

WŁÓKNA CELULOZOWE Z UDZIAŁEM ALGINIANU

Barbara Niekraszewicz, Anita Sochacka

*Katedra Inżynierii Mechanicznej, Informatyki Technicznej i Chemii Materiałów
Polimerowych
Politechnika Łódzka*

DOI 10.34658/9788366741805.1

1. Wstęp

Polimery naturalne stale wzbudzają zainteresowanie chemii, biochemii, medycyny, farmakologii, biotechnologii czy włókiennictwa, a nade wszystkim producentów materiałów opatrunkowych. Opatrunki są ciągle unowocześniane, coraz bardziej funkcjonalne i w coraz większym stopniu spełniają wymagania lekarzy. Kluczową rolę odgrywają w tym takie polimery naturalne, jak celuloza, chityna/chitozan czy alginiany. Są to polimery biodegradowalne, a więc ekologiczne i przyjazne środowisku. Od lat zapotrzebowanie na włókna z nich wytworzone lub produkowane z ich udziałem rośnie. Biogodność, dobra absorpcja czy jonowymienność to cechy, które są szczególnie ważne przy wytwarzaniu takich produktów, jak materiały opatrunkowe, podłoża do hodowli komórkowych czy resorbowalne implanty.

Chitozan i alginian są biogodne, a dodatkowo obdarzone są unikalnymi właściwościami, do których można zaliczyć przyspieszanie gojenia ran, zdolność do spęczniania i tworzenia żeli w przypadku alginianu oraz antybakteryjność w przypadku chitozanu. To czyni je bardzo atrakcyjnymi surowcami do wytwarzania funkcjonalnych włókien i tekstyliów, szczególnie medycznych. Ograniczeniem może być zbyt wysoka cena, stąd podejmowane są próby przeniesienia ich unikalnych właściwości poprzez wytworzenie włókna kompozytowego. Wzbogacenie tworzywa włókien z jednego polimeru naturalnego innym naturalnym nie zakłóci ich korzystnych cech wspólnych, a sprawi, że nowe zmodyfikowane włókno przynajmniej w części zyska unikalne właściwości drugiego polimeru. Wprowadzenie do struktury włókna celulozowego innego polimeru naturalnego poprawi jego funkcjonalność i poszerzy spektrum działania, co jest zgodne z obecnie panującymi trendami ogólnościowymi¹.

Wiele ośrodków naukowych prowadzi badania nad tworzeniem materiałów kompozytowych złożonych z dwóch bądź z trzech polimerów naturalnych. Pierwsze doświadczenia nad tworzeniem struktur alginianu z celulozą dotyczyły otrzymywania makroporowatych żeli celulozowo-alginianowych i ich wyniki pokazały słuszność obranego kierunku badań. Alginian sodu rozpuszczono w rozpuszczalniku o składzie: 6%wag.NaOH/4%wag.mocznik/90% wag.woda. Celulozę w postaci proszku

¹ Mather R., *Chemistry of Textile Fibres*, (2nd Edition), Royal Society of Chemistry, 2015, s. 128.

rozpuszczano również w tym samym rozpuszczalniku. Tak przygotowane roztwory zmieszano razem i sieciowano epichlorohydryną. Otrzymane żełe charakteryzowały się mikroporowatą strukturą i bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz bardzo wysokim współczynnikiem spęcznienia w wodzie².

Przeprowadzono też próby otrzymania włókien celulozowo-alginianowych. Dotyczyły one obróbki wykończalniczej włókien bawełnianych lub lyocell polegającej na napawaniu włókien wodnym roztworem alginianu sodu, a następnie jonowym sieciowaniu łańcuchów alginianowych i celulozowych jonami Cu(II). Po napawaniu włókna poddawano redukcji generując w ten sposób nanocząstki miedzi. Włókna takie charakteryzowały się dobrymi parametrami mechanicznymi i dobrą aktywnością biobójczą³.

