

DOROTA WOŁOWSKA-CZAPNIK

Doktorantka w latach 2001-2005

w Katedrze Włókien Sztucznych

Politechniki Łódzkiej

NOWEJ GENERACJI WIELOFUNKCYJNE WŁÓKNA ALGINIANOWE DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH*

Recenzenci: **prof. dr hab. inż. Andrzej Włochowicz,**
prof. dr hab. inż. Barbara Lipp-Symonowicz

Istotą pracy było opracowanie warunków formowania różnego typu wielofunkcyjnych włókien alginianowych przeznaczonych do różnorodnych zastosowań medycznych.

Na podstawie badań wpływu podstawowych parametrów procesu formowania, (wyciągu filierowego i deformacji w etapie rozciągania) wytypowano optymalne warunki wytwarzania włókien z kwasu alginowego, alginianu wapnia zawierającego nanododatek SiO_2 , włókien z alginianu cynku oraz miedzi. Podano mechanizm procesu zestalania poszczególnych typów włókien. Dla wszystkich otrzymanych w optymalnych warunkach włókien alginianowych przeprowadzono analizę porównawczą wpływu budowy chemicznej tworzywa na strukturę nadmolekularną (oznaczoną metodą WAXS), porowatość, właściwości sorpcyjne, i wytrzymałość właściwą, właściwości elektryczne i termiczne oraz właściwości antybakteryjne. Dla włókien z alginianu wapnia w oparciu o badania SEM+EDS oceniano równomierność rozłożenia nanododatku na powierzchni włókien. Dokonano oceny przerobowości poszczególnych rodzajów włókien techniką dziewiarską i tkacką.

*Opracowanie jest streszczeniem rozprawy doktorskiej autorki. Promotorem pracy jest dr hab. T. Mikołajczyk prof. PŁ.

1. WPROWADZENIE

Łatwo dostępny i tani surowiec jakim są algi morskie, specyficzne właściwości uzyskanych opatrunków alginianowych, polegające na wspieraniu procesu gojenia się ran, oraz właściwości sorpcyjnych i zdolności jonowymiennych włókien alginianowych stanowią o ich wzrastającym znaczeniu w zastosowaniach medycznych, głównie na środki opatrunkowe [1]. Nowej generacji nowoczesne opatrunki aktywne muszą być dostosowane do stadium procesu gojenia się rany oraz pobudzenia procesu ziarninowania. Włókna przeznaczone do wytwarzania tego typu opatrunku powinny wykazywać cechy wielofunkcyjności.

2. PODSTAWOWY CEL PRACY

Zasadniczym celem pracy było opracowanie warunków wytwarzania nowej generacji wielofunkcyjnych włókien alginianowych przeznaczonych do różnorodnych zastosowań medycznych.

- włókien przeznaczonych do wytwarzania nowej generacji aktywnych materiałów opatrunkowych,
- włókien o zmniejszonej zdolności do gromadzenia ładunków elektrostatycznych, wykazujących jednocześnie właściwości bakteriostatyczne, z przeznaczeniem na wytwarzanie opasek zmniejszających odczucie bólu oraz prześcierań i podkładów szpitalnych,
- włókien prekursorowych zawierających nanododatek SiO_2 , przeznaczonych do wytwarzania włókien węglowych wspierających proces odbudowy kości.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Formowanie włókien

Do otrzymywania włókien jako polimer wyjściowy zastosowany był alginian sodowy typu Protanal LF 20/60, o 60 - 80% udziale reszt kwasu guluronowego.

Badania charakterystyki molekularnej polimeru alginianu sodowego obejmujące określenie liczbowo średniej masy cząsteczkowej M_n , wagowo średniej masy cząsteczkowej M_w oraz stopnia polidispersyjności M_w/M_n , przeprowadzono z wykorzystaniem metody chromatografii żelowej (SEC/GPC).

Polimer poddano analizie SEC/GPC w postaci jego rozcieńczonego roztworu. Analiza polimeru polegała na rozdziale makrocząsteczek według ich objętości hydrodynamicznych, jakie zajmują w rozcieńczonym roztworze, w

oparciu o znaną prawidłowość, iż objętość hydrodynamiczna makrocząsteczki jest proporcjonalna do jej masy cząsteczkowej [2, 3].

Analizując otrzymane wyniki próbki alginianu sodowego Protanal 20/60 można stwierdzić, iż indeks polimolekularności wynosi 4,9, natomiast średnia wartość ciężaru cząsteczkowego osiągnęła wartość 233772 [g/mol] oraz wagowo średni ciężar cząsteczkowy 1063995 [g/mol].

Do formowania włókien stosowano roztwór przedziałniczy o stężeniu 7% i 7,5% oraz 7% roztwory alginianu sodu z różnego rodzaju dodatkami takimi jak:

- krzemionka SiO_2 jako nanododatek w ilości 3, 5, 10% w przeliczeniu na polimer,
- distreptaza (enzym fibrynolityczny zawierający w swoim składzie streptokinazę i streptodornazę) 0,5; 1% w przeliczeniu na polimer,
- Maxipima (cefepim – antybiotyk IV generacji z grupy cefalosoporyn) 1% na polimer włóknotwórczy.

Badania reologiczne wszystkich roztworów przedziałniczych przeprowadzono za pomocą reowiskozymetru rotacyjnego Rheotest RV [4, 5]. Badania te wykazały, iż są to płyny nienewtonowskie rozrzedzone ścinaniem bez granicy płynięcia, a wprowadzenie stosowanych dodatków nie powoduje zmiany charakteru reologicznego płynu.

Włókna formowano metodą z roztworu na mokro do kąpieli alkoholowych w przypadku włókien z alginianu sodowego, zawierających HCl w przypadku włókien z kwasu alginowego oraz ZnCl_2 , CuCl_2 , CaCl_2 w przypadku alginianów tych metali.

Proces rozciągania realizowany był:

- jednoetapowo:
 - dla włókien z alginianu sodu (proces zrealizowano w 90% roztworze alkoholu etylowego w temperaturze 12⁰C)[6],
 - dla włókien z kwasu alginowego (proces rozciągania przeprowadzony był w wodnej kąpieli plastyfikacyjnej)[7],
- dwuetapowo:
 - dla włókien podstawionych jonami metali dwuwartościowych (w kąpieli plastyfikacyjnej o takim samym stężeniu jak kąpiel zestalająca w temperaturze 70⁰C oraz atmosferze przegrzanej pary wodnej o temperaturze 140⁰C co stwarzało korzystne warunki do procesów deformacyjnych) [8,9].

Podstawą do wytypowania optymalnych warunków wytwarzania włókien z kwasu alginowego alginianu Na, alginianu Zn, alginianu Cu oraz alginianu Ca były badania wpływu podstawowego parametru procesu formowania wyciągu filerowego i związanej z tym wielkości deformacji w etapie rozciągania, na właściwości sorpcyjne oraz wytrzymałościowe włókien.

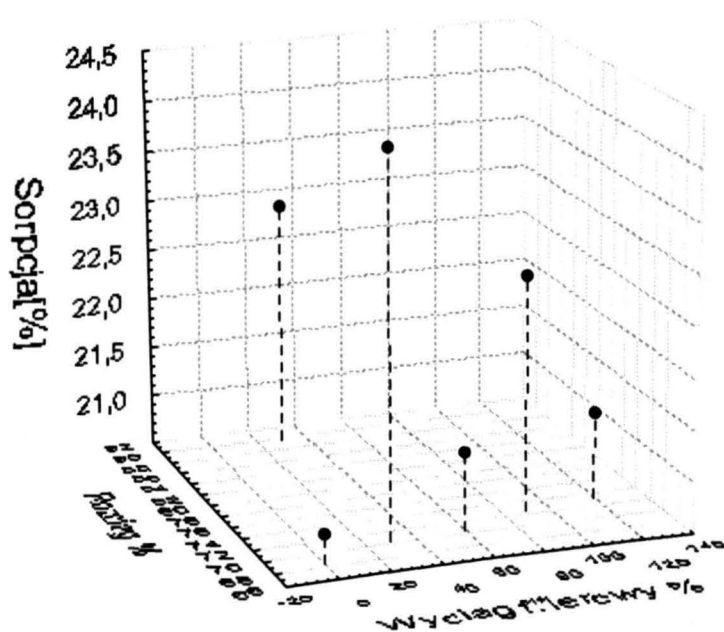
3.2. Wpływ warunków formowania na strukturę i właściwości włókien alginianowych

W metodzie formowania z roztworu na mokro od struktury wykształconej podczas zestalania, oraz jej podatności na procesy deformacyjne w etapie rozciągania, uzależnione są właściwości włókien.

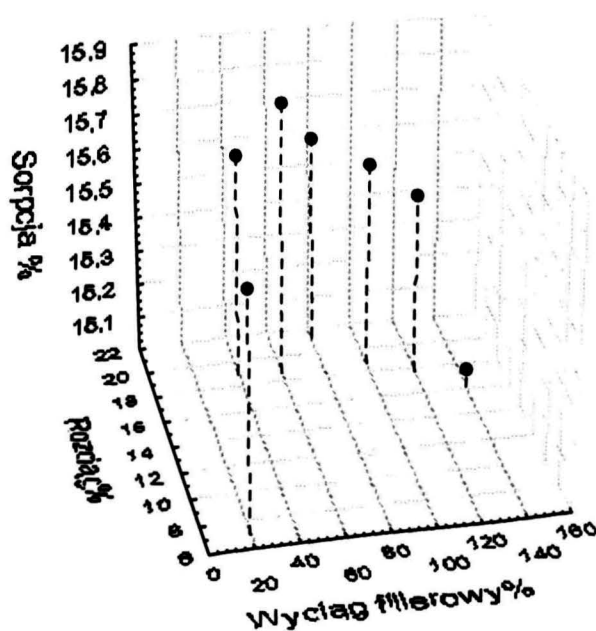
W zależności od budowy chemicznej tworzywa poszczególne rodzaje włókien alginianowych wykazują nieco odmienny przebieg zmian właściwości sorpcyjnych i retencji wody w funkcji wyciągu filerowego z zachowaniem w większości przypadków ogólnej tendencji obniżania się tych wskaźników wraz ze wzrostem wyciągu filerowego i deformacji w etapie rozciągania.

