rozpraszania. Ponadto dyfraktogramy były normalizowane do jednakowego poziomu integralnego natężenia promieniowania w całym zakresie pomiarowym. Następnie eksperymentalne krzywe dyfrakcyjne były aproksymowane przez krzywą teoretyczną będącą sumą funkcji reprezentujących poszczególne piki krystaliczne i składową amorficzną. Procedurę dopasowania krzywych realizowano, stosując optymalizację wielokryterialną oraz system hybrydowy łączący algorytm genetyczny z klasyczną metodą optymalizacyjną Powella [190]. W procedurze tej zarówno piki krystaliczne, jak i maksima amorficzne były reprezentowane przez funkcję będącą kombinacją liniową funkcji Gaussa i Lorentza. Składową amorficzną aproksymowano za pomocą dwóch szerokich maksimów. Jedno z nich występuje przy kącie rozpraszania $2\theta \approx 21^\circ$, a drugie przy $2\theta \approx 40^\circ$. Stopień krystaliczności został obliczony jako stosunek integralnego natężenia zawartego w obrębie pików krystalicznych do integralnego natężenia promieniowania rozproszonego przez próbkę w całym zakresie pomiarowym (po odjęciu promieniowania tła).

Orientację obszarów krystalicznych włókien z alginianu wapniowego wyznaczono w oparciu o dwuwymiarowe dyfraktogramy. Były one rejestrowane za pomocą dyfraktometru wyposażonego w punktowy system kolimacyjny FOX2D Cu firmy XENOCs, zapewniający jednoczesną kolimację oraz monochromatyzację promieniowania oraz lampę miedziową, pracującą przy tych samych parametrach zasilania jak w pomiarach stopnia krystaliczności. W badaniach tych włókna były nawijane równolegle do siebie na ramkę, która była następnie montowana w uchwycie w ten sposób, aby wiązka pierwotna promieniowania padała prostopadle do kierunku włókien. Dwuwymiarowe dyfraktogramy były rejestrowane na płytach typu Imaging Plate (Kodak) i odczytywane za pomocą skanera firmy Molecular Dynamics i programu komputerowego Image Quant.

Do badań struktury makroskopowej wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy SEM JSM 5400 JEOL.

Zawartość wapnia we włóknach z alginianu wapniowego oznaczono za pomocą analizy ilościowej. Metoda ta polegała na spalaniu włókien z kwasem siarkowym, a następnie miareczkowaniu jonów wapnia roztworem EDTA (sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego) w obecności kalcesu jako wskaźnika. Zawartość jonów wapnia obliczono według wzoru:

$$X_{Ca\%} = \frac{V \cdot c \cdot M_{Ca} \cdot r}{m_n} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie: V – objętość EDTA użyta do miareczkowania [dm^3],

M_{Ca} – masa atomowa,

r – współczynnik współmierności kolby z pipetą $r = 5$,

m_n – masa próbki włókien [g],

c – stężenie EDTA [g/dm^3]; $c = 0,05 \text{ g/dm}^3$.

Właściwości sorpcyjne włókien zostały oznaczone w warunkach 65% i 100% wilgotności względnej powietrza, zgodnie z Polską Normą PN-P-04601:1991

Retencję wody oznaczano, wykorzystując wirówkę laboratoryjną, co umożliwiło mechaniczne usunięcie wody z włókien w procesie odwirowania, z przyspieszeniem 10 tys. m/s^2 . Wartość retencji została wyznaczona jako stosunek masy wody pozostałej we włóknie po odwirowaniu do masy włókna całkowicie wysuszonego.

Wytrzymałość właściwą włókien wyznaczono przy użyciu zrywarki typu INSTRON z oprogramowaniem komputerowym serii IX, zgodnie z normą PN-EN ISO 5079:1999.

Naprężenia rozciągające wyznaczono w oparciu o maksymalną siłę odbioru w poszczególnych etapach procesu formowania (odczytaną przy użyciu tensometru MESDAN-lab ETB500) odniesioną do masy liniowej włókna po tym etapie procesu.

Badania termiczne włókien były prowadzone za pomocą aparatu SDT 2960 TA Instruments, który umożliwia jednoczesny pomiar zmiany masy próbki (krzywa TG) oraz rejestrację efektów cieplnych (krzywa DTA) towarzyszących tym zmianom. Próbkę o masie około 5 mg umieszczono w cylindrycznych tyglach platynowych (pomiar dla próbek z alginianem wapnia) lub alundowych (pomiar dla próbek

z alginianem sodu*) i ogrzewano z szybkością $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Pomiary były prowadzone w atmosferze utleniającej (powietrze, zawartość wody $<15\text{ppm}$), przy przepływie $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

Do analizy gazowych produktów rozkładu wykorzystano spektrometr masowy QMD 300 ThermoStar (Bazlers) wyposażony w działło jonowe (70eV). Spektrometr połączony był bezpośrednio z aparaturą SDT za pomocą grzanej kapilary kwarcowej (do 200°C). Połączenie to umożliwia rejestrację gazowych produktów rozkładu w momencie ich powstawania. Pomiary wykonano w systemie *scan*, czyli rejestrowano prądy jonowe dla wartości M/z .

* platyna jest wyjątkowo wrażliwa na alkalia, dlatego też pomiary dla alginianu sodu prowadzono w tyglach alundowych.

Rozmieszczenie nanododatków we włóknach oceniono na podstawie obrazów wykonanych za pomocą mikroskopu skaningowego SEM firmy JSM 5400 z analizatorem dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego EDX LINK ISIS firmy OXFORD INSTRUMENTS. Wyniki analiz EDX przedstawiono w postaci widma EDX oraz map rozkładu wybranych pierwiastków w analizowanym obszarze.

Badania powierzchni włókien wykonano przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM), wykorzystując System MultiView 1000TM.

3.2.3. Metody badań właściwości biokompozytów

Badania mechaniczne folii kompozytowych polimerowo-włóknistych zostały przeprowadzone na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej ZWICK typu 1435. Próbkki w postaci pasków poddano testowi rozciągania w następujących warunkach: szybkość rozciągania wynosiła 40 mm/min , baza pracująca 40 mm . Mierzony zakres modułu Younga $5\text{--}15\text{ MPa}$

Badania fizykochemiczne powierzchni folii kompozytowych oparto o następujące oznaczenia: profilu chropowatości, zwilżalności powierzchni oraz mikrostruktury otrzymanych materiałów kompozytowych.

Chropowatość powierzchni folii kompozytowych badano przy użyciu profilometru T-500 firmy Hommelwerke (Niemcy). Wynikiem pomiarów było podanie podstawowych parametrów chropowatości R_a , R_t , R_z .

- I_r – długość odcinka (odcinek elementarny), na którym definiuje się parametry chropowatości;
- $R_a [\mu\text{m}]$ – średnia arytmetyczna odchylenia profilu. R_a odnosi się do całego odcinka elementarnego I_r . Reprezentatywność R_a jest bardzo ograniczona. Pojedyncze wierzchołki minimalnie wpływają na wartość parametru R_a ;
- $R_t [\mu\text{m}]$ – maksymalna wysokość pomiędzy najwyższym szczytem a najniższą doliną. Jest to parametr przedstawiający pionową odległość pomiędzy najwyższym a najniższym punktem przefiltrowanego sygnału chropowatości w zakresie odcinka pomiarowego (obliczeniowego);
- $R_z [\mu\text{m}]$ – wysokość profilu chropowatości według 10 punktów. Parametr, który przedstawia główny poziom bezwzględnych wartości pięciu najwyższych

szczytów i pięciu najniższych dolin w zakresie odcinka pomiarowego (obliczeniowego).

Kąt zwilżania powierzchni wszystkich próbek określono metodą pomiarów bezpośrednich. Stosowaną do pomiarów cieczą była woda o ultrawysokiej czystości (UHQ). Pomiaru dokonano przy użyciu aparatu DSA (Drop Shape Analysis). Wyniki pomiarów kąta zwilżania stanowiły średnie z 15 pomiarów, przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Badania mikrostruktury powierzchni oparto o obserwację mikrostruktury materiałów kompozytowych przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) JMS-5400 firmy JEOL (Japonia). Próbki przed badaniem pokryto przewodzącą warstwą węgla.

Właściwości biologiczne folii kompozytowych, jak również stopień ich degradacji oceniano podczas inkubacji w wodzie destylowanej. Próbki przetrzymywano w cieplarni w temperaturze 37°C przez okres 16 tygodni. Degradację monitorowano poprzez zmiany przewodności jonowej wody i pH płynu immersyjnego (wody), w którym przetrzymywane były materiały kompozytowe.

Kinetykę uwalniania bioaktywnych cząstek, a więc cząstek, które przeszły w postaci jonów do roztworu, określano metodą atomowej spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ASA-ICP), za pomocą spektrometru ICP HP 4500. Oznaczeniu poddano jony charakterystyczne dla danego modyfikatora, np. HAp – jony PO_4^{3-} i Ca^{2+} .

3.2.4. Metody badań komórkowych

Badania komórkowe kompozytów polimerowo-włóknistych przeprowadzono na krążkach wykonanych z PCL modyfikowanego nanokompozytowymi włóknami alginianowymi zawierającymi nanododatki (HAp, SiO_2 , MMT, bioszkle). Interakcje biomateriał/komórka przeprowadzono na hodowli ludzkich komórek osteoblastopodobnych MG-63.

Hodowla komórkowa. Komórki hodowano w plastikowych butelkach (Nunclon, Dania) o pojemności 75 ml w pożywce hodowlanej MEM (PAA, Austria), z dodatkiem 10% płodowej surowicy cielęcej (PAA, Austria) oraz 5% roztworu antybiotyków: penicyliny – 10 UI/ml i streptomycyny – 10 mg/ml (Sigma, Niemcy), w atmosferze 5% CO_2 i temperaturze 37°C. Zawiesinę komórek uzyskano przez dodanie 5% trypsyny z EDTA (PAA, Austria). Po przepłukaniu i odwirowaniu, komórki doprowadzano do stężenia 3×10^4 komórek/ml, po czym 1 ml zawiesiny komórek umieszczano w studzienkach 24-dółkowej płytki hodowlanej (Nunclon, Dania), zawierających sterylne krążki badanych materiałów. Kontrolę pozytywną stanowił polistyren dna dołków płytki hodowlanej (TCPS). Inkubację komórek MG-63, w obecności krążków z PCL zawierających nanokompozytowe włókna alginianowe prowadzono przez 3 i 7 dni, w inkubatorze, w atmosferze 5% CO_2 , w temperaturze 37°C. Po upływie wyznaczonego czasu, zebrano i zamrożono nadsącz z nad hodowli komórek z biomateriałami, w celu późniejszego przeprowadzenia

oznaczenia poziomu cytokin. Komórki rosnące na powierzchni próbek poddano testowi przylegania (CV) i żywotności (MTT).

W celu oznaczenia *liczebności komórek*, nadsącz z nad komórek ziano i zamrożono do wykorzystania w dalszych oznaczeniach, komórki natomiast przepłukano PBS i zalano 5% roztworem trypsyny z EDTA. Po 10 min. oderwane od podłoża komórki liczono w komorze Bürkera.

Zdolność komórek do przylegania badano wykorzystując test wchłaniania fioletu krystalicznego. Komórki przylegające do podłoża utrwalano w 2% paraformaldehydzie przez 1 h, a następnie przez 5 min. barwiono fioletem krystalicznym (CV; 0,5% w 20% metanolu). Po upływie tego czasu krążki z przylegającymi komórkami przepłukiwano wodą bieżącą, przenoszono do nowej 24-dołkowej płytki hodowlanej i w niej, po wyschnięciu, ekstrahowano zaabsorbowany barwnik, dodając do każdego dołka 1 ml 100% metanolu. Następnie mierzono gęstość optyczną (O.D) dla długości fali 570 nm, za pomocą spektrofotometru Expert Plus (Asys Hitach, Austria).

Cytotoksyczność materiału badano przy użyciu kolorymetrycznego testu żywotności MTT (3-4,5 dimethyl triazole 2-yl) 2,5-diphenyltetrazoliumbromide. Barwnik MTT ulega w żywych komórkach redukcji (aktywność oksydoredukcyjna mitochondriów) do barwnych, purpurowych kryształów formazanu. Oznaczanie aktywności komórek z zastosowaniem barwnika MTT opiera się na założeniu, że tylko żywe komórki redukują MTT do kryształów formazanu.

Poziom cytokin w nadsącu z hodowli komórkowej oznaczono za pomocą cytometrii przepływowej. Zastosowano *Human Inflammation Kit* (Cytometric Bead Array, BD Biosciences, USA), który pozwala na równoczesne oznaczenie poziomu 6 cytokin: interleukiny 1 (IL-1), interleukiny 6 (IL-6), interleukiny 8 (IL-8), interleukiny 10 (IL-10), interleukiny 12 (IL-12) oraz czynnika martwicy nowotworu (TNF), istotnych dla przebiegu stanu zapalnego. Metoda ta opiera się na wykorzystaniu kuleczek wykazujących fluorescencję mierzoną przez laser FL-3 cytometru przepływowego (FACSCalibur, BD Biosciences, USA), opłaszczonych przeciwciałami specyficznymi wiążącymi daną cytokinę. W celu jednoczesnego wykrycia obecności wszystkich 6 cytokin w jednej próbce stosuje się mieszaninę 6 typów kuleczek, a różnice w intensywności fluorescencji każdego typu kuleczki, pozwalają na zidentyfikowanie danej cytokiny. W celu określenia stężenia danej cytokiny stosuje się dodatkowo przeciwciała sprzężone z fikoerytryną, specyficznymi wiążącymi daną cytokinę. Obecność danej cytokiny w próbce stwierdzono na podstawie podwójnego sygnału dla FL-3 i FL-2.

Aktywność cytokin jest związana ze wzrostem poziomu NO, będącego czynnikiem stymulującym układ immunologiczny, który w wysokim stężeniu może wywierać działania cytotoksyczne na komórki. Stężenie tlenu azotu oznaczano metodą spektrofotometryczną, używając odczynnika Griessa. Do studzienek 96 dołkowej płytki przeniesiono po 100 µl badanych próbek, a następnie do każdego dołka dodawano po 100 µl odczynnika Griessa (0,1% dichlorowodorek naftylenodiaminy w H₂O i 1% sulfanilamidu w 5% H₃PO₄ w stosunku 1:1). Płytke inkubowano w temperaturze pokojowej przez 10 min. Po tym czasie oznaczano absorbancję na

czytniku Expert Plus (Asys Hitach, Austria), przy długości fali 540 nm. Stężenie tlenu azotu obliczano, korzystając z krzywej standardowej NaNO_2 , sporządzonej w stężeniach od 1 do 100 $\mu\text{M}/\text{ml}$.

Poziom białka w nadsącach nad hodowli komórek mierzono metodą kolorymetryczną BCA. Sporządzono mieszaninę CS (II) (siarczan miedzi II; Sigma-Aldrich, Niemcy) i BCA (kwas bis-cynchoninowy; Sigma-Aldrich, Niemcy) w stosunku 1:50. Do studzienek 96 dołkowej płytki przeniesiono po 10 μl badanych próbek, a następnie do każdego dołka dodano po 200 μl przygotowanej mieszaniny CS/BCA. Płytki inkubowano w ciemności przez 30 minut. Po tym czasie mierzono absorbancję przy długości fali 570 nm przy użyciu spektrofotometru Expert Plus (Asys Hitach, Austria).

Obserwacje morfologii komórek wykonano przy użyciu fluorescencyjnego mikroskopu optycznego. Część badanych próbek (po dwie z każdej serii) przeznaczono do obserwacji morfologii hodowanych na nich komórek. Komórki barwiono fluorochromem – oranżem akrydyny przez 5 min, następnie płukano PBS (płyn fizjologiczny buforowany buforem fosforanowym) i obserwowano w mikroskopie fluorescencyjnym.

3.3. Charakterystyka materiałów wykorzystanych do wytworzenia włókien

3.3.1. Charakterystyka fizyko-chemiczna polimerów zastosowanych do wytworzenia włókien

Charakterystyka fizyko-chemiczna polimeru jest istotna nie tylko ze względu na przerobowość na włókna uzyskanych z niego roztworów przędzalniczych, ale rzutuje także w podstawowy sposób na właściwości wytrzymałościowe włókien. Stosowanie polimeru o podwyższonych masach cząsteczkowych sprzyja uzyskiwaniu wysokich właściwości wytrzymałościowych włókien. Wiąże się z tym jednak wzrost lepkości dynamicznej roztworu przędzalniczego i konieczność skompensowania tego zjawiska poprzez obniżenie jego stężenia. Z kolei wpływa to niekorzystnie na właściwości wytrzymałościowe uzyskiwanych włókien. Oprócz optymalnej masy cząsteczkowej polimer powinien charakteryzować się także odpowiednim rozkładem mas cząsteczkowych. Duży rozrzut mas cząsteczkowych jest niekorzystny. Zbyt duży udział frakcji o niskiej masie cząsteczkowej (pomimo ich plastyfikującego działania w etapie rozciągania włókien) jest niewskazany, ze względu na ich niewłóknotwórczy charakter. Z podwyższonym udziałem frakcji o wysokich masach cząsteczkowych związany jest natomiast wzrost lepkości dynamicznej roztworów przędzalniczych otrzymywanych z polimeru o takiej charakterystyce. Wszystkie te ogólne prawidłowości zostały uwzględnione przy wyborze polimeru – alginianu sodowego, stosowanego do otrzymywania włókien nanokompozytowych. Wytypowano alginian wysokomannuronowy Protanal LF 10/60LS. Dążono bowiem do uzyskania włókien o wytrzymałości właściwej powyżej 20 cN/tex, odpowiedniej do ich zastosowań w wytwarzaniu biokompozytów. Podstawą do

wytypowania alginianu wysokomannuronowego był fakt, iż przewaga w łańcuchu makrocząsteczki bloków pochodzących od kwasu mannuronowego powinna korzystnie wpływać na podatność tworzywa włókien na deformacje w etapie rozciągu, a w konsekwencji na ich właściwości wytrzymałościowe. Zwiększony udział takich fragmentów, wobec „usztyniającego” działania struktury typu „egg-box” (typowej dla bloków pochodzących od kwasu guluronowego), powinien sprzyjać uzyskiwaniu wyższych stopni rozciągu w porównaniu do włókien otrzymanych z alginianu wysokoguluronowego. Wiadomo także [191], iż włókna, których tworzywem jest alginian wysokomannuronowy, łatwiej przechodzą w postać żelu, a otrzymane żele noszą miano tzw. żeli „miękkich”. Cecha ta jest korzystna ze względu na łatwiejszy i szybszy proces resorpcji składnika włóknistego w biokompozycie wytworzonym z udziałem takich włókien nanokompozytowych.

W przypadku rozpuszczalnych w wodzie i płynach fizjologicznych włókien z alginianu sodowego stosowanie do ich wytwarzania alginianu wysokomannuronowego okazało się niemożliwe. Ze względu na charakter powstających w wyniku wymiany masy włókien "żelowych" dochodziło do zakłóceń procesu zestalania. Objawiało się to występowaniem zjawiska „sklejania” się włókien elementarnych oraz trudnościami w przebiegu procesu rozciągania. Konieczne więc było stosowanie do ich otrzymywania alginianu wysokoguluronowego Protanal LF 10/60. W związku z powyższym charakterystykę polimeru przeprowadzono dla obu typów alginianu (wysokomannuronowego i wysokoguluronowego). Charakterystykę obu rodzajów stosowanego alginianu sodowego podano w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Charakterystyka alginianu sodowego

Typ alginianu Protanal	Wielkość ziaren [mm]	Lepkość istotna [dl/g]	Lepkość dynamiczna* 1% roztworu [mPas]	pH 1% wodnego roztworu	Ilość bloków MM*** [%]	Testy na zawartość bakterii**
LF 10/60 LS	0,250	3,16	20-70	6-8	55-65%	negatywne
LF 10/60	0,250	4,63	20-70	6-8	25-35%	negatywne

*Lepkość dynamiczna 1% wodnego roztworu oznaczono w temp. 20°C – oznaczona przez producenta.

**Testy biologiczne wyznaczano na zawartość bakterii Escherichia Coli oraz Salmonelli. – oznaczone przez producenta.

***Ilość bloków MM – oznaczona przez producenta.

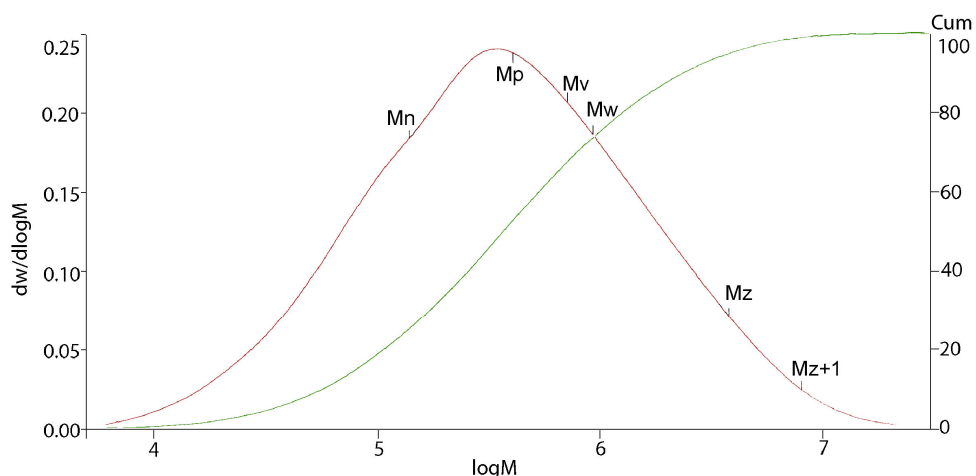
Przy jednakowej wielkości ziaren i lepkości dynamicznej 1% wodnych roztworów oba alginiany różnią się wartością lepkości istotnej, oraz ilością bloków mannuronowych bądź guluronowych. Niższą wartość lepkości istotnej, wynoszącą 3,16 dl/g, przy jednocześnie większej ilości bloków pochodzących od kwasu mannuronowego (w zakresie 55-65%) wykazuje alginian wysokomannuronowy Protanal LF 10/60LS. Przewaga bloków pochodzących od kwasu guluronowego w alginianie wysokoguluronowym Protanal LF 10/60 jest bardziej znacząca i dochodzi do

65-75%, a jego lepkość istotna wynosi 4,63 dl/g. Istotna różnica występuje także w stopniu polidispersyjności obu analizowanych alginianów.

Do charakterystyki molekularnej polimeru alginianu sodowego obejmującej określenie liczbowo średniej masy cząsteczkowej M_n , wagowo średniej masy cząsteczkowej M_w oraz stopnia polidispersyjności M_w/M_n wykorzystano metodę chromatografii żelowej (SEC/GPC). Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 3.2. Odpowiednie krzywe rozkładu ciężarów cząsteczkowych przedstawiono na rysunkach 3.2 i 3.3.

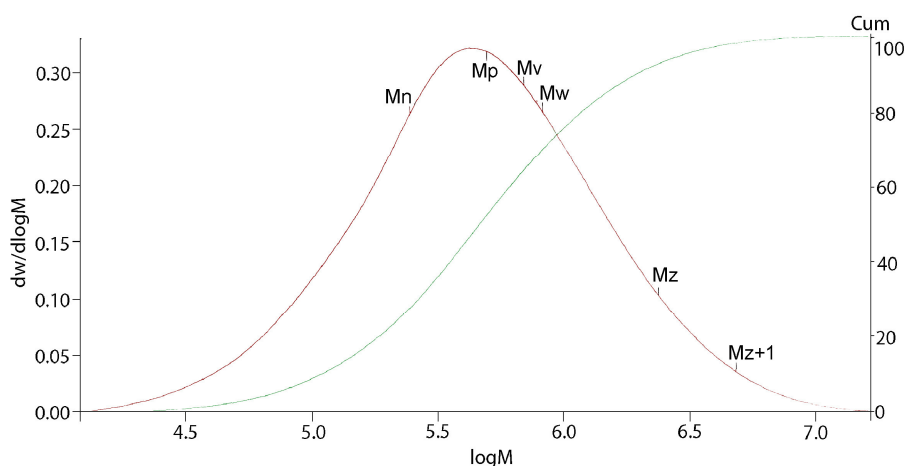
Tabela 3.2. Wyniki analizy GPC

Badany polimer	Liczbowo średnia masa cząsteczkowa M_n [g/mol wg polistyrenu]	Wagowo średnia masa cząsteczkowa M_w [g/mol wg polistyrenu]	M_w/M_n	Błąd pomiaru [%]
LF 10/60 LS	135431	916924	6,8	1,7
LF 10/60	237332	831704	3,5	2,9



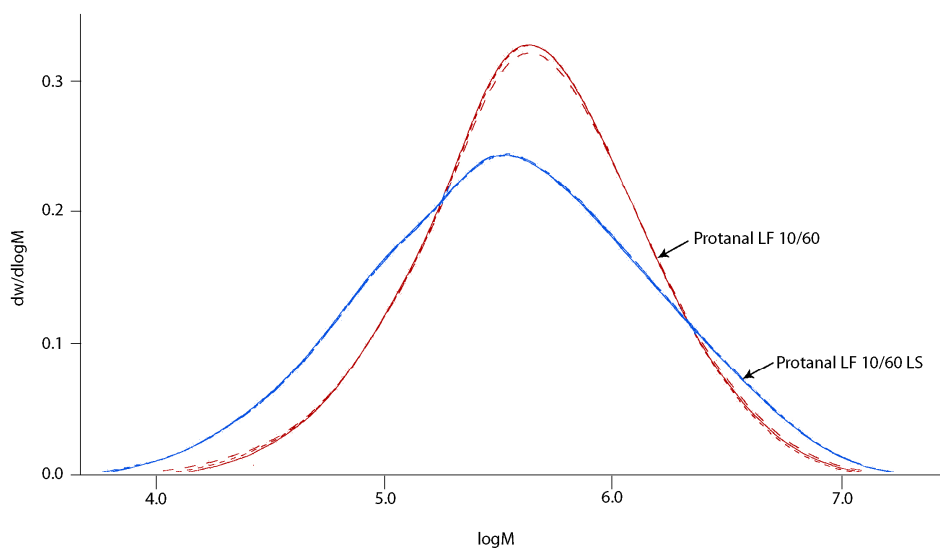
Rysunek 3.2. Krzywa GPC alginianu sodu Protanal LF 10/60LS

Alginian wysokomannuronowy charakteryzował się niższą wartością liczbowo średniej masy cząsteczkowej (M_n), przy jednocześnie wyższej wartości wagowo średniej masy cząsteczkowej (M_w). Związany z tym był prawie dwukrotnie wyższy stopień polidispersyjności alginianu wysokomannuronowego (6,8) w porównaniu do stopnia polidispersyjności alginianu wysokoguluronowego (3,5). Wartości te mieszczą się jednak w zakresie polidispersyjności podawanej dla polisacharydów [192]. Stosowanie alginianów wysokoguluronowych o polidispersyjności z tego zakresu, prowadzi do uzyskiwania włókien o dobrych właściwościach wytrzymałościowych i sorpcyjnych, co zostało wykazane w pracach [193, 194].



Rysunek 3.3. Krzywa GPC alginianu sodu Protanal LF 10/60

Z porównania krzywych rozkładów mas cząsteczkowych *rysunek 3.4* obu alginianów wynika, iż przy zbliżonym udziale frakcji o najwyższych masach cząsteczkowych różnice występują w wysokości krzywych oraz ich szerokości. Zwiększony udział frakcji niskich, występujący w alginianie wysokomannuronowym, okazał się jednak korzystny, ze względu na ich plastyfikujące działanie w etapie rozciągania włókien. Zostało to szczegółowo przeanalizowane w dalszej części pracy.



Rysunek 3.4. Porównanie krzywych GPC alginianu sodu Protanal LF 10/60LS i Protanal LF 10/60

3.3.2. Charakterystyka nanododatzków wprowadzanych do włókien

Charakterystyka nanododatzków jest istotna zarówno ze względu na ich oddziaływanie z polimerem i rozpuszczalnikiem, występujące w roztworze przędzalniczym, jak i wpływ na przebieg procesu formowania włókien oraz oddziaływania występujące w finalnym włóknie. W pracy zastosowano różne pod względem budowy chemicznej, jak i wielkości ziaren nanododatki ceramiczne:

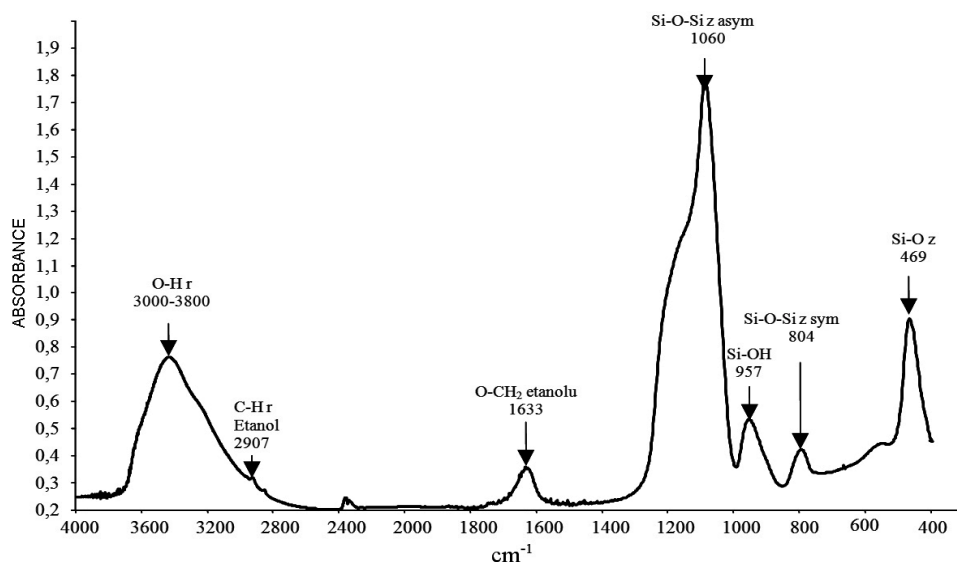
- krzemionkę SiO_2 produkt handlowy firmy Sigma Aldrich;
- hydroksyapatyt (HAp) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ otrzymany w AGH Kraków według patentu [195];
- β -trójfosforan wapnia (TCP) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ produkt handlowy firmy Chempur Polska;
- montmorylonit sodowy (MMT) otrzymany w AGH Kraków z bentonitu ze złoża Jelesovy Potok;
- bioszko otrzymane w AGH Kraków i charakteryzujące się następującym składem tlenkowym: CaO -16%mol, SiO_2 -80%mol, P_2O_5 -4%mol;

Charakterystyka stosowanych nanododatzków obejmowała oznaczenie ich budowy chemicznej metodą FTIR, wielkości cząstek oraz ich udziałów liczbowych i objętościowych metodą dynamicznego rozpraszania światła laserowego oraz analizę zdjęć z mikroskopu elektronowego (SEM).

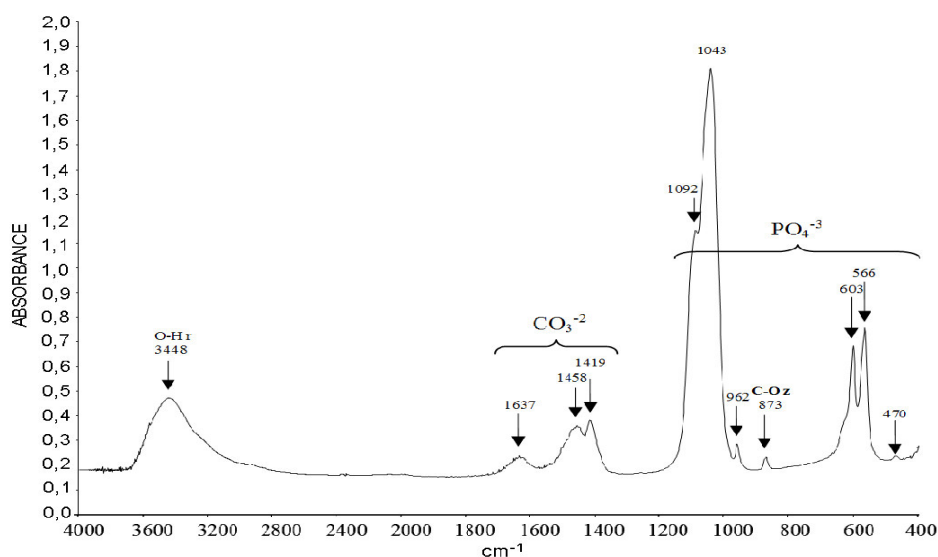
Widma FTIR poszczególnych nanododatzków obrazują charakterystyczne pasma obecne dla poszczególnych nanododatzków:

Widmo FTIR nanokrzemionki (SiO_2), przedstawione na *rysunku 3.5*, cechuje się pasmami pochodzącymi od: drgań rozciągających grupy O-H cząsteczek wody zaadsorbowanej, słabego sygnału drgań rozciągających grupy C-H przy maksimum 2907 cm^{-1} oraz szerokiego sygnału drgań rozciągających grupy O-CH₂, z maksimum przy 1633 cm^{-1} , pochodzących od uwieczonych wewnątrz kryształów cząsteczek etanolu, używanego w trakcie syntezy cząstek nanokrzemionki. Jednocześnie w widmie obserwuje się szeroki sygnał asymetrycznych drgań rozciągających grupy Si-O-Si z maksimum przy 1060 cm^{-1} oraz słaby sygnał przy 804 cm^{-1} , odpowiadający symetrycznym drganiom rozciągającym grupy Si-O-Si. Widoczne są również pasma drgań grupy Si-OH przy maksimum 957 cm^{-1} oraz drgań zginających grupy Si-O przy maksimum 469 cm^{-1} .

Widmo FTIR nanohydroksyapatytu (HAp), przedstawione na *rysunku 3.6*, charakteryzuje się obecnością pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy hydroksylowej z maksimum przy 3448 cm^{-1} . Widoczne są również zespoły pasm pochodzących od asymetrycznych drgań grupy CO_3^{2-} położone przy maksimach 1637 , 1458 i 1419 cm^{-1} i zginających drgań grupy C-O, przy 873 cm^{-1} . Dla tego nanododatku charakterystyczne są pasma związane z drganiami grupy PO_4^{3-} położone przy maksimum 1092 cm^{-1} i 1043 cm^{-1} , asymetrycznymi drganiami rozciągającymi P-O przy 962 cm^{-1} , symetrycznymi drganiami rozciągającymi grupy P-O, zespołem trzech sygnałów drgań wahadłowych grupy P-O przy maksimum 630 , 603 i 566 cm^{-1} oraz słabym sygnałem przy 470 cm^{-1} , związanym z drganiami zginającymi grupy P-O.

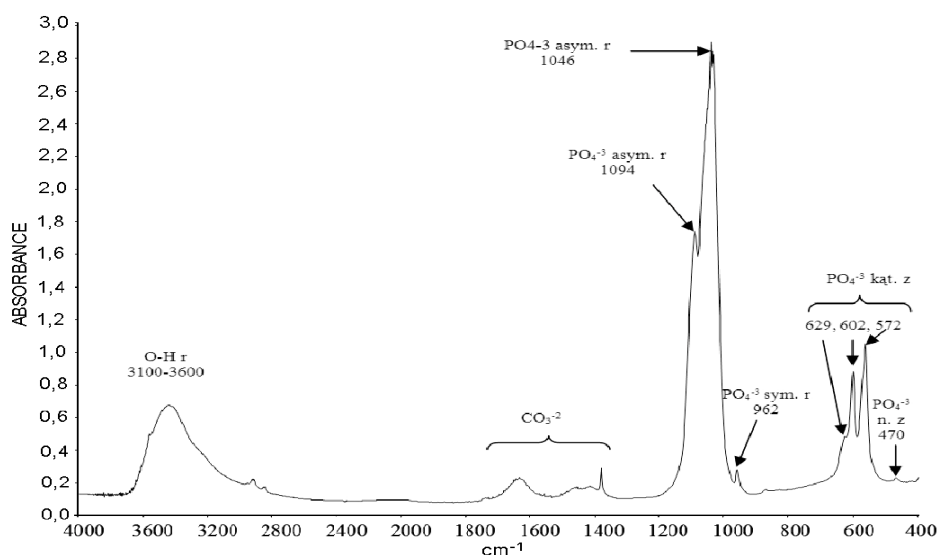


Rysunek 3.5. Widmo FTIR nanokrzemionki



Rysunek 3.6. Widmo FTIR hydroksyapatytu

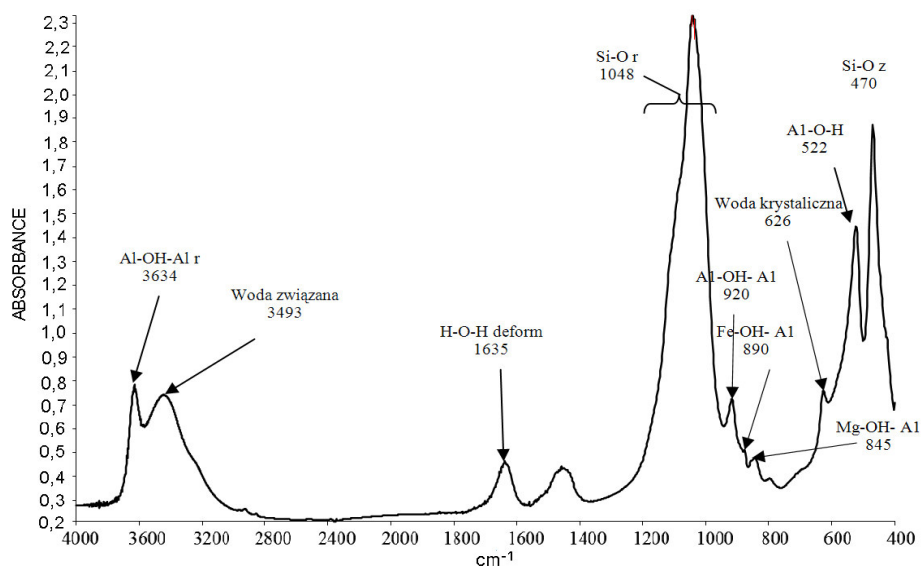
Widmo FTIR nano β -trójfosforanu wapnia (TCP), przedstawione na *rysunku 3.7*, charakteryzuje się pasmami podobnymi do pasm hydroksyapatytu. Występują jedynie niewielkie różnice w długościach fali, np. drgania wiązań grupy PO_4^{3-} występują w tym przypadku przy maksimum 1094 cm^{-1} i 1046 cm^{-1} , natomiast w przypadku hydroksyapatytu były to wartości odpowiednio 1092 cm^{-1} i 1043 cm^{-1} .



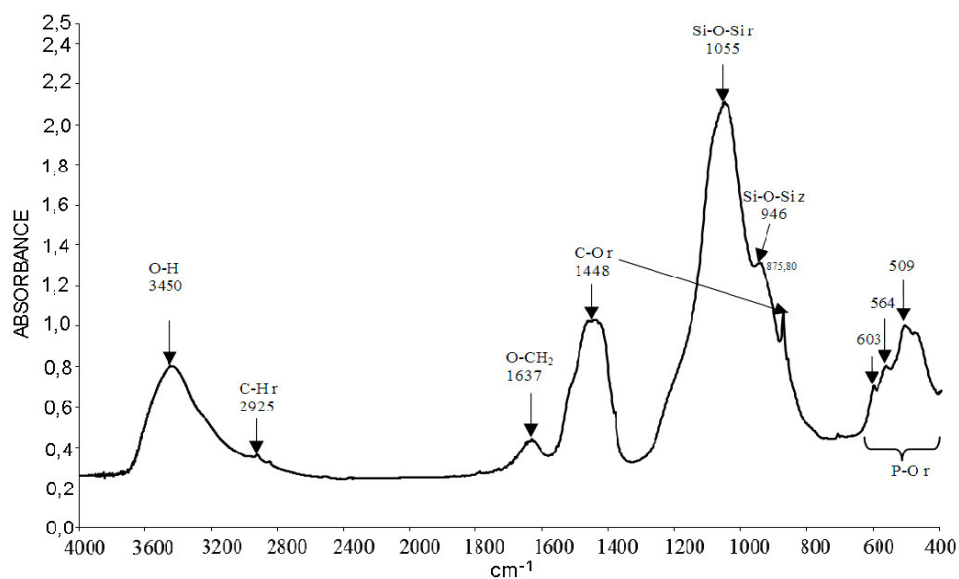
Rysunek 3.7. Widmo FTIR β -trójfosforanu wapnia

Widmo FTIR montmorylonitu (MMT), zostało przedstawione na *rysunku 3.8*. Widmo to charakteryzuje się obecnością pasm pochodzących od: drgań rozciągających grupy hydroksylowej w ugrupowaniu Al-OH-Al przy 3634 cm^{-1} , szerokiego pasma przy 3493 cm^{-1} związanego z obecnością cząsteczek wody, drgań rozciągających grupy H-O-H w cząsteczce wody przy 1635 cm^{-1} . Widoczne są również szerokie sygnały od drgań rozciągających grupy Si-O przy maksimum 1048 cm^{-1} , zespół trzech sygnałów przy 920, 890 i 845 cm^{-1} odpowiadający drganiom zginającym w grupach Al-OH-Al, Fe-OH-Al i Mg-OH-Al, pasmo od drgań zginających w cząsteczce wody krystalizacyjnej przy 626 cm^{-1} , pasmo od drgania zginającego grupy Al-O-H przy 522 cm^{-1} oraz pasmo od drgań zginających grupy Si-O przy 470 cm^{-1} .

Widmo FTIR bioszklą, przedstawione na *rysunku 3.9*, obrazuje obecność następujących pasm pochodzących od: drgań rozciągających O-H cząsteczek wody zaadsorbowanej, przy 3450 cm^{-1} , słabego sygnału drgań rozciągających grupy C-H przy maksimum 2925 cm^{-1} oraz szerokiego sygnału drgań rozciągających grupy O-CH₂- przy maksimum 1637 cm^{-1} , pochodzących od uwieczonych wewnątrz kryształów cząsteczek etanolu używanego w trakcie syntezy cząstek. Obecne w widmie są również sygnały pochodzące od drgań rozciągających grupy C-O przy 1450 i 870 cm^{-1} , drgań rozciągających grupy Si-O-Si przy maksimum 1050 cm^{-1} , drgań grupy Si-OH przy maksimum 950 cm^{-1} , drgań zginających grupy Si-O przy maksimum 450 cm^{-1} oraz nakładających się sygnałów drgań rozciągających grupy P-O przy 509 , 564 i 603 cm^{-1} .



Rysunek 3.8. Widmo FTIR montmorylonitu



Rysunek 3.9. Widmo FTIR bioszklą

Oprócz analizy spektroskopowej w celu uzyskania pełniejszej charakterystyki przeprowadzono badania stopnia rozwinięcia powierzchni ziaren nanododatków metodą adsorpcji gazów (BET), określono wielkości ziaren techniką dynamicznego

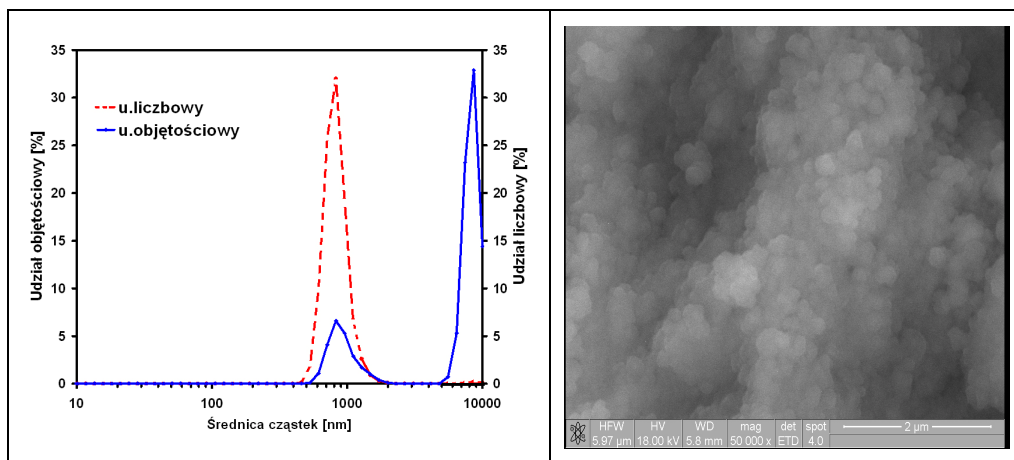
rozpraszania światła (DLS) oraz przeprowadzono ich obserwację mikroskopową (SEM). Wyniki zestawiono w tabeli 3.3 oraz na rysunkach 3.10-3.14.

Tabela 3.3. Charakterystyka stosowanych nanododatków

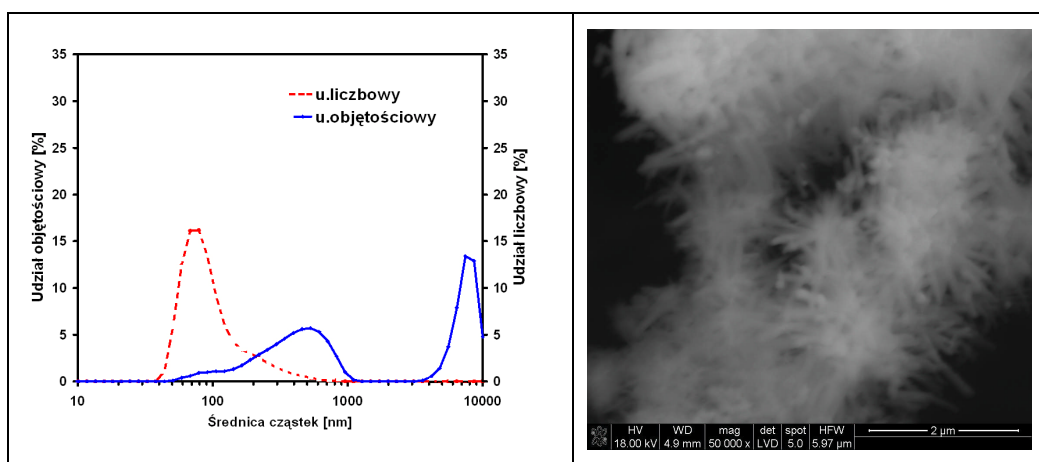
Rodzaj nanododatku	Powierzchnia właściwa, BET [m ² /g]	Średni przedział wielkości cząstek [nm]	Położenie maksimum pików udziału liczbowego [nm]
HAp	73,6	100-1000	825
TCP	570,9	80-110	80
SiO ₂	563,5	60-100	80
bioszkło	220,2	100-200	190
MMT	-----	20-1000	100

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 3.3, największą powierzchnią właściwą charakteryzuje się nanododatek TCP, SiO₂ oraz bioszkło, z czym związany jest najmniejszy średni przedział wielkości cząstek, a położenie maksimum pików udziałów liczbowych jest na poziomie 80 nm (w przypadku TCP i SiO₂). Największe rozmiary ziaren nanododatku zostały zaobserwowane w przypadku hydroksyapatytu oraz montmorylonitu. Średni wymiar cząstek HAp mieści się w dość szerokim przedziale 100-1000 nm, a położenie maksimum pików udziałów liczbowych wynosi 825 nm. Dla MMT, przedział średniego wymiaru cząstek jest szerszy niż w przypadku HAp i wynosi od 20 do 1000 nm. Jednakże, maksimum pików udziału liczbowego występuje przy znacznie mniejszym wymiarze cząstek i wynosi 100 nm.

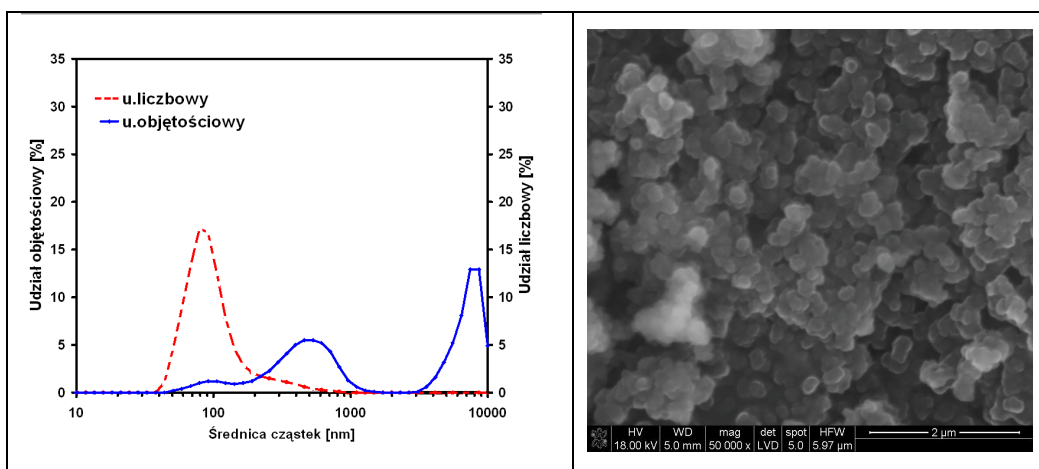
Położenie pików udziałów objętościowych cząstek może świadczyć, o ich skłonności do aglomeracji. Zagadnienie to jest szczegółowo analizowane w rozdziale 3.3.3 pracy w powiązaniu z właściwościami reologicznymi roztworów przedziałniczych, uzyskanych z alginianu sodowego i zawierających poszczególne nanododatki.



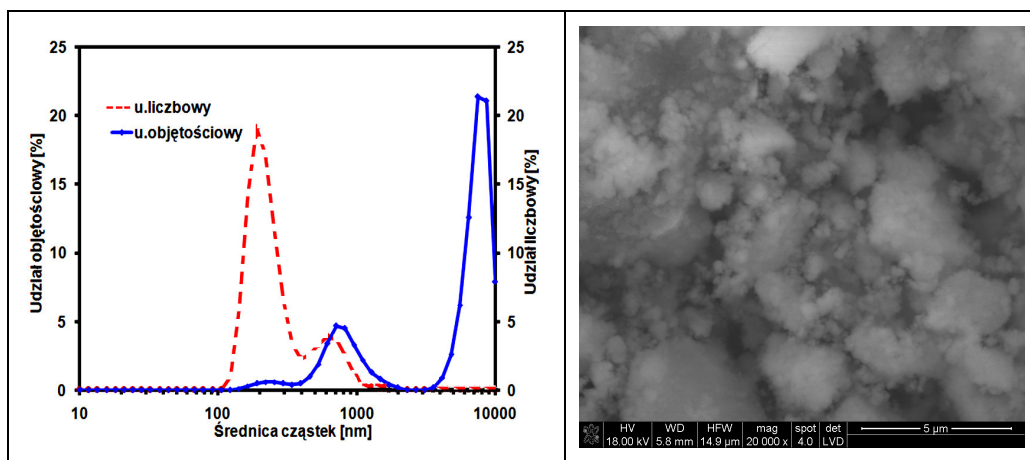
Rysunek 3.10. Charakterystyka udziałów objętościowych i liczbowych oraz zdjęcie SEM dla nanododatku HAp



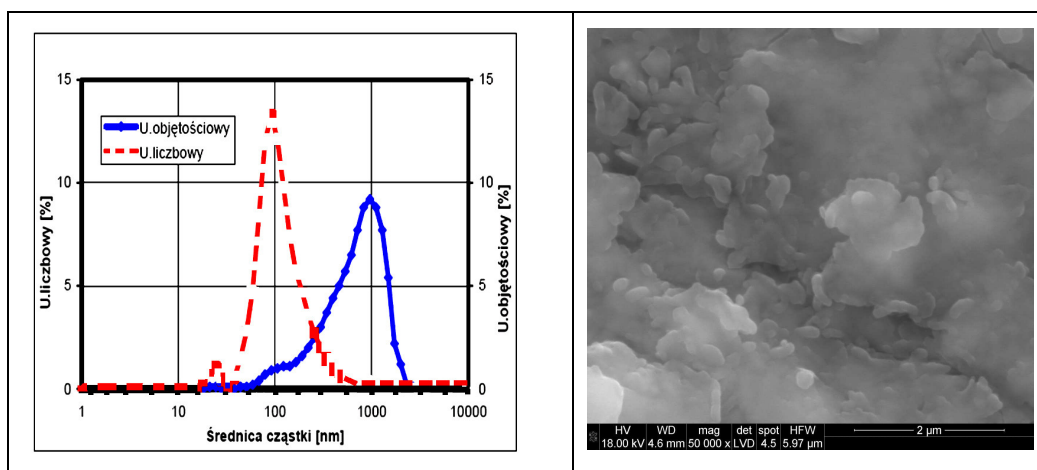
Rysunek 3.11. Charakterystyka udziałów objętościowych i liczbowych oraz zdjęcie SEM dla nanododatku TCP



Rysunek 3.12. Charakterystyka udziałów objętościowych i liczbowych oraz zdjęcie SEM dla nanododatku SiO₂



Rysunek 3.13. Charakterystyka udziałów objętościowych i liczbowych oraz zdjęcie SEM dla nanododatku bioszkló



Rysunek 3.14. Charakterystyka udziałów objętościowych i liczbowych oraz zdjęcie SEM dla nanododatku MMT

3.3.3. Właściwości reologiczne roztworów przędzalniczych

Wynikające z warunków procesu formowania właściwości nanokompozytowych włókien alginianowych są także uzależnione od charakterystyki roztworu przędzalniczego. Stężenie roztworu musi być tak dobrane, aby lepkość dynamiczna pozorna była na poziomie zapewniającym jego przerobowość metodą z roztworu na mokro, stabilność procesu formowania oraz brak zrywów włókien elementarnych przy filierze. Ograniczeniem stosowania zbyt wysokich stężeń roztworu przędzalniczego (korzystnych ze względu na właściwości wytrzymałościowe włókien) jest towarzyszący temu wzrost lepkości dynamicznej pozornej. Dolną jej wartość stanowi

występowanie zjawiska nieciągłości strugi [196] uzależnione także od wartości siły odbioru włókien.

Właściwości reologiczne płynu przędzalniczego decydują także o rozkładzie prędkości podczas przepływu płynu przędzalniczego w kanalikule filii (gradient poprzeczny) oraz zmianach podłużnego gradientu prędkości wzdłuż drogi formowania. Od jego wartości uzależniona jest orientacja elementów strukturalnych w kierunku osi włókna i właściwości wytrzymałościowe gotowych włókien. W przypadku włókien alginianowych o dość sztywnej budowie makrocząsteczki tworzywa, właściwości te (jak to wykazały badania) [197] w znaczącym stopniu zależą od wartości wyciągu filierowego i wielkości naprężeń, pod wpływem których zachodzi kształtowanie się struktury podczas zestalania oraz jej przekształcanie podczas procesów deformacyjnych, w dalszych etapach wytwarzania włókien. Wszystkie te czynniki są ściśle powiązane z charakterystyką roztworów przędzalniczych stosowanych do wytwarzania włókien. Obecność w tych roztworach różnego rodzaju nanododatków rzutuje zarówno na ich właściwości reologiczne, jak i skutkuje obniżeniem podatności na procesy deformacyjne, a w konsekwencji wpływa na właściwości wytrzymałościowe włókien.

Celem tej części badań podjętych w niniejszej pracy było określenie wpływu ilości i rodzaju ceramicznych nanododatków na właściwości **reologiczne roztworów przędzalniczych** alginianu sodowego. Przeprowadzenie analizy porównawczej wpływu obecności w roztworze przędzalniczym różnej ilości i rodzaju nanododatków ceramicznych, może przyczynić się także do wyjaśnienia różnic we właściwościach wytrzymałościowych włókien uzyskanych z takich roztworów.

Do sporządzania roztworów przędzalniczych stosowany był alginian sodowy firmy FMC Biopolimer (Norwegia) o nazwie handlowej Protanal LF 10/60LS o charakterystyce podanej w *rozdziale 3.3.1* pracy. W badaniach wykorzystano następujące nanododatki:

- hydroksyapatyt (HAp) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$,
- β -trójfosforan wapnia (TCP) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
- krzemionkę SiO_2 ,
- bioszkło,
- montmorylonit sodowy (MMT).

Charakterystykę nanododatków przeprowadzono w *rozdziale 3.3.2* niniejszej pracy. Przed wprowadzeniem do roztworu przędzalniczego zawiesiny nanododatków w wodzie były w czasie 15 min poddawane działaniu ultradźwięków przy użyciu sondy ultradźwiękowej o mocy wyjściowej 100 W.

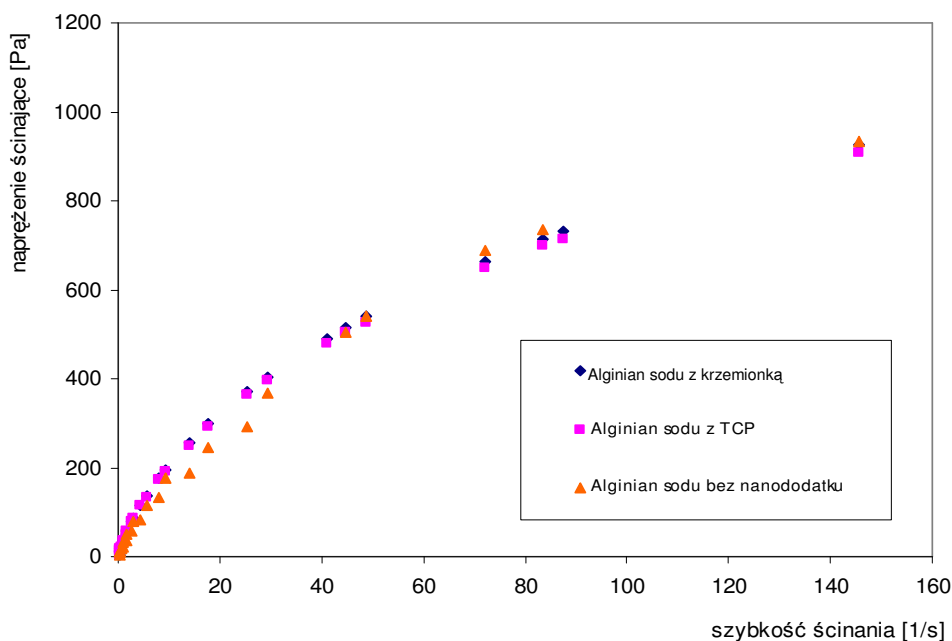
Nanododatki w ilości 1%, 3% bądź 5% w stosunku do masy polimeru wprowadzano do roztworu przędzalniczego alginianu sodowego w wodzie, w trakcie jego sporządzania. Stężenie polimeru w roztworze wynosiło 7,4%.

Wiadomo [198], iż o właściwościach reologicznych roztworów przędzalniczych decydują wzajemne oddziaływania pomiędzy polimerem a rozpuszczalnikiem. Wprowadzenie ceramicznego nanododatku rozszerza zakres tych wzajemnych oddziaływań. Będą one uzależnione nie tylko od budowy chemicznej nanododatku,

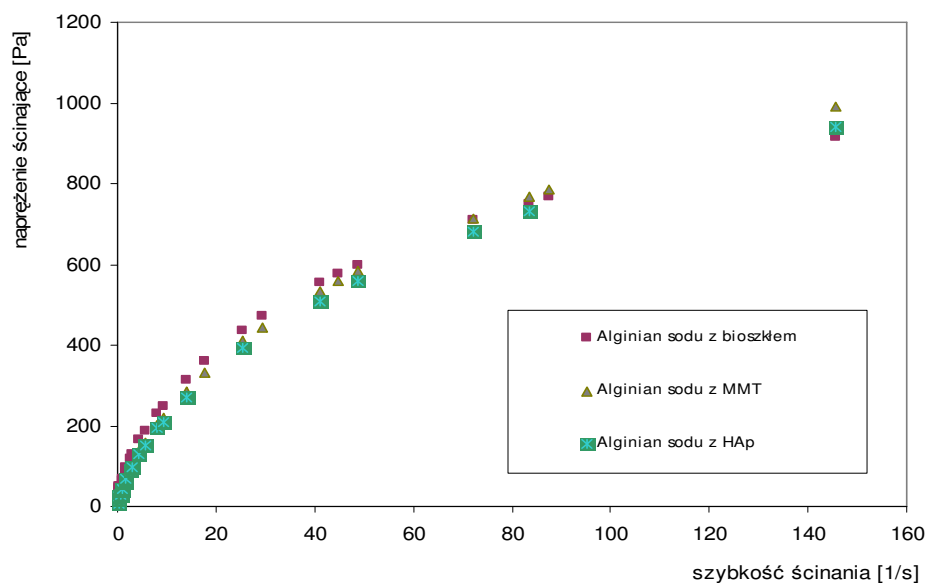
ale także od wielkości cząstek (ziaren), powierzchni wewnętrznej oraz jego skłonności do aglomeracji.

Różnice w budowie chemicznej poszczególnych nanododatków są przyczyną ich różnych oddziaływań z makrocząsteczkami polimeru oraz cząsteczkami rozpuszczalnika. Decyduje to o możliwości wytworzenia wiązań drugorzędowych w rozpatrywanym układzie.

Z analizy właściwości reologicznych wszystkich badanych roztworów wynika, iż niezależnie od ilości i rodzaju wprowadzonego nanododatku są one cieczami nienewtonowskimi rozrzedzonymi ścinaniem ($n < 1$), bez granicy płynięcia. Naprężenie styczne wzrasta mniej niż proporcjonalnie wraz ze wzrostem szybkości ścinania, a krzywe płynięcia przechodzą przez początek układu współrzędnych. Przykładowo zobrazowano to na rysunku 3.15 i 3.16 dla 3% zawartości poszczególnych nanododatków w roztworze. Zgodnie z wcześniejszymi spostrzeżeniami (dotyczącymi także roztworów innych polimerów włóknotwórczych [199, 200]) obecność nanododatków nie spowodowała zmiany charakteru reologicznego płynu, wpłynęła natomiast na wartość parametrów reologicznych n i k w równaniu Ostwalda de Waale [201] (tabela 3.4).



Rysunek 3.15. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla roztworów alginianu sodu LF 10/60/LS, o stężeniu 7,4% z 3% zawartością krzemionki i TCP oraz dla roztworu bez nanododatku



Rysunek 3.16. Zależność napężenia ścinającego od szybkości ścinania dla roztworów alginianu sodu LF 10/60/LS, o stężeniu 7,4% z 3% zawartością MMT, HAp i bioszklą

Tabela 3.4. Charakterystyka reologiczna roztworów przedziałniczych 7,4% alginianu sodu w wodzie (bez nanododatków i z nanododatkami)

Rodzaj roztworu	Ilość nanododatku [%]	Parametr reologiczny n	Parametr reologiczny k
Alginian sodu bez nanododatku	----	0,72	36,35
Alginian sodu z HAp	1	0,65	40,88
	3	0,64	43,78
	5	0,66	43,96
Alginian sodu z SiO ₂	1	0,70	33,94
	3	0,67	36,02
	5	0,68	38,77
Alginian sodu z TCP	1	0,65	44,71
	3	0,68	35,36
	5	0,72	33,30
Alginian sodu z MMT	1	0,67	41,72
	3	0,64	45,18
	5	0,62	54,30
Alginian sodu z bioszklą	1	0,62	46,75
	3	0,55	68,30
	5	0,55	70,25

*wartość parametru reologicznego k odpowiada wartości lepkości dynamicznej pozornej przy szybkości ścinania s⁻¹

Analizując zmiany parametru reologicznego n , uzależnione od rodzaju wprowadzonego nanododatku można stwierdzić, iż charakter roztworu najbardziej odbiega od newtonowskiego w przypadku zawartości w nim bioszklą. Prawdopodobnie dotyczy wszystkich stosowanych jego zawartości w roztworze. Bliższe cieczy newtonowskiej są roztwory zawierające TCP bądź SiO_2 z tym, iż dla 1% roztworu, wyższą wartość parametru reologicznego n wykazuje roztwór zawierający SiO_2 . Według malejącej wartości parametru reologicznego n dla 3-procentowej zawartości poszczególnych nanododatków, badane roztwory można uszeregować następująco:

$\text{TCP} > \text{SiO}_2 > \text{MMT} > \text{HAp} > \text{bioszkló}$

Charakterystyczne jest, że uszeregowanie to jest zgodne z wielkością cząstek nanododatków (*rozdział 3.3.2*). Zawierają się one w dwóch grupach: od 60-110 nm dla TCP i SiO_2 oraz w drugiej grupie obejmującej MMT, HAp i bioszkló dla której wielkość cząstek dochodzi do 1000 nm. Pomimo iż przeważająca wielkość cząstek bioszklą jest mniejsza i zawiera się w granicach 100-200 nm, charakter jego roztworów jest najbardziej odbiegający od newtonowskiego, co może być związane z dużym zaglomerowaniem tego nanododatku. Przemawiają za tym najwyższe (w porównaniu z roztworami zawierającymi inne nanododatki) wartości parametru reologicznego k , będącego miarą konsystencji roztworów. Jednocześnie dla tego nanododatku wartość parametru k przyjmuje najwyższe wartości dla wszystkich zawartości bioszklą w roztworze, a dla 5% zawartość osiąga wartość $k = 70,25$. Oznacza to, iż lepkość dynamiczna pozorna jest prawie dwukrotnie wyższa w porównaniu do roztworów o analogicznej zawartości TCP bądź SiO_2 (*tabela 3.4*).

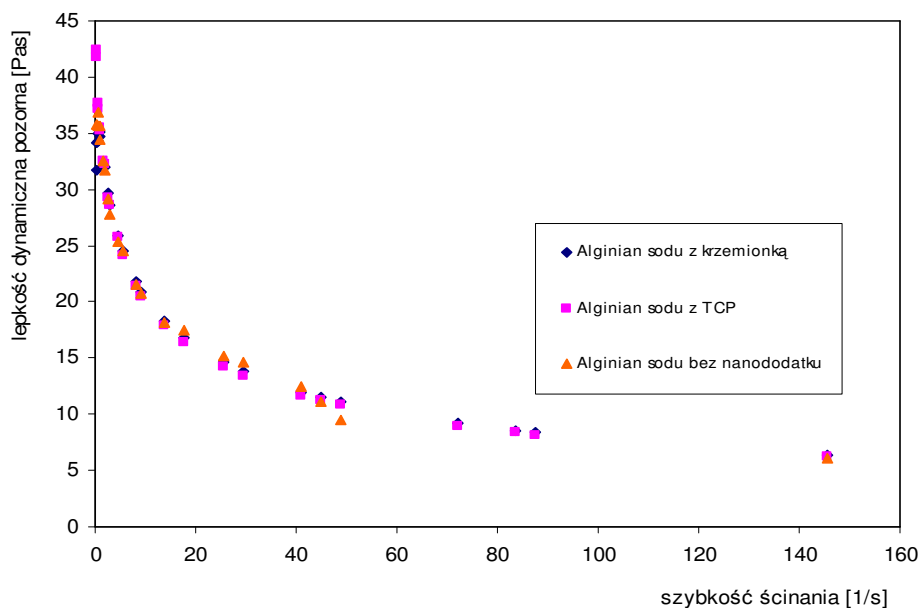
Wartości parametru reologicznego k dla poszczególnych nanododatków przy 3-procentowej ich zawartości w roztworze można uszeregować w następującej kolejności:

$\text{bioszkló} > \text{MMT} > \text{HAp} > \text{SiO}_2 > \text{TCP}$

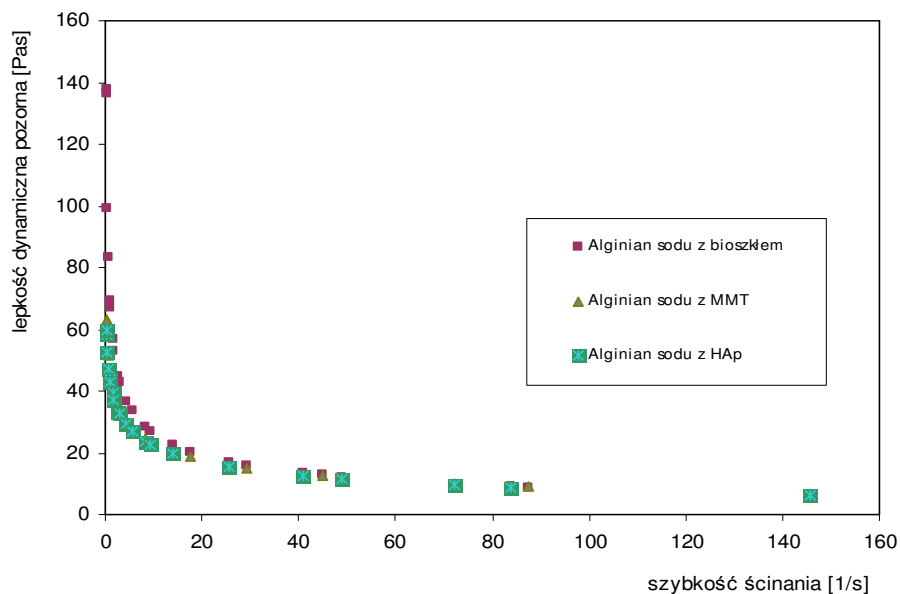
Kolejność ta jest generalnie odwrotna niż dla wartości parametru reologicznego n . Zmiany lepkości dynamicznej pozornej w funkcji szybkości ścinania przedstawiono przykładowo dla 3% zawartości poszczególnych nanododatków na *rysunku 3.17 i 3.18*.

Najbardziej polimerowy charakter (najniższą wartość parametru reologicznego n) wykazuje roztwór zawierający bioszkló, co może być związane nie tylko ze skłonnością do aglomeracji tego nanododatku, ale także prawdopodobnie z powstawaniem wiązań drugorzędowych z grupami -OH makrocząsteczek polimeru. Najmniej polimerowy charakter wykazują roztwory zawierające SiO_2 oraz TCP (*tabela 3.4*).

Z analizy wpływu ilości poszczególnych nanododatków na zmiany parametru reologicznego n wynika, iż ze zwiększeniem ich zawartości w roztworze z 1 do 5% związane jest pogłębienie nienewtonowskiego charakteru płynu. Wyjątek stanowią roztwory zawierające nanododatek TCP, dla których najwyższą wartość parametru reologicznego n obserwuje się przy jego 5% zawartości.



Rysunek 3.17. Zależność lepkości dynamicznej pozornej od szybkości ścinania dla roztworów alginianu sodu LF 10/60/LS, o stężeniu 7,4% z 3% zawartością nanododatku SiO_2 , TCP oraz dla roztworu bez nanododatku



Rysunek 3.18. Zależność lepkości dynamicznej pozornej od szybkości ścinania dla roztworów alginianu sodu LF 10/60/LS, o stężeniu 7,4% z 3% zawartością nanododatku HAp, MMT i bioszkła

Odpowiada temu także odmienny charakter zmian parametru reologicznego k , który przyjmuje najniższą wartość dla roztworu o 5% zawartości tego nanododatku. Charakterystyczne jest, iż parametr reologiczny k roztworu o 3% zawartości TCP jest zbliżony do wartości dla roztworu niezawierającego nanododatku. Podobną wartość parametru reologicznego k wykazuje także 3% roztwór zawierający nanododatek SiO_2 . Jednak w tym przypadku ze zwiększeniem jego udziału w roztworze związany jest wzrost konsystencji roztworu. Odmienne zachowanie roztworów zawierających TCP jest w świetle powyższych faktów trudne do wyjaśnienia.

Zmiany parametru reologicznego k dla roztworów zawierających pozostałe nanododatki kształtują się odwrotnie do zmian parametru reologicznego n . Zwiększenie udziału tych nanododatków w roztworze z 1 do 5% powoduje wzrost konsystencji roztworu. Jest on najbardziej znaczący w przypadku roztworów zawierających bioszkło, dla których występuje około 1,5-krotny wzrost tego parametru. Różne wartości parametrów reologicznych n i k mogą być związane nie tylko ze zróżnicowaną wielkością cząstek stosowanych nanododatków, ale także z ich skłonnością do aglomeracji oraz charakterem rozkładów liczbowych i objętościowych w funkcji średnicy zastępczej cząstek (rozdział 3.2). Występowanie na krzywej rozkładów objętościowych wysokiego maksimum, w zakresie najwyższych średnic zastępczych rzędu 10 000 nm, można bowiem interpretować jako znaczącą skłonność do aglomeracji takiego nanododatku.

Z analizy krzywych udziałów liczbowych i objętościowych poszczególnych nanododatków wynika, iż podobne usytuowanie nanododatku TCP i SiO_2 w rozpatrywanym szeregu zmian parametru reologicznego n i k pozostaje w zgodności nie tylko z wielkością ich cząstek, ale także z charakterem rozkładów objętościowych i liczbowych ich średnic zastępczych.

Rozkład udziałów liczbowych jest analogiczny dla SiO_2 i TCP. Wykazuje on charakter jednomodalny z występowaniem maksimum w zakresie średnic zastępczych około 80-100 nm. Przy dwumodalnym charakterze rozkładu objętościowego ograniczony jest udział cząstek o rozmiarach do 7000 nm. Świadczy to o skłonności do aglomeracji tych nanododatków. Jest ona znacznie wyższa w przypadku hydroksyapatytu, dla którego wysokość maksimum w zakresie do 10 000 nm przekracza 32%. Jednocześnie rozmiary cząstek HAp są znacznie większe i zawierają się w granicach 100-800 nm, przy czym maksimum tych rozmiarów przypada na około 800 nm. Podobną, wysoką skłonnością do aglomeracji charakteryzuje się bioszkło, z tym iż przeważającą ilość stanowią tu znacząco mniejsze cząstki o wielkości rzędu 200 nm. Przy odmiennej, warstwowej budowie udział liczbowy wielkości ziaren MMT wykazuje maksimum przy średnicy zastępczej nieco powyżej 100 nm. Jednocześnie znacząco niższa jest skłonność MMT do aglomeracji, o czym świadczy położenie maksimum udziałów objętościowych na poziomie 1000 nm. Tłumaczy to jego pośrednie położenie w uszeregowanych wartościach parametrów reologicznych n i k rozpatrywanych nanododatków. Różnice zarówno w wielkości cząstek, jak i ich skłonnościach do aglomeracji, wpływają bowiem na reologiczne zachowanie się płynu podczas ścinania. Zgodnie ze znanym wyjaśnieniem mechanizmu rozrzedzania ścinaniem [202] w nieruchomym płynie występuje znaczne

splątanie makrocząsteczek z unieruchomioną pomiędzy nimi fazą ciągłą (rozpuszczalnikiem). Przykładowo, obecność w tym układzie nanododatku HAp o stosunkowo dużych rozmiarach prowadzi do zwiększenia efektywnych rozmiarów takich skupisk. Podczas ścinania zachodzi prostowanie i rozplątanie makrocząsteczek wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Prowadzi to do zmniejszenia tarcia wewnętrznego układu, w wyniku rozpadu tych skupisk, szczególnie wówczas, gdy są one duże (wysoka skłonność do aglomeracji nanododatku HAp, jak również białka). Wiąże się z tym wzrost parametru reologicznego k . Potrzebna jest bowiem w tym przypadku większa wartość naprężenia, powodującego wywołanie tego efektu. Jednocześnie, charakter płynu bardziej odbiega od newtonowskiego, o czym świadczy spadek wartości parametru reologicznego n w porównaniu np. do płynu bez nanododatku. W przypadku roztworów o 3% zawartości nanododatku, gdy jego ziarna mają rozmiary z zakresu 10-100 nm (nano SiO_2 i TCP), naprężenie potrzebne do rozprostowywania łańcuchów jest niższe, bowiem rozmiary skupisk są mniejsze, wartość parametru reologicznego k jest niższa i zbliżona do wartości dla płynu niezawierającego nanododatku. Jednocześnie parametr reologiczny n przybiera wyższe wartości, ale wciąż są one na niższym poziomie w porównaniu do płynu niezawierającego nanododatku.

