

# ZIELONA SYNTEZA NANOCZĄSTEK SREBRA W MODYFIKACJI WŁÓKIEN CELULOZOWYCH TYPU LYOCELL

*Emilia Śmiechowicz, Marta Strzelińska*

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

*Politechnika Łódzka*

DOI 10.34658/9788366741805.4

## 1. Wstęp

W chwili obecnej można zauważyć duże zapotrzebowanie rynku konsumenckiego na sztuczne włókna celulozowe, będące substytutem i alternatywą dla naturalnych włókien bawełnianych. Ogromną zaletą włókien celulozowych są ich dobre właściwości użytkowe, w tym m.in. wytrzymałość na rozciąganie czy sorpcja wilgoci, a także niezwykle istotna dla środowiska naturalnego biodegradowalność włókien. Z powodu coraz to większych wymagań odbiorców, którzy oczekują od branży włókienniczej włókien i materiałów włókienniczych z grupy „High-Tech”, naukowcy opracowują nowe, wpisujące się w ten zakres tzw. „inteligentne” włókna i wyroby tekstylne. Oznacza to, że produkty te muszą być materiałami funkcjonalnymi, tzn. mającymi zdolność reagowania i oddziaływania na bodźce zewnętrzne.

Nieustanny rozwój przemysłu włókienniczego zapewnia konsumentom dostęp do wysokiej klasy interaktywnych włókien i wyrobów włókienniczych. Jedną z dziedzin, która nierozzerwalnie wpisała się w obszar włókiennictwa, a zarazem niezwykle rozwinęła nowoczesne włókiennictwo jest nanotechnologia. Połączenie nanotechnologii z różnymi technologiami włókienniczymi, a w tym np. obróbką wykończalniczą materiałów włókienniczych czy technologią wytwarzania włókien celulozowych typu Lyocell, umożliwiło otrzymywanie włókien i wyrobów o rozmaitych specyficznych właściwościach, np. antyelektrostatycznych, pochłaniających promieniowanie UV czy antibakteryjnych.

W dobie stale rosnących przypadków zagrożeń, wywoływanych przez różnego rodzaju chorobotwórcze komórki bakteryjne, badania służące otrzymywaniu włókien bioaktywnych odgrywają bardzo istotną rolę.

Nanocząstki srebra są nanomateriałem o wysokim stopniu komercjalizacji, również w dziedzinie włókiennictwa, aż 30% komercyjnych produktów o zadeklarowanym użyciu nanocząstek zawiera cząstki nanosrebra<sup>1</sup>. W porównaniu ze wszystkimi

---

<sup>1</sup> Reidy B. et al., *Mechanisms of Silver Nanoparticle Release, Transformation and Toxicity: A Critical Review of Current Knowledge and Recommendations for Future Studies and Application*, Materials 2013, nr 6, ss. 2295-2350.

dziedzinami, w których wykorzystywane są nanocząstki srebra, to właśnie przemysł włókienniczy jest sektorem, gdzie najczęściej używane jest srebro o nanometrycznych rozmiarach<sup>1</sup>. Ponadto, zdecydowaną większość wśród wszystkich włókienniczych nanomateriałów funkcjonalnych stanowią tekstylia zawierające nanocząstki srebra. Należą do nich m.in. odzież sportowa, koszulki, skarpetki, bielizna i wiele innych<sup>1</sup>.

Dzięki bioaktywnym właściwościom nanocząstek srebra, wyroby włókiennicze, do których wprowadzono ten rodzaj metalicznych nanocząstek, uzyskują nowe właściwości, np. dezodorujące czy antybakteryjne i antygrzybiczne. Dodatkowo, mikroorganizmy nie są odporne na srebro, w przeciwieństwie do szeroko stosowanych i często nadużywanych antybiotyków<sup>2</sup>