Obniżenie sorpcji wilgoci w 65% wilgotności względnej powietrza można zauważyć w przypadku włókien z kwasu alginowego i alginianu miedzi. Przykładowo podano wykres dla włókien z alginianu miedzi (wykres 1).

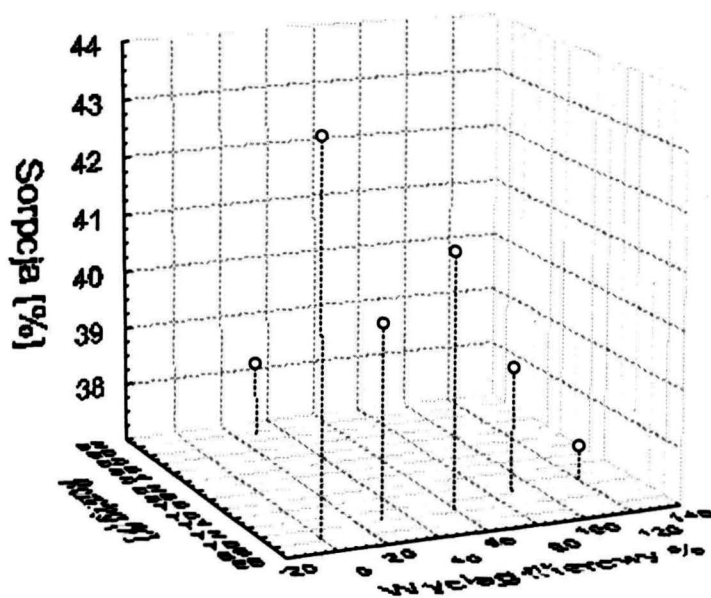
Obniżenie sorpcji wilgoci w 100% wilgotności względnej powietrza wraz ze wzrostem wyciągu filerowego obserwuje się także dla włókien z kwasu alginowego oraz z alginianu miedzi (wykres 2, 3).



Wykres 1. Zależność sorpcji wilgoci w 65% wilgotności względnej powietrza od wyciągu filerowego i rozciągania całkowitego dla włókien z alginianu miedzi

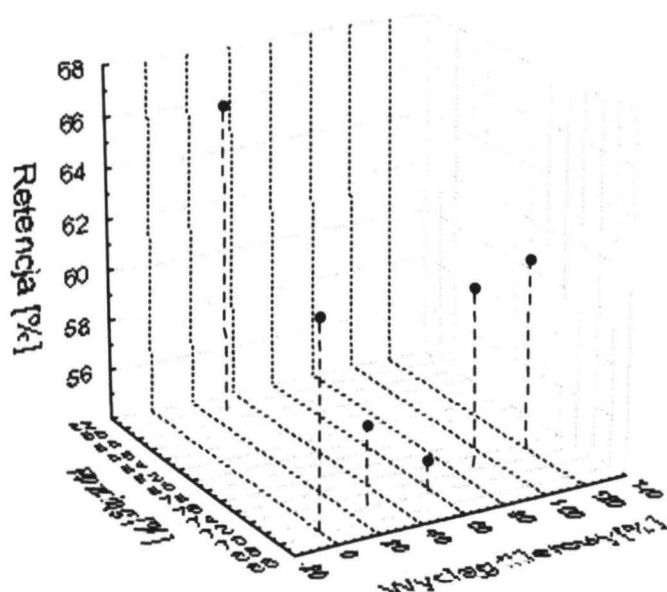


Wykres 2. Zależność sorpcji wilgoci w 100% wilgotności względnej powietrza od wyciągu filerowego i rozciągu całkowitego dla włókien z kwasu alginowego

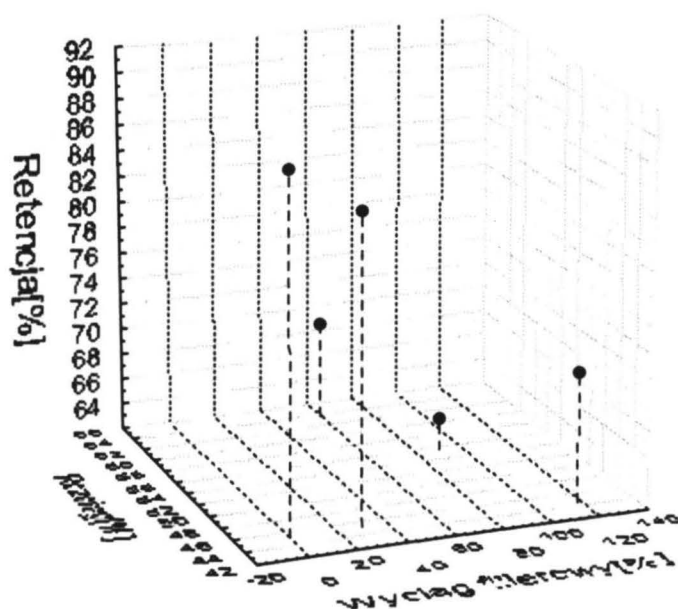


Wykres 3. Zależność sorpcji wilgoci w 100 % wilgotność ww. powietrza od wyciągu filerowego i rozciągu całkowitego dla włókien z alginianu miedzi

Natomiast obniżenie wartości retencji wody wraz ze wzrostem wyciągu filerowego obserwuje się w przypadku włókien z alginianu miedzi oraz włókien alginianu wapnia zawierających nanokrzemionkę (wykres 4, 5).

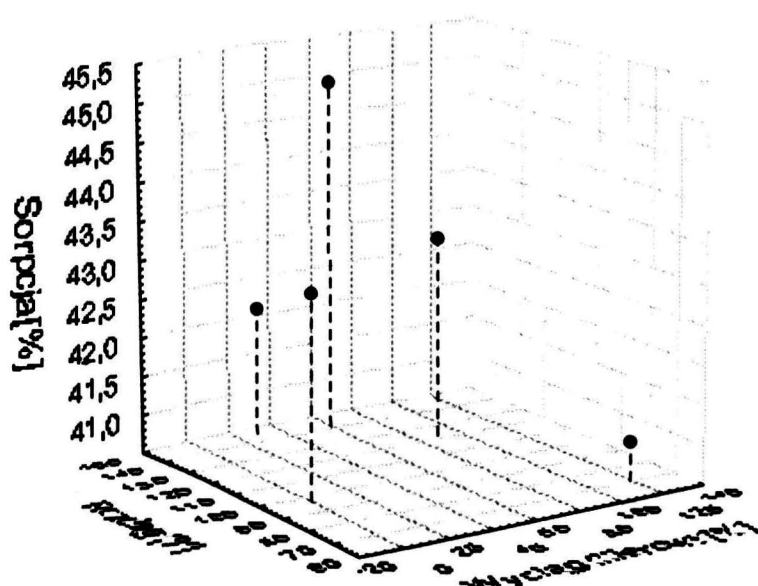


Wykres 4. Zależność retencji wody od wyciągu filierowego i rozciegu całkowitego dla włókien z alginianu miedzi



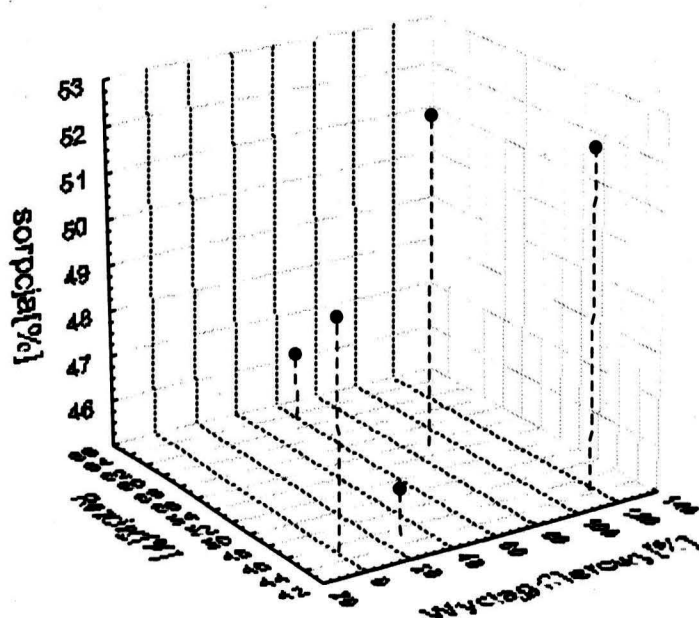
Wykres 5. Zależność retencji wody od wyciągu filierowego i rozciegu całkowitego dla włókien z alginianu wapniowego zawierających 3% nanododatku

Dla niektórych rodzajów włókien np. dla włókien z alginianu cynku zależności te mają przebieg ekstremalny dla określonych wartości wyciągu filierowego (wykres 6).