Rozmiary nanododatków oraz ich skłonność do aglomeracji wpływają także na mechanizm rozrzedzenia ścinaniem, związany ze zjawiskiem solwatacji. Polega on na przyłączeniu cząsteczek fazy ciągłej (rozpuszczalnika) przez zdyspergowane makrocząsteczki polimeru bądź cząsteczki ciała stałego (nanododatki). Stopniowe zdzieranie otoczki solwatacyjnej takiego układu (w miarę wzrostu szybkości ścinania) jest uzależnione nie tylko od oddziaływań makrocząsteczek polimeru z rozpuszczalnikiem, ale także w znaczący sposób od oddziaływań z obecnymi w układzie nanododatkami. Intensywność zdzierania otoczki solwatacyjnej zależna będzie od rozmiarów nanododatków, wielkości ich cząstek oraz skłonności do aglomeracji. W efekcie dochodzi także do zmniejszenia tarcia wewnętrznego układu, w stopniu uzależnionym od rodzaju nanododatku, jego ilości oraz oddziaływań z polimerem i rozpuszczalnikiem.

Właściwości reologiczne roztworów przedziałniczych decydują nie tylko o ich przerobowości i stabilności procesu formowania. Od właściwości tych uzależniona jest także wartość naprężeń, pod wpływem których zachodzi kształtowanie się struktury w etapie zestalania oraz jej przebudowa w dalszych etapach procesów deformacyjnych, a w konsekwencji właściwości wytrzymałościowe włókien (co będzie przedmiotem szczegółowej analizy w rozdziale 4.3.2).

Analiza współzależności w układzie: charakterystyka reologiczna roztworów przedziałniczych (zawierających różne nanododatki w ilości 3%) – przebieg procesu formowania – właściwości wytrzymałościowe nanokompozytowych włókien alginianowych była przedmiotem pracy [198].

Wszystkie badane roztwory przechowywane w temp. otoczenia wykazywały stabilność parametrów reologicznych n i k w ciągu 72 godzin.

Podsumowanie

Niezależnie od ilości i rodzaju wprowadzonego nanododatku ceramicznego wodne roztwory przędzalnicze alginianu sodowego są cieczami nienewtonowskimi rozrzedzonymi ścinaniem bez granicy płynięcia.

Ze zwiększeniem udziału poszczególnych nanododatków (z wyjątkiem TCP) w roztworze przędzalniczym z 1% do 5% związane jest pogłębienie nienewtonowskiego charakteru płynu, w stopniu uzależnionym od wielkości ich cząstek, skłonności do aglomeracji oraz wzajemnych oddziaływań z rozpuszczalnikiem i polimerem.

Uzależniona od rodzaju nanododatku oraz stopnia jego rozdrobnienia i skłonności do aglomeracji charakterystyka reologiczna płynu może warunkować przebieg procesu formowania. W konsekwencji wpływa to na różnice we właściwościach wytrzymałościowych nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego.

3.4. Sposób wytworzenia włókien alginianowych

3.4.1. Formowanie włókien

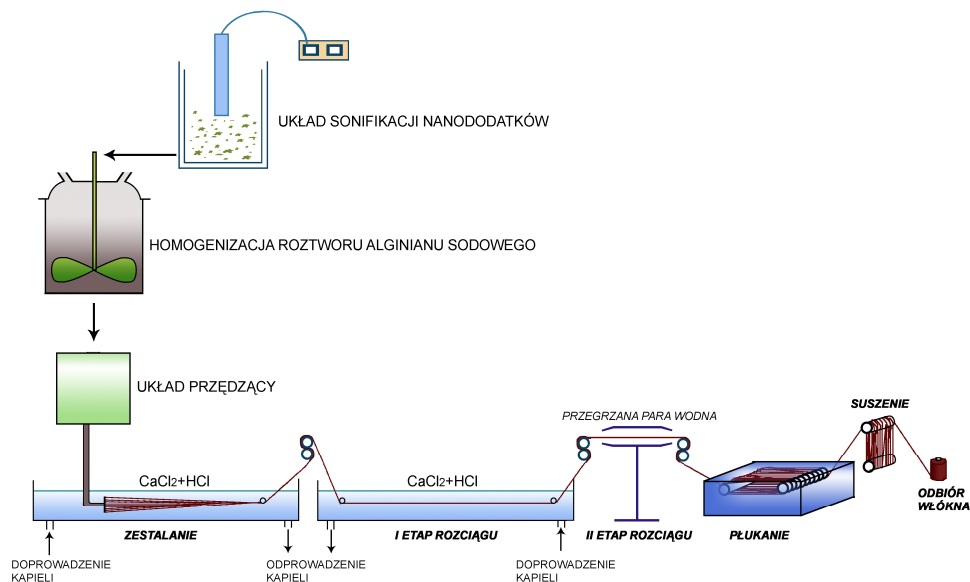
Włókna alginianowe formowano metodą z roztworu na mokro przy użyciu jako rozpuszczalnika wody destylowanej. Stosowano przędzarkę wielkolaboratoryjną, której konstrukcja umożliwiła stabilizację parametrów technologicznych na założonym poziomie, ciągłą ich kontrolę oraz dawała możliwość zmian parametrów 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 ciągłym obiegu, przy czym kąpiel koagulacyjna była doprowadzana współprądowo do biegu zestalanego włókna, natomiast kąpiel plastyfikująca była doprowadzana przeciwprądowo. Stężenia kąpeli utrzymywane były na stałym poziomie, poprzez korektę zmian składu w zbiornikach pośrednich, do których za pomocą mikropomp dozowano odpowiednią ilość czynnika zestalającego. Obieg kąpeli zapewniały pompy, a krotność wymiany wanny wynosiła około 25 razy na godzinę. Temperatury kąpeli przędzalniczych utrzymywano na żądanym poziomie z dokładnością $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, przy czym termostатовane były zarówno wanny, jak i pośrednie zbiorniki kąpeli.

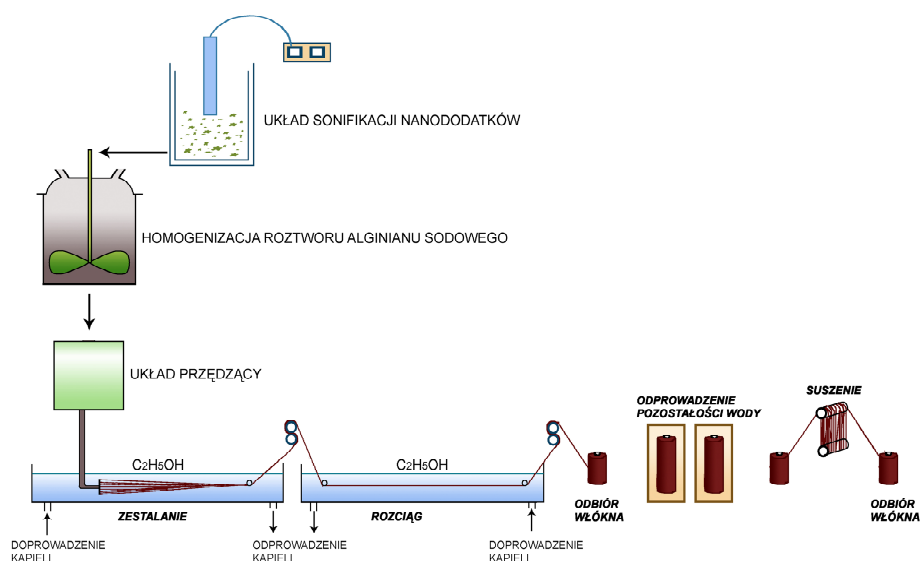
Odpowietrzony roztwór przędzalniczy, pod ciśnieniem około 3 atm, był podawany do pompki zębatej o wydajności $0,6\text{ cm}^3/\text{obrót}$. Pompka przetłaczała go dalej, przez filtr z okrywą z tkaniny bawełnianej i fajkę przędzalniczą, do filii zanurzonej w kąpeli zestalającej. Włókna formowano przy zastosowaniu dyszy 500 otworowej o średnicy otworków 0,08 mm.

Proces zestalania włókien z alginianu wapniowego prowadzono w kąpielach zawierających 3% wodny roztwór CaCl_2 z dodatkiem niewielkiej ilości kwasu solnego (0,03% HCl), o temperaturze 40°C . Wyciąg filierowy zmieniano w szerokim zakresie od +50% do +120%. Rozciąg włókien prowadzono dwuetapowo. Pierwszy etap procesu rozciąg realizowano w kąpeli plastyfikującej, o identycznym składzie jak kąpiel zestalająca i temperaturze 67°C . Drugi etap procesu rozciąg był prowadzony w środowisku przegrzanej pary wodnej o temp. $135\text{--}140^\circ\text{C}$. Po procesie rozciąg i płukania włókna były suszone w temp. 25°C w warunkach izometrycznych. Schemat układu do formowania włókien z alginianu wapnia został przedstawiony na rysunku 3.19. Dobór temperatur i stężeń kąpeli został omówiony w punkcie 3.4.2 niniejszej pracy.

W przypadku włókien z alginianu sodu proces zestalania włókien prowadzono w kąpielach zawierających 85% wodny roztwór $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ o temperaturze 12°C . Wyciąg filierowy zmieniano w szerokim zakresie od +30% do +90%. Rozciąg włókien prowadzono jednoetapowo, w kąpeli plastyfikującej, o 90-procentowym udziale $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ w temp. 12°C . Po procesie rozciąg, włókna odbierano w sposób ciągły, w postaci nawoju na szpuli. Dla włókien tych zastosowano dodatkowo obróbkę odwadniającą, polegającą na przetrzymywaniu nawoju w 95-procentowym alkoholu etylowym przez 24 godziny. Następnie włókna zostały poddane suszeniu w temperaturze około 25°C w warunkach izometrycznych. Schemat układu do formowania włókien z alginianu sodu został przedstawiony na rysunku 3.20.



Rysunek 3.19. Schemat formowania włókien z alginianu wapnia



Rysunek 3.20. Schemat formowania włókien z alginianu sodu

3.4.2. Dobór temperatury i stężenia kąpielii zestalającej i plastyfikującej w procesie formowania włókien z alginianu wapnia

Zawartość chlorku wapnia w kąpielii zestalającej jest jednym z parametrów wpływających na wymianę jonów sodowych na jony wapnia w alginianie, stanowiącym tworzywo włókien. Na szybkość tego procesu może także wywierać wpływ temperatura kąpielii zestalającej. W celu doboru wartości temperatury i stężenia CaCl₂ w kąpielii zestalającej i plastyfikacyjnej zrealizowano cztery różne warianty formowania włókien z alginianu wapnia. Kolejne etapy procesu formowania oraz charakteryzujące je parametry, dla wszystkich wariantów, są przedstawione w tabeli 3.5 oraz w pracy [197].

Tabela 3.5. Warianty procesu formowania włókien z alginianu wapnia

Symbol próbki	Zestalanie		Rozciąganie I etap		Rozciąganie II etap
	Kąpiel zestalająca		Kąpiel plastyfikacyjna		Przegrzana para wodna
	temperatura [°C]	stężenie CaCl ₂ [%]	temperatura [°C]	stężenie CaCl ₂ [%]	temperatura [°C]
AP 1	20	3	70	3	135
AP 2	40	3	70	3	135
AP 3	20	5	70	7	135
AP 4	40	5	70	7	135

Warunki formowania włókien dobierano w oparciu o następujące dwa kryteria:

- maksymalną zawartość wapnia we włóknie,
- najwyższe właściwości wytrzymałościowe włókien.

Charakterystykę włókien otrzymanych w poszczególnych wariantach przedstawiono w tabeli 3.6.

Tabela 3.6. Właściwości włókien z alginianu wapnia formowanych przy różnym stężeniu CaCl_2 w kąpeli zestalającej i plastyfikacyjnej

Symbol próbek	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Deformacja całkowita	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Względne wydłużenie przy zerwaniu [%]	Średnia zawartość wapnia [%]
AP 1	+70	63,10	3,0988	20,63	8,38	8,15
AP 2	+70	93,83	3,6827	23,48	9,45	9,22
AP 3	+70	96,63	3,7360	26,71	8,58	8,59
AP 4	+70	81,34	3,4454	25,70	9,07	7,66

Z analizy przeprowadzonych badań wynika, iż najwyższe wartości wytrzymałości właściwej uzyskuje się stosując podwyższone stężenia CaCl_2 , zarówno w kąpeli zestalającej, jak również w kąpeli plastyfikującej. Natomiast najwyższą zawartością wapnia, przy jednocześnie relatywnie wysokiej wytrzymałości właściwej (powyżej 23 cN/tex), charakteryzują się włókna formowane do kąpeli o 3-procentowym stężeniu CaCl_2 i temperaturze 40°C. Biorąc pod uwagę zastosowanie tych włókien do wytwarzania implantów wspierających i pobudzających proces odbudowy kości, duża zawartość wapnia jest niezmiernie pożądana. Niższa zawartość wapnia we włóknach zestalanych i poddawanych procesowi rozciągu w kąpielach o wyższej zawartości CaCl_2 może być spowodowana zbyt dużą „siłą wytrącającą”, a tym samym wytworzeniem na granicy faz sztywnej błonki zestalonego polimeru. Jej obecność utrudnia podstawienie jonów sodu występujących w alginianie sodu jonami wapnia pochodzącymi z kąpeli koagulacyjnej. Zjawisko to może pogłębiać się jeszcze bardziej w wyniku wprowadzenia do roztworu przedzalniczego nanododatków, które mogą powodować spowolnienie tych procesów. Podobny wpływ nanododatków został zaobserwowany w przypadku innego tworzywa włóknotwórczego [199, 203]. Tak więc najbardziej korzystne wydaje się prowadzenie procesu formowania do kąpeli zestalającej o 3% stężeniu CaCl_2 i temperaturze 40°C. W pierwszym etapie proces rozciągu powinien być prowadzony w kąpeli o tym samym udziale chlorku wapnia w temp. 70°C. Drugi etap rozciągu powinien być realizowany w środowisku przegrzanej pary wodnej o temp. 135°C. Uzyskane w tych warunkach włókna charakteryzują się wysoką zawartością wapnia, na poziomie 9,22% (przy maksymalnym teoretycznym udziale 10,27%, obliczonym w oparciu o budowę chemiczną) i wytrzymałością właściwą powyżej 23 cN/tex.

3.5. Struktura i właściwości wytworzonych włókien z alginianu wapnia

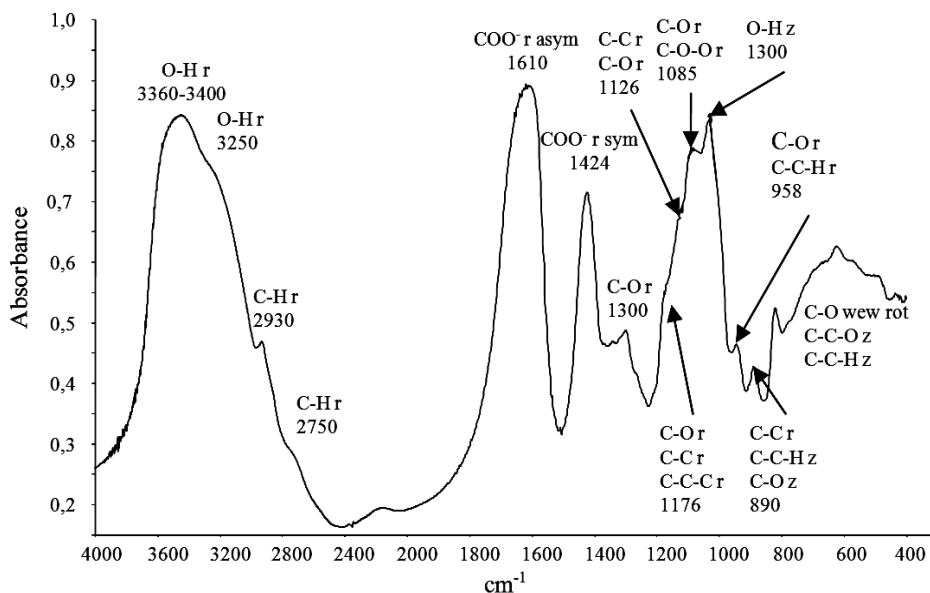
3.5.1. Struktura cząsteczkowa tworzywa włókien

W celu potwierdzenia budowy chemicznej oraz obecności w nich różnego rodzaju nanododatków ceramicznych wytworzone włókna z alginianu wapniowego poddano analizie z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz spektroskopii ramanowskiej FT-Raman.

Widmo FTIR włókien z alginianu wapnia przedstawione na *rysunku 3.21* charakteryzuje się obecnością następujących pasm:

- pasmo położone przy 3460 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających grupy O-H,
- dwa sygnały odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C-H, położone przy 2930 i 2750 cm^{-1} ,
- pasma pochodzące od drgań asymetrycznych (przy 1610 cm^{-1}) i symetrycznych (przy 1424 cm^{-1}) drgań rozciągających grupy COO^- .

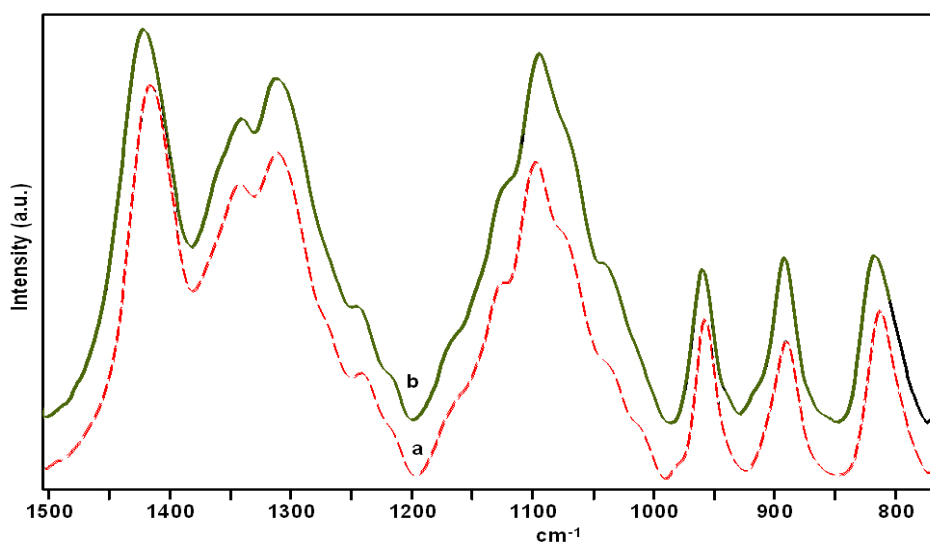
To ostatnie pasmo jest nieznacznie przesunięte dla alginianu sodowego i wynosi 1412 cm^{-1} [204].



Rysunek 3.21. Widmo FTIR włókien z alginianu wapnia

Ponadto w widmie włókien z alginianu wapnia występują pasma odpowiadające następującym drganiom: sygnał z maksimum przy 1300 cm^{-1} drgań rozciągających grupy C-O, nakładające się sygnały w zakresie $1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C-O, C-C i C-C-C z maksimum przy 1176 cm^{-1} , drgania rozciągające grupy C-C i C-O przy 1126 cm^{-1} , drgania rozciągające wiązania C-O, C-O-O przy 1085 cm^{-1} oraz drgania zginające wiązanie O-H przy 1300 cm^{-1} .

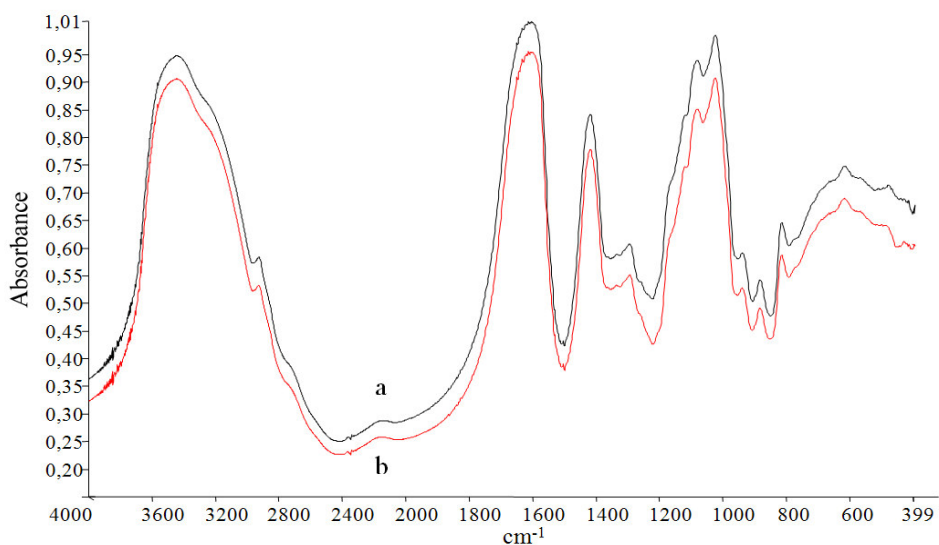
W zakresie poniżej 1000 cm^{-1} obserwuje się pasma drgań rozciągających grupy C-O i C-C-H przy długości fali 958 cm^{-1} , nałożone na siebie pasma drgań rozciągających grupy C-C i drgania zginające grupy C-C-H i C-O przy maksimum 890 cm^{-1} , jak również nałożone sygnały drgań zginających grupy C-C-O i C-C-H i drgań obrotowych grupy C-O w zakresie $850\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. W przypadku widm ramanowskich, przedstawionych na *rysunku 3.22*, charakterystyczne jest występowanie różnic dla włókien z alginianu sodowego i wapniowego pomiędzy położeniem pasm od asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających w grupie COO^- (podobnie jak to już stwierdzono przy opisie widma FTIR, *rysunek 3.21*).



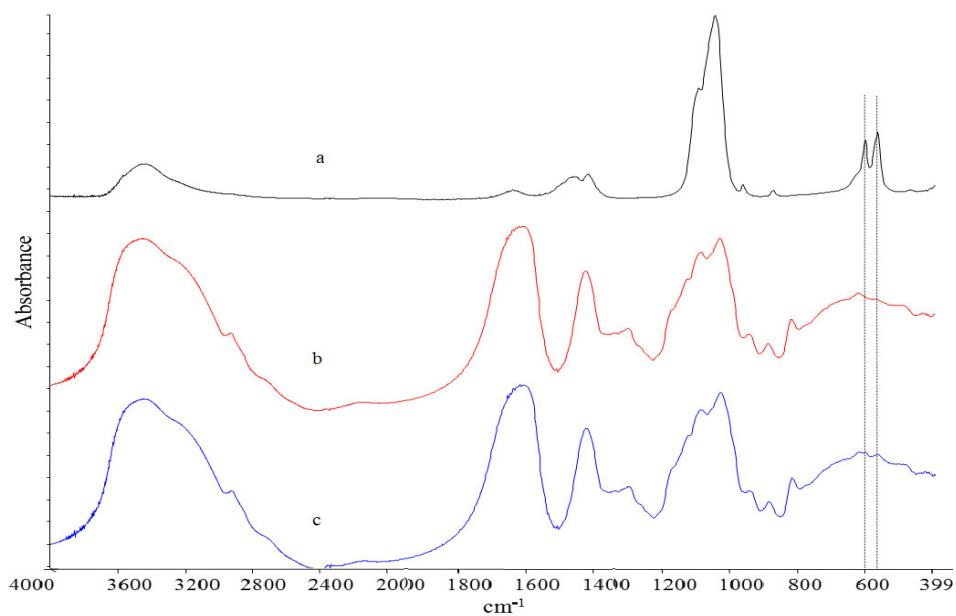
Rysunek 3.22. Widmo FT-Raman a) alginianu sodowego; b) włókien z alginianu wapnia

Na *rysunku 3.23* przedstawione są widma FTIR włókien z alginianu wapnia (a) oraz włókien alginianu wapnia z nanokrzemionką (b). Widma te charakteryzują się identycznymi sygnałami charakterystycznych drgań dla włókien z alginianu wapnia położonymi przy tych samych długościach fali. W przypadku widma włókien z alginianu wapnia zawierającego 3% nanokrzemionki występuje charakterystyczne dla wiązania Si-O nanokrzemionki słabe pasmo przy długości fali 470 cm^{-1} .

Dla włókien zawierających nanohydroksyapatyt, w widmie FTIR, w porównaniu z widmem włókien z alginianu wapnia, pojawiają się sygnały pochodzące od drgań wahadłowych grupy P-O położone przy 603 i 566 cm^{-1} , pasma te potwierdzają obecność cząstek hydroksyapatytu w tworzywie włókna (*rysunek 3.24*).



Rysunek 3.23. Widmo FTIR a) włókien z alginianu wapnia;
b) włókien z alginianu wapnia zawierających 3% nanokrzemionki

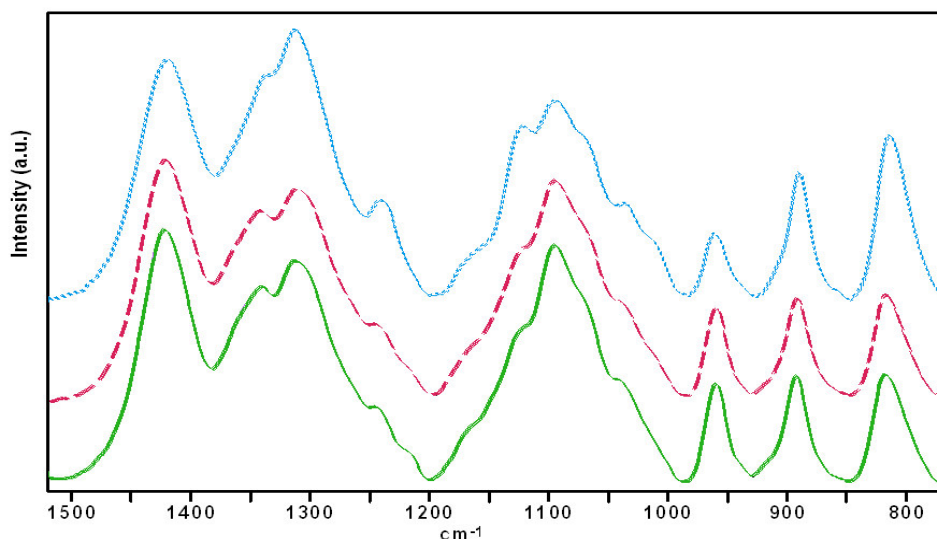


Rysunek 3.24. Widmo FTIR a) nanohydroksyapatytu; b) włókien z alginianu wapnia;
c) włókien z alginianu wapnia zawierających 3% nanohydroksyapatytu

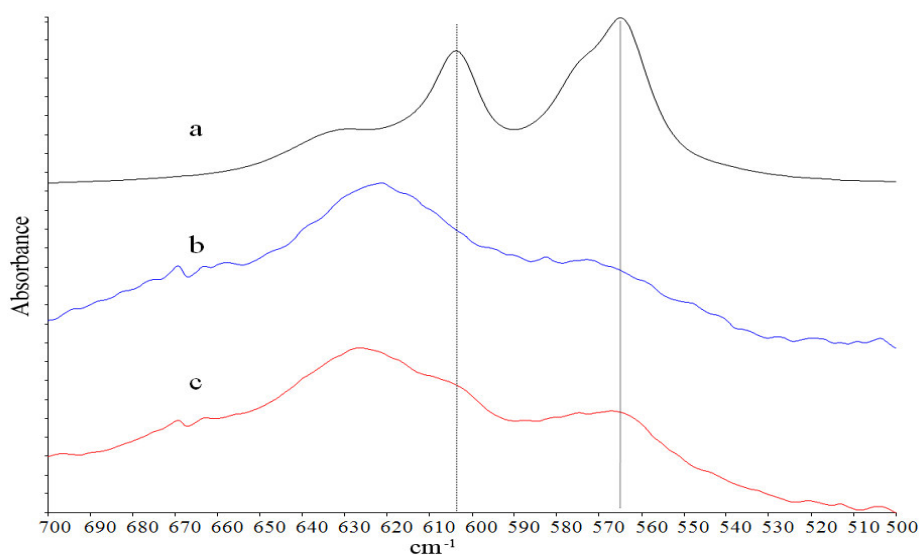
Jednocześnie, w przypadku widm włókien zawierających HAp, w obrębie pasm drgania szkieletowego C-C ($\nu_1 = 816 \text{ cm}^{-1}$), drgania rozciągającego C-O ($\nu_2 = 890 \text{ cm}^{-1}$) oraz drgań C-C-H i C-C-O ($\nu_3 = 958 \text{ cm}^{-1}$), następuje wzrost intensywności pasm 816 cm^{-1} i 890 cm^{-1} w porównaniu do widm włókien z alginianu wapnia bez nanododatku oraz zawierającego nanokrzemionkę. W przypadku włókien zawierających HAp stosunek intensywności tych pasm $\nu_1:\nu_2:\nu_3$ można przedstawić jako 4:3:2, a w przypadku alginianu wapnia bez i z nanokrzemionką jako 1:1:1 (rysunek 3.25).

Podobnie jak dla włókien z alginianu wapnia zawierającego HAp w widmie FTIR włókien z dodatkiem TCP pojawiają się sygnały pochodzące od drgań wahadłowych grupy P-O, położone przy 603 i 566 cm^{-1} (rysunek 3.26).

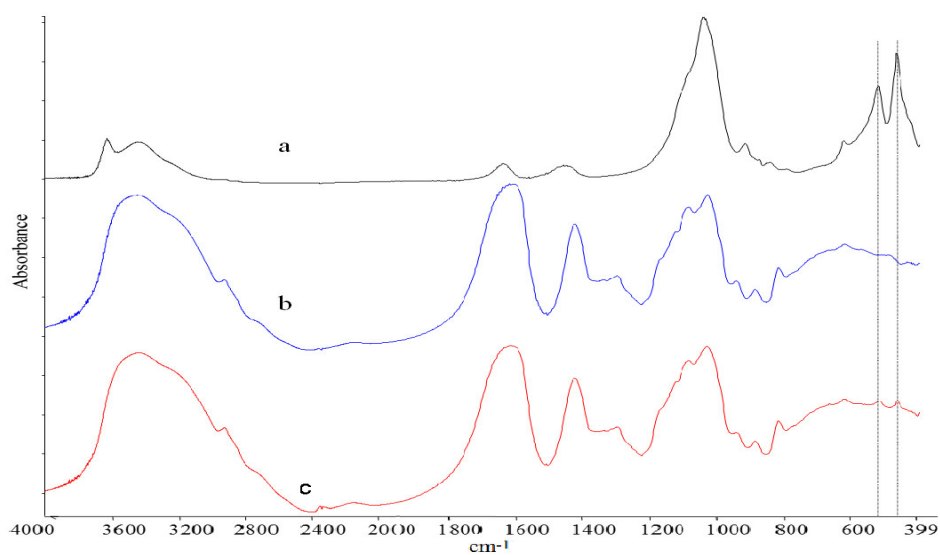
Dla włókien zawierających montmorylonit (rysunek 3.27) charakterystyczne jest występowanie pasm pochodzących od wprowadzonego do tworzywa włókien montmorylonitu, a mianowicie pasma odpowiadającego drganiom zginającym grupy Al-O-H przy 518 cm^{-1} oraz pasma drgań zginających grupy Si-O przy 470 cm^{-1} . Natomiast w przypadku włókien zawierających bioszkło widmo FTIR (rysunek 3.28) charakteryzuje się sygnałami drgań charakterystycznych dla alginianu wapnia położonymi przy tych samych długościach fali, brak jest natomiast wyodrębnionych sygnałów pochodzących od wiązań charakterystycznych tylko dla bioszkła. A zatem na podstawie widm FTIR trudne staje się potwierdzenie obecności bioszkła we włóknach z alginianu wapnia zawierających ten nanododatek.



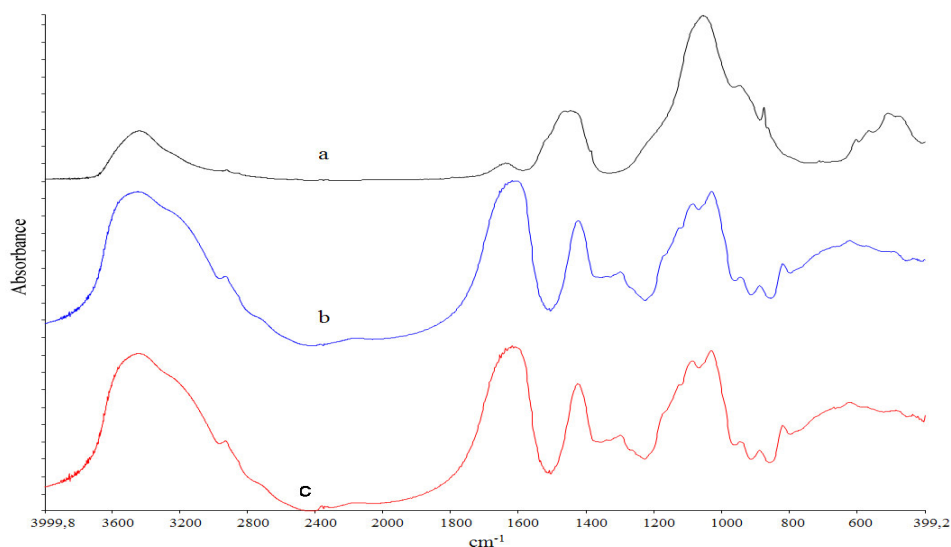
Rysunek 3.25. Widmo FT-Raman włókien z alginianu wapnia (– kolor zielony), włókien z alginianu wapnia zawierających 3% nanokrzemionki (-- kolor czerwony) oraz włókien z alginianu wapnia zawierających 3% nanohydroksyapatytu (·· kolor niebieski)



Rysunek 3.26. Widmo FTIR a) TCP; b) włókien z alginianu wapnia;
c) włókien z alginianu wapnia zawierających 3% TCP



Rysunek 3.27. Widmo FTIR a) MMT; b) włókien z alginianu wapnia;
c) włókien z alginianu wapnia zawierających 3% MMT



Rysunek 3.28. Widmo FTIR a) bioszklą; b) włókien z alginianu wapnia; c) włókien z alginianu wapnia zawierających 3% bioszklą

Podsumowanie

W oparciu o wyniki badań, wykonanych metodami spektroskopii w podczerwieni FTIR oraz spektroskopii ramanowskiej, potwierdzono obecność w tworzywie włókien z alginianu wapniowego nanododatków ceramicznych, wprowadzonych do roztworu przędzalniczego alginianu sodowego w wodzie (z wyjątkiem bioszklą). Można więc uznać, iż w zależności od rodzaju wprowadzonego nanododatku tworzywo poszczególnych typów włókien stanowi kompozyt: alginian wapnia-nanododatek ceramiczny, a otrzymane włókna ze względu na nanometryczne rozmiary tych ceramicznych nanododatków można określić mianem nanokompozytowych.

3.5.2. Struktura porowata i właściwości sorpcyjne nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia

Analizę porównawczą struktury porowatej i właściwości sorpcyjnych różnego typu nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego przeprowadzono w oparciu o wyniki badań dotyczących włókien zawierających 3-procentowy udział TCP, MMT oraz bioszklą, będące efektem niniejszej pracy i przedstawione w publikacjach [205,206]. W analizie uwzględniono także wyniki badań uzyskane w ramach realizacji Grantu Rozwojowego nr R0804303, którego autor rozprawy był głównym wykonawcą oraz autorem i współautorem publikacji. Dotyczyły one wytwarzania włókien alginianowych o 3-procentowej zawartości nanododatków HAp oraz SiO₂.

Przedmiotem analizy były włókna otrzymane przy różnym wyciągu filierowym i związanej z tym różną wielkością deformacji w etapie rozciągania. Określono wpływ tych parametrów na strukturę porowatą i właściwości sorpcyjne różnego typu nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego.

Odniesienie uzyskanych wyników do struktury porowatej i właściwości sorpcyjnych włókien niezawierających nanododatku umożliwiło określenie wpływu, jaki wywiera obecność nanododatku w tworzywie włókien na zmiany tych wskaźników. Od właściwości sorpcyjnych włókien alginianowych uzależnione jest bowiem pochłanianie płynów fizjologicznych przez składnik włóknisty biokompozytu, zdolność do przechodzenia włókien w postać żelu oraz ich resorpcja połączona z uwalnianiem nanododatku, a więc procesy decydujące o powstawaniu dodatkowej porowatości i działaniu całego biokompozytu.

Wiadomo, iż porowatość włókien jest wypadkową warunków formowania oraz zachowania się roztworu polimeru po wyjściu z kanałika filii. W przypadku włókien z alginianów metali dwuwartościowych przyjmuje się, że procesowi wymiany jonów podczas zestalania towarzyszy etap powstawania żelu. Żele takie ulegają synerezie, w trakcie której dochodzi do zagęszczenia ich struktury. Rodzaj powstającego żelu jest uzależniony od budowy tworzywa włókna. Gdy tworzywem jest alginian wysokoguluronowy, powstają tzw. żele twarde ("sztywne"), ulegające w znacznym stopniu synerezie, co prowadzi do uzyskania włókien o niższej porowatości [194]. W przypadku gdy w łańcuchu makrocząsteczki przeważają bloki pochodzące od kwasu mannuronowego (co występuje dla analizowanych włókien nanokompozytowych), powstające żele są tzw. żelami miękkimi. Uzyskanie włókien o znacząco wyższej porowatości (tabela 3.7 i 3.8) w porównaniu do włókien, których tworzywem był alginian wysokoguluronowy, sugeruje, iż powstałe w tym przypadku żele w mniejszym stopniu ulegają zjawisku synerезy. W wyniku tego struktura zestalającego się włókna ulega mniejszemu zagęszczeniu. Świadczyć o tym może również przekrój poprzeczny włókien, którego kształt jest bardzo zbliżony do okrągłego (co opisano w rozdziale 3.5.4 niniejszej pracy).

Natomiast włókna uzyskane z alginianu wysokoguluronowego wykazywały przekrój spłaszczony, zbliżony do ziarna fasoli [194].

Tabela 3.7. Struktura porowata włókien z alginianu wapnia zawierających nanododatek HAp i TCP oraz włókien bez nanododatku

Symbolpróbki	Stosowany nanododatek	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Całkowita objętość porów (P) [cm ³ /g]	Objętość porów z zakresu 3-1000nm (P ₁) [cm ³ /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna [m ² /g]
AC 1	Bez nanododatku	+50	101,78	0,102	0,066	10,51
AC 2		+70	120,40	0,376	0,296	50,71
AC 3		+90	109,18	0,203	0,089	14,00
AC 4		+110	87,81	0,257	0,143	21,51
AC 5		+120	97,00	0,303	0,197	31,13

Tabela 3.7 (cd.)

AH 1	HAp	+50	110,66	0,139	0,063	4,93
AH 2		+70	103,58	0,222	0,140	11,90
AH 3		+90	97,90	0,245	0,125	21,15
AH 4		+110	99,72	0,220	0,077	4,67
AH 5		+120	76,92	0,213	0,107	3,02
AT 1	TCP	+50	90,14	0,286	0,196	35,40
AT 2		+70	89,27	0,163	0,078	11,27
AT 3		+90	92,69	0,320	0,244	36,58
AT 4		+110	82,39	0,318	0,214	42,13
AT 5		+120	76,45	0,260	0,137	20,36

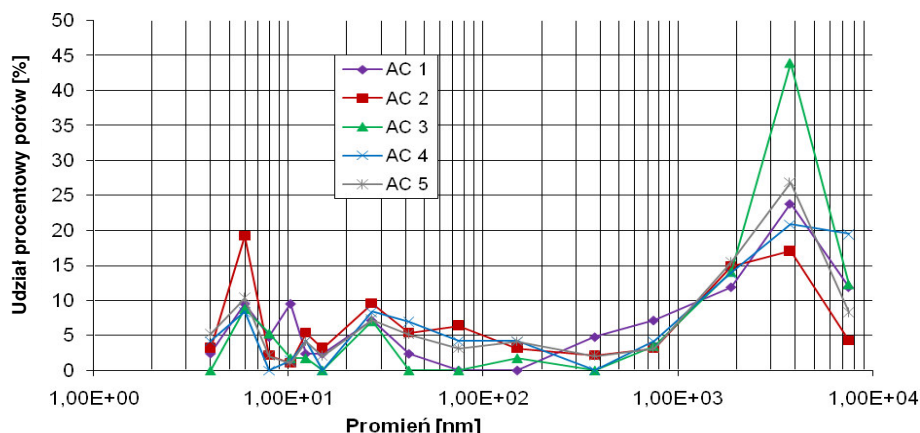
Tabela 3.8. Struktura porowata włókien z alginianu wapnia zawierających nanododatek SiO₂, bioszkło oraz MMT

Symbolpróbki	Stosowany nanododatek	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Całkowita objętość porów (P) [cm ³ /g]	Objętość porów z zakresu 3-1000 nm (P ₁) [cm ³ /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna [m ² /g]
AS 1	SiO ₂	+50	91,67	0,170	0,093	8,17
AS 2		+70	88,09	0,172	0,077	8,44
AS 3		+90	88,10	0,216	0,106	11,80
AS 4		+110	73,11	0,259	0,143	20,84
AS 5		+120	73,10	0,211	0,098	12,06
AB 1	Bioszkło	+50	89,44	0,176	0,093	10,94
AB 2		+70	91,60	0,143	0,059	6,53
AB 3		+90	85,39	0,239	0,126	20,03
AB 4		+110	79,06	0,213	0,102	10,16
AB 5		+120	61,02	0,203	0,100	15,64
AM 1	MMT	+50	93,22	0,184	0,127	12,48
AM 2		+70	100,66	0,171	0,091	14,95
AM 3		+90	93,30	0,157	0,089	6,72
AM 4		+110	95,62	0,252	0,140	19,81
AM 5		+120	55,63	0,256	0,172	28,58

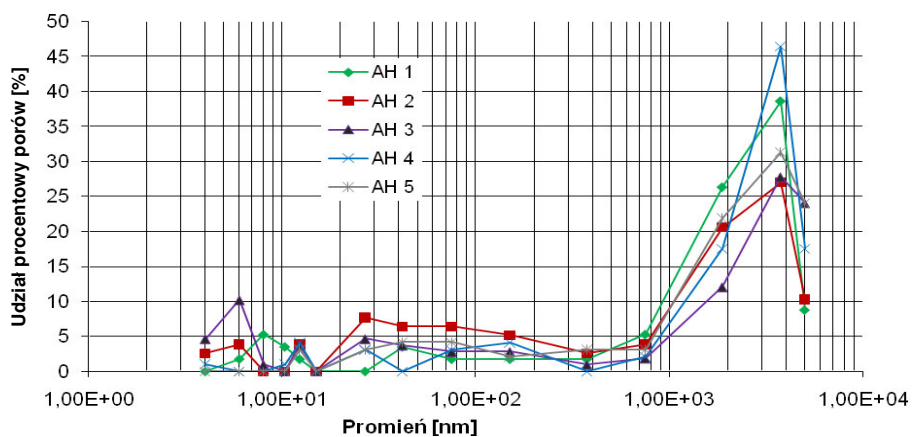
Z analizy charakteru struktury porowatej (rysunki 3.29-3.34) wynika, iż niezależnie od stosowanej wartości wyciągu filierowego, wszystkie typy analizowanych włókien odznaczają się podobnym charakterem krzywych rozkładu rozmiarów porów. We wszystkich przypadkach obserwuje się występowanie pierwszego niskiego maksimum w obrębie porów o najmniejszych rozmiarach. W zakresie porów o największych promieniach występuje charakterystyczne wysokie maksimum. Wysokości obu tych maksimów są zróżnicowane i uzależnione od wartości wyciągu filierowego stosowanego przy wytwarzaniu tych włókien. Jednak różnice w charakterze struktury porowatej oraz wartościach całkowitej objętości porów występujące dla różnego typu nanokompozytowych włókien alginianowych (formowanych przy różnej wartości wyciągu filierowego) tylko w ograniczonym

stopniu przekładają się na ich właściwości sorpcyjne. Z analizy właściwości sorpcyjnych włókien z alginianu wapnia zawierających nanododatki HAp, TCP, MMT, SiO₂ i bioszkló oraz włókien bez nanododatku wynika, iż zwiększenie wartości wyciągu filierowego nie powoduje istotnych zmian tych właściwości. Prawdopodobnie ta występuje pomimo różnic w całkowitej objętości porów badanego materiału włóknistego. Dla wszystkich typów włókien zawierających wszystkie stosowane nanododatki całkowita objętość porów zawiera się w granicach 0,14-0,32 cm³/g. Natomiast dla włókien niezawierających nanododatku zakres ten jest szerszy i wynosi 0,1-0,38 cm³/g. Od wartości wyciągu filierowego i deformacji w etapie rozciągania zależą zmiany całkowitej objętości porów w funkcji obu tych parametrów procesowych, co zostało przedstawione na wykresach (rysunek 3.35 i 3.36). Zależność ta wykazuje maksimum, którego położenie dla włókien zawierających dany nanododatek uzależnione jest od wartości wyciągu filierowego.

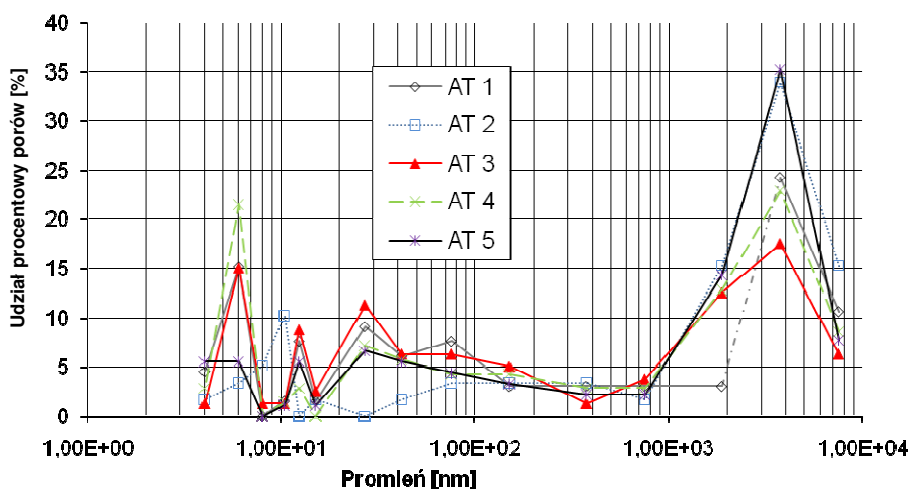
Generalnie można zaobserwować, iż dla wszystkich włókien zawierających stosowane nanododatki wyższe wartości całkowitej objętości porów uzyskuje się stosując podczas ich formowania wyciąg filierowy powyżej 90%. W przypadku włókien bez nanododatku najwyższą wartość całkowitej objętości porów wykazują włókna formowane przy wyciągu +70%. Jednocześnie porowatość włókien nanokompozytowych w zakresie do 1000 nm (P₁) jest niska i zawiera się w granicach (0,059-0,172 cm³/g). Całkowita objętość porów materiału włóknistego (P) obejmuje zarówno porowatość samych włókien (P₁), jak i porowatość wynikającą ze zdefektowania powierzchni włókien oraz przestrzeni pomiędzy monofilamentami (P₂). Na podstawie analizy przekrojów poprzecznych włókien i ich widoków wzdłużnych oraz w oparciu o badania Nagy i innych [207] przyjęto, iż za porowatość włókien odpowiadają pory, których promień jest z zakresu 3-1000 nm. Natomiast drugi zakres porowatości (P₂) obejmuje pory z zakresu od 1000 do 7500 nm.



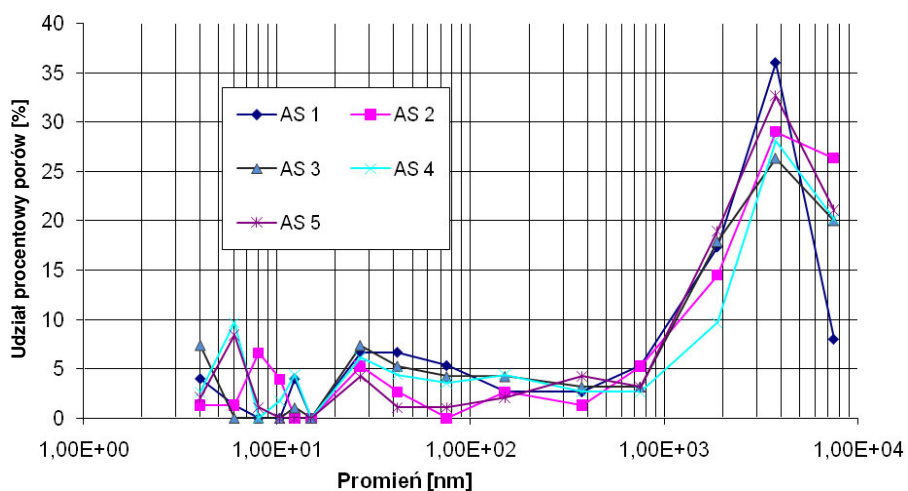
Rysunek 3.29. Rozkład rozmiarów porów w funkcji ich promienia dla włókien bez nanododatku



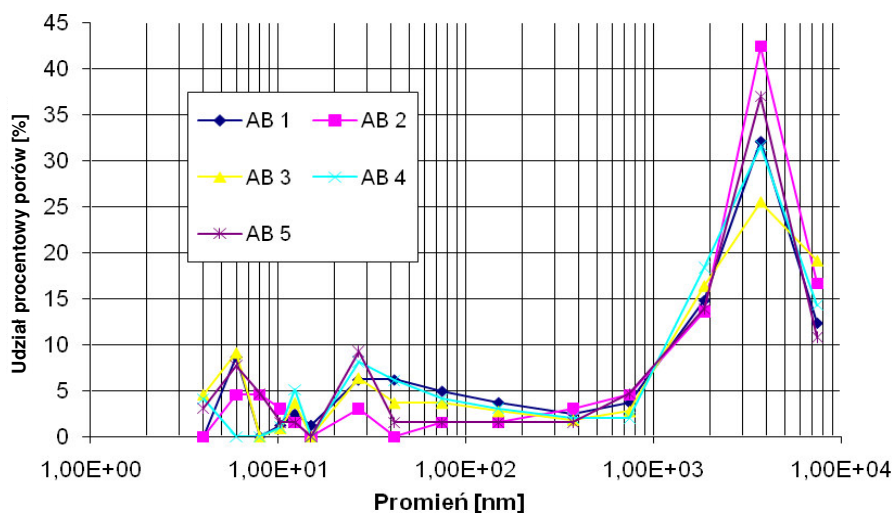
Rysunek 3.30. Rozkład rozmiarów porów w funkcji ich promienia dla włókien zawierających nanododatek hydroksyapatytu (HAp)



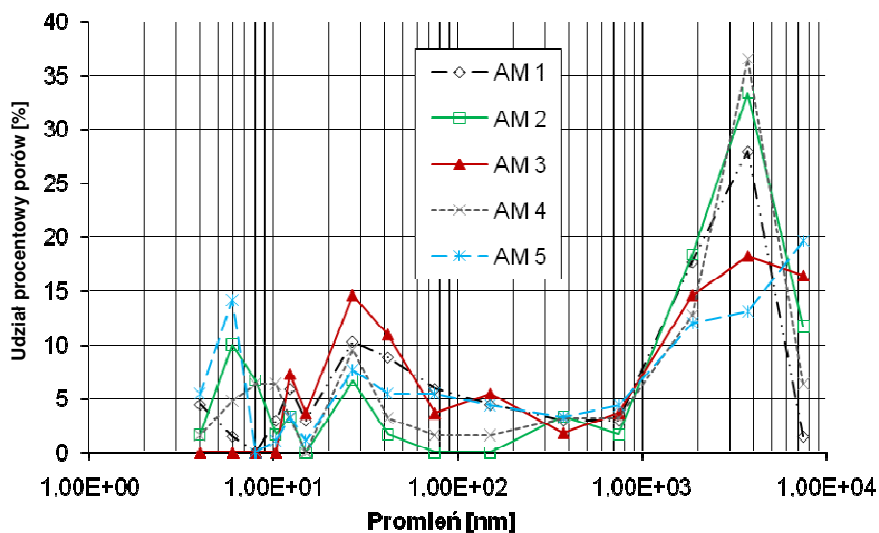
Rysunek 3.31. Rozkład rozmiarów porów w funkcji ich promienia dla włókien zawierających nanododatek trójfosforanu wapnia (TCP)



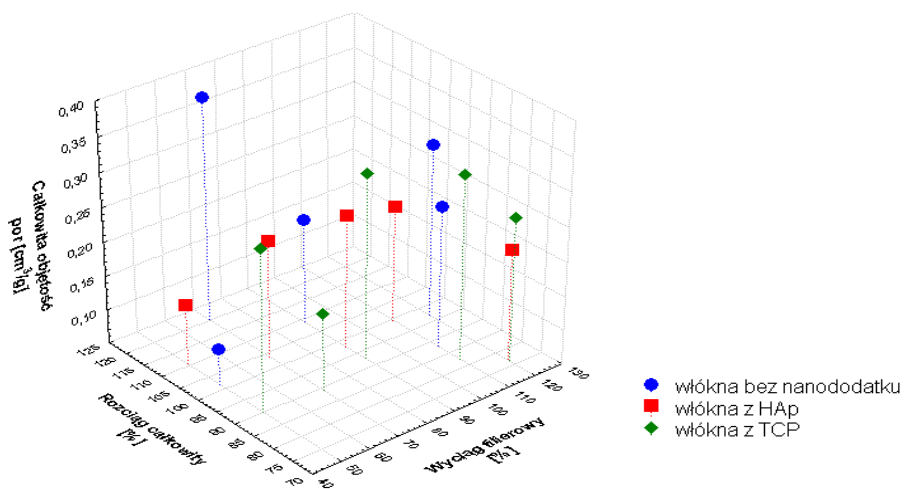
Rysunek 3.32. Rozkład rozmiarów porów w funkcji ich promienia dla włókien zawierających nanododatek krzemionki (SiO_2)



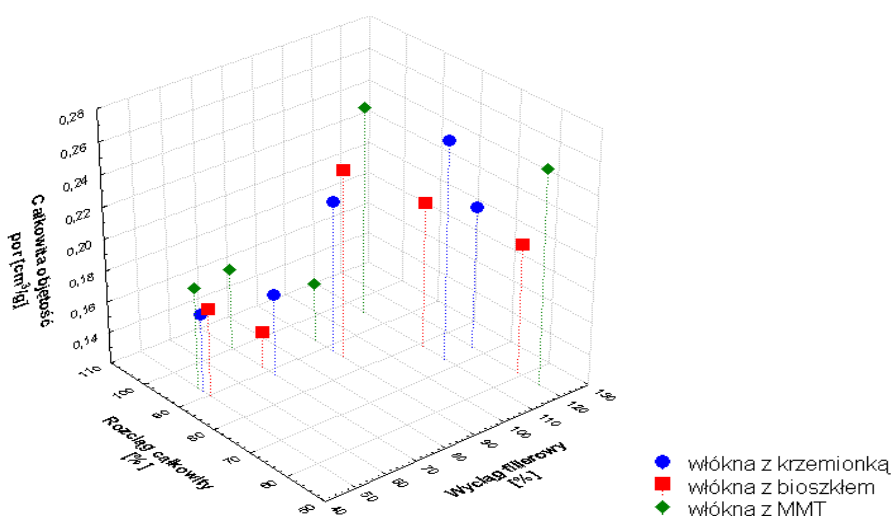
Rysunek 3.33. Rozkład rozmiarów porów w funkcji ich promienia dla włókien zawierających nanododatek chitosana



Rysunek 3.34. Rozkład rozmiarów porów w funkcji ich promienia dla włókien zawierających nanododatek montmorylonitu (MMT)



Rysunek 3.35. Zależność całkowitej objętości porów od wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego, dla włókien zawierających nanododatek hydroksyapatytu (HAp) i trójfosforanu wapnia (TCP) oraz dla włókien bez nanododatku



Rysunek 3.36. Zależność całkowitej objętości porów od wyciągu filerowego i rozciągu całkowitego, dla włókien zawierających nanododatek krzemionki (SiO_2), bioszklą oraz montmorylonitu (MMT)

Z porównania właściwości sorpcyjnych wszystkich typów nanokompozytowych włókien wynika, iż podobnie jak dla włókien bez nanododatku zarówno sorpcja wilgoci w 65% RH, jak i 100% RH jest zdeterminowana hydrofilowym charakterem tworzywa. Sorpcja wilgoci w 65% RH wszystkich typów włókien zawiera się w granicach 23,19-25,66%. Natomiast sorpcja wilgoci w 100% RH (w zależności od wyciągu filerowego) zawiera się w granicach 44,03-48,83% dla włókien zawierających HAP, TCP i MMT (*tabela 3.9 i 3.10*). Dla włókien zawierających SiO_2 oraz bioszklę zakres ten obejmuje nieco niższe wartości i wynosi 42,37-48,34% (*tabela 3.10*). Włókna niezawierające nanododatku charakteryzują się (niezależnie od wartości wyciągu filerowego, przy którym były formowane) zbliżoną sorpcją wilgoci w 100% RH, na poziomie 47,25-47,98% (*tabela 3.9*).

Na wartość tego wskaźnika wpływa także objętość porów w zakresie do 1000 nm oraz charakter wytworzonej struktury porowatej. Jednak w przypadku hydrofilowego tworzywa wpływ ten jest ograniczony. Nie tylko porowatość analizowanych typów włókien nanokompozytowych w zakresie do 1000 nm (P_1) jest na niskim poziomie, ale również rodzaj struktury porowatej w tym zakresie ulega niewielkim zmianom. Świadczy o tym charakter krzywych obrazujących udziały procentowe porów w funkcji ich promienia (*rysunki 3.29-3.34*). Za sorpcję wilgoci w 100% RH odpowiedzialne są bowiem pory zdolne do pochłaniania wilgoci na zasadzie zjawiska kondensacji kapilarnej (odpowiadają temu pierwsze maksima na *rysunkach 3.29-3.34*).

Tabela 3.9. Właściwości sorpcyjne włókien z alginianu wapnia zawierających nanododatek HAp i TCP oraz włókien bez nanododatku

Symbol próbki	Stosowany nanododatek	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Średnia zawartość wapnia [%]	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]
AC 1	Bez nano-dodatku	+50	101,78	8,66	24,63	47,98	101,46
AC 2		+70	120,40	8,85	24,14	47,59	83,00
AC 3		+90	109,18	9,00	24,49	47,56	86,23
AC 4		+110	87,81	8,72	24,45	47,25	88,87
AC 5		+120	97,00	9,13	24,41	47,27	84,98
AH 1	HAp	+50	110,66	8,96	25,39	48,23	94,74
AH 2		+70	103,58	9,46	24,21	44,03	90,15
AH 3		+90	97,90	9,08	24,38	44,57	84,50
AH 4		+110	99,72	9,80	24,07	46,81	83,86
AH 5		+120	76,92	9,84	24,50	46,44	95,98
AT 1	TCP	+50	90,14	9,58	23,19	46,68	97,61
AT 2		+70	89,27	9,42	25,47	47,85	92,99
AT 3		+90	92,69	9,40	23,77	45,55	85,62
AT 4		+110	82,39	10,11	23,50	45,17	86,30
AT 5		+120	76,45	10,20	23,66	48,83	102,16

Tabela 3.10. Struktury porowata włókien z alginianu wapnia zawierających nanododatek SiO₂, bioszkle oraz MMT

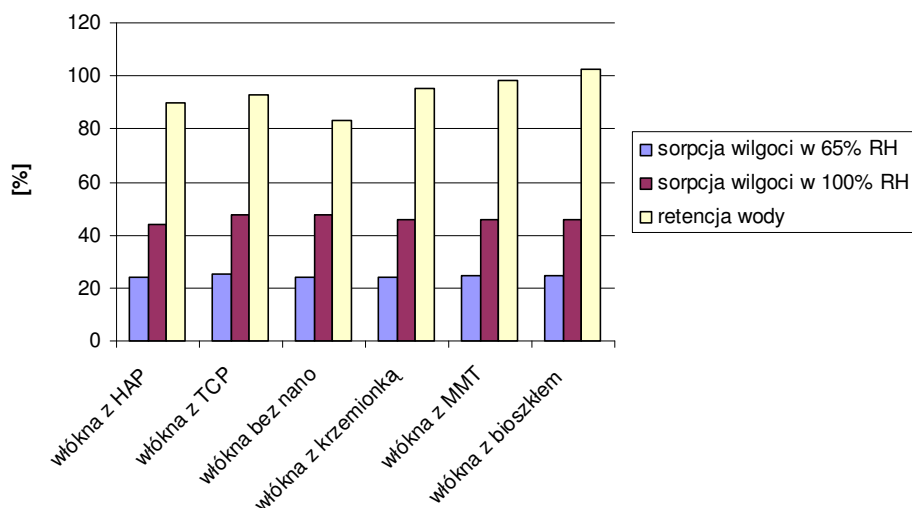
Symbol próbki	Stosowany nanododatek	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Średnia zawartość wapnia [%]	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]
AS 1	SiO ₂	+50	91,67	7,82	23,98	45,97	99,75
AS 2		+70	88,09	8,59	24,01	45,81	95,22
AS 3		+90	88,10	8,33	24,80	45,71	89,11
AS 4		+110	73,11	8,91	25,66	45,76	91,70
AS 5		+120	73,10	8,27	24,00	42,37	86,58
AB 1	Bioszkle	+50	89,44	8,77	23,21	42,34	106,33
AB 2		+70	91,60	8,62	24,13	45,87	95,86
AB 3		+90	85,39	8,72	24,50	46,02	102,36
AB 4		+110	79,06	8,50	24,37	45,68	104,65
AB 5		+120	61,02	8,51	24,86	48,34	118,40
AM 1	MMT	+50	93,22	7,61	25,65	46,65	107,46
AM 2		+70	100,66	8,54	24,73	45,85	98,16
AM 3		+90	93,30	8,32	24,79	45,63	101,25
AM 4		+110	95,62	8,28	25,46	46,63	96,49
AM 5		+120	55,63	8,38	25,59	45,76	118,70

Natomiast wysokie maksima w zakresie porów bardzo dużych o rozmiarach do 7500 nm (P₂) dotyczą (jak to już wspomniano) pustych przestrzeni pomiędzy włóknami, jak również mogą wynikać ze zdefektowania powierzchni. Ich udział jest jednak istotny, ponieważ pory te (obecne również w materiale kompozytowym)

sprzyjać będą wnikaniu płynów ustrojowych oraz adhezji nowo powstałych komórek. Tego typu porowatość materiału włóknistego może wpływać także na wartość retencji wody. Wy tłumaczenie wysokich wartości retencji wody włókien alginianowych, może być następujące: zgodnie z podawaną przez licznych autorów złożoną strukturą wody [208] występuje w niej, w wyniku licznych oddziaływań prowadzących do powstawania wiązań wodorowych, uporządkowana struktura przestrzenna. Częsteczki wody nie przylegają ściśle jedna do drugiej, a pomiędzy nimi występują znaczne wolne przestrzenie. Przyczyną tego jest kształt cząsteczki wody oraz ukierunkowanie wiązań wodorowych. Stopniowe przyłączanie się kolejnych cząsteczek prowadzi do powstawania policzasteczkowego uporządkowanego asocjatu, tzw. klasteru. Klastery posiadają względnie dużą powierzchnię. Wiązania wodorowe wewnątrz klasteru są bardziej stabilne niż wiązania wodorowe występujące na jego powierzchni. Klastery takie oddzielone są od siebie jedną lub dwiema warstwami pojedynczych cząsteczek. Mają one także zdolność do rozpadu i ciągłego powstawania nowych asocjatów. W przypadku włókien alginianowych, silnie hydrofilowych, może dojść do przyłączenia takich asocjatów do powierzchni wewnętrznej kapilary o dużych rozmiarach i znacznego jej wypełnienia. Może dochodzić także do połączenia polimorficznych klasterów wody za pomocą mostków wodorowych z niepodstawionymi grupami $-OH$ tworzywa włókien, co warunkuje ich większą trwałość. Prowadzić to będzie do zatrzymywania wody zarówno wewnątrz kapilar, jak i na powierzchni włókien, a w szczególności w defektach ich powierzchni. Wartość retencji wody rozpatrywanych włókien będzie związana nie tylko z porowatym charakterem ich struktury, ale także z możliwością wnikania wody do obszarów amorficznych tworzywa oraz jej zatrzymywania w typowej dla włókien z alginianu metali dwuwartościowych strukturze typu "egg-box" Towarzyszy temu znane dla hydrofilowego tworzywa zjawisko zwiększenia wymiarów poprzecznych włókien (pęcznienie). Natomiast w przypadku hydrofobowego tworzywa zjawisko pęcznienia nie występuje, a za wartość retencji odpowiadają głównie pory tzw. duże, z zakresu (75-750 nm) [201]. Wartość retencji wody włókien z alginianu wapnia zawierających HAp i bez nanododatku, w zależności od stosowanego wyciągu filierowego, zawiera się w granicach od 83 do 101%. Włókna zawierające SiO_2 oraz TCP wykazują wartość retencji wody na poziomie 85-102%. Natomiast włókna zawierające MMT i bioszkło wykazują wyższe wartości retencji wody, w zakresie od 95-118%. Różnice w wartości retencji wody analizowanych rodzajów włókien mogą w pewnym stopniu wynikać także z różnej budowy chemicznej wprowadzanych nanododatków i ich aglomeryzacji. Jest ona bardziej widoczna (*rysunki 3.10-3.14, rozdział 3.3.2*) w przypadku nanododatku bioszkła i MMT w porównaniu do pozostałych nanododatków. W takiej sytuacji wpływ zmiennych parametrów procesu formowania wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego na wartość retencji wody wszystkich typów rozpatrywanych włókien jest trudny do zdefiniowania.

Z porównania właściwości sorpcyjnych wszystkich typów włókien formowanych przy stałej wartości wyciągu filierowego +70% (korzystnej ze względu na ich właściwości wytrzymałościowe – analizowane w *rozdziale 3.5.3*) wynika, iż

rodzaj nanododatku, a także jego budowa chemiczna praktycznie nie wpływają na ich właściwości sorpcyjne. Wartość sorpcji wilgoci w 65% RH wszystkich włókien jest na poziomie 24,01%-25,47% (rysunek 3.37).



Rysunek 3.37. Porównanie sorpcji wilgoci w 65% RH i 100% RH oraz retencji wody dla włókien alginianowych formowanych przy wyciągu filierowym +70%

Również wartości sorpcji wilgoci w 100% RH są zbliżone i wynoszą od 44 do 45,8% w przypadku wszystkich rodzajów włókien zawierających stosowane nanododatki, z wyjątkiem TCP. Sorpcja wilgoci w 100% RH włókien zawierających ten nanododatek, podobnie jak włókien bez nanododatku, jest nieznacznie wyższa i wynosi około 47,8% (rysunek 3.37). Świadczy to o tym, iż przy hydrofilowym charakterze tworzywa, obecność w nim nanododatków, pomimo ich różnej budowy chemicznej, nie powoduje istotnych zmian we właściwościach sorpcyjnych włókien.

Nieco większe różnice występują w wartościach retencji wody włókien nanokompozytowych. Dla włókien formowanych przy tej samej wartości wyciągu filierowego (+70%), jest ona na poziomie 90,15%-95,16%. Wyjątek stanowią włókna zawierające MMT, dla których wartość retencji jest rzędu 98,16% (rysunek 3.37). Jest to zrozumiałe ze względu na możliwość zatrzymywania wody w przestrzeniach międzywarstwowych tego nanododatku. W porównaniu z tym, włókna nie zawierające nanododatków wykazują najniższą wartość retencji wody, na poziomie 83%. Jest to prawdopodobnie związane z charakterem ich struktury porowatej, która odznacza się, przy najwyższej ze wszystkich włókien wartości całkowitej objętości porów, rzędu 0,37 cm³/g, dużą powierzchnią wewnętrzną, dochodzącą do 50 m²/g, co sugeruje przewagę w wytworzonej strukturze porów małych. Jak wiadomo, ich udział nie stanowi jednak o wartości retencji wody.

Podsumowanie

Wysokie właściwości sorpcyjne włókien z alginianu wapniowego, zarówno bez nanododatku, jak i zawierających różnego rodzaju ceramiczne nanododatki, są zdeterminowane hydrofilowym charakterem tworzywa. Stanowi to przyczynę, iż właściwości sorpcyjne wszystkich typów nanokompozytowych włókien alginianowych są porównywalne i praktycznie niezależne od rodzaju wprowadzonego nanododatku. Wpływ wyciągu filierowego (pomimo różnic w strukturze porowatej) na sorpcję wilgoci w 65% RH i 100% RH wszystkich nanokompozytowych włókien jest niewielki. Możliwości modyfikacji tych właściwości w wyniku doboru warunków formowania włókien są więc ograniczone. Wysokie wartości retencji wody tych włókien wynikają głównie z porowatości materiału włóknistego w zakresie powyżej 1000 nm i zdolności do wiązania polimorficznych klastrów wody w porach o bardzo dużych rozmiarach. Zarówno wysokie właściwości sorpcyjne wszystkich typów nanokompozytowych włókien alginianowych, jak i wysokie wartości retencji wody są odpowiednie do ich zastosowania jako składnika biokompozytu przeznaczonego do leczenia tkanki kostnej.

3.5.3. Struktura nadmolekularna i właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu wapnia

Analizę porównawczą struktury nadmolekularnej i właściwości wytrzymałościowych nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego przeprowadzono (podobnie jak analizę ich struktury porowatej i właściwości sorpcyjnych) dla włókien zawierających rozproszone w tworzywie nanododatki HAp, TCP, MMT, SiO₂ oraz bioszkieło w ilości 3% (w przeliczeniu na masę polimeru).

Badania struktury nadmolekularnej wykonano w Zakładzie Fizyki i Badań Strukturalnych Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej.

Podstawą tej analizy były wyniki badań uzyskane dla włókien otrzymanych przy zmiennej wartości wyciągu filierowego oraz związanej z tym wielkości deformacji w etapie rozciągania. Porównanie struktury nadmolekularnej i właściwości wytrzymałościowych różnego typu włókien nanokompozytowych z włóknami niezawierającymi nanododatku umożliwiło określenie wpływu obecności i rodzaju nanododatku na przebieg procesu zestalania, kształtującą się strukturę oraz jej podatność na deformacje w dalszych etapach procesu rozciągania.

Właściwości wytrzymałościowe składnika włóknistego decydują bowiem w dużej mierze o wytrzymałości całego biokompozytu.

Całokształt tych badań będzie stanowić podstawę do wytypowania najbardziej korzystnych (ze względu na przeznaczenie) warunków wytwarzania nanokompozytowych włókien alginianowych, zawierających różne, pod względem budowy chemicznej, ceramiczne nanododatki o działaniu osteokonduktywnym.

Zgodnie z przyjętą w pracy hipotezą zakładano, iż o właściwościach wytrzymałościowych nanokompozytowych włókien alginianowych decyduje nie tylko wielkość rozciągania całkowitego, ale głównie deformacja jeszcze płynnej strugi

(w etapie zestalania) oraz wartość naprężeń, pod wpływem których zachodzi kształtowanie się tej struktury. Parametrem decydującym o przebiegu tych procesów jest wielkość wyciągu filierowego, od którego z kolei zależy wartość podłużnego gradientu prędkości i związana z nim orientacja elementów strukturalnych w stopniowo zestalającej się strudze. Przypuszczano bowiem, że inaczej niż w przypadku tworzyw o giętkiej budowie makrocząsteczek (np. kopolimerów poliakrylonitrylu) [209, 210], ze sztywną budową makrocząsteczki nanokompozytowych włókien alginianowych związana jest niska podatność na deformacje już zestalonych włókien podczas ich rozciągania. Założono, iż w przypadku nanokompozytowych włókien alginianowych, o końcowym efekcie orientacji elementów strukturalnych decydować będzie nie tylko wartość naprężeń występujących podczas zestalania włókien, ale także wartość naprężeń w kolejnych etapach rozciągu. Wiadomo także, iż realizowanie procesów deformacyjnych pod wpływem wyższych naprężeń sprzyja uzyskiwaniu wyższych właściwości wytrzymałościowych włókien. Zwiększenie ruchliwości molekularnej ułatwia przebieg tych procesów, a więc umożliwia uzyskanie, np. w etapie rozciągania włókien, wyższych stopni rozciągu. Powoduje to jednak, iż proces realizowany jest pod wpływem niższych naprężeń. Efektywność procesu rozciągania rozumiana jako wzrost orientacji i właściwości wytrzymałościowych włókien będzie więc uzależniona od wzajemnej relacji obu tych czynników.

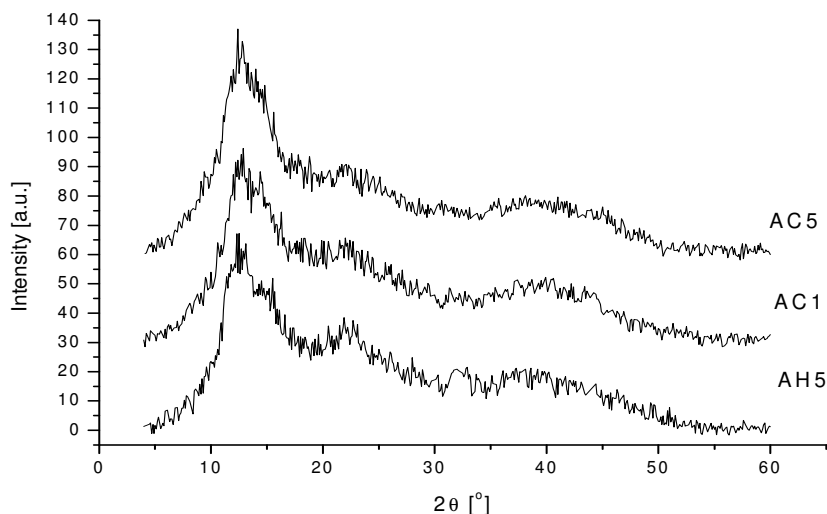
Obecność w tworzywie włókien różnego typu ceramicznych nanododatku może działać w kierunku obniżenia podatności na deformacje w etapie rozciągu. Taki wpływ stwierdzono bowiem dla nanokompozytowych włókien z innego tworzywa [210]. Ze względu na przeciwstawny wpływ powyższych czynników na właściwości wytrzymałościowe włókien określenie ich znaczenia w kształtowaniu się struktury i właściwości nanokompozytowych włókien alginianowych stanowi podstawę do udowodnienia przyjętej w pracy hipotezy.

3.5.3.1. Analiza struktura nadmolekularnej

Z porównania przedstawionych na *rysunku 3.38* znormalizowanych krzywych dyfrakcyjnych WAXS dla dwóch rodzajów włókien alginianowych: niezawierających nanododatku, formowanych przy najmniejszej (+50%) i największej (+120%) wartości wyciągu filierowego oraz włókien zawierających nanododatek HAp, formowanych przy wyciągu filierowym (+120%) wynika, iż są one do siebie bardzo podobne. Sugeruje to, że zarówno warunki formowania, jak też obecność nanododatku mają niewielki wpływ zarówno na stopień krystaliczności, jak też na jakość struktury krystalicznej tych włókien [197]. Podobne prawidłowości występują także dla włókien zawierających TCP, SiO₂ oraz bioszkło. Wpływ obecności MMT w tworzywie włókna na powyższe czynniki będzie analizowany osobno, ze względu na specyficzną, warstwową budowę tego nanododatku.

W celu obliczenia stopnia krystaliczności krzywe dyfrakcyjne zostały rozłożone na poszczególne piki krystaliczne i składowe amorficzne. Rozkład został przeprowadzony z uwzględnieniem złożonej struktury makrocząsteczek alginianu.

Występujące w nich bloki pochodzące od reszt kwasu α -L-guluronowego (G) i β -D-mannuronowego (M) tworzą struktury krystaliczne o odmiennych parametrach.