Włókna bawełniane poddano również obróbce roztworem alginianu sodu, w którym rozprowadzono otrzymane wcześniej nanocząstki tlenku cynku. Tak zmodyfikowane włókna charakteryzowała bardzo dobra aktywność biologiczna. Włókna z powodzeniem mogą być stosowane na materiały opatrunkowe⁴. Funkcjonalne wykończenia tekstyliów, w których użyto alginian, przeprowadzono stosując powlekanie nanokompozytowe lub sieciujące jonowo. Alginiany w tych wykończeniach były nośnikami nanocząstek srebra, cynku czy miedzi. Pokrywano nimi różne rodzaje włókien, m.in. bawełnę i włókna celulozowe z bambusa⁵.

Nowe mieszane biowłókna z celulozy bakteryjnej i alginianu otrzymano z roztworu celulozy i alginianu w wodnym roztworze LiOH/mocznik/tiomocznik przez koagulację w 10% wodnym roztworze H₂SO₄. Badania FTIR pokazały specyficzną interakcję pomiędzy grupami hydroksylowymi celulozy bakteryjnej i grupami karboksylowymi z alginianu. Właściwości mechaniczne nieznacznie wzrosły w stosunku do włókien otrzymanych z czystego alginianu. Autorzy przewidywali, że nowe włókna mają szansę znaleźć zastosowanie w inżynierii tkankowej⁶.

Ze względu na swoją specyfikę, proces NMMO wydaje się być najbardziej odpowiedni do przeprowadzenia takiej modyfikacji, żeby otrzymać włókna celulozowe z udziałem alginianu wapnia, gdzie alginian będzie wprowadzany do roztworu w postaci alginianu sodu na etapie rozpuszczania celulozy w NMMO, natomiast jony wapnia podczas zestalania włókien w kąpieli, którą jest wodny roztwór CaCl₂.

² Chang Ch., Duan B., Zhang L., *Fabrication and characterization of novel macroporous cellulose-alginate hydrogels*, Polymer 2009, Vol. 50, ss. 54-67.

³ Grace M., Chand N., Kumar Bajpai S., *Copper Alginate-Cotton Cellulose (CACC) Fibers with Excellent Antibacterial Properties*, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2009, Vol. 4, No. 3, ss. 24-35.

⁴ Varaprasad K., Raghavendra G.M., Jayaramudu T., Seo J., *Nanozinc oxide-sodium alginate antibacterial cellulose fibers*, Carbohydrate Polymers 2016, Vol. 135, ss. 349-355.

⁵ Li J., He J., Huang Y., *Role of alginate in antibacterial finishing of textiles*, International Journal of Biological Macromolecules, 2016, Vol. 94, ss. 466-473.

⁶ Zhang S., Luo J., *Preparation and Properties of Bacterial Cellulose/Alginate Blend Bio-Fibers*, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2011 Vol. 6, No. 3, , ss. 69-72.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

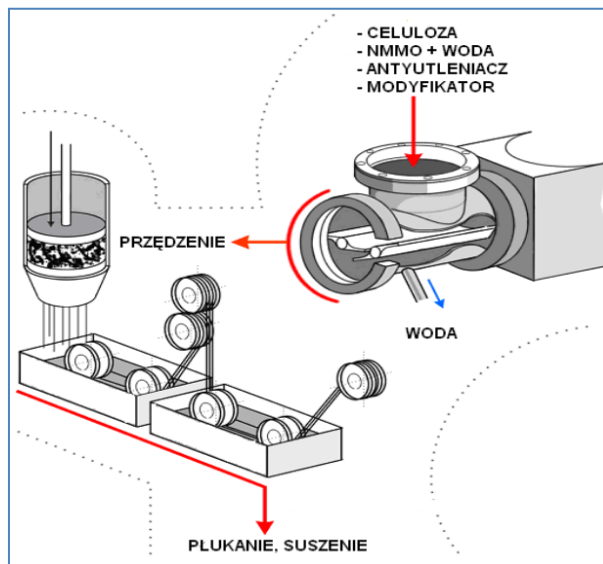
Do wykonania roztworów przędzalniczych zastosowano masę celulozową PLACETATE firmy Rayonier® o zawartości α -celulozy 98% i średnim stopniu polimeryzacji (DP) 1236. Rozpuszczalnikiem był 50% roztwór wodny N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO) firmy HUNTSMAN Corporation, a stabilizatorem termicznym - ester propylowy kwasu galusowego Tenox PG firmy Sigma®. Do modyfikacji użyto alginian sodowy firmy ALDRICH (M/G 1,56; ciężar cząsteczkowy 120000-190000g/mol; lepkość dynamiczna 15-25cP dla 1% roztworu wodnego, pH 1% roztworu wodnego 6,5-8,5).