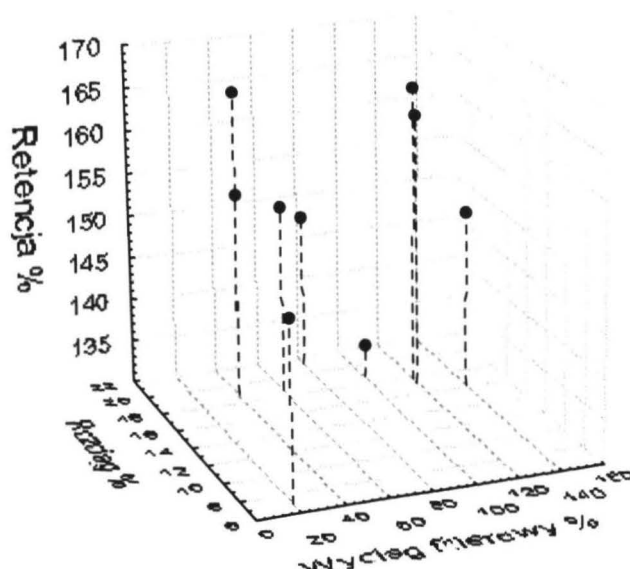


Wykres 6. Zależność sorpcji wilgoci w 100% ww. powietrza od wyciągu filerowego i rozciagu całkowitego dla włókien z alginianu cynku

Natomiast przykładowo dla włókien z alginianu wapnia zwiększaniu wyciągu filerowego towarzyszy wzrost wartości sorpcji wilgoci w 100% ww. powietrza, a dla włókien z kwasu alginowego obserwowany jest wzrost retencji wody (wykres 7, 8).



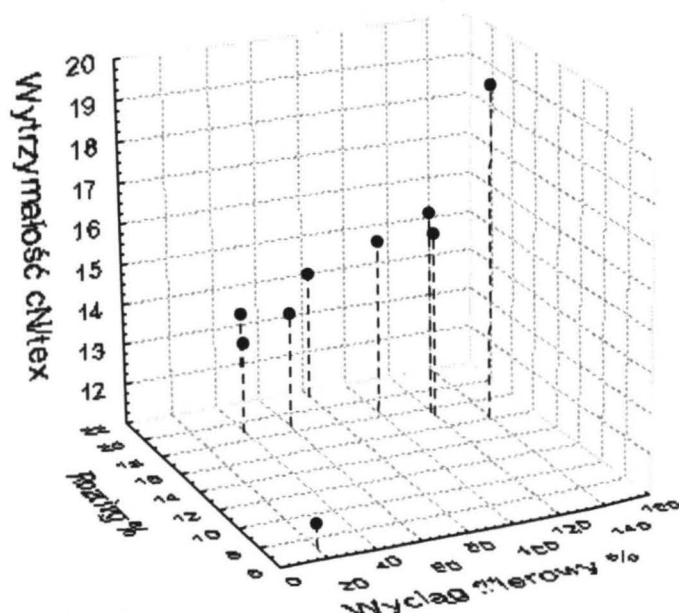
Wykres 7. Zależność sorpcji wilgoci w 100% ww. powietrza od wyciągu filerowego i rozciagu całkowitego dla włókien z alginianu wapniowego zawierającego 3% nanododatku w postaci krzemionki SiO_2



Wykres 8. Zależność retencji wody od wyciągu filerowego i rozciągu całkowitego dla włókien z kwasu alginowego

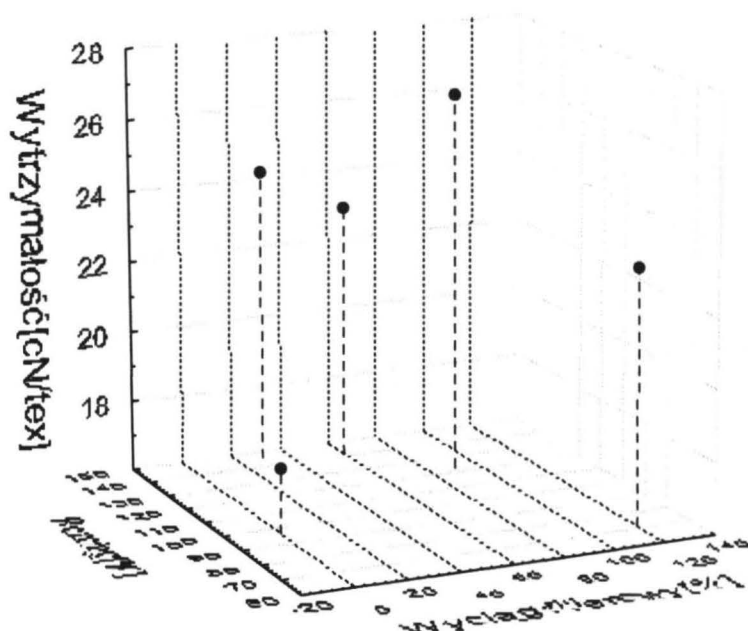
Generalnie można zaobserwować występowanie przeciwstawnej tendencji wpływu wyciągu filerowego i wielkości deformacji w etapie rozciągu na przebieg zmian właściwości sorpcyjnych i wytrzymałościowych włókien. Dla niektórych typów włókien alginianowych właściwości wytrzymałościowe niezależnie od różnic w budowie ich tworzywa wykazują tendencję wzrastającą wraz ze zmianą wyciągu filerowego w kierunku wyższych wartości co wyraźnie uwidacznia się w przypadku włókien z kwasu alginowego i alginianu miedzi.

Przykładowo podano wykres dla włókien z kwasu alginowego (wykres 9).

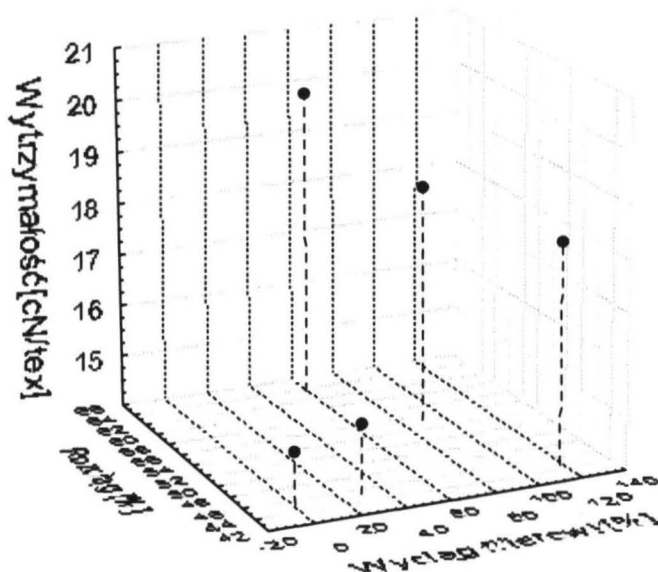


Wykres 9. Zależność wytrzymałości od wyciągu filerowego i rozciągu całkowitego dla włókien z kwasu alginowego

Natomiast dla włókien z alginianu wapniowego zawierającego SiO_2 i alginianu cynku zależność ta ma przebieg ekstremalny z występowaniem nieznacznie wyższych wartości wytrzymałości właściwej dla określonej wartości wyciągu filerowego co przykładowo podano na wykresach 10 i 11.



Wykres 10. Zależność wytrzymałości właściwej od wyciągu filerowego i rozciagu całkowitego dla włókien z alginianu cynku



Wykres 11. Zależność wytrzymałości właściwej od wyciągu filerowego i rozciagu całkowitego dla włókien z alginianu wapnia z naododatkiem SiO_2

Generalnie korzystne ze względu na możliwości uzyskiwania wyższych właściwości wytrzymałościowych, jest prowadzenie procesu formowania przy stosowaniu dość wysokich dodatnich wartości wyciągu filerowego na poziomie od 30,5% do 120% co związane jest ze sztywną budową makrocząsteczki tworzywa. Zapewnia to bowiem efektywniejszy przebieg procesów deformacyjnych w jeszcze częściowo płynnej strudze bądź we włóknach z plastycznego żelu. Stosowane wartości wyciągu filerowego uwarunkowane są żądanym, ze względu na przeznaczenie poszczególnych typów włókien alginianowych, poziomem właściwości wytrzymałościowych. Szczegółowa interpretacja wyników została przedstawiona w pracach [6 - 9].

3.3. Wytypowanie optymalnych warunków procesu formowania włókien alginianowych

Optymalizację warunków procesu formowania przeprowadzono przy zastosowaniu komputerowego systemu wspomaganie eksperymentu, w którym w algorytmie eksperymentu, moduł obliczania parametrów wariacyjnych znajduje metodą *SIMPLEX* współczynnik formy kwadratowej najlepiej przybliżającej wynik.

Moduł optymalizacyjny pozwala na wybranie funkcji wariacyjnej oraz nałożenia warunków na pozostałe funkcje, dla których znajdowane jest maksimum metodą *Monte Carlo*.

W oparciu o przedstawione zależności, wytypowano warunki wytwarzania poszczególnych typów włókien alginianowych.

Otrzymane w optymalnych warunkach poszczególne typy włókien alginianowych charakteryzują się właściwościami zgodnymi z założonym ich zastosowaniem, wykazując przy wysokich właściwościach sorpcyjnych, wytrzymałość odpowiednią do przerobu na środki opatrunkowe, w postaci płaskich wyrobów włókienniczych, bądź spełniające wymagania odnośnie wytrzymałości włókien prekursorowych przeznaczonych do wytwarzania włókien węglowych.

Dla włókien formowanych w wytypowanych warunkach zbadano strukturę porowatą, nadmolekularną, makroskopową oraz właściwości elektryczne i termiczne. Optymalne warunki formowania i właściwości poszczególnych rodzajów włókien alginianowych zebrano w tabeli 1.

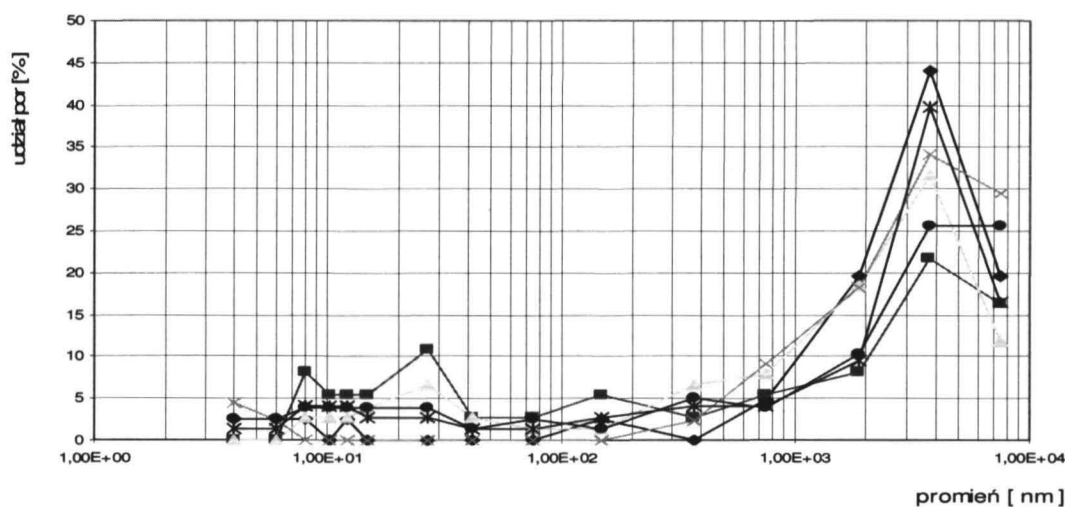
Tabela 1

Właściwości włókien alginianowych otrzymanych w wytypowanych warunkach

Rodzaj tworzywa włókien	Temperatura kąpieli zestalającej [°C]	Wyciąg filerowy [%]	Rozciąg całkowity [%]	Całkowita objętość por [mm ³ /g]	Całkowita powierzchnia wewnętrzna [m ² /g]	Stopień krystaliczności [%]	Wymiary krystalitów [Å]	Sorpcja wilgoci w 100% RH [%]	Sorpcja wilgoci w 65% RH [%]	Retencja wody [%]	Wytrzym. właściwa [cN/tex]
alg. sodowy	12	60,00	23,8	-	-	11,8	24	84,76	28,10	-	11,81
kw. alginowy	25	120	17,72	58,73	3,88	22,6	45	20,15	15,53	165	16,05
alg. cynku	22	30,5	64,63	47,67	1,60	5,8	18	43,06	25,00	101,53	21,24
alg. miedzi	22	119,9	73,3	146,15	4,98	9,5	16	37,58	21,35	61,54	21,41
alg. wapnia +3%SiO ₂	45	60,00	63,66	91,25	4,52	11,2	19	46,42	23,48	69,44	19,93
alg. wapnia +5% SiO ₂	45	90,23	59,03	90,69	5,52	10,2	23	45,58	22,36	66,35	19,29
alg. wapnia	45	70,37	54,65	54,3	1,80	8,5	22	45,68	23,21	69,68	23,53

Z przeprowadzonych badań wynika, iż właściwości sorpcyjne włókien alginianowych zdeterminowane są hydrofilowym charakterem tworzywa. Przy stosunkowo niskiej całkowitej objętości por i powierzchni wewnętrznej oraz znikomym udziale por małych wszystkich typów włókien alginianowych (wykres 12), pochłanianie wilgoci na zasadzie zjawiska kondensacji kapilarnej (z czym związana jest sorpcja wilgoci w 100% RH) odgrywa mniejszą rolę. Decydujące znaczenie ma budowa chemiczna tworzywa włókien.

Możliwość wiązania wody za pomocą mostków wodorowych z grupami -OH włókien z kwasu alginowego oraz niepodstawionymi grupami w przypadku alginianów metali dwuwartościowych, warunkują wysokie właściwości sorpcyjne tych włókien. Specyficzna struktura typu „eggs-box” [10], umożliwia zatrzymanie większych ilości wody, także w postaci większych polimorficznych klasterów [11] zarówno w tworzywie włókien jak i związania ich we wnętrzu kapilar o dużych i bardzo dużych rozmiarach. Z takim mechanizmem zatrzymania dużych ilości wody oraz znaczącym udziale por z końcowego ich zakresu związane są szczególnie wysokie wartości retencji. Decyduje ona o możliwości pochłaniania dużych ilości wydzieliny z rany w przypadku włókien przewidzianych do wytwarzania środków opatrunkowych.



- ◆---- krzywa dla włókien z alg. cynku , *----- krzywa dla włókien z alg. wapnia +3% SiO₂
 x----- krzywa dla włókien z alg. wapnia pr. wzorcowa, ▲----- krzywa dla włókien z alg. miedzi
 ●----- krzywa dla włókien z alg. wapnia +5% SiO₂ , ■----- krzywa dla włókien z kwasu alginowego

Wykres 12. Zależność procentowego udziału por od wielkości ich promienia dla włókien z kwasu alginowego

3.4. Wpływ budowy tworzywa i obecności nanododatku SiO₂ na właściwości elektryczne włókien alginianowych

Na właściwości elektryczne może mieć wpływ także charakter wytworzonej struktury porowatej oraz ilość wprowadzonej do włókien alginianu wapnia nanokrzemionki.

Dla włókien formowanych w optymalnych warunkach zbadano szereg właściwości między innymi właściwości elektryczne, które zostały określone w oparciu o pomiar rezystywności elektrycznej [12]. Stwierdzono, iż przewodnictwo elektryczne towarzyszące mu procesy polaryzacyjne różnych typów włókien alginianowych są uzależnione od budowy chemicznej tworzywa. Z badań prowadzonych w ośrodku zminimalizowanej zawartości pary wodnej (próżni) wynika, iż włókna z alginianów metali dwuwartościowych wykazują o trzy rzędy wielkości wyższą rezystywność elektryczną w porównaniu do włókien z alginianu sodowego i kwasu alginowego (tab. 2).

Tabela 2

Zestawienie właściwości elektrycznych różnych typów włókien alginianowych w próżni $p = 0,7$ Tr, $E = 0,8$ kV/cm

Rodzaj tworzywa	Rezystywność skrośna [Ω m]	Prąd depolaryzacji [A]
Kwas alginowy	$8,9 \times 10^8$	- $2,0 \times 10^{-13}$
Alg. sodowy	$6,2 \times 10^8$	- $2,1 \times 10^{-13}$
Alg. cynku	$1,8 \times 10^{11}$	- $0,2 \times 10^{-13}$
Alg. miedzi	$1,3 \times 10^{11}$	- $0,2 \times 10^{-13}$
Alg. wapnia	$1,8 \times 10^{11}$	- $0,2 \times 10^{-13}$
Alg. wapnia +3%SiO ₂	$2,9 \times 10^{11}$	- $0,2 \times 10^{-13}$
Alg. wapnia +5% SiO ₂	$2,9 \times 10^{11}$	- $0,2 \times 10^{-13}$

Jednocześnie wszystkie typy włókien alginianowych wykazują w takich warunkach cechy materiałów elektroizolacyjnych.

Tabela 3

Podatność do elektryzacji statycznej tkanin wykonanych z różnych typów włókien alginianowych

Skład surowcowy tkaniny	Gęstość powierzchniowa ładunku [C/cm^2]			
	skóra ludzka		sztuczna skóra	
	RH = 25%	RH = 40%	RH = 25%	RH = 40%
Alg. sodowy	- 4,8 x 10 ⁻¹¹	-1,8 x 10 ⁻¹¹	- 4,0 x 10 ⁻¹¹	- 2,6 x 10 ⁻¹¹
Alg. cynku	- 2,4 x 10 ⁻¹¹	-1,0 x 10 ⁻¹¹	- 2,4 x 10 ⁻¹¹	- 1,0 x 10 ⁻¹¹
Alg. miedzi	- 2,6 x 10 ⁻¹¹	-0,9 x 10 ⁻¹¹	- 2,4 x 10 ⁻¹¹	- 1,0 x 10 ⁻¹¹
Alg. wapnia	- 2,6 x 10 ⁻¹¹	-1,0 x 10 ⁻¹¹	- 2,4 x 10 ⁻¹¹	- 1,0 x 10 ⁻¹¹
Alg. wapnia +3%SiO ₂	- 2,7 x 10 ⁻¹¹	-1,0 x 10 ⁻¹¹	- 2,4 x 10 ⁻¹¹	- 1,0 x 10 ⁻¹¹
PVC 100%	-15,6 x 10 ⁻¹¹	-14,0 x 10 ⁻¹¹	-15,3 x 10 ⁻¹¹	-14,0 x 10 ⁻¹¹

Zaznacza się także występowanie bardzo silnego wpływu ilości wilgoci pochłanianej przez tworzywo włókien na ich właściwości elektryczne. Efektem tego jest zmiana właściwości elektroizolacyjnych w kierunku elektroprzewodzących w stopniu uzależnionym od wilgotności względnej powietrza.

Jest to istotne szczególnie w przypadku włókien z alginianu miedzi przeznaczonych do wytwarzania wyrobów do zastosowań medycznych o zmodyfikowanych, w kierunku elektroprzewodzących, właściwościach elektrycznych.

Włókna alginianowe w kontakcie ze skórą ludzką generują ujemny ładunek elektryczności statycznej. Poziom generowanego ładunku oraz jego ujemna polaryzacja mogą stanowić o rozszerzeniu terapeutycznego działania tych włókien, przeznaczonych zarówno do wytwarzania materiałów opatrunkowych (włókna z alginianu sodu i cynku) jak i włókien z alginianu miedzi przeznaczonych na opaski zmniejszające odczucie bólu lub bieliznę szpitalną. Szczegółowa analiza powyższych zależności została przedstawiona w pracy [13].

3.5. Wpływ budowy tworzywa oraz obecności nanokrzemionki na właściwości termiczne włókien alginianowych

Właściwości termiczne włókien alginianowych podobnie jak i ich właściwości elektryczne, mogą być związane zarówno z budową chemiczną tworzywa, którym może być kwas alginowy lub alginianu Na, Cu, Zn, Ca oraz alginianu Ca zawierający w tworzywie nanododatek SiO₂.

Z analizy wpływu budowy tworzywa oraz obecności nanododatku SiO_2 na własności termiczne wynika, iż wprowadzenie do włókien z alginianu wapnia nanokrzemionki nie zmienia charakteru ich przemian termicznych, powoduje natomiast wzrost stabilności termicznej, którą oceniono na podstawie wskaźników T_5 i T_{50} [14-16].

Wpływ budowy chemicznej tworzywa oraz zawartości nanokrzemionki wyraźnie uwidocznił się w stabilności termicznej włókien alginianowych. Uszeregowanie wartości wskaźników T_{50} , włókien podstawionych różnymi jonami metali dwuwartościowych odpowiada położeniu tych metali w szeregu napięciowym:

$$T_{50} : \text{Alg Ca}_{\text{SiO}_2} > \text{Alg Ca} > \text{Alg Zn} > \text{Alg Cu} > \text{Alg Na} > \text{Alg. kw.}$$

Również najniższe wartości stabilności termicznej określonej wskaźnikiem T_5 wykazują włókna z alginianu sodu i kwasu alginowego, co może być związane z faktem, iż w tym przypadku pomiędzy makrocząsteczkami występują tylko wiązania drugorzędowe (tab. 4). Natomiast w przypadku włókien z alginianu wapnia, cynku i miedzi makrocząsteczki połączone są znacznie silniejszymi wiązaniami jonowymi, jednak w przypadku włókien z alginianu miedzi występujący metal o zmiennej wartościowości sprzyja procesom rozkładu termicznego. Szczegółowa analiza termiczna włókien alginianowych, z uwzględnieniem wyników badań komplementarnych IR, została przedstawiona w pracy [17].

Tabela 4

Wyniki analizy termicznej włókien alginianowych

Symbol próbki	Wskaźniki stabilności termicznej	
	$T_5, ^\circ\text{C}$	$T_{50}, ^\circ\text{C}$
ALG. CA	70 ¹⁾ 210 ²⁾	275 ¹⁾ 400 ²⁾
Alg. $\text{Ca}_{3\%\text{SiO}_2}$	60 ¹⁾ 220 ²⁾	280 ¹⁾ 450 ²⁾
Alg. $\text{Ca}_{5\%\text{SiO}_2}$	60 ¹⁾ 225 ²⁾	290 ¹⁾ 440 ²⁾
Alg. kw	80 ¹⁾ 180 ²⁾	250 ¹⁾ 265 ²⁾
Alg. Na	60 ¹⁾ 185 ²⁾	210 ¹⁾ 330 ²⁾
Alg. Zn	70 ¹⁾ 210 ²⁾	285 ¹⁾ 370 ²⁾
Alg. Cu	60 ¹⁾ 180 ²⁾	240 ¹⁾ 285 ²⁾

1) w odniesieniu do początkowej masy próbki,

2) w odniesieniu do tworzywa włókien masy początkowej próbki.

3.6. Budowa nadmolekularna włókien alginianowych

Włókna jako typowe ciała polikrystaliczne charakteryzują się zawartością w nich zbiorów krystalitów o zróżnicowanej wielkości. Z faktu tego wynika, iż kompleksowa ocena wielkości krystalitów występujących we włóknie obejmuje oznaczenie ich wielkości średniej oraz określenie stopnia krystaliczności. Do oceny wielkości średniej krystalitów oraz zawartości fazy krystalicznej (stopnia krystaliczności) we włóknach alginianowych wykorzystano metodę (WAXS) szerokokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich [18, 19].

Poszczególne rodzaje włókien alginianowych różnią się między sobą znacznie wartością stopnia krystaliczności (tab. 5). Różnice w wartościach stopnia krystaliczności poszczególnych typów włókien w pierwszym rzędzie wynikają z różnej zdolności do krystalizacji ich tworzywa jak również różne warunki procesu formowania dla wszystkich typów włókien alginianowych. Wyznaczono również wielkość krystalitów, a wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Charakterystyka struktury nadmolekularnej różnego typu włókien alginianowych

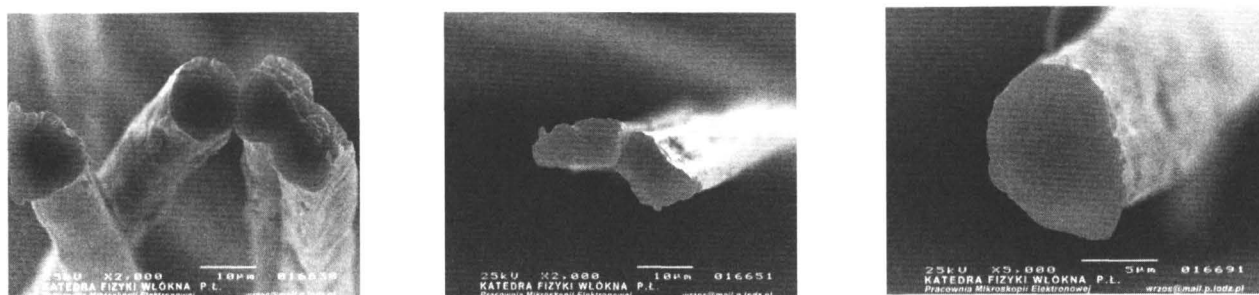
Tworzywo włókien	Stopień krystaliczności [%]	Wymiary krystalitów [Å]	Położenie katowe 2Θ [°]	Odległość braggowska [Å]
Alg. sodowy	11,8	24	12,7	6,9
Kwas alginowy	27	44	13,4	6,58
Alg. cynku	5,8	18	13,9	6,3
Alg. miedzi	9,5	16	13,7	6,4
Alg. wapnia +3%SiO ₂	11,2	19	13	6,7
Alg. wapnia +5% SiO ₂	10,2	23	12,5	7
Alg. wapnia	8,5	22	12,8	6,8

Z przeprowadzonych metodą WAXS badań struktury nadmolekularnej włókien alginianowych wynika, iż wartości stopnia krystaliczności są związane zarówno z wielkością wyciągu filerowego i uzależnionej od tego deformacji w etapie rozciagu, jak i gęstością upakowania makrocząsteczek w tworzywie włóknotwórczym.

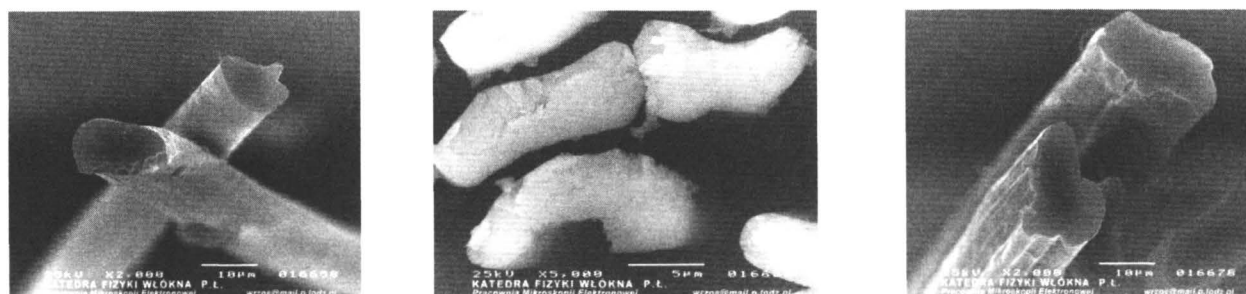
Wprowadzenie do tworzywa włókien z alginianu wapniowego nanododatku SiO₂ powoduje wzrost stopnia krystaliczności przy zachowaniu rozmiarów krystalitów na tym samym poziomie, co związane jest działaniem nanokrzemionki jako zarodków powodujących wzrost fazy krystalicznej, związane z działaniem sprzyjającym wzrostowi zawartości krystalicznej.

3.7. Analiza przekrojów poprzecznych różnego rodzaju włókien alginianowych

W celu oceny cech makroskopowych struktury otrzymanych włókien alginianowych wykonano przekroje poprzeczne oraz widoki wzdluzne, przedstawione na rys. 1, 2.



Rys.1. Przekrój poprzeczny i widok wzdluzny włókien z alginianu sodu, alginianu wapnia, włókien z alginianu wapnia + 3% SiO₂



Rys. 2. Przekrój poprzeczny i widok wzdluzny włókien z alginianu cynku, miedzi i kwasu alginowego

Analizując strukturę włókien widoczną na zdjęciach z mikroskopu skaningowego można wywnioskować, iż otrzymane różnego typu włókna alginianowe posiadają dość jednorodny kształt przekroju poprzecznego w badanej wiązce włókien. Występuje natomiast zróżnicowany kształt przekroju poprzecznego co jest uzależnione od rodzaju tworzywa włókien alginianowych. Związane jest to z różnym mechanizmem procesu zestalania poszczególnych typów włókien alginianowych.

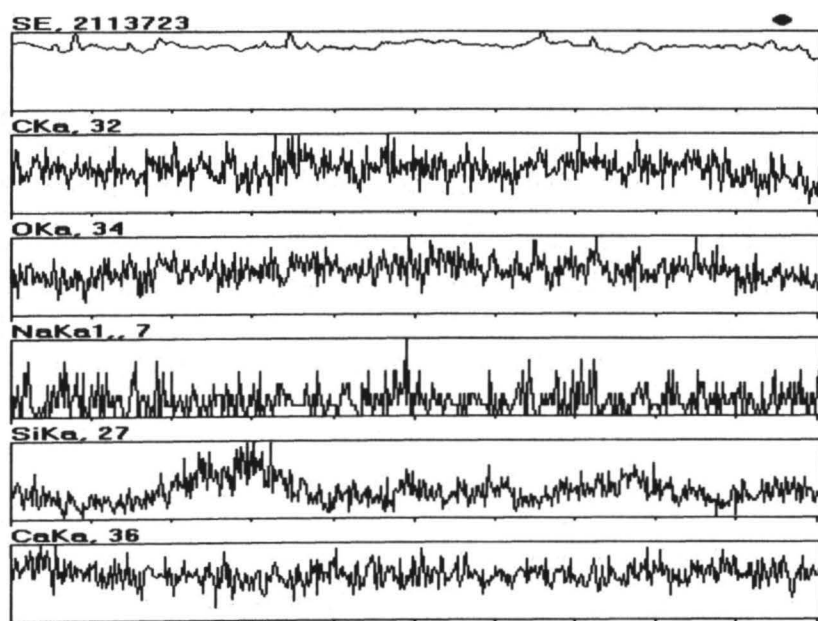
Włókna z alginianu sodowego, dla których proces zestalania polega na wymianie masy, odznaczają się zbliżonym do okrągłego kształtem przekroju poprzecznego. Odpowiada to sytuacji gdy wielkość strumienia rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika jest zbliżona, bądź przewagę ma strumień rozpuszczalnika j_s nad strumieniem nierozpuszczalnika j_N , ($j_s > j_N$).

Włókna z kwasu alginowego w przypadku których zestalanie zachodzi w wyniku reakcji chemicznych i dwukierunkowej dyfuzji jonów, wykazują spłaszczony kształt przekroju poprzecznego, zbliżony niekiedy do trójkątnego.

Podobnym spłaszczonym kształtem przekroju poprzecznego charakteryzują się włókna, których tworzywo stanowią alginiany podstawione solami metali dwuwartościowych Zn, Cu, Ca oraz zawierające nanokrzemionkę włókna z alginianu wapniowego.

3.8. Mikroanaliza rentgenowska SEM+EDS włókien z alginianu wapnia zawierających nanokrzemionkę SiO_2

Celem przeprowadzonych badań było określenie, w oparciu o mikroanalizę SEM + EDS, obecności na powierzchni włókien z alginianu wapnia wprowadzonego do tworzywa nanododatku SiO_2 . Jednocześnie podjęto próbę oceny równomierności rozłożenia nanokrzemionki na powierzchni włókien.

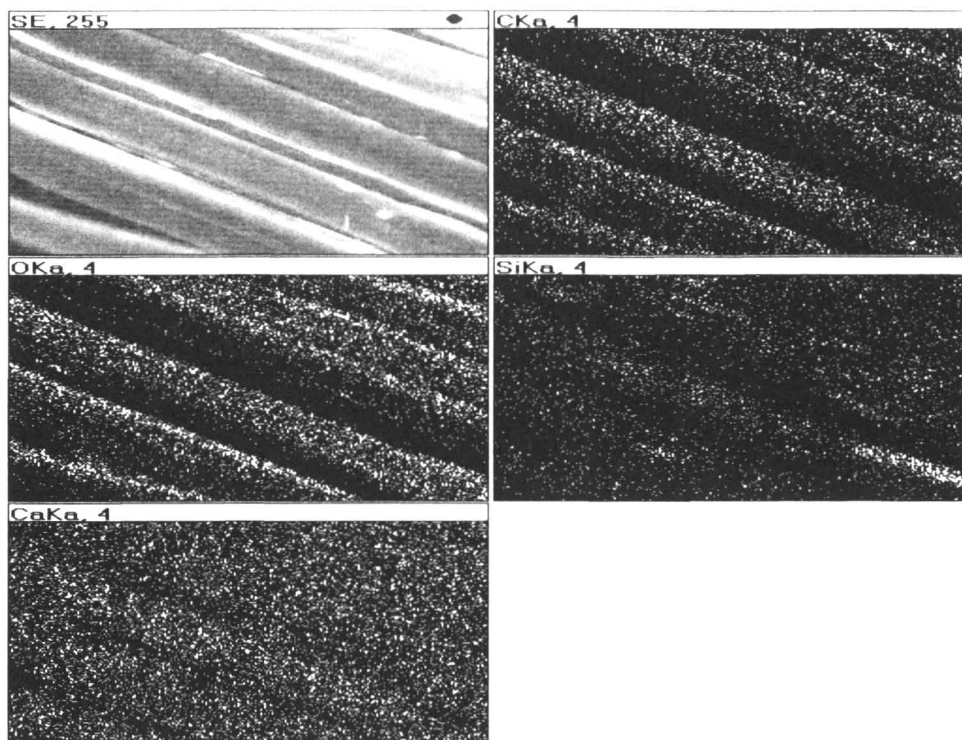


Rys. 3. Analiza liniowa próbki włókien z alginianu wapnia z dodatkiem nanokrzemionki

Z analizy liniowej i punktowej przedstawionej na rysunku 3, wynika, iż oprócz charakterystycznej dla tego tworzywa obecności wapnia na powierzchni włókien zaznacza się obecność atomów Si pochodzących od wprowadzonego nanododatku. W analizowanej próbce stwierdzono także obecność atomów sodu co jest związane z niepełnym jego podstawieniem jonami wapnia w etapie zestalania włókien.

W oparciu o przedstawiony na rysunku 4 mapping, można sadzić, iż na powierzchni badanych włókien oprócz obszarów z równomiernym

rozmieszczeniem nanokrzemionki występują fragmenty o większym zagęszczeniu, co może świadczyć o zachodzącym zjawisku aglomeracji.



Rys. 4. Mapping próbki włókien z alginianu wapniowego zawierającego nanokrzemionkę

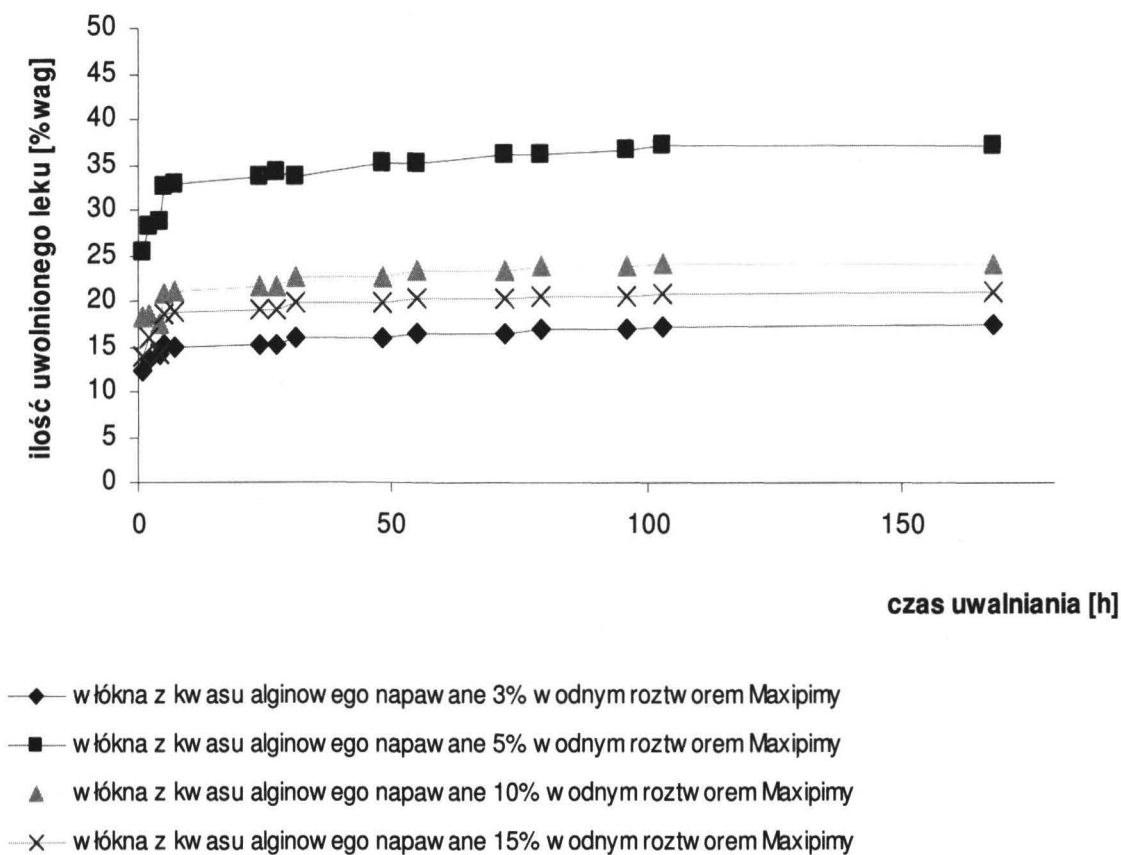
3.9. Modyfikacja otrzymanych włókien z kwasu alginowego nową generacją antybiotykiem

W celu nadania włóknom z kwasu alginowego właściwości antybakteryjnych napawano je antybiotykiem nowej generacji – Maxipime (cefepim). Przyłączenie chemiczne antybiotyku możliwe było ze względu na potwierdzony analitycznie wysoki poziom zawartości grup kwasowych na włóknach z kwasu alginowego.

Przy wyborze antybiotyku kierowano się wrażliwością bakterii reprezentatywnych w warunkach szpitalnych w szczególności (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*) [20].

Aby przyłączony do włókien antybiotyk spełniał swoją rolę musi uwalniać się stopniowo do środowiska rany w odpowiednim czasie jednocześnie zachowując swoją aktywność wobec mikroorganizmów chorobotwórczych. Szybkie wydzielanie antybiotyku w pierwszej godzinie, można wytłumaczyć zarówno odłączaniem się zawartego w strukturze włókien antybiotyku jak i związanego chemicznie z tworzywem włókien. W drugim etapie wolniejszy proces uwalniania

antybiotyku związany jest prawdopodobnie z głównie z hydrolizą wiązań amidowych i uwolnieniem związanego chemicznie antybiotyku z grupami kwasowymi tworzywa (wykres 13).