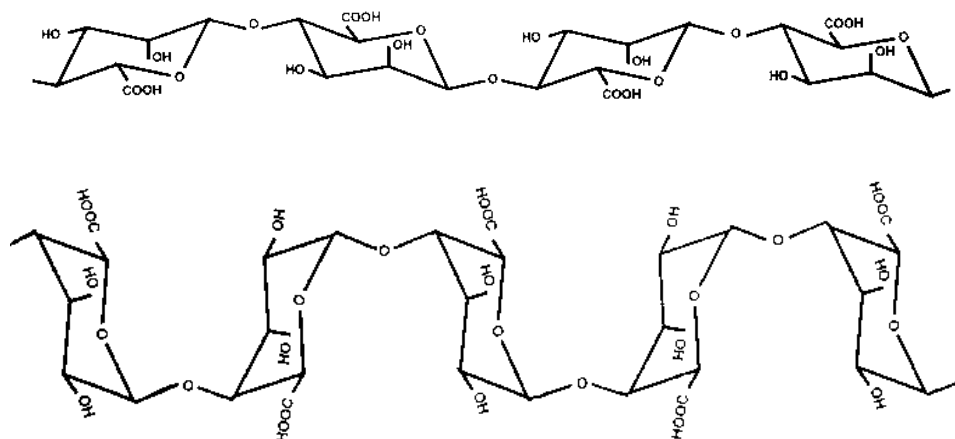
Rysunek 3.38. Krzywe dyfrakcyjne włókien z alginianu wapnia po odjęciu tła i normalizacji (krzywe zostały przesunięte względem siebie w kierunku pionowym w celu lepszej wizualizacji)

AH1 – włókna z nanododatkiem HAp formowane przy wyciągu filierowym +120%,
 AC1 – włókna bez HAp formowane przy wyciągu filierowym +50%,
 AC5 – włókna bez HAp formowane przy wyciągu filierowym +120%

W związku z tym kształt krzywej dyfrakcyjnej konkretnej próbki włókien z alginianu wapniowego jest uzależniony od budowy tworzywa, a w szczególności od długości i wzajemnej lokalizacji bloków guluronowych i mannuronowych.

Według Atkinsa [211] zarówno kwas polimannuronowy, jak i poliguluronowy krystalizują w układzie rombowym, jednak długości krawędzi ich komórek elementarnych istotnie się różnią. Komórka elementarna kwasu polimannuronowego ma krawędzie podstawy $a = 0,76$ nm i $b = 0,86$ nm oraz wysokość $c = 1,04$ nm (kierunek łańcucha makrocząsteczki). Dla kwasu poliguluronowego parametry te wynoszą odpowiednio $a = 0,86$ nm, $b = 1,07$ nm oraz $c = 0,87$ nm. W przypadku obu kwasów na każdą komórkę elementarną sieci krystalicznej przypadają po dwa antyrównoległe łańcuchy makrocząsteczek, które są helisami o dwukrotnych osiach symetrii typu 2_1 . Ze względu na odmienne konformacje, jakie przyjmują bloki mannuronowe i guluronowe, postaci makrocząsteczek obu kwasów istotnie się od siebie różnią. Podstawowym elementem każdego z tych bloków jest pierścień tetrahydropirazonowy, jednakże w blokach pochodzących od kwasu mannuronowego przyjmuje on konformację 4C_1 , a w blokach guluronowych jest to konformacja 1C_4 . Konsekwencją tego faktu jest to, że makrocząsteczka kwasu polimannuronowego

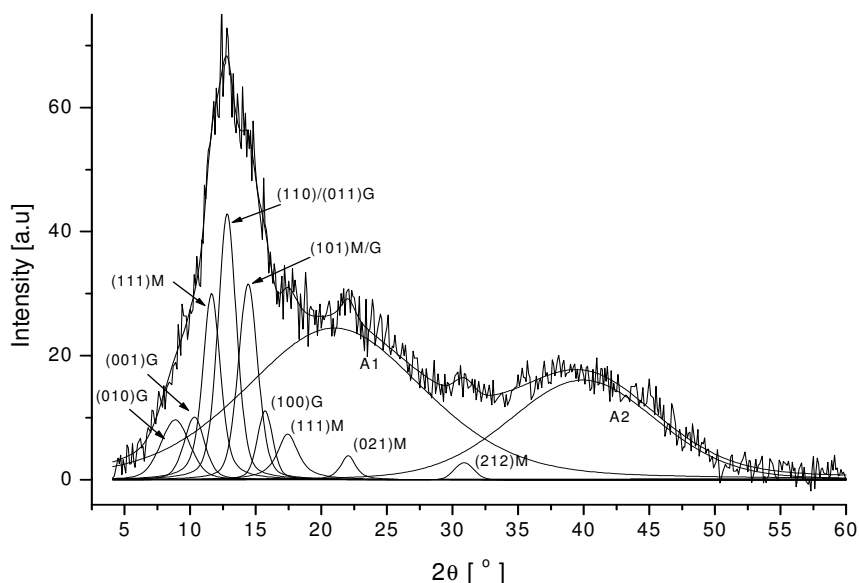
jest relatywnie prosta i przypomina płaską wstążkę, natomiast makrocząsteczka kwasu poliguluronowego ma kształt powyginany, zygzakowaty (*rysunek 3.39*).



Rysunek 3.39. Schematy makrocząsteczek kwasu polimannuronowego (góra) i poliguluronowego (dół)

We włóknach z alginianu wapnia występują zatem dwa rodzaje obszarów krystalicznych – jedne z nich utworzone są z bloków mannuronowych, a drugie z guluronowych. Fakt ten znajduje odzwierciedlenie w postaci rentgenowskich krzywych dyfrakcyjnych, na których występują piki krystaliczne pochodzące od obu rodzajów krystalitów. Korzystając z podanych wyżej parametrów komórek elementarnych, obliczono odległości międzypłaszczyznowe dla poszczególnych rodzin płaszczyzn sieciowych d_{hkl} , a następnie, stosując prawo Bragga, wyznaczano położenia katowe 2θ , pików odpowiadających danym rodzinom płaszczyzn. Na tej podstawie ustalono indeksy Millera pików krystalicznych, wyodrębnionych na dyfraktogramach badanych włókien. Przykład rozkładu krzywej dyfrakcyjnej włókna alginianowego na poszczególne piki krystaliczne i składowe amorficzne przedstawiony jest na *rysunku 3.40*.

W przeprowadzonej analizie krzywych dyfrakcyjnych uwzględniono także wpływ obecności wapnia wprowadzonego do włókien. Zgodnie z modelem Granta – tzw. „egg-box model” [7], część wapnia związanego z tworzywem jest zlokalizowana we wnękach, jakie powstają pomiędzy wyprostowanymi, równoległe do siebie ułożonymi blokami guluronowymi znajdującymi się w sąsiadujących ze sobą makrocząsteczkach (*rozdział 2.1, rysunek 2.2*). Jest to możliwe właśnie ze względu na specyficzny, zygzakowaty kształt tych bloków. Dzięki temu dwa równoległe bloki guluronowe są związane ze sobą nie tylko dzięki mostkom wodorowym, ale także poprzez dwuwartościowe jony wapnia silnie oddziaływujące z grupami karboksylowymi i hydroksylowymi znajdującymi się w pierścieniach pirazonowych tych bloków.



Rysunek 3.40. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej włókien z alginianu wapnia formowanych przy wyciągu filierowym +120% – próbka AC5.

Na rysunku podane są indeksy Millera poszczególnych pików krystalicznych. Piki pochodzące od krystalitów zbudowanych z bloków mannuronowych i guluronowych są oznaczone odpowiednio literami M i G. Składowe amorficzne są oznaczone symbolami A1 i A2

Badania Sikorskiego *et al.* [212] wykazały, że powiązane w ten sposób pary bloków guluronowych pochodzących od wielu sąsiadujących ze sobą makrocząsteczek tworzą agregaty charakteryzujące się uporządkowaniem pseudo-heksagonalnym, w którym średnia odległość pomiędzy osiami makrocząsteczek wynosi $a = 0,66$ nm. Z tym parametrem wiąże się występowanie pików dyfrakcyjnych pochodzących od płaszczyzn (100) sieci heksagonalnej oddległych od siebie o $d_{100} = 0,57$ nm. Na dyfraktogramach badanych włókien, zarejestrowanych przy długości fali $\lambda = 0,154$ nm, pik ten znajduje się przy kącie $2\theta = 15,5^\circ$. Sikorski *et al.* [212] zwrócili również uwagę na wpływ obecności wapnia, związanego z tworzywem, powodującego występowanie refleksów krystalicznych pochodzących od płaszczyzn sieciowych typu (00 l). Jak wiadomo, w przypadku makrocząsteczek o konformacji helikoidalnej posiadających śrubową oś symetrii 2_1 , refleksy południkowe o nieparzystych wartościach wskaźnika l ulegają systematycznemu wygaszaniu [213]. Taka właśnie sytuacja ma miejsce w przypadku „czystego” kwasu guluronowego. Jednakże w przypadku włókien z alginianu wapnia obecność silnie rozpraszającego jonu wapnia, położonego pomiędzy sąsiadującymi ze sobą blokami guluronowymi, powoduje złamanie symetrii 2_1 [212]. Dzięki temu na krzywej dyfrakcyjnej pojawia się pik krystaliczny od

rodziny płaszczyzn (001). Na dyfraktogramach badanych włókien pik ten znajduje się przy kącie $2\theta = 10,2^\circ$

Wyznaczone wartości stopnia krystaliczności włókien z alginianu wapnia bez nanododatku, jak też z nanododatkiem HAp oraz rozmiary krystalitów występujących we włóknach są przedstawione w *tabeli 3.11*.

Rozmiary krystalitów zostały wyznaczone za pomocą wzoru Scherrera, na podstawie szerokości połowkowych trzech najsilniejszych pików występujących na dyfraktogramach włókien. Pierwszy z nich pochodzi od rodziny płaszczyzn sieciowych (100) występujących w krystalitach zbudowanych z bloków mannuronowych. Drugi powstał z nałożenia się pików pochodzących od płaszczyzn (110) i (011), w krystalitach zbudowanych z bloków guluronowych. Trzeci pik jest wynikiem nałożenia się dwóch, bardzo blisko siebie położonych pików pochodzących od płaszczyzn (101), w obu rodzajach krystalitów. Wartości przedstawione w *tabeli 3.11* przedstawiają zatem średnie rozmiary krystalitów w kierunkach prostopadłych do odpowiednich płaszczyzn sieciowych.

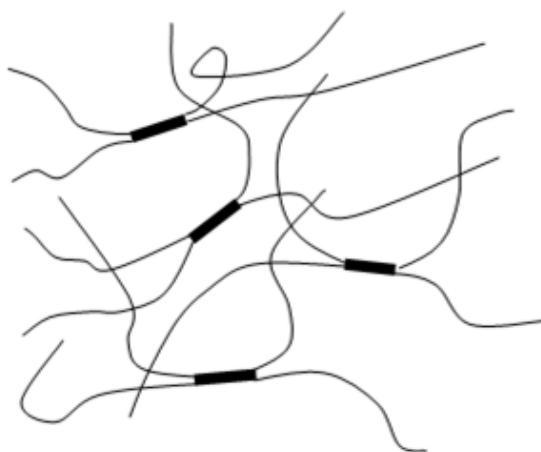
Tabela 3.11. Stopień krystaliczności i rozmiary krystalitów we włóknach z alginianu wapnia niezawierających nanododatku (AC 1 – 5) oraz włókien zawierających nanododatek HAp (AH 1 – 5)

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Stopień krystaliczności [%]	D_{100} (M) [nm]	$D_{110/011}$ (G) [nm]	D_{101} (M/G) [nm]
AC 1	+50	101,78	27	5,5	5,0	5,4
AC 2	+70	120,40	31	4,6	4,5	5,3
AC 3	+90	109,18	31	5,8	5,7	5,4
AC 4	+110	87,81	30	5,3	5,2	5,3
AC 5	+120	97,00	32	5,7	5,3	5,1
AH 1	+50	110,66	26	4,3	6,3	6,2
AH 2	+70	103,58	25	5,3	5,3	5,3
AH 3	+90	97,90	26	5,5	5,3	6,1
AH 4	+110	99,72	28	4,3	4,6	4,8
AH 5	+120	76,92	29	4,5	4,8	5,4

D_{100} (M) – rozmiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (100) w krystalitach mannuronowych, $D_{110/011}$ (G) – średni rozmiar krystalitów w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn (110) i (011) w krystalitach guluronowych, D_{101} (M/G) – średni rozmiar krystalitów w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn (101) w krystalitach guluronowych i mannuronowych

Porównując dane zawarte w *tabeli 3.11*, można zauważyć, że stopień krystaliczności włókien nieznacznie rośnie wraz ze wzrostem wyciągu filierowego, brak jest natomiast jakiegokolwiek korelacji pomiędzy stopniem krystaliczności a wielkością rozciągu całkowitego. Prawidłowość taka występuje zarówno dla włókien z nanododatkiem HAp, jak też bez nanododatku. Wynika stąd, że kształtowanie się struktury krystalicznej zachodzi głównie w etapie zestalania się tworzywa włókien, przed ich rozciąganiem. Zwiększanie wyciągu filierowego sprzyja lepszemu

orientacji makrocząsteczek wzdłuż osi włókna i ich wzajemnie równoległemu, uporządkowanemu ułożeniu, a tym samym stwarza lepsze warunki do krystalizacji polimeru. Wzrost stopnia krystaliczności jest jednak nieznaczny (około 4-5% przy wzroście wyciągu filierowego od +50% do +120%) i ogólnie jego poziom w badanych włóknach jest niski. Najprawdopodobniej jest to spowodowane stosunkowo wysoką koncentracją wapnia związanego z tworzywem. Negatywny wpływ obecności wapnia na stopień krystaliczności włókien alginianowych był już opisywany w literaturze [212], nie został on jednak całkowicie wyjaśniony. Analiza wyników uzyskanych w niniejszej pracy oraz danych literaturowych prowadzi do wniosku, że zmniejszona zdolność do krystalizacji jest związana z powstawaniem wspomnianych wyżej stref połączeń typu „egg-box”, jakie tworzą się między dwoma blokami guluronowymi znajdującymi się w dwóch sąsiadujących ze sobą makrocząsteczkach alginianu. Jak wykazano w kilku pracach [7, 212], w tworzeniu strefy „egg-box” uczestniczy zawsze tylko jedna para makrocząsteczek, znajdujących się w sprzyjającej zajściu tego zdarzenia wzajemnej orientacji – *rysunek 3.41*, zatem powstawanie większych ugrupowań utworzonych z wielu takich par bloków guluronowych może zajść dopiero w drugiej kolejności, gdy wskutek czynników zewnętrznych bądź zdarzeń losowych strefy połączeń ułożą się równolegle do siebie, tworząc w ten sposób krystalit.



Rysunek 3.41. Schemat struktury wewnętrznej nieorientowanego alginianu wapniowego. Grubsze odcinki oznaczają strefy połączeń typu „egg-box” między sąsiadującymi makrocząsteczkami

Jest jednak jasne, że ze względu na wzajemne splątanie, proces porządkowania i paralelizacji par makrocząsteczek, połączonych ze sobą na krótkich odcinkach, jest znacznie bardziej utrudniony niż ma to miejsce w przypadku pojedynczych

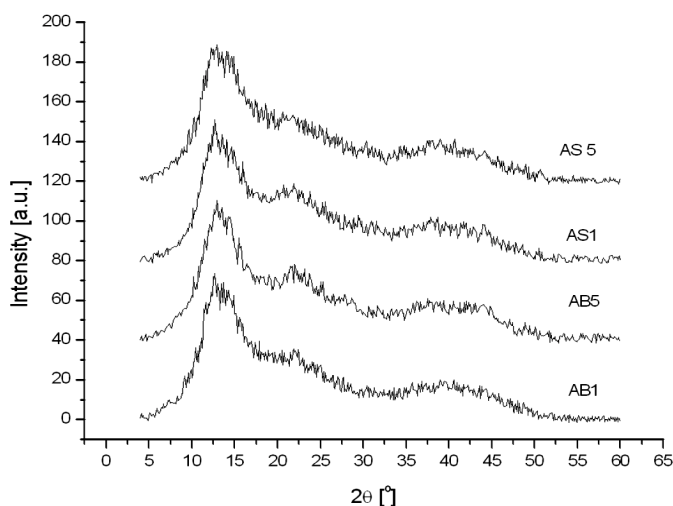
łańcuchów. Tym bardziej, że są to łańcuchy bardzo sztywne. Ponadto strefy typu „egg-box” występujące pomiędzy blokami guluronowymi zmniejszają swobodę konformacyjną pozostałych fragmentów „zlepionych” ze sobą makrocząsteczek, także tych zawierających bloki mannuronowe, i utrudniają ich porządkowanie. Wszystko to powoduje, że ilości powstających krystalitów, jak też ich rozmiary są mniejsze niż w przypadku krystalizacji „czystych” kwasów alginianowych. Dodatkowym efektem jest niższa jakość struktury krystalicznej w krystalitach guluronowych zbudowanych z par bloków połączonych strefami typu „egg-box”. Jak wykazał Sikorski [212], przynajmniej część tych krystalitów charakteryzuje się uporządkowaniem quasi-heksagonalnym, a więc znacznie mniej doskonałym niż struktura krystaliczna „czystego” kwasu poligurunowego.

Dalsze rozciąganie zestalonych już włókien alginianowych niewątpliwie poprawia w pewnym stopniu orientację łańcuchów makrocząsteczek w obszarach amorficznych, nie przyczynia się już jednak do wzrostu stopnia krystaliczności. Wydaje się, że podstawowymi czynnikami, które ten wzrost uniemożliwiają, jest przemienność, blokowa struktura łańcuchów makrocząsteczek, utrudniająca krystalizację nawet przy równoległym ułożeniu łańcuchów makrocząsteczek, jak też usztywnienie obszarów amorficznych poprzez występujące w nich strefy połączeń typu „egg-box”.

Jak to wynika z tabeli 3.11, w przypadku włókien zawierających hydroksyapatyt zachodzi nieznaczne – rzędu 2-3%, zmniejszenie stopnia krystaliczności w stosunku do włókien bez nanododatku, jednakże charakter zmian tego parametru w funkcji wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego jest taki sam. Najprawdopodobniej obecność ziaren HAp w płynnym jeszcze tworzywie włókna stanowi dodatkowe utrudnienie w procesie przyjmowania przez łańcuchy makrocząsteczek konfiguracji umożliwiającej formowanie się krystalitów z bloków guluronowych i mannuronowych.

Rozmiary krystalitów wyznaczone na podstawie szerokości pików krystalicznych pochodzących od różnych płaszczyzn sieciowych mieszczą się w przedziale 4,3-6,3 nm (dla włókien zawierających HAp) – są to zatem krystality bardzo małe, co jest korzystne ze względu na przeznaczenie tych włókien, jako składnika biokompozytów. Brak jest wyraźnej korelacji pomiędzy rozmiarami krystalitów a warunkami formowania włókien. Występujące różnice pomiędzy rozmiarami krystalitów guluronowych i mannuronowych leżą poniżej granicy błędu pomiaru, który ze względu na znaczne przekrywanie się pików (rysunek 3.38) jest rzędu 1nm.

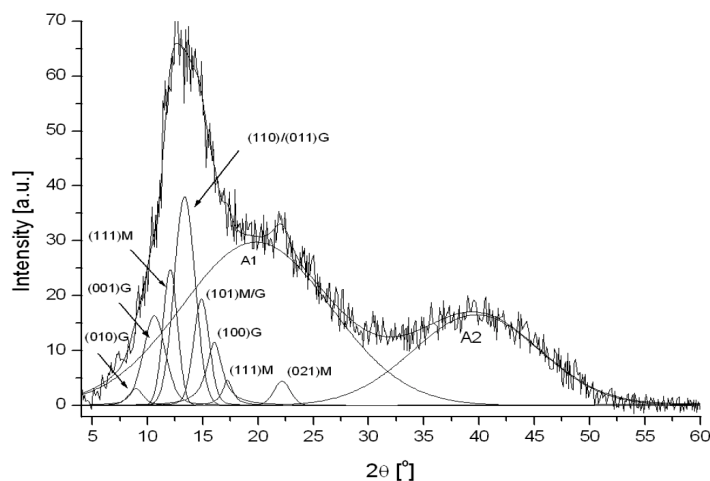
Znormalizowane krzywe dyfrakcyjne WAXS dla włókien zawierających nanododatek SiO₂ i bioszkło, formowanych przy najmniejszej (AB1 i AS1) i największej (AB5 i AS5) wartości wyciągu filierowego, przedstawiono na rysunku 3.42. Podobnie jak to stwierdzono wcześniej, postać wszystkich krzywych jest bardzo zbliżona, z czego wynika, że zarówno warunki formowania, jak też rodzaj nanododatku mają niewielki wpływ zarówno na stopień krystaliczności, jak też na jakość struktury krystalicznej tych włókien. Przykład rozkładu krzywej dyfrakcyjnej dla próbki AB1 jest przedstawiony na rysunku 3.43.



Rysunek 3.42. Krzywe dyfrakcyjne WAXS włókien alginianowych po odjęciu tła i normalizacji.

AS1 – włókna z nanododatkiem SiO_2 formowane przy wyciągu filierowym +50%,
 AS5 – włókna z nanododatkiem SiO_2 bez HAp formowane przy wyciągu filierowym +120%,
 AB1 – włókna z nanododatkiem bioszklą formowane przy wyciągu filierowym +50%.
 AB5 – włókna z nanododatkiem bioszklą formowane przy wyciągu filierowym +120%

Krzywe zostały przesunięte względem siebie w kierunku pionowym
 w celu lepszej wizualizacji



Rysunek 3.43. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej włókien alginianowych z nanododatkiem bioszklą formowanych przy wyciągu filierowym +50% – próbka AB1.

Na rysunku podane są indeksy Millera poszczególnych pików krystalicznych.
 Piki pochodzące od krystalitów zbudowanych z bloków mannuronowych i guluronowych
 są oznaczone odpowiednio literami M i G. Składowe amorficzne
 są oznaczone symbolami A1 i A2

Dla wszystkich badanych włókien, wyznaczone wartości stopnia krystaliczności (*tabela 3.12*) utrzymują się na bardzo zbliżonym, stosunkowo niskim poziomie: 24-27%. Jest on także niższy w porównaniu do włókien zawierających HAp i włókien bez nanododatku. Występujące różnice mają charakter przypadkowy i brak jest widocznych powiązań ze zmianami wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego.

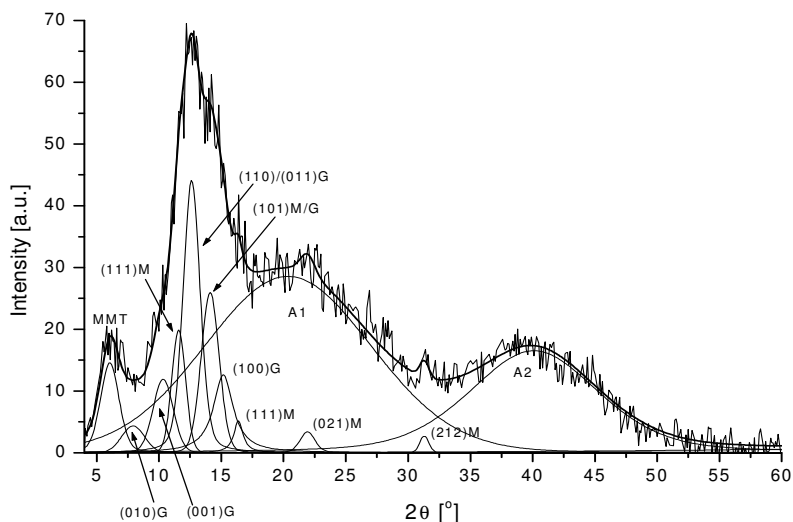
Tabela 3.12. Stopień krystaliczności i rozmiary krystalitów we włóknach alginianowych zawierających nanododatek krzemionki (AS 1 – 5) oraz włókien zawierających nanododatek bioszklą (AB 1 – 5)

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Stopień krystaliczności [%]	D ₁₀₀ (M) [nm]	D _{110/011} (G) [nm]	D ₁₀₁ (M/G) [nm]
AS 1	+50	91,67	24	5,4	4,1	5,9
AS 2	+70	88,09	24	5,3	4,2	5,2
AS 3	+90	88,10	27	5,6	3,8	4,9
AS 4	+110	73,11	25	5,4	4,1	6,8
AS 5	+120	73,10	27	4,7	3,5	6,3
AB 1	+50	89,44	26	5,7	4,0	5,3
AB 2	+70	91,60	26	5,0	4,3	6,4
AB 3	+90	85,39	26	4,7	4,2	5,8
AB 4	+110	79,06	25	5,5	4,1	5,9
AB 5	+120	61,02	25	5,3	4,4	6,0

D₁₀₀ (M) – rozmiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (100) w krystalitach mannuronowych, D_{110/011} (G) – średni rozmiar krystalitów w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn (110) i (011) w krystalitach guluronowych, D₁₀₁ (M/G) – średni rozmiar krystalitów w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn (101) w krystalitach guluronowych i mannuronowych

Rozmiary krystalitów wyznaczone na podstawie szerokości pików krystalicznych pochodzących od różnych płaszczyzn sieciowych mieszczą się w przedziale 3,5-6,8 nm (*tabela 3.12*). Brak jest wyraźnej korelacji pomiędzy rozmiarami krystalitów a warunkami formowania włókien. Występujące różnice pomiędzy rozmiarami krystalitów guluronowych i mannuronowych leżą poniżej granicy błędu pomiaru, który ze względu na znaczne przekrywanie się pików, jak to już wspomniano (*rysunek 3.43*), jest rzędu 1nm

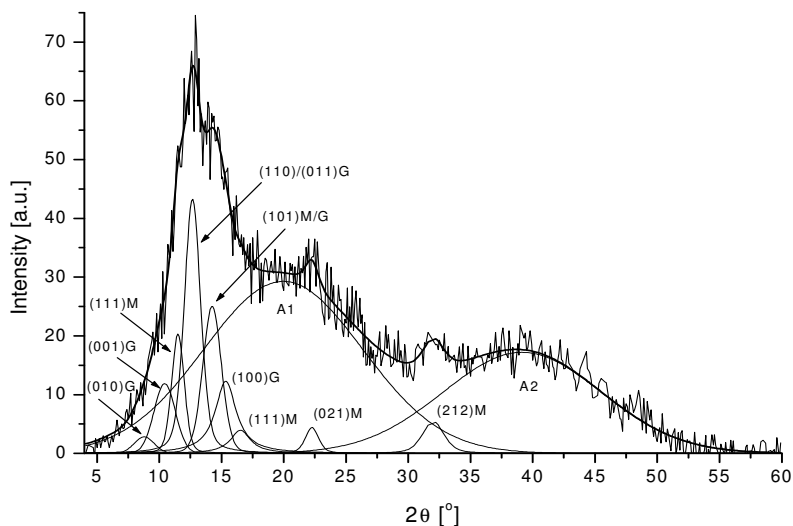
Przykłady krzywych dyfrakcyjnych włókien alginianowych zawierających MMT i TCP, rozłożonych na poszczególne piki krystaliczne i składowe amorficzne, przedstawione są na *rysunkach 3.44 i 3.45*. Na *rysunku 3.44* jest wyraźnie widoczny pik pochodzący od montmorylonitu, położony przy kącie $2\theta \approx 6,1^\circ$. Występuje on na dyfraktogramach wszystkich włókien zawierających ten nanododatek. Przed obliczeniami stopnia krystaliczności, pik ten był odejmowany od krzywej dyfrakcyjnej, ponieważ nie jest on związany z obszarami krystalicznymi włókien alginianowych. Wyznaczone wartości stopnia krystaliczności włókien oraz średnie rozmiary występujących w nich krystalitów są przedstawione w *tabeli 3.13*.



Rysunek 3.44. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej włókien alginianowych z nanododatkiem MMT formowanych przy wyciągu filierowym +50% – próbka AM1.

Na rysunku podane są indeksy Millera poszczególnych pików krystalicznych.

Piki pochodzące od krystalitów zbudowanych z bloków mannuronowych i guluronowych są oznaczone odpowiednio literami M i G. Składowe amorficzne są oznaczone symbolami A1 i A2. Pik pochodzący od nanododatku montmorylonitu jest oznaczony symbolem MMT



Rysunek 3.45. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej włókien alginianowych z nanododatkiem TPC formowanych przy wyciągu filierowym +50% – próbka AT1

Tabela 3.13. Stopień krystaliczności i rozmiary krystalitów we włóknach alginianowych zawierających nanododatek trójfosforanu wapnia (AT 1 – 5) oraz włókien zawierających montmorylonit (AM 1 – 5)

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Stopień krystaliczności [%]	D ₁₀₀ (M) [nm]	D _{110 / 011} (G) [nm]	D ₁₀₁ (M / G) [nm]
AT 1	+50	90,14	26	7,4	5,8	5,1
AT 2	+70	89,27	27	6,2	4,2	4,8
AT 3	+90	92,69	26	5,9	5,2	5,2
AT 4	+110	82,39	26	6,0	4,9	4,9
AT 5	+120	76,45	29	6,3	5,0	5,1
AM 1	+50	93,22	27	6,0	5,1	5,2
AM 2	+70	100,66	27	6,2	5,2	5,1
AM 3	+90	93,30	28	5,5	5,7	5,5
AM 4	+110	95,62	26	5,7	5,6	5,5
AM 5	+120	55,63	27	5,9	4,9	4,8

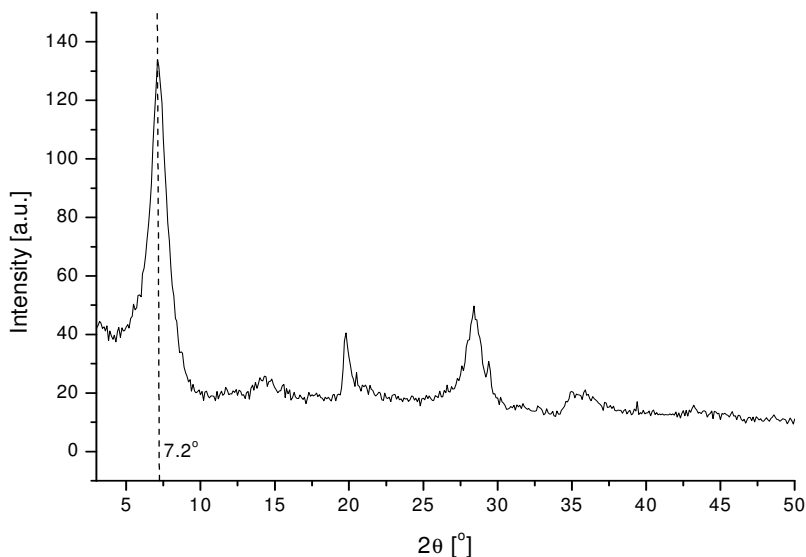
D₁₀₀ (M) – rozmiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (100) w krystalitach mannuronowych, D_{110 / 011} (G) – średni rozmiar krystalitów w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn (110) i (011) w krystalitach guluronowych, D₁₀₁ (M / G) – średni rozmiar krystalitów w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn (101) w krystalitach guluronowych i mannuronowych

Otrzymane wyniki wskazują, że rodzaj nanododatku TCP i MMT oraz warunki formowania nie mają istotnego wpływu na stopień krystaliczności analizowanych typów włókien alginianowych. Utrzymuje się on dla wszystkich badanych włókien na bardzo zbliżonym, stosunkowo niskim poziomie: 26-29% . Występujące różnice mają charakter przypadkowy i w niewielkim stopniu są powiązane ze zmianami wyciągu filierowego i rozciagu całkowitego.

Rozmiary krystalitów wyznaczone na podstawie szerokości pików krystalicznych pochodzących od różnych płaszczyzn sieciowych mieszczą się w przedziale 4,9-7,4 nm. Podobnie jak w przypadku wcześniej analizowanych włókien zawierających HAp, dla włókien zawierających SiO₂ oraz bioszko brak jest wyraźnej korelacji pomiędzy rozmiarami krystalitów a warunkami formowania włókien. Występujące różnice pomiędzy rozmiarami krystalitów guluronowych i mannuronowych leżą poniżej granicy błędu pomiaru, który ze względu na znaczne przekrywanie się pików (*rysunek 3.44 i 3.45*) jest rzędu 1 nm

Natomiast badania rentgenowskie włókien alginianowych zawierających montmorylonit wykazały, że zarówno położenie, jak i wysokość pików pochodzącego od tego nanododatku zmieniają się w zależności od wyciągu filierowego zastosowanego w trakcie formowania. Dyfraktogram WAXS dla „czystego” MMT, używanego w niniejszej pracy, jest przedstawiony na *rysunku 3.46*. Silny pik występujący przy kącie $2\theta = 7,2^\circ$ jest związany z periodyczną strukturą pakietów MMT. Pozostałe piki na tym dyfraktogramie są refleksami drugiego, trzeciego i kolejnych rzędów. Z prawa Bragga ($d = \lambda / [2 \cdot \sin(\theta/2)]$) wynika, że odległość bazowa tej struktury (wielki okres) wynosi $d = 1,23$ nm. Na wielkość tą składa się

grubość warstwy glinokrzemianu, wynosząca około 1 nm [133, 214] oraz wysokość występującej między warstwami galerii.



Rysunek 3.46. Krzywa dyfrakcyjna WAXS montmorylonitu

Wprowadzenie MMT do tworzywa włókna spowodowało znaczne zmniejszenie się wysokości tego piku, co jest wyraźnie widoczne na *rysunku 3.44*, a także zmianę jego położenia. Pik przesuwają się w stronę mniejszych kątów, a wielkość przesunięcia rośnie wraz ze zwiększaniem się wyciągu filierowego (*tabela 3.14*).

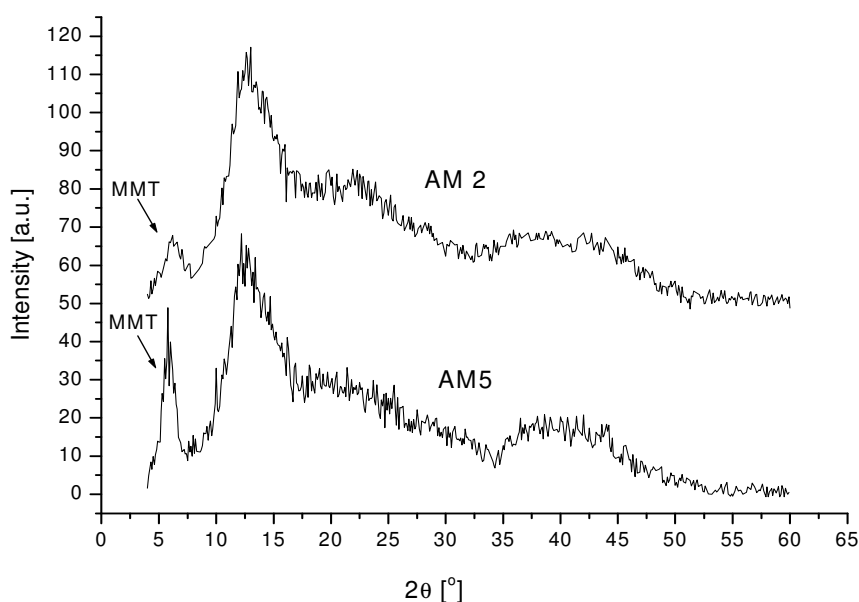
Tabela 3.14. Położenie katowe 2θ i wysokość H piku pochodzącego od montmorylonitu, na dyfraktogramach włókien zawierających ten nanododatek

Próbka	MMT	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5
2θ [°]	7,18	6,08	6,22	6,16	5,87	5,86
H [j.w.]	-	14	12	20	23	36
d [nm]	1,23	1,45	1,42	1,43	1,50	1,51
h [nm]	0,23	0,45	0,42	0,43	0,50	0,51

d – odległość bazowa montmorylonitu, h – wysokość galerii między warstwami glinokrzemianowymi ($h = d - 1nm$). Dla porównania, w pierwszej kolumnie przedstawiono dane dla „czystego” montmorylonitu.

Oznacza to wzrost odległości bazowej montmorylonitu, co jest spowodowane interkalacją, czyli penetracją makrocząsteczek alginianu do wnętrza galerii znajdujących się pomiędzy warstwami glinokrzemianowymi i ich rozpychaniem. Jak widać w *tabeli 3.14*, wysokość tej galerii w próbce AM5 jest ponad dwukrotnie większa niż w „czystym” montmorylonicie.

Niewielka wysokość rozważanego piksu wskazuje na to, że prawdopodobnie już w roztworze przedziałniczym, a następnie w tworzywie włókien, wskutek zmieszania z alginianem, część pakietów MMT uległa eksfoliacji, czyli oddzieleniu się i rozproszeniu poszczególnych warstw w objętości polimeru. Niemniej pomimo zmniejszenia wysokości, refleks nie zanikł całkowicie, co dowodzi, że oprócz rozproszonych warstw glinokrzemianowych, wytworzone włókna nanokompozytowe nadal zawierają uporządkowane pakiety. Z porównania wysokości tego piksu na dyfraktogramach poszczególnych próbek wynika (*tabela 3.14*), że jest on najmniejszy dla próbek AM1 i AM2, a następnie gwałtownie rośnie, osiągając największą wysokość dla próbki AM5 (*rysunek 3.47*).



Rysunek 3.47. Porównanie wysokości piksu pochodzącego od montmorylonitu na krzywych dyfrakcyjnych włókien formowanych przy wyciągu filierowym +70% (AM2) oraz +120% (AM5)

Oznacza to, że stopień eksfoliacji maleje wraz ze wzrostem wyciągu filierowego. Wniosek ten może wydawać się sprzeczny z wynikami pomiarów wysokości galerii między warstwami glinokrzemianowymi. Można bowiem oczekiwać, że we włóknach, w których wysokość tej galerii jest największa, największy będzie również stopień eksfoliacji. Jest to jednak sprzeczność pozorna. Mała wysokość piksu pochodzącego od MMT we włóknach formowanych przy niskim wyciągu filierowym oznacza, że penetracja makrocząsteczek alginianu do wnętrza galerii MMT była w tych włóknach na tyle intensywna, że doprowadziła do eksfoliacji znacznie

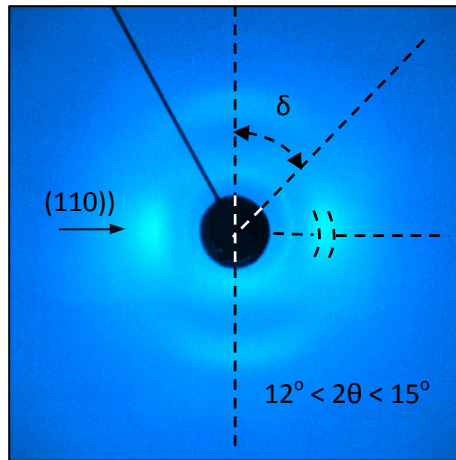
większej ilości pakietów MMT, niż w przypadku włókien formowanych przy wysokim wyciągu filierowym. Natomiast te pakiety, które pozostały, charakteryzują relatywnie niewielką wysokością galerii. We włóknach formowanych przy wysokim wyciągu filierowym wysokość galerii jest wprawdzie znaczna, jednak w większości przypadków jeszcze zbyt mała, aby dochodziło do oddzielania się poszczególnych warstw i rozpadu pakietów MMT, o czym świadczy duża wysokość związanego z nimi pików na dyfraktogramach WAXS.

Rezultaty badań WAXS pozostają w pełnej zgodności z wynikami badań wytrzymałości właściwej włókien opisanymi w kolejnym *rozdziale 3.5.2.2* i analizowanymi w pracy [205]. Jak wiadomo [133], eksfoliacja pakietów MMT w kompozytach polimerowych zawierających ten nanododatek przyczynia się do poprawy ich własności wytrzymałościowych. Dzieje się tak dzięki temu, że warstwy glino-krzemianowe, oddzielające się od pakietów MMT w wyniku eksfoliacji, zostają rozproszone w objętości kompozytu i silnie wiążą się z matrycą polimerową. Ten pozytywny efekt jest wyraźnie widoczny w przypadku badanych włókien. Mimo niższej zawartości wapnia wytrzymałość właściwa włókien alginianowych z nanododatkiem MMT jest wyraźnie wyższa od wytrzymałości włókien zawierających TCP formowanych w takich samych warunkach [205]. Porównanie ze sobą wytrzymałości poszczególnych włókien zawierających MMT wykazuje, że zmienia się ona w tym samym kierunku co stopień eksfoliacji – to znaczy maleje wraz ze wzrostem wyciągu filierowego (*rozdział 3.5.3.2, tabela 3.17*). Największą wytrzymałością właściwą charakteryzuje się próbka AM2, dla której pik pochodzący od MMT jest najmniejszy, czyli ta, dla której stopień eksfoliacji jest największy. Fakty te świadczą o tym, iż jednym z czynników wpływających na właściwości wytrzymałościowe włókien zawierających MMT jest występowanie zjawiska eksfoliacji jego pakietów.

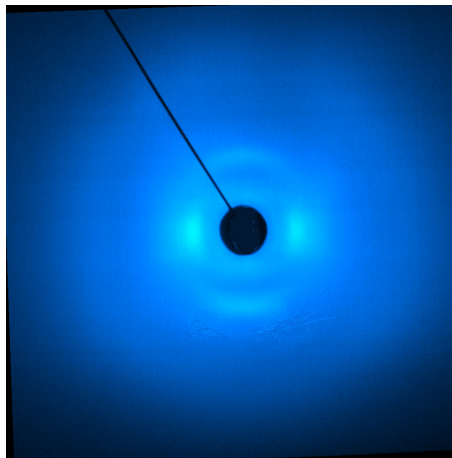
Analiza stopnia orientacji obszarów krystalicznych

Do badań stopnia orientacji obszarów krystalicznych włókien alginianowych wykorzystano dyfraktogramy dwuwymiarowe, przedstawione przykładowo dla włókien z alginianu wapniowego bez nanododatków na *rysunku 3.48* (próbka AC 2) oraz dla włókien zawierających nanohydroksyapatyt, *rysunek 3.49* (próbka AH 2).

Ocenę orientacji włókien przeprowadzono na podstawie równoleżnikowego łuku interferencyjnego odpowiadającego płaszczyznom sieciowym (110) w krystalitach guluronowych. Na wstępie, stosując komputerowy program całkujący GADDS, wyznaczano rozkład natężenia promieniowania wzdłuż łuku odpowiadającego tym płaszczyznom, jako funkcję kąta azymutalnego δ , : $I = I(\delta)$. Całkowanie przeprowadzono w przedziale kąta dyfrakcji 2θ : $12,0^\circ$ - $15,0^\circ$ obejmującym pik (110). Otrzymane krzywe były wygładzane za pomocą programu Microcal Origin 6.1 metodą Savitzky'ego-Golaya.



Rysunek 3.48. Dwuwymiarowy dyfraktogram włókien AC2. Oś włókna pionowa. Zaznaczono kąt azymutalny δ oraz równoleżnikowy łuk interferencyjny pochodzący od rodziny płaszczyzn (110) w krystalitach guluronowych



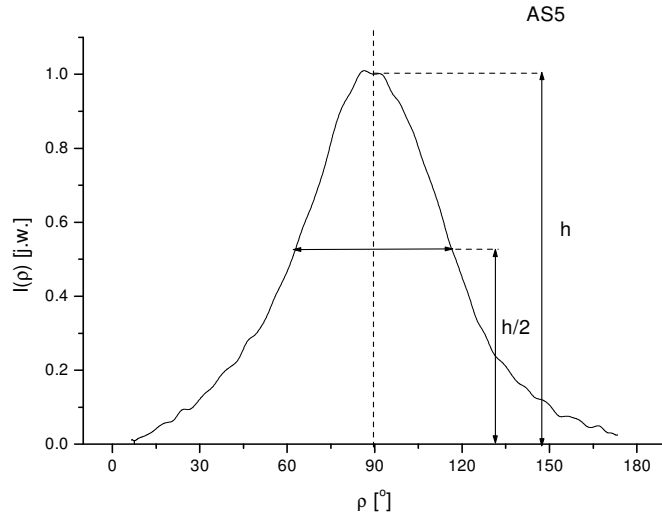
Rysunek 3.49. Dwuwymiarowy dyfraktogram włókien AH2

Kąt azymutalny δ wiąże się z kątem kierunkowym ρ (kąt pomiędzy osią włókna a normalną do danej rodziny płaszczyzn) poprzez wzór Polanye'go [215]:

$$\cos \rho = \cos \delta \cos \theta \quad (4)$$

w przypadku rozpatrywanych płaszczyzn, kąt $\theta = 6,6^\circ$.

Korzystając z powyższego równania, funkcję $I = I(\delta)$ przekształcono w funkcję $I = I(\rho)$. Na *rysunku 3.50* przedstawiono otrzymaną w ten sposób zależność $I = I(\rho)$, otrzymaną dla próbki AS5.



Rysunek 3.50. Znormalizowany i wygładzony rozkład natężenia $I(\rho)$, wzdłuż łuku interferencyjnego od płaszczyzn sieciowych (110) dla próbki AS5.

Kąt kierunkowy ρ jest kątem pomiędzy osią włókna a prostą prostopadłą do rodziny płaszczyzn (110)

Na podstawie otrzymanej zależności obliczano trzy parametry charakteryzujące orientację krystalitów we włóknach: szerokość połówkową $\Delta\rho$ funkcji $I = I(\rho)$ (patrz rysunek 3.50), wskaźnik orientacji k [216]:

$$k = \frac{90^\circ - \Delta\rho}{90^\circ} \quad (5)$$

oraz wprowadzony przez Hermansa [217] średni kwadrat cosinusa kąta kierunkowego $\langle \cos^2 \rho \rangle$

$$\langle \cos^2 \rho \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\rho) \cos^2 \rho \sin \rho d\rho}{\int_0^{\pi/2} I(\rho) \sin \rho d\rho} \quad (6)$$

Całkowanie numeryczne z krokiem $d\rho = 0,1^\circ$ wykonano za pomocą arkusza kalkulacyjnego Microsoft Excel.

Szerokość połówkowa $\Delta\rho$ funkcji $I(\rho)$ zawiera się w przedziale od 0° dla idealnej orientacji do 90° przy zupełnym jej braku. Odpowiednio do tego wskaźnik orientacji k przyjmuje wartości z przedziału od 1 do 0.

W odróżnieniu od dwóch pierwszych parametrów średni kwadrat cosinusa kąta kierunkowego charakteryzuje kompleksowo rozkład przestrzenny wszystkich płaszczyzn sieciowych danej rodziny. Dla płaszczyzn (110), które są równoległe do osi makrocząsteczek (płaszczyzny paratropowe), parametr ten wynosi 0 przy orientacji idealnej (kąt kierunkowy $\rho = 90^\circ$), natomiast przy całkowitym braku orientacji jest on równy 1/3 [218], a więc wzrost orientacji związany jest ze zmniejszaniem się wartości tego parametru.

Opisaną powyżej metodykę obliczeń zastosowano do wszystkich badanych włókien z alginianu wapnia zawierających poszczególne nanododatki oraz dla włókien bez nanododatku. Badania przeprowadzono dla włókien formowanych przy korzystnej ze względu na ich właściwości wytrzymałościowe wartości wyciągu filierowego (co jest przedmiotem analizy w rozdziale 3.5.3.2). Dla włókien bez nanododatku oraz zawierających HAP, TCP, SiO₂ i MMT wynosiła ona +70%, a dla włókien zawierających bioszkło +110%. Badaniom poddano także włókna formowane przy najwyższej wartości wyciągu filierowego +120% oraz przy wartości wyciągu filierowego odpowiadającej uzyskiwaniu najniższych w danej serii parametrów wytrzymałościowych. Dla włókien zawierających HAP wartość ta wynosiła +110%, a dla zawierających TCP +50%. W przypadku włókien zawierających pozostałe nanododatki najniższymi wartościami parametrów wytrzymałościowych charakteryzują się włókna otrzymane przy wyciągu filierowym wynoszącym +120%. Otrzymane rezultaty przedstawiono w tabeli 3.15.

Z danych zawartych w tej tabeli wynika, iż w przypadku wszystkich analizowanych włókien stosowanie podczas ich formowania wyciągu filierowego wynoszącego +70% sprzyja uzyskiwaniu wysokiej orientacji obszarów krystalicznych. Wskaźnik orientacji krystalitów w zależności od rodzaju nanododatku wprowadzonego do tworzywa włókien wynosi od 0,492 do 0,417. Najwyższą wartością tego parametru 0,504 odznaczają się włókna niezawierające nanododatku. Według malejących wartości wskaźnika orientacji k analizowane włókna można uszeregować następująco:

$$\text{Alg}(\text{Ca}) > \text{Alg}(\text{Ca HAP}) > \text{Alg}(\text{Ca TCP}) > \text{Alg}(\text{Ca bioszkło}) > \text{Alg}(\text{Ca SiO}_2) > \text{Alg}(\text{Ca MMT})$$

gdzie: Alg(Ca) – włókna z alginianu wapnia bez nanododatku;

Alg(Ca HAP) – włókna z alginianu wapnia zawierające 3% HAP

Alg(Ca TCP) – włókna z alginianu wapnia zawierające 3% TCP

Alg(Ca bioszkło) – włókna z alginianu wapnia zawierające 3% bioszkła

Alg(Ca SiO₂) – włókna z alginianu wapnia zawierające 3% krzemionki

Alg(Ca MMT) – włókna z alginianu wapnia zawierające 3% MMT

Tabela 3.15. Parametry orientacji obszarów krystalicznych włókien z alginianu wapnia zawierających poszczególne nanododatki oraz włókien bez nanododatków

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	$\Delta\rho$ [°]	k	$(\cos^2 \rho)$	Wytrzymałość właściwa [cN/tex]
AC 2	+70	120,40	44,7	0,504	0,137	28,07
AC 5	+120	97,00	51,1	0,432	0,141	22,52
AH 2	+70	103,58	45,7	0,492	0,116	26,03
AH 4	+110	99,72	53,3	0,408	0,142	20,53
AH 5	+120	76,92	54,9	0,390	0,144	22,17
AM 2	+70	100,66	52,5	0,417	0,148	25,95
AM 5	+120	55,63	57,2	0,365	0,159	19,36
AT 1	+50	90,14	51,0	0,433	0,148	16,25
AT 2	+70	89,27	48,2	0,464	0,125	24,39
AT 5	+120	76,43	59,0	0,344	0,164	18,35
AS 2	+70	88,09	50,4	0,439	0,154	22,86
AS 5	+120	73,10	56,2	0,376	0,165	19,10
AB 2	+70	91,60	49,6	0,448	0,125	19,53
AB 4	+110	79,06	50,5	0,439	0,123	24,73
AB 5	+120	61,02	60,2	0,331	0,152	16,79

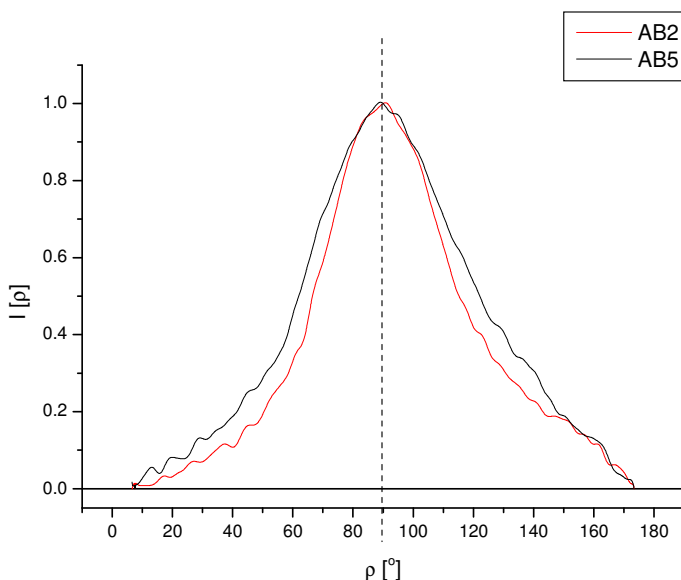
Wysokim wartościom parametru k odpowiadają (z wyjątkiem włókien zawierających bioszkló), najwyższe w seriach właściwości wytrzymałościowe, a wartość rozciągu całkowitego maleje zgodnie z przedstawionym szeregiem. Tylko dla ostatnich w tym szeregu, włókien zawierających MMT możliwa do uzyskania wartość rozciągu całkowitego była wyższa od prezentowanej kolejności i kształtowała się na poziomie 100%.

Można więc sądzić, iż orientacja obszarów krystalicznych kształtuje się głównie w etapie rozciągania włókien i uzależniona jest od rodzaju nanododatku wprowadzonego do tworzywa. Z jego obecnością jest związane tarcie wewnętrzne układu poddawanego procesom deformacyjnym i możliwa do uzyskania (dla danej wartości wyciągu filierowego) wartość rozciągu całkowitego. W przypadku włókien zawierających MMT (ze względu na mikrometryczne wymiary jego płytek) pomimo możliwości uzyskiwania dość wysokich stopni rozciągu, wskaźnik orientacji obszarów krystalicznych przyjmuje najniższą wartość w porównaniu do włókien zawierających pozostałe nanododatki (formowanych także przy wyciągu filierowym +70%).

Szerokość połówkowa $\Delta\rho$ zawierająca się w przedziale od 0° dla idealnej orientacji do 90° przy zupełnym jej braku przyjmuje niższe wartości dla włókien formowanych przy wyciągu filierowym +70% w porównaniu do formowanych przy wyciągu filierowym +120%.

Podobne prawidłowości występują w przypadku średniego kwadratu kąta kierunkowego $\cos^2\rho$. Na *rysunku 3.51* przedstawiono rozkłady natężenia wzdłuż łuku interferencyjnego dla dwóch próbek z serii AB (zawierających bioszkló) o najwyższym i najniższym wskaźniku orientacji. Widać wyraźne różnice w szerokościach połówkowych obu profili, wynikające z różnych stopni orientacji. Jednak

w przypadku tych włókien najwyższej wartości wskaźnika orientacji k nie odpowiadają najwyższe z serii właściwości wytrzymałościowe. Charakterystyczny jest natomiast fakt, iż najwyższą wartość współczynnika orientacji wykazują włókna formowane przy wyciągu filierowym +70%, podobnie jak to występuje w przypadku włókien zawierających pozostałe nanododatki.



Rysunek 3.51. Znormalizowane i wygładzone rozkłady natężenia $I(\rho)$, wzdłuż łuku interferencyjnego od płaszczyzn sieciowych (110) dla próbek AB2 i AB5

Podsumowanie

Z badań struktury krystalicznej zarówno włókien zawierających poszczególne nanododatki, jak i włókien bez nanododatku wynika, iż jej powstawaniu sprzyja deformacja jeszcze płynnej strugi. Natomiast ograniczeniem jest sztywna budowa makrocząsteczek tworzywa i występowanie struktur typu „egg-box”. Związany jest z tym zarówno niski stopień krystaliczności włókien bez nanododatku 27-32%, jak i jeszcze niższy stopień krystaliczności włókien nanokompozytowych 24-29%.

Orientacja obszarów krystalicznych jest uzależniona od rodzaju nanododatku wprowadzonego do tworzywa włókien. Uzyskiwaniu wyższych wartości stopnia rozciągu (włókien formowanych przy optymalnej wartości wyciągu filierowego +70%) towarzyszy lepsza orientacja obszarów krystalicznych (wyższe wartości wskaźnika orientacji k), z czym związane są wyższe właściwości wytrzymałościowe.

Włókna o najwyższej wytrzymałości, zawierające określone nanododatki odznaczają się najwyższą orientacją obszarów krystalicznych. Ich korzystna struktura jest kształtowana przy wyciągu filierowym +70% (z wyjątkiem bioszklą) i możliwej do uzyskania w tych warunkach maksymalnej wartości rozciągu całkowitego R_c .

3.5.3.2. Analiza właściwości wytrzymałościowych

Z analizy wpływu wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego na właściwości wytrzymałościowe włókien wynika, że zarówno w przypadku włókien zawierających każdy ze stosowanych nanododatków (wyjątek bioszklą), jak również włókien bez nanododatku najwyższą wytrzymałością właściwą charakteryzują się włókna formowane przy wyciągu filierowym +70% (tabela 3.16. i 3.17). Zależność ta wykazuje maksimum, co zostało uwidocznione na rysunkach 3.52 i 3.53. W szczegółowej analizie właściwości wytrzymałościowych osobno rozpatrywano włókna zawierające MMT (ze względu na wpływ zjawiska eksfoliacji jego pakietów na właściwości wytrzymałościowe włókien) oraz włókna zawierające bioszklą, dla których najwyższą wytrzymałość uzyskiwano przy wyciągu filierowym +110%.

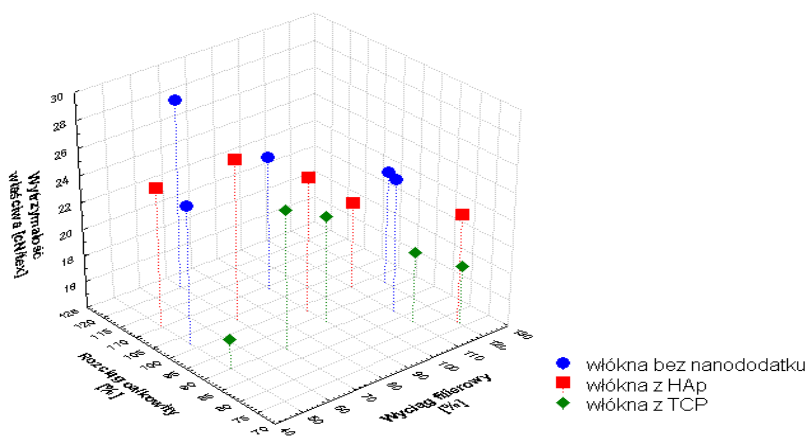
Tabela 3.16. Właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu wapnia bez nanododatku (próbki AC 1 – 5) oraz z nanododatkiem HAp (próbki AH 1 – 5) i TCP (próbki AT 1 – 5)

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Deformacja całkowita	Napężenia rozciągające [cN/tex]			Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Względne wydłużenie przy zerwaniu [%]
				σ_{zest}	σ_{plast}	σ_{para}		
AC 1	+50	101,78	3,027	0,029	1,585	1,143	24,32±0,66	8,83±0,45
AC 2	+70	120,40	3,747	0,030	2,719	2,156	28,07±0,68	10,00±0,39
AC 3	+90	109,18	3,974	0,044	2,644	2,224	24,06±0,81	8,62±0,34
AC 4	+110	87,81	3,944	0,060	2,703	2,695	23,96±0,97	8,38±0,47
AC 5	+120	97,00	4,334	0,063	2,889	2,852	22,52±0,90	7,71±0,39
AH 1	+50	110,66	3,160	0,026	1,916	1,665	24,39±1,37	9,27±0,61
AH 2	+70	103,58	3,461	0,050	2,628	2,291	26,03±0,97	9,77±0,44
AH 3	+90	97,90	3,760	0,053	2,657	2,839	24,13±0,86	9,41±0,48
AH 4	+110	99,72	4,194	0,051	2,965	3,198	20,53±0,94	7,79±0,45
AH 5	+120	76,92	3,892	0,056	2,317	1,718	22,17±0,73	9,65±0,46
AT 1	+50	90,14	2,852	0,019	1,961	1,979	16,25±0,54	6,39±0,49
AT 2	+70	89,27	3,217	0,029	1,850	1,605	24,39±0,71	10,39±0,41
AT 3	+90	92,69	3,661	0,052	2,148	2,354	21,96±1,42	9,11±0,76
AT 4	+110	82,39	3,830	0,058	1,842	2,225	19,31±0,90	7,36±0,66
AT 5	+120	76,43	3,881	0,042	1,494	2,203	18,35±0,67	7,44±0,63

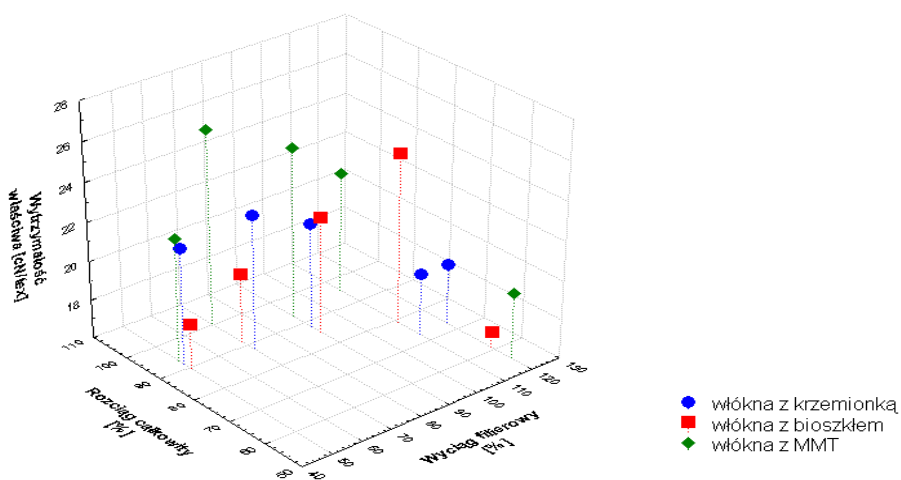
Tabela 3.17. Właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu wapnia z nanododatkiem SiO₂ (próbki AS 1 – 5), z nanododatkiem bioszklą (próbki AB 1 – 5) oraz z MMT (próbki AM 1 – 5)

Symbol próbki	Wyciąg filierowy	Rozciąg całkowity	Deformacja całkowita	Napężenia rozciągające			Wytrzymałość właściwa	Względne wydłużenie przy zerwaniu
				[cN/tex]				
				σ_{zest}	σ_{plast}	σ_{para}		
AS 1	+50	91,67	2,875	0,032	1,257	1,152	21,98±0,60	9,17±0,53
AS 2	+70	88,09	3,197	0,047	1,625	1,453	22,86±0,69	9,23±0,47
AS 3	+90	88,10	3,574	0,047	2,270	2,242	21,35±0,74	8,52±0,47
AS 4	+110	73,11	3,635	0,034	1,486	2,101	19,13±0,94	8,35±0,60
AS 5	+120	73,10	3,808	0,066	2,045	2,249	19,10±1,08	8,10±0,77
AB 1	+50	89,44	2,842	0,022	1,167	0,894	18,31±0,89	7,72±0,77
AB 2	+70	91,60	3,253	0,030	1,664	1,475	19,53±1,07	6,71±0,80
AB 3	+90	85,39	3,522	0,039	1,728	2,003	21,93±0,87	6,96±0,62
AB 4	+110	79,06	3,756	0,043	2,160	2,149	24,73±1,08	7,20±0,65
AB 5	+120	61,02	3,538	0,034	0,724	1,402	16,79±0,79	6,97±0,77
AM 1	+50	93,22	2,898	0,022	1,266	1,106	22,28±0,50	9,89±0,46
AM 2	+70	100,66	3,411	0,032	2,113	1,799	25,95±0,80	10,63±0,41
AM 3	+90	93,30	3,673	0,039	2,242	2,606	24,72±0,59	10,03±0,33
AM 4	+110	95,62	4,108	0,049	2,248	2,814	22,13±0,73	9,30±0,42
AM 5	+120	55,63	3,424	0,048	1,578	1,433	19,36±1,56	10,40±0,53

W przypadku włókien niezawierających nanododatku uzyskiwaniu najwyższej wytrzymałości właściwej odpowiada najwyższa w serii wartość rozciągu całkowitego. Dla włókien o najwyższej wytrzymałości zawierających HAp, TCP i SiO₂ (formowanych przy wyciągu filierowym +70%) wartość rozciągu również należy do jednej z najwyższych, jest jednak niższa od uzyskiwanej przy wyciągu filierowym +50%. Aby wytłumaczyć ten fakt, należy zauważyć, że dla tych włókien kształtowanie się struktury na etapie zestalania zachodziło pod wpływem wyższych naprężeń (tabela 3.16. i 3.17). Finalne właściwości wytrzymałościowe włókien uzależnione są bowiem (zgodnie z założeniem) nie tylko od wielkości deformacji w etapie rozciągu, ale także od wartości naprężeń, w wyniku których procesy deformacyjne są realizowane. W przypadku włókien bez nanododatku, formowanych przy wyciągu filierowym +50% oraz +70%, przy jednakowych wartościach naprężenia w etapie zestalania, czynnikiem decydującym o wyższych właściwościach wytrzymałościowych była wyższa możliwa do uzyskania wartość rozciągu całkowitego. Natomiast dla włókien zawierających nanododatek HAp, TCP, SiO₂ kształtowanie się struktury w etapie zestalania zachodziło pod wpływem znacząco wyższych naprężeń w porównaniu z włóknami formowanymi przy wyciągu +50%.



Rysunek 3.52. Zależność wytrzymałości właściwej od wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego dla włókien alginianowych bez nanododatku oraz zawierających nanododatek HAp i TCP



Rysunek 3.53. Zależność wytrzymałości właściwej od wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego dla włókien alginianowych zawierających nanododatek SiO₂, bioszklę oraz MMT

Pomimo niższej podatności tej struktury na deformację, było to przyczyną uzyskania najwyższej w danej serii badawczej wytrzymałości właściwej. Jak wynika z tabeli 3.16 i 3.17, z dalszym zwiększaniem wartości wyciągu filierowego związane jest wytworzenie struktury o generalnie mniejszej podatności na deformację w etapie rozciągania (wartość R_c maleje). Jednocześnie, występuje wzrost podłużnego gradientu prędkości, związany ze stosowaniem coraz to wyższych wartości wyciągu filierowego. Powoduje to lepsze uporządkowanie elementów strukturalnych i ich „zagęszczenie”. Struktura taka ulega trudniej procesom deformacyjnym w etapie rozciągania, zwłaszcza przy sztywnej budowie makrocząsteczki. Dodatkowym utrudnieniem jest występowanie między makrocząsteczkami stref połączeń typu „egg-box”. Tłumaczy to zmniejszanie się uzyskiwanych wartości rozciągania całkowitego w miarę wzrostu wyciągu filierowego. Jednocześnie wielkość naprężenia w etapie zestalania ulega niewielkim zmianom w przypadku włókien zawierających nanododatek HAp bądź wykazuje ogólną tendencję wzrastającą dla włókien bez nanododatku i zawierających TCP oraz SiO_2 i MMT. Charakterystyczne jest to, że dla włókien zawierających HAp, SiO_2 , MMT oraz włókien bez nanododatku, formowanych przy zastosowaniu najniższej wartości wyciągu filierowego (+50%), proces rozciągania w kąpeli plastyfikacyjnej zachodzi przy naprężeniach o około 0,99-1,3 cN/tex niższych od naprężeń występujących dla włókien formowanych przy wyższych wartościach wyciągu. Wyjątek stanowią włókna zawierające TCP i bioszkło, dla których najniższa wartość naprężeń podczas rozciągania w kąpeli plastyfikacyjnej występuje dla wyciągu filierowego +120%. W trakcie procesów deformacyjnych zachodzi kolejne wzmocnienie włókien, stwierdzone podczas badań nad doбором warunków procesu rozciągania.

Wpływ obecności nanododatku w tworzywie wyraźnie uwidacznia się dla włókien formowanych przy wartości wyciągu filierowego +70%. Ich wytrzymałość jest od 2 cN/tex do 5,5 cN/tex niższa w porównaniu z włóknami bez nanododatku. Przyczyną tego jest głównie mniejsza podatność ich struktury, wytworzonej w etapie zestalania, na procesy deformacyjne podczas rozciągania. Wyższe wartości naprężenia podczas zestalania mogą świadczyć o wzroście tarcia wewnętrznego układu. Nie stwierdzono natomiast wzrostu całkowitej objętości porów (jak to występowało w przypadku innych tworzyw włóknotwórczych [201]), a jedynie zmianę w charakterze struktury porowatej. Włókna zawierające różnego typu nanododatki charakteryzują się bowiem generalnie niższą powierzchnią wewnętrzną porów w porównaniu z włóknami bez nanododatku (*rozdział 3.5.2, tabela 3.7 i 3.8*).

Z analizy właściwości wytrzymałościowych włókien zawierających MMT (*tabela 3.17 i rysunek 3.53*) wynika, iż podobnie jak w przypadku innych nanododatków wykres zmian tego wskaźnika w funkcji wyciągu filierowego i rozciągania całkowitego odznacza się występowaniem wyraźnego maksimum. Najwyższą wartość wytrzymałości właściwej na poziomie 25,95 cN/tex wykazują włókna formowane przy wyciągu filierowym wynoszącym +70% (*tabela 3.17*). O najwyższych w serii właściwościach wytrzymałościowych włókien zawierających MMT decyduje głównie wysoka wartość rozciągania całkowitego próbki AM 2 (*tabela 3.17*). Dalszy wzrost wyciągu filierowego powoduje obniżenie wartości całkowitego

stopnia rozciągu (w skrajnym przypadku prawie dwukrotnie). Efektem tego jest różnica we właściwościach wytrzymałościowych włókien formowanych przy wyciągu filierowym +70% oraz 120%, wynosząca około 5,6 cN/tex. Na właściwości wytrzymałościowe włókien zawierających MMT istotny wpływ wywiera także zjawisko interkalacji makrocząsteczek tworzywa w przestrzeniach międzywarstwowych bądź częściowa eksfoliacja jego pakietów. Zagadnienia te zostały szczegółowo analizowane w poprzednim rozdziale 3.5.3.1.

Z analizy właściwości wytrzymałościowych włókien zawierających bioszkło wynika, iż w ich przypadku najwyższą wartością wytrzymałości właściwej 24,73 cN/tex odznaczają się włókna formowane przy wyciągu filierowym +110%. Uwidacznia się to występowaniem maksimum na wykresie obrazującym zależność tego parametru w funkcji wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego (*rysunek 3.53*). Jednocześnie, wartość możliwego do uzyskania stopnia rozciągu całkowitego kształtuje się w tym przypadku na dość niskim poziomie 79,06% (*tabela 3.17*). Jednak procesy deformacyjne zachodzą we wszystkich etapach pod wpływem najwyższych w serii naprężeń (*tabela 3.17*). Prawdopodobnie stanowi to przyczynę uzyskiwania najwyższej wytrzymałości właściwej włókien formowanych przy wyciągu +110%. Naprężenia te zarówno podczas zestalania, jak i w etapie rozciągu nie mogą być jednak zbyt wysokie, bowiem jak to wynika z analizy danych zawartych w *tabelach 3.16 i 3.17*, z występowaniem ich najwyższych wartości związany jest spadek właściwości wytrzymałościowych włókien zawierających pozostałe rodzaje nanododatków. Przyczyną tego zjawiska jest występowanie krytycznej wartości naprężeń, czyli efektu podobnego do efektu przeciągnięcia, stwierdzonego już wcześniej dla włókien z innego tworzywa [219]. Ze stosowaniem zbyt wysokich deformacji w etapie rozciągu (wysoka wartość R_c) związany jest bowiem wzrost naprężeń wewnętrznych w finalnym włóknie. Skutkuje to obniżeniem właściwości wytrzymałościowych włókien w porównaniu do formowanych przy niższej wartości rozciągu całkowitego. Dla włókien zawierających różne nanododatki, zjawisko to występuje dla określonej wartości wyciągu filierowego. Istotna jest przy tym wartość naprężeń, pod wpływem których zachodzi kształtowanie się struktury włókien w etapie zestalania, bowiem od niej uzależniona jest podatność na deformacje podczas kolejnych etapów rozciągu oraz wielkość naprężeń występujących w tych etapach. Zależność pomiędzy naprężeniem podczas zestalania, wyciągiem filierowym oraz wielkością rozciągu w kąpeli plastyfikacyjnej została przedstawiona dla włókien zawierających nanododatek HAp, TCP oraz bez nanododatku na *rysunku 3.54*, a dla włókien zawierających SiO₂, bioszkło i MMT na *rysunku 3.55*. Z analizy przedstawionych zależności oraz danych zawartych w *tabelach 3.16 i 3.17* wynika, iż dla włókien bez nanododatku najwyższe wartości naprężeń we wszystkich etapach procesu występują przy stosowaniu wyciągu filierowego wynoszącego 120%. Pomimo wyższej wartości R_c w porównaniu do włókien formowanych przy wyciągu filierowym 110%, ich wytrzymałość jest niższa o 1,44 cN/tex, a w porównaniu do włókien o najwyższej z serii wytrzymałości różnica, ta wynosi aż 5,5 cN/tex. Jednocześnie w miarę wzrostu wyciągu filierowego w przypadku włókien bez nanododatku na *rysunku 3.54* widoczny jest systematyczny wzrost naprężeń

w etapie zestalania. Podobne zjawisko występuje dla włókien zawierających nanododatki, z tym iż charakter omawianych zależności (*rysunek 3.54 i 3.55*) wykazuje obecność maksimum. Najwyższe wartości naprężeń dla poszczególnych rodzajów włókien odpowiadają różnym wartościom wyciągu filierowego. W przypadku włókien zawierających np. MMT najwyższa wartość naprężeń we wszystkich etapach procesu występuje przy stosowaniu wyciągu filierowego 110%. Pomimo wysokiej wartości rozciągu całkowitego $R_c = 95\%$, tak formowane włókna odznaczają się, o 3,8 cN/tex niższą wartością wytrzymałości właściwej, w porównaniu do formowanych przy wyciągu filierowym +70%. Jednak w ich przypadku na niską wartość wytrzymałości właściwej wpływa także eksfoliacja pakietów MMT. Jest ona, jak to wykazano w *rozdziale 3.5.3.1*, związana z wartością wyciągu filierowego. Przy malejącym, wraz ze wzrostem wyciągu filierowego, stopniem eksfoliacji pakietów MMT rzutuje to dodatkowo na uzyskiwanie niższych wartości wytrzymałości włókien zawierających ten nanododatek. Z przeprowadzonej analizy wynika, iż istnieje pewna optymalna wartość naprężenia sprzyjająca wytworzeniu w etapie zestalania struktury podatnej na dalszą przebudowę w kolejnych procesach deformacyjnych. Przy zbyt niskich wartościach naprężenia nie dochodzi bowiem do wykorzystania potencjalnych możliwości tworzywa. Dla włókien zawierających HAp, TCP, SiO₂ i MMT powstawanie takiej korzystnej struktury zachodzi przy wyciągu filierowym na poziomie +70%. Dla włókien zawierających bioszkło powstaje ona przy wartości wyciągu filierowego wynoszącej +110%. Z przekroczeniem tych wartości wyciągu filierowego związana jest tendencja obniżenia, możliwej do uzyskania, deformacji w etapie rozciągu. Jednocześnie proces rozciągu plastyfikacyjnego zachodzi pod wpływem malejących naprężeń. Skutkiem tego jest obniżenie wytrzymałości właściwej włókien nanokompozytowych. W przypadku włókien zawierających SiO₂ jest to wartość o 3,76 cN/tex niższa, a dla włókien zawierających bioszkło wartość aż o 7,94 cN/tex niższa w porównaniu do wartości maksymalnych. Fakty te potwierdzają zatem, że o właściwościach wytrzymałościowych włókien decyduje nie tylko możliwa do uzyskiwania wartość rozciągu całkowitego, ale w równej mierze wartość naprężeń, pod wpływem których zachodzi kształtowanie się ich struktury w etapie zestalania oraz jej przebudowa w kolejnych etapach rozciągu plastyfikacyjnego.

Zgodnie z założeniem przyjętym w pracy, przy sztywnej budowie makrocząsteczki tworzywa istotną rolę ogrywa deformacja płynnej jeszcze strugi i orientacja elementów strukturalnych w kierunku osi włókna. Jest ona uzależniona od wartości wyciągu filierowego. Wpływ deformacji jeszcze płynnej strugi bardzo wyraźnie zaznacza się dla włókien zawierających bioszkło. Uzyskiwanie najwyższych wartości wytrzymałości właściwej tych włókien jest związane ze stosowaniem wysokich, dodatnich (+110%) wartości wyciągu filierowego. Wytrzymałość włókien formowanych przy wyciągu filierowym +110% jest, aż o 5,6 cN/tex wyższa w porównaniu do włókien zawierających np. nanododatek SiO₂, formowanych w analogicznych warunkach.