2.2. Metodyka badań

Otrzymywanie włókien

Sporządzono 8% roztwory celulozy w NMMO, do których w czasie rozpuszczania wprowadzano alginian sodowy w postaci 4-5% roztworu wodnego. Ilości alginianu tak dobrano, aby wprowadzić 5, 10, 15 i 20% wag. alginianu w stosunku do zawartości α -celulozy. Do układu wprowadzano również stabilizator termiczny Tenox. Rozpuszczanie prowadzono w podwyższonej temperaturze i pod zmniejszonym ciśnieniem w urządzeniu firmy IKAVISK do uzyskania jednorodnego roztworu i odebrania odpowiedniej ilości wody.

Tak przygotowane roztwory przędzalnicze formowano metodą sucho-moką na przędzarce laboratoryjnej wytlaczając przez szczelinę powietrzną (11cm) do I kąpieli zestalającej (20°C), którą stanowił 3% wodny roztwór CaCl₂ z niewielkim dodatkiem HCl (Rys. 1). Prędkość w kanaliku dyszy przędzalniczej wynosiła 1m/min, a prędkość odbioru 20m/min. Temperatura dyszy przędzalniczej wynosiła 115°C. W kąpieli zestalającej następowała wymiana jonów sodu na jony wapnia. Otrzymane włókna przeprowadzano przez II kąpiel zestalającą o takim samym składzie jak I, ale o temperaturze 70°C. Następnie włókna wielokrotnie płukano i suszono. Dla porównania otrzymano w takich samych warunkach włókna celulozowe bez udziału alginianu. Zaobserwowano, że w czasie formowania włókien z kolejnych roztworów, czyli wraz ze zwiększającą się ilością wprowadzonego alginianu sodu, formowanie było mniej stabilne, co było widoczne w postaci większej liczby zrywów włókien elementarnych. Włókna charakteryzowały się białą barwą.



Rys. 1. Schemat wytwarzania roztworów przędzalniczych i formowania włókien celulozowych metodą sucho-mokrą⁷.

Źródło: opracowanie własne.

Metody badania włókien

Oznaczenie sorpcji wilgoci zostało wykonane w oparciu o normę PN-71/P-04635, a oznaczenie retencji wody przez włókna w oparciu o normę PN-72/P-04800. Oznaczenie zdolności włókien do spęczniania żelowego GSR wykonano na podstawie procedury opisanej w publikacji Qina⁸.

Podstawowe parametry wytrzymałościowe oznaczano poprzez pomiar masy liniowej, wytrzymałości na rozerwanie i wydłużenia względnego. Pomiar masy liniowej wykonano według normy ISO 1973:1995 (E). Wytrzymałość na rozerwanie i wydłużenie względne zostały wyznaczone według normy PN-EN ISO 5079:1999 na zrywarce laboratoryjnej ZWICK/Z 2.5/TN1S wyposażonej w oprogramowanie TestXpert v 7.1.