Wykres 13. Zależność ilości uwolnionej *Maxipimy* od czasu jej uwalniania z modyfikowanych włókien do roztworu 0,9% NaCl

Tabela 6

Zawartość grup kwasowych we włóknach z kwasu alginowego po napawaniu *Maxipimą* i po uwalnianiu antybiotyku

Rodzaj etapu	Stężenie antybiotyku w kąpieli napawającej [%]			
	0	5	10	15
Etap napawania włókien antybiotykiem	$2,49 \cdot 10^{-2}$	$7,742 \cdot 10^{-3}$	$3,107 \cdot 10^{-3}$	$2,394 \cdot 10^{-3}$
Etap uwalniania antybiotyku z włókien	$2,49 \cdot 10^{-2}$	$8,03 \cdot 10^{-3}$	$5,05 \cdot 10^{-3}$	$4,90 \cdot 10^{-3}$

Fakt uwalniania się w tym etapie związanego chemicznie antybiotyku został potwierdzony oznaczeniami ilości grup kwasowych we włóknach po zakończeniu etapu uwalniania. Ilość ta wzrasta po procesie uwalniania antybiotyku w porównaniu z zawartością po procesie napawania (tab. 6).

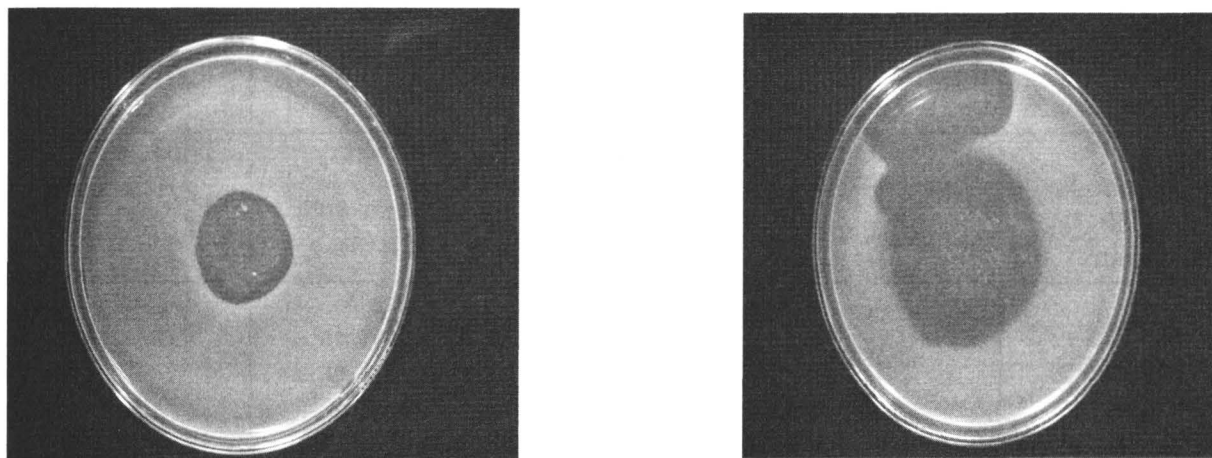
Można przewidzieć, iż w wyniku połączenia, z włóknem odpowiedniej ilości antybiotyku można będzie zaprogramować ich aktywność biologiczną na określony czas ich eksploatacji, w odniesieniu do odpowiednich szczepów bakterii.

3.10. Badania antybakteryjnego działania różnych typów włókien alginianowych

W celu określenia właściwości antybakteryjnych badaniom mikrobiologicznym poddano włókna z kwasu alginowego z dodatkiem Maxipimy jak i również pozostałe typy włókien alginowych w celach porównawczych [21].

Wykonano badania działania antybakteryjnego zarówno metodą ilościową jak i jakościową otrzymanych włókien, przeciw bakteriom gram dodatnich *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*.

Z badań właściwości antybakteryjnych wynika, iż przyłączenie do grup kwasowych włókien z kwasu alginowego nowej generacji antybiotyku Maxipimy z utworzeniem wiązania amidowego, powoduje zachowanie wysokiej skuteczności jego działania, o czym świadczy strefa zahamowania wzrostu bakterii *Staphylococcus aureus* sięgająca 12 mm (rys. 5).



Rys. 5. Strefa zahamowania wzrostu bakterii *Staphylococcus aureus* we włóknach z kwasu alginowego oraz we włóknach z kwasu alginowego z dodatkiem Maxipimy

Wprowadzanie do włókien z alginianu sodu w etapie sporządzania roztworu przedziałnicowego antybiotyku Maxipimy (cefepim) w ilości 3% pozwoliło na uzyskanie włókien o działaniu antybakteryjnym o czym świadczy strefa zahamowania wzrostu bakterii *Staphylococcus aureus* sięgająca 3 mm. Pozostałe włókna wykazują niedostateczne działanie lub występuje granica działania

antybakteryjnego. Wyniki badań przedstawione zostały w tabeli 7. Można przypuszczać, iż wydzielający się stopniowo antybiotyk umożliwi skuteczne, miejscowe leczenie zainfekowanych ran bez konieczności częstej wymiany opatrunku oraz bez wprowadzenia znacznych dawek antybiotyku do organizmu.

Tabela 7

Wyniki badań działania antybakteryjnego włókien alginianowych na bakterie *staphylococcus aureus* test jakościowy wg SN 195920:1994

Rodzaj tworzywa	Strefa zahamowania wzrostu [mm]	Wzrost	Opis	Wynik
Standard bawełna	0	Pełny	Brak strefy zahamowania wzrostu, wzrost nie zakłócony	Niedostateczne działanie
Włókna z kwasu alginowego	0	-	Brak strefy zahamowania wzrostu	Niedostateczne działanie
Włókna z kwasu alginowego+5% Maxipimy	12	-	Strefa zahamowania wzrostu większa niż 1mm	Dobre działanie
Alginian sodu	0	-	Brak strefy zahamowania wzrostu	Niedostateczne działanie
Alginian sodu +0,5% Maxipimy	0	-	Brak strefy zahamowania wzrostu	Niedostateczne działanie
Alginian sodu +3% Maxipimy	3	-	Strefa zahamowania wzrostu większa niż 1mm	Dostateczne działanie
Alginian wapnia	0	-	Brak strefy zahamowania wzrostu	Niedostateczne działanie
Alginianu miedzi	0	Słaby	Brak strefy zahamowania wzrostu, prawie brak wzrostu	Granica działania
Alginianu cynku	0	Słaby	Brak strefy zahamowania wzrostu, prawie brak wzrostu	Granica działania

Uzyskanie na jednym poziomie wartości aktywności bakteriostatycznej i bakteriobójczej dla wszystkich włókien alginianowych, w przypadku metody ilościowej, związane jest ze specyfiką metody pomiaru, bowiem ze względu na wysokie właściwości sorpcyjne i zdolności do częściowego przechodzenia w postać żelu, zostaje wytworzona bariera, która nie pozwala na wzrost bakterii. Uwidacznia się to w wysokiej aktywności zarówno bakteriobójczej jak i bakteriostatycznej (tab. 8). Wyniki zostały szerzej opracowane w pracy [7].

Tabela 8

Wyniki badań działania antybakteryjnego włókien alginianowych na bakterie *Staphylococcus aureus* test ilościowy wg JIS L 1902:2002 (próbka po sterylizacji parowej)

Rodzaj tworzywa	Czas [h]	Ilość bakterii [jtk/pr]	Przedział ufności [jtk/pr]	Aktywność bakteriostatyczna	Aktywność bakteriobójcza	Wartość wzrostu
Standard bawełna	0	$5,86 \times 10^4$	$5,38 \times 10^4$ - $6,38 \times 10^4$	-	-	-
Standard bawełna	24	$6,18 \times 10^6$	$5,48 \times 10^6$ - $6,92 \times 10^6$	-	-	2
Alginian wapnia	24	<20	-	5,5	3,5	-
Alginian sodu	24	3×10^1	<20- $9,840 \times 10^1$	5,3	3,3	-
Alginian sodu +0,1% Maxipimy	24	$1,25 \times 10^2$	< $1,5 \times 10^2$ - $3,43 \times 10^2$	4,7	2,7	-

3.11. Ocena przerobowości włókien alginianowych

Ocenę przerobowości uzyskanych w ramach realizacji pracy, różnego rodzaju włókien alginianowych dokonano uwzględniając ich specyficzne przewidywane zastosowania medyczne.

Przechodzące całkowicie w postać żelu włókna z alginianu sodowego zawierające distreptazę (alternatywnie antybiotyk) przeznaczone są do zastosowania w postaci sączków bądź luźnego runa, ewentualnie cienkiej

włókniny jako warstwa wewnętrzna opatrunków warstwowych. W związku z takim przeznaczeniem sprawdzenie ich przerobowości nie było konieczne.

Włókna z kwasu alginowego z przyłączonym nowej generacji antybiotykiem Maxipimą mogą być także stosowane w postaci sączków bądź przewidziane są jako warstwy zewnętrzne w postaci włókniny, opatrunków z udziałem włókien z alginianu sodowego.

Włókna z alginianu cynku oraz miedzi przerabiane były na płaskie wyroby włókiennicze techniką dziewiarską oraz tkacką. Dla obu typów włókien stwierdzono możliwości ich przerobu na dzianiny na laboratoryjnej maszynie dziewiarskiej.

W związku z przeznaczeniem zawierających nanokrzemionkę włókien z alginianu wapnia do procesu karbonizacji w postaci nieskręconej wiązki włókien tzw. roowingu, nie poddawano ich próbom przerobowości na płaskie wyroby włókiennicze.

4. PODSUMOWANIE

1. Stosowanie polimeru Protanal LF 20/60 jest korzystne ze względu na jego warunki włóknotwórczości, masę cząsteczkową i stopień polidispersyjności (wyznaczonym metodą SEC/GPC), a uzyskane roztwory przędzalnicze wykazują stabilność parametrów reologicznych n i k w okresie czasu powyżej 160 godzin.
2. Właściwości sorpcyjne różnych typów włókien alginianowych przy niskiej całkowitej objętości por i powierzchni wewnętrznej zdeterminowane są hydrofilowym charakterem tworzywa.
3. Wobec niskiej podatności tworzywa na deformacje w etapie rozciągania (związanej ze sztywną budową makrocząsteczek) właściwości wytrzymałościowe włókien alginianowych uzależnione są głównie od wartości stosowanego wyciągu filierowego.
4. W oparciu o badania wpływu podstawowych parametrów procesowych na właściwości sorpcyjne i wytrzymałość właściwą, wytypowano optymalne warunki formowania poszczególnych typów włókien alginianowych przeznaczonych do:
 - wytwarzania nowej generacji aktywnych materiałów opatrunkowych (włókna z alginianu sodu, alginianu cynku, kwasu alginowego),
 - wytwarzania opasek zmniejszających odczucie bólu oraz prześcieradeł i podkładów szpitalnych z włókien o zmniejszonej zdolności do gromadzenia ładunków elektrostatycznych, wykazujących jednocześnie właściwości bakteriostatyczne (włókna z alginianu miedzi),
 - przeznaczonych do wytwarzania włókien węglowych wspierających proces odbudowy kości (włókna z alginianu wapnia z dodatkiem SiO_2).

5. Od budowy chemicznej tworzywa i obecności nanododatku uzależnione jest przewodnictwo elektryczne i towarzyszące mu procesy polaryzacyjne oraz zdolność do generowania (w kontakcie ze skórą) ujemnego ładunku elektryczności statycznej różnych typów włókien alginianowych.
6. Z wprowadzeniem do tworzywa włókien z alginianu wapniowego nanododatku SiO_2 , związany jest wzrost ich stabilności termicznej T_{50} . Wartość wskaźnika T_{50} związana jest także z budową chemiczną poszczególnych typów włókien alginianowych. Uszeregowanie wartości wskaźników T_{50} włókien podstawionych jonami różnych metali dwuwartościowych odpowiada położeniu tych metali w szeregu napięciowym.
7. Wartości stopnia krystaliczności (oznaczone metodą WAXS) związane są zarówno z wielkością wyciągu filierowego i uzależnionej od tego wielkości deformacji w etapie rozciągu jak i gęstością upakowania makrocząsteczek w tworzywie włóknotwórczym. Wielkość krystalitów związana jest także z obecnością nanododatku o działaniu nukleizującym.
8. Wykorzystanie grup kwasowych włókien z kwasu alginowego do przyłączenia nowej generacji antybiotyku umożliwia jego stopniowe uwalnianie do środowiska rany.
9. Obecność pierwiastków pochodzących od wprowadzonego nanododatku i charakter jego rozłożenia na powierzchni włókien potwierdzono badaniami SEM + EDS.
10. Wszystkie uzyskane typy włókien alginianowych łączą wysokie właściwości sorpcyjne z wytrzymałością odpowiednią do ich przerobu oraz posiadają dodatkowe cechy świadczące o ich wielofunkcyjności:
 - wprowadzanie do tworzywa włókien z alginianu sodu, enzymu fibrynolitycznego (distreptaza), bądź nowej generacji antybiotyku (Maxipime) dodatkowo nadaje im cechy pożądane przy leczeniu ran martwicowych oraz zainfekowanych,
 - przyłączenie nowej generacji antybiotyku - Maxipimy do włókien z kwasu alginowego, w wyniku stopniowo uwalniającego się do środowiska rany antybiotyku, nadaje tym włóknom dodatkowo cechy nowoczesnych aktywnych materiałów opatrunkowych,
 - włókna z alginianu cynku i miedzi łączą właściwości bakteriostatyczne ze zdolnością do generowania ujemnego ładunku elektryczności statycznej w kontakcie ze skórą, co sprawia, że pacjenci odczuwają mniejszy ból,
 - zawierające nanokrzemionkę prekursorowe włókna z alginianu wapnia łączą wytrzymałość odpowiednią do procesu karbonizacji z podwyższoną porowatością korzystną ze względu na przewidywalne medyczne zastosowanie uzyskanych z nich włókien węglowych; z obecnością wapnia i krzemu na włóknach węglowych będzie związane ich działanie osteokonduktywne i osteoproduktywne.

Możliwości szerszych zastosowań w inżynierii biomateriałowej włókien alginianowych potwierdziły badania *in vitro* terpolimeru PVDF-PTFE-PP modyfikowanego włóknami alginianowymi, prowadzone w Katedrze Biomateriałów AGH Kraków [22].

LITERATURA

- [1] Tokura S., Tamura H., Tsuruta Y.: International Conference Science Medtex'99, 10-11.05.1999 r. Łódź, materiały konferencyjne pt: „Otrzymywanie włókien alginianowych zawierających fosforylochitynę jako koagulat krwi” – Wydział Inżynierii, Uniwersytet Kansei i HRC, Suita.
- [2] Berek D., Dressler M., Kubin M., Marcinka K.: Chromatografia żelowa, PWN, Warszawa (1989).
- [3] Przygocki W.: Metody fizyczne badan polimerów, PWN, Warszawa (1990).
- [4] Ferguson J., Kembłowski Z.: Reologia stosowana płynów, Wydawnictwo Marcus S.C., Łódź (1995).
- [5] Kembłowski Z.: Reometria płynów nienewtonowskich, WNT Warszawa 1973.
- [6] Mikołajczyk T.: Water-soluble alginate fibres for medical applications, *Fibres& Textiles in Estern Europe* 9(3), 20, (2001).
- [7] Mikołajczyk T., Wołowska-Czapnik D.: Multifunctional alginate fibres with antibacterial properties - *Fibres&Textiles in Estern Europe* 3(51), 13(2005).
- [8] Mikołajczyk T., Wołowska-Czapnik D., Boguń M.: Precursor alginate fibres containing na no-particles of SiO₂, *Fibres&Textiles in Estern Europe* 3(47), 12, (2004).
- [9] Haibang L., Soonhong Y., Byungchul S.: Resing composition having biodegradability and high absorbency, nonwoven fabric made of the same and pads comprising said fabric United States Patent no 5,166,231.
- [10] Lipp-Symonowicz B.: Fizyko-chemiczne aspekty procesu barwienia i rozjaśniania optycznego włókien, Łódź 2003.
- [11] PN-91/P.-04871 „Textilies. Determination of the electrical resistivity”.
- [12] Mikołajczyk T., Urbaniak-Domagala W., Wołowska-Czapnik D.: Effects of the structure of polymer and nanosilica additive on the sorption and electric properties of various alginate fibers, *J Appl Polym Sci* 101; 686-694, (2006).
- [13] Janowska G., Mikołajczyk T., Thermal J.: *Anal. Cal* 71 (2003) 549.
- [14] Janowska G., Mikołajczyk T., Thermal J.: *Anal. Cal.* 63 (2001) 815.
- [15] Janowska G., Thermal J.: *Anal. Cal* 53 (1998) 309.
- [16] Janowska G., Mikołajczyk T., Wołowska-Czapnik D., Boguń M.: Effekt of the fibre-forming material structure and silica nanoparticles on the thermal properties of alginate fibres, *Journal of thermal and calorimetry* (79) 2005.
- [17] Rosenbrock H., Story C.: *Computational Techniques for Chemical Engineers*, Pergamon Press (1966).
- [18] Hindeleh A.M., Johnson D.J.: *Journal Phys. D: Appl. Phys.* 4,(259), (1971).
- [19] Marshall W.F., Blair J.E.: *Cephalosporis Mayo Clinic Proceedings* 74, (187-95, 1999.
- [20] JIS L 1902:2002 „Badanie działania antybakteryjnego wyrobów włókienniczych. Test ilościowy”.

- [21] Stodolak E., Czajkowska B., Błażewicz M., Mikołajczyk T., Wołowska-Czapnik D.: In vitro behavior of PP-PVDF_PTFE Terpolymer modified with alginate fibres, *Inżynieria Biomateriałów* nr 38-43, (2004).

NEW GENERATION MULTIFUNCTIONALE ALGINATE FIBRES TO MEDICAL USES

Summary

The aim of the present study was to develop spinning conditions of various multifunctional alginate fibres designed for miscellaneous medical application.

Based on the tests of the basic spinning parameters (as-spun draw ratio and deformation during the drawing stage), optimal conditions were selected for the production of alginic acid fibers, in which the use of acid groups of the fiber-forming material makes it possible to incorporate an antibiotic of a new generation with gradual release capabilities. The degree of acid group substitution as well as the absorption properties and strength characteristics of the obtained fibers were determined. During the spinning stage, Distreptase was incorporated into the alginic acid fibers that are soluble (changing into gel) in the medium of wound.

The optimization of the fiber-spinning process intended to obtain increased fiber strength has resulted in the selection of manufacturing conditions for zinc alginate fibers with antibacterial properties designed for wounds in a subsequent stage of healing. There was also developed a process for the manufacture of precursor fibers from calcium alginate containing silica nanoparticles. It has been found that the incorporation of silica nanoparticles in an amount of 3% allows one to obtain fibers with a tenacity of 20 cN/tex. Owing to the presence of calcium and silicon in the precursor fibers, the resultant carbon fibers will support the bone reconstruction process.

The effect of basic spinning parameters on the porous structure, sorption properties and strength characteristics of fibers from copper alginate was assessed. It has been found that the fibers formed under optimal conditions show high moisture absorption and electro-conductive properties.

For all the alginate fibers obtained under optimal conditions there was performed a comparative analysis of the effect of polymer chemical structure on the supermolecular structure of the fibers (determined by the WAXS method) and their moisture absorption, tenacity as well as electric and thermal properties. It has been found that all the fibers are characterized by high sorption properties, which at a low total pore volume is connected mainly with the hydrophilic character of the fiber-forming material. The electro-conductivity and accompanying polarization processes are also dependent on the chemical structure of the fiber-forming matter. Antibacterial properties of all types of

alginate fibers were determined on the basis of the stunting zone of bacterial growth, while in the case of alginic acid fibers, the release rate of the incorporated antibiotic was determined.

The textile processing of individual types of fibers was assessed by performing weaving and knitting tests.

All the types of obtained alginate fibers show features of multi-functional fibers that predispose them for the medical applications in question.

Department of Man-Made Fibers
Technical University of Lodz, Poland