Jak już wspomniano w rozdziale 3.5.3.1, bardzo istotny, pozytywny wpływ na właściwości wytrzymałościowe włókien ma występowanie stref połączeń typu „egg-box” między makrocząsteczkami alginianu w zestalającej się strudze. Z tego względu ważnym czynnikiem współdecydującym o właściwościach wytrzymałościowych włókien jest stopień podstawienia jonów sodu jonami wapnia, ponieważ od zawartości wapnia zależy ilość tych stref. Przy zbliżonych udziałach wapnia na poziomie (7,8%-8,9%), stopniach krystaliczności w zakresie od 24% do 27% o właściwościach wytrzymałościowych decydować będzie także możliwość wytworzenia wiązań drugorzędowych pomiędzy makrocząsteczkami tworzywa. Obecność nanododatku, szczególnie w przypadku jego większych aglomeratów, będzie utrudniała wzajemne zbliżanie makrocząsteczek. Będzie także negatywnie wpływać na przebieg procesów deformacyjnych.

Kolejnym czynnikiem wpływającym na właściwości wytrzymałościowe włókien jest rodzaj wprowadzanego nanododatku. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 3.18, wytrzymałość właściwa włókien z alginianu wapnia maleje w następującym szeregu:



W zestawieniu tym nie uwzględniono włókien zawierających bioszkieło bowiem (jak to już analizowano) najwyższą wartość wytrzymałości uzyskuje się w ich przypadku, realizując proces formowania przy wyciągu filierowym +110%.

Tabela 3.18. Właściwości wytrzymałościowe nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego oraz włókien bez nanododatku

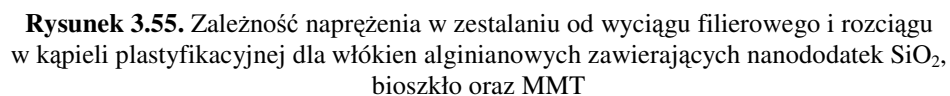
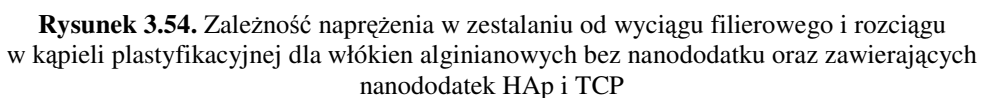
Rodzaj włókien	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Napężenie rozciągające [cN/tex]			Wytrzymałość właściwa [cN/tex]
			σ_{zest}	σ_{plast}	σ_{para}	
Alg(Ca)	+70	120,40	0,030	2,719	2,156	28,07±0,68
Alg(Ca HAp)	+70	103,58	0,050	2,628	2,291	26,03±0,97
Alg(Ca MMT)	+70	100,66	0,032	2,113	1,799	25,95±0,80
Alg(Ca bioszkieło)	+110	79,06	0,043	2,160	2,149	24,73±1,08
Alg(Ca TCP)	+70	89,27	0,029	1,850	1,605	24,39±0,71
Alg(Ca SiO ₂)	+70	88,09	0,047	1,625	1,453	22,86±0,69

Z analizy danych zawartych w tabeli 3.18 wynika, iż zmniejszenie podatności na deformacje w etapie rozciagu, związane z rodzajem wprowadzonego do tworzywa nanododatku, skutkuje obniżeniem właściwości wytrzymałościowych włókien. Przy jednakowych parametrach procesu zestalania i etapów rozciagu, najwyższą wartość $R_c = 120\%$ uzyskuje się dla włókien bez nanododatku, a najniższą $R_c = 88,1\%$ dla włókien zawierających SiO₂. Można więc sądzić, iż o właściwościach wytrzymałościowych włókien decyduje kompleks często przeciwstawnych wpływów (rozciąg całkowity, napężenie rozciągające, obecność nanododatku) występujących w rozpatrywanym układzie. Należy także uwzględnić fakt, iż nanododatek

może wpływać na wielkość oddziaływań polimer – rozpuszczalnik, bądź w układzie polimer – polimer. Wpływ ten występuje nie tylko w roztworze, ale także w zestalającej się strudze i w tworzywie włókien. Roztwory przędzalnicze zawierające MMT bądź HAp, które odznaczają się wyższą wartością parametru reologicznego k , pomimo gorszej charakterystyki wielkości cząstek wykazują wyższą podatność na deformację w etapie rozciągania, a uzyskany rozciąg całkowity zawiera się na poziomie 100-103%. Jednocześnie, proces realizowany jest pod wpływem wyższych naprężeń rzędu 2,1-2,6 cN/tex. Skutkuje to uzyskaniem włókien o wytrzymałości właściwej rzędu 26 cN/tex, o około 3 cN/tex wyższej w porównaniu do włókien zawierających TCP i SiO_2 (tabela 3.17). Charakterystyczne jest, iż dla rozpatrywanych typów włókien nanokompozytowych korzystne ze względu na uzyskiwane właściwości wytrzymałościowe było prowadzenie procesu formowania przy wyciągu filerowym +70%. Natomiast dla włókien zawierających bioszkoło, wymagało to realizowania procesu formowania przy bardziej dodatnim wyciągu filerowym +110%. To odmienne zachowanie się tworzywa zawierającego bioszkoło może być związane także z charakterystyką reologiczną roztworu przędzalniczego oraz dużą skłonnością do aglomeracji tego nanododatku. Przy najbardziej polimerowym charakterze roztworu (wartość parametru reologicznego $n = 0,55$) możliwa do uzyskania wartość rozciągania całkowitego była na poziomie 79%, a proces realizowany był pod wpływem wysokich naprężeń, rzędu 2,16 cN/tex. Skutkowało to uzyskaniem wytrzymałości właściwej rzędu 24,73 cN/tex. Na wartość tę niewątpliwie wpływ miała orientacja elementów strukturalnych, zachodząca w jeszcze płynnej strudze, związana z wysoką dodatnią wartością wyciągu filerowego. Uwzględniając przytoczone powyżej fakty, uogólniając, można stwierdzić, iż właściwości reologiczne roztworów przędzalniczych (usystematyzowane w dwóch grupach nanododatków TCP i SiO_2 oraz MMT, HAp i bioszkoło) wpływają na zachowanie tych roztworów podczas formowania, wartość rozciągania całkowitego i wielkość naprężeń w procesach deformacyjnych, z czym związane są właściwości wytrzymałościowe różnych typów nanokompozytowych włókien alginianowych. Można więc sądzić, iż obecność w zestalającej się strudze i rozciągającym włóknie nanododatków ceramicznych o różnej budowie, wpływa na tarcie wewnętrzne układu poddawanego procesom deformacyjnym. Tarcie to zależy od wielkości cząstek (ziaren) nanododatku i jego oddziaływań z makrocząsteczkami tworzywa.

Obecność pomiędzy makrocząsteczkami nanododatku utrudniać będzie ich wzajemny poślizg. Powoduje to obniżenie możliwej do uzyskania wielkości deformacji w stopniu uzależnionym od rodzaju nanododatku. Jednocześnie proces rozciągania w kąpeli plastyfikacyjnej zachodzi pod wpływem niższych naprężeń w porównaniu do włókien bez nanododatku, a wartość σ_{plast} dla włókien zawierających poszczególne nanododatki maleje w analogicznym szeregu, jak ich wytrzymałość właściwa.

W zależności od stosowanego wyciągu filerowego i rodzaju wprowadzonego do tworzywa nanododatku wartość względnego wydłużenia przy zerwaniu dla wszystkich typów włókien alginianowych zawiera się w granicach 6,4%-10,6%.



Podsumowanie

Właściwości wytrzymałościowe włókien alginianowych są uzależnione od struktury wytworzonej w etapie zestalania, wartości naprężeń w poszczególnych etapach procesów deformacyjnych oraz od wielkości rozciągu całkowitego. W przypadku włókien zawierających MMT dodatkowym, pozytywnie działającym czynnikiem jest częściowa eksfoliacja pakietów MMT. Sztywna budowa makrocząsteczek tworzywa oraz występowanie w fazie amorficznej stref połączeń typu egg-box między łańcuchami makrocząsteczek powoduje, że na właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu wapnia w istotny sposób wpływa deformacja jeszcze płynnej strugi, uzależniona bezpośrednio od wartości wyciągu filierowego. Korzystne ze względu na uzyskiwanie wytrzymałości właściwej powyżej 22 cN/tex, przy jednocześnie wysokich właściwościach sorpcyjnych, jest formowanie wszystkich (z wyjątkiem bioszklą) typów nanokompozytowych włókien alginianowych, jak również włókien bez nanododatku przy wyciągu filierowym wynoszącym +70%. Dla włókien zawierających bioszklę wartość wyciągu filierowego wynosi +110%. Z wprowadzeniem do tworzywa włókien alginianowych różnego typu ceramicznych nanododatków związane jest obniżenie podatności na deformacje w etapie rozciągu, co skutkuje ich niższą od 2 do 6 cN/tex wartością wytrzymałości właściwej w porównaniu do włókien bez nanododatku. Włókna uzyskane w wytypowanych warunkach są przewidziane jako składnik biokompozytów o działaniu osteokonduktywnym.

3.5.4. Kształt przekroju poprzecznego, powierzchnia włókien z alginianu wapnia oraz ocena obecności w tworzywie nanododatków

Kształt przekroju poprzecznego jest elementem budowy włókien, który również wpływa zarówno na ich właściwości sorpcyjne, jak i wytrzymałościowe, a stopień rozwinięcia powierzchni przekroju poprzecznego związany jest z warunkami i przebiegiem procesu zestalania. W przypadku formowania włókien metodą z roztworu na mokro, wówczas gdy o przebiegu procesu zestalania decydują głównie procesy wymiany masy, kształt przekroju poprzecznego włókien uzależniony jest od stosunku strumieni: rozpuszczalnika j_s do nierozpuszczalnika j_N , oraz zróżnicowania sztywności warstwy zewnętrznej, „błonki” na promieniu włókna [196].

Wówczas gdy o procesie zestalania decydują reakcje chemiczne (tak jak to występuje w przypadku włókien z alginianów metali dwuwartościowych), istotne znaczenie odgrywa synereza powstającego żelu, polegająca na „wyciśnięciu” rozpuszczalnika poza obręb sieci żelu.

Rozpatrując zmiany kształtu przekroju poprzecznego finalnych nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego (występujące w zależności od stosowanej podczas ich wytwarzania wartości wyciągu filierowego), należy odnieść się do zjawisk zachodzących podczas ich zestalania. Istotnym jest fakt, iż powstawanie żelu zachodzi w polu działania naprężeń związanych z siłą odbioru włókien. Charakter powstającego żelu (żele tzw. "twarde" bądź "miękkie") i jego elastyczność

będzie związany z rodzajem stosowanego alginianu, a stosowanie alginianu wysokomannuronowego sprzyja powstawaniu tzw. żeli "miękkich" o większej elastyczności. Wpływ na sztywność takiego układu może mieć także ilość wiązań chemicznych poprzez wapń pomiędzy sąsiednimi makrocząsteczkami tworzywa.

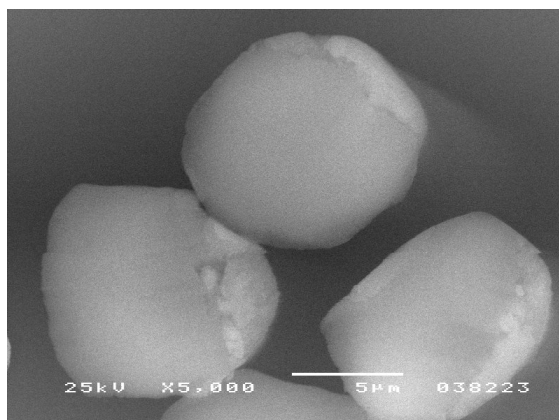
Zmiany zawartości wapnia towarzyszące zmianom wyciągu filierowego dla poszczególnych typów włókien alginianowych były niewielkie (*rozdział 3.5.2*). Wpływ tego czynnika można więc pominąć. Natomiast siły odbioru zestalonego włókna były zróżnicowane w zależności od wartości wyciągu filierowego. W związku z tym przedmiot analizy stanowiły włókna formowane przy skrajnych wartościach wyciągu filierowego +50% i +120%, oraz dodatkowo, formowane przy wartości wyciągu filierowego +90%.

Przekroje poprzeczne finalnych włókien alginianowych zawierających różne nanododatki przedstawiono na *rysunkach 3.56-3.61*. Z analizy zdjęć przekrojów poprzecznych włókien z alginianu wapniowego oraz włókien nanokompozytowych wynika, iż kształt przekroju poprzecznego najbardziej zbliżony do okrągłego wykazują włókna formowane przy wyciągu filierowym +50%. Pewne odstępstwo od takiego kształtu, z występującą tendencją spłaszczenia przekroju, wykazują włókna zawierające TCP oraz MMT. W przypadku tych ostatnich może to być związane z obecnością w roztworze przedzalnicy płytek bądź pakietów MMT o rozmiarach mikrometrycznych, które mogą działać spowalniająco na proces wymiany jonów, powodując większą elastyczność powstającego żelu. Ze zwiększeniem wartości wyciągu filierowego do +90%, stosowanego podczas formowania włókien, związana jest deformacja przekroju poprzecznego i jego większe odstępstwo od przekroju okrągłego, a nawet pewnego rodzaju spłaszczenia występujące w przypadku włókien zawierających MMT. Okrągły kształt przekroju poprzecznego zostaje zachowany tylko w przypadku włókien niezawierających ceramicznych nanododatków. Dalsze zwiększenie wartości wyciągu filierowego do krańcowo wysokiej wartości +120% powoduje wyraźne spłaszczenie przekroju poprzecznego analizowanych włókien. Przyczyną tego zjawiska, występującego w przypadku wszystkich analizowanych włókien, może być fakt, iż ich struktura w etapie zestalania kształtowała się pod wpływem prawie dwukrotnie wyższych naprężeń w porównaniu do naprężeń występujących przy stosowaniu wyciągu filierowego +50%. Można przypuszczać, iż kształtowanie się struktury w etapie zestalania pod wpływem zbyt wysokich naprężeń może prowadzić do zakłócenia w jednorodności formowanego włókna. Trudno jest jednak sprecyzować poziom tego naprężenia, bowiem jego wartość jest zróżnicowana dla poszczególnych typów włókien nanokompozytowych.

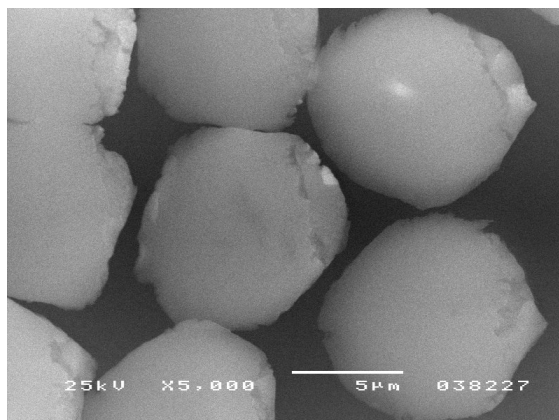
Deformacja przekroju poprzecznego włókien finalnych najwyraźniej występuje w przypadku włókien zawierających MMT. Miarą deformacji kształtu przekroju może być wskaźnik rozwinięcia kształtu przekroju poprzecznego, określony jako stosunek promienia okręgu opisanego na danym przekroju do okręgu wpisanego w przekrój.

Dla włókien formowanych przy wyciągu filierowym +50% zawiera się on w granicach 1,26-1,38, a dla włókien formowanych przy krańcowo dodatniej wartości wyciągu filierowego najniższą jego wartością 1,32 odznaczają się włókna bez nanododatku, a najwyższą zawierające MMT – 1,89 [220].

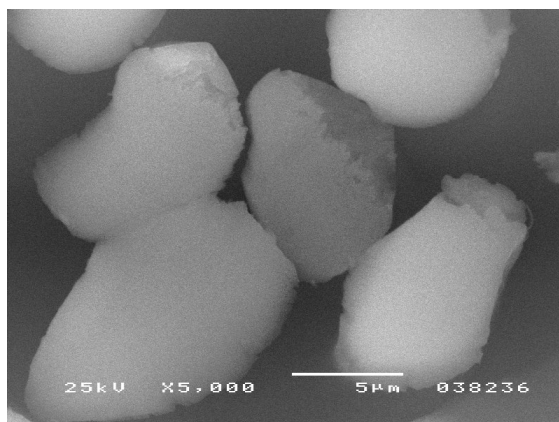
A)



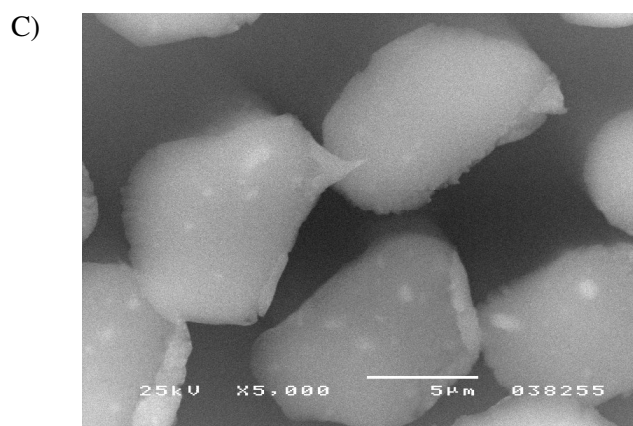
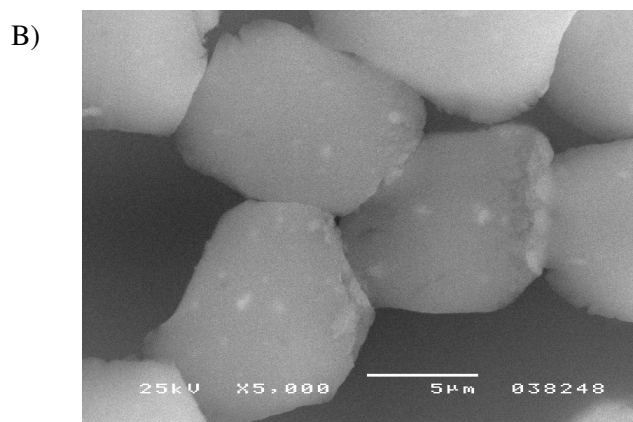
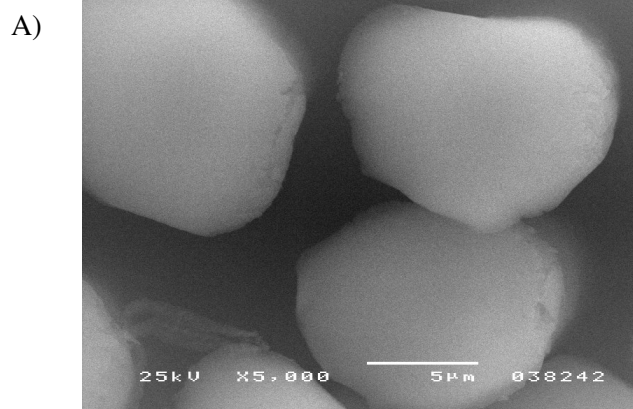
B)



C)



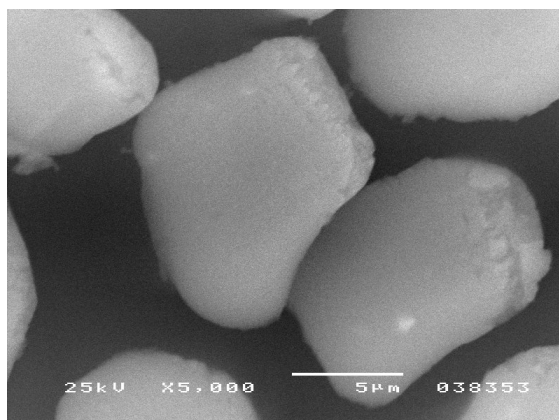
Rysunek 3.56. Przekroje poprzeczne włókien z alginianu wapnia:
A) formowane przy wyciągu filierowym +50%; B) formowane przy wyciągu
filierowym +90%; C) formowane przy wyciągu filierowym +120%



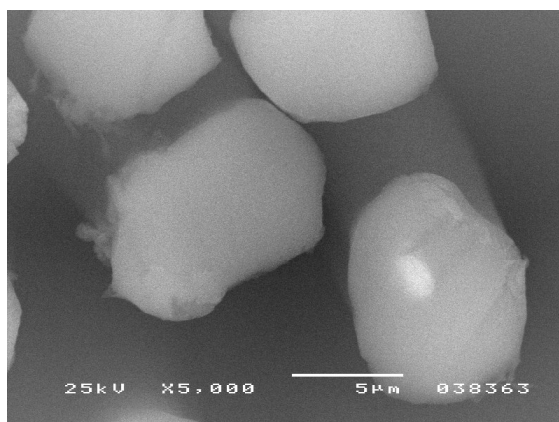
Rysunek 3.57. Przekroje poprzeczne włókien z alginianu wapnia zawierające w tworzywie nanododatek hydroksyapatytu (HAp):

A) formowane przy wyciągu filierowym +50%; B) formowane przy wyciągu filierowym +90%; C) formowane przy wyciągu filierowym +120%

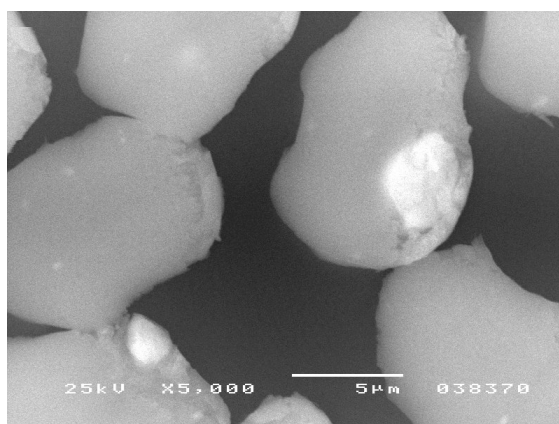
A)



B)



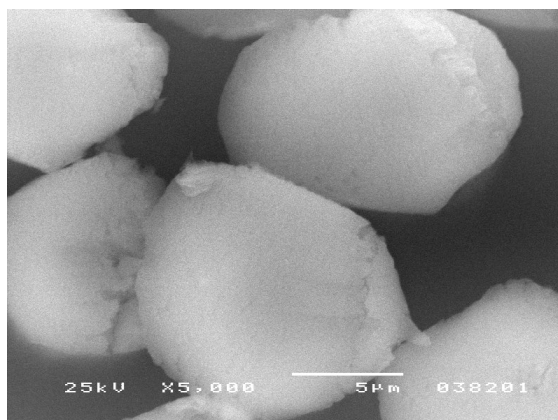
C)



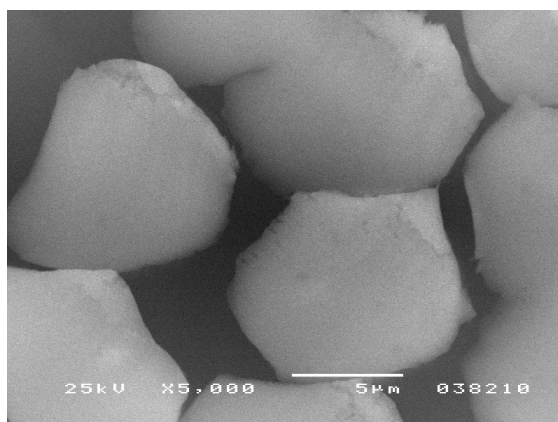
Rysunek 3.58. Przekroje poprzeczne włókien z alginianu wapnia zawierające w tworzywie nanododatek β -trójfosforanu wapnia (TCP):

A) formowane przy wyciągu filierowym +50%; B) formowane przy wyciągu filierowym +90%; C) formowane przy wyciągu filierowym +120%

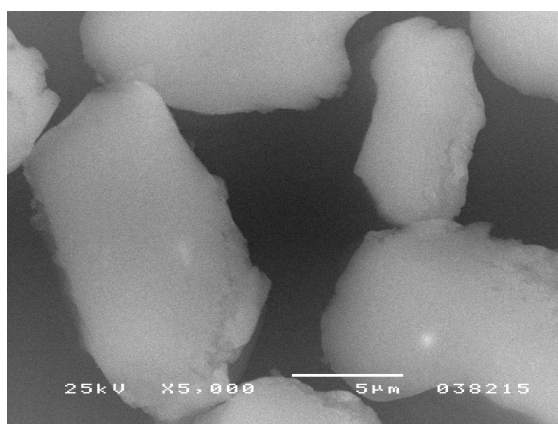
A)



B)



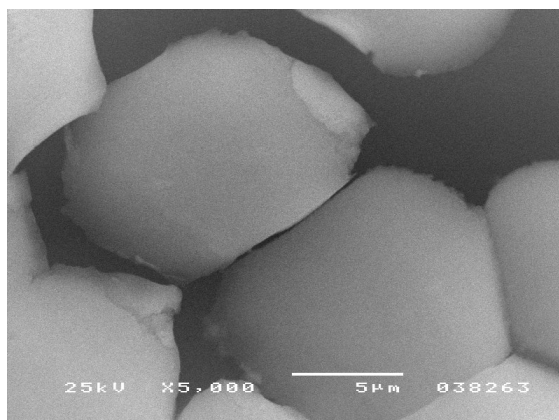
C)



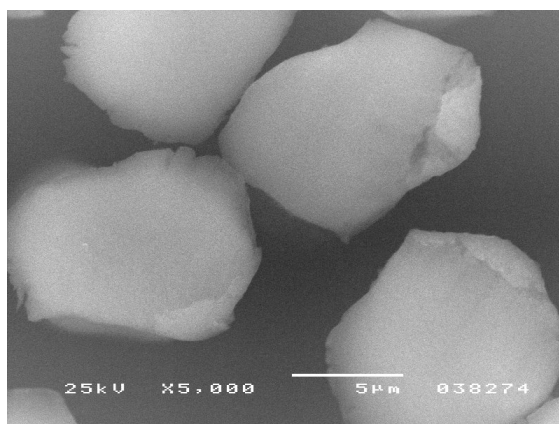
Rysunek 3.59. Przekroje poprzeczne włókien z alginianu wapnia zawierające w tworzywie nanododatek bioszklą:

A) formowane przy wyciągu filierowym +50%; B) formowane przy wyciągu filierowym +90%; C) formowane przy wyciągu filierowym +120%

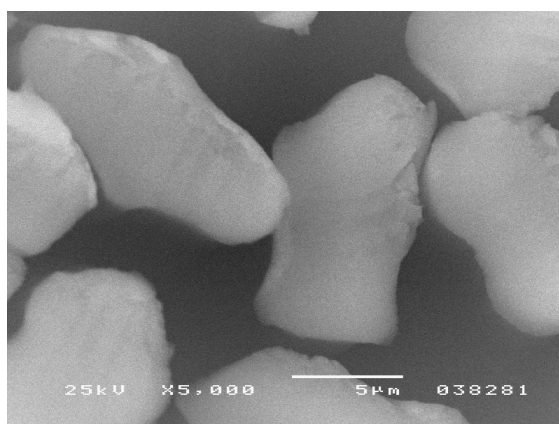
A)



B)



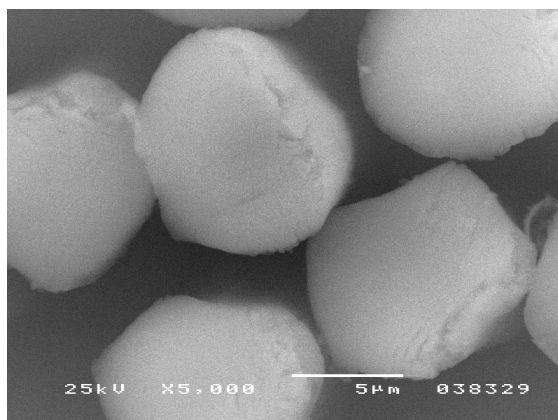
C)



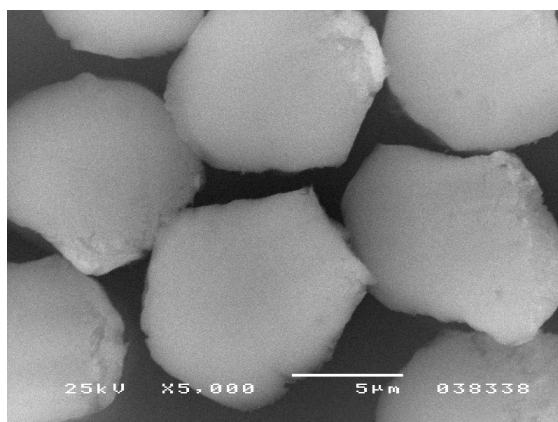
Rysunek 3.60. Przekroje poprzeczne włókien z alginianu wapnia zawierające w tworzywie montmorylonit (MMT):

A) formowane przy wyciągu filierowym +50%; B) formowane przy wyciągu filierowym +90%;
C) formowane przy wyciągu filierowym +120%

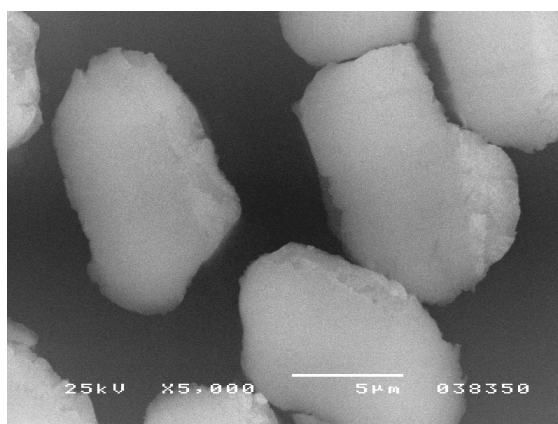
A)



B)

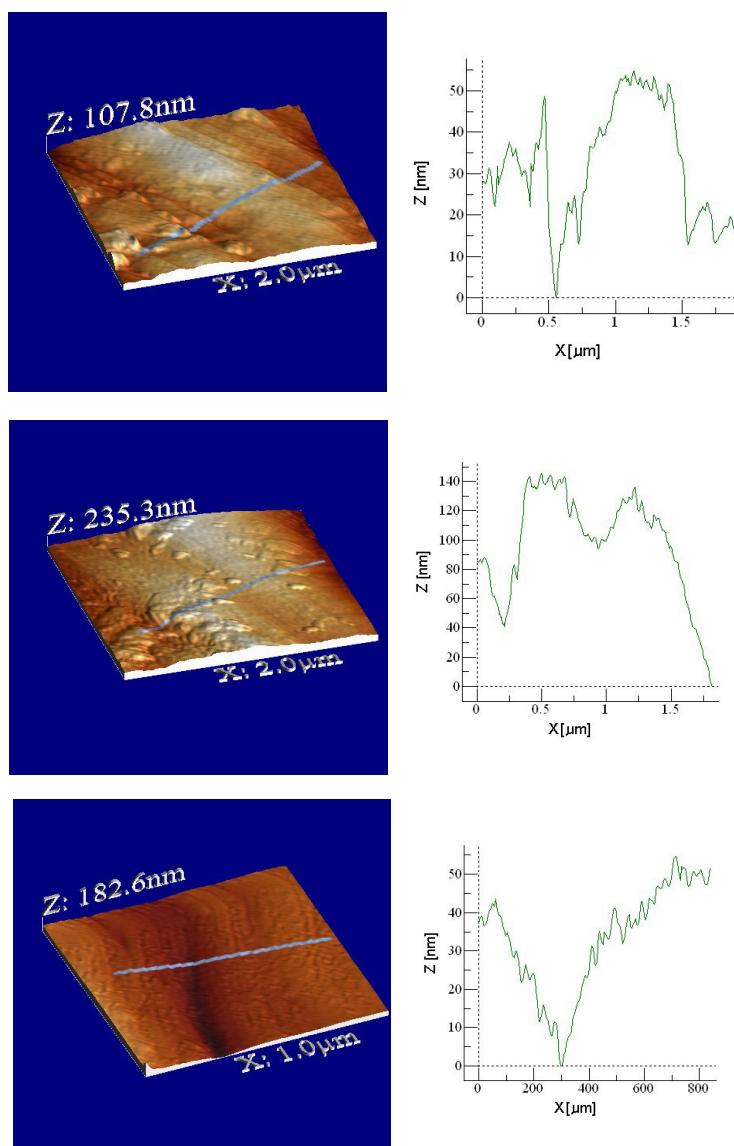


C)



Rysunek 3.61. Przekroje poprzeczne włókien z alginianu wapnia zawierające w tworzywie nanododatek krzemionki (SiO_2):
A) formowane przy wyciągu filierowym +50%; B) formowane przy wyciągu filierowym +90%;
C) formowane przy wyciągu filierowym +120%

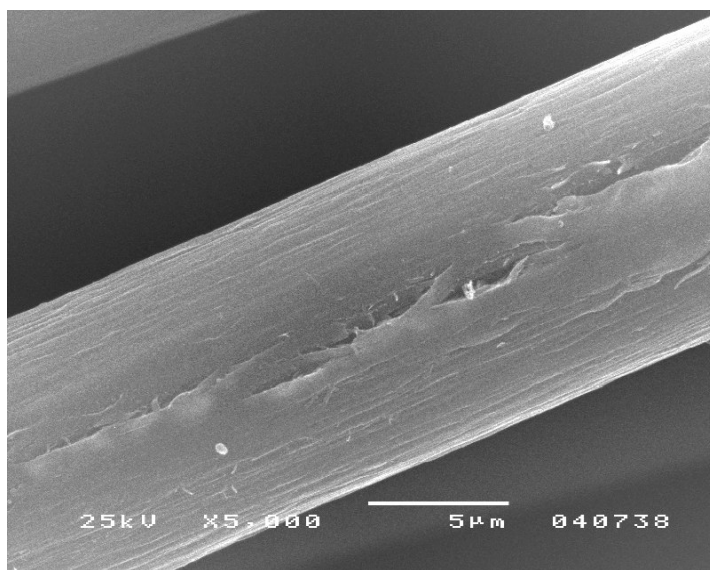
Powierzchnia wszystkich analizowanych włókien odznacza się występowaniem rys i szczelin o różnej długości i głębokości, co jest typowe dla włókien formowanych z roztworu na mokro. Potwierdzają to zarówno zdjęcia powierzchni z mikroskopu sił atomowych (rysunek 3.62), jak również zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (rysunek 3.63 i 3.64).



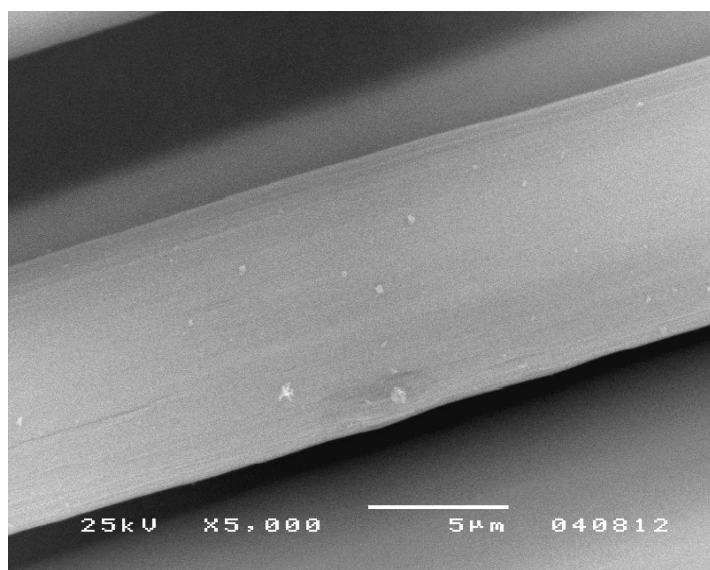
Rysunek 3.62. Zdjęcia powierzchni włókien nanokompozytowych zawierających:
A) MMT; B) SiO₂; C) TCP.

Wykresy przedstawione obok zdjęć przedstawiają profile powierzchni zarejestrowane wzdłuż niebieskich linii widocznych na zdjęciach

Najwyraźniej niejednorodność powierzchni uwidacznia się w przypadku włókien zawierających MMT (*rysunek 3.63*). Natomiast najbardziej „gładką” powierzchnią charakteryzują się włókna zawierające TCP (*rysunek 3.64*).

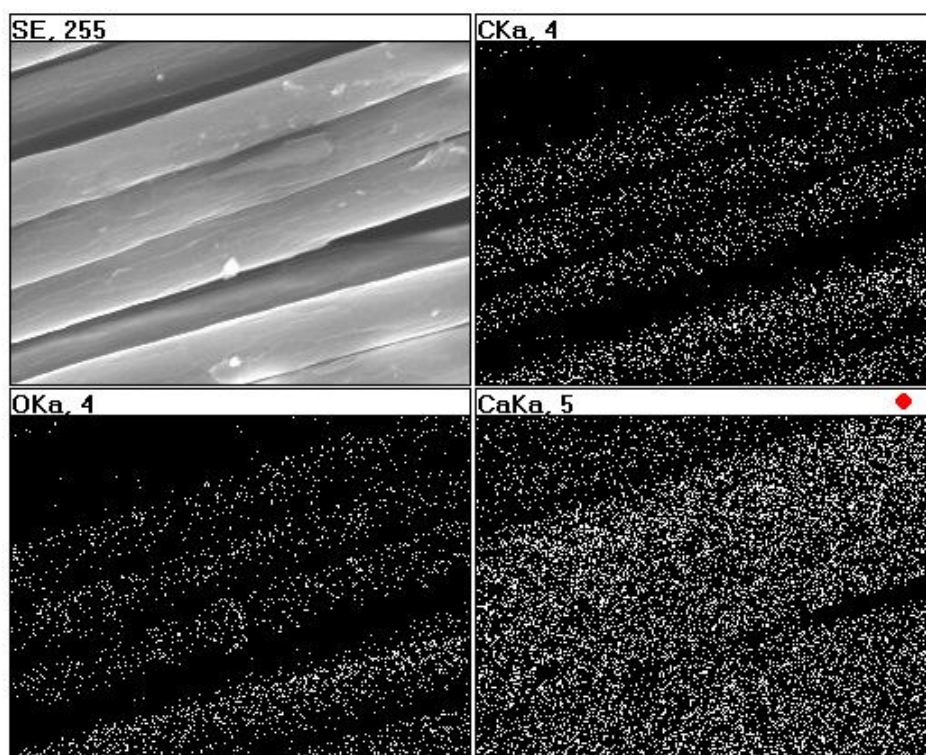


Rysunek 3.63. Powierzchnia włókien zawierających MMT

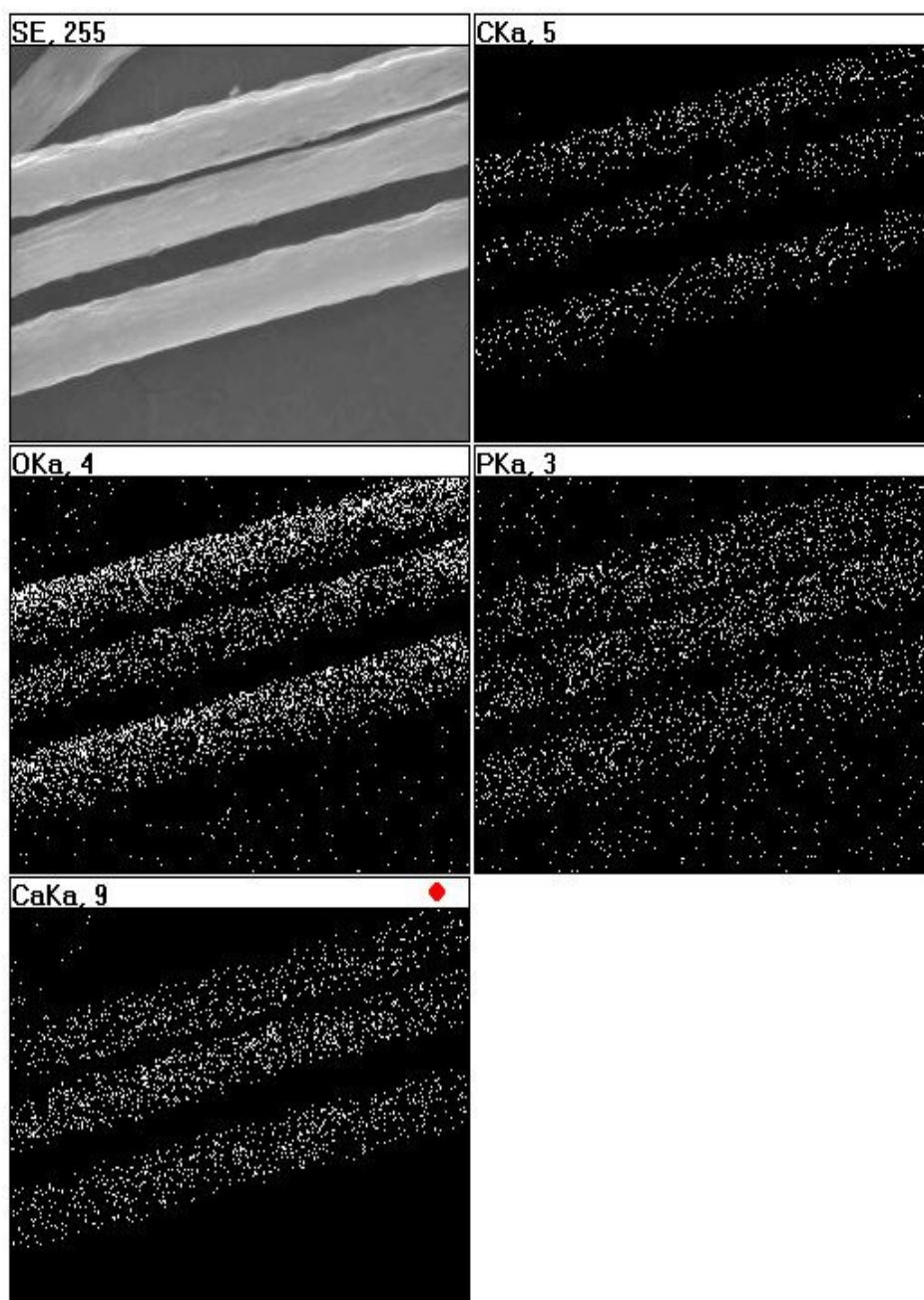


Rysunek 3.64. Powierzchnia włókien zawierających TCP

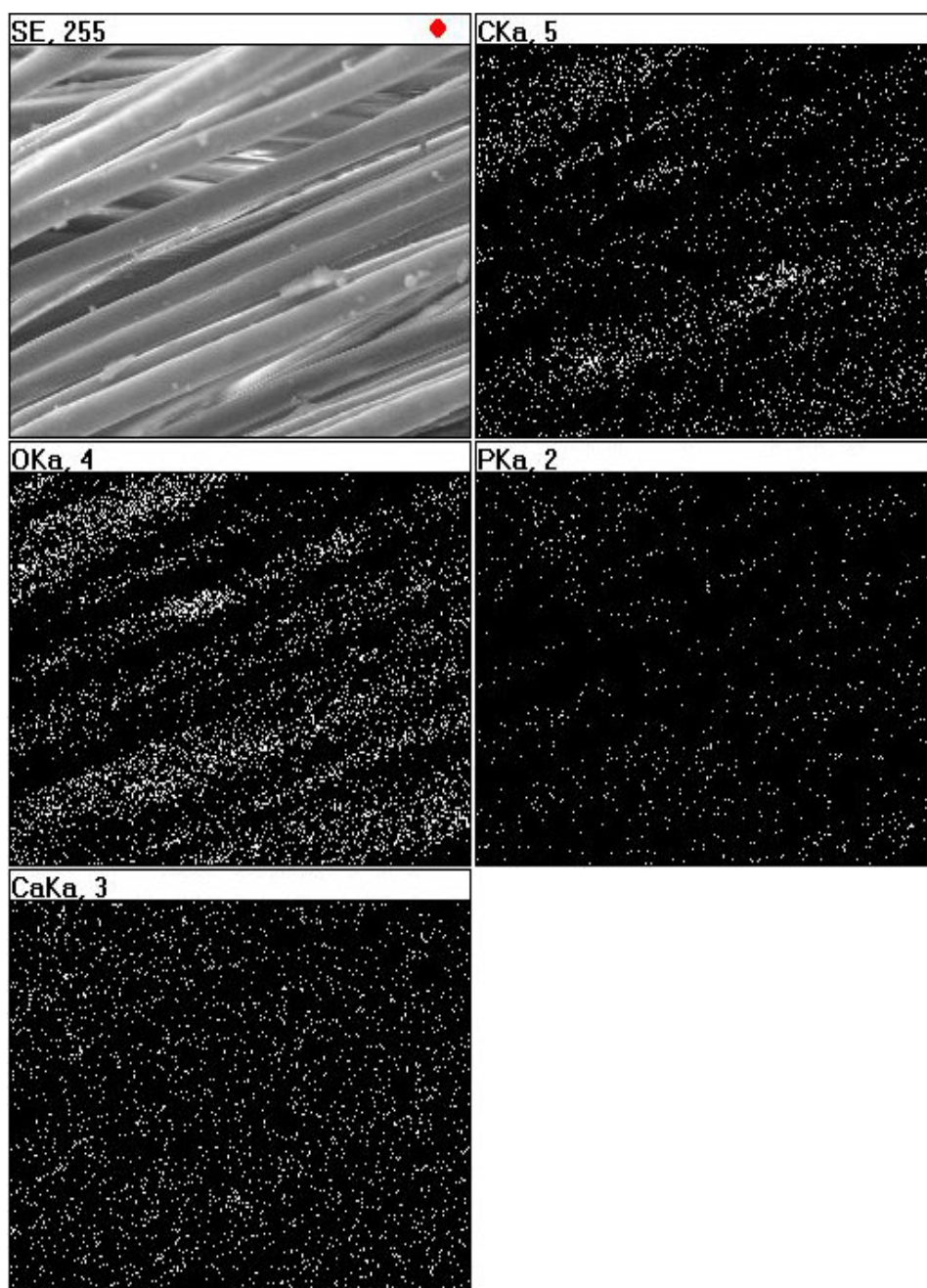
W celu potwierdzenia obecności na powierzchni włókien z alginianu wapnia wprowadzonych do tworzywa nanododatków przeprowadzono badania metodą SEM+EDS. Jednocześnie w oparciu o te badania podjęto próbę oceny równomierności rozłożenia nanododatku na powierzchni włókien. Na *rysunku 3.65* przedstawiono obraz rozkładu charakterystycznych pierwiastków na powierzchni włókien alginianowych niezawierających nanododatku (tzw. mapę). Do charakterystycznych pierwiastków obecnych na powierzchni włókna należą: wapń, tlen oraz węgiel. W przypadku włókien zawierających nanododatek HAp oraz TCP (*rysunek 3.66* oraz *3.67*) na przedstawionych mapach występują znaczące ilości fosforu pochodzącego od wprowadzonego do tworzywa nanododatku. Natomiast dla włókien zawierających MMT (*rysunek 3.68*) oprócz charakterystycznej dla krzemionki (*rysunek 3.69*) i bioszklą (*rysunek 3.70*) obecności krzemu występuje również glin. Przeprowadzona analiza wykazała, iż oprócz miejsc o równomiernym rozmieszczeniu nanododatków na powierzchni włókien występują również ich aglomeraty, o czym świadczą zagęszczenia białych punktów na przedstawionych obrazach rozkładu charakterystycznych pierwiastków na powierzchni włókien.



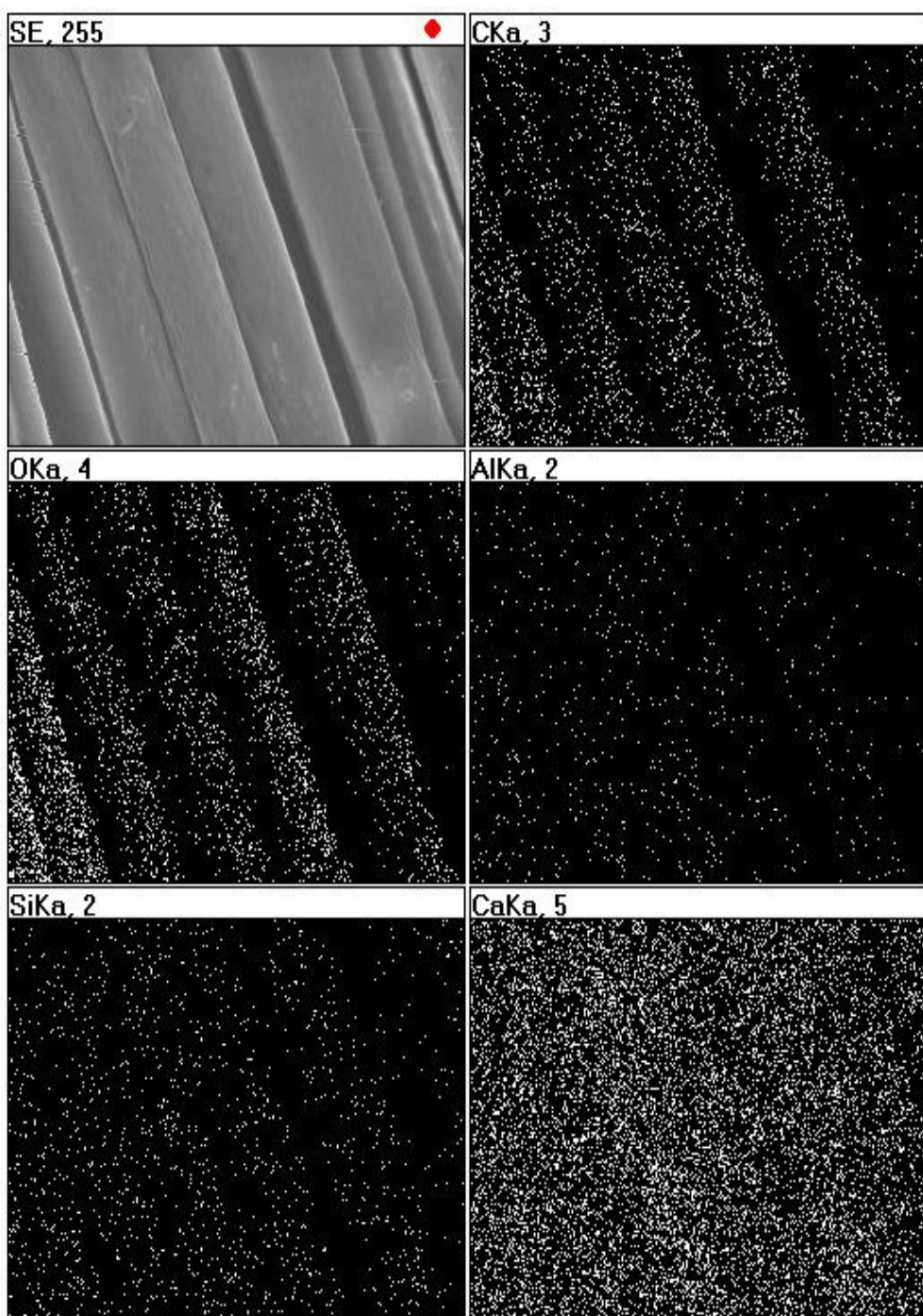
Rysunek 3.65. Mapa rozkładu charakterystycznych pierwiastków na powierzchni włókien z alginianu wapnia



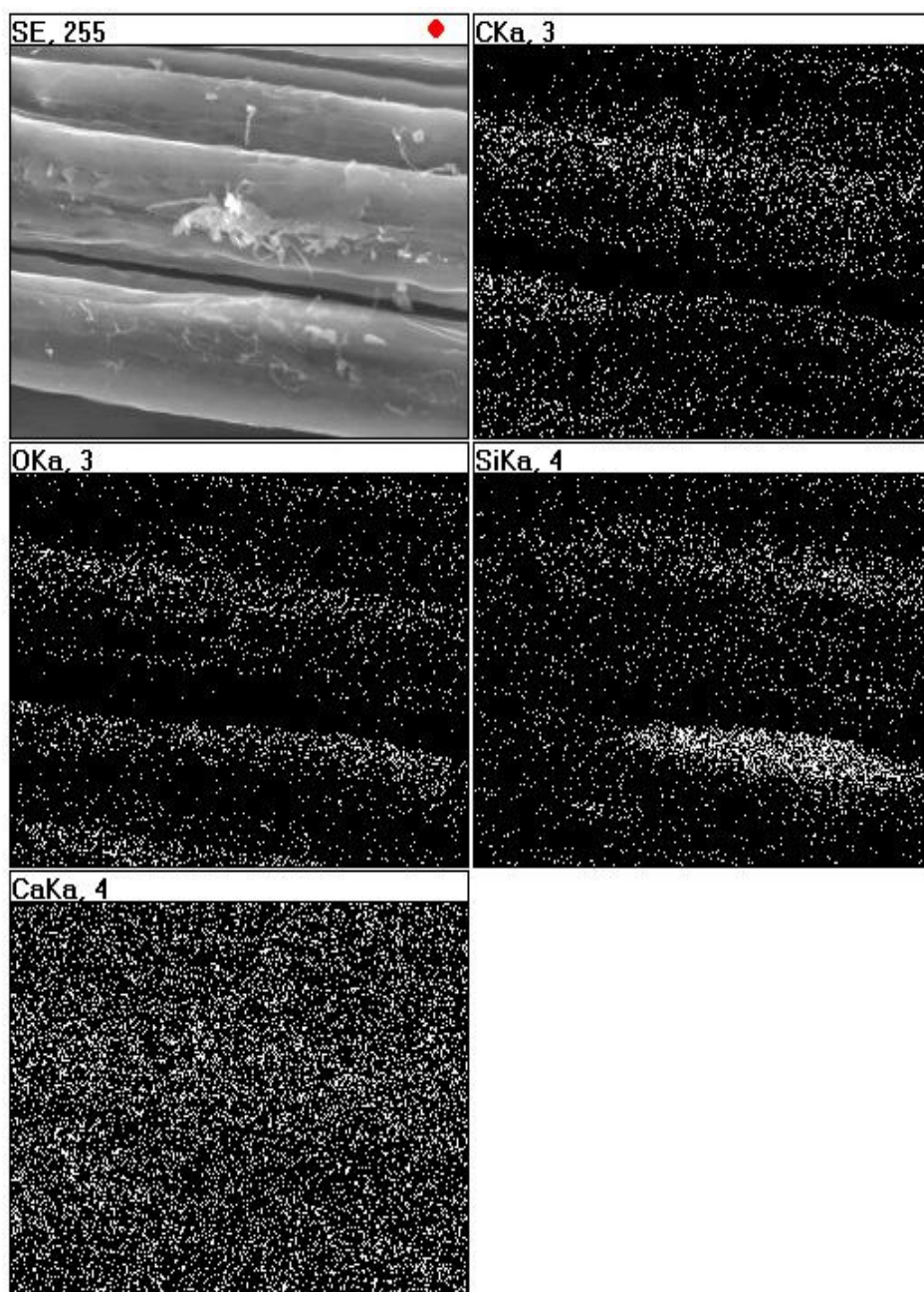
Rysunek 3.66. Mapa rozkładu charakterystycznych pierwiastków na powierzchni włókien z alginianu wapnia zawierających 3% nanohydroksyapatytu (HAp)



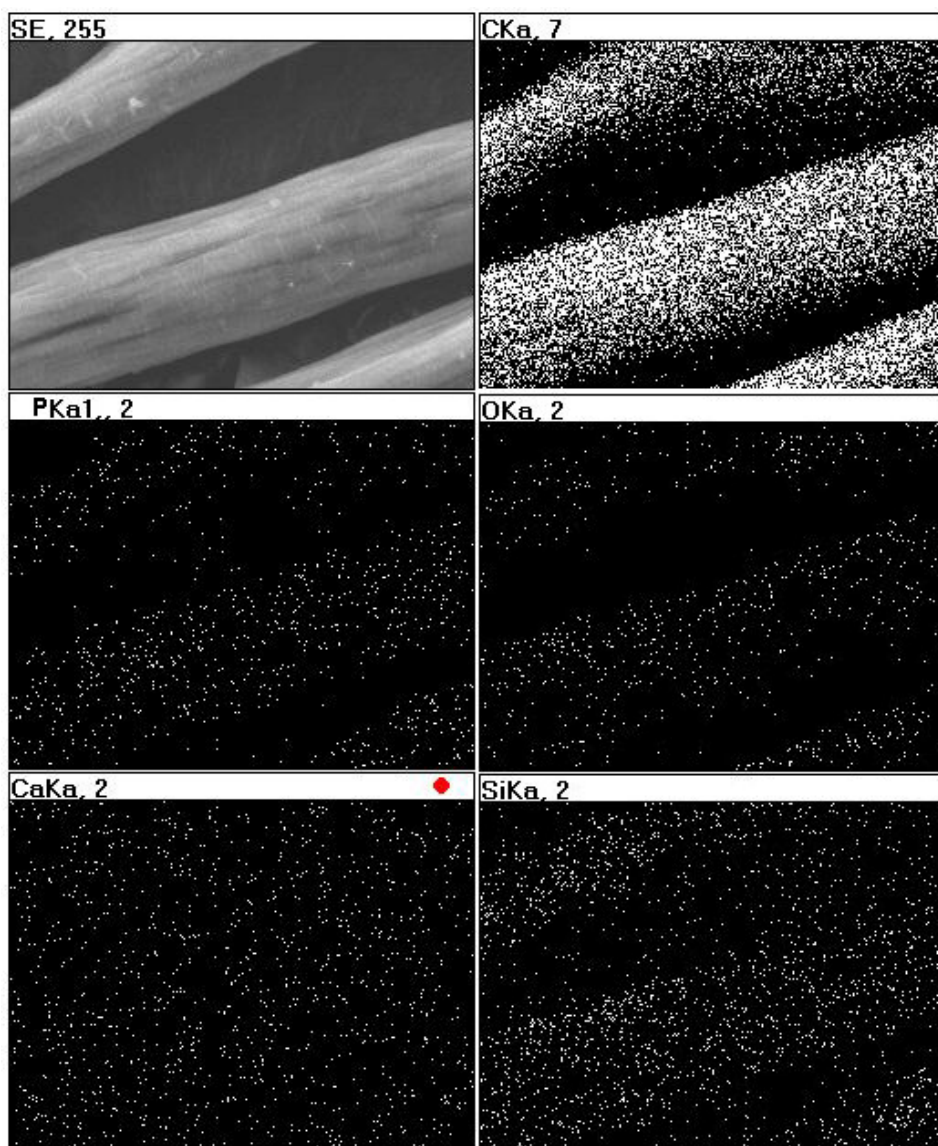
Rysunek 3.67. Mapa rozkładu charakterystycznych pierwiastków na powierzchni włókien z alginianu wapnia zawierających 3% β -trójfosforanu wapnia (TCP)



Rysunek 3.68. Mapa rozkładu charakterystycznych pierwiastków na powierzchni włókien z alginianu wapnia zawierających 3% montmorylonitu (MMT)



Rysunek 3.69. Mapa rozkładu charakterystycznych pierwiastków na powierzchni włókien z alginianu wapnia zawierających 3% nanokrzemionki (SiO_2)



Rysunek 3.70. Mapa rozkładu charakterystycznych pierwiastków na powierzchni włókien z alginianu wapnia zawierających 3% bioszklą

Podsumowanie

Kształt przekroju poprzecznego zarówno finalnych włókien nanokompozytowych, jak i włókien z alginianu wapniowego bez nanododatku jest związany z warunkami procesu formowania. Decyduje w tym przypadku wartość naprężeń w etapie zestalania, będąca efektem stosowanej wartości wyciągu filierowego.

Wpływa ona również na przebieg synerезy żelu. Zbyt wysokie naprężenia towarzyszące procesowi zestalania prowadzą do deformacji przekroju poprzecznego analizowanych włókien.

Założenie, iż deformacja przekroju poprzecznego zachodzi w etapie zestalania włókien, jest słuszne, bowiem w innym przypadku, gdyby te zmiany zachodziły podczas rozciągania, nie można by było uzyskać włókien finalnych o okrągłym kształcie przekroju poprzecznego.

Powierzchnia analizowanych włókien odznacza się występowaniem rys, szczelin oraz różnego rodzaju nierównomierności, co jest typowe w przypadku formowania włókien metodą z roztworu na mokro. Wpływ na nierównomierność powierzchni wywiera również obecność wprowadzonego do tworzywa nanododatku, którego część znajduje się bezpośrednio pod powierzchnią włókien.

Przeprowadzona analiza SEM+EDS wykazała obecność w analizowanych włóknach charakterystycznych pierwiastków pochodzących od wprowadzonych do tworzywa włókien nanododatków. Oprócz miejsc o równomiernym rozproszeniu nanododatków na powierzchni włókien występują miejsca świadczące o częściowej aglomeracji wprowadzanych nanododatków.

3.5.5. Właściwości termiczne włókien nanokompozytowych

Z wprowadzeniem do tworzywa włókien alginianowych nanododatków ceramicznych będzie związana zmiana ich właściwości termicznych. Wpływ obecności nanododatku SiO_2 na właściwości termiczne włókien z alginianu wapniowego został już wcześniej potwierdzony w pracy [221].

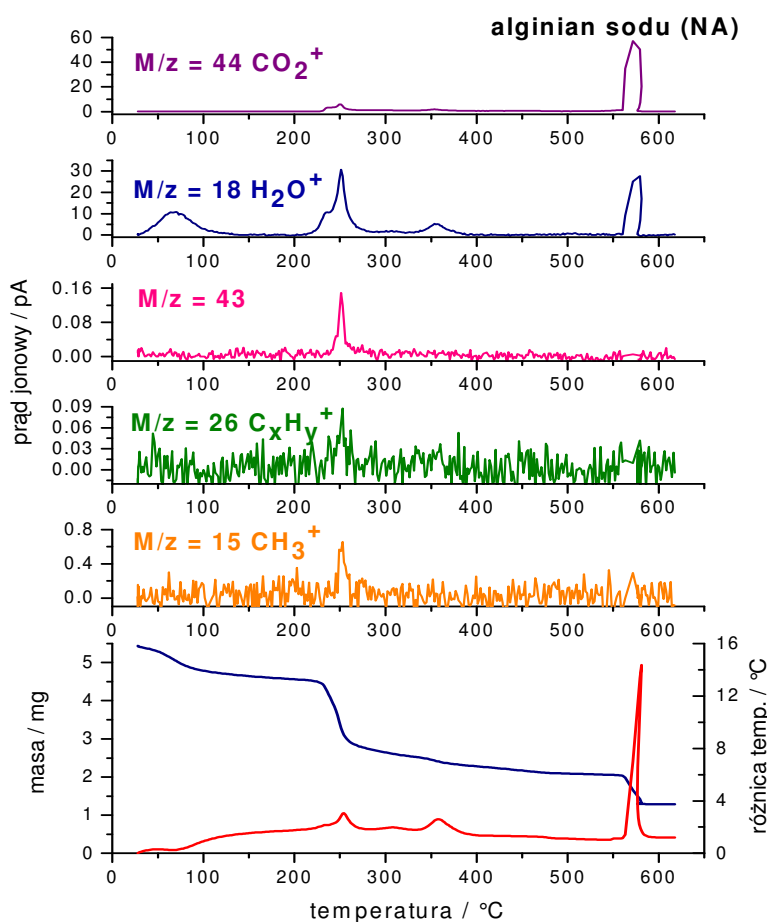
Znajomość właściwości termicznych nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego jest ważna ze względu na możliwości ich zastosowania jako prekursora do otrzymywania bioaktywnych struktur węglowych. Mogą one znaleźć zastosowanie w medycynie regeneracyjnej, jak również w farmacji. Rozszerza to dziedziny zastosowań nanokompozytowych włókien alginianowych przewidzianych do wytwarzania z ich udziałem biokompozytów. W celu określenia wpływu budowy chemicznej tworzywa na właściwości termiczne włókien dodatkowo do badań włączono włókna z alginianu sodowego bez nanododatku oraz zawierające SiO_2 i HAp.

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano następujące włókna:

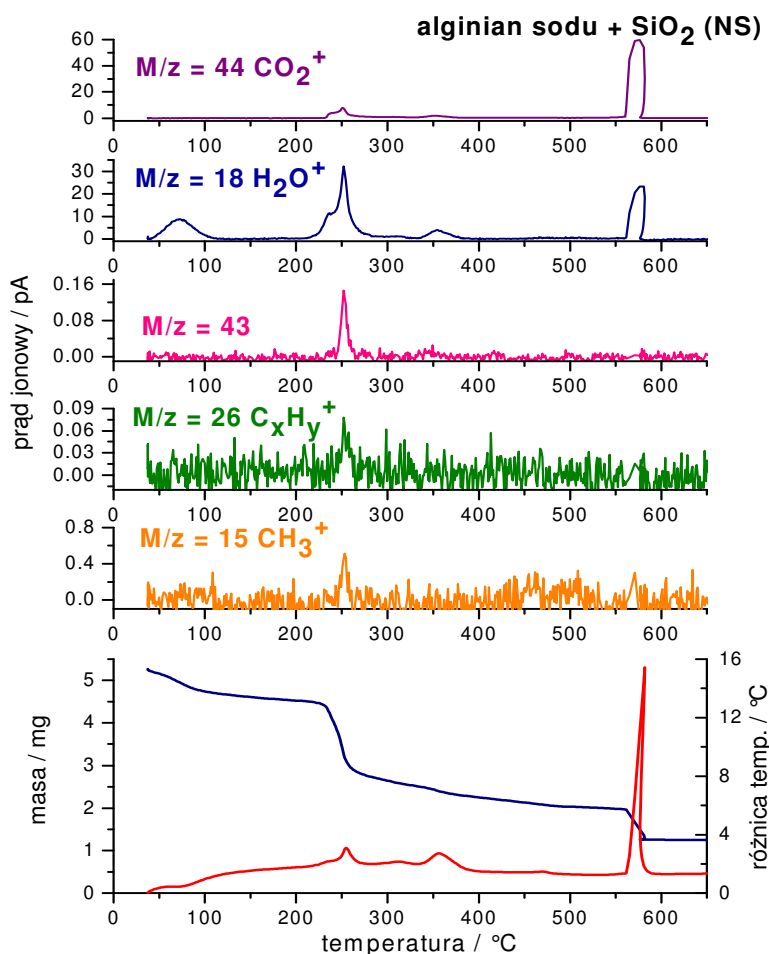
- włókna z alginianu sodowego (NA),
- włókna z alginianu sodowego zawierające nanododatek SiO_2 (NS),
- włókna z alginianu sodowego zawierające nanododatek HAp (NH),
- włókna z alginianu wapniowego (AC),
- włókna z alginianu wapniowego zawierające nanododatek SiO_2 (AS),
- włókna z alginianu wapniowego zawierające nanododatek bioszklą (AB),
- włókna z alginianu wapniowego zawierające nanododatek MMT (AM),
- włókna z alginianu wapniowego zawierające nanododatek HAp (AH),
- włókna z alginianu wapniowego zawierające nanododatek TCP (AT).

W przypadku wszystkich przytoczonych powyżej włókien nanokompozytowych udział wprowadzanego do roztworu przędzalniczego nanododatku wynosił 3%.

Z przeprowadzonej analizy termicznej wynika, iż właściwości termiczne nanokompozytowych włókien alginianowych uzależnione są od rodzaju tworzywa włókien [221]. W przypadku włókien z alginianu sodu bez nanododatku oraz z nanododatkiem, proces rozkładu termicznego przebiega w kilku bardzo słabo rozdzielonych etapach (rysunek 3.71-3.73), a całkowity rozkład kończy się w temperaturze około 590°C. Pierwszym etapem jest zachodząca już od temperatury ok. 25°C desorpcja cząsteczek wody (efekt endotermiczny na krzywej DTA oraz podniesienie na linii $M/z = 18$ charakterystycznej dla H_2O). Ponieważ na krzywej TG nie ma wyraźnego *plateau*, trudno jest określić dokładnie ilość wody zaabsorbowanej przez włókna.



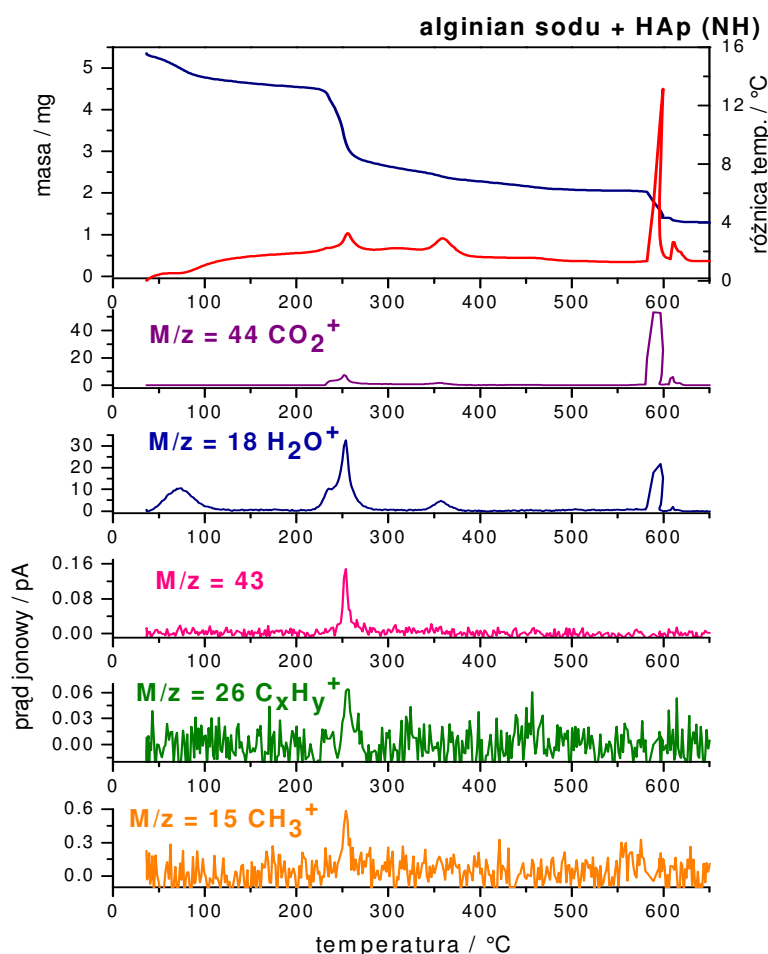
Rysunek 3.71. Krzywe termiczne DTA i TG oraz analiza produktów rozkładu termicznego włókien z alginianu sodu bez nanododatku



Rysunek 3.72. Krzywe termiczne DTA i TG oraz analiza produktów rozkładu termicznego włókien z alginianu sodu zawierających nanododatek SiO_2

Kolejnym charakterystycznym etapem jest ciągły, stopniowy ubytek masy w zakresie od 200°C do 500°C, któremu towarzyszą egzotermiczne efekty na krzywej DTA (dwa wyraźne maksima w temp. ok. 254°C i 353°C oraz jedno bardzo słabe maksimum w temp. ok. 309°C). Procesy te, podobnie jak to już stwierdzono również we wcześniejszej pracy [221] dla innych rodzajów włókien alginianowych, są związane z zachodzącymi procesami dehydratacji i dalszego rozpadu wiązań C=O i C–C, czemu towarzyszy powstawanie struktur węglowych, co związane jest z niewielkim, powolnym ubytkiem masy. Towarzyszy im emisja produktów gazowych, głównie wody i CO_2 ($M/z = 18$ dla H_2O i $M/z = 44$ dla CO_2). Procesowi związanemu z endotermicznym pikiem przy maksimum w temp. ok. 254°C towarzyszy wydzielanie niewielkich ilości węglowodorów o krótkich łańcuchach węglowych: C_xH_y (dla $x \leq 2$, $M/z = 15$ – CH_3^+ , $M/z = 26$ C_2H_2^+).

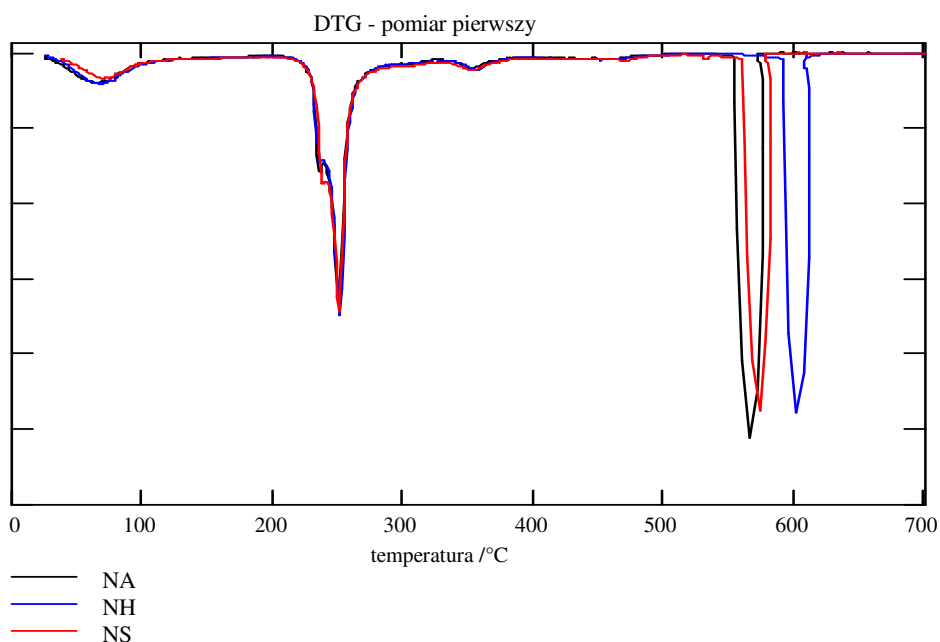
Podniesienie na linii prądu jonowego dla wartości M/z równej 43 ($C_2H_3O^+$) może świadczyć o obecności wśród gazowych produktów związków zawierających w swojej strukturze grupy karbonyłowe. Biorąc pod uwagę wartości rejestrowanych prądów jonowych, ilości tych związków są niewielkie. W etapie tym powyżej temp. $300^\circ C$ jedynymi gazowymi produktami są CO_2 i H_2O .



Rysunek 3.73. Krzywe termiczne DTA i TG oraz analiza produktów rozkładu termicznego włókien z alginianu sodu zawierających nanododatek HAp

Ostatni etap rozkładu jest związany z bardzo silnym efektem egzotermicznym (rysunek 3.71-3.73), ubytkiem masy rzędu 14,3% (w przypadku włókien bez nanododatku) w odniesieniu do masy początkowej, przy towarzyszącemu mu wydzielaniu dużych ilości tlenku węgla oraz wody. Prawdopodobnie jest on związany ze spalaniem organicznych składników, co w konsekwencji prowadzi do powstania węglanu sodu. W przypadku nanokompozytowych włókien z alginianu sodu

całkowity ubytek masy dla próbki włókien zawierających HAp wynosi 76,1%, a dla próbki z SiO₂ 76,4%, co jest związane z obecnością niewielkich ilości nieorganicznego nanododatku. Z przedstawionej na *rysunku 3.74* krzywej DTG widać, że do ostatniego etapu spalania wszystkie trzy próbki zachowują się praktycznie tak samo. Dla próbki o symbolu NH w ostatnim etapie widać dodatkowy pik na DTA i krzywych masowych CO₂ i H₂O, jednakże związany jest on prawdopodobnie ze zjawiskiem „dopalenia” pozostałości włókna. Biorąc pod uwagę, iż porowatość, jak i właściwości sorpcyjne były dla tych trzech typów włókien na porównywalnym poziomie (*tabela 3.19*), ich wpływ na uzyskiwaną stabilność termiczną był ograniczony. Najwyższą stabilnością termiczną określaną za pomocą wskaźnika *T₅₀ odznaczają się włókna zawierające w tworzywie nanododatek SiO₂.



Rysunek 3.74. Krzywe DTG dla włókien z alginianu sodu bez nanododatku oraz włókien zawierających nanododatki

Tabela 3.19. Właściwości sorpcyjne, analiza termiczna włókien z alginianu sodu bez nanododatku oraz włókien nanokompozytowych, formowanych przy wyciągu filierowym +90%

Symbol próbki	Rozciąg całkowity [%]	Sorpcja wilgoci w 65%RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100%RH [%]	Całkowita objętość porów [cm ³ /g]	*T ₅₀ [°C]	Temp. rozkładu [°C]	Ubytek masy po procesie rozkładu [%]
NA	3,94	25,19	56,40	0,092	284	576	76,5
NH	4,47	24,89	50,16	0,085	293	621	76,1
NS	11,68	24,36	56,15	0,079	303	583	76,4

W przypadku włókien z alginianu wapnia, podobnie jak w przypadku włókien z alginianu sodowego, rozkład termiczny w atmosferze powietrza przebiega przez cztery bardzo słabo rozdzielone etapy i kończy się w temperaturze około 675°C (tabela 3.20), a całkowity ubytek masy wynosi 88,5% (w przypadku włókien nie-zawierających nanododatku).

Tabela 3.20. Właściwości sorpcyjne, analiza termiczna włókien z alginianu wapnia bez nanododatku oraz włókien nanokompozytowych, formowanych przy wyciągu filierowym +70%

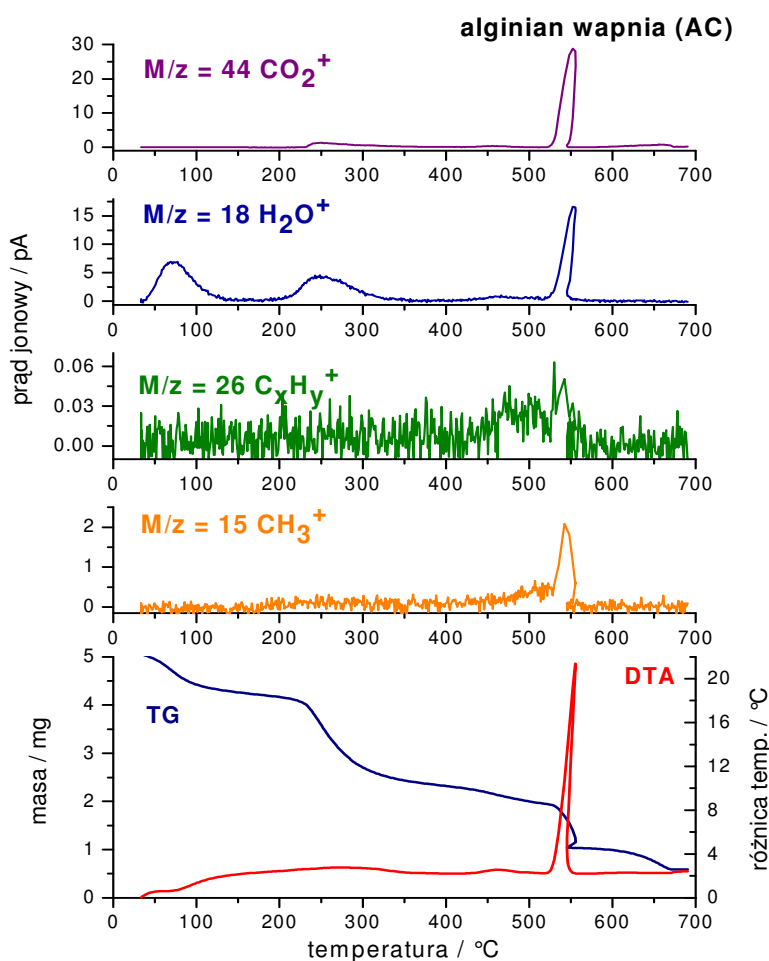
Symbol próbki	Rozciąg całkowity	Sorpcja wilgoci w 65%RH	Sorpcja wilgoci w 100%RH	Całkowita objętość porów	*T ₅₀	Temp. rozkładu	Ubytek masy po procesie rozkładu
	[%]	[%]	[%]	[cm ³ /g]	[°C]	[°C]	[%]
AC	120,40	24,14	47,59	0,376	322	667	88,5
AH	103,58	24,21	44,03	0,222	352	677	86,9
AT	89,27	25,47	47,85	0,163	322	668	88,4
AS	88,09	24,01	45,81	0,172	349	679	87,1
AM	100,66	24,73	45,83	0,171	328	676	87,7
AB	91,60	24,13	45,87	0,143	353	672	85,0

Wskaźnik *T₅₀ został wyznaczony dla próbek zawierających jednak pewną, trudną do określenia z krzywych TG zawartość wody. W związku z tym jego wartość bezwzględna jest obciążona błędem. Jednakże przy bardzo podobnym przebiegu (dla wszystkich badanych próbek) procesu desorpcji i dehydratacji wody postanowiono wykorzystać ten wskaźnik do celów porównawczych.

Pierwszy etap rozkładu (rysunek 3.75) to desorpcja i dehydratacja wody rozpoczynająca się od temp. ok. 30°C i kończąca się w temp. ok. 200°C (temp. wyznaczona na podstawie krzywej DTA oraz linii M/z = 18 charakterystycznej dla H₂O). Brak wyraźnego plateau na krzywej TG utrudnia precyzyjne wyznaczenie zawartości wody w analizowanym włóknie, podobnie jak to miało miejsce dla włókien z alginianu sodu. W zakresie temperatur 200-500°C obserwuje się stopniowy ubytek masy, krzywa DTA oraz DTG, a także linie prądów jonowych gazowych produktów rozkładu sugerują dwa etapy w podanym zakresie temperatur. Dla obu dominującymi produktami gazowymi rozkładu są H₂O oraz CO₂. Można również zaobserwować niewielkie ilości węglowodorów. Jak to już wcześniej stwierdzono, za zjawiska te odpowiedzialne są procesy dehydratacji i dalszego rozpadu wiązań C=O i C–C, czemu towarzyszy powstawanie struktur węglowych, co związane jest z niewielkim, powolnym ubytkiem masy (rysunek 3.75).

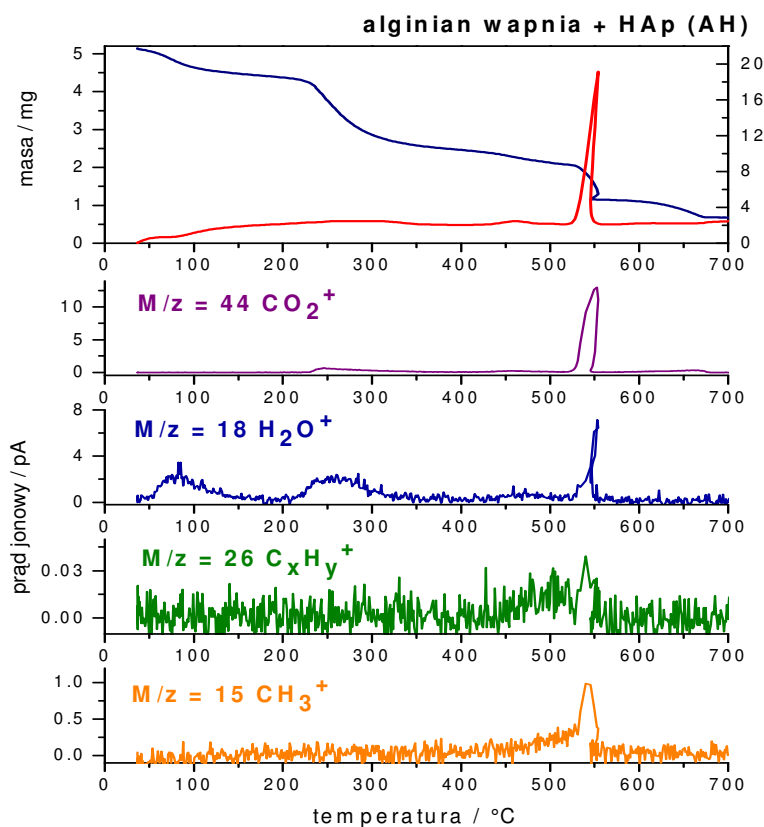
Kolejnemu etapowi rozkładu (ok. 530-580°C) towarzyszy bardzo silny egzotermiczny efekt widoczny na krzywej DTA, który w połączeniu z dominującym wśród gazowych produktów tlenkiem węgla oraz wodą świadczy o gwałtownym spalaniu analizowanej próbki i zachodzącym procesom utlenienia. Na tym etapie rozkładu również wśród gazowych produktów rozkładu widoczne są węglowodory o krótkich łańcuchach węglowych C_xH_y (x ≤ 2), lecz porównując intensywności

prądów jonowych dla $M/z = 15$ i 26 (CH_3^+ oraz C_2H_2^+) oraz $M/z = 18$ i $M/z = 44$ (H_2O^+ i CO_2^+), można stwierdzić, że ich ilość jest jednak śladowa. Powyżej temp. 580°C jedynym gazowym produktem rozkładu jest CO_2 , co można wiązać z charakterystycznym endotermicznym pikiem obserwowanym na krzywej DTA. Węglan wapnia powstający jako produkt pośredni rozkładu alginianu może być wynikiem ewentualnej reakcji wtórnej zachodzącej w układzie, z uwagi na powstające w krótkim czasie duże ilości CO_2 . Dla włókien nanokompozytowych we wszystkich przypadkach rozkład kończy się poniżej temperatury 700°C (rysunek 3.75-3.80).

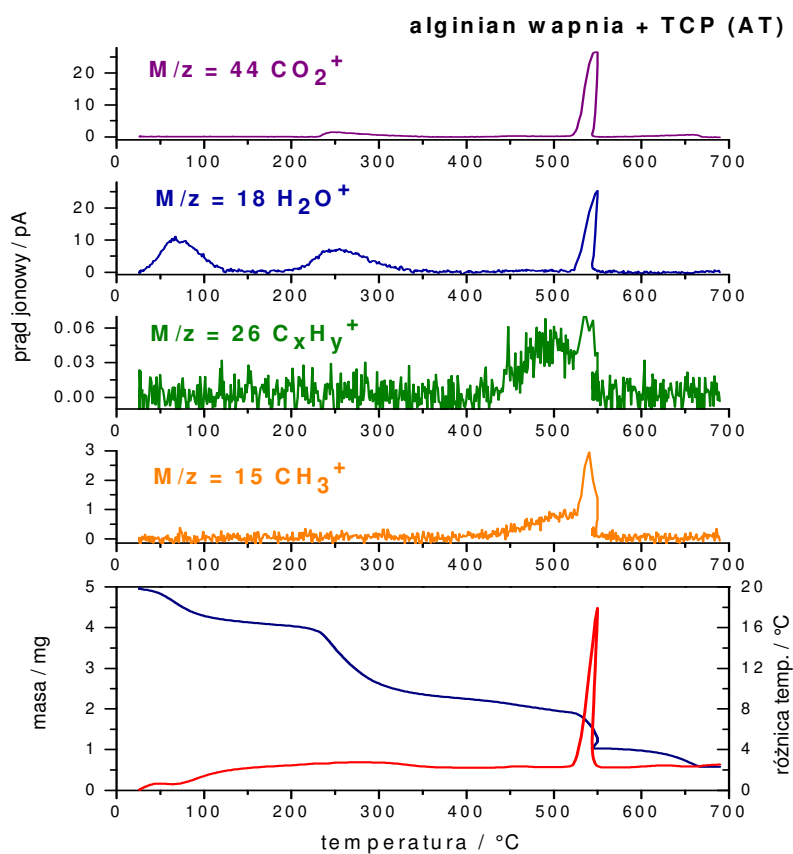


Rysunek 3.75. Krzywe termiczne DTA i TG oraz analiza produktów rozkładu termicznego włókien z alginianu wapnia bez nanododatku

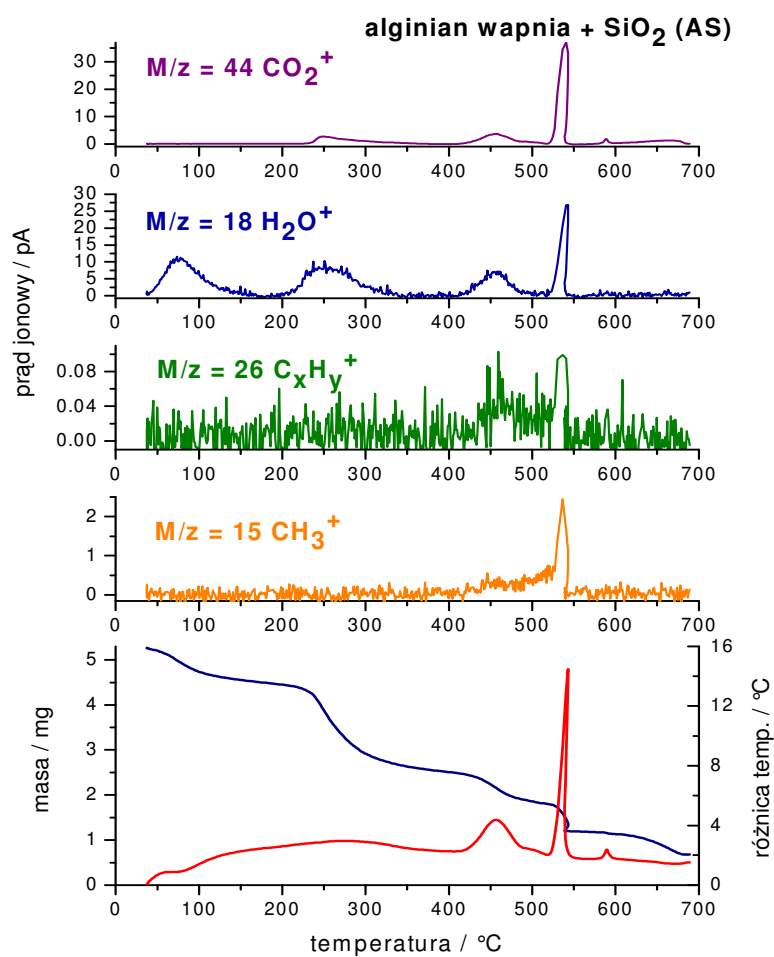
Z przedstawionych w tabelach 3.19 i 3.20 wartości ubytku masy próbki widać, iż dla włókien z alginianu sodowego jest on wyraźnie niższy niż dla włókien z alginianu wapnia. Przy bardzo podobnych przebiegach procesów desorpcji i dehydratacji (krzywe TG) można przyjąć, iż jest to związane z pozostałą po procesie rozkładu masą węglanów, odpowiednio wapnia lub sodu oraz w przypadku włókien nanokompozytowych masą stosowanych nanododatków. Stosunkowo niska masa pozostałości po rozkładzie wynika zapewne nie tylko z niższej masy cząsteczkowej CaCO_3 w porównaniu z NaCO_3 , ale również z faktu częściowej hydrolizy alginianu sodowego w lekko kwaśnym środowisku kąpieli zestalającej i plastyfikującej. W przypadku formowania włókien z alginianu sodowego do wodnych roztworów alkoholowych zjawisko hydrolizy nie występuje, zatem zawartość sodu jest wyższa niż wapnia we włóknach z alginianu wapniowego.



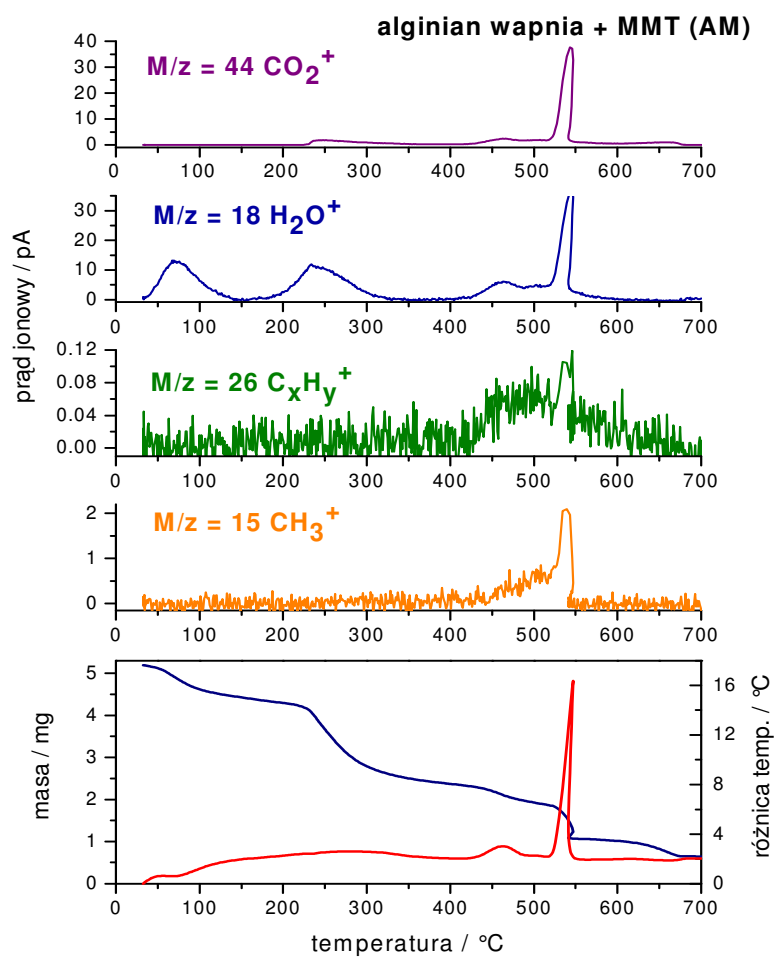
Rysunek 3.76. Krzywe termiczne DTA i TG oraz analiza produktów rozkładu termicznego włókien z alginianu wapnia zawierających HAp



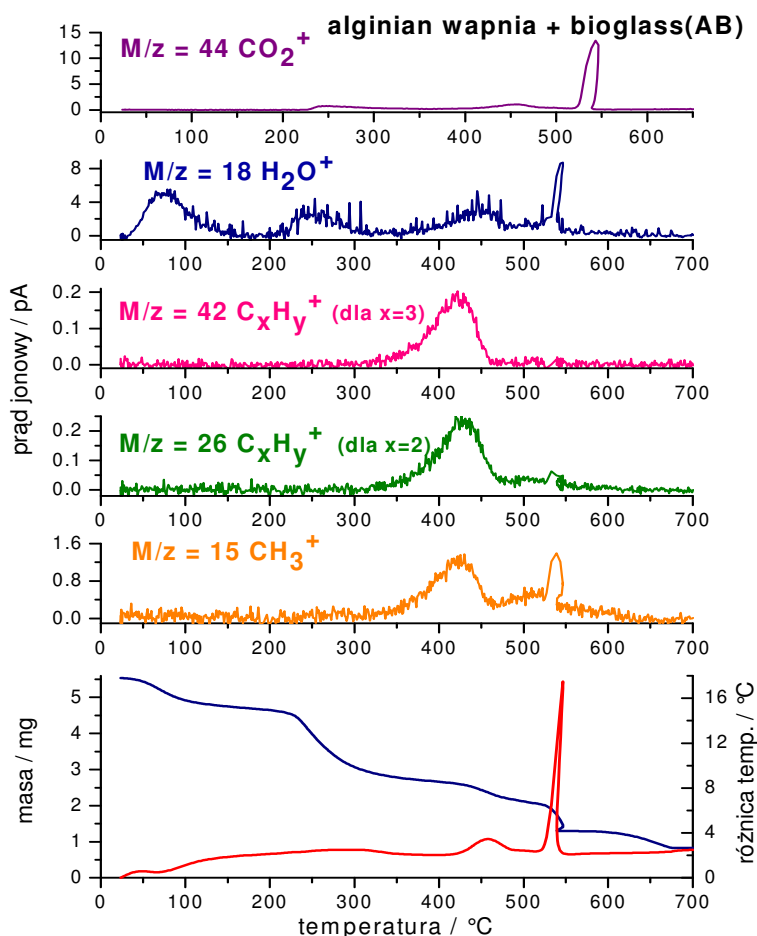
Rysunek 3.77. Krzywe termiczne DTA i TG oraz analiza produktów rozkładu termicznego włókien z alginianu wapnia zawierających TCP



Rysunek 3.78. Krzywe termiczne DTA i TG oraz analiza produktów rozkładu termicznego włókien z alginianu wapnia zawierających SiO₂



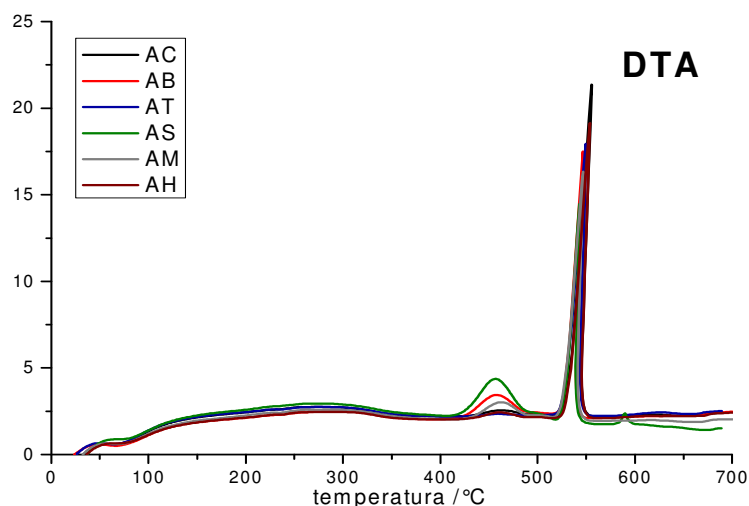
Rysunek 3.79. Krzywe termiczne DTA i TG oraz analiza produktów rozkładu termicznego włókien z alginianu wapnia zawierających MMT



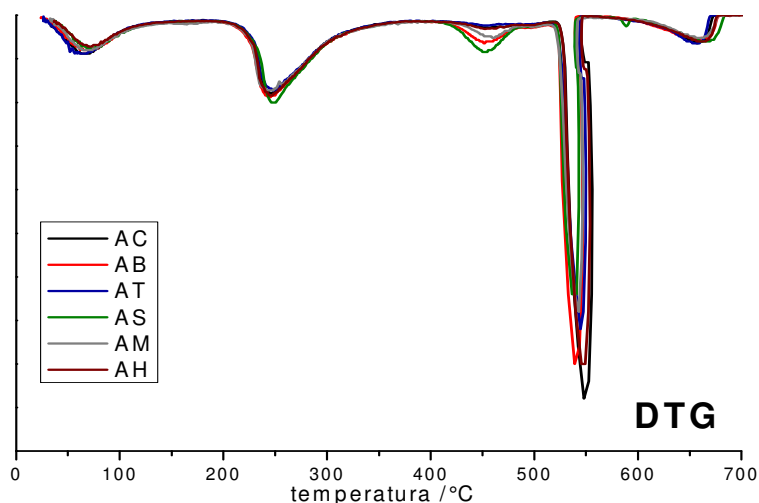
Rysunek 3.80. Krzywe termiczne DTA i TG oraz analiza produktów rozkładu termicznego włókien z alginianu wapnia zawierających bioszkoło

Pozostałością poreakcyjną jest węglan wapnia oraz nieulegający żadnym zmianom w zakresie temp. 25-700°C nanododatek. Największe różnice w porównaniu z rozkładem włókien z alginianu wapnia niezawierających nanododatku obserwuje się dla próbki AS (alginian + SiO_2), AB (alginian + bioszkoło) oraz AM (alginian + MMT). Wyraźniej zaznacza się tutaj trzeci etap rozkładu związany z egzotermicznym efektem na krzywej DTA i DTG (*rysunek 3.81 i 3.82*) oraz wydzielaniem CO_2 , H_2O i niewielkich ilości węglowodorów. Efekt ten występował również w rozkładzie włókien z alginianu wapnia (były rejestrowane takie same produkty gazowe), lecz był on znacznie mniej wyraźny. Dla praktycznie wszystkich próbek obserwowano te same gazowe produkty rozkładu, głównie CO_2 , H_2O oraz niewielkie ilości węglowodorów ($M/z = 15$ i $M/z = 26$). Odstępstwem od tego schematu jest jedynie próbka AB, w której w widmach masowych pojawia się linia $M/z = 39$, 41 , 42 oraz 43 (najsilniejsza jest $M/z = 42$), co świadczy o obecności

wśród gazowych produktów rozkładu również węglowodorów o dłuższym łańcuchu węglowym ($x \leq 3$). Jednak nadal ilość produktów gazowych innych niż CO_2 i H_2O jest znikoma. Biorąc pod uwagę, iż są różnice w porowatości włókien, to ich wpływ na uzyskiwaną stabilność termiczną wydaje się również ograniczony. W przypadku wszystkich próbek włókien z alginianu wapnia na krzywych TG przy temperaturze około 550°C występuje "cofnięcie" krzywej. Jest to spowodowane, widocznym na krzywych DTA, silnym efektem egzotermicznym, powodującym wzrost temperatury próbki powyżej temperatury pieca.



Rysunek 3.81. Krzywe DTA dla włókien z alginianu wapnia



Rysunek 3.82. Krzywe DTG dla włókien z alginianu wapnia

Wpływ obecności nanododatku w tworzywie uwidocznił się w stabilności termicznej włókien alginianowych. Ze względu na wartość wskaźnika $*T_{50}$ różne typy włókien z alginianu wapniowego można uszeregować w następujący sposób:

$$*T_{50}: \text{Alg}(\text{Ca bioszko}) > \text{Alg}(\text{Ca HAp}) > \text{Alg}(\text{Ca SiO}_2) > \text{Alg}(\text{Ca MMT}) > \text{Alg}(\text{Ca TCP}) > \text{Alg}(\text{Ca})$$

Jednocześnie w odwrotnej kolejności kształtują się zarejestrowane ubytki masy (*tabela 3.20*). Największym ubytkiem masy charakteryzują się włókna bez nanododatku, natomiast najmniejszy ubytek masy rejestrowany był dla włókien alginianowych zawierających bioszko (*tabela 3.20*).

Podsumowanie

Wprowadzenie do tworzywa włókien z alginianu wapnia ceramicznych nanododatków (MMT, SiO_2 , bioszko) nie zmienia charakteru przemian termicznych, powoduje jednakże zwiększenie intensywności wydzielania produktów gazowych (CO_2 i H_2O) oraz węglowodorów o bardzo krótkich łańcuchach.

Wpływ budowy chemicznej tworzywa uwidocznił się w wyższej temperaturze rozkładu nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego w porównaniu do włókien z alginianu sodowego. Dotyczy to także włókien niezawierających nanododatku.

3.6. Wpływ ilości i rodzaju nanododatków wprowadzonych do tworzywa włókien na strukturę i właściwości włókien z alginianu wapnia

Oprócz rodzaju nanododatku wprowadzonego do włókien z alginianu wapnia duże znaczenie, ze względu na szybkość procesu odbudowy uszkodzonej tkanki kostnej, ma ilość wprowadzonego bioaktywnego składnika (nanododatku). W związku z tym na podstawie wcześniejszych doświadczeń dotyczących otrzymywania włókien z 3% zawartością poszczególnych nanododatków [197, 205, 206] postanowiono zwiększyć udział nanododatków wprowadzanych do tworzywa włókien.

Badania te stanowiły podstawę do przeprowadzenia analizy porównawczej wpływu ilości poszczególnych rodzajów nanododatków ceramicznych wprowadzanych do tworzywa włókien alginianowych na ich strukturę porowatą i właściwości sorpcyjne oraz strukturę nadmolekularną i związane z tym właściwości wytrzymałościowe.

Włókna formowano przy wytypowanej wartości wyciągu filierowego wynoszącej +70%, korzystnej ze względu na właściwości wytrzymałościowe włókien. Wyjątek stanowiły włókna zawierające bioszko, dla których najwyższe właściwości wytrzymałościowe uzyskiwano przy wyciągu filierowym +110%. Pozostałe warunki procesu formowania (oprócz rozciągu) były analogiczne, jak przy otrzymywaniu włókien z 3% zawartością poszczególnych nanododatków [197, 205, 206].

Wcześniejsze badania (opisane w *rozdziale 3.5*) dotyczące otrzymywania nanokompozytowych włókien alginianowych zawierających poszczególne nanododatki w ilości 3% wykazały, że właściwości sorpcyjne włókien są zdeterminowane hydrofilową budową tworzywa. Zwiększenie ilości wprowadzanych nanododatków do 5% i 7% (*tabela 3.21*) nie spowodowało istotnych zmian zarówno w sorpcji wilgoci w 65% RH, jak i w 100% RH. Dla wszystkich typów włókien sorpcja wilgoci w 65% zawiera się w granicach 21,05-25,47%, a sorpcja wilgoci w 100% RH w granicach 43,19-47,92%. Wiadomo, iż właściwości sorpcyjne włókien są także związane z całkowitą objętością porów i charakterem wytworzonej struktury porowatej. Jednak w przypadku nanokompozytowych włókien alginianowych występujące zmiany całkowitej objętości porów nie przekładają się w znaczący sposób na ich właściwości sorpcyjne.

Tabela 3.21. Właściwości sorpcyjne nanokompozytowych włókien alginianowych o różnym udziale nanododatku, formowane przy wyciągu filierowym +70%

Symbol próbki	Stosowany nanododatek	Rozciąg całkowity [%]	Średnia zawartość wapnia [%]	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]
AB 2	3% bioszkło	91,60	8,62	24,13	45,87	95,86
AB 2-5	5% bioszkło	72,75	9,60	21,70	46,29	98,80
AB 2-7	7% bioszkło	70,28	10,21	22,14	45,47	98,60
AS 2	3% SiO ₂	88,09	8,59	24,01	45,81	95,22
AS 2-5	5% SiO ₂	81,96	9,46	24,34	44,46	100,75
AS 2-7	7% SiO ₂	74,97	9,59	24,10	45,66	98,31
AT 2	3% TCP	89,27	9,42	25,47	47,85	92,99
AT 2-5	5% TCP	83,79	8,41	26,32	43,19	94,03
AT 2-7	7% TCP	87,58	8,72	24,94	41,54	91,05
AH 2	3% HAp	103,58	9,46	24,21	44,03	90,15
AH 2-5	5% HAP	83,42	8,96	23,29	41,13	103,41
AH 2-7	7% HAp	91,79	9,02	24,33	43,29	87,35
AM 2	3% MMT	100,66	8,54	24,73	45,85	98,16
AM 2-5	5% MMT	72,43	9,11	21,05	45,37	96,51
AM 2-7	7% MMT	79,57	9,40	22,59	47,42	91,78

W analizie struktury porowatej rozpatrywano (podobnie jak w *rozdziale 3.5*) dwa zakresy porowatości. Porowatość tworzywa włókien P₁ w zakresie 3-1000 nm oraz porowatość P odpowiadającą całkowitej objętości porów, obejmującą porowatość badanego materiału włóknistego.

Dla wszystkich analizowanych typów włókien nanokompozytowych ze zwiększeniem udziału nanododatku z 3% do 7% jest związany znaczący wzrost całkowitej objętości porów tworzywa włókien P₁ (*tabela 3.22*). Porowatość włókien o najwyższej zawartości nanododatku jest od 1,3 do przeszło 2 krotnie wyższa w porównaniu do włókien, do których wprowadzono 3% poszczególnych nanododatków (w przeliczeniu na masę polimeru). Zmianom porowatości włókien towarzyszy

zwiększenie powierzchni wewnętrznej porów. Najwyższą powierzchnią wewnętrzną porów odznaczają się włókna zawierające 7% nanododatku HAp oraz TCP. W ich przypadku wzrost powierzchni wewnętrznej porów był prawie trzykrotny w porównaniu do włókien o najniższej zawartości tych nanododatków.

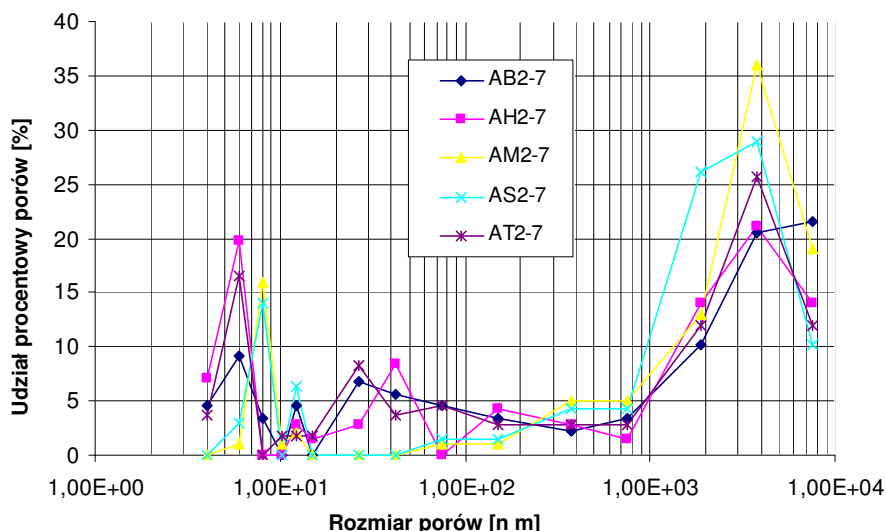
Tabela 3.22. Struktura porowata nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia zawierających różny udział nanododatku, formowane przy wyciągu filierowym +70%

Symbol próbki	Stosowany nanododatek	Rozciąg całkowity [%]	Całkowita objętość porów (P) [cm ³ /g]	Objętość porów z zakresu 3-1000 nm (P ₁) [cm ³ /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna [m ² /g]
AB 2	3% bioszko	91,60	0,143	0,059	6,53
AB 2-5	5% bioszko	72,75	0,209	0,113	18,37
AB 2-7	7% bioszko	70,28	0,200	0,111	18,89
AS 2	3% SiO ₂	88,09	0,172	0,077	8,44
AS 2-5	5% SiO ₂	81,96	0,242	0,128	8,96
AS 2-7	7% SiO ₂	74,97	0,182	0,100	13,48
AT 2	3% TCP	89,27	0,163	0,078	11,27
AT 2-5	5% TCP	83,79	0,303	0,192	33,71
AT 2-7	7% TCP	87,58	0,149	0,086	12,15
AH 2	3% HAp	103,58	0,222	0,106	11,90
AH 2-5	5% HAp	83,42	0,197	0,129	19,45
AH 2-7	7% HAp	91,79	0,203	0,131	28,12
AM 2	3% MMT	100,66	0,171	0,091	14,95
AM 2-5	5% MMT	72,43	0,158	0,105	5,88
AM 2-7	7% MMT	79,57	0,278	0,125	16,62

Wysoka wartość powierzchni wewnętrznej porów zawartych w tych włóknach jest wynikiem charakteru ich struktury porowatej (*rysunek 3.83*). Najwyższe jest bowiem, w ich przypadku, pierwsze maksimum na krzywej rozkładu porów w funkcji ich promienia, a z wysokimi udziałami porów o małych rozmiarach związana jest wysoka wartość powierzchni wewnętrznej porów.

Pory z tego zakresu zdolne są do pochłaniania wilgoci na zasadzie zjawiska kondensacji kapilarnej. Jednak w przypadku włókien z hydrofilowego tworzywa nie wpływa to w istotny sposób na wartość sorpcji wilgoci w 100% RH. Dominuje efekt chemicznego wiązania wody za pomocą mostków wodorowych. Wartości tego wskaźnika, dla wszystkich włókien o najwyższej zawartości nanododatku, są tylko nieznacznie wyższe bądź zbliżone do pozostałych. Niewielkie różnice występują także w wartościach retencji wody. Włókna, do których tworzywa wprowadzono 5% oraz 7% stosowanych nanododatków, wykazują o kilka procent wyższą wartość retencji wody w porównaniu do włókien o najniższej zawartości nanododatku. Wyjątek stanowią włókna zawierające MMT. W ich przypadku ze zwiększeniem udziału nanododatku wiązało się obniżenie wartości retencji wody z poziomu 98% do 91,7%. Wartość retencji wody jest także związana z obecnością w badanej próbce materiału włóknistego, pustych przestrzeni o rozmiarach do

7500 nm. Odpowiada temu występowanie drugiego wysokiego maksimum na krzywej rozkładu udziałów procentowych porów w funkcji ich promienia (rysunek 3.83).



Rysunek 3.83. Krzywa rozkładu udziałów procentowych porów w funkcji ich promienia dla nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego o 7% zawartości nanododatku

W przypadku hydrofilowego tworzywa w przestrzeniach o takich rozmiarach może dochodzić (jak to już wspomniano) do zatrzymywania polimorficznych klastrów wody. Klasterzy te związane są za pomocą mostków wodorowych z niepodstawionymi grupami – OH, znajdującymi się także na powierzchni włókien. Charakterystyczne jest to, że analizowane włókna o najwyższej zawartości poszczególnych nanododatków wykazują podwyższoną do poziomu 0,12-0,19 cm³/g objętość porów z zakresu 3-1000 nm. Ze zwiększeniem ilości wprowadzonego nanododatku z 3% do 7% związane jest również obniżenie właściwości wytrzymałościowych od 3 cN/tex aż do 6 cN/tex. Podobne zjawisko stwierdzono także w przypadku innych tworzyw włóknotwórczych [222, 223]. Zarówno uzyskiwany poziom wytrzymałości właściwej poszczególnych typów włókien, jak i stopień jej obniżenia zależą od rodzaju wprowadzonego nanododatku. Różnice w budowie chemicznej stosowanych nanododatków wpływają na ich odmienne oddziaływania z makrocząsteczkami polimeru, przebieg procesu zestalania i wytworzoną strukturę. Od struktury tej jest z kolei uzależniona podatność na procesy deformacyjne w etapie rozciągu oraz właściwości wytrzymałościowe włókien. Zgodnie z wcześniejszymi spostrzeżeniami [197, 205, 206], o właściwościach wytrzymałościowych nanokompozytowych włókien alginianowych decyduje nie tylko wielkość rozciągu całkowitego, ale także wartość naprężeń, pod wpływem których realizowane są procesy deformacyjne. Prawidłowość ta, sformułowana dla włókien o 3% zawartości poszczególnych nanododatków, potwierdziła się również podczas

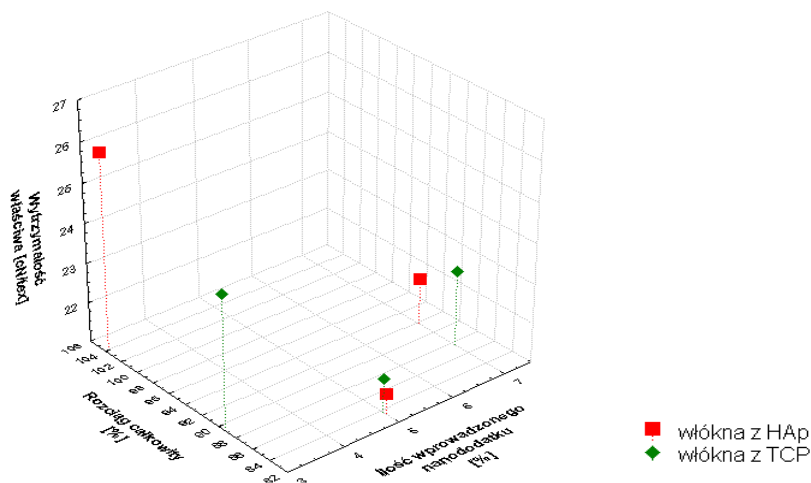
zwiększenia tej ilości do 5% i 7%. Zwiększenie ilości każdego ze stosowanych nanododatków spowodowało obniżenie podatności na deformację, głównie w etapie rozciągu plastyfikacyjnego. Rozciąg całkowity uległ obniżeniu o około 20%. Skutkowało to znaczącym obniżeniem wytrzymałości właściwej włókien nanokompozytowych zawierających 7% nanododatku o około 3-6 cN/tex (w porównaniu do włókien o najniższej zawartości). Oczywistym jest, iż zwiększenie ilości ceramicznych nanododatków, utrudniając poślizg makrocząsteczek, działa w kierunku zwiększenia tarcia wewnętrznego układu. Efektem tego jest obniżenie podatności na deformację, wartości rozciągu całkowitego i związanych z tym właściwości wytrzymałościowych włókien. Z grupy włókien o 7% zawartości nanododatku najwyższe wartości wytrzymałości właściwej, na poziomie 21,16-21,88 cN/tex, wykazują włókna, do których tworzywa wprowadzono nanododatek HAp bądź TCP. Jednocześnie proces ich rozciągu w kąpeli plastyfikacyjnej przebiegał pod wpływem wysokich naprężeń, odpowiednio 2,1 i 1,8 cN/tex (tabela 3.23).

Tabela 3.23. Właściwości wytrzymałościowe nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia zawierających różne ilości nanododatku, formowane przy wyciągu filierowym +70%

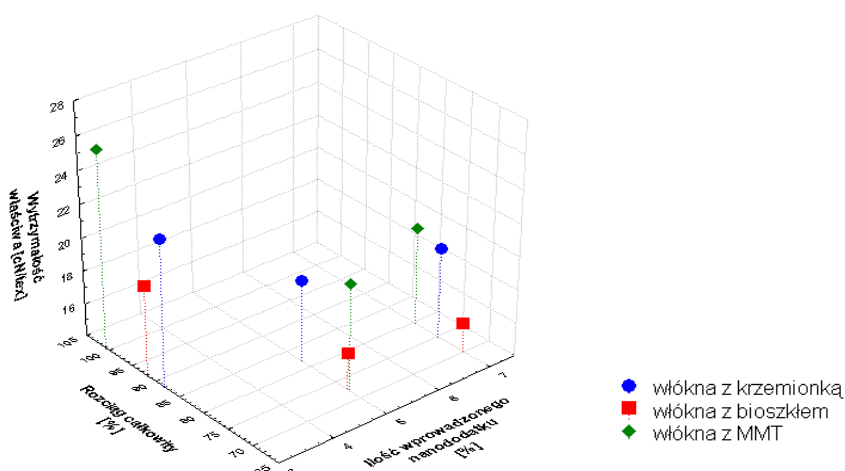
Symbol próbki	Stosowany nanododatek	Rozciąg całkowity [%]	Naprężenia rozciągające [cN/tex]			Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Względne wydłużenie przy zerwaniu [%]
			σ_{zest}	σ_{plast}	σ_{para}		
AB 2	3% bioszkło	91,60	0,030	1,664	1,475	19,53±1,07	6,71±0,80
AB 2-5	5% bioszkło	72,75	0,029	0,929	0,845	16,22±1,10	3,50±0,48
AB 2-7	7% bioszkło	70,28	0,028	0,825	0,526	15,71±0,90	3,68±0,52
AS 2	3 % SiO ₂	88,09	0,047	1,625	1,453	22,86±0,69	9,23±0,47
AS 2-5	5 % SiO ₂	81,96	0,027	1,330	1,093	18,92±0,93	6,63±0,76
AS 2-7	7 % SiO ₂	74,97	0,026	0,503	1,263	19,47±0,68	7,02±0,58
AT 2	3% TCP	89,27	0,029	1,850	1,605	24,39±0,71	10,39±0,41
AT 2-5	5% TCP	83,79	0,029	1,630	1,517	21,84±0,86	8,01±0,63
AT 2-7	7% TCP	87,58	0,035	2,121	1,891	22,88±1,92	7,43±0,49
AH 2	3% HAp	103,58	0,050	2,628	2,291	26,03±0,97	9,77±0,44
AH 2-5	5% HAP	83,42	0,037	1,511	1,208	21,50±1,51	8,00±0,57
AH 2-7	7% HAp	91,79	0,035	1,841	1,622	22,16±1,14	7,87±0,59
AM 2	3% MMT	100,66	0,032	2,113	1,799	25,95±0,80	10,63±0,41
AM 2-5	5% MMT	72,43	0,030	0,728	0,993	20,44±1,75	8,09±0,47
AM 2-7	7% MMT	79,57	0,034	1,053	1,120	19,85±1,44	7,60±0,81

Naprężenia te są wyższe w porównaniu do wartości dla włókien o 5% zawartości tych nanododatków. Powoduje to, iż pomimo zwiększenia udziału nanododatku do 7% oraz towarzyszącej temu obniżeniu wartości rozciągu całkowitego, wartości wytrzymałości właściwej włókien o 7% i 5% zawartości nanododatku HAp i TCP są porównywalne. Jednocześnie struktura włókien zawierających te nanododatki kształtowana była już w etapie zestalania pod wpływem wyższych naprężeń w porównaniu z pozostałymi włóknami. Wyższa była także wartość naprężeń w drugim etapie procesu rozciągu (rozciąg w przegrzanej parze).

Porównując włókna z nanododatkiem HAP bądź TCP, włókna o 7% zawartości nanododatku bioszklą, SiO₂ oraz MMT odznaczają się niższą wytrzymałością właściwą, odpowiednio na poziomie 19-15 cN/tex. W ich przypadku proces rozciągania plastyfikującego zachodzi pod wpływem niższych naprężeń, rzędu 0,5-1 cN/tex, a wartość rozciągu całkowitego zmalała o około 20% w porównaniu do włókien o najniższej zawartości tych nanododatków. Zależność wytrzymałości właściwej włókien nanokompozytowych od ilości wprowadzonego nanododatku i możliwej do uzyskania wartości rozciągu całkowitego przedstawiono na rysunkach 3.84 i 3.85.



Rysunek 3.84. Zależność wytrzymałości właściwej od ilości wprowadzonego nanododatku i rozciągu całkowitego dla włókien alginianowych zawierających nanododatek HAP i TCP



Rysunek 3.85 Zależność wytrzymałości właściwej od ilości wprowadzonego nanododatku i rozciągu całkowitego dla włókien alginianowych zawierających nanododatek SiO₂, bioszklą, MMT

Niski poziom wytrzymałości właściwej włókien zawierających bioszkło jest związany z faktem, iż przy ich otrzymywaniu najkorzystniejsze było stosowanie wyciągu filierowego + 110% [206]. Ze względów porównawczych, włókna formowano jednak przy wartości wyciągu filierowego +70%, czego wynikiem było obniżenie właściwości wytrzymałościowych o 4 cN/tex.

Największe (o 6 cN/tex) obniżenie wytrzymałości właściwej, wraz ze zwiększeniem ilości wprowadzanego nanododatku wykazują włókna zawierające MMT (*tabela 3.23*).

Spowodowane jest to nie tylko zmniejszoną podatnością na deformację, ale także niepełną eksfoliacją pakietów MMT. Zjawisko takie występowało już w przypadku 3% zawartości tego nanododatku [205]. Zwiększenie jego udziału w tworzywie włókien, przy braku całkowitej eksfoliacji pakietów MMT, utrudnia przebieg procesów deformacyjnych oraz ich orientację w kierunku osi włókna. Zwiększenie odległości pomiędzy makrocząsteczkami (związane z obecnością pomiędzy nimi pakietów MMT o wymiarach mikrometrycznych) utrudnia powiązanie ich wiązaniami drugorzędowymi. Stanowi to jedną z przyczyn tak dużego spadku wytrzymałości właściwej włókien nanokompozytowych o podwyższonej zawartości tego nanododatku.

Wartość wydłużenia przy zerwaniu wykazuje dla włókien zawierających wszystkie nanododatki tendencję malejącą wraz ze wzrostem ich ilości w tworzywie włókien. Największy spadek tego wskaźnika, o około 50%, wykazują włókna zawierające bioszkło (*tabela 3.23*). Pomimo iż ze względu na typową przerobowość włókienniczą jest to zjawisko niekorzystne, to przy zastosowaniu tych włókien jako składnika biokompozytu nie będzie ono miało większego znaczenia.

Rozpatrując wpływ ilości różnego typu nanododatków na właściwości wytrzymałościowe włókien alginianowych, należy uwzględnić fakt, iż w decydujący sposób zależą one od zawartości wapnia w tworzywie włókien. W stałych warunkach procesu zestalania, zawartość wapnia we wszystkich uzyskanych nanokompozytowych włóknach alginianowych zawiera się w granicach 8,4-9,9% (przy maksymalnej wartości teoretycznej na poziomie około 10%), niezależnie od ilości nanododatku wprowadzonego do tworzywa włókien. O wytrzymałości włókien decyduje także ilość połączeń egg-box oraz ich struktura nadmolekularna. Z badań przedstawionych w *rozdziale 3.5.3* dotyczącym wpływu wyciągu filierowego i wielkości deformacji w etapie rozciągu na strukturę nadmolekularną wynika, iż parametry te tylko w nieznacznym stopniu wpływają na zmiany stopnia krystaliczności oraz rozmiary krystalitów nanokompozytowych włókien alginianowych.

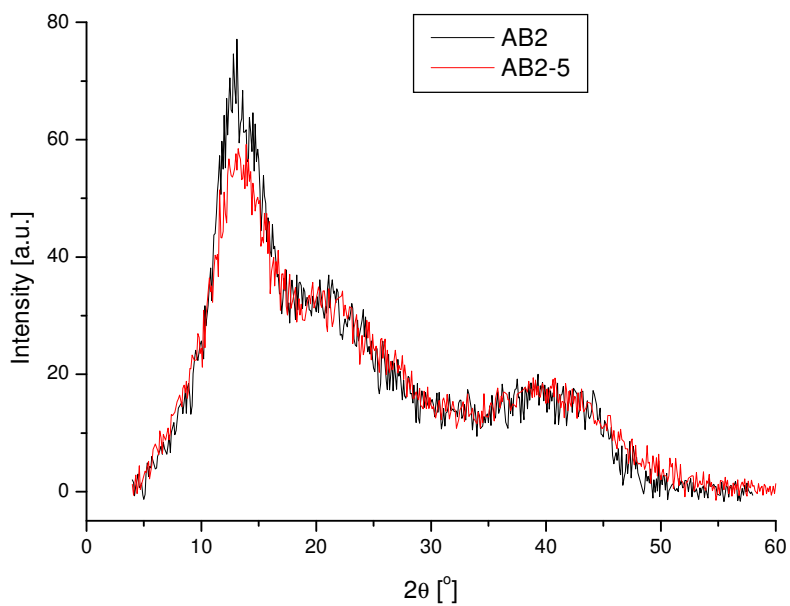
Analiza struktury krystalicznej włókien zawierających różne ilości poszczególnych nanododatków wykazała, że w przypadku włókien zawierających HAP i MMT zwiększenie ilości nanododatku z 3 do 7%, nie wpływa na zmiany stopnia krystaliczności oraz rozmiary krystalitów (*tabela 3.24*). W przypadku włókien zawierających pozostałe nanododatki ich zwiększony udział powoduje nieznaczny

spadek stopnia krystaliczności. W przypadku włókien zawierających bioszko różnice pomiędzy stopniem krystaliczności włókien zawierających 3% nanododatku (próbka AB 2) i zawierających 5% bioszka (próbka AB 2–5) wynosi 4%. Porównanie dyfraktogramów tych włókien, na których widoczne są omawiane różnice, przedstawiono na *rysunku 3.86*. Natomiast na *rysunku 3.87* przedstawiono porównanie dyfraktogramów dla włókien zawierających 3 i 7% HAp. Jak widać w ich przypadku krzywe się pokrywają. Przykład rozkładu krzywej dyfrakcyjnej dla włókien o 5% zawartości bioszka przedstawiono na *rysunku 3.88*. Szczegółowa analiza struktury krystalicznej włókien zawierających poszczególne nanododatki wprowadzone w ilości 3% została przedstawiona w *rozdziale 3.5.3.1* niniejszej pracy.

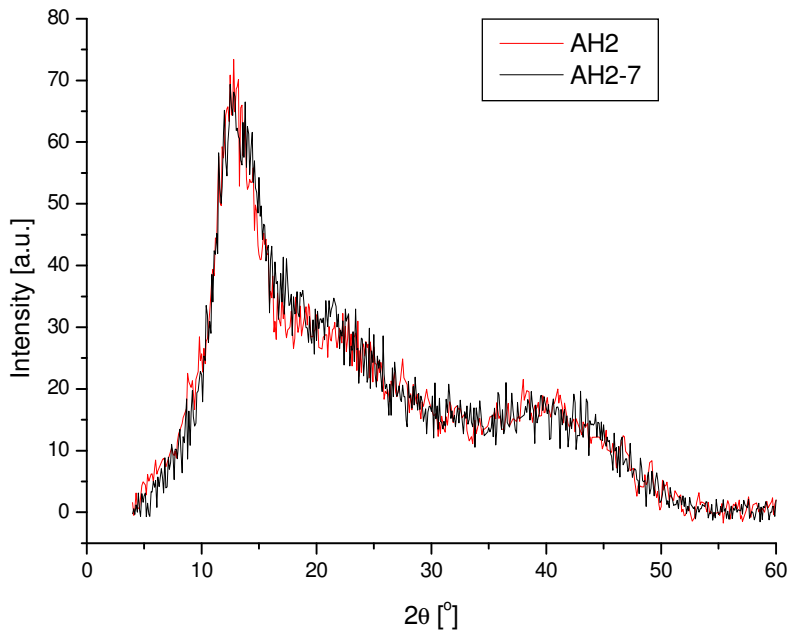
Tabela 3.24. Stopień krystaliczności i rozmiary krystalitów we włóknach alginianowych zawierających różne ilości wprowadzonego nanododatku, formowane przy wyciągu filierowym +70%

Symbol próbki	Stosowany nanododatek [%]	Rozciąg całkowity [%]	Stopień krystaliczności [%]	D ₁₀₀ (M) [nm]	D _{110 / 011} (G) [nm]	D ₁₀₁ (M /G) [nm]
AB 2	3% bioszko	91,60	26	5,0	4,3	6,4
AB 2-5	5% bioszko	72,75	22	5,9	4,8	6,1
AB 2-7	7% bioszko	70,28	24	5,1	4,5	7,2
AS 2	3 % SiO ₂	88,09	24	5,3	4,2	5,2
AS 2-5	5 % SiO ₂	81,96	22	6,2	4,0	6,0
AS 2-7	7 % SiO ₂	74,97	21	6,8	5,0	6,5
AT 2	3% TCP	89,27	27	6,2	4,2	4,8
AT 2-5	5% TCP	83,79	25	5,9	4,5	5,4
AT 2-7	7% TCP	87,58	24	5,2	4,4	5,6
AH 2	3% HAp	103,58	25	5,3	5,3	5,3
AH 2-5	5% HAP	83,42	25	4,8	4,2	5,6
AH 2-7	7% HAp	91,79	25	4,9	3,9	5,7
AM 2	3% MMT	100,66	27	6,2	5,2	5,1
AM 2-5	5% MMT	72,43	27	6,4	5,0	5,1
AM 2-7	7% MMT	79,57	27	7,5	4,9	6,1

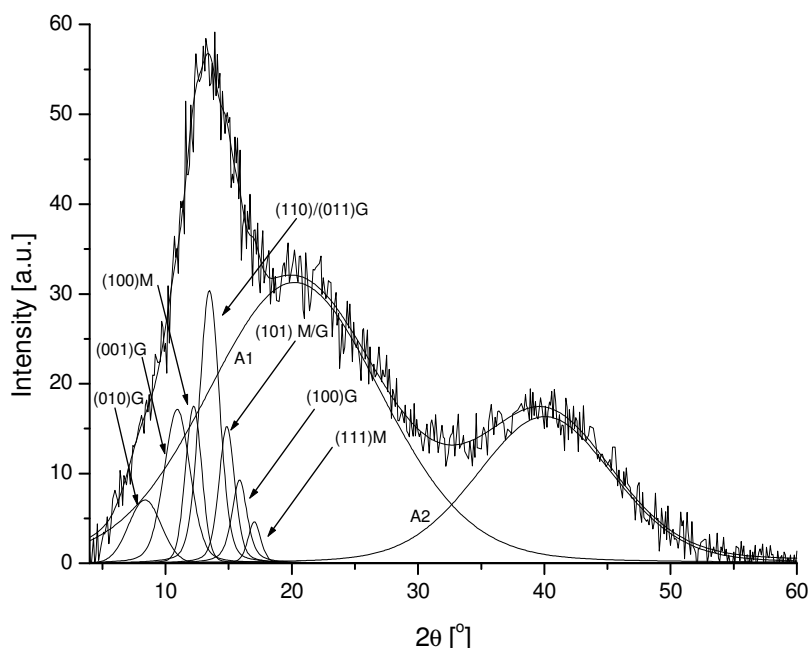
D₁₀₀ (M) – rozmiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (100) w krystalitach mannuronowych, D_{110 / 011} (G) – średni rozmiar krystalitów w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn (110) i (011) w krystalitach guluronowych, D₁₀₁ (M /G) – średni rozmiar krystalitów w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn (101) w krystalitach guluronowych i mannuronowych.



Rysunek 3.86. Porównanie dyfraktogramów próbek AB2-5 i AB-2 (po odcięciu tła i normalizacji)



Rysunek 3.87. Porównanie dyfraktogramów próbek AH2 i AH2-7 (po odcięciu tła i normalizacji)



Rysunek 3.88. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej włókien alginianowych: próbka AB2-5.

Na rysunku podane są indeksy Millera poszczególnych pików krystalicznych. Piki pochodzące od krystalitów zbudowanych z bloków mannuronowych i guluronowych są oznaczone odpowiednio literami M i G. Składowe amorficzne są oznaczone symbolami A1 i A2

Podsumowanie

Zwiększenie ilości wprowadzonego do tworzywa włókien alginianowych różnego rodzaju nanododatków ceramicznych z 3% do 7%, nie spowodowało istotnych zmian ich właściwości sorpcyjnych, pomimo wzrostu całkowitej objętości porów i ich powierzchni wewnętrznej. Wynika to z faktu, iż właściwości te zdeterminowane są hydrofilowym charakterem tworzywa.

Obniżenie podatności na deformacje w etapie rozciągania, spowodowane obecnością w tworzywie włókien nanododatków w ilości podwyższonej do 7%, stanowi główną przyczynę ich niższych właściwości wytrzymałościowych (w porównaniu do włókien o 3%-owej ich zawartości).

Uzyskiwany poziom wytrzymałości właściwej nanokompozytowych włókien alginianowych zależy od rodzaju oraz ilości nanododatku wprowadzonego do tworzywa włókien. Przy zwiększonym do 7% udziale nanododatku najwyższą wytrzymałością, rzędu 21 cN/tex, odznaczają się włókna z alginianu wapniowego zawierające HAp oraz TCP.

Jednocześnie we wszystkich przypadkach zawartość wapnia w tworzywie włókien jest na zbliżonym poziomie. Stopień krystaliczności ulega obniżeniu w przypadku włókien zawierających bioszkło, SiO₂, TCP, wraz ze wzrostem udziału nanododatku. Natomiast w przypadku MMT i HAp stopień krystaliczności nie ulega zmianie.

3.7. Nanokompozytowe włókna z alginianu wapnia zawierające układ dwóch nanododatków

Można oczekiwać, że wprowadzenie do tworzywa włókien z alginianu wapnia układu dwóch nanododatków HAp+SiO₂ bądź TCP+SiO₂ rozszerzy zakres zastosowań biokompozytów wytworzonych z udziałem takich włókien. Wykazywać one będą działanie osteokonduktywne, wynikające z obecności nanododatku SiO₂ oraz działanie osteoinduktywne, związane z obecnością nanododatku HAp bądź TCP. Celem badań opisanych w tym rozdziale było nie tylko określenie możliwości wprowadzenia do tworzywa włókien dwóch różnych nanododatków, w ilości po 3% każdy, ale także ustalenie, w jaki sposób wpływa to na wytypowane dla poszczególnych nanododatków warunki wytwarzania włókien nanokompozytowych.

Z analizy właściwości sorpcyjnych włókien z alginianu wapnia zawierających oba układy nanododatków (tabela 3.25) wynika, iż niezależnie od wartości wyciągu filierowego, sorpcja wilgoci w 65% RH oraz w 100% RH zawiera się w wąskich granicach. Dla włókien zawierających układ HAp+SiO₂ jest to zakres 26,4-27,7% dla sorpcji w 65% RH oraz zakres 46,1-48,6% dla sorpcji wilgoci w 100% RH. Natomiast w przypadku układu TCP+SiO₂ wskaźniki te przyjmują nieco niższe wartości odpowiednio w zakresie 22,2-24,1% oraz 42,4-45,3%.

Tabela 3.25. Właściwości sorpcyjne włókien z alginianu wapnia zawierających poszczególne układy nanododatków

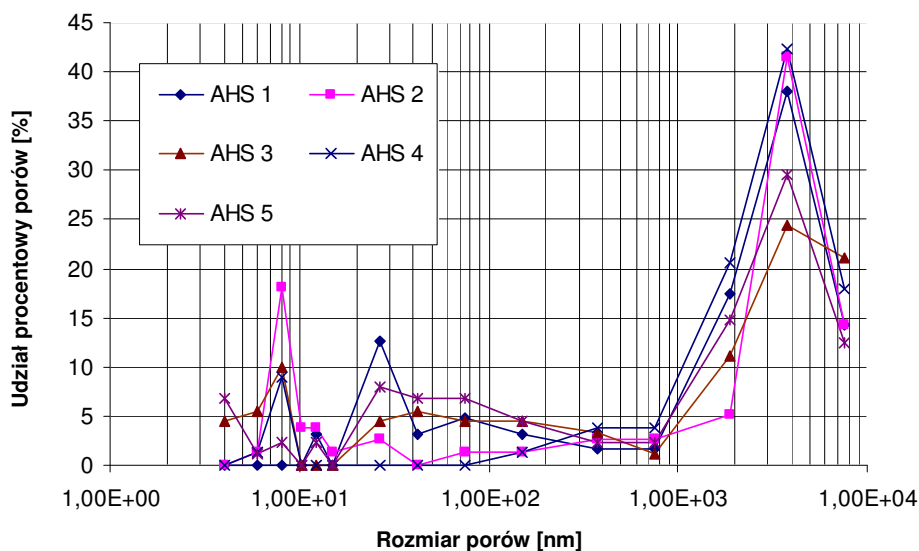
Symbol próbki	Stosowany układ nanododatków	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Średnia zawartość wapnia [%]	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]
AHS 1	Alginian wapnia 3%HAp + 3%SiO ₂	+50	102,18	8,90	27,45	46,12	85,91
AHS 2		+70	89,79	9,35	27,47	46,60	81,07
AHS 3		+90	75,42	9,89	27,74	47,89	86,12
AHS 4		+110	78,28	9,50	26,65	48,65	85,47
AHS 5		+120	72,28	9,85	26,43	48,68	86,45
ATS 1	Alginian wapnia 3%TCP + 3%SiO ₂	+50	102,31	8,99	24,16	45,36	89,73
ATS 2		+70	89,79	9,30	22,95	43,45	90,00
ATS 3		+90	84,55	9,75	22,69	43,52	86,89
ATS 4		+110	69,27	9,01	23,79	44,49	82,14
ATS 5		+120	67,52	9,00	22,24	42,48	85,17

Podobny rząd wielkości tych wskaźników występował również w przypadku włókien zawierających poszczególne nanododatki wprowadzone do tworzywa włókien w ilości 3% w przeliczeniu na polimer, co było analizowane w *rozdziale 3.5.2*. Jednocześnie stwierdzony został fakt, iż zwiększenie ilości ceramicznego nanododatku z 3% do 7%, niezależnie od jego budowy chemicznej, nie powodowało istotnych zmian we właściwościach sorpcyjnych włókien (*rozdział 3.6*). Świadczy to o tym, iż właściwości te, jak już wcześniej wspomniano, zdeterminowane są hydrofilowym charakterem tworzywa. Występujące różnice w wartości całkowitej objętości porów oraz powierzchni wewnętrznej włókien (*tabela 3.26*) zawierających układy dwóch nanododatków tylko w niewielkim stopniu wpływają na wartość sorpcji wilgoci w 100% RH. Niewielkie różnice występują bowiem w wysokości pierwszych maksimów na krzywych rozkładu rozmiarów porów (*rysunek 3.89 i 3.90*).

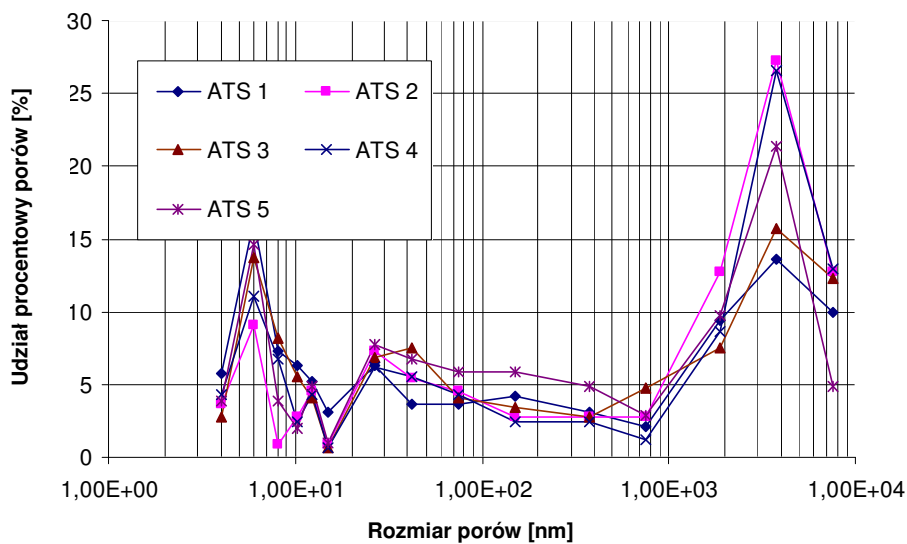
Rząd wielkości retencji wody włókien zawierających oba układy dwóch nanododatków HAp i SiO₂ oraz TCP i SiO₂, jest o około 10% niższy w porównaniu do włókien o 3% zawartości każdego z tych nanododatków (*tabela 3.25 oraz rozdział 3.5.2*). Na wartość tego parametru może mieć wpływ obecność na powierzchni włókien rys i szczelin, jak również przestrzeni pomiędzy włóknami, bowiem jak to analizowano wcześniej, w przestrzeniach takich może dochodzić do zatrzymywania wody w postaci polimorficznych klasterów. Obecność w badanej próbce pustych przestrzeni o dużych rozmiarach odpowiada występowaniu drugiego wysokiego maksimum na krzywej rozkładu porów w funkcji ich promienia (*rysunek 3.89 i 3.90*).

Tabela 3.26. Struktura porowata włókien z alginianu wapnia zawierających układ dwóch nanododatków

Symbol próbki	Stosowany układ nanododatków	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Całkowita objętość porów (P) [cm ³ /g]	Objętość porów z zakresu 3-1000 nm (P ₁) [cm ³ /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna [m ² /g]
AHS 1	Alginian wapnia 3%HAp + 3%SiO ₂	+50	102,18	0,175	0,078	4,15
AHS 2		+70	89,79	0,220	0,097	17,54
AHS 3		+90	75,42	0,250	0,136	22,35
AHS 4		+110	78,28	0,223	0,089	7,55
AHS 5		+120	72,28	0,244	0,142	15,99
ATS 1	Alginian wapnia 3%TCP + 3%SiO ₂	+50	102,31	0,424	0,324	69,16
ATS 2		+70	89,79	0,239	0,117	21,51
ATS 3		+90	84,55	0,331	0,239	43,89
ATS 4		+110	69,27	0,337	0,179	39,10
ATS 5		+120	67,52	0,224	0,159	27,18



Rysunek 3.89. Krzywe rozkładu udziałów procentowych porów w funkcji ich promienia dla włókien z alginianu wapnia zawierających układ dwóch nanododatków HAP i SiO₂



Rysunek 3.90. Krzywe rozkładu udziałów procentowych porów w funkcji ich promienia dla włókien z alginianu wapnia zawierających układ dwóch nanododatków TCP i SiO₂

W przypadku włókien zawierających nanododatki HAp i SiO₂ wytrzymałość właściwa włókien formowanych przy zmiennym wyciągu filierowym (zawierających układy dwóch nanododatków) mieści się w dość wąskich granicach 20,25-21,75 cN/tex, natomiast dla włókien zawierających TCP i SiO₂ wartość wytrzymałości właściwej jest na nieco niższym poziomie i zawiera się w granicach 18,05-19,86 cN/tex (*tabela 3.27*).

Tabela 3.27. Właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu wapnia zawierających układ dwóch nanododatków

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Deformacja całkowita	Napężenia rozciągające [cN/tex]			Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Względne wydłużenie przy zerwaniu [%]
				σ_{zest}	σ_{plast}	σ_{para}		
AHS 1	+50	102,18	3,0327	0,026	1,986	1,861	21,29±0,98	6,70±0,39
AHS 2	+70	89,79	3,2264	0,029	2,296	2,162	21,75±0,84	7,18±0,58
AHS 3	+90	75,42	3,3329	0,027	1,496	2,241	20,97±0,95	6,87±0,54
AHS 4	+110	78,28	3,7438	0,053	2,171	2,264	20,72±0,65	7,37±0,30
AHS 5	+120	72,82	3,8020	0,095	1,705	2,649	20,25±0,30	6,51±0,70
ATS 1	+50	102,31	3,0347	0,036	2,050	1,934	19,62±1,01	6,44±0,55
ATS 2	+70	89,79	3,2264	0,039	2,071	1,904	19,86±0,96	6,23±0,55
ATS 3	+90	84,55	3,5064	0,045	1,958	1,929	19,38±0,54	6,00±0,80
ATS 4	+110	69,27	3,5548	0,076	2,058	2,058	18,56±1,09	5,18±0,72
ATS 5	+120	67,52	3,6854	0,053	1,771	1,848	18,05±0,96	5,66±0,62

Dzieje się tak pomimo braku różnic w wartości rozciągu całkowitego i wielkości deformacji całkowitej włókien odznaczających się najwyższymi właściwościami wytrzymałościowymi. Nieznacznie wyższą wytrzymałość w porównaniu do pozostałych włókien wykazują włókna obu typów formowane przy wyciągu filierowym +50% i +70%. W przypadku włókien formowanych przy wyciągu filierowym +50% związane jest to z możliwością uzyskania rozciągu całkowitego na poziomie 102%. Natomiast nieznacznie wyższe właściwości wytrzymałościowe obu typów włókien formowanych przy wyciągu filierowym +70% związane są z tym, iż kształtowanie ich struktury w etapie zestalania zachodziło pod wpływem nieco wyższych naprężeń w porównaniu do włókien formowanych przy wyciągu filierowym +50%. Różnice te są jednak niewielkie. Istotny jest także fakt, iż proces rozciągu w kąpeli plastyfikacyjnej realizowany jest pod wpływem wysokich naprężeń rozciągających, rzędu 2,29 cN/tex, dla układu nanododatków HAp+SiO₂ oraz 2,07 cN/tex dla układu nanododatków TCP+SiO₂. O najwyższej wytrzymałości w realizowanych seriach, w przypadku włókien formowanych przy wyciągu filierowym +70%, decyduje nie tylko uzyskiwana wartość rozciągu całkowitego, ale także wysoka wartość naprężeń w etapie rozciągu plastyfikacyjnego. Jest to zgodne z wcześniejszymi spostrzeżeniami, jakie zostały zaobserwowane i analizowane (*rozdział 3.5.3*), dla włókien zawierających poszczególne nanododatki. Generalnie, właściwości wytrzymałościowe włókien zawierających układ dwóch

nanododatki są w skrajnych przypadkach o około 4 cN/tex niższe w porównaniu do włókien zawierających tylko nanododatek HAp lub TCP wprowadzony w ilości 3%. Natomiast są porównywalne z wartościami wytrzymałości włókien o 5% i 7% zawartości tego nanododatku. Z porównania wytrzymałości właściwej włókien zawierających układy dwóch nanododatków HAp+SiO₂ oraz TCP+SiO₂ z wytrzymałością włókien zawierających tylko SiO₂ w ilości 5 i 7% wynika, iż wytrzymałość włókien z układem dwóch nanododatków jest wyższa o około 1,7 cN/tex dla układu HAp+SiO₂ oraz jest na porównywalnym poziomie w przypadku mieszanki TCP+SiO₂. Fakt ten świadczy o tym, iż wzajemne oddziaływania pomiędzy nanododatkami (HAp i TCP z SiO₂) mogą wpływać na tarcie wewnętrzne układu, od którego z kolei zależy możliwa do osiągnięcia wielkość rozciągu całkowitego, związane z tym uporządkowanie struktury oraz właściwości wytrzymałościowe włókien.

W przypadku włókien zawierających obie analizowane mieszanki nanododatków średnia zawartość wapnia w tworzywie włókien jest na porównywalnym poziomie i mieści się w granicach 8,9-9,9%. Natomiast stopień krystaliczności tych włókien, niezależnie od wartości wyciągu filierowego, mieści się w dość wąskich granicach 22-24% i jest porównywalny ze stopniem krystaliczności włókien zawierających różne udziały poszczególnych nanododatków.

Względne wydłużenie przy zerwaniu włókien zawierających układ dwóch nanododatków mieści się w granicach 5,1-7,3% i jest nieznacznie niższe w porównaniu do włókien zawierających wyłącznie nanododatek HAp bądź SiO₂, wprowadzony w ilości 3%

Podsumowanie

Właściwości sorpcyjne włókien alginianowych zawierających układ dwóch nanododatków (HAp+SiO₂ oraz TCP+SiO₂), podobnie jak w przypadku włókien bez nanododatku oraz z poszczególnymi rodzajami nanododatków, są zdeterminowane hydrofilowym charakterem tworzywa. Różnice w porowatości włókien nanokompozytowych, wynikające ze zmian wyciągu filierowego i deformacji w etapie rozciągu, tylko w niewielkim stopniu wpływają na wartość sorpcji wilgoci w 100% RH. Jednocześnie ze zmianą wartości wyciągu filierowego i deformacji w etapie rozciągu, pomimo różnic występujących w wartościach naprężeń w poszczególnych etapach procesu technologicznego, związane jest występowanie niewielkich różnic we właściwościach wytrzymałościowych nanokompozytowych obu typów włókien z alginianu wapnia zawierających układ dwóch nanododatków. Może to być spowodowane wzajemnymi oddziaływaniami pomiędzy poszczególnymi rodzajami nanododatków wchodzących w skład mieszanki. W związku z tym włókna zawierające układ dwóch nanododatków HAp+SiO₂ bądź TCP+SiO₂ mogą być formowane przy szerokim zakresie wartości wyciągu filierowego, z zachowaniem ich wytrzymałości właściwej na poziomie 18-21,75 cN/tex. Umożliwia to uzyskanie asortymentów włókien o różnej masie liniowej.

3.8. Wpływ budowy chemicznej tworzywa na strukturę i właściwości nanokompozytowych włókien alginianowych

Struktura i właściwości różnego typu nanokompozytowych włókien alginianowych są jak wiadomo [194, 224, 225] uzależnione od rodzaju stosowanego polimeru (alginianu wysokomanuronowego bądź guluronowego), charakterystyki roztworów przedziałniczych, obecności w tworzywie różnego rodzaju ceramicznych nanododatków oraz warunków procesu ich wytwarzania.

Wpływ zarówno na strukturę nadmolekularną, makroskopową, jak i ich właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe będzie wywierać budowa chemiczna tworzywa. Włókna z *alginianu cynkowego*, oprócz specyficznych właściwości bakteriobójczych (związanych z obecnością cynku) [194], mogą wykazywać także różnicę we właściwościach wytrzymałościowych w porównaniu do włókien z alginianu wapniowego. Wspólną cechą obu tych typów włókien jest uzależniona od rodzaju stosowanego alginianu (MG lub MM) zdolność do stopniowego i częściowego przechodzenia w postać żelu. Natomiast włókna, których tworzywem jest *alginian sodowy*, odznaczają się nieograniczonym pęcznieniem, co oznacza ich łatwą rozpuszczalność w wodzie i płynach fizjologicznych. Z obecnością w tworzywie nanododatków ceramicznych będzie wiązać się możliwość zastosowania wymienionych rodzajów włókien jako składnika włóknistego biokompozytów wspierających proces odbudowy tkanki kostnej.

Przedmiotem analizy porównawczej wpływu budowy chemicznej na właściwości włókien były włókna z alginianu sodowego oraz włókna z alginianów metali dwuwartościowych – cynkowego i wapniowego.

3.8.1. Nanokompozytowe włókna z alginianu sodowego

Podstawą analizy wpływu budowy chemicznej tworzywa na strukturę i właściwości włókien z alginianu sodowego były badania przeprowadzone przy zmiennym wyciągu filierowym w zakresie od +30% do +90% i związaną z tym wielkością deformacji w etapie rozciągu [226]. Analiza porównawcza struktury i właściwości włókien zawierających nanododatek HAp bądź SiO₂ w ilości 3% (w przeliczeniu na masę polimeru) z włóknami bez nanododatku umożliwiła określenie wpływu obecności nanododatku w tworzywie na zmianę tych właściwości.

Włókna te są przeznaczone, jak to wspomniano, jako składnik materiałów implantacyjnych wytworzonych z udziałem innego biodegradowalnego polimeru, np. poli-ε-kaprolaktonu lub kopolimeru glikolidu z L-laktydem. Ze względu na rozpuszczalność w płynach fizjologicznych i łatwą biodegradowalność spełniać będą one rolę czynnika porotwórczego. Natomiast uwalniający się w trakcie tego procesu nanododatek, jeżeli włókna będą go zawierały, będzie sprzyjać narastaniu tkanki kostnej i lepszemu związaniu całego implantu z macierzystą tkanką.

Do otrzymywania włókien stosowano alginian sodowy wysokoguluronowy Protanal LF 10/60 o przewodzie w łańcuchu makrocząsteczki bloków pochodzących od kwasu guluronowego (*rozdział 3.3.1 – tabela 3.1*). Stosowanie alginianu

sodowego wysokomannuronowego używanego do otrzymywania włókien z alginianu wapniowego i cynkowego było niemożliwe, gdyż uzyskane roztwory przędzalnicze nie wykazywały zadowalającej podatności na zestalanie. Charakterystyka roztworu przędzalniczego oraz stosowanych nanododatków HAp i SiO₂ została podana w pracy [226]. Proces zestalania prowadzono w kąpeli o 80% zawartości alkoholu etylowego. Wyciąg filierowy zmieniano w zakresie od +30 do +90%. Proces rozciągania realizowano w kąpeli o 90% zawartości alkoholu etylowego przy deformacji zbliżonej do maksymalnej, możliwej do uzyskania przy danej wartości wyciągu filierowego. Warunki procesu zestalania, rozciągania plastyfikacyjnego oraz zakres zmian wyciągu filierowego ustalono w oparciu o badania wstępne. Uwzględniono także wyniki uzyskane w pracy [194] dotyczącej wytwarzania włókien z alginianu sodowego z polimeru o wyższej masie cząsteczkowej.

Analizując strukturę i właściwości nanokompozytowych włókien z alginianu sodowego, należy podkreślić, iż włókna te różnią się w podstawowy sposób istotą procesu zestalania w porównaniu do włókien z alginianu wapniowego bądź cynkowego. Zestalanie włókien z alginianu wapnia zachodzi w wyniku wymiany jonów sodowych w alginianie sodowym (stanowiącym roztwór przędzalniczy) na jony wapniowe pochodzące z kąpeli koagulacyjnej. Połączenie sąsiednich makrocząsteczek wiązaniami chemicznymi powoduje ich nierozpuszczalność w wodzie.

Rozpuszczalne w wodzie i płynach fizjologicznych włókna z alginianu sodowego, ulegają zestalaniu w wyniku dwukierunkowej wymiany masy, czemu towarzyszy efekt powstawania i synerży żelu. Od ich przebiegu uzależniona jest struktura wytworzona podczas zestalania i jej podatność na deformacje w etapie rozciągania, z czym związane są właściwości wytrzymałościowe włókien. Szybkość i przebieg tych procesów decydują o charakterze wytworzonej struktury porowatej, od czego z reguły uzależnione są właściwości sorpcyjne włókien. Jednak w przypadku hydrofilowego tworzywa, (jak to wykazały badania dotyczące nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego) właściwości te są zdeterminowane budową chemiczną tworzywa [197, 205, 206]. Dotyczyć to będzie także włókien z alginianu sodowego. W przypadku włókien z alginianu wapniowego tworzywo tych włókien charakteryzuje się ograniczonym pęcznieniem w wodzie. Natomiast w przypadku włókien z alginianu sodowego pęcznienie ma charakter nieograniczony. Sorpcja wilgoci tych włókien w 65% RH, niezależnie od obecności w tworzywie nanododatku, zmienia się w wąskich granicach 24,3-25,4% (*tabela 3.28*). Podobny rząd wielkości uzyskuje się także dla włókien z alginianu wapniowego zawierających analogiczne nanododatki [197, 206]. Sorpcja wilgoci w 100%RH włókien z alginianu sodowego bez nanododatku, oraz zawierających SiO₂, jest rzędu 53,9-56,4%. Na niższym poziomie 47,75-50,16%, kształtuje się sorpcja wilgoci w 100% RH włókien zawierających nanododatek HAp. Jest to związane z obecnością w tworzywie włókien tego nanododatku i możliwością wytworzenia wiązań drugorzędowych z grupami – OH alginianu sodowego. Przy czym, dla wszystkich typów włókien, zaznacza się tendencja niewielkiego wzrostu tego wskaźnika wraz ze zmianą wyciągu filierowego w kierunku bardziej dodatnich wartości. Wynika to

z faktu, iż właściwości sorpcyjne tych włókien związane są, w pewnym ograniczonym stopniu, także z całkowitą objętością porów oraz charakterem wytworzonej struktury porowatej.

Analizując strukturę porowatą włókien z alginianu sodowego (podobnie jak w przypadku włókien z alginianu wapniowego), rozpatrywano objętość porów o rozmiarach 3-1000 nm występujących w tworzywie włókien. Objętość porów w zakresie 3-7500 nm dotyczy porowatości materiału włóknistego i obejmuje także puste przestrzenie związane z niejednorodnością powierzchni włókien oraz ewentualnie przestrzenie pomiędzy włóknami.

Tabela 3.28. Struktura porowata, właściwości sorpcyjne włókien z alginianu sodowego

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Całkowita objętość porów [cm ³ /g]	Objętość porów (3-1000 nm) [cm ³ /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna [m ² /g]	Sorpcja wilgoci 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci 100% RH [%]
NH 1	+30	13,32	0,180	0,126	26,99	25,48	47,75
NH 2	+50	11,01	---	---	---	25,36	49,11
NH 3	+70	7,18	---	---	---	25,97	48,95
NH 4	+90	4,47	0,146	0,085	13,01	24,89	50,16
NS 1	+30	12,32	0,183	0,123	27,52	24,81	55,33
NS 2	+50	10,65	---	---	---	24,83	55,34
NS 3	+70	9,06	---	---	---	24,72	55,64
NS 4	+90	11,68	0,141	0,079	12,16	24,36	56,15
NA 1	+30	10,45	0,189	0,119	25,81	25,23	53,95
NA 2	+50	15,66	---	---	---	25,11	55,91
NA 3	+70	13,74	---	---	---	25,35	56,13
NA 4	+90	3,94	0,161	0,092	11,72	25,19	56,40

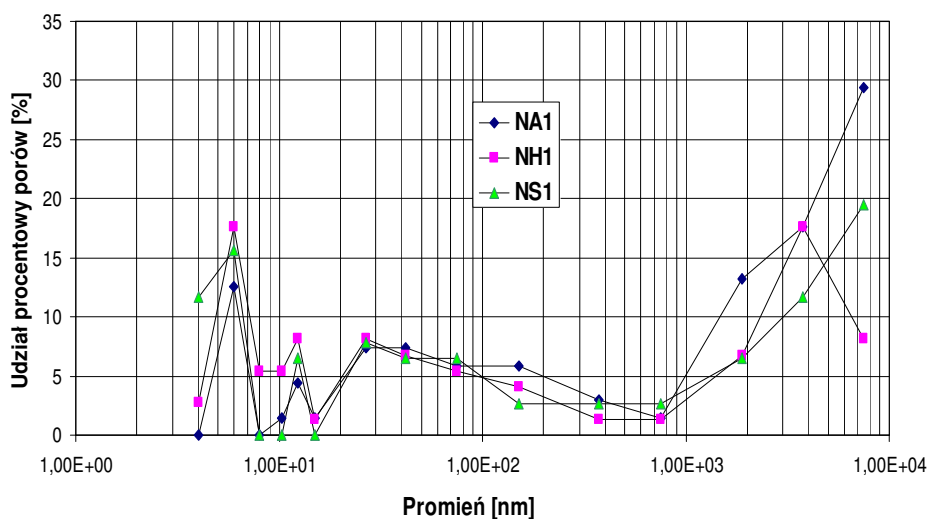
NH 1 – 4 – włókna z alginianu sodowego z nanododatkiem HAp,

NS 1 – 4 – włókna z alginianu sodowego z nanododatkiem SiO₂,

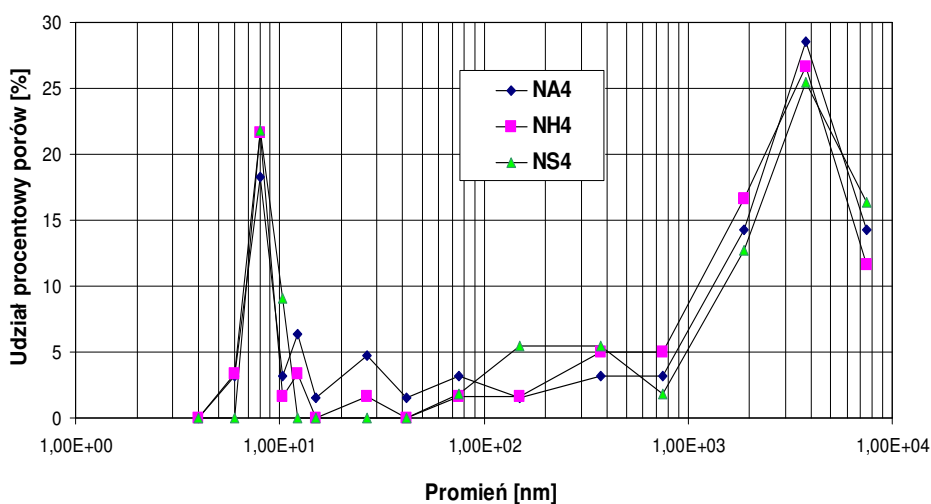
NA 1 – 4 – włókna z alginianu sodowego bez nanododatku.

Nieznacznie wyższe wartości sorpcji wilgoci w 100% RH wszystkich typów włókien z alginianu sodowego, formowanych przy wyciągu filierowym +90%, (w porównaniu do formowanych przy wyciągu filierowym +30%), mogą wynikać z wyższych udziałów w tych włóknach porów z zakresu do 100 nm. Ich udziałom odpowiada pierwsze maksimum na wykresie obrazującym udziały procentowe porów w funkcji ich promienia (*rysunek 3.91 i 3.92*). Wysokość tego maksimum, dla wszystkich typów włókien, uległo podwyższeniu wraz ze stosowaniem wyższych wartości wyciągu filierowego (*rysunek 3.92*), przy jednocześnie niższej całkowitej objętości porów. Świadczy to o tym, iż charakter struktury porowatej ma w tym przypadku większy wpływ na wartość sorpcji wilgoci w 100% RH. Dominujące znaczenie ma jednak hydrofilowy charakter tworzywa. Pewną rolę odgrywa także fakt, iż włókna otrzymane przy wyższej wartości wyciągu filierowego są „cieńsze”, co oznacza wzrost wartości stosunku powierzchni zewnętrznej do objętości.

Struktura porowata tych włókien jest istotna ze względu na rolę, jaką będą one spełniać w materiale implantacyjnym. Istotna jest także porowatość całego materiału włóknistego (puste przestrzenie pomiędzy włóknami). Określona jest ona porowatością z końcowego zakresu rozmiarów porów, czemu odpowiada występowanie drugiego wysokiego maksimum na krzywej rozkładu porów bądź monotoniczny wzrost ich udziałów (rysunek 3.91 i 3.92).



Rysunek 3.91. Zależność udziałów procentowych porów od ich promienia dla włókien formowanych przy wyciągu filierowym +30%



Rysunek 3.92. Zależność udziałów procentowych porów od ich promienia dla włókien formowanych przy wyciągu filierowym +9

Tabela 3.29. Właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu sodu

Symbol próbki	Wyciąg filerowy [%]	Deformacja całkowita	Ttex wiązki włókien [tex]	Naprężenia rozciągające [cN/tex]		Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
				σ_{zest}	σ_{plast}		
NH1	+30	1,473	194,35	0,043	2,189	5,86±0,41	13,74±1,32
NH2	+50	1,665	164,55	0,059	1,873	6,22±0,49	13,42±1,53
NH3	+70	1,822	154,70	0,065	1,502	6,01±0,46	13,82±0,84
NH4	+90	1,985	134,10	0,071	1,221	6,69±0,43	14,81±0,99
NS1	+30	1,460	178,30	0,063	1,753	6,11±0,30	15,86±0,71
NS2	+50	1,660	157,50	0,069	1,630	5,78±0,39	14,70±1,17
NS3	+70	1,854	140,85	0,086	1,547	6,11±0,27	13,41±0,73
NS4	+90	2,122	126,15	0,075	2,201	6,82±0,44	12,49±0,93
NA1	+30	1,436	177,25	0,068	1,811	6,21±0,33	18,43±1,40
NA2	+50	1,735	152,30	0,076	2,279	6,39±0,39	17,02±1,88
NA3	+70	1,934	131,55	0,081	2,256	6,66±0,29	15,19±0,70
NA4	+90	1,975	124,55	0,093	1,138	6,78±0,23	15,13±0,68

NH – włókna z alginianu sodowego z nanododatkiem HAp,

NS – włókna z alginianu sodowego z nanododatkiem SiO₂,

NA – włókna z alginianu sodowego bez nanododatku.

Właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu sodowego powinny być na poziomie wystarczającym do wytworzenia kompozytu. Wytrzymałość właściwa zarówno włókien nanokompozytowych, jak i bez nanododatku zawiera się w wąskich granicach 5,8-6,8 cN/tex (wyznaczana w warunkach normalnych), przy względnym wydłużeniu zrywającym zawierającym się w granicach 12-18% (tabela 3.29). Można uznać, iż parametry takie są odpowiednie do wprowadzenia tych włókien do kompozytu. Charakterystyczne jest, iż wszystkie typy włókien wykazują bardzo niską podatność na deformacje w etapie rozciągu, a wielkość rozciągu całkowitego ulega obniżeniu wraz ze wzrostem wyciągu filerowego.

Jednocześnie, wielkość deformacji całkowitej (która uwzględnia oba te parametry) systematycznie ulega podwyższeniu. Wyjaśnia to uzyskiwanie nieco wyższych wartości wytrzymałości właściwej dla włókien formowanych przy krańcowo dodatniej wartości wyciągu filerowego. Podwyższeniu wartości wyciągu filerowego, towarzyszy systematyczny wzrost naprężeń, pod wpływem których zachodzi kształtowanie się struktury w etapie zestalania. Wpływa to korzystnie na uzyskanie wyższych właściwości wytrzymałościowych włókien. Natomiast wobec niskiej podatności tworzywa na deformacje, w etapie rozciągu w kąpieli plastyfikacyjnej, wpływ naprężeń rozciągających na uzyskiwane wartości wytrzymałości jest znacznie mniejszy niż w przypadku włókien z alginianu wapniowego. Czynnikiem decydującym o właściwościach wytrzymałościowych włókien z alginianu sodowego jest orientacja elementów strukturalnych w jeszcze płynnej strudze. Jest ona, jak wiadomo, uzależniona od podłużnego gradientu prędkości zmieniającego się wzdłuż drogi formowania, przy czym jego wartość jest tym wyższa, im wyższa, jest wartość wyciągu filerowego.

Graniczna wartość wyciągu filierowego zarówno dla włókien bez nanododatku, jak i zawierających nanododatek HAp bądź SiO_2 wynosiła +90%. Powyżej tej wartości następowało zakłócenie stabilności procesu formowania.

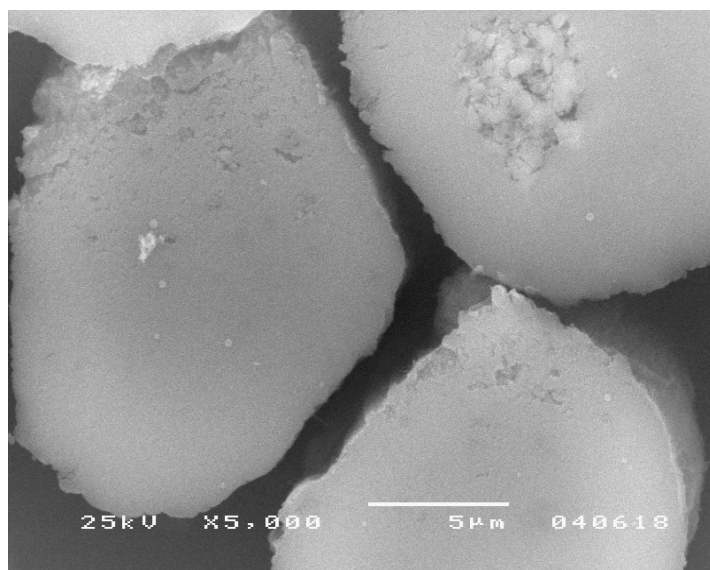
Uzyskiwany niski poziom wytrzymałości właściwej wszystkich typów włókien z alginianu sodowego wynika nie tylko z bardzo małej podatności tworzywa na deformacje w etapie rozciągu, istotny jest także brak połączeń makrocząsteczek wiązaniami jonowymi poprzez wapń, tak jak to występuje w alginianie wapniowym. Wzajemne zbliżenie i połączenie sąsiednich makrocząsteczek wiązaniami drugorzędowymi utrudnia także budowa geometryczna polimeru o przewadze bloków pochodzących od kwasu guluronowego.

Z analizy przekrojów poprzecznych włókien zawierających nanododatki (*rysunek 3.93*) oraz bez nanododatku (*rysunek 3.94*) wynika, iż kształt przekroju zbliżony jest do okrągłego o regularnej linii brzegowej. Świadczy to o tym, iż w zestalającej się strudze stosunek strumienia rozpuszczalnika J_s do nierozpuszczalnika J_n jest zbliżony do jedności ($J_s / J_n \sim 1$) lub jest większy od jedności, ale powstające "świeżo" zestalone włókna są mało zróżnicowane pod względem sztywności (dla określonych wartości swojego promienia). Na taki kształt przekroju wpłynął także fakt, iż włókna formowano przy dodatniej, dochodzącej do 90% wartości wyciągu filierowego. Oznacza to, iż wprowadzenie do roztworu przedziałniczego nanododatku nie wpłynęło znacząco na przebieg procesu wymiany masy i budowę morfologiczną włókna.

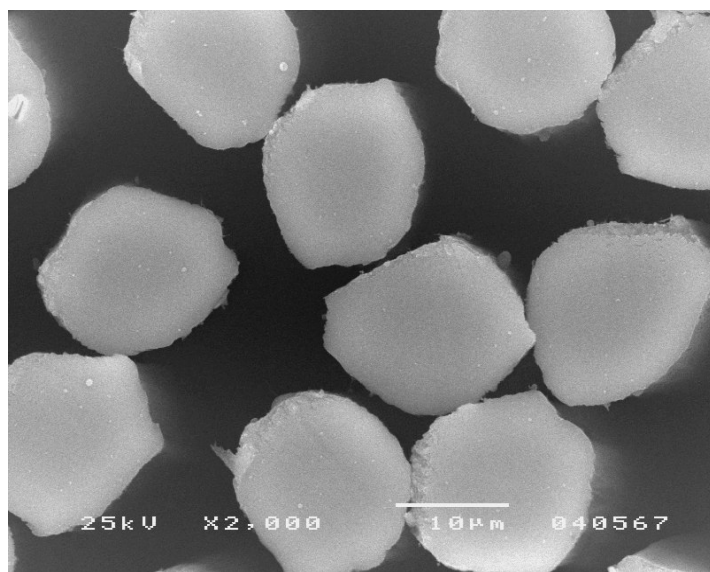
Pomimo różnych mechanizmów procesu zestalania włókien z alginianu sodowego i wapniowego porównywalny rząd wielkości całkowitej objętości porów obu typów włókien może świadczyć o tym, iż w obu przypadkach występuje zjawisko żelowania i synerezy żelu. W przypadku formowania włókien z alginianu sodowego podczas zestalania dochodzi do klasycznej dwukierunkowej dyfuzji rozpuszczalnika (wody) z zestalającej się strugi roztworu przedziałniczego do kąpieli i nierozpuszczalnika (alkoholu etylowego) w głąb strugi. Efektem tego procesu jest przejście roztworu w postać żelu i jego synereza poprzedzająca rozdział faz. Jest to bardzo korzystne zjawisko powodujące powstanie układu (włókna) o dość dużym stopniu jednorodności. Pozwala ono na zachowanie przekroju włókna zbliżonego do kołowego oraz wytworzenie struktury o relatywnie niskiej porowatości.

Ponieważ tworzywem włóknotwórczym jest alginian zawierający ok 65% formy guluronowej, zestalanie przebiega pod wpływem stosunkowo wysokich wartości naprężeń (0,068-0,093 cN/tex), a możliwa do osiągnięcia wartość wyciągu filierowego nie przekracza 90%. Powstający w pierwszej fazie żel jest tzw. "żelem twardym", trudno poddającym się procesom deformacji, a po przemianie fazowej zestalone włókna zawierają proporcjonalnie więcej połączeń charakterystycznych dla formy guluronowej. Dlatego próby rozciągania włókna o tak specyficznej budowie nadmolekularnej i sztywnej makrocząsteczki dają mierne efekty (maksymalna wartość rozciągu przy najkorzystniejszych warunkach zestalania to 15,60%). W przekroju poprzecznym włókien z alginianu sodowego zawierających nanododatek SiO_2 widoczne są sporadycznie występujące większe skupiska tego nanododatku (*rysunek 3.93*). Powierzchnia włókien (*rysunek 3.95 i 3.96*) odznacza

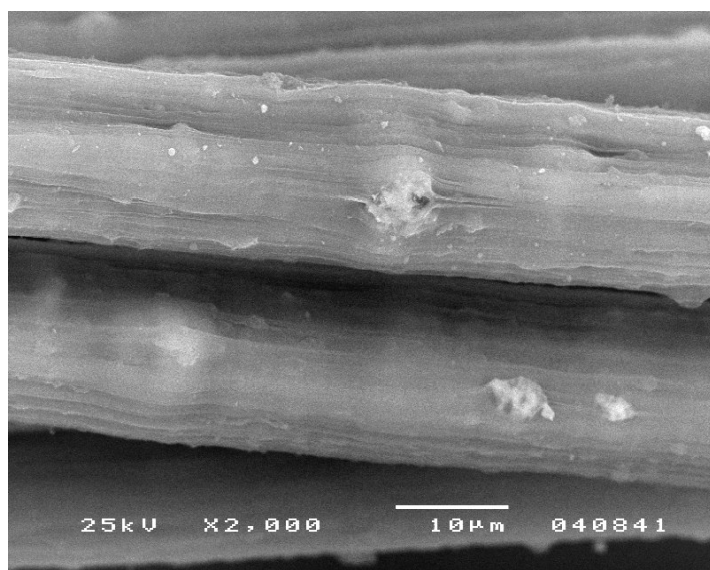
się występowaniem niewielkich ilości rys i szczelin o różnej długości, co jest typowe dla włókien formowanych z roztworu na mokro. Powierzchnia włókien nanokompozytowych charakteryzuje się występowaniem aglomeratów nanododatku.



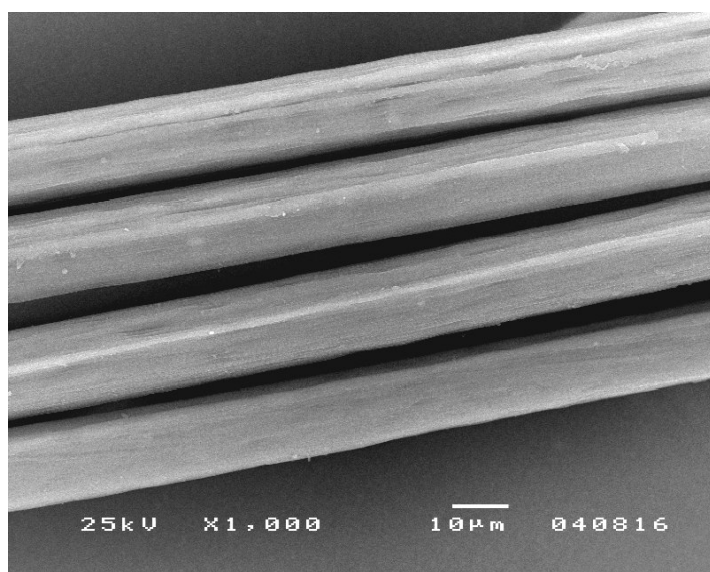
Rysunek 3.93. Przekrój poprzeczny włókien z alginianu sodu zawierających SiO₂



Rysunek 3.94. Przekrój poprzeczny włókien z alginianu sodu bez nanododatku



Rysunek 3.95. Powierzchnia włókien z alginianu sodu zawierających SiO_2



Rysunek 3.96. Powierzchnia włókien z alginianu sodu bez nanododatku

Podsumowanie

O właściwościach sorpcyjnych nanokompozytowych włókien z alginianu sodowego decyduje hydrofilowy charakter tworzywa i zdolność do chemicznego wiązania wody za pomocą mostków wodorowych.

Właściwości wytrzymałościowe nanokompozytowych włókien z alginianu sodowego są uzależnione głównie od wartości wyciągu filerowego. Wynika to z bardzo niskiej podatności zestalonych włókien na deformacje w etapie rozciągu, związanej ze sztywną budową makrocząsteczek tworzywa.

Wprowadzenie do tworzywa włókien nanododatku HAp bądź SiO₂ w ilości do 3% praktycznie nie wpływa na poziom uzyskiwanych właściwości wytrzymałościowych, w porównaniu do włókien niezawierających nanododatku.

3.8.2. Struktura i właściwości włókien z alginianu cynku w odniesieniu do włókien z alginianu wapnia

Analizę porównawczą wpływu budowy chemicznej tworzywa na strukturę i właściwości włókien alginianowych przeprowadzono dla włókien z alginianu cynkowego bez nanododatku oraz zawierających nanododatek TCP (3% w przeliczeniu na polimer) w porównaniu do analogicznych włókien z alginianu wapniowego, tzn. z 3% udziałem TCP oraz bez nanododatku.

Podstawę przeprowadzonej analizy stanowiły wyniki badań uzyskane dla obu typów włókien przy zmiennej wartości wyciągu filerowego i związanej z tym deformacji w etapie rozciągu.

Różnice w budowie chemicznej analizowanych typów włókien uwidoczniły się już podczas wstępnego doboru warunków ich wytwarzania [227]. Kryterium doboru zarówno zawartości CaCl₂ bądź ZnCl₂ w kąpeli zestalającej, jak i plastyfikacyjnej oraz ich temperatury stanowiło w obu przypadkach uzyskanie maksymalnie wysokich zawartości tych pierwiastków we włóknach.

Na szybkość procesu wymiany jonów, a w efekcie na przebieg zestalania, wpływ wywiera także temperatura kąpeli zestalającej, a jej podwyższenie powinno działać w kierunku zwiększenia tej szybkości.

W wyniku przeprowadzonych badań [197] stwierdzono, iż maksymalną zawartość wapnia, na poziomie 9,45%, uzyskuje się prowadząc proces zestalania w kąpeli o 3% zawartości CaCl₂ w temperaturze 40°C. Natomiast uzyskanie najwyższej zawartości cynku – 12,38% (przy wartości teoretycznej na poziomie 15,73%) wymaga stosowania 5% udziału ZnCl₂ w kąpeli zestalającej, przy czym temperatura powinna być także na poziomie 40°C. Różnice występują także w warunkach rozciągu, w kąpeli plastyfikacyjnej. Dla włókien z alginianu wapniowego pierwszy etap rozciągu powinien być realizowany w kąpeli o analogicznym składzie jak kąpiel zestalająca, lecz o wyższej temperaturze, w 70°C. Natomiast dla włókien z alginianu cynkowego uzyskiwaniu wyższych właściwości wytrzymałościowych sprzyja prowadzenie rozciągu w kąpeli plastyfikacyjnej o zwiększonej do 7% zawartości ZnCl₂ (w temperaturze około 67°C). Dla obu typów włókien drugi etap rozciągu powinien być prowadzony w atmosferze przegrzanej pary wodnej o temperaturze 135-140°C.

Różnice w budowie chemicznej tworzywa obu typów włókien formowanych w powyższych warunkach uwidaczniają się w zasadniczy sposób w ich różnej podatności na deformacje w kolejnych etapach procesu rozciągania. Różnice

występują także w wartościach wyciągu filierowego, sprzyjającego uzyskiwaniu najwyższych właściwości wytrzymałościowych włókien. Natomiast wobec faktu, iż właściwości sorpcyjne włókien alginianowych (w tym także włókien nanokompozytowych) zdeterminowane są hydrofilowym charakterem tworzywa, zarówno wartości sorpcji wilgoci w 65% RH i w 100% RH analizowanych włókien są na porównywalnym, wysokim poziomie. Ze szczegółowej analizy właściwości sorpcyjnych włókien z alginianu cynkowego oraz wapniowego zawierających nanododatek TCP wynika, iż niezależnie od stosowanego wyciągu filierowego ich sorpcja wilgoci w 65% RH zawiera się w analogicznych granicach, to jest 23,73-25,04%, dla włókien z alginianu cynkowego i 23,19-25,47% dla włókien z alginianu wapniowego (tabela 3.30). Dotyczy to także włókien bez nanododatku. Większe różnice występują natomiast w wartościach sorpcji wilgoci w 100% RH, obu typów włókien niezawierających nanododatku. Wyższą wartością tego wskaźnika, na poziomie 47,25-47,98%, odznaczają się włókna z alginianu wapniowego. Sorpcja wilgoci w 100% RH włókien z alginianu cynkowego jest rzędu 43,83-47,46% (tabela 3.30). Prawidłowość ta dotyczy także włókien nanokompozytowych. Zawierające nanododatek TCP włókna z alginianu wapniowego odznaczają się sorpcją wilgoci w 100% RH w zakresie 45,17-48,83% (tabela 3.31). Nanokompozytowe włókna z alginianu cynkowego wykazują zmiany tego wskaźnika w zależności od wartości wyciągu filierowego w zakresie 41,48-43,72%. Różnice te mogą wynikać także z faktu, iż na wartość sorpcji wilgoci w 100% RH pewien ograniczony wpływ wywiera także całkowita objętość porów oraz charakter struktury porowatej, do średnicy porów rzędu 100 nm. Dla włókien z alginianu wapniowego oraz zawierających nanododatek TCP było to przedmiotem szczegółowej analizy przedstawionej w pracy [205] oraz w rozdziale 3.5.2, a odpowiednie krzywe rozkładu porów w funkcji ich promienia zostały podane na rysunkach 3.29 i 3.31. Podobny charakter tych zależności zostaje także zachowany w przypadku włókien z alginianu cynkowego bez nanododatku oraz zawierających TCP.

Tabela 3.30. Właściwości sorpcyjne włókien z alginianu wapnia i cynku bez nanododatku

Symbol próbki	Tworzywo włókien alginianowych	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Średnia zawartość wapnia lub cynku [%]	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Retencja wody [%]
AZ 1	alginian cynku	+30	294,46	10,09	23,91	43,83	59,29
AZ 2		+50	246,46	10,24	24,20	45,37	68,58
AZ 3		+70	224,20	12,24	24,26	44,95	51,57
AZ 4		+90	194,26	10,41	24,24	46,15	51,94
AZ 5		+110	179,70	10,66	24,84	47,46	56,25
AZ 6		+120	146,71	10,39	24,72	46,17	55,94

Tabela 3.30 (cd.)

AC 1	alginian wapnia	+50	101,78	8,96	24,63	47,98	101,46
AC 2		+70	120,40	9,46	24,14	47,59	83,00
AC 3		+90	109,18	9,08	24,49	47,56	86,23
AC 4		+110	87,81	9,80	24,45	47,25	88,87
AC 5		+120	97,00	9,84	24,41	47,27	84,98

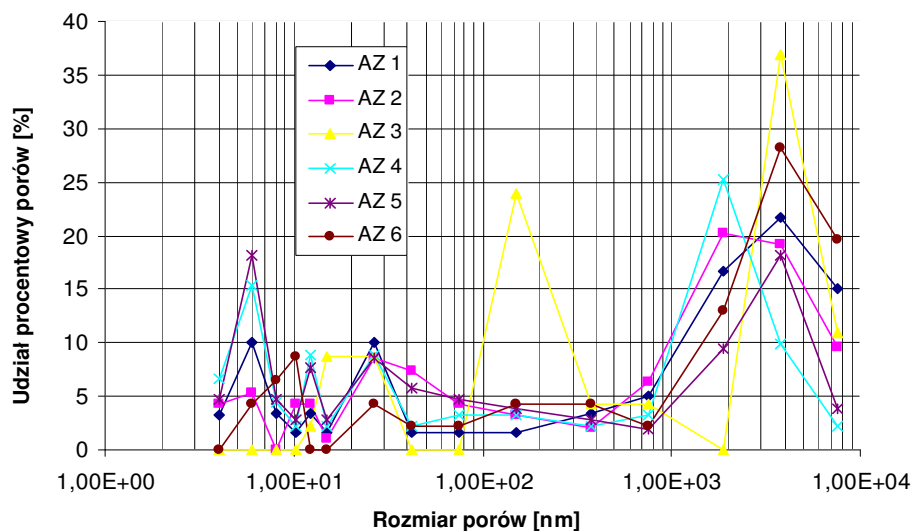
* w celach łatwiejszej interpretacji w tabeli zostały powtórzone wyniki badań dla włókien z alginianu wapnia.

Tabela 3.31. Właściwości sorpcyjne włókien z alginianu wapnia i cynku zawierających nanododatek TCP

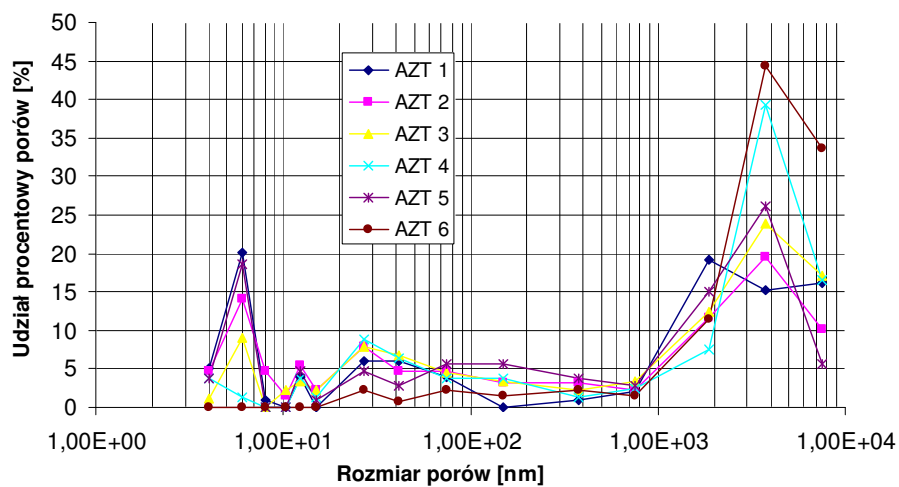
Symbol próbki	Tworzywo włókien alginianowych	Wyciąg filierowy	Rozciąg całkowity	Średnia zawartość wapnia lub cynku	Sorpcja wilgoci w 65% RH	Sorpcja wilgoci w 100% RH	Retencja wody
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
AZT 1	alginian cynku	+30	294,46	10,09	23,70	41,87	68,57
AZT 2		+50	246,46	10,24	24,39	42,72	67,70
AZT 3		+70	224,20	12,24	23,70	43,39	68,99
AZT 4		+90	194,26	10,41	24,44	43,28	58,26
AZT 5		+110	179,70	10,66	23,73	43,72	54,90
AZT 6		+120	146,71	10,39	25,04	41,48	59,35
AT 1	alginian wapnia	+50	101,78	9,58	23,19	46,68	97,61
AT 2		+70	120,40	9,42	25,47	47,85	92,99
AT 3		+90	109,18	9,40	23,77	45,55	85,62
AT 4		+110	87,81	10,11	23,50	45,17	86,30
AT 5		+120	97,00	10,20	23,66	48,83	102,16

* w celach łatwiejszej interpretacji w tabeli zostały powtórzone wyniki badań dla włókien z alginianu wapnia.

Z analizy charakteru struktury porowatej obu typów włókien z alginianu cynkowego wynika bowiem, iż krzywe rozkładu porów w funkcji ich promienia (*rysunek 3.97 i 3.98*) odznaczają się występowaniem maksimum w zakresie porów rzędu 4-15 nm (pierwsze maksimum na wykresie – *rysunek 3.97 i 3.98*). Nieco wyższymi ich udziałami odznaczają się włókna bez nanododatku, co może tłumaczyć ich nieznacznie wyższą sorpcję wilgoci w 100% RH. Znaczące udziały procentowe takich porów w przypadku hydrofobowego tworzywa (np. PAN) decydują o wartości sorpcji wilgoci w 100% RH. Natomiast zróżnicowane udziały procentowe tych porów oraz różnice w całkowitej ich objętości i powierzchni wewnętrznej (*tabela 3.32 i 3.33*) w przypadku włókien alginianowych (tworzywa hydrofilowego) nie powodują znaczących różnic sorpcji wilgoci w 100% RH.



Rysunek 3.97. Krzywa rozkładu udziałów procentowych porów w funkcji ich promienia dla włókien z alginianu cynku niezawierających nanododatku



Rysunek 3.98. Krzywa rozkładu udziałów procentowych porów w funkcji ich promienia dla włókien z alginianu cynku zawierających nanododatek TCP

Tabela 3.32. Struktura porowata włókien z alginianu wapnia i cynku niezawierających nanododatku

Symbol próbki	Tworzywo włókien alginianowych	Wyciąg filierowy	Rozciąg całkowity	Całkowita objętość porów (P)	Objętość porów z zakresu 3-1000 nm (P ₁)	Całkowita powierzchnia wewnętrzna
		[%]	[%]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[m ² /g]
AZ 1	alginian cynku	+30	294,46	0,240	0,112	22,75
AZ 2		+50	246,46	0,376	0,192	28,85
AZ 3		+70	224,20	0,306	0,160	9,69
AZ 4		+90	194,26	0,364	0,228	53,64
AZ 5		+110	179,70	0,500	0,343	77,38
AZ 6		+120	146,71	0,200	0,078	12,23
AC 1	alginian wapnia	+50	101,78	0,102	0,066	10,51
AC 2		+70	120,40	0,376	0,296	50,71
AC 3		+90	109,18	0,203	0,089	14,00
AC 4		+110	87,81	0,257	0,143	21,51
AC 5		+120	97,00	0,303	0,197	31,13

* w celach łatwiejszej interpretacji w tabeli zostały powtórzone wyniki badań dla włókien z alginianu wapnia.

Tabela 3.33. Struktura porowata włókien z alginianu wapnia i cynku zawierających nanododatek TCP

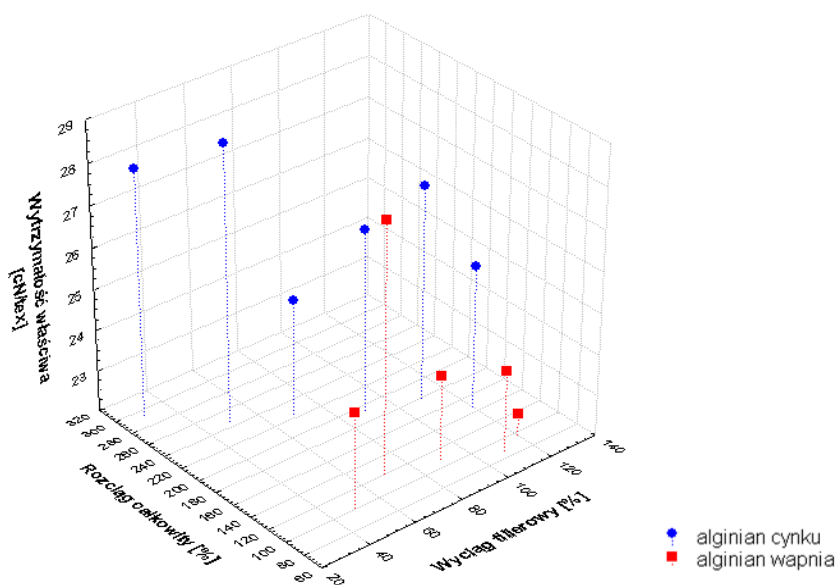
Symbol próbki	Tworzywo włókien alginianowych	Wyciąg filierowy	Rozciąg całkowity	Całkowita objętość porów (P)	Objętość porów z zakresu 3-1000 nm (P ₁)	Całkowita powierzchnia wewnętrzna
		[%]	[%]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[m ² /g]
AZT 1	alginian cynku	+30	294,46	0,412	0,204	56,40
AZT 2		+50	246,46	0,366	0,214	46,02
AZT 3		+70	224,20	0,293	0,137	21,65
AZT 4		+90	194,26	0,316	0,116	15,98
AZT 5		+110	179,70	0,428	0,228	52,04
AZT 6		+120	146,71	0,397	0,042	12,05
AT 1	alginian wapnia	+50	90,14	0,286	0,196	35,40
AT 2		+70	89,27	0,163	0,078	11,27
AT 3		+90	92,69	0,320	0,244	36,58
AT 4		+110	82,39	0,318	0,214	42,13
AT 5		+120	76,45	0,260	0,137	20,36

* w celach łatwiejszej interpretacji w tabeli zostały powtórzone wyniki badań dla włókien z alginianu wapnia.

Również wysokie wartości retencji wody obu typów włókien z alginianu cynkowego, na poziomie 51,5-69% oraz jeszcze wyższe włókien z alginianu wapniowego, na poziomie 83-102%, są związane głównie z budową chemiczną tworzywa. Pewien wpływ na wartości tego wskaźnika wywierać będzie również porowatość materiału włóknistego z zakresu porów o rozmiarach 1000-7500 nm (ostatnie maksimum na wykresach – *rysunek 3.97 i 3.98 oraz rysunki 3.29 i 3.31*). Wynika ona najprawdopodobniej z obecności pustych przestrzeni pomiędzy

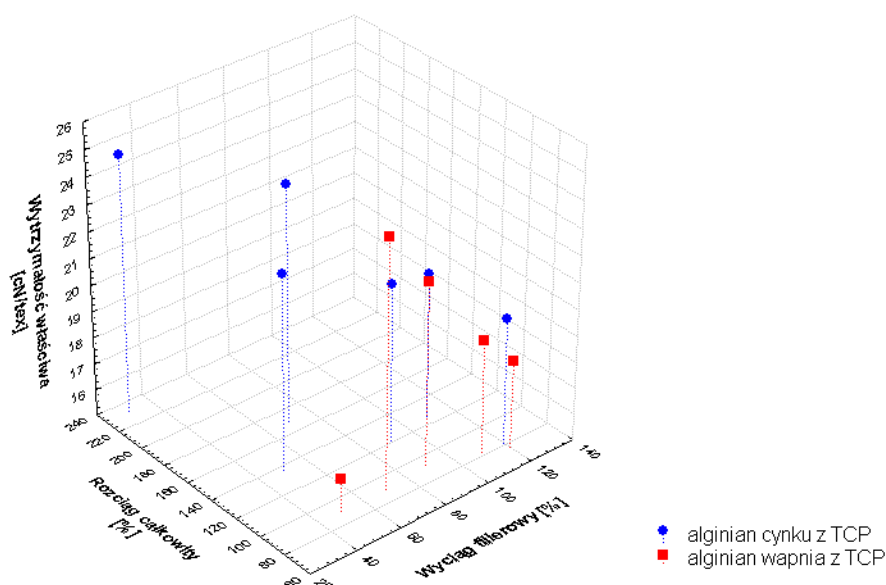
monofilamentami oraz niejednorodności powierzchni włókien. Niższe wartości retencji włókien z alginianu cynkowego są prawdopodobnie związane z faktem, iż przy wyższych deformacjach możliwych do uzyskania, dla włókien z tego tworzywa, średnice włókien są mniejsze. Powoduje to, iż przestrzenie pomiędzy włóknami (zdolne do zatrzymywania polimorficznych klasterów wody) są mniejsze. Natomiast udział procentowy porów o promieniu z zakresu 1000-7500 nm na poziomie powyżej 50% jest korzystny, ponieważ sprzyjać będzie penetracji płynów fizjologicznych i adhezji nowo powstałych komórek w materiale implantacyjnym, wykonanym z udziałem tych włókien.

Z analizy właściwości wytrzymałościowych wynika, iż wytrzymałość właściwa włókien z alginianu cynkowego niezawierających nanododatku po osiągnięciu najwyższej wartości dla włókien formowanych przy wyciągu filierowym +50% wykazuje ogólną tendencję malejącą wraz z dalszym wzrostem wyciągu filierowego (rysunek 3.99).



Rysunek 3.99. Zależność wytrzymałości właściwej od wyciągu filierowego i rozciągu całkowitego dla włókien z alginianu wapnia i cynku bez nanododatku

Dla włókien zawierających nanododatek TCP, w stosowanym zakresie zmian wyciągu filierowego, wytrzymałość właściwa wykazuje tendencję malejącą, w funkcji obu parametrów procesowych (rysunek 3.100). Najwyższą wytrzymałością na poziomie 24,72 cN/tex odznaczają się nanokompozytowe włókna z alginianu cynkowego, formowane przy wyciągu filierowym +30%. Jest ona o 3,97 cN/tex niższa w porównaniu do włókien bez nanododatku – także o najwyższej wytrzymałości (tabela 3.34 i 3.35).



Rysunek 3.100. Zależność wytrzymałości właściwej w funkcji wyciągu filierowego i rozciagu całkowitego dla włókien z alginianu wapnia i cynku zawierających nanododatek TCP

Tabela 3.34. Właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu cynku bez nanododatku (AZ 1 – AZ 6) oraz włókien z alginianu wapnia bez nanododatku (próbki AC 1 – AC 5)

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Deformacja całkowita	Napężenia rozciągające [cN/tex]			Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Względne wydłużenie przy zerwaniu [%]
				σ_{zest}	σ_{plast}	σ_{para}		
AZ 1	+30	294,46	5,128	0,021	3,796	3,351	27,98±1,07	5,91±0,60
AZ 2	+50	246,46	5,197	0,035	4,172	1,134	28,69±1,16	6,12±0,58
AZ 3	+70	224,20	5,511	0,034	3,579	3,718	24,83±1,30	5,41±0,67
AZ 4	+90	194,26	5,591	0,051	3,070	3,439	26,45±1,09	5,87±0,66
AZ 5	+110	179,70	5,874	0,069	3,799	2,865	27,22±1,51	5,53±0,65
AZ 6	+120	146,71	5,428	0,032	1,215	2,368	25,47±0,98	5,94±0,66
AC 1	+50	101,78	3,027	0,029	1,585	1,143	24,32±0,66	8,83±0,45
AC 2	+70	120,40	3,747	0,030	2,719	2,156	28,07±0,68	10,00±0,39
AC 3	+90	109,18	3,974	0,044	2,644	3,224	24,06±0,81	8,62±0,34
AC 4	+110	87,81	3,944	0,060	2,703	2,695	23,96±0,97	8,38±0,47
AC 5	+120	97,00	4,334	0,063	2,889	2,852	22,52±0,90	7,71±0,39

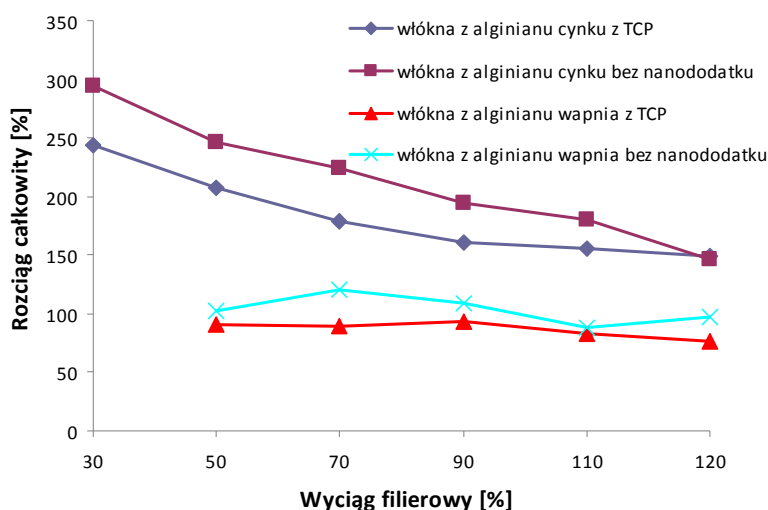
Tabela 3.35. Właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu cynku (AZT 1 – AZT 6) oraz włókien z alginianu wapnia (próbki AT 1 – AT 5) zawierających TCP

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Deformacja całkowita	Napężenia rozciągające [cN/tex]			Wytrzymałość właściwa [cN/tex]	Względne wydłużenie przy zerwaniu [%]
				σ_{zest}	σ_{plast}	σ_{para}		
AZT 1	+30	244,30	4,476	0,0203	3,103	1,120	24,72±0,72	5,49±0,43
AZT 2	+50	207,89	4,618	0,0296	2,385	2,476	22,38±0,79	4,44±0,59
AZT 3	+70	179,45	4,751	0,0460	3,556	0,935	23,99±0,80	5,57±0,48
AZT 4	+90	160,97	4,958	0,0514	2,644	2,055	21,01±0,51	3,57±0,48
AZT 5	+110	155,77	5,371	0,0627	3,269	1,701	20,50±0,57	3,04±0,29
AZT 6	+120	149,63	5,492	0,0420	1,817	2,941	19,79±0,75	2,98±0,40
AT 1	+50	90,14	2,852	0,019	1,961	1,979	16,25±0,54	6,39±0,49
AT 2	+70	89,27	3,217	0,029	1,850	1,605	24,39±0,71	10,39±0,41
AT 3	+90	92,69	3,661	0,052	2,148	2,354	21,96±1,42	9,11±0,76
AT 4	+110	82,39	3,830	0,058	1,842	2,225	19,31±0,90	7,36±0,66
AT 5	+120	76,43	3,881	0,042	1,494	2,203	18,35±0,67	7,44±0,63

Niższe są też możliwe do uzyskania wartości rozciągu całkowitego. Ulegają one, dla obu typów włókien z alginianu cynkowego, sukcesywnemu obniżeniu wraz ze wzrostem wyciągu filierowego (*rysunek 3.101*). Natomiast włókna z alginianu wapniowego zarówno bez nanododatku, jak i zawierające TCP, przy ekstremalnym przebiegu zmian wytrzymałości właściwej w funkcji obu zmiennych parametrów procesowych, najwyższą wartość tego wskaźnika wykazywały przy stosowaniu wyższego wyciągu filierowego +70%. Wytrzymałość właściwa włókien z alginianu wapnia bez nanododatku wynosiła 28,07 cN/tex, a włókien zawierających TCP 24,39 cN/tex. Jednocześnie różnica pomiędzy tymi dwoma wartościami, wynosząca 3,68 cN/tex, była porównywalna z odpowiednią występującą dla włókien z alginianu cynkowego. Efektem wprowadzenia do włókien alginianowych z obu rodzajów tworzywa nanododatku TCP było obniżenie podatności na deformacje, głównie w etapie rozciągu plastyfikacyjnego, w stopniu uzależnionym od stosowanej wartości wyciągu.

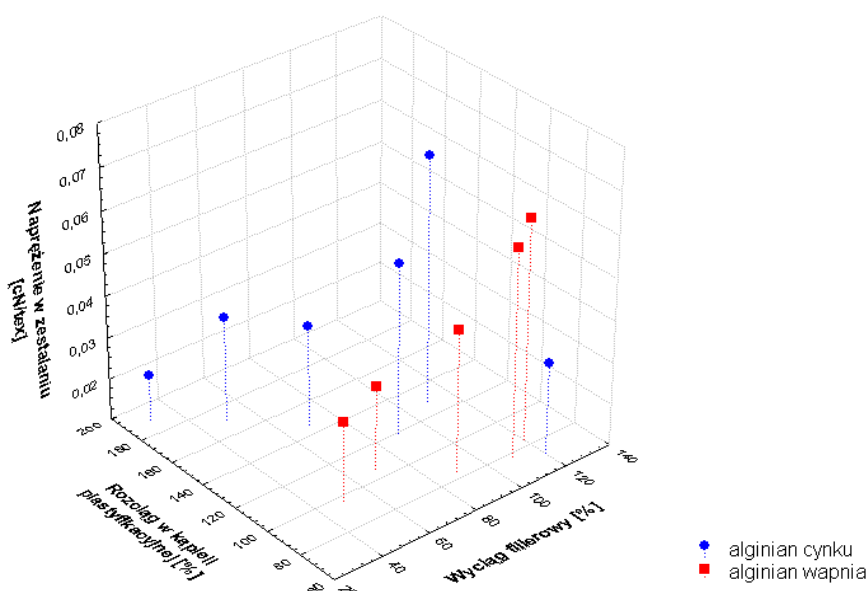
Dla krańcowo dodatniego wyciągu filierowego +120% wartości rozciągu całkowitego obu rodzajów włókien z alginianu cynkowego są praktycznie na takim samym poziomie. Natomiast zbliżona wartość rozciągu całkowitego dla włókien z alginianu wapniowego bez nanododatku oraz zawierających nanododatek TCP, uzyskuje się przy stosowaniu niższych wartości wyciągu filierowego wynoszącej +110% (*rysunek 3.101*). Inny jest także charakter zależności pomiędzy możliwą do uzyskania wielkością rozciągu całkowitego a wartością wyciągu filierowego. Oba rodzaje włókien, których tworzywo stanowi alginian cynkowy, wykazują znacząco wyższą podatność na procesy deformacyjne w etapie rozciągu w porównaniu do włókien z alginianu wapniowego (*rysunek 3.101*). Dla obu typów włókien z alginianu cynkowego zachodzi znaczące obniżenie rozciągu całkowitego w miarę wzrostu wyciągu filierowego. Różnice w wartościach rozciągu odpowiadające

skrajnym stosowanym wartościom wyciągu filierowego dla włókien zawierających TCP wynoszą 94,7%, a dla włókien bez nanododatku aż 147,60%. Wówczas gdy tworzywem włókien jest alginian wapniowy, charakter omawianej zależności wykazuje bardziej płaski przebieg, a różnice w wartościach rozciągu całkowitego są znacznie mniejsze. Wynoszą one odpowiednio 4,78% dla włókien bez nanododatku i 13,71% dla włókien zawierających TCP. Jednocześnie najwyższe w seriach wartości wytrzymałości właściwej, zarówno włókien niezawierających nanododatku, jak i z nanododatkiem TCP, z obu tworzyw włóknotwórczych są porównywalne (odpowiednio próbka AZ 2 i AC 2 oraz próbka AZT 1 i AT 2).



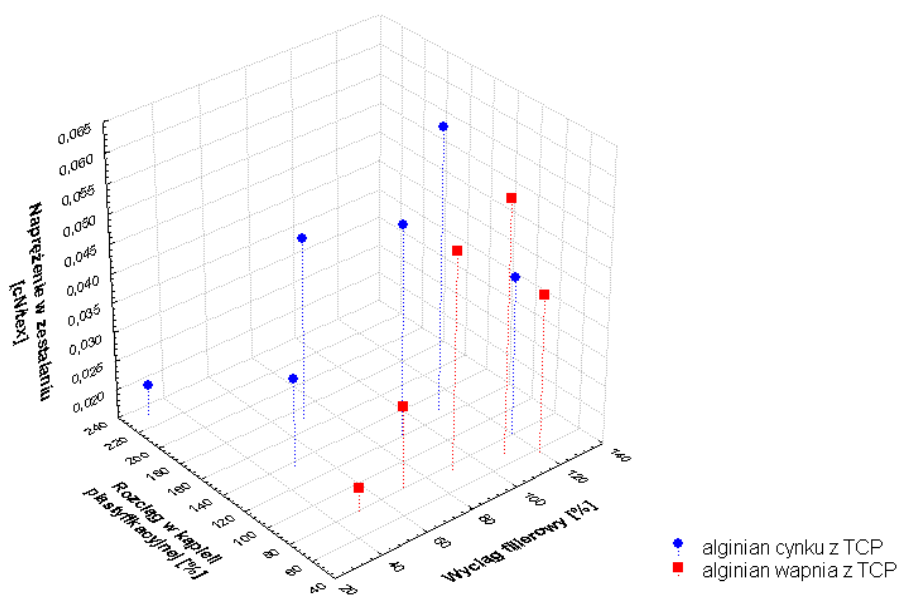
Rysunek 3.101. Zależność rozciągu całkowitego w funkcji stosowanego wyciągu filierowego

Rozpatrując przyczynę tego zjawiska należy uwzględnić wszystkie czynniki wpływające na właściwości wytrzymałościowe włókien alginianowych. Jak to już wcześniej stwierdzono, właściwości wytrzymałościowe są uzależnione nie tylko od stosowanego wyciągu filierowego i deformacji w etapie rozciągu, ale także od wartości naprężeń, pod wpływem których procesy deformacyjne są realizowane [228]. Charakterystyczny jest wzrost naprężeń w etapie zestalania, występujący dla obu typów włókien z alginianu cynkowego wraz ze wzrostem wyciągu filierowego do poziomu 110% (rysunek 3.102). Podobna zależność występuje także dla włókien z alginianu wapniowego (rysunek 3.103). Istnieje więc pewna krytyczna wartość naprężenia, podobnie jak w przypadku włókien z alginianu wapniowego, z przekroczeniem której związane jest znaczące obniżenie właściwości wytrzymałościowych włókien z alginianu cynku. Dla włókien z alginianu cynku bez nanododatku, różnica w wytrzymałości pomiędzy najwyższą i najniższą wartością wynosi 3,86 cN/tex, a dla włókien zawierających nanododatek TCP różnica ta jest rzędu 4,93 cN/tex (tabela 3.34 i 3.35).



Rysunek 3.102. Zależność pomiędzy napięciem w zestawieniu, rozciąganiem w kąpielii plastyfikacyjnej i wyciągiem filerowym dla włókien z alginianu cynku i wapnia bez nanododatku

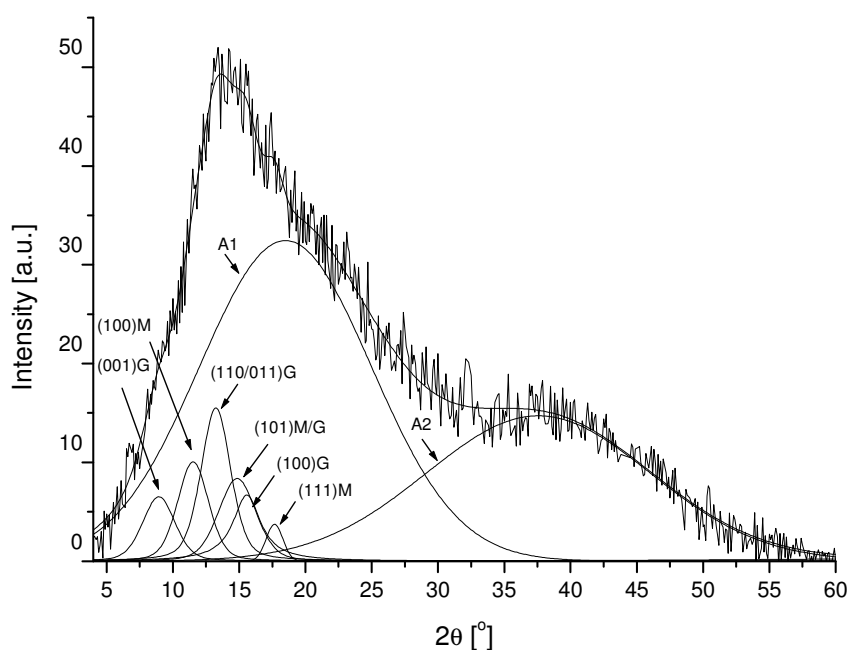
W przypadku włókien z alginianu wapniowego różnice te wynoszą odpowiednio: dla włókien bez nanododatku 5,55 cN/tex, a dla włókien nanokompozytowych 8,14 cN/tex. Uwzględniając różny charakter zmian zależności przedstawionych na rysunku 3.101 do zależności pomiędzy napięciem w zestawieniu, wartością wyciągu filerowego a rozciąganiem w etapie plastyfikacji (występujący dla włókien z obu tworzyw – tabela 3.34 i 3.35), można przypuszczać, iż większą rolę w kształtowaniu się właściwości wytrzymałościowych włókien z alginianu cynkowego odgrywa możliwa do uzyskania wartość rozciągu całkowitego. Natomiast w świetle analizowanego wcześniej wpływu rozciągu całkowitego i napięcia w zestawieniu na uzyskiwanie najwyższych wartości wytrzymałościowych nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego można sądzić, iż w ich przypadku napięcie w etapie zestawienia ma większe znaczenie. Fakty te sugerowałyby, iż oba typy włókien z alginianu cynkowego, ze względu na ich znacząco wyższą podatność na deformację w etapie rozciągu, powinny odznaczać się wyższą wytrzymałością właściwą w porównaniu do włókien z alginianu wapniowego. Tak się jednak nie dzieje. Wyjaśniając przyczynę tego faktu, należy przede wszystkim rozpatrzyć powód wyższej podatności na deformację włókien z alginianu cynkowego. Wiadomo, iż cynk wykazuje zdolność do tworzenia *aqua* kompleksów. Ich obecność będzie działać plastyfikująco podczas procesu rozciągania włókien, co przejawia się uzyskiwaniem wyższych deformacji w etapie rozciągu. Efektem tego jest lepsza orientacja makrocząsteczek.



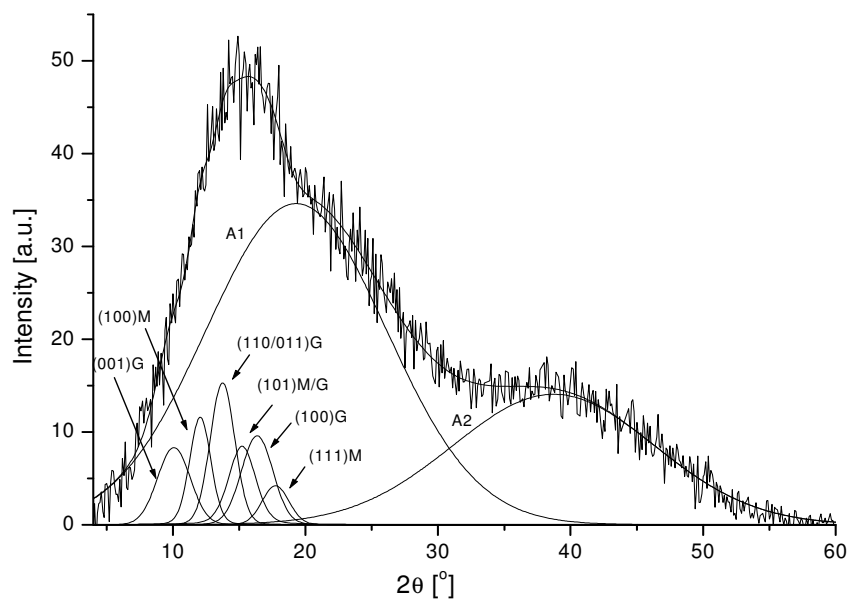
Rysunek 3.103. Zależność pomiędzy napięciem w zestawieniu, rozciąganiem w kąpeli plastyfikacyjnej i wyciągiem filierowym dla włókien z alginianu cynku i wapnia zawierających nanododatek TCP

Jednak właściwości włókien alginianowych związane są także z ich budową nadmolekularną oraz występowaniem struktury typu egg-box. Szczegółowa analiza wpływu budowy nadmolekularnej na właściwości wytrzymałościowe włókien z alginianu wapniowego, w tym także zawierających nanododatek TCP, została przedstawiona w rozdziale 3.5.3 oraz w pracach [205, 228]. Strukturę krystaliczną włókien z alginianu cynkowego analizowano zarówno dla włókien bez nanododatku, jak i z nanododatkiem, wykazujących najwyższe właściwości wytrzymałościowe (odpowiednio próbki AZ 2 oraz AZT 1). W celach porównawczych dodatkowo do badań włączono włókna zawierające TCP formowane przy wyciągu filierowym +70% (próbka AZ 3), dla której to wartości wyciągu uzyskiwano najwyższą wytrzymałość właściwą w przypadku nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej na piki krystaliczne pochodzące od krystalitów zbudowanych z bloków manuronowych (M) i guluronowych (G) oraz składowe amorficzne przedstawiono na rysunku 3.104 dla włókien nanokompozytowych z alginianu cynku formowanych przy wyciągu filierowym +30% oraz na rysunku 3.105 dla formowanych przy wyciągu filierowym +70%. Porównanie dyfraktogramów badanych nanokompozytowych włókien z alginianu cynku z włóknami bez nanododatku przedstawiono na rysunku 3.106.

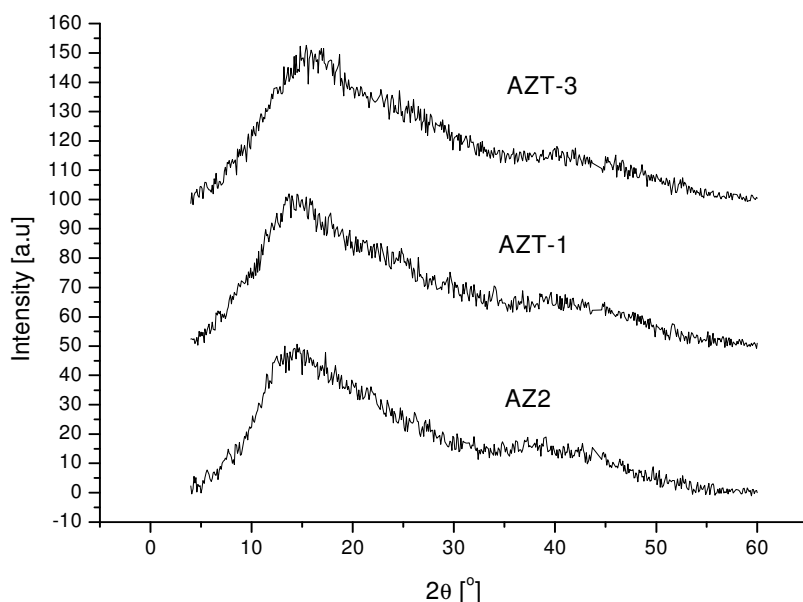
Na rysunku podane są indeksy Millera poszczególnych pików krystalicznych. Piki pochodzące od krystalitów zbudowanych z bloków mannuronowych i guluronowych są oznaczone odpowiednio literami M i G. Składowe amorficzne są oznaczone symbolami A1 i A2.



Rysunek 3.104. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej włókien z alginianu cynku zawierających TCP, formowanych przy wyciągu filierowym +30%



Rysunek 3.105. Rozkład krzywej dyfrakcyjnej włókien z alginianu cynku zawierających TCP, formowanych przy wyciągu filierowym +70% – próbka AZT 3



Rysunek 3.106. Porównanie dyfraktogramów badanych próbek – wykresy powstały po odjęciu tła i normalizacji krzywych

Na podstawie analizy uzyskanych wyników (*tabela 3.36*) można stwierdzić (podobnie jak w przypadku analogicznych włókien z alginianu wapniowego), iż obecność nanododatku w tworzywie oraz wartość wyciągu filierowego tylko w niewielkim stopniu wpływają na zmiany stopnia krystaliczności oraz nie powodują istotnych różnic w rozmiarach krystalitów.

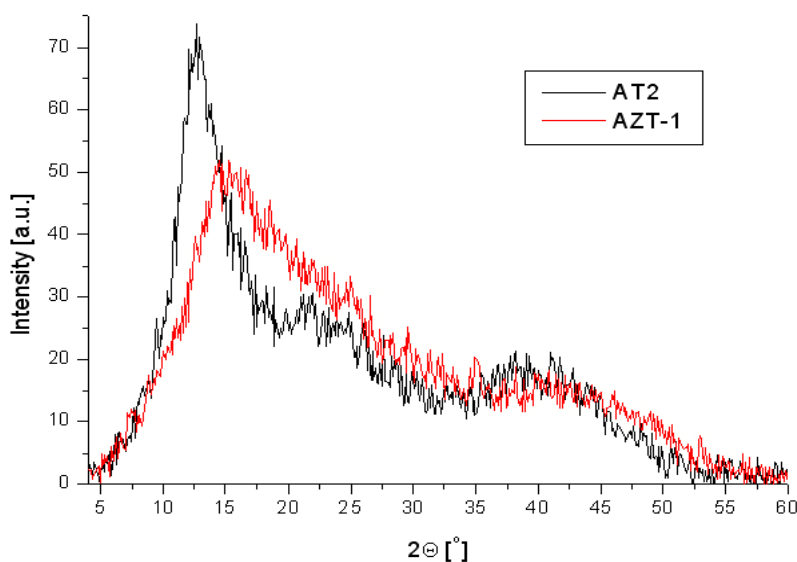
Tabela 3.36. Stopień krystaliczności i rozmiary krystalitów we włóknach z alginianu cynku (AZ 2) i wapnia (AC 1, AC 2) niezawierających nanododatku TCP oraz włókien z alginianu cynku (AZT 1, AZT 3) i wapnia (AT 2) zawierających nanododatek TCP

Symbol próbki	Wyciąg filierowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Stopień krystaliczności [%]	D ₁₀₀ (M) [nm]	D _{110 / 011} (G) [nm]	D ₁₀₁ (M/G) [nm]
AZ 2	+50	246,46	16	3,9	3,1	3,5
AZT 1	+30	231,75	17	4,2	3,9	3,4
AZT 3	+70	169,97	15	4,7	4,1	3,7
AC 1	+50	101,78	27	5,5	5,0	5,4
AC 2	+70	120,40	31	4,6	4,5	5,3
AT 2	+70	89,27	27	6,2	4,2	4,8

D₁₀₀ (M) – rozmiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (100) w krystalitach mannuronowych, D_{110 / 011} (G) – średni rozmiar krystalitów w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn (110) i (011) w krystalitach guluronowych, D₁₀₁ (M /G) – średni rozmiar krystalitów w kierunkach prostopadłych do płaszczyzn (101) w krystalitach guluronowych i mannuronowych.

Praktycznie w granicach błędu pomiarowego jest krystaliczność wszystkich analizowanych włókien z alginianu cynkowego, którą można uznać za zbliżoną. To samo dotyczy także rozmiarów kryształitów, bowiem duże przekrywania się pików od poszczególnych płaszczyzn powoduje, że błąd pomiaru rozmiarów kryształitów jest rzędu od 0,5 do 1 nm. Natomiast w porównaniu do włókien z alginianu wapniowego oba rodzaje włókien z alginianu cynku wykazują bardzo znaczący spadek stopnia krystaliczności oraz wyraźne zmniejszenie się rozmiarów kryształitów i wzrost stopnia zdefektowania sieci krystalicznej. Występujące różnice w dyfraktogramach włókien z obu porównywanych tworzyw uwidaczniają się na rysunku 3.107.

Przyczyny tego zjawiska można upatrywać we wzajemnej relacji i przebiegu procesów orientacji makrocząsteczek i krystalizacji tworzywa. Wiadomo, iż z możliwością uzyskiwania wyższych deformacji związane jest wzajemne zbliżenie makrocząsteczek, co powinno sprzyjać wzrostowi kryształitów i skutkować wyższym stopniem krystaliczności oraz większymi ich rozmiarami w przypadku włókien z alginianu cynkowego w porównaniu do włókien z alginianu wapniowego. Tak się jednak nie dzieje, co w świetle przytoczonych faktów jest trudne do wytłumaczenia. Przyczyną niższej skłonności do krystalizacji tego tworzywa może być powstawanie hydrokompleksów cynku.



Rysunek 3.107. Porównanie dyfraktogramów alginianu wapniowego AT 2 i alginianu cynkowego AZT 1 zawierających nanododatek TCP

Reasumując, można stwierdzić, iż uzyskiwanie z obu tworzyw niezawierających TCP porównywalnych (najwyższych) wartości wytrzymałości właściwej rzędu 28 cN/tex oraz zawierających nanododatek TCP, rzędu 24 cN/tex, przy niższym

stopniu krystaliczności i mniejszych rozmiarach krystalitów włókien z alginianu cynkowego jest związane głównie z ich znacząco wyższą podatnością na deformacje w etapie rozciągania.

Jednocześnie dla włókien z alginianu cynkowego bez nanododatku uzyskiwana wartość wydłużenia przy zerwaniu jest wyższa niż w przypadku włókien zawierających nanododatek TCP. Podobną wartością wydłużenia charakteryzują się także włókna z alginianu wapniowego (*tabela 3.34 i 3.35*).

Podsumowanie

Niezależnie od budowy chemicznej włókien alginianowych (alginian cynku bądź alginian wapnia) oraz obecności rozproszonego w tworzywie nanododatku TCP ich właściwości sorpcyjne są zdeterminowane hydrofilowym charakterem tworzywa. Na wartość retencji wody, oprócz hydrofilowego charakteru tworzywa, wpływa również porowatość badanego materiału włóknistego.

Właściwości wytrzymałościowe, różnych pod względem budowy chemicznej tworzywa, nanokompozytowych włókien alginianowych są uzależnione nie tylko od wartości rozciągania całkowitego, ale także od naprężeń, pod wpływem których realizowane są procesy deformacyjne w kolejnych etapach ich wytwarzania.

Z wprowadzeniem do tworzywa włókien z alginianu cynku oraz wapnia, nanododatku TCP związane jest obniżenie podatności na deformacje w etapie rozciągania, co skutkuje obniżeniem ich właściwości wytrzymałościowych, w porównaniu do włókien niezawierających nanododatku.

Przy niższych stopniach krystaliczności i mniejszych rozmiarach krystalitów zawartych we włóknach z alginianu cynkowego ich porównywalne z włóknami z alginianu wapniowego właściwości wytrzymałościowe wynikają głównie ze znacząco wyższej podatności tworzywa na deformacje w etapie rozciągania.

3.9. Kompozyty polimerowo-włókniste na bazie modyfikowanych ceramicznymi nanododatkami włókien alginianowych i poli- ϵ -kaprolaktonu

Zgodnie ze sprecyzowanym celem pracy badania realizowane w drugim jej obszarze tematycznym (dotyczącym wytwarzania biomateriałów z udziałem nanokompozytowych włókien alginianowych) obejmowały określenie właściwości biokompozytu o unikatowej konstrukcji, którego planowane działanie zostało uwidocznione na *rysunku 3.1*.

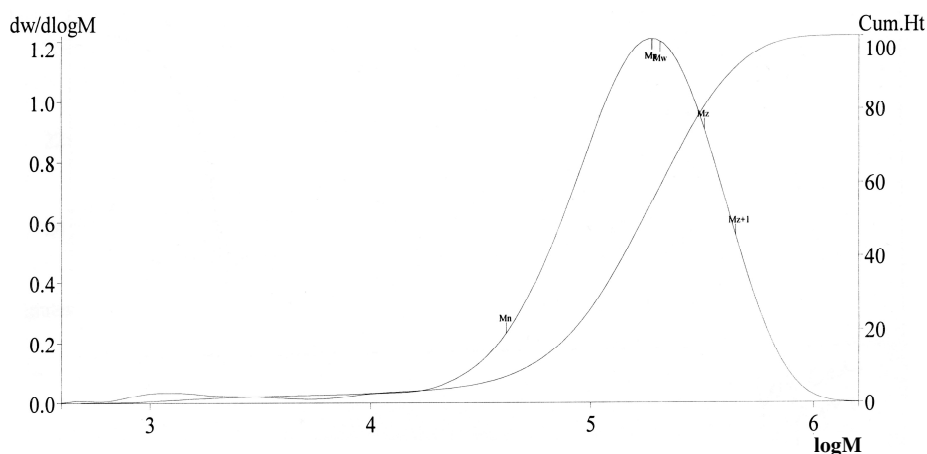
Z usytuowaniem nanokompozytowych włókien alginianowych w matrycy, z trudniej resorbowalnego polimeru poli- ϵ -kaprolaktonu, wiązać się będą następujące cechy takiego biomateriału:

- nieregularne rozmieszczenie w matrycy włókien o właściwościach anizotropowych nadawać będzie całemu biokompozytowi cechy anizotropowe, podobne do naturalnych tkanek;

- wcześniejsza resorpcja składnika włóknistego kompozytu przyczyni się do wytworzenia dodatkowego systemu porów o rozmiarach mikrometrycznych wynikających ze średnicy włókien alginianowych;
- nanododatki uwalniające się stopniowo ze składnika włóknistego sprawiają, iż taki biokompozyt będzie wykazywać (w zależności od budowy chemicznej nanododatku) właściwości osteokonduktywne bądź osteoinduktywne;
- stosowanie MMT, jako nanododatku wprowadzonego do włókien alginianowych, powinno dodatkowo przyczynić się do wzmocnienia biokompozytu, powodując jednocześnie szybszą jego resorpcję, związaną ze stwierdzonym [170, 171] takim działaniem MMT;
- uwalniające się podczas resorpcji włókien alginianowych jony wapnia oraz znane właściwości biologiczne alginianów będą sprzyjać przyspieszeniu procesu regeneracji tkanki kostnej.

3.9.1. Otrzymywanie materiałów kompozytowych

Matrycę biokompozytu stanowił resorbowalny polimer z grupy poliestrów alifatycznych poli- ϵ -kaprolakton (PCL) firmy Sigma –Aldrich. Stosowany polimer charakteryzował się dość wąską krzywą rozkładu mas cząsteczkowych, wyznaczoną metodą chromatografii żelowej (SEC/GPC) i przedstawioną na *rysunku 3.108*. Średni stopień polidispersyjności tego polimeru wyznaczony stosunkiem M_w/M_n wynosił 4.8.



Rysunek 3.108. Krzywa SEC/GPC dla poli- ϵ -kaprolaktonu

Składnik włóknisty biokompozytu stanowiły włókna alginianowe, charakteryzujące się najwyższą wartością wytrzymałości właściwej:

- z alginianu wapnia (AC),
- z alginianu wapnia z 3% wag. udziałem nanohydroksapatytu (AH),

- z alginianu wapnia z 3% wag. udziałem bioszklą (AB),
- z alginianu wapnia z 3% wag. udziałem krzemionki (AS),
- alginianu wapnia z 3% wag. udziałem montmorylonitu (AM),
- alginianu wapnia z 3% wag. udziałem trójfosforanu wapnia (AT).

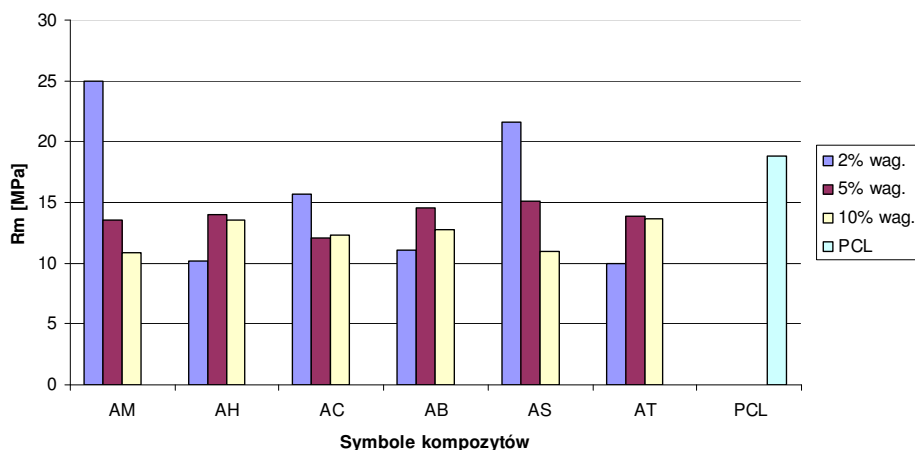
Folie kompozytów hybrydowych, polimerowo-włóknistych zostały otrzymane metodą odlewania (ang. *tape casting*). Zarówno kompozyty, jak i badania ich właściwości zostały wykonane w Katedrze Biomateriałów AGH-Kraków. Wytworzono trzy rodzaje kompozytów różniących się udziałem wagowym składnika włóknistego. Zastosowano: 2%, 5% i 10% udziały wagowe włókien, spodziewając się, że takie ilości składnika włóknistego w matrycy polimerowej mogą wpłynąć w sposób znaczący, na parametry fizykochemiczne powierzchni kompozytu, jego parametry mechaniczne oraz parametry biologiczne.

3.9.2. Właściwości kompozytów polimerowo-włóknistych

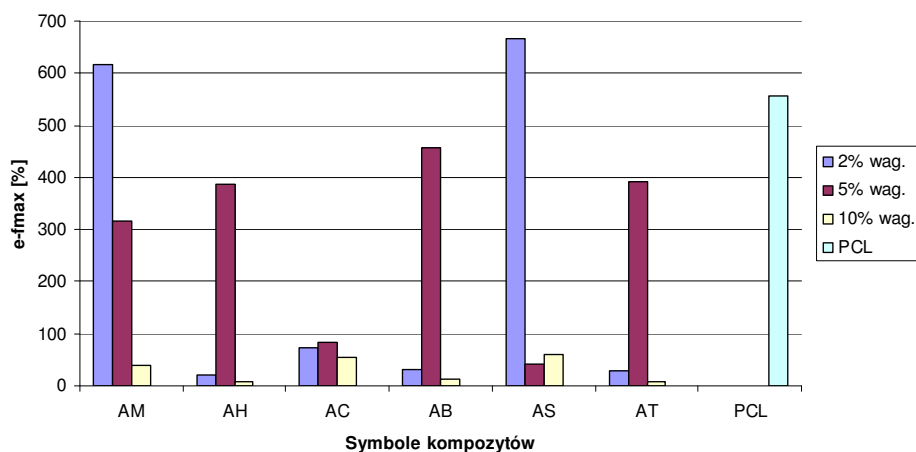
Wprowadzenie do matrycy z PCL dyspersji nieregularnie rozmieszczonego w niej składnika włóknistego w postaci krótkich (długość około 20-30 mm) włókien alginianowych w ilości 2, 5, i 10% wag. może wpływać na właściwości mechaniczne i fizykochemiczne biokompozytu.

Badania właściwości mechanicznych uzyskanych biokompozytów wykazały, że w większości przypadków wprowadzenie do matrycy PCL nanokompozytowych włókien wpływa na obniżenie wartości wytrzymałości na rozciąganie (*rysunek 3.109*). Wyjątkiem jest kompozyt z 2% udziałem wagowym włókien alginianowych zawierających 3% MMT, który wykazuje blisko 15% wzrost wytrzymałości kompozytu w odniesieniu do folii z PCL, bez udziału fazy włóknistej. Również wyższą wytrzymałością charakteryzuje się kompozyt z 2% udziałem wagowym włókien zawierających SiO₂. Ciekawe zachowanie wykazują pozostałe kompozyty polimerowo-włókniste (zawierające włókna z alginianu wapnia oraz nanokompozytowe włókna alginianowe zawierające HAp, TCP i bioszklę). Niezależnie od ilości wprowadzanej fazy włóknistej wykazują one zbliżony zakres wytrzymałości na rozciąganie na poziomie 10-15 MPa. Jest on niższy w porównaniu do folii polimerowej z PCL, ale nadal mieszczący się w podstawowych wymaganiach materiałów przeznaczonych do regeneracji tkanki kostnej [90, 229, 230].

Obniżeniu wytrzymałości na rozciąganie towarzyszy radykalne zmniejszenie odkształcalności materiałów kompozytowych (*rysunek 3.110*). Wyższe wartości tego parametru obserwuje się dla kompozytów wytworzonych z 2% udziałem wagowym włókien alginianowych zawierających MMT i SiO₂. Przewyższają one odpowiednie wartości dla tworzywa samej matrycy z PCL.



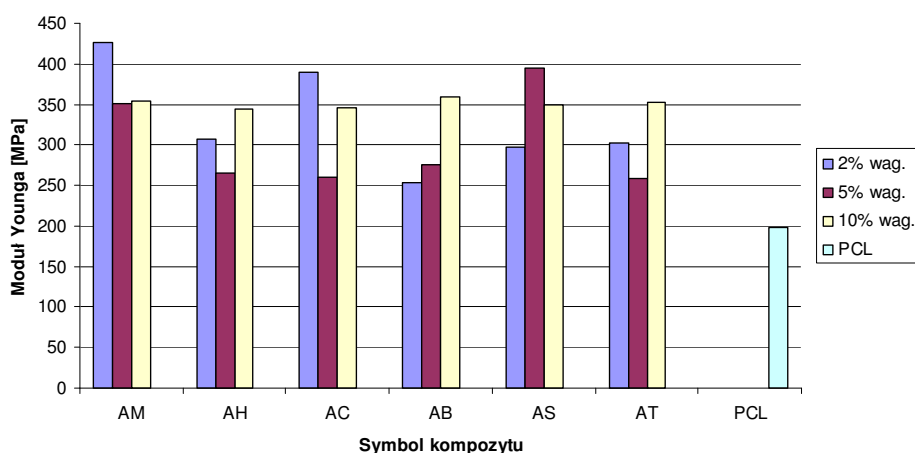
Rysunek 3.109. Zestawienie wartości wytrzymałości na rozciąganie dla serii hybrydowych materiałów kompozytowych (2, 5 i 10% wag. fazy włóknistej) oraz folii z poli-ε-kaprolaktonu



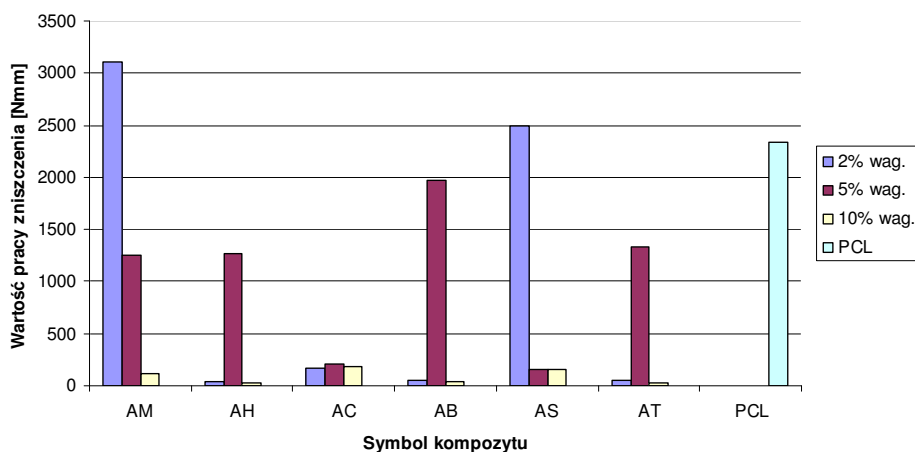
Rysunek 3.110. Zestawienie wartości odkształceń (e-fmax) przy maksymalnej sile zrywającej dla hybrydowych materiałów kompozytowych (2, 5 i 10% wag. fazy włóknistej) oraz folii z poli-ε-kaprolaktonu

Analiza wartości modułu Younga badanych biokompozytów (rysunek 3.111) wykazała, iż niezależnie od rodzaju i ilości składnika włóknistego występuje wzrost wartości modułu Younga, przekraczający wartość tego parametru dla czystej folii z poli-ε-kaprolaktonu. Wartość modułu Younga jest wyższa o ok. 25%, w przypadku 5% wagowych udziałów w kompozycie włókien zawierających nanododatki HAp, TCP, bioszko, jak również w przypadku gdy jako fazę włóknistą

zastosowano włókna z alginianu wapnia bez nanododatku. Najwyższe wartości modułu Younga występują dla 10% udziału w kompozycie fazy włóknistej. W przypadku włókien zawierających HAp, TCP i bioszko, wzrost wartości modułu Younga jest bardzo zbliżony. Jednocześnie, wartość modułu Younga jest znacząco wyższa w porównaniu do materiału odniesienia (folii PCL).



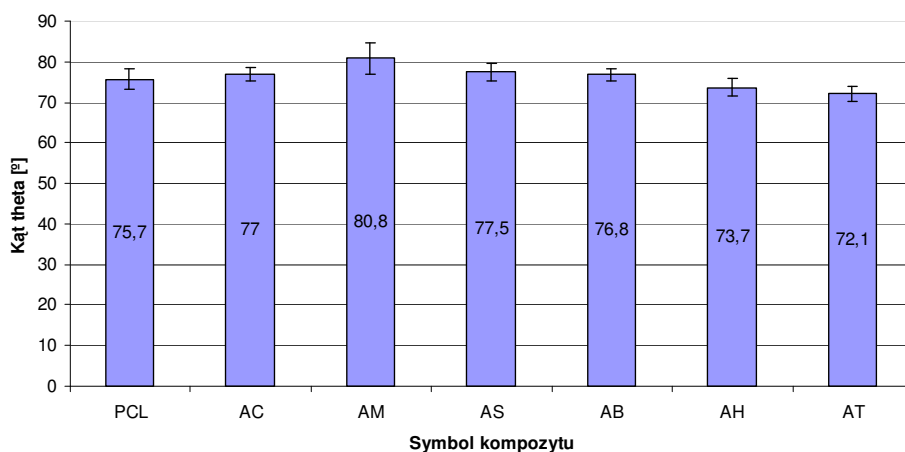
Rysunek 3.111. Wartości modułu Younga dla hybrydowych materiałów kompozytowych (2, 5 i 10% wag. fazy włóknistej) oraz folii z poli-ε-kaprolaktonu



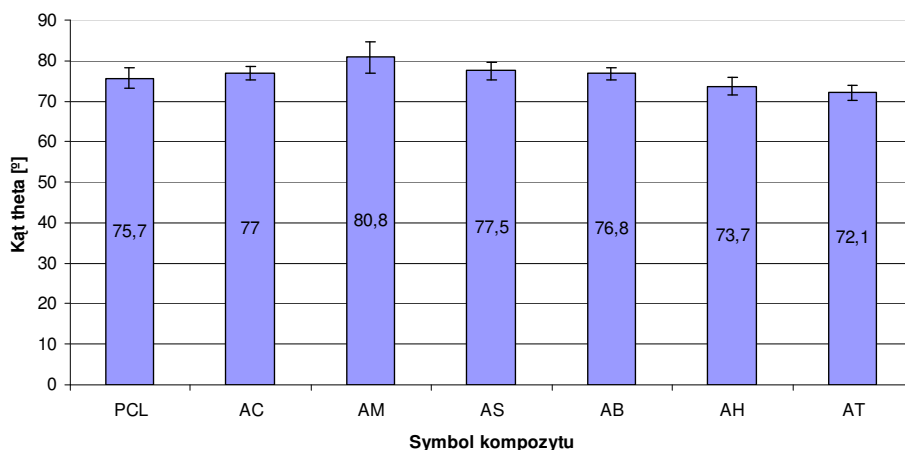
Rysunek 3.112. Wartości pracy zniszczenia dla hybrydowych materiałów kompozytowych (2, 5 i 10% wag. fazy włóknistej) oraz folii z poli-ε-kaprolaktonu

Wzmacniające działanie włókien alginianowych z MMT oraz z nanododatkiem SiO₂ uwidacznia się wyraźnie w wartościach pracy zniszczenia biokompozytu wytworzonego z udziałem tych włókien (*rysunek 3.112*). Wartość tego wskaźnika kształtuje się na wyższym poziomie w przypadku kompozytów zawierających 2% udział włókien z nanododatkiem MMT i SiO₂ w porównaniu do PCL.

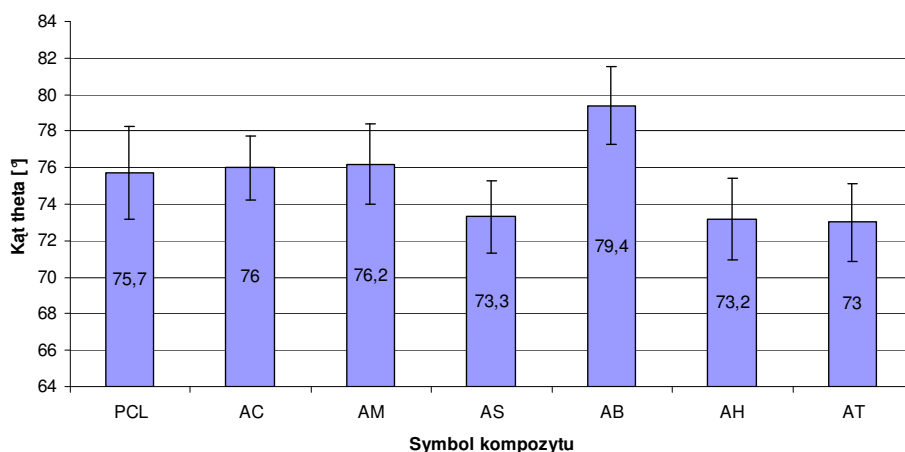
Celem badań fizykochemicznych powierzchni kompozytów było wstępne określenie reakcji organizmu na badany biomateriał. W literaturze przedmiotu badania takie zwane są badaniami wstępnymi, które pozwalają na przewidywanie odpowiedzi komórkowej na powierzchnię biomateriału. Wprowadzenie fazy włóknistej do matrycy polimerowej powoduje nieznaczne zmiany w charakterze hydrofilowości powierzchni badanych kompozytów. Jak wynika z zamieszczonych *rysunków 3.113-3.115*, kąt zwilżenia waha się w granicach 72-80,8°, przy czym folia polimerowa PCL charakteryzuje się powierzchnią, dla której kąt θ jest na poziomie 75°. Największe zmiany zwilżalności powierzchni obserwuje się dla kompozytów, w których fazę włóknistą stanowiły włókna alginianowe zawierające MMT i SiO₂. Wyniki te należy łączyć z wynikami kolejnego badania – profilometrii.



Rysunek 3.113 Zestawienie średnich wartości kąta zwilżania dla serii materiałów kompozytowych z 2% udziałem wag. fazy włóknistej. Materiał odniesienia folia PCL



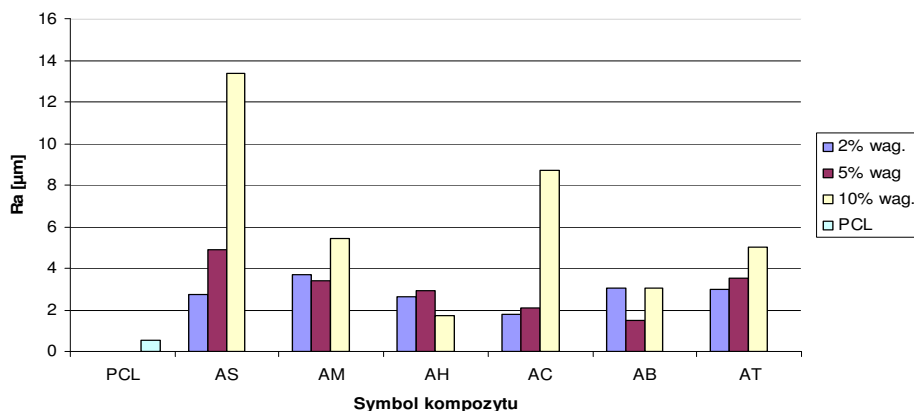
Rysunek 3.114. Zestawienie średnich wartości kąta zwilżania dla serii materiałów kompozytowych z 5% udziałem wag. fazy włóknistej.
Materiał referencyjny folia PCL



Rysunek 3.115. Zestawienie średnich wartości kąta zwilżania dla serii materiałów kompozytowych z 10% udziałem wag. fazy włóknistej.
Materiał referencyjny folia PCL

Jak wykazały przeprowadzone badania, przy 10% udziale ilości fazy włóknistej uzyskane kompozyty polimerowo-włókniste zawierające włókna z alginianu wapnia z nanododatkiem SiO_2 wykazują najwyższy stopień chropowatości powierzchni R_a (rysunek 3.116). W takich warunkach pomiar kąta zwilżania jest obarczony jednak większym błędem ze względu na rozpyływanie się kropli pomiarowej w zależności od nierówności powierzchni. Istotnym jest fakt, że wówczas gdy fazę włóknistą w kompozycie stanowiły włókna zawierające HAp i TCP, wpływ ich

różnych udziałów w matrycy na chropowatość powierzchni oraz jej zwilżalność był niewielki (*rysunki 3.113-3.115 i 3.116*).

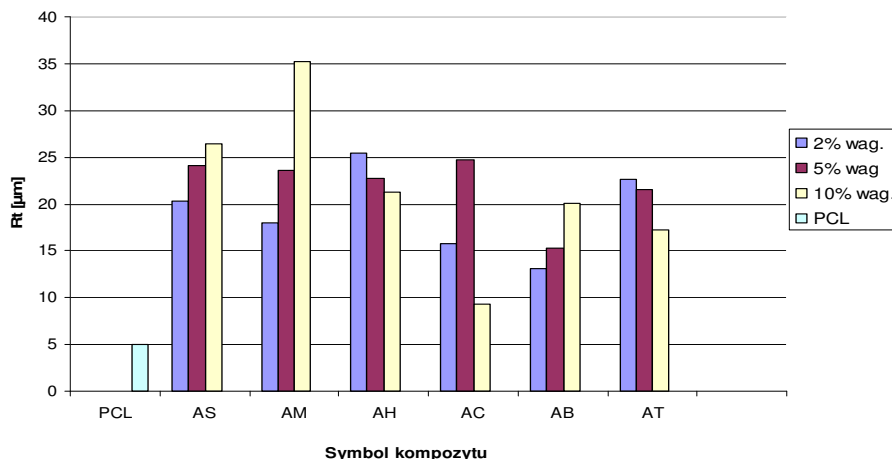


Rysunek 3.116. Zestawienie średnich wartości chropowatości (R_a średnia arytmetyczna odchylenia profilu) dla serii materiałów kompozytowych z 2, 5 i 10% udziałem wag. fazy włóknistej. Materiał referencyjny folia PCL

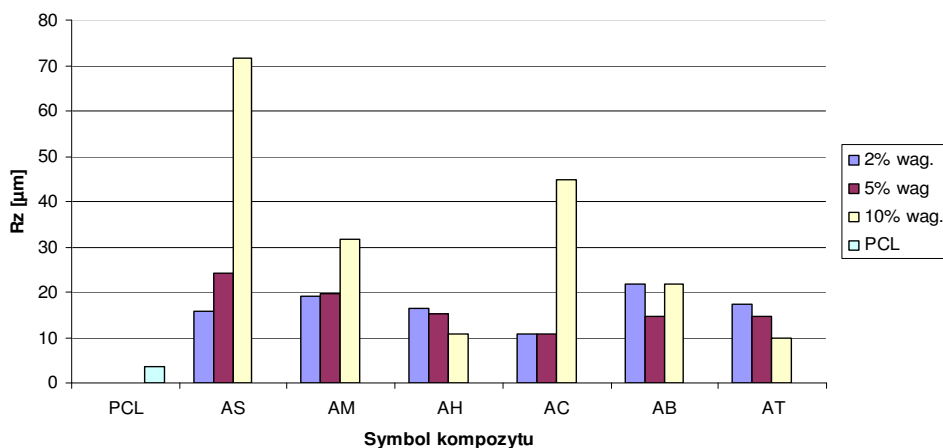
Natomiast w przypadku kompozytów zawierających włókna alginianowe z nanododatkiem SiO_2 , MMT oraz bez nanododatków ze zwiększeniem udziału fazy włóknistej związany jest znaczący wzrost chropowatości powierzchni R_a w porównaniu do folii wzorcowej. Profil chropowatości jest najwyższy dla powyższych kompozytów przy 10% udziale w nich fazy włóknistej. Uzyskiwanie zbliżonych wartości chropowatości powierzchni w przypadku różnych udziałów składnika włóknistego, który stanowiły włókna alginianowe z nanododatkiem HAp, TCP, MMT i bioszkło, może świadczyć o ich najlepszej dyspersji w matrycy polimerowej. Generalnie, wszystkie uzyskane materiały kompozytowe wykazują znacznie wyższą wartość R_a w porównaniu do folii polimerowej z PCL. Zakres chropowatości dla ich udziałów w matrycy, wynoszący 2% i 5% wag., można uznać za odpowiedni dla materiałów kompozytowych, a szczególnie wysokie wartości R_a kompozytów z 10% udziałem składnika włóknistego zawierającego nanododatek SiO_2 mogą wynikać z powstawania większych skupisk tych włókien w matrycy polimerowej.

Z analizy wartości chropowatości R_t (*rysunek 3.117*) wynika, iż podobnie jak w przypadku wartości R_a , kompozyty zawierające nanododatek HAp oraz TCP wykazują dla wszystkich jego udziałów w matrycy polimerowej zbliżoną wartość tego wskaźnika. Obserwuje się nawet niewielkie obniżenie wartości R_t wraz ze wzrostem udziałów wagowych tych włókien w kompozycie. Stanowi to potwierdzenie wcześniej wysuniętego wniosku, że kompozyty te charakteryzują się najbardziej

jednorodnym rozłożeniem włókien w matrycy (brak drastycznych różnic między najwyższym szczytem a najniższą doliną w badanym profilu).



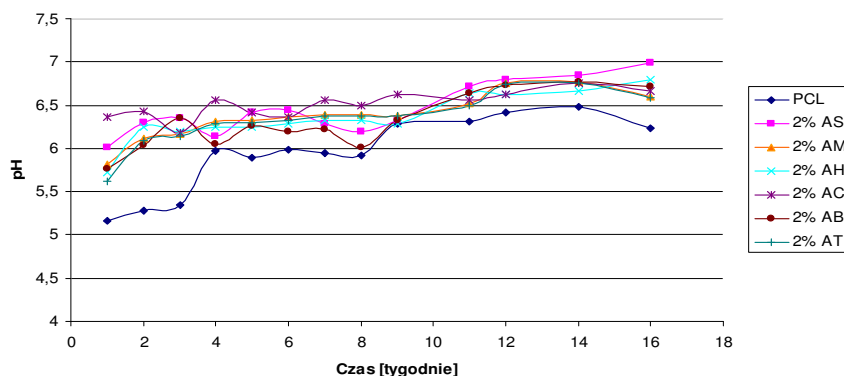
Rysunek 3.117. Zestawienie średnich wartości chropowatości pionowej (Rt maksymalna wysokość między punktem max wysokim, najwyższym szczytem, a min niskim, najniższą doliną na badanym odcinku pomiarowym) dla serii materiałów kompozytowych z 2, 5 i 10% udziałem wag. fazy włóknistej. Materiał referencyjny folia PCL



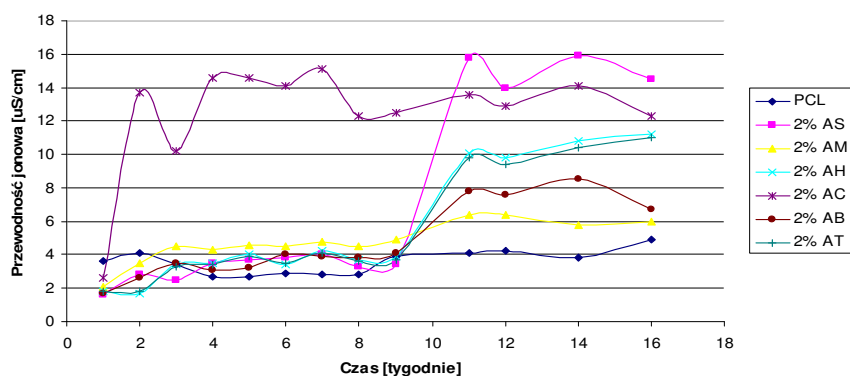
Rysunek 3.118. Zestawienie wartości profilu chropowatości (Rz wysokość profilu chropowatości według 10 punktów) dla serii materiałów kompozytowych z 2, 5 i 10% udziałem wag. fazy włóknistej. Materiał referencyjny folia PCL

Pozostałe materiały kompozytowe zachowują się zgodnie z oczekiwaniami, przy większym udziale wagowym włókien nanokompozytowych systematycznie rośnie wartość profilu chropowatości pionowej (rysunek 3.117). Odnosząc się do wyników profilu chropowatości według 10 punktów pomiarowych, można zauważyć że kompozyty z 10% udziałem wagowym fazy włóknistej w postaci włókien zawierających SiO₂, MMT oraz bez nanododatku są grupą o niejednorodnym rozłożeniu składnika włóknistego (duże wartości parametru R_z, rysunek 3.118).

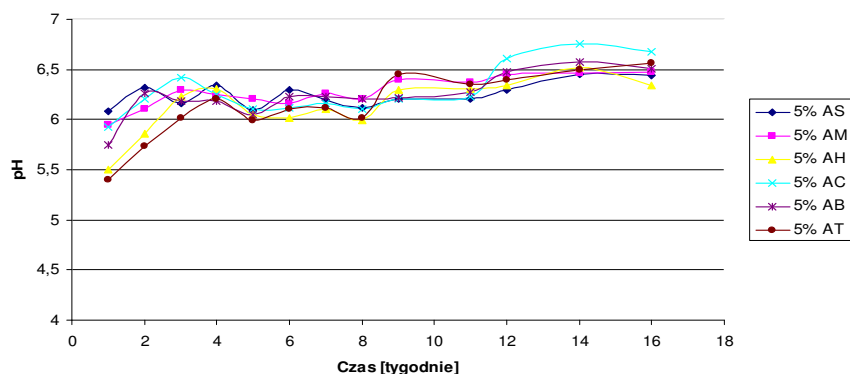
Badania stabilności materiałów polimerowo-włóknistych zawierających nanododatki ceramiczne przeprowadzono zgodnie z zaleceniami normy ISO 10993-5, dotyczącej badań degradacji w środowisku *in vitro*. Wykazały one, iż kompozyty z 2% dodatkiem fazy włóknistej odznaczają się stabilnością w zakresie obojętnym pH, medium immersyjnego, przez cały czas eksperymentu (rysunek 3.119). Prowadzona równolegle obserwacja jonów migrujących do roztworu – określana zmianą przewodności jonowej, wykazała, iż materiały te są trwałe do ok. 9 tygodni inkubacji (ponad 2 miesiące). Po tym czasie następują procesy degradacji, co przejawia się występowaniem skoku przewodności jonowej ośrodka (wody), uwidocznionym na rysunku 3.120. Kompozytem, który wydaje się być najmniej stabilny, jest kompozyt wytworzony z udziałem włókien z alginianu wapnia niezawierających nanododatku. W jego przypadku wzrost przewodności występuje już po 2 tygodniach inkubacji. Jak widać z zależności przedstawionych na rysunkach 3.119-3.121, zwiększenie ilości fazy włóknistej (udziału wagowego) nie powoduje zmian medium immersyjnego, bowiem zarówno pH, jak i przewodności pozostają na stałym poziomie. Pozwala to przypuszczać że materiały zaimplantowane w postaci hybrydowego kompozytu polimerowo-włóknistego do żywego organizmu nie będą przyczyną stanów zapalnych (pH na poziomie obojętnym), a migrujące do środowiska jony są uwalniane stopniowo (rysunki 3.122-3.124).



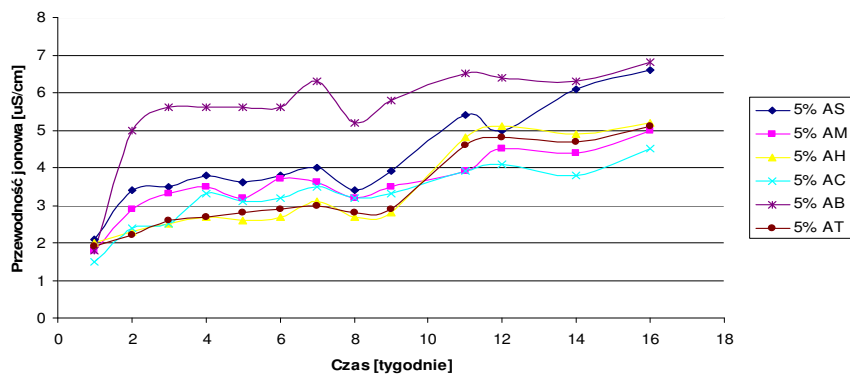
Rysunek 3.119. Zmiany pH medium immersyjnego (woda) w trakcie badań degradacji (37°C/4 miesiące) dla kompozytów z 2% udziałem wag. fazy włóknistej. Materiał referencyjny folia PCL



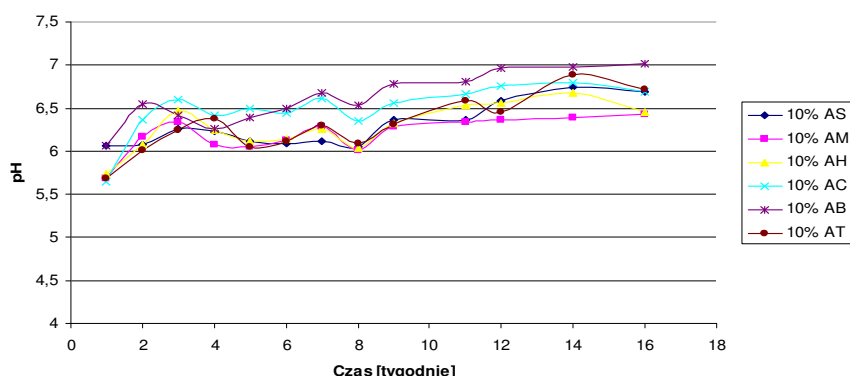
Rysunek 3.120. Zmiany przewodności jonowej medium immersyjnego (woda) w trakcie badań degradacji ($37^{\circ}\text{C}/4$ miesiące) dla kompozytów z 2% udziałem wag. fazy włóknistej. Materiał referencyjny folia PCL



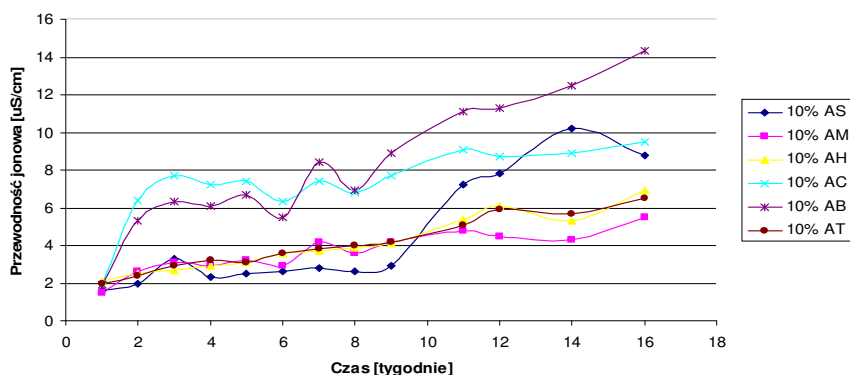
Rysunek 3.121. Zmiany pH medium immersyjnego (woda) w trakcie badań degradacji ($37^{\circ}\text{C}/4$ miesiące) dla kompozytów z 5% udziałem wag. fazy włóknistej. Materiał referencyjny folia PCL



Rysunek 3.122. Zmiany przewodności jonowej medium immersyjnego (woda) w trakcie badań degradacji ($37^{\circ}\text{C}/4$ miesiące) dla kompozytów z 5% udziałem wag. fazy włóknistej. Materiał referencyjny folia PCL



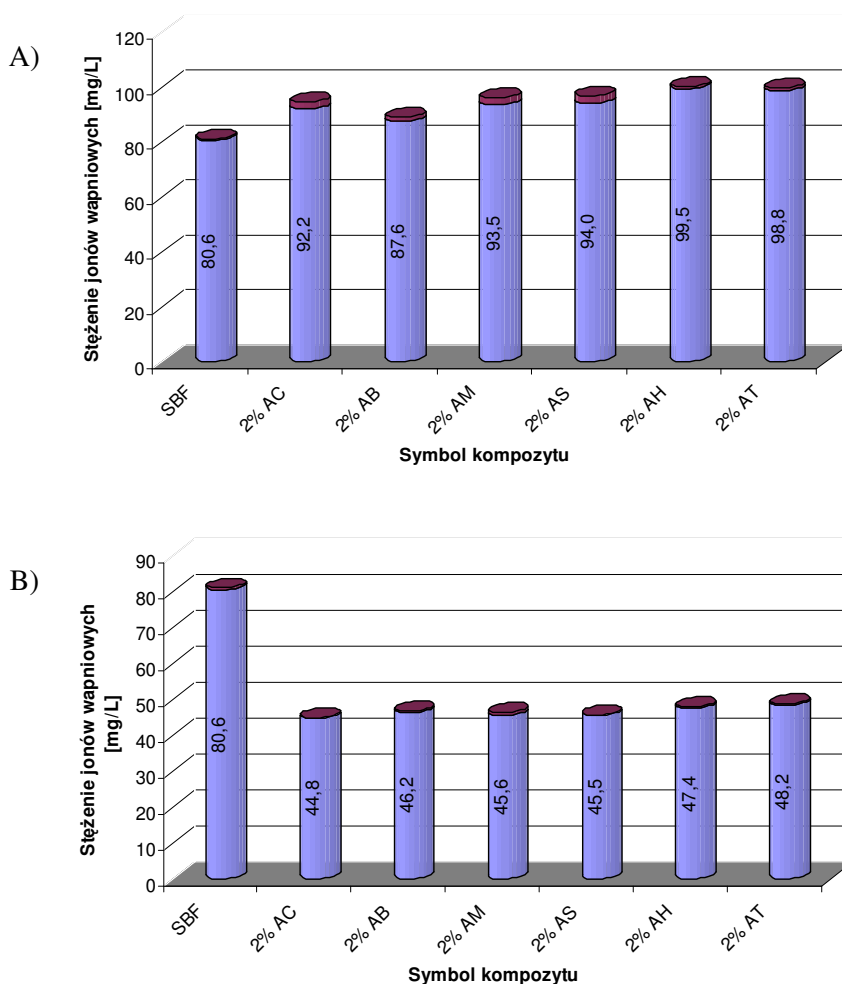
Rysunek 3.123. Zmiany pH medium immersyjnego (woda) w trakcie badań degradacji ($37^{\circ}\text{C}/4$ miesiące) dla kompozytów z 10% udziałem wag. fazy włóknistej. Materiał referencyjny folia PCL



Rysunek 3.124. Zmiany przewodności jonowej medium immersyjnego (woda) w trakcie badań degradacji ($37^{\circ}\text{C}/4$ miesiące) dla kompozytów z 10% udziałem wag. fazy włóknistej. Materiał referencyjny folia PCL

Badania kinetyki uwalniania jonów miały na celu sprawdzenie zachowania się wytworzonych materiałów kompozytowych w warunkach in vitro (osocze syntetyczne, SBF). Eksperyment prowadzono pod kątem określenia potencjalnych zdolności tworzywa do wytwarzania wiązania chemicznego na linii tkanka-implant. Zaobserwowane zmiany w koncentracji jonów wapnia, Ca^{2+} , odpowiedzialnych za nukelację apatytu, wskazują, że przez pierwsze 3 dni wspomniane jony przechodzą z tworzywa do medium immersyjnego (SBF) (rysunek 3.125). Wzrost stężenia jonów wapniowych w przypadku wszystkich kompozytów zawierających włókna alginianowe ze stosowanymi nanododatkami bądź bez nanododatku przewyższa zawartość tych jonów w inkubowanym równolegle SBF-ie. Po siedmiu dniach inkubacji stężenie jonów Ca^{2+} spada, co związane jest z akumulacją tych jonów na

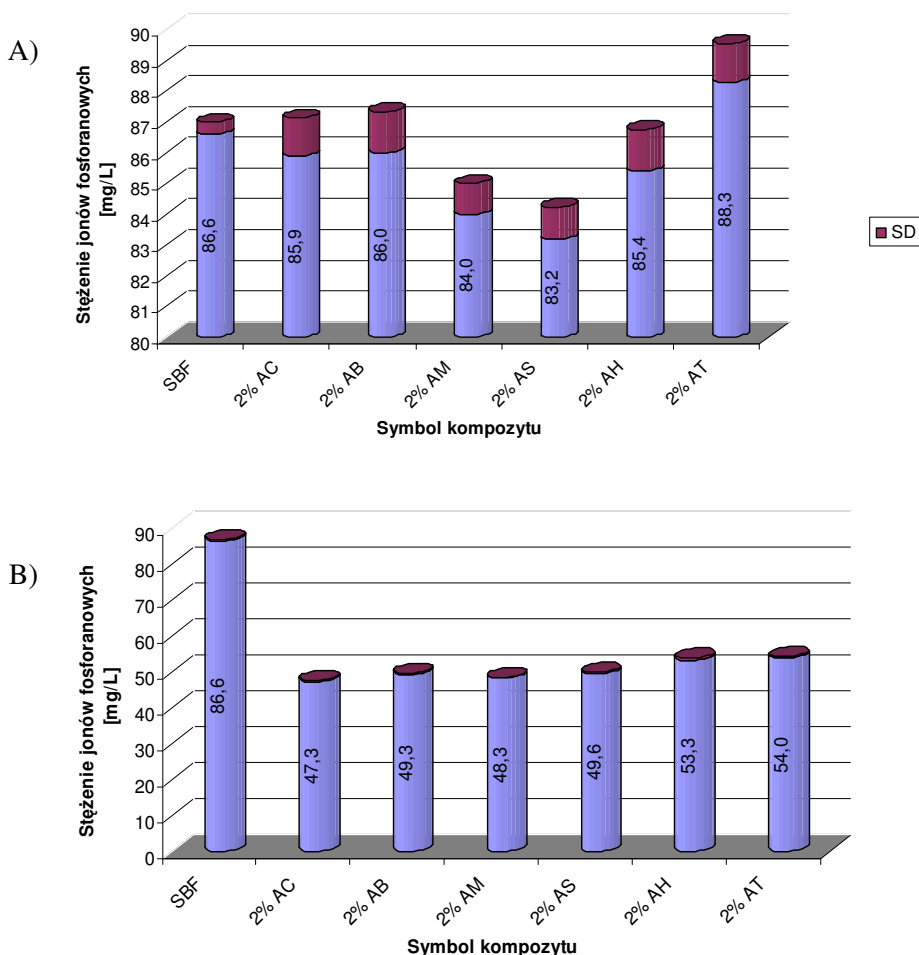
powierzchni kompozytu. Sytuacja taka ma miejsce niezależnie od rodzaju fazy włóknistej wprowadzonej do kompozytu.



Rysunek 3.125. Zmiany stężenia jonów wapniowych po 3 (A) i 7 (B) dniach inkubacji kompozytów w SBF (37°C)

Analogiczne doświadczenie, w którym prowadzono monitoring zmian stężenia jonów fosforanowych, wykazało, że koncentracja tych jonów w medium w dużym stopniu zależy od rodzaju fazy włóknistej (*rysunek 3.126*). Jeśli do matrycy polimerowej wprowadzi się włókna zawierające nanododatek HAp, TCP, bioszko, to zawartość jonów PO_4^{3-} wzrasta w większym stopniu w porównaniu do SBF-u. Wówczas gdy składnikiem włóknistym biokompozytu są włókna zawierające MMT, SiO_2 i włókna bez nanododatku, poziom jonów PO_4^{3-} kształtuje się na

zbliżonym poziomie w porównaniu do SBF-u. Dłuższy kontakt tworzywa kompozytowego (7 dni) z SBF-em wykazuje, że stężenie jonów fosforanowych spada, podobnie jak to występowało w przypadku jonów Ca^{2+} (rysunek 3.126). Może to być związane z adsorpcją tych jonów na powierzchni kompozytu.



Rysunek 3.126. Zmiany stężenia jonów fosforanowych po 3 (A) i 7 (B) dniach inkubacji kompozytów w SBF (37°C)

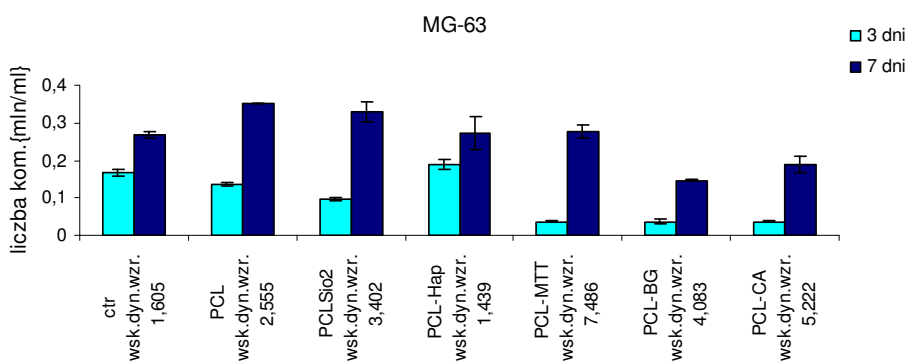
Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały zróżnicowany wpływ obecności poszczególnych rodzajów fazy włóknistej na właściwości wytrzymałościowe, właściwości fizykochemiczne powierzchni oraz stabilność materiałów kompozytowych podczas procesu inkubacji w warunkach *in vitro*. W oparciu o uzyskane wyniki można

przypuszczać, iż wytworzone materiały kompozytowe na bazie nanokompozytowych włókien alginianowych, będących nośnikami substancji czynnych, będą powodować wytworzenie dogodnych warunków do krystalizacji apatytu w żywym organizmie.

3.9.3. Badania komórkowe kompozytów polimerowo-włóknistych

Badania komórkowe mają duże znaczenie w prognozowaniu skuteczności działania nowego typu kompozytów polimerowo-włóknistych wytworzonych z udziałem włókien alginianowych zawierających ceramiczne nanododatki. Badania te były wykonane w Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Należy jednakże zwrócić uwagę na fakt, iż w przypadku nowego typu materiałów implantacyjnych miarodajną oceną skuteczności ich działania są badania *in vivo*, niebędące przedmiotem niniejszej pracy. Przeprowadzone badania komórkowe na kompozytach polimerowo-włóknistych przy użyciu linii komórek osteoblastopodobnych MG-63 wykazały, iż liczebność komórek hodowlanych na badanych podłożach różni się znacznie między poszczególnymi kompozytami w zależności od rodzaju składnika włóknistego (rysunek 3.127).



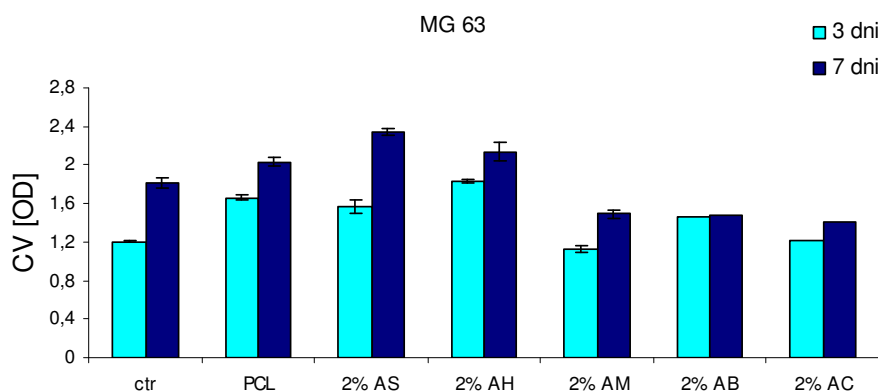
Rysunek 3.127. Liczebność komórek osteoblastycznych MG-63 w 3 i 7 dniu hodowli rosnących na powierzchni kontrolnej TCPS (ctr) i PCL oraz na powierzchniach krążków kompozytowych z PCL z dodatkiem 2% włókien alginianowych

W trzecim dniu hodowli, tylko na kompozycie wytworzonym z udziałem włókien alginianowych zawierających nanohydroksyapatyt (2% AH), liczba komórek jest wyższa niż na kontrolnej powierzchni TCPS (polistyrenowe krążki hodowlane). Natomiast już w siódmym dniu, liczba komórek jest wyższa lub równie wysoka jak na próbce kontrolnej, w przypadku kompozytów z udziałem włókien zawierających SiO₂, HAp, MMT. Na podobnym poziomie kształtuje się liczebność komórek na folii z PCL. Natomiast kompozyty z udziałem włókien bez nanododatku oraz zawierające bioszkło (2% AC i 2% AB) wykazują niższą liczebność komórek. Oceniając tempo wzrostu komórek, w przedziale czasowym pomiędzy trzecim a siódmym dniem hodowli, na podstawie wskaźnika określonego umownie jako wskaźnik dynamiki wzrostu komórek, można stwierdzić, iż najwyższą jego

wartością odznacza się kompozyt wytworzony z udziałem włókien alginianowych zawierających MMT. W przypadku wszystkich kompozytów polimerowo-włóknistych wskaźnik ten jest zdecydowanie wyższy w porównaniu do próby kontrolnej z TCPS oraz PCL. Jedynie kompozyty z włóknami zawierającymi HAP wykazują niższą wartość tego wskaźnika w odniesieniu do stosowanych wzorców.

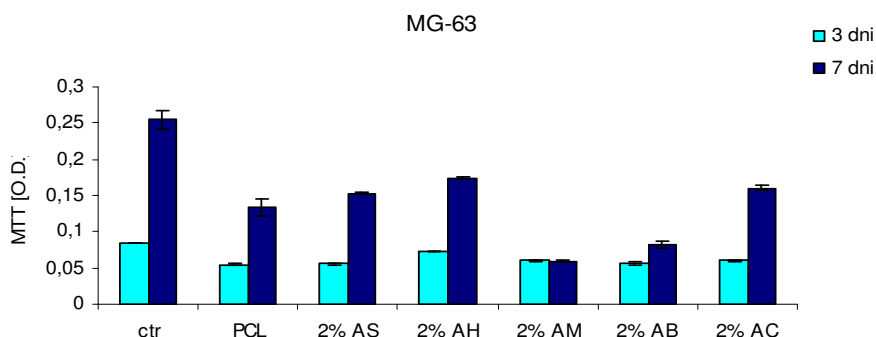
Przyleganie komórek do powierzchni kompozytu jest istotne ze względu na liczne zjawiska zachodzące w żywym organizmie, takie jak odpowiedź immunologiczna, procesy gojenia i integracji tkanek z biomateriałami.

Przyleganie, adhezja i rozpostarcie komórek należą do pierwszej fazy interakcji, zachodzącej na styku komórka/biomateriał. Prawidłowy przebieg tych procesów wpływa z kolei na proliferację i różnicowanie się komórek na powierzchni biomateriałów. Materiały projektowane dla regeneracji tkanki kostnej powinny sprzyjać przyleganiu i proliferacji osteoblastów. Implant ortopedyczny lub stomatologiczny jest skuteczny, jeśli uda się osiągnąć całkowitą integrację pomiędzy jego powierzchnią a tkanką kostną. Stosowany test CV do oceny przylegania komórek, pozwala również wnioskować o ich proliferacji – przy czym na wartość wyników testu wpływać może także liczba komórek znajdujących się na powierzchni biomateriału. Uzyskane na podstawie testu CV wyniki wykazują poprawę zdolności przylegania komórek na większości kompozytów, w stosunku do próbki kontrolnej TCPS po trzech dniach. Wyjątek stanowi kompozyt wytworzony z udziałem włókien zawierających MMT. Niższe wartości tego wskaźnika uzyskiwane w przypadku kompozytów zawierających włókna alginianowe bez nanododatku (2% AC) bądź zawierające bioszkło (2% AB) związane są przede wszystkim z mniejszą liczebnością komórek rosnących na ich powierzchni. Natomiast przyleganie komórek na kompozytach wytworzonych z udziałem włókien z nanododatkami SiO_2 i HAP jest najwyższe spośród badanych materiałów kompozytowych (*rysunek 3.128*).



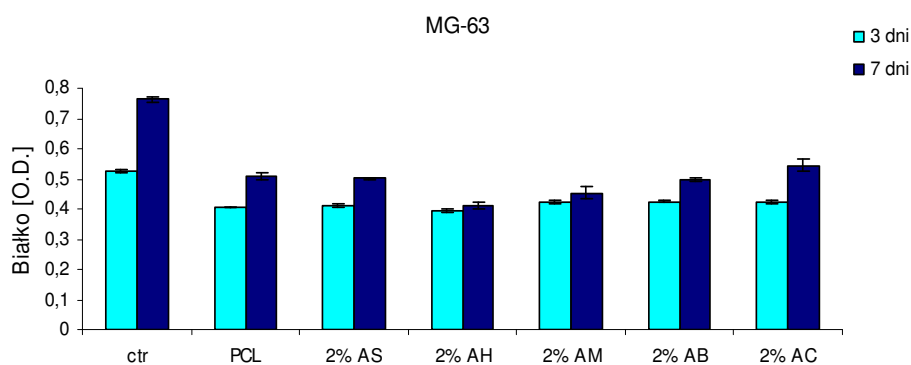
Rysunek 3.128. Przyleganie do podłoża komórek osteoblastycznych MG-63 w 3 i 7 dniu hodowli na powierzchni kontrolnej TCPS i PCL oraz na powierzchniach krążków z PCL zawierających włókna alginianowe (OD – gęstość optyczna mierzona przy długości fali 570 nm)

W teście żywotności MTT obserwuje się taką samą aktywność komórek na wszystkich podłożach, w trzecim dniu hodowli (rysunek 3.129). Natomiast w siódmym dniu hodowli na wszystkich materiałach kompozytowych występuje istotne obniżenie aktywności w porównaniu do próbki kontrolnej TCPS. Jednocześnie, w siódmym dniu hodowli, w przypadku kompozytów zawierających włókna z alginianu wapnia bez nanododatku oraz zawierających włókna z nanododatkiem HAp, bądź SiO_2 , następuje wzrost aktywności komórek w stosunku do czystego PCL (rysunek 3.129).



Rysunek 3.129. Żywotność komórek osteoblastycznych MG-63 w 3 i 7 dniu hodowli rosnących na powierzchni kontrolnej TCPS i PCL oraz na powierzchniach krążków z PCL modyfikowanych włóknami alginianowymi

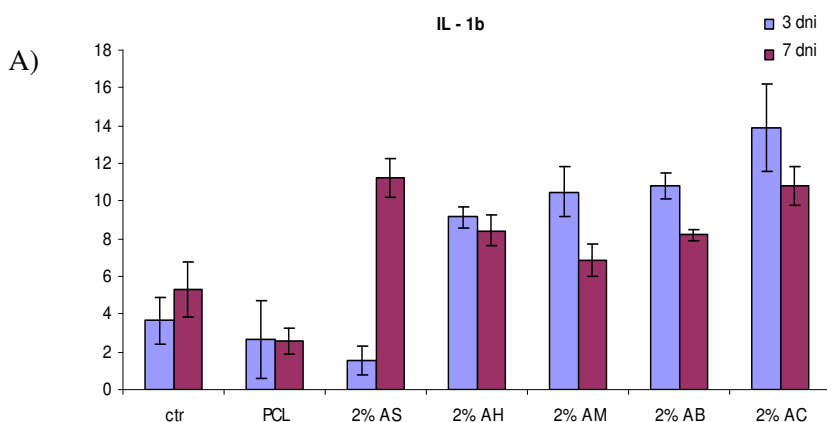
Przeprowadzone badania aktywności wydzielniczej komórek, określone poziomem produkcji białek, nie uległy poprawie na materiałach kompozytowych polimerowo-włóknistych w porównaniu do próbki kontrolnej TCPS (rysunek 3.130).



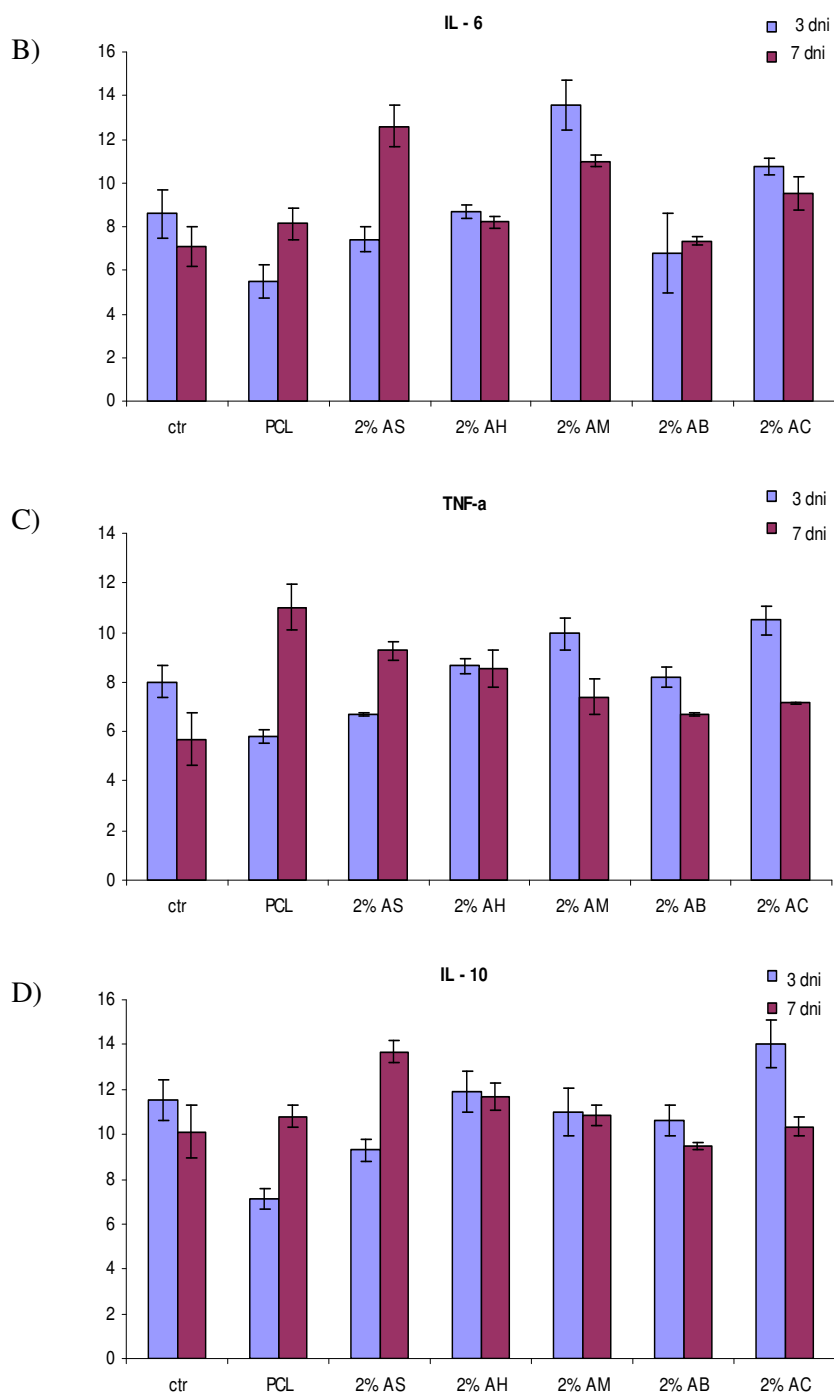
Rysunek 3.130. Produkcja białek przez komórki osteoblastyczne MG-63 w 3 i 7 dniu hodowli rosnących na powierzchni kontrolnej TCPS i PCL oraz na powierzchniach krążków z PCL zawierających włókna alginianowe (OD – gęstość optyczna mierzona przy długości fali 570 nm)

Uwładcznia się to szczególnie w siódmym dniu hodowli. W porównaniu natomiast do folii z czystego PCL podobnymi wartościami charakteryzowały się kompozyty z udziałem włókien alginianowych zawierających SiO_2 i bioszko. Natomiast wyższe wartości uzyskano wówczas, gdy składnikiem włóknistym kompozytu były włókna bez nanododatku (AC). Należy jednak pamiętać, że w przypadku tych dwóch ostatnich kompozytów (2% AB i 2% AC) stosunkowo niska jest liczebność rosnących na nich komórek (*rysunek 3.127*). Można więc sądzić, że komórki rosnące na tych materiałach wykazują się najwyższą produkcją białek.

Oddziaływania występujące między biomateriałem i komórkami mogą wpływać również na produkcję cytokin. Poziom pro- i antyzapalnych cytokin, wydzielonych przez komórki będące w kontakcie z biomateriałami, oznaczono w nadsącu z hodowli komórek MG-63. Cytokiny (cząsteczki, za pomocą których komórki się porozumiewają) są niezwykle istotne dla rozwinięcia odpowiedzi immunologicznej. Często wydzielane są przez komórki, które zetknęły się z patogenem, w celu aktywacji i przyciągnięcia komórek odpornościowych i zintensyfikowania odpowiedzi ustroju. Odgrywają one również istotną rolę w inicjowaniu procesów regeneracji tkanki. Produkcja cytokin wskazuje na nieco inny mechanizm inicjowania stanu zapalnego w przypadku poszczególnych kompozytów wytworzonych z udziałem włókien alginianowych (*rysunek 3.131*). Obecność w kompozycie włókien z alginianu wapnia spowodowała zwiększenie odpowiedzi prozapalnej poprzez interleukiny IL-1 i IL-6. Natomiast niższa w porównaniu do folii z PCL była produkcja czynnika TNF α . Charakterystyczny jest wysoki poziom cytokin występujący w trzecim dniu. Jednakże w wielu przypadkach jest on niższy w siódmym dniu eksperymentu. Świadczy to o występowaniu ostrego, ale niechronicznego charakteru odpowiedzi. Zbyt wysoki, długo się utrzymujący poziom cytokin prozapalnych, takich jak TNF α , IL-6 czy NO, mógłby być niekorzystny dla organizmu.

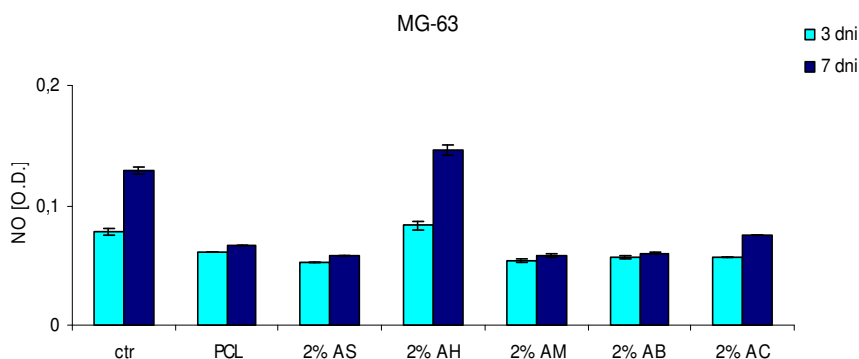


Rysunek 3.131. Produkcja cytokin prozapalnych (a, b, c) i przeciwzapalnych (d) przez komórki osteoblastyczne MG-63 w 3 i 7 dniu hodowli



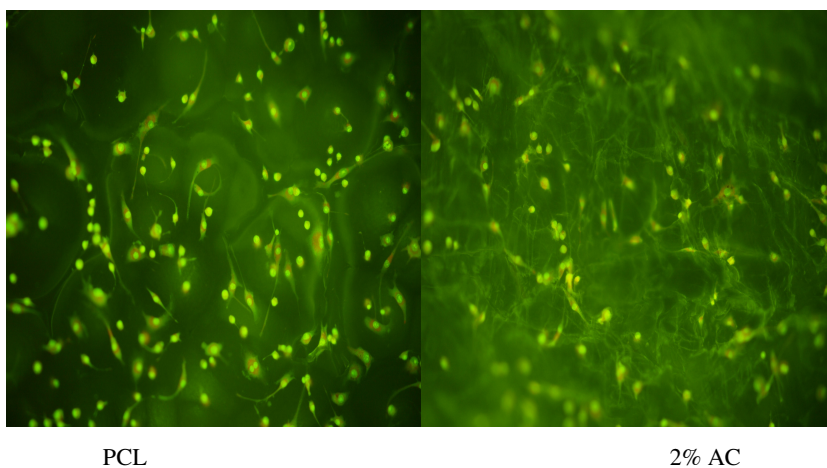
Rysunek 3.131 (cd.). Produkcja cytokin prozapalnych (a, b, c) i przeciwzapalnych (d) przez komórki osteoblastyczne MG-63 w 3 i 7 dniu hodowli

Aktywność cytokin jest związana ze wzrostem poziomu NO, którego wysokie stężenie wywiera działania cytotoksyczne na komórki. Jednak jak wynika z przeprowadzonych badań, poziom NO wydzielonego przez komórki hodowane na kompozytach polimerowo-włóknistych był niższy w porównaniu do próbki kontrolnej TCPS. Tylko kompozyt zawierający włókna alginianowe z nanododatkiem HAp wykazywały wyższą produkcję NO przez komórki (*rysunek 3.132*).

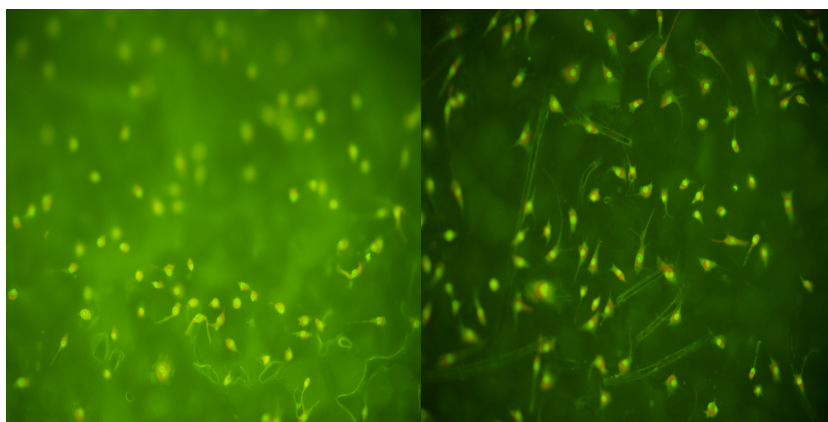


Rysunek 3.132. Wydzielanie NO przez komórki osteoblastyczne MG-63 w 3 i 7 dniu hodowli na powierzchni kontrolnej TCPS i PCL oraz na powierzchniach krążków PCL modyfikowanych dodatkiem włókien alginianowych

Morfologia komórek hodowanych na biomateriałach wytworzonych na bazie PCL oraz kompozytów z udziałem włókien alginianowych w pierwszym okresie inkubacji (trzy dni) wykazywała niekorzystne cechy – część komórek była zaokrąglona (*rysunek 3.133*). Jednakże w siódmym dniu obserwowano już znaczną poprawę, czego wynikiem był prawidłowy kształt komórek i dobre rozpostarcie na powierzchni biomateriału (*rysunek 3.134*).



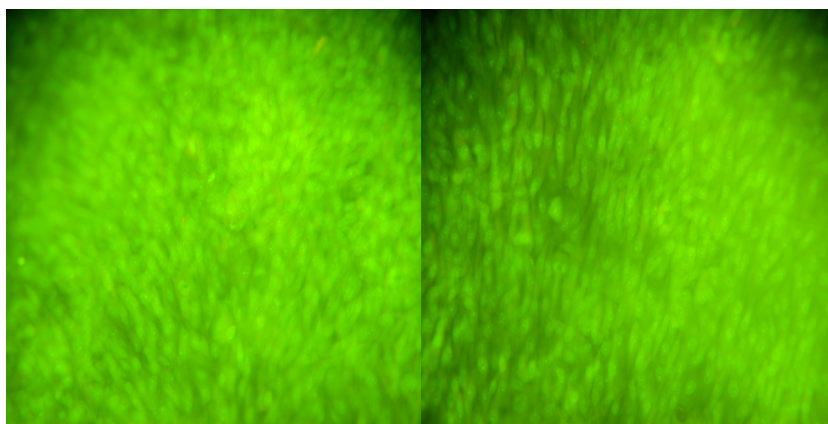
Rysunek 3.133. Obraz z optycznego mikroskopu fluorescencyjnego komórek hodowanych przez 3 dni na powierzchni krążków PCL i krążków z PCL zawierających włókna alginianowe



2% AH

2% SiO₂

Rysunek 3.133 (cd.). Obraz z optycznego mikroskopu fluorescencyjnego komórek hodowanych przez 3 dni na powierzchni krążków PCL i krążków z PCL zawierających włókna alginianowe



PCL

2% AH

Rysunek 3.134. Obraz z optycznego mikroskopu fluorescencyjnego komórek hodowanych przez 7 dni na powierzchni krążków z PCL i krążków z PCL zawierające włókna alginianowe z nanododatkiem 3% HAP

Podsumowanie

Wykonane badania komórkowe potwierdzają potencjalne możliwości zastosowań kompozytów na bazie PCL zawierających nanokompozytowe włókna alginianowe. Cechy powierzchniowe otrzymanych tworzyw polimerowo-włóknistych (energia powierzchniowa, zwilżalność, chemia powierzchni) poprawiają żywotność komórek (testy CV, liczebność komórek), wpływając na ich aktywny metabolizm. Takie zachowanie komórek kostnych sprzyja ich proliferacji i stwarza szansę na

szybszą odbudowę tkanki kostnej w miejscu ubytku. Przeprowadzone badania wykazały, iż materiałem o największych możliwościach osteoinduktywnych są kompozyty, w których jako fazę włóknistą zastosowano włókna z udziałem nanometrycznego hydroksyapatytu lub nanometrycznej krzemionki. Na wskazanych materiałach stwierdzono nie tylko wzrost liczebności komórek, ale również aktywny ich metabolizm (test MMT), którego wynikiem są liczne powiązania międzykomórkowe (tzw. *bridge cells*), skutkujące wytworzeniem konfluentnej warstwy komórek już po 7 dniu hodowli. Przeprowadzone badania poziomu interleukin (IL6, IL10, THN- α), będących markerami stanu zapalnego, wykonane w dwóch interwałach czasowych (3 i 7 dni) wykazały spadek wydzielania tych interleukin. Na podstawie niniejszych obserwacji należy przypuszczać, że stan zapalny będzie miał w ich przypadku charakter krótkotrwały, charakterystyczny dla każdego procesu implantacji. Materiałem, który odbiegał od powyższej charakterystyki, jest kompozyt z udziałem włókien alginianowych modyfikowanym nano-krzemionką. O ile we wszystkich tworzywach notowano spadek poziomu interleukin po 7 dniu kontaktu tworzywa z komórkami, to w przypadku materiału oznaczonego symbolem 2% AS w 7 dniu hodowli następował wzrost poziomu IL. Jednakże czas prowadzonych badań był zbyt krótki, aby zdyskwalifikować ten materiał ze względu na przedłużający się stan zapalny.

4. Dyskusja wyników i wnioski końcowe

Wykorzystanie nanotechnologii w procesie wytwarzania włókien alginianowych doprowadziło do nadania im nowych cech, predysponujących do wytwarzania z ich udziałem nowej generacji biomateriałów przeznaczonych do leczenia ubytków tkanki kostnej. Właściwości osteokonduktywne i osteoinduktywne tych biomateriałów wynikają z obecności w tworzywie włókien alginianowych uwalniających się stopniowo nanododatków o takim działaniu. Proces wcześniejszej resorpcji włókien alginianowych (stanowiących składnik włóknisty w biokompozycie) poprzedzony jest ich przejściem w postać żelu, czemu sprzyja budowa chemiczna polimeru (alginian wysokomannuronowy). Efektem tego procesu jest wytworzenie w biomateriale struktury porowatej o charakterze sprzyjającym proliferacji i adhezji nowo powstałych komórek.

W oparciu o wyniki uzyskane podczas realizacji całości badań, ich szczegółową analizę i dyskusję oraz podsumowania zawarte w poszczególnych rozdziałach pracy można wyciągnąć następujące wnioski końcowe o znaczeniu aplikacyjnym, jak również sprecyzować ogólne prawidłowości dotyczące wytwarzania nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia.

1. Oprócz znaczenia poznawczego, technologicznie ważnym jest stwierdzenie i opisanie występowania współzależności pomiędzy charakterystyką polimeru, charakterystyką roztworu przedzalniczego, warunkami procesu formowania i rozciągu, powstającą w tych etapach strukturą a właściwościami nanokompozytowych włókien alginianowych. Występowanie powyższych współzależności stanowi o złożoności procesu formowania włókien metodą z roztworu na mokro, przy czym dodatkowym czynnikiem jest obecność w roztworze przedzalniczym i w zestalającej się strudze nanododatków ceramicznych o różnej budowie chemicznej i oddziaływaniach z polimerem w roztworze i fazie stałej.

Uzyskanie nanokompozytowych włókien alginianowych o założonej strukturze i właściwościach, dostosowanych do roli, jaką spełniać będą w biokompozycie, wymagało odpowiedniego doboru parametrów procesowych na wszystkich etapach ich wytwarzania.

- Wybór alginianu wysokomannuronowego o podanej charakterystyce (*rozdział 3.3.1*) jako polimeru do otrzymywania nanokompozytowych włókien był podyktowany łatwiejszym przechodzeniem w postać żelu uzyskanych z takiego tworzywa włókien. Trafność wyboru potwierdził fakt, iż pomimo niższej masy cząsteczkowej, w porównaniu do alginianu wysokoguluronowego oraz różnic w polimolekularności, właściwości włókien uzyskanych z obu rodzajów polimeru, kształtowały się na porównywalnym poziomie. Przyczynę tego stanowi wyższa podatność na deformacje włókien z tego polimeru w etapach rozciągu plastifikacyjnego, związana z przewagą w łańcuchu makrocząsteczek bloków pochodzących od kwasu mannuronowego.

- W etapie sporządzania roztworu przedzalniczego korzystne ze względu na jednorodność roztworu jest stosowanie ultradźwiękowego rozpraszania nanododatków w rozpuszczalniku (za pomocą sondy ultradźwiękowej) przed wprowadzeniem ich do roztworu przedzalniczego. Dobrany podczas badań wstępnych czas rozpraszania nanododatków w rozpuszczalniku 15 min w temp. 20°C (przy mocy wejściowej sondy ultradźwiękowej równej 100 W) jest właściwy, ponieważ prowadzi do (ocenionego mikroskopowo) znaczącego zmniejszania ilości większych ich skupisk i aglomeratów. Zwiększenie mocy sondy i przedłużenie czasu jej działania nie powodowało widocznej poprawy stopnia rozproszenia nanododatków.
- Stężenie roztworu przedzalniczego dobrane na poziomie 7,4% nie wymaga korekty w związku z wprowadzeniem różnego typu ceramicznych nanododatków w ilości 3-7%. Pomimo stwierdzonego wpływu ilości, rodzaju nanododatków oraz wielkości ich cząstek (ziaren) na wartość parametrów reologicznych n i k , poziom lepkości dynamicznej pozornej rzędu 33-70 Pas jest odpowiedni do ich przerobu na włókna metodą z roztworu na mokro. Najwyższe wartości parametru k występujące dla 5% zawartości poszczególnych nanododatków w roztworze (z wyjątkiem TCP) plasują się w górnej granicy przerobowości roztworów tą metodą. We wszystkich przypadkach w badanym przedziale wyciągu filierowego zostaje zachowana ciągłość strugi i stabilność procesu formowania. Nie występują zrywy włókien elementarnych przy filierze, nie dochodzi także do sklejanania się włókien elementarnych w wiązce. Jednocześnie stwierdzono, iż z (uzależnioną od rodzaju nanododatku i stopnia jego rozdrobnienia) charakterystyką reologiczną płynu związany jest przebieg procesu formowania (wartość rozciągu całkowitego i wielkość naprężenia w procesach deformacyjnych), co w konsekwencji wpływa na różnice we właściwościach wytrzymałościowych różnych typów nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego.
- W etapie formowania włókien skład kąpieli zestalającej o 3% zawartości CaCl_2 (ustalony w oparciu o wyniki badań wstępnych) zapewnił uzyskanie zadowalająco wysokiego podstawienia jonów sodu jonami wapniowymi. Zawartość jonów wapnia na poziomie 9,2% była tylko niewiele niższa w porównaniu do wartości teoretycznej, wynoszącej 10,27%. Jest to istotne, bowiem z uzależnioną od zawartości wapnia ilością połączeń pomiędzy makrocząsteczkami (wiązaniami chemicznymi poprzez wapń) związane są właściwości wytrzymałościowe włókien. Temperatura kąpieli zestalającej, wynosząca 40°C, zapewnia odpowiednią szybkość procesu wymiany jonów i prawidłowy przebieg procesu zestalania włókien.
- Stosowanie dwuetapowego procesu rozciągu: w kąpieli plastyfikacyjnej o analogicznym składzie jak kąpiel zestalająca i podwyższonej do 70°C temperaturze, a następnie w przegrzanej parze wodnej o temperaturze 135°C stwarzało korzystne warunki do zwiększania ruchliwości molekularnej makrocząsteczek i stopniowego uplastycznienia wiązki włókien.

Stosowanie w obu etapach procesu wartości rozciągu zbliżonej do wartości maksymalnej możliwej do uzyskania, przy danej wartości wyciągu filerowego, sprzyjało wykorzystaniu potencjalnych możliwości tworzywa w kolejnych procesach deformacyjnych. Parametrem zmiennym, podlegającym procesowi doboru, była wartość wyciągu filerowego i związana z tym wielkość deformacji w etapie rozciągu. Jego zmiany w zakresie dodatnich wartości sprzyjały deformacji płynnej strugi podczas jej zestalania, narastaniu podłużnego gradientu prędkości i wstępnej orientacji elementów strukturalnych w kierunku osi włókna. Okazało się, iż dla wszystkich nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego, zawierających stosowane ceramiczne nanododatki o zdefiniowanej budowie chemicznej (z wyjątkiem bioszklą), jak również układ dwóch nanododatków, właściwym ze względu na uzyskanie najwyższych właściwości wytrzymałościowych jest prowadzenie procesu formowania przy dodatniej wartości wyciągu filerowego wynoszącej +70%. Analogiczna prawidłowość dotyczy także włókien z alginianu wapniowego niezawierających nanododatku.

Fakt ten ma ważne znaczenie technologiczne, gdyż zmiana rodzaju włókien nanokompozytowych nie wymaga zmiany podstawowych parametrów procesowych ich wytwarzania, z wyjątkiem wartości rozciągu całkowitego, co jest czynnością prostą technologicznie.

Możliwość uzyskania w tych samych warunkach włókien bez nanododatku zwiększy wielkość produkcji, gdyż istnieje szansa ich wykorzystania do wytwarzania środków opatrunkowych.

2. Ogólną zasadę formowania nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia można sformułować następująco.

Uzyskanie zawierających ceramiczne nanododatki włókien z alginianu wapniowego, jak również włókien z tego tworzywa bez nanododatków, charakteryzujących się wysokimi właściwościami sorpcyjnymi, przy właściwościach wytrzymałościowych odpowiednich do wytworzenia biokompozytu wymaga:

- prowadzenia procesu zestalania w kąpielach o odpowiedniej zawartości chlorku wapniowego w podwyższonej temperaturze przy stosowaniu umiarkowanie dodatniej wartości wyciągu filerowego (+70%);
- prowadzenia procesu rozciągu, w układzie technologicznym dwuetapowym, w różnych mediach o wzrastającej temperaturze. Pierwszy etap powinien być realizowany w kąpeli plastyfikacyjnej o analogicznym składzie jak kąpiel zestalająca, w podwyższonej do 70°C temperaturze. Drugi etap rozciągu powinien być prowadzony w przegrzanej parze wodnej, w temperaturze wyższej o 60-70°C w porównaniu do temperatury kąpeli plastyfikacyjnej;
- stosowania w kolejnych etapach rozciągu, deformacji zbliżonych do maksymalnych, możliwych do uzyskania dla danego typu nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia;

- prowadzenia procesu suszenia w warunkach izometrycznych w temperaturze do 40°C.

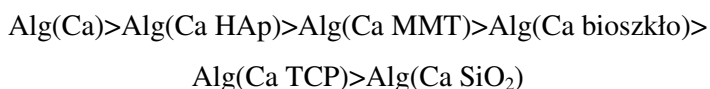
3. Zgodnie z ogólną zasadą szczegółowe warunki wytwarzania nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia są następujące:

- zestalanie (kąpiel zestalająca o 3% zawartości CaCl_2 i temp. 40°C, wyciąg filierowy na poziomie +70% – wyjątek włókna z bioszklę, dla których optymalna wartość wyciągu filierowego wynosiła +110%);
- rozciąg dwuetapowy
- I etap – kąpiel plastyfikująca o 3% zawartości CaCl_2 i temp. 70°C;
- II etap – przegrzana para wodna o temp. 135-140°C;
- płukanie w H_2O i suszenie w warunkach izometrycznych w temp. 25°C.

Wytworzone w wytypowanych, powyższych warunkach nanokompozytowe włókna z alginianu wapniowego odznaczają się następującą strukturą i właściwościami:

- • całkowita objętość porów 0,163-0,222 cm^3/g
- • całkowita powierzchnia wewnętrzna porów 8,44-14,95 m^2/g
- • stopień krystaliczności 24-27%
- • sorpcja wilgoci w 65% RH 24,01-25,47%
- • sorpcja wilgoci w 100% RH 44,03-47,85%
- • retencja wody 90,15-104,65%
- • względne wydłużenie przy zerwaniu 7,20-10,63%
- • wytrzymałość właściwa 26,03-22,86 cN/tex

Wytrzymałość poszczególnych typów włókien w zależności od stosowanych maleje w szeregu:



4. Wyniki badań nad wpływem wyciągu filierowego i związanej z tym deformacji w etapie rozciągu na strukturę i właściwości nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego wykazały słuszność przyjętej hipotezy, iż o właściwościach wytrzymałościowych tych włókien decyduje nie tylko wielkość rozciągu całkowitego, ale również deformacja jeszcze płynnej strugi (zachodząca w wyniku działania podłużnego gradientu prędkości) oraz wartości naprężeń, pod wpływem których realizowane są procesy deformacyjne.

Prawidłowość ta dotyczy nanokompozytowych włókien zawierających w tworzywie poszczególne nanododatki, takie jak HAp, TCP, SiO_2 , bioszko – jak też układ dwóch nanododatków HAp + SiO_2 bądź TCP + SiO_2 . O ich najwyższych właściwościach wytrzymałościowych decyduje bowiem wysoka wartość naprężeń, pod wpływem których zachodzi wytworzenie struktury w etapie zestalania oraz wartość naprężeń, pod wpływem których zachodzi przebudowa tej struktury w etapie rozciągu plastyfikacyjnego. W tym drugim przypadku, nie

może być przekroczona wartość naprężeń krytycznych, czego efektem jest obniżenie właściwości wytrzymałościowych włókien (efekt podobny do efektu przeciągnięcia). Natomiast w przypadku włókien z alginianu wapniowego niezawierających nanododatku oraz zawierających MMT czynnikiem decydującym o najwyższych właściwościach wytrzymałościowych tych włókien jest wielkość rozciągu całkowitego. Odmienne zachowanie się włókien z nanododatkiem MMT wynika zarówno z jego warstwowej budowy, jak i stwierdzonego wpływu na właściwości wytrzymałościowe włókien, zjawiska eksfoliacji jego pakietów.

Z wprowadzeniem do tworzywa włókien z alginianu wapnia ceramicznych nanododatków związane jest obniżenie podatności na deformacje i związanej z tym wartości naprężeń w etapie rozciągu, w stopniu uzależnionym od ilości, rodzaju i budowy chemicznej nanododatku. Efektem tego są niższe wartości wytrzymałości właściwej włókien nanokompozytowych w porównaniu do włókien niezawierających nanododatków.

Jednocześnie dla wszystkich typów włókien z alginianu wapnia zawierających ceramiczne nanododatki – o zdefiniowanej budowie chemicznej (z wyjątkiem bioszklą) lub układ dwóch nanododatków, wartość wyciągu filierowego sprzyjająca korzystnej deformacji płynnej strugi i uzyskiwaniu optymalnej wartości podłużnego gradientu prędkości, kształtuje się na poziomie +70%. Powstała w tych warunkach struktura zestalających się włókien jest właściwa i korzystna ze względu dalszy przebieg procesów deformacyjnych w etapie rozciągu plastyfikacyjnego.

5. Przeprowadzone badania upoważniają do sformułowania prawdopodobnego mechanizmu procesu zestalania i rozciągu nanokompozytowych włókien alginianowych.

O mechanizmie procesu zestalania włókien z alginianu wapniowego decydują szybkości i wzajemna relacja trzech procesów: dyfuzji jonowej, żelowania i rozdziału fazowego. Na ich przebieg i kształtowanie się struktury w tym etapie wpływa fakt, iż zachodzą one w polu naprężeń związanych z występowaniem podłużnego gradientu prędkości, uzależnionego od wartości wyciągu filierowego i związanego z siłą odbioru włókna. Istotną rolę w kształtowaniu się struktury włókien w procesie zestalania odgrywają czynniki kinematyczne i dynamiczne. Na przebieg zestalania wpływa także obecność w zestalającej się strudze, różnych pod względem budowy chemicznej, ceramicznych nanododatków. W rozpatrywanym przypadku przędzenia na mokro włókien alginianowych bilans sił odzwierciedlający ogólne zależności dynamiczne tego procesu można przedstawić następująco:

$$F_{\text{odb}} = F_{\text{in}} + F_{\text{aero}} + F_{\text{reo}} \quad (7)$$

gdzie: F_{odb} – siła odbioru włókna,

F_{in} – siła związana z przyspieszeniem strugi zestalającego się polimeru, od prędkości początkowej do prędkości odbioru i szybkości wymiany masy,

F_{aero} – siła tarcia powierzchni strugi o otaczający ośrodek,

F_{reo} – siła zależna od naprężeń normalnych wytworzonych w czasie przepływu cieczy przez kanaliki filiiery oraz naprężeń wywołanych działaniem przyłożonej siły odbierającej.

Siłę grawitacji i siły oddziaływań powierzchniowych można dla tego układu pominąć, ze względu na ich małą wartość.

Przy niewielkich prędkościach formowania (prędkość względna włókna w kąpieli około 4 m/min) rośnie znaczenie siły reologicznej, a towarzysząca zestalaniu synereza żelu daje efekt podobny jak silny strumień dyfuzji rozpuszczalnika, zwiększając wartość siły inercji. Tym niemniej najistotniejszą składową siły odbioru pozostaje siła oporu aerodynamicznego. Wiadomo, że opór ten rośnie w miarę wzrostu długości drogi włókna w kąpieli, a zatem w pobliżu powierzchni czołowej dyszy przedziałniczej przybiera najniższe wartości. W efekcie, zmieniając wyciąg filerowy, można pośrednio wpływać na naprężenia, pod wpływem których przebiegają najistotniejsze dla analizowanego układu procesy tworzenia struktury świeżo zestalonych włókien.

Ocena naprężeń dokonana w oparciu o pomiar siły odbioru daje tylko przybliżony obraz wartości rzeczywistych, ale pozwala na dostrzeżenie pewnych zależności i umożliwia głębszą analizę ich współzależności z innymi parametrami procesu formowania. W oparciu o uzyskane wyniki oraz uwzględniając znane prawidłowości dotyczące formowania włókien z roztworu na mokro [196], można podać następujący mechanizm zestalania nanokompozytowych włókien alginianowych.

W momencie kontaktu strugi roztworu przedziałniczego z kąpielą zestalającą dochodzi do dyfuzji jonów wapnia i wiązania się ich z grupami kwasowymi alginianu. Powstałe połączenia jonowe są słabo zdysocjowane. Ponieważ jony wapnia są dwuwartościowe, tworzą również połączenia między makrocząsteczkami polimeru. Po przekroczeniu pewnej krytycznej granicy stężenia tych wiązań powstaje w omawianym układzie rodzaj sieci przestrzennej nadającej mu nowe właściwości, takie jak brak płynności i pewna elastyczność. Powstające żele mają charakter tzw. żeli "miękkich", co jest typowe dla zastosowanego polimeru o przewodzie w makrocząsteczkach bloków pochodzących od kwasu mannuronowego. Nie wpływają one w istotny sposób na szybkość dyfuzji jonów wapnia. Dalsze działanie kąpieli zestalającej prowadzi do "zagęszczenia" sieci połączeń, powoduje synerezę, czyli wyciśnięcie kąpieli, skurcz sieci i powstanie jednorodnego układu. Zjawiska te poprzedzają rozdział faz. Za takim przebiegiem zestalania przemawia kształt przekroju poprzecznego otrzymanych włókien (jest on zbliżony do kołowego) oraz porowatość, wyższa niż w przypadku jednorodnej struktury włókien otrzymanych w warunkach, kiedy przemiana fazowa nie zachodzi (np. włókna formowane z roztworu "na sucho").

Występujące w strukturze żelu węzły sieci mogą stanowić zarodki powstawania struktury krystalicznej. Taką rolę węzłów sieci stwierdzono bowiem w szeregu prac dotyczących innych tworzyw [196].

Na wzajemne zbliżenie makrocząsteczek i deformację węzłów sieci wpływa obecność nanododatku. Jednak wpływ ten w odniesieniu do włókien nie zawierających nanododatku jest niewielki i tylko nieznacznie uwidacznia się w ich nieco wyższym stopniu krystaliczności. Można przypuszczać, iż obecność w zestalającej się strudze nanododatku ceramicznych tylko nieznacznie bądź wcale nie wpływa także na szybkość wymiany jonów, w przeciwieństwie do efektu spowalniającego stwierdzonego w przypadku zestalania zachodzącego w wyniku wymiany masy [201]. Z technologicznego punktu widzenia silne żelowanie i synereza żelu, poprzedzające rozdział faz, są zjawiskami pożądanymi. Pozwalają bowiem otrzymać włókna o strukturze korzystnej ze względu na ich dalszą przebudowę w etapie rozciągu. Można sądzić, iż decydująca jest struktura żelu oraz wartość naprężeń, pod wpływem których zachodzi kształtowanie się tej struktury. Z jednej strony muszą być one na tyle wysokie, aby umożliwiły zacieśnianie „sieci” i zbliżenie jej węzłów, z drugiej strony naprężenia te nie mogą być zbyt wysokie, aby nie dochodziło do uszkodzenia struktury żelu. Zjawisko takie może występować przy stosowaniu zbyt wysokich wartości wyciągu filierowego. Jak wynika z przeprowadzonych badań, powstawanie „optymalnej” struktury żelu jest związane ze stosowaniem podczas formowania nanokompozytowych włókien z alginianu wapniowego wyciągu filierowego na poziomie +70%, z wyjątkiem bioszklą. W procesie rozciągu plastyfikacyjnego dochodzi do przebudowy tej struktury. Ma miejsce orientacja zarówno obszarów krystalicznych, jak i makrocząsteczek znajdujących się w obszarach amorficznych.

Fakt ten potwierdza założenie, iż po wstępnej orientacji krystalitów, zachodzącej w etapie ich powstawania, etapem decydującym o wartości wskaźnika orientacji obszarów krystalicznych jest etap rozciągu plastyfikacyjnego.

6. Kompozyty polimerowo-włókniste wytworzone na bazie poli- ϵ -kaprolaktonu (PCL) oraz nanokompozytowych włókien z alginianu wapnia stanowią interesujący biomateriał ze względu na możliwość projektowania cech materiałowych w zależności od udziału wagowego fazy włóknistej oraz od charakteru zastosowanego nanododatku. W przypadku zastosowania fazy włóknistej zawierającej nanododatki ceramiczne o charakterze bioaktywnym należy spodziewać się silnego potencjału osteoinduktywnego (HAp, bioszkoło, TCP często również SiO_2) lub osteokonduktywnego (SiO_2 , często MMT). Obecność nanocząstek ceramicznych wpływa bezpośrednio na zmianę stężenia jonów odpowiedzialnych za nukleację apatytu. Jednocześnie postać fazy modyfikującej (krótkie włókna nanokompozytowe) zmienia chropowatość powierzchni materiałów polimerowo-włóknistych (PCL/włókno alginianowe z nanododatkiem). Wzrost średniego poziomu chropowatości (najlepiej widoczny w układzie, PCL/AS gdzie R_a rośnie w kierunku $2\% \rightarrow 5\% \rightarrow 10\%$) powoduje, że materiał stymuluje narastanie (prolifrację) komórek kostnych do powierzchni tego materiału. Wysoką dyspersję materiału wykazują natomiast kompozyty, w których jako fazę modyfikującą zastosowano włókno alginianowe zawierające nanododatek HAp. Niskie wartości R_t i R_z , w obrębie zmiennej wartości udziału wagowego składnika włóknistego, jak również brak zmiany wartości kąta zwilżania skutkują poprawą parametrów

mechanicznych tego rodzaju kompozytów. Wartość modułu Younga jest wyższa niż wartość tego parametru dla niemodyfikowanej folii z PCL. Najlepsze właściwości mechaniczne wykazują kompozyty polimerowo-włókniste zawierające krótkie włókna alginianowe z nanododatkiem MMT. Kompozyty te odznaczają się lepszymi parametrami wytrzymałościowymi, wyższym modułem Younga i pracą zniszczenia. Otrzymane kompozyty powinny wykazywać dobre właściwości osteokonduktywne ze względu na dwustopniową chropowatość powierzchni i możliwość tworzenia powierzchni domenowych (mikronowo-nanometrycznych). Niezależnie od użytej fazy włóknistej matryca z PCL wykazuje stabilność w warunkach *in vitro*. Stałe wartości pH, jak również niewielkie wahania przewodnictwa jonowego wody wskazują, że materiały te ulegają stopniowej, ale powolnej degradacji. Dodatkowym dowodem zgodnego z oczekiwaniami przebiegu procesu degradacji jest fakt, że w trakcie jego trwania do otaczającego środowiska (w warunkach *in vitro* jest nim medium immersyjne) mogą dostawać się jony lub submikronowe cząstki będące skutkiem defragmentacji nanokompozytowych włókien alginianowych. Tak więc cechy materiałowe kompozytów, a przede wszystkim zwilżalność, jak i chropowatość oraz niewielkie zmiany pH medium immersyjnego mogą wpływać na przyspieszenie adhezji i proliferacji komórek kostnych oraz działać stymulująco na proces szybszej fiksacji materiału implantacyjnego w organizmie żywym. Otrzymane kompozyty polimerowo-włókniste mogą być stosowane jako membrany 2D, charakteryzujące się nieznacznym wzrostem parametrów mechanicznych, ale aktywną powierzchnią i szybszym czasem degradacji jednej z faz, umożliwiającym izolowanie ubytku kostnego, z jednoczesną możliwością przerastania materiału tkanką, w warunkach *in vivo*. Otrzymane kompozyty mogą stanowić również grupę materiałów będących nośnikami substancji bioaktywnych, a więc materiałami o przyspieszonej akceptacji ze strony żywego organizmu i z możliwością wytworzenia połączeń na linii kość-implant. Biomimetyczna struktura (włókno – nanododatek – matryca polimerowa) może bowiem wpływać na dopasowanie parametrów powierzchniowych implantu, jak również modyfikować całą objętość kompozytu, czyniąc go atrakcyjnym biologicznie na wielu poziomach. Przeprowadzone badania komórkowe wykazały pozytywne wyniki zarówno przylegania komórek, jak też ich przeżywalności na otrzymanych materiałach kompozytowych. Występujący stan zapalny w trzecim dniu inkubacji, ustępujący w dniu siódmym, nie ogranicza możliwości stosowania tego rodzaju biomateriałów w warunkach *in vivo*. Natomiast prawidłowy kształt komórek i dobre ich rozpostarcie na powierzchni biomateriałów w siódmym dniu inkubacji świadczy o otrzymaniu kompozytów polimerowo-włóknistych charakteryzujących się dobrymi właściwościami biologicznymi z punktu widzenia inżynierii tkankowej, jak również medycyny regeneracyjnej. Uzyskane kompozyty polimerowo-włókniste o budowie zgodnej z zastosowanym modelem spełniają warunki nowej generacji wielofunkcyjnego materiału implantacyjnego przeznaczonego do regeneracji tkanki kostnej.

SPIS LITERATURY

1. Haug A., Smidsrød O., Fractionation of alginates by precipitation with calcium and magnesium ions, *Acta Chem. Scand.* 19, (1965), 1221-1226.
2. Haug A., Larsen B., Smidsrød O., Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid, *Acta Chem. Scand.* 21, (1967), 691-704.
3. Larsen B., Smidsrød O., Painter T.J., Haug A., Calculation of the nearest-neighbour frequencies in fragments of alginate from the yields of free monomers after partial hydrolysis, *Acta Chem. Scand.* 24, (1970), 726-728.
4. Painter T.J., Smidsrød O., Haug A., A computer study of the changes in composition-distribution occurring during random depolymerisation of binary linear heteropolysaccharide, *Acta Chem. Scand.* 22, (1968), 1637-1648.
5. Smidsrød O., Whittington S.G., Monte Carlo investigation of chemical inhomogeneity in copolymers, *Macromolecules* 2, (1969), 42-44.
6. Skjåk-Bræk G., Larsen B., Grasdalen H., Monomer sequence and acetylation pattern in some bacterial alginates, *Carbohydr. Res.* 154, (1986), 239-250.
7. Grant G.T., Morris E.R., Rees D.A., Smith P.J.C., Thom D., Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model, *FEBS Lett.* 32, (1973), 195-198.
8. Martinsen A., Skjåk-Bræk G., Smidsrød O., Zanetti F., Paoletti S., Comparison of different methods for determination of molecular weight and molecular weight distribution of alginates, *Carbohydr. Polym.* 15, (1991), 171-193.
9. Mackie W., Noy R., Sellen D.B., Solution properties of sodium alginate, *Biopolymers* 19, (1980), 1839-1860.
10. Moe S., Draget K., Skjåk-Bræk G., Smidsrød O., Alginates, in: *Food Polysaccharides and Their Applications* (Stephen, A.M.Ed.), New York: Marcel Dekker 1995.
11. Grasdalen H., Larsen B., Smidsrød O., ¹³C-NMR studies of alginate, *Carbohydr. Res.* 56, (1977), C11-C15.
12. Grasdalen H., Larsen B., Smidsrød O., A PMR study of the composition and sequence of uronate residues in alginate, *Carbohydr. Res.* 68, (1979), 23-31.
13. Grasdalen H., High-field ¹H-NMR spectroscopy of alginate: Sequential structure and linkage conformations *Carbohydr. Res.* 118, (1983), 255-260.
14. Barikosky M., Dressing product with a calcium alginate matrix and method of production of the same, US Patent 5,981,821 (1999).
15. Fenton J.C., Keys A.F., Mahoney P.M.J., Alginate fabric, its use in wound dressing and surgical hemostats and a process for its manufacture, US Patent 5,714,955 (1998).
16. Griffiths B., Mahoney P.M.J., Sustained release alginate fibre and process for the preparation thereof, US Patent 5,690,955 (1997).
17. Mahoney P.M.J., Walker K., Alginate fibres, manufacture and use, US Patent 5,874,100 (1999).
18. Hosler J.A., Wound dressing and manufacture thereof, US Patent 6,153,214 (2000).
19. Qin Y., Gilding D.K., Fibres of cospun alginates, US Patent 6,080,420 (2000).
20. Qurrat-ul-Ain, Sharma S., Khuller G.K., Garg S.K., Alginate-based oral drug delivery system for tuberculosis: pharmacokinetics and therapeutic effects, *J. Antimicro. Chemother.* 51, (2003), 931-938.
21. Ciofani G., Raffa V., Pizzorusso T., Menciasci A., Dario P., Characterization of an alginate-based drug delivery system for neurological applications, *Med. Eng.&Phys.* 30, (2008), 848-855.

22. Ciofani G., Raffa V., Menciasci A., Dario P., Alginate and chitosan particles as drug delivery system for cell therapy, *Biomed. Microdevices* 10, (2007), 131-140.
23. Tønnesen H.H., Karlsen J., Alginate in Drug Delivery Systems, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 28, (2002), 621-630.
24. Polyak B., Geresh S., Marks R.S., Synthesis and Characterization of a Biotin-Alginate Conjugate and Its Application in Biosensor Construction, *Biomacromolecules* 5, (2004), 389-396.
25. Abu-Rabeah K., Polyak B., Ionescu R.E., Cosnier S., Marks R.S., Synthesis and Characterization of a Pyrrole-Alginate Conjugate and Its Application in a Biosensor Construction, *Biomacromolecules* 6, (2005), 3313-3318.
26. Hench L.L.; Jones J.R., *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (2005).
27. Hashimoto T., Suzuki Y., Tanihara M., Kakimaru Y., Suzuki K., Development of alginate wound dressings linked with hybrid peptides derived from laminin and elastin, *Biomaterials* 25, (2004), 1407-1414.
28. Bouhadir K.H., Lee K.Y., Alsberg E., Damm K.L., Anderson K.W., Mooney D.J., Degradation of Partially Oxidized Alginate and Its Potential Application for Tissue Engineering, *J. Biotechnol. Prog.* 17, (2001), 945-950.
29. Mierisch C.M., Cohen S.B., Jordan L.C., Robertson P.G., Balian G., Diduch D.R., Transforming growth factor- β in calcium alginate beads for the treatment of articular cartilage defects in the rabbit, *J. Arthrosc. Relat. Surg.* 18, (2002), 892-900.
30. Alsberg E., Anderson K.W., Albeiruti A., Franceschi R.T., Mooney D.J., Cell-interactive Alginate Hydrogels for Bone Tissue Engineering, *J. Dent. Res.* 80, (2001), 2025-2029.
31. Chung T.W., Yang J., Akaike T., Cho K.Y., Nah J.W., Kim S.II, Cho Ch.S., Preparation of alginate/galactosylated chitosan scaffold for hepatocyte attachment, *Biomaterials* 23, (2002), 2827-2834.
32. Dar A, Shachar M, Leor J, Cohen S., Cardiac tissue engineering Optimization of cardiac cell seeding and distribution in 3D porous alginate scaffolds, *Biotechnol. Bioeng.* 80, (2002), 305-312.
33. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* 2nd Edition, Elsevier Academic Press, Amsterdam (2004).
34. <http://www.ethicon360.com/products/surgicel-family-absorbable-hemostats> (23.11.09).
35. Müller F.A., Müller L., Hofmann I., Wenzel M.M., Staudenmaier R., Cellulose-based scaffold materials for cartilage tissue engineering, *Biomaterials* 27, (2006), 3955-3963.
36. Entcheva E., Bie H., Yin L., Chung C.-Y., Farrell M., Kostov Y., Functional cardiac cell constructs on cellulose-based scaffolding, *Biomaterials* 25, (2004), 5753-5762.
37. Kim H.J., Kim U.-J., Kim H.S., Li Ch., Wada M., Leisk G.G., Kaplan D.L., Bone tissue engineering with premineralized silk scaffolds, *Bone* 42, (2008), 1226-1234.
38. Liu H., Fan H., Wong E.J.W., Toh S.L., Goh J.C.H., Silk-Based Scaffold for Ligament Tissue Engineering, *IFMBE Proceedings*, 14th Nordic-Baltic Conference on Biomedical Engineering and Medical Physics, Ryga (Łotwa) 16-20 June 2008, 34-37.
39. Meinel L., Hofmann S., Karageorgiou V., Zichner L., Langer R., Kaplan D., Vunjak-Novakovic G., Engineering cartilage-like tissue using human mesenchymal stem cells and silk protein scaffolds, *Biotechnol. Bioeng.* 88, (2004), 379-391.
40. Li Ch., Vepari Ch., Jin H.-J., Kim H.J., Kaplan D.L., Electrospun silk-BMP-2 scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials* 27, (2006), 3115-3124.

41. Zeugolis D.I., Paul R.G., Attenburrow G., Extruded Collagen Fibres for Tissue-Engineering Applications: Influence of Collagen Concentration and NaCl Amount, *J. Biomat. Sci., Polym. Edit.* 20, (2009), 219-234.
42. Gentleman E., Lay A.N., Dickerson D.A., Nauman E.A., Livesay G.A., Dee K.C., Mechanical characterization of collagen fibers and scaffolds for tissue engineering, *Biomaterials* 24, (2003), 3805-3813.
43. Buttafoco L., Kolkman N.G., Engbers-Buijtenhuijs P., Poot A.A., Dijkstra P.J., Vermees I., Feijen J., Electrospinning of collagen and elastin for tissue engineering applications, *Biomaterials* 27, (2006), 724-734.
44. Järvinen T.A.H., Järvinen T.L.N., Kannus P., Józsa L., Järvinen M., Collagen fibres of the spontaneously ruptured human tendons display decreased thickness and crimp angle, *J. Orthop. Res.* 22, (2004), 1303-1309.
45. Zeugolis D.I., Paul R.G., Attenburrow G., The influence of a natural cross-linking agent (*Myrica rubra*) on the properties of extruded collagen fibres for tissue engineering applications, *Mat. Sci. Engin. C* 30, (2010), 190-195.
46. Zeugolis D.I., Paul R.G., Attenburrow G., Post-self-assembly experimentation on extruded collagen fibres for tissue engineering applications, *Acta Biomaterialia* 4, (2008), 1646-1656.
47. Boucard N., Viton Ch., Agay D., Mari E., Roger T., Chancerelle Y., Domard A., The use of physical hydrogels of chitosan for skin regeneration following third-degree burns, *Biomaterials* 28, (2007), 3478-3488.
48. Paul W., Sharma Ch.P., Chitosan and Alginate Wound Dressings: A Short Review, *Trends Biomater. Artif. Organs* 18, (2004), 18-23.
49. Aoyagi S., Onishi H., Machida Y., Novel chitosan wound dressing loaded with minocycline for the treatment of severe burn wounds, *Int. J. Pharm.* 330, (2007), 138-145.
50. Krucińska I., Szosland L., Cisko R., Błasińska A., Komisarzyk A., Chilarski A., Bilaska J., Pilas B., A wound dressing material of dibutylchitin and chitin reconstituted therefrom, EU Patent WO/2005/099781.
51. Błasińska A., Krucińska I., Chrzanowski M., Dibutylchitin Nonwoven Biomaterials Manufactured Using Electrospinning Method, *Fibres Text. East. Eur.* 12(4); (2004), 51-55.
52. Kurtz S.M., *The UHMWPE Handbook*, Academic Press, New York, (2004).
53. Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Leong K.W., Biomedical applications of polymer-composite materials: a review, *Compos. Sci. Technol.* 61, (2001), 1189-1224.
54. http://www.dsm.com/en_US/html/hpf/medical_devices.htm (01.12.2009).
55. http://www.surgicalmesh.com/pp_mesh.htm (01.12.2009).
56. Struszczyk M.H., Innowacyjne siatki chirurgiczne do zaopatrywania ubytków tkanki łącznej, *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej nr 1005*, Łódź, (2007).
57. http://www.ids-plastics.com/plastics/europe/lenzing_plastics/ptfe/58_0/s_supplier_3.html (01.12.2009).
58. Walton R.L., Brown R.E., Tissue engineering of biomaterials for composite reconstruction: an experimental model, *Ann. Plast. Surg.* 30, (1993), 105-110.
59. Guidoin R., Maurel S., Chafke N., Thien H., Ze Z., Thermen M., Formichi M., Gosselin C., Expanded polytetrafluoroethylene arterial prostheses in humans: chemical analysis of 79 specimens, *Biomaterials* 14, (1993), 694-704.
60. Gumpenberger T., Heitz J., Bäuerle D., Kahr H., Graz I., Romanin C., Svorcik V., Leisch F., Adhesion and proliferation of human endothelial cells on photochemically modified polytetrafluoroethylene, *Biomaterials* 24, (2003), 5139-5144.

61. Chiesa R., Marone E.M., Tshomba Y., Logaldo D., Castellano R., Melissano G., Aortobifemoral Bypass Grafting Using Expanded Polytetrafluoroethylene Stretch Grafts in Patients with Occlusive Atherosclerotic Disease, *Ann. Vasc. Surg.* 23, (2009), 764-769.
62. Wong, R.K., Wichterman, L., Parson, S.D., Skin sparing nipple reconstruction with polytetrafluoroethylene implant, *Ann. Plast. Surg.* 61, (2008), 256-258.
63. van Det R.J., Vriens B.H.R., van der Palen J., Geelkerken R.H., Dacron or ePTFE for Femoro-popliteal Above-Knee Bypass Grafting: Short-and Long-term Results of a Multicentre Randomised Trial, *Eur. J. Vasc. Endovasc.* 37, (2009), 457-463.
64. Zannis K., Deux J.-F., Tzvetkov B., Nakashima K., Loisanche D., Rahmouni A., Kirsch M.E.W., Composite Freestyle Stentless Xenograft with Dacron Graft Extension for Ascending Aortic Replacement, *Ann. Thorac. Surg.* 87, (2009), 1789-1794.
65. Phaneuf M.D., Dempsey D.J., Bide M.J., Quist W.C., LoGerfo F.W., Coating of Dacron vascular grafts with an ionic polyurethane: a novel sealant with protein binding properties, *Biomaterials* 22, (2001), 463-469.
66. Pamuła E., Biomateriały dla inżynierii tkankowej. Badania nad kształtowaniem struktury i właściwości biologicznych poliestrów alifatycznych, *Prace monograficzne AGH Kraków, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków*, vol. 1 (2008).
67. Epple M., Herzberg O., Porous polyglycolide, *J. Biomed. Mater. Res.-B*, 43, (1998), 83-88.
68. Zhao G., Yin S., Liu G., Cen L., Sun J., Zhou H., Liu W., Cui L., Cao Y., In vitro engineering of fibrocartilage using CDMP1 induced dermal fibroblasts and polyglycolide, *Biomaterials* 30, (2009), 3241-3250.
69. Ashammakhi N., Mäkelä E.A., Törmälä P., Waris T., Rokkanen P., Effect of self-reinforced polyglycolide membrane on osteogenesis: an experimental study in rats, *Plast. Surg.* 23, (2000), 423-428.
70. Shikunami Y., Matsusue Y., Nakamura T., The complete process of bioresorption and bone replacement using devices made of forged composites of raw hydroxyapatite particles/poly l-lactide (F-u-HA/PLLA), *Biomaterials* 26, (2005), 5542-5551.
71. He L., Liao S., Quan D., Ngiam M., Chan C.K., Ramakrishna, S., Lu, J., The influence of laminin-derived peptides conjugated to Lys-capped PLLA on neonatal mouse cerebellum C17.2 stem cells, *Biomaterials*, 30, (2009), 1578-1586.
72. Fan J., Tang Ch.-Y., Tsui C.P., Computationon flexural properties of HA/PLLA composite using a cell model approach, *Acta Mech. Solid Sin.* 19, (2006), 18-25.
73. Sato T., Chen G., Ushida T., Ishii T., Ochiai N., Teteishi T., Tanaka J., Evaluation of PLLA-collagen hybrid sponge as a scaffold for cartilage tissue engineering, *Mater. Sci. Engin.* 24, (2004), 365-372.
74. Keskin D.S., Tezcaner A., Korkusuz P., Korkusuz F., Hasirci V., Collagen-chondrotin sulfate-based PLLA-SAIB-coated rhBMP-2 delivery system for bone repair, *Biomaterials* 26, (2005), 4023-4034.
75. Williams J.M., Adewunmi A., Schek R.M., Flanagan C.L., Krebsbach P.H., Feinberg P.H., Hollister S.J., Das S., Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering, *Biomaterials* 26, (2005), 4817-4827.
76. Kweon H., Yoo M.K., Park I.K., Kim T.H., Lee H.Ch., Lee H.-S., Oh J.-S., Akaike T., Cho Ch.-S., A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering, *Biomaterials* 24, (2003), 801-808.
77. Yang Q., Chen L., Shen X., Tan Z., Preparation of Polycaprolactone Tissue Engineering Scaffolds by Improved Solvent Casting/Particulate Leaching Method, *J. Macromol. Sci.-B* 45, (2006), 1171-1181.

78. Kim H.-W., Knowles J.C., Kim H.-E., Hydroxyapatite/poly(ϵ -caprolactone) composite coatings on hydroxyapatite porous bone scaffold for drug delivery, *Biomaterials* 25, (2004), 1279-1287.
79. Low S.W., Ng Y.J., Yeo T.T., Chou N., Use of Osteoplug™ polycaprolactone implants as novel burr-hole covers, *Singapore Med. J.* 50, (2009), 777-780.
80. Coombes A.G.A., Rizzi S.C., Williamson M., Barralet J.E., Downes S., Wallace W.A., Precipitation casting of polycaprolactone for applications in tissue engineering and drug delivery, *Biomaterials* 25, (2004), 315-325.
81. van Sterkenburg S.M.M., de la Riviere A.B., Vermeulen F.E.E., Sternal fixation with reorbable suture material, *Eur. J. Cardio-Thorac.* 4, (1990), 345.
82. Piotrowski W.P., Mayer-Zuchi U., The use of polyglactin 910-polydioxanon in the treatment of defects of the orbital roof, *J. Oral Maxil. Surg.* 57, (1999), 1301-1305.
83. Jank S., Emschhoff R., Schuchter B., Strobl H., Brandlmeier I., Norer B., Orbital floor reconstruction with flexible Etisorb patches, *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Radiol. Endod.* 95, (2003), 16-22.
84. Bruin P., Venstra G.J., Nijenhuis A.J., Pennings A.J., Design and synthesis of biodegradable poly(ester urethane) elastomer networks composed of non-toxic building blocks, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 9, (1988), 589-594.
85. Bruin P., Smedinga J., Pennings A.J., Jonkman M.F., Biodegradable lysine diisocyanate-based poly(glycolide-co- ϵ -caprolactone)-urethane network in artificial skin, *Biomaterials* 11, (1990), 191-295.
86. Spaans C.J., Belgraver V.W., Rienstra O., De Groot J.H., Veth R.P.H., Pennings A.J., Solvent-free fabrication of micro-porous polyurethane amide and polyurethane-urea scaffolds for repair and replacement of the knee-joint meniscus, *Biomaterials* 21, (2000), 2453-2460.
87. Li B., Yoshii T., Hafeman A.E., Nyman J.S., Wenke J.C., Guelcher S.A., The effects of rhBMP-2 released from biodegradable polyurethane/microsphere composite scaffolds on new bone formation in rat femora, *Biomaterials* 30, (2009), 6768-6779.
88. Li B., Davidson J.M., Guelcher S.A., The effect of the local delivery of platelet-derived growth factor from reactive two-component polyurethane scaffolds on the healing in rat skin excisional wounds, *Biomaterials* 30, (2009), 3486-3494.
89. Leong K.H., Ramakrishna S., Huang Z.M., Bibo G.A., The potential of knitting for engineering composites - a review, *Composites-A* 31, (2000), 197-220.
90. Błażewicz S., Stoch L., *Biomateriały Tom 4, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa*, (2003).
91. Campbell A.C., Rae P.S., Anterior cruciate reconstruction with the ABC carbon and polyester prosthetic ligament, *Ann. R. Coll. Surg. Engl.* 77, (1995), 349-350.
92. Jenkins D.H., McKibbin B., The role of flexible carbon-fibre implants as tendon and ligament substitutes in clinical practice. A preliminary report, *J. Bone Joint Surg. Br.* 62, (1980), 497-499.
93. Błażewicz S., Chłopek J., Litak A., Wajler C., Experimental study of mechanical properties of composite carbon screws *Biomaterials* 18, (1997), 437-439.
94. Błażewicz S., Wajler C., Chłopek J., Static and dynamic fatigue properties of carbon ligament prosthesis *J Biomed Mater Res* 32, (1996), 215-219.
95. Stodolak E., *Badania nad modyfikacją powierzchniową i wpływem włókien na materiał polimerowy i odpowiedź komórkową, Praca doktorska Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Kraków*, (2006).
96. Langer R., Vacanti J.P., Tissue engineering, *Science* 260, (1993), 920-926.

97. Olszewska-Słonińska D.M., Drewa T.A., Hodowla komórek, inżynieria tkankowa i medycyna regeneracyjna. Część I, Wiadomości Lekarskie LIX, (2006), 585-589.
98. Sipe J.D., Tissue engineering and reparative medicine, Ann. N.Y. Acad. Sci. 961, (2002), 1-9.
99. Langer R., Vacanti J.P., Artificial organs, Sci. Am. 273, (1995), 130-133.
100. Terada S., Sato M., Sevy A., Vacanti J.P., Tissue engineering in the twenty-first century, Yonsei Med. J. 41, (2000), 685-689.
101. Olszewska-Słonińska D.M., Drewa T.A., Styczyński J., Czajkowski R., Hodowla komórek, inżynieria tkankowa i medycyna regeneracyjna. Część II, Wiadomości Lekarskie LIX, (2006), 732-737.
102. Aebischer P., Schluep M., Deglon N., Joseph J.M., Hirt L., Heyd B., Goddard M., Hammang J.P., Zurn A.D., Kato A.C., Regli F., Baetge E.E., Intrathecal delivery of CNTF using encapsulated genetically modified xenogeneic cells in amyotrophic lateral sclerosis patients, Nat. Med. 2, (1996), 696-699.
103. Zurn A.D., Henry H., Schluep M., Aubert V., Winkel L., Eilers B., Bachmann C., Aebischer P., Evaluation of an intrathecal immune response in amyotrophic lateral sclerosis patients implanted with encapsulated genetically engineered xenogeneic cells, Cell. Transplant. 9, (2000), 471-484.
104. Thorsen F., Read T.A., Lund-Johansen M., Tysnes B.B., Bjerkvig R., Alginate-encapsulated producer cells: a potential new approach for the treatment of malignant brain tumors, Cell. Transplant. 9, (2000), 773-783.
105. Read T.A., Sorensen D.R., Mahesparan R., Enger P.O., Timpl R., Olsen B.R., Hjelstuen M.H., Haraldseth O., Bjerkvig R., Local endostatin treatment of gliomas administered by microencapsulated producer cells, Nat. Biotechnol. 19, (2001), 29-34.
106. Zieske J.D., Mason V.S., Wasson M.E., Meunier S.F., Nolte C.J., Fukai N., Olsen B.R., Parenteau N.L., Basement membrane assembly and differentiation of cultured corneal cells: importance of culture environment and endothelial cell interaction, Exp. Cell Res. 214, (1994), 621-633.
107. Germain L., Auger F.A., Grandbois E., Guignard R., Giasson M., Boisjoly H., Guerin S.L., Reconstructed human cornea produced in vitro by tissue engineering, Pathobiology 67, (1999), 140-147.
108. Griffith M., Hakim M., Shimmura S., Watsky M.A., Li F., Carlsson D., Doillon C.J., Nakamura M., Suuronen E., Shinozaki N., Nakata K., Sheardown H., Artificial human corneas: scaffolds for transplantation and host regeneration, Cornea 21, (2002), S54-S61.
109. Chirila T.V., An overview of the development of artificial corneas with porous skirts and the use of PHEMA for such an application, Biomaterials 22, (2001), 3311-3317.
110. Crawford G.J., Hicks C.R., Lou X., Vijayasekaran S., Tan D., Mulholland B., Chirila T.V., Constable I.J., The Chirila Keratoprosthesis: phase I human clinical trial, Ophthalmology 109, (2002), 883-889.
111. Sheridan R.L., Tompkins R.G., Burke J.F., Management of burn wounds with prompt excision and immediate closure, J. Intensive Care Med. 9, (1994), 6-17.
112. Bell E., Parenteau N., Gay R., Nolte C., Kemp P., Bilbo B., Ekstein B., Johnson E., The living skin equivalent: its manufacture, its organotypic properties and its responses to irritants, Toxic. Vitro 5, (1991), 591-596.
113. Bell E., Rosenberg M., Kemp P., Gay R., Green G.D., Muthukumaran N., Nolte C., Recipes for reconstituting skin, J. Biomech. Eng. 113, (1991), 113-119.

114. Eaglstein W.H., Alvarez O.M., Auletta M., Leffel D., Rogers G.S., Zitelli J.A., Norris J.E., Thomas I., Irondo M., Fewkes J., Hardin-Young J., Duff R.G., Sabolinski M.L., Acute excisional wounds treated with a tissue-engineered skin (Apligraf), *Dermatol. Surg.* 25, (1999), 195-201.
115. Chen S.C., Mullon C., Kahaku E., Watanabe F., Hewitt W., Eguchi S., Middleton Y., Arkadopoulos N., Rozga J., Solomon B., Demetriou A.A., Treatment of severe liver failure with a bioartificial liver, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 831, (1997), 350-360.
116. Mazariegos G.V., Kramer D.J., Lopez R.C., Shakil A.O., Rosenbloom A.J., DeVera M., Giraldo M., Grogan T.A., Zhu Y., Fulmer M.L., Amiot B.P., Patzer J.F., Safety observations in phase I clinical evaluation of the Excorp Medical Bioartificial Liver Support System after the first four patients, *ASAIO J.* 47, (2001), 471-475.
117. Patzer J.F., Advances in bioartificial liver assist devices, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 944, (2001), 320-333.
118. Kin T., Iwata H., Aomatsu Y., Ohyama T., Kanehiro H., Hisanaga M., Nakajima Y., Xenotransplantation of pig islets in diabetic dogs with use of a microcapsule composed of agarose and polystyrene sulfonic acid mixed gel, *Pancreas* 25, (2002), 94-100.
119. Lanza R.P., Ecker D.M., Kухtreiber W.M., Marsh J.P., Ringeling J., Chick W.L., Transplantation of islets using microencapsulation: studies in diabetic rodents and dogs, *J. Mol. Med.* 77, (1999), 206-210.
120. Griffith L.G., Naughton G., Tissue Engineering-Current Challenges and Expanding Opportunities, *Science* 295, (2002), 1009-1014.
121. Naumann A., Rotter N., Bujia J., Aigner J., Tissue engineering of autologous cartilage transplants for rhinology, *Am. J. Rhinol.* 12, (1998), 59-63.
122. Freed L.E., Langer R., Martin I., Pellis N.R., Vunjak-Novakovic G., Tissue engineering of cartilage in space, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94, (1997), 13885-13890.
123. Kadiyala S., Jaiswal N., Bruder S.P., Culture expanded, bone marrow derived mesenchymal stem cells can regenerate a critical-sized segmental bone defect, *Tissue Eng.* 3, (1997), 173-185.
124. Petite H., Viateau V., Bensaid W., Meunier A., de Pollak C., Bourguignon M., Oudina K., Sedel L., Guillemain G., Tissue-engineered bone regeneration, *Nat. Biotechnol.* 18, (2000), 959-963.
125. Quarto R., Mastrogiacomo M., Cancedda R., Kutepov S.M., Mukhachev V., Lavroukov A., Kon E., Marcacci M., Repair of large bone defects with the use of autologous bone marrow stromal cells, *N. Engl. J. Med.* 344, (2001), 385-386.
126. Hagege A.A., Carrion C., Menasche P., Vilquin J.T., Dubuc D., Marolleau J.P., Desnos M., Bruneval P., Viability and differentiation of autologous skeletal myoblast grafts in ischemic cardiomyopathy, *Lancet* 361, (2003), 491-492.
127. Menasche P., Skeletal muscle satellite cell transplantation, *Cardiovasc. Res.* 58, (2003), 351-357.
128. Reinecke H., Poppa V., Murry C.E., Skeletal muscle stem cells do not transdifferentiate into cardiomyocytes after cardiac grafting, *J. Mol. Cell Cardiol.* 34, (2002), 241-249.
129. Radisic M., Euloth M., Yang L., Langer R., Freed L.E., Vunjak-Novakovic G., High-density seeding of myocyte cells for cardiac tissue engineering, *Biotechnol. Bioeng.* 82, (2003), 403-414.
130. <http://www.apligraf.com> (07.12.2009).
131. <http://www.dermagraft.com> (07.12.2009).

132. <http://www.biotissue.de/en-ProductsPatientsBioSeedCIntroduction.html> (07.12.2009).
133. Vollath D., *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, (2008).
134. Larese R.F., D'Agostin F., Crosera M., Adami G., Renzi N., Bovenzi M., Maina, G., Human skin penetration of silver nanoparticles through intact and damaged skin, *Toxicology* 255, (2009), 33-37.
135. Yates C.C., Whaley D., Babu R., Zhang J., Krishna P., Beckman E., Pasculle A.W., Wells A., The effect of multifunctional polymer-based gels on wound healing in full thickness bacteria-contaminated mouse skin wound models, *Biomaterials* 28, (2007), 3977-3986.
136. Illić V., Šaponjić Z., Vodnik V., Potkonjak B., Jovančić P., Nedeljković J., Radetić M., The influence of silver content on antimicrobial activity and color of cotton fabrics functionalized with Ag nanoparticles, *Carbohydr. Polym.* 78, (2009), 564-569.
137. Blaker J.J., Nazhat S.N., Boccaccini A.R., Development and characterisation of silver-doped bioactive glass-coated sutures for tissue engineering and wound healing applications, *Biomaterials* 25, (2004), 1319-1329.
138. Arora S., Jain J., Rajwade J.M., Paknikar K.M., Cellular responses induced by silver nanoparticles: In vitro studies, *Toxicol. Lett.* 179, (2008), 93-100.
139. Holder I.A., Durkee P., Supp A.P., Boyce S.T., Assessment of a silver-coated barrier dressing for potential use with skin grafts on excised burns, *Burns* 29, (2003), 445-448.
140. Schouten C., van den Beucken J.J.J.P., de Jonge L.T., Bronkhorst W.M., Meijer G.J., Spauwen P.H.M., Jansen, J.A., The effect of alkaline phosphatase coated onto titanium alloys on bone responses in rats, *Biomaterials* 20, (2009), 6407-6417.
141. Lu X., Lv X., Sun Z., Zheng Y., Nanocomposites of poly(L-lactide) and surface-grafted TiO₂ nanoparticles: Synthesis and characterization, *Eur. Polym. J.* 44, (2008), 2476-2481.
142. Brammer K.S., Oh S., Cobb Ch.J., Bjursten L.M., van der Heyde H., Jin S., Improved bone-forming functionality on diameter-controlled TiO₂ nanotube surface, *Acta Biomater.* 5, (2009), 3215-3223.
143. Lübke A.S., Alexiou Ch., Bergemann Ch., Clinical Applications of Magnetic Drug Targeting, *J. Surg. Res.* 95, (2001), 200-206.
144. Brusentsov N.A., Gogosov V.V., Brusentsova T.N., Sergeev A.V., Jurchenko N.Y., Kuznetsov A.A., Kuznetsov O.A., Shumakov L.I., Evaluation of ferromagnetic fluids and suspensions for the site-radiofrequency-induced hyperthermia of MX11 sarcoma cells in vitro, *J. Magn. Magn. Mater.* 225, (2001), 113-117.
145. Jordan A., Scholz R., Maier-Hauff K., Johannsen M., Wust P., Nadobny J., Schirra H., Schmidt H., Deger S., Loening S., Lanksch W., Felix R., Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia *J. Magn. Magn. Mater.* 225, (2001), 118-126.
146. Maier-Hauff K., Rothe R., Scholz R., Gneveckow U., Wust P., Thiesen B., Feussner A., von Deimling A., Waldoefner N., Felix R., Jordan A., Intracranial Thermotherapy using Magnetic Nanoparticles Combined with External Beam Radiotherapy: Results of a Feasibility Study on Patients with Glioblastoma Multiforme, *J. Neuro-Oncol.* 81, (2007), 53-60.
147. Weissleder R., Cheng H.-Ch., Bogdanova A., Bogdanov Jr., A., Magnetically labeled cells can be detected by MR imaging, *J. Magn. Reson. Imag.* 7, (2005), 258-263.

148. Bulte J.W.M., de Cuyper M., Despres D., Frank J.A., Relaxometry, magnetometry, and EPR evidence for three magnetic phases in the MR contrast agent MION-46L, *J. Magn. Magn. Mater.* 194, (1999), 217-223.
149. Kam N.W.S., Liu Z., Dai H., Carbon Nanotubes as Intracellular Protein Transporters: Generality and Biological Functionality, *J. Am. Chem. Soc.* 127, (2005), 6021-6026.
150. Harrison B.S., Atala A., Carbon nanotube applications for tissue engineering, *Biomaterials* 28, (2007), 344-353.
151. Bianco A., Kostarelos K., Prato M., Applications of carbon nanotubes in drug delivery, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 9, (2005), 674-679.
152. Vallet-Regi M., Gonzalez-Calbet J.M., Calcium phosphates as substitution of bone tissues, *Prog. Solid State Ch.* 32, (2004), 1-31.
153. Søballe, K., Hydroxyapatite ceramic coating for bone implant fixation: Mechanical and histological studies in dogs, *Acta Orthopaed.* 64, (1993), 1-58.
154. Ramesh S., Tan, C.Y., Peralta C.L., Teng W.D., The effect of manganese oxide on the sinterability of hydroxyapatite, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8, (2007), 257-263.
155. Ziętek M., Konopka T., Radwan-Oczko M., Alloplastyczne wszczepy hydroksyapatytowe w leczeniu zapaleń przyzębia, *Polimery w Medycynie* 25, (1995), 25-32.
156. Ślósarczyk A., Znaczenie różnych form bioceramiki hydroksyapatytowej dla medycyny, *Stomat. Współczesna* 4, (1997), 342-346.
157. Oonishi H., Orthopedic applications of hydroxyapatite, *Biomaterials* 12, (1991), 171-178.
158. Chen F., Lam W.M., Lin C.J., Qiu G.X., Wu Z.H., Luk K.D.K., Lu W.W., Biocompatibility of electrophoretical deposition of nanostructured hydroxyapatite coating on roughen titanium surface: In vitro evaluation using mesenchymal stem cells, *J. Biomed. Mater. Res.-B* 82B, (2007), 183-191.
159. Deng X., Hao J., Wang Ch., Preparation and mechanical properties of nanocomposites of poly(D,L-lactide) with Ca-deficient hydroxyapatite nanocrystals, *Biomaterials* 22, (2001), 2867-2873.
160. Wang S., Kempen D.H.R., Yaszemski M.J., Lu L., The roles of matrix polymer crystallinity and hydroxyapatite nanoparticles in modulating material properties of photo-crosslinked composites and bone marrow stromal cell responses, *Biomaterials* 30, (2009), 3359-3370.
161. Zaffe D., Bertoldi C., Consolo U., Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules, *Biomaterials* 25, (2004), 3837-3844.
162. Porter A.E., Taak P., Hobbs L.W., Coathup M.J., Blunn G.W., Spector M., Bone bonding to hydroxyapatite and titanium surfaces on femoral stems retrieved from human subjects at autopsy, *Biomaterials* 25, (2004), 5199-5208.
163. Nie X., Leyland A., Matthews A., Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using anodization and electrophoresis, *Surf. Coat. Tech.* 125, (2000), 407-414.
164. Peltola T., Jokinen M., Veittola S., Rahiala H., Yli-Urpo A., Influence of sol and stage of spinnability on in vitro bioactivity and dissolution of sol-gel-derived SiO₂ fibers, *Biomaterials* 22, 2001, 589-598.
165. Hench L.L., Bioceramics-From Concept to Clinic, *J. Am. Ceram. Soc.* 74, (1991), 1487-1510.
166. Hench L.L., Bioceramic *J. Am. Ceram. Soc.* 81, (1998), 1705-1728.

167. Yukna R.A., Evans G.H., Aichelmann-Reidy H.B., Meyer E.T., Clinical Comparison of Bioactive Glass Bone Replacement Graft Material and Expanded Polytetrafluoroethylene Barrier Membrane in Treating Human Mandibular Molar Class II Furcations, *J. Periodontol.* 72, (2001), 125-133.
168. Yilmaz S., Efouglu E., Kilic A.R., Alveolar ridge reconstruction and/or preservation using root form bioglass cones, *J. Clin. Periodontol.* 25, (1998), 832-839.
169. Zamet J.S., Darbar U.R., Griffiths G.S., Bulman J.S., Brägger U., Bürgin W., Newman, H.N., Particulate bioglass® as a grafting material in the treatment of periodontal intrabony defects *J. Clin. Periodontol.* 24, (1997), 410-418.
170. Ray S.S., Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* 28, (2003), 1539-1641.
171. Zhuang H., Zheng J.P., Gao H., De Yao K., In vitro biodegradation and biocompatibility of gelatin/montmorillonite-chitosan intercalated nanocomposite, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 18, (2007), 951-957.
172. Ramay, H.R.R., Zhang, M., Biphasic calcium phosphate nanocomposite porous scaffolds for load-bearing bone tissue engineering, *Biomaterials* 25, (2004), 5171-5180.
173. Kim H.-W., Noh Y.-J., Koh Y.-H., Kim H.-E., Enhanced performance of fluorine substituted hydroxyapatite composites for hard tissue engineering, *Mater. Medicine* 14, (2003), 899-904.
174. Kong Y.-M., Bae Ch.-J., Lee S.-H., Kim H.-W., Kim H.-E., Improvement in biocompatibility of $ZrO_2-Al_2O_3$ nano-composite by addition of HA, *Biomaterials* 26, (2005), 509-517.
175. Ito Y., Hasuda H., Kamitakahara M., Ohtsuki Ch., Tanihara M., Kang I.-K., Kwon O.H., A composite of hydroxyapatite with electrospun biodegradable nanofibres as a tissue engineering material, *J. Biosci. Bioeng.* 100, (2005), 43-49.
176. Li Ch., Jin H.-J., Botsaris G.D., Kaplan D.L., Silk apatite composites from electrospun fibres, *J. Mater. Res.* 20, (2005), 3374-3384.
177. Yoshimoto H., Shin M., Terai H., Vacanti J.P., A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 24, (2003), 2077-2082.
178. Shields K.J., Beckman M.J., Bowlin G.L., Wayne J.S., Mechanical Properties and Cellular Proliferation of Electrospun Collagen Type II, *Tissue Eng.* 10, (2004), 1510-1517.
179. Subramanian A., Vu D., Larsen G.F., Lin H.-Y., Preparation and evaluation of the electrospun chitosan/PEO fibers for potential applications in cartilage tissue engineering, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 16, (2005), 861-873.
180. Shin H.J., Lee Ch.H., Cho I.H., Kim Y.-J., Lee Y.-J; Kim I.A., Park K.-D., Yui N., Shin J.-W., Electrospun PLGA nanofiber scaffolds for articular cartilage reconstruction: mechanical stability, degradation and cellular responses under mechanical stimulation in vitro, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 17, (2006), 103-119.
181. Neumann T., Hauschka S.D., Sanders J.E., Tissue Engineering of Skeletal Muscle Using Polymer Fiber Arrays, *Tissue Eng.* 9, (2003), 995-1003.
182. Riboldi S.A., Sampaoli M., Neuenschwander P., Cossu G., Mantero S., Electrospun degradable polyesterurethane membranes: potential scaffolds for skeletal muscle tissue engineering, *Biomaterials* 26, (2005), 4606-4615.
183. Sahoo S., Ouyang H., Goh C.-H.J., Goh Tay, T.E., Toh S.L., Characterization of a Novel Polymeric Scaffold for Potential Application in Tendon/Ligament Tissue Engineering, *Tissue Eng.* 12, (2006), 91-99.

184. Jeong L., Yeo I.-S., Kim H.N., Yoon Y., Jang D.H., Jung S.Y., Min B.-M., Park W.H., Plasma-treated silk fibroin nanofibers for skin regeneration, *Int. J. Biolog. Macromol.* 44, (2009), 222-228.
185. Noh H.K., Lee S.W., Kim J.-M., Oh J.-E., Kim K.-H., Chung Ch.-P., Choi S.-Ch., Park W.H., Min B.-M., Electrospinning of chitin nanofibers: Degradation behavior and cellular response to normal human keratinocytes and fibroblasts, *Biomaterials* 27, (2006), 3934-3944.
186. Laurencin C.T., Nair L.S., *Nanotechnology and Tissue Engineering: The scaffolds*, CRC Press Taylor&Francis Group, Boca Raton, (2008).
187. Oksman K., Skrifvars M., Selin J.-F., Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, *Comp. Sci. Technol.* 63, (2003), 1317-1324.
188. Rabiej M., Rabiej S., Analiza rentgenowskich krzywych dyfrakcyjnych polimerów za pomocą programu komputerowego WAXFIT Publishing House ATH, Bielsko-Biała, (2006).
189. Rabiej M., Application of the genetic algorithms and multi-objective optimisation to the resolution of X-Ray diffraction curves of semicrystalline polymers, *Fibres Text. East. Eur.* 11, (2003), 83-87.
190. Rabiej M., Application of multicriterial optimization of crystallinity degree of semicrystalline polymers, *Polimery* 48, (2003), 288-295.
191. Draget K.I., Smidsrød O., Skjåk-Bræk G., *Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry. Properties, Production, and Patents: Alginates from Algae*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, (2005).
192. Draget I.K., Skjåk-Bræk G., Christensen B.E., Gåserød O., Smidsrød O., Swelling and partial solubilization of alginic acid gel beads in acidic buffer, *Carbohydr. Polym.* 29, (1996), 209-215.
193. Boguń M., Mikołajczyk T., Sorption and Tensile Strength Properties of Selected Fibres of Cupric Alginate *Fibres Text. East. Eur.* 16(4), (2008), 39-42.
194. Wołowska-Czapnik D., Nowej generacji włókna alginianowe do zastosowań medycznych, Praca doktorska, Politechnika Łódzka, Łódź, (2006).
195. Haberkro K., Haberkro M., Pyda W., Pędzich Z., Chłopek J., Mozgawa W., Bućko M., Sawicki B., Patent nr PL 202549 B1 (2009).
196. Ziabicki A., *Fizyka procesów formowania włókien z polimerów naturalnych i syntetycznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, (1970).
197. Boguń M., Mikołajczyk T., Rabiej S., Effect of formation conditions on the structure and properties of nanocomposite alginate fibers, *J. App. Polym. Sci.* 114, (2009), 70-82.
198. Boguń M., Rheological Properties of Sodium Alginate Spinning Solutions with Ceramic Nanoadditives, *Fibres Text. East. Eur.* 17(5), (2009), 17-22.
199. Mikołajczyk T., Boguń M., Rheological properties of spinning solutions polyacrylonitrile in dimethylformamide containing ceramic nanoparticles, *Fibres Text. East. Eur.* 13(1), (2005), 28-31.
200. Mikołajczyk T., Olejnik M., Rheological Properties of Spinning Solutions of a Modified Polyimidoamide Containing Ceramic Nanoparticles, *Fibres Text. East. Eur.* 13(1), (2005), 24-27.
201. Boguń M., Nowej generacji prekursorowe włókna PAN zawierające ceramiczne nanododatki, Praca doktorska, Politechnika Łódzka, (2007).
202. Ferguson J., Kembłowski Z., *Reologia stosowana płynów*, Wydawnictwo Marcus s.c., Łódź, (1995).

203. Mikołajczyk T., Boguń M., Szparaga G., Influence of the Type Monmorillonite and the Conditions of Fibre Formation from Polyacrylonitrile Nanocomposite on the Fibre Properties, *Fibres Text. East. Eur.* 15(3), (2007), 25-31.
204. Stodolak E., Paluszkiwicz C., Boguń M., Blazewicz M., Nanocomposite fibres for medical applications, *J. Molecular Struc.* 924-926, (2009), 208-213.
205. Boguń M., Rabiej S., The influence of fiber formation on the structure and properties of nanocomposite alginate fibers containing tricalcium phosphate or montmorillonite, *Polym. Compos.* - w druku.
206. Boguń M., Nanocomposite Calcium Alginate Fibres containing SiO₂ and Bioglass, *Fibres Text. East. Eur.* - w druku.
207. Nagy V., Vas L.M., Pore Characteristic Determination with Mercury Porosimetry in Polyester Staple Yarns, *Fibres Text. East. Eur.* 13(3), (2005), 21-26.
208. Lipp-Symonowicz B., Fizyko-Chemiczne aspekty procesu barwienia i rozjaśniania optycznego włókien, *Polska Akademia Nauk, Łódź*, (2003).
209. Mikołajczyk T., Rabiej S., Boguń M., Analysis of the structural parameters of polyacrylonitrile fibers containing nano-hydroxyapatite, *J. App. Polym. Sci.* 101, (2006), 760-765.
210. Mikołajczyk T., Boguń M., Rabiej S., Comparative analysis of the structural parameters and strength properties of polyacrylonitrile fibers containing ceramic nanoadditives, *J. App. Polym. Sci.* 105, (2007), 2346-2350.
211. Atkins E.D.T., Nieduszynski I.A., Mackie W., Parker K.D., Smolko E.E., Structural components of alginic acid. I. The crystalline structure of poly-β-D-mannuronic acid. Results of X-ray diffraction and polarized infrared studies, *Biopolymers* 12, (1973), 1865-1878.
212. Sikorski P., Frode M., Skjak-Bræk G., Stokke B.T., Evidence for Egg-Box-Compatible Interactions in Calcium-Alginate Gels from Fiber X-ray Diffraction, *Biomacromolecules* 8, (2007), 2098-2103.
213. Fabia J., Ślusarczyk C., Gawłowski A., Supramolecular Structure of Alginate Fibres for Medical Applications Studied by Means of WAXS and SAXS Methods, *Fibres Text. East. Eur.* 13(5), (2005), 114-117.
214. Katti K.S., Biomaterials in total joint replacement, *Colloid Surface B* 39, (2004), 133-142.
215. Polanyi M., Das Röntgen-Faserdiagramm *Z. Physik* 7, (1921), 149-180.
216. Urbańczyk G., Fizyka włókna, WNT Warszawa, (1970).
217. Hermans P.H., Platzek P., The Deformation Mechanism and the Fine Structure of Hydrate Cellulose. IX. The Theoretical Relation Between Swelling Anisotropy and the Characteristic Double Refraction of Oriented Filaments, *Kolloid Z.* 88, (1939), 68.
218. Alexander L., *X-ray Diffraction Methods In Polymer Science* Wiley, New York, (1969).
219. Mikołajczyk T., Modyfikacja sposobu wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej* nr 781, Łódź (1997).
220. Król P., Badania nad strukturą makroskopową włókien nanokompozytowych, Praca dyplomowa Politechnika Łódzka, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, (2009).
221. Janowska G., Mikołajczyk T., Wołowska-Czapnik D., Boguń M., Effect of the fibre-forming material structure and silica nanoparticles. Thermal properties of alginate fibres, *J. Therm. Anal. Cal.* 82, (2005), 613-618.

222. Mikołajczyk T., Rabiej S., Olejnik M., Analysis of the amount and type of montmorillonite on the supermolecular structure, porosity, and properties of polyimidoamide fibres, *J. App. Polym. Sci.* 105, (2007), 1937-1946.
223. Mikołajczyk T., Olejnik M., Effect of fiber-forming conditions and type of MMT modifier on the structure and properties of multifunctional polyimideamides nanocomposite fibres, *J. App. Polym. Sci.* 103, (2007), 2940-2944.
224. Boguń M., Mikołajczyk T., Sorption and Tensile Strength Properties of Selected Fibres of Cupric Alginate, *Fibres Text. East. Eur.* 4, (2008), 39-42
225. Mikołajczyk T., Wołowska-Czapnik D., Boguń M., A new generation of fibers from alginic acid for dressing materials, *J. App. Polym. Sci.* 107, (2008), 1670-1677.
226. Boguń M., Mikołajczyk T., Szparaga G., Kurzak A., Water-soluble nanocomposite sodium alginate fibres, *Fibers and Polymers* - w druku.
227. Mikołajczyk T., Boguń M., Kurzak A., Szparaga G., Zinc Alginate Fibres with a Tricalcium Phosphate (TCP) Nanoadditive, *Fibres Text. East. Eur.* 17(2), (2009), 12-18.
228. Boguń M., Mikołajczyk T., Rabiej S.,; Stodolak E., Effect of the Presence of Nanoadditives on the Structure and Properties of Calcium Alginate Fibres, *Inżynieria Biomateriałów* 89-91, (2009), 188-192.
229. Stodolak E., Błażewicz M., Boguń M., Szparaga G., Bioactive composites with resorbable matrix and nanocomposite fibres for regenerative medicine, *Materiały konferencyjne 22nd European Conference on Biomaterials, Lausanne (Szwajcaria) 2009.*
230. Stodolak E., Gadomska K., Łącz A., Boguń M., Polymer-ceramic nanocomposites for applications in the bone surgery *Journal of Physics: Conference Series* 146, (2009), 012026.

ABSTRACT

The use of nanotechnology in the production of alginate fibres has made it possible to give them unique osteoconductive and osteoinductive properties, which depend on the type of ceramic nanoadditive introduced into the material. These fibres are used for the production of biocomposites together with a less easily resorbable polymer, poly- ϵ -caprolactone (PCL). According to the polymer-fibrous composite model described in the paper, the presence in it of the more easily resorbable fibrous components will cause a system of pores to form in the implant material, facilitating the proliferation of cells.

As a result of work in two subject areas relating to the production of nanocomposite fibres and of biocomposites containing them, conditions were worked out for the production of fibres from calcium alginate, containing the nanoadditives HAp, TCP, SiO₂, bioglass and MMT. A determination was made of their supramolecular structure, porosity, sorption properties and strength. The biocomposites made from these fibres were evaluated in terms of their mechanical and physicochemical properties and their stimulating effect on cell growth processes.

Based on analysis of the properties of the polymer and of the nanoadditives used, rheological properties of the spinning solutions, conditions of the fibre forming process and the structure and properties of alginate fibres, a general rule was developed concerning the production of nanocomposite calcium alginate fibres intended for making polymer-fibrous composites. It was found that, for the obtained nanocomposite calcium alginate fibres containing ceramic nanoadditives with defined chemical structure (with the exception of bioglass), it is advantageous, with regard to the achievement of a tenacity of 22–24 cN/tex, to carry out the forming process with a positive value of pull-out at the as-spun draw ratio of +70% and with the maximum deformation achievable for the fibres in question at the drawing stage.

The hypothesis adopted in the work has been proved: that the properties of nanocomposite calcium alginate fibres are determined not only by the total deformation, but also by the deformation of the still liquid stream and the value of the stresses under which the deformation processes (solidification and drawing) take place at the various stages of fibre production. The basis for proof of the hypothesis is provided by comparative analyses of the effect of pull-out at the as-spun draw ratio and deformation at the drawing stage on the structure and properties of alginate fibres containing different types of ceramic nanoadditive.

The tests carried out have made it possible to formulate a probable mechanism for the solidification process and to describe the process of drawing of nanocomposite alginate fibres. The progress of the solidification of alginate fibres depends on the speed and mutual relations of three processes: ion diffusion, gel formation and phase separation. Their course, and the formation of the structure at this stage, are affected by the fact that they take place within the field of stresses resulting from the presence of a lengthwise velocity gradient, which is dependent

on the value of pull-out at the as-spun draw ratio and related to the force with which the fibre is collected.

In the second subject area, relating to the production of biocomposites, a hypothesis was proved involving the assumption that the obtained polymer-fibrous composites display features of a multifunctional composite, with good mechanical properties. It was shown that polymer-fibrous composites based on poly- ϵ -caprolactone and nanocomposite fibres made from calcium alginate constitute an interesting biomaterial, due to the possibility of designing material properties depending on the content by mass of the fibrous phase and on the nature of the nanoadditive used. In this subject area, tests were made of the stimulating action of nanoadditives (present in the material of the alginate fibres) on the process of cell growth, using a cell line of osteoblasts. Simultaneously conducted tests of the level of interleukins (IL6, IL10, THN- α), being markers of inflammation, showed a fall in the secretion of those interleukins as early as the seventh day of incubation.

CHARAKTERYSTYKA ZAWODOWA AUTORA

Dr inż. Maciej Boguń ukończył w 2003 roku studia na Wydziale Inżynierii i Marketingu Tekstyliów, uzyskując dyplom mgr inż. ze specjalizacją Towaroznawstwo Włókiennicze. Tematyka jego pracy dyplomowej realizowanej w Katedrze Włókien Sztucznych dotyczyła wytwarzania włókien alginianowych i zatytułowana była "Zawierające nanododatki włókna alginianowe do zastosowań medycznych".

Od 2003 roku mgr inż. Maciej Boguń był doktorantem Studium Doktoranckiego uruchomionego na Wydziale. W roku 2006 uzyskał stypendium Programu WIDDOK współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz Budżetu Państwa, a w roku 2007 otrzymał stypendium krajowe dla młodych uczonych "Start" Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

Pracę doktorską zatytułowaną "Nowej generacji prekursorowe włókna PAN z nanododatkami ceramicznymi" wykonaną pod kierunkiem dr hab. Teresy Mikołajczyk, prof. PŁ obronił w 2007 roku. Praca ta została uznana za wyróżniającą się. Jego zainteresowania naukowe dotyczą głównie dziedziny formowania włókien nanokompozytowych z różnych polimerów włóknotwórczych oraz wytwarzanie z ich udziałem biokompozytów przeznaczonych do zastosowań w medycynie regeneracyjnej. Wiedzę z dziedziny inżynierii biomateriałowej pogłębił w ramach ukończonego w 2006 roku z wynikiem bardzo dobrym Studium Podyplomowego "Biomateriały – materiały dla medycyny" na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie. W 2005 roku ukończył także Studium Podyplomowe "Sieci komputerowe Microsoft" organizowane przez Wyższą Szkołę Humanistyczno-Ekonomiczną w Łodzi. Był uczestnikiem Szkoły Analizy Termicznej w 2008 r. prowadzonej przez Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie oraz Polskie Towarzystwo Kalorymetrii i Analizy Termicznej im. W. Świątosławskiego. W roku 2005 był słuchaczem Summer School w Libercu (Czechy).

Od 2007 roku jest zatrudniony w Katedrze Włókien Sztucznych na stanowisku technologa w ramach Grantów badawczych. Był głównym wykonawcą 7 projektów badawczych realizowanych w Zespole Formowania Włókien i Biomateriałów Katedry Włókien Sztucznych, przy współpracy z AGH Kraków. Projekty te dotyczyły opracowania warunków wytwarzania nanokompozytowych włókien z polialkoholu winylowego, włókien alginianowych oraz uzyskanych z ich udziałem biomateriałów na bazie różnych resorbowalnych polimerów. Uczestniczył także w realizacji projektów dotyczących wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych modyfikowanych nanododatkami ferromagnetycznymi, bądź nanorurkami węglowymi. Jest kierownikiem będącego na ukończeniu projektu badawczego habilitacyjnego. W 2009 roku uzyskał stypendium habilitacyjne J.M. Rektora PŁ.

Dorobek naukowy Autora w latach 2004-2009 obejmuje 26 prac opublikowanych (we współautorstwie bądź samodzielnie) w renomowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej, 14 pełnotekstowych publikacji pokonferencyjnych (we współautorstwie bądź samodzielnie) oraz 7 komunikatów na konferencjach krajowych bądź międzynarodowych (we współautorstwie bądź samodzielnie). Autor jest również współautorem 1 zgłoszenia patentowego.

Dorobek naukowy związany z pracą habilitacyjną obejmuje 8 prac opublikowanych (we współautorstwie bądź samodzielnie) w renomowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej, 3 pełnotekstowe publikacje pokonferencyjne (we współautorstwie bądź samodzielnie) oraz 4 komunikaty na konferencjach krajowych bądź międzynarodowych (we współautorstwie bądź samodzielnie).

Autor był także recenzentem prac w Journal Applied Polymer Science i Fibres & Textiles in Eastern Europe, jak również jest recenzentem projektów POIG.

Uczestniczył aktywnie w pracach organizacyjnych Wydziału dotyczących rekrutacji. Jest także kierownikiem Studium Podyplomowego "Nanotechnologie w Inżynierii Materiałów Polimerowych, Biomateriałach i Włókiennictwie.