2.3. Omówienie wyników badań

Ze względu na ewentualny kierunek zastosowania modyfikowanych włókien na materiał opatrunkowy istotne w pracy było porównanie najważniejszych dla tego zastosowania właściwości otrzymanych włókien z włóknami niemodyfikowanymi. Spodziewano się zmian we właściwościach hydrofilowych i zdolności do spęczniania

⁷ Rubacha M., Leonowicz M., Pawlik P., Łaskiewicz B, Kulpiński P., Materiały Konferencyjne VI Sympozjum EL – TEX, Łódź, 2004.

⁸ Qin Y.,: *Gel Swelling Properties of Alginate Fibers*, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, Vol. 91, s. 1641-1645.

jako skutek wprowadzenia do tworzywa celulozowego bardziej hydrofilowego tworzywa alginianowego.

Właściwości hydrofilowe określano poprzez pomiar sorpcji wilgoci przez włókna w temp. 20°C i przy RH 65% oraz przez pomiar retencji wody we włóknach. Badania sorpcji wilgoci (Tabela 1) pokazały, że wraz ze wzrostem ilości wprowadzanego do płynu przedzalniczego alginianu następuje wzrost sorpcji wilgoci w modyfikowanych włóknach z wartości 12,74 % do 14,22% dla włókien odpowiednio z roztworów z 5% i 20% udziałem alginianu. Dla porównania ten parametr dla włókna bez alginianu był na poziomie 12,27%. Z uzyskanych wyników widać poprawę tego parametru, ale ta poprawa nie jest wyjątkowo duża (max 16%). W przypadku retencji wody osiągnięto lepsze efekty. Wyniki wykonanych badań tego parametru pokazały wzrost z 80,85% do 94,95% dla włókien odpowiednio z roztworów z 5% i 20% udziałem alginianu. W stosunku do włókien niemodyfikowanych (retencja 75,14%) jest to wzrost o 26% (max). Ta poprawa obu parametrów jest efektem obecności tworzywa alginianowego we włóknach celulozowych, które charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami pochłaniania płynów i zatrzymywania ich w swojej strukturze.

Dla włókien, które miałyby być użyte jako surowiec na materiały opatrunkowe, ważna jest ocena ich zdolności do spęczniania. Pełniejszą ocenę tej właściwości dało oznaczenie współczynnika spęczniania żelowego GSR. Do pomiarów spęczniania włókien zastosowano ciecz zbliżoną swym składem do wysięku z rany lub surowicy ludzkiej. Wyniki przeprowadzonych badań współczynnika spęczniania żelowego (GSR) (Tab. 1) pokazały, że wraz z ilością wprowadzanego do roztworu przedzalniczego alginianu rosła zdolność modyfikowanych włókien do spęczniania, gdyż GRS dla włókien bez alginianu wynosił 1,78g/g, a dla włókien o maksymalnym (20%) udziale alginianu 2,08g/g. Wzrost parametrów związanych z właściwościami higroskopijnymi i zdolnością do spęczniania potwierdził, że kierunek modyfikacji włókien celulozowych alginianem był właściwy. Dla pełniejszej analizy efektów wykonanej modyfikacji istotne było zbadanie wpływu wprowadzenia do tworzywa włókien celulozowych tworzywa alginianowego na parametry wytrzymałościowe.

Tabela 1. Wpływ ilości wprowadzonego alginianu sodu na sorpcję i retencję wody oraz współczynnik spęczniania żelowego włókien z różnym udziałem modyfikatora.

Nazwa próbki	Ilość wprowadzonego alginianu sodu	Sorpcja [%]	Retencja [%]	Współczynnik spęczniania żelowego GSR, [g/g]
AlCa – 0	0%	12,27	75,14	1,78
AlCa – 5	5%	12,74	80,85	1,84
AlCa – 10	10%	13,28	91,05	1,97
AlCa – 15	15%	13,74	92,38	2,00
AlCa – 20	20%	14,22	94,95	2,08

Źródło: opracowanie własne.

Wykonane badania wytrzymałości na rozerwanie i wydłużenia względnego (Tabela 2) pokazały, że wraz ze wzrostem ilości wprowadzonego alginianu następuje pogorszenie wytrzymałości na rozerwanie – z 30,55cN/tex dla włókna niemodyfikowanego do 21,02cN/tex dla włókna z maksymalnym 20% udziałem alginianu w roztworze przędzalniczym. Dla włókna otrzymanego z roztworu z 5% udziałem alginianu wytrzymałość na rozerwanie w porównaniu do włókna niemodyfikowanego jest niemalże na tym samym poziomie (29,57cN/tex). Zaobserwowano również spadek wydłużenia względnego.

Tabela 2. Wpływ ilości wprowadzonego alginianu sodu na wytrzymałość na rozerwanie i wydłużenie względne włókien otrzymanych z różnym udziałem modyfikatora.

Nazwa próbki	Ilość wprowadzonego alginianu sodu	Masa liniowa [dtex]	Wytrzymałość na rozerwanie [cN/tex]	Wydłużenie względne [%]
AlCa – 0	0%	7,32	30,55	9,04
AlCa – 5	5%	6,31	29,57	6,75
AlCa – 10	10%	7,64	22,24	6,70
AlCa – 15	15%	7,77	25,16	6,94
AlCa – 20	20%	8,10	21,02	8,58

Źródło: opracowanie własne.

3. Podsumowanie

Badania właściwości hydrofilowych pokazały, że wraz ze wzrostem ilości alginianu wprowadzanego do tworzywa włókien celulozowych wzrasta zarówno sorpcja wilgoci, jak i retencja wody w tych włóknach. Włókna otrzymane z udziałem alginianu charakteryzują się dobrą zdolnością do spęczniania, która rośnie wraz ze wzrostem ilości alginianu w tworzywie włókna. Badania wskaźników wytrzymałościowych modyfikowanych włókien pokazały pewien niekorzystny wpływ przeprowadzonej modyfikacji na właściwości mechaniczne włókien, co jednak nie wyklucza ich zastosowania do wytwarzania włóknin.

Sposób otrzymywania włókien celulozowo-alginianowych w procesie NMMO wymaga dalszych prac, które ulepszyłyby przygotowanie zmodyfikowanego roztworu przędzalniczego, formowanie włókien i późniejszą ich obróbkę. Jednak na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że otrzymano włókna celulozowo-alginianowe o zwiększonej funkcjonalności w stosunku do niemodyfikowanego włókna celulozowego otrzymanego w procesie NMMO.

Literatura

- [1] **Mather R.**, *Chemistry of Textile Fibres*, (2nd Edition), Royal Society of Chemistry, 2015, s. 128.
- [2] **Chang Ch., Duan B., Zhang L.**, *Fabrication and characterization of novel macroporous cellulose-alginate hydrogels*, *Polymer* 2009, Vol. 50, ss. 54-67.
- [3] **Grace M., Chand N., Kumar Bajpai S.**, *Copper Alginate-Cotton Cellulose (CACC) Fibers with Excellent Antibacterial Properties*, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2009, Vol. 4, No. 3, ss. 24-35.
- [4] **Varaprasad K., Raghavendra G.M., Jayaramudu T., Seo J.**, *Nanozinc oxide-sodium alginate antibacterial cellulose fibers*, *Carbohydrate Polymers* 2016, Vol. 135, ss. 349-355.
- [5] **Li J., He J., Huang Y.**, *Role of alginate in antibacterial finishing of textiles*, *International Journal of Biological Macromolecules* 2016, Vol. 94, , ss. 466-473.
- [6] **Zhang S., Luo J.**, *Preparation and Properties of Bacterial Cellulose/Alginate Blend Bio-Fibers*, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 2011, Vol. 6, No. 3, ss. 69-72.
- [7] **Rubacha M., Leonowicz M., Pawlik P., Łaszkiewicz B., Kulpiński P.**, *Materiały Konferencyjne VI Sympozjum EL – TEX, Łódź, 2004.*
- [8] **Qin Y.**, *Gel Swelling Properties of Alginate Fibers*, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, Vol.91, s. 1641-1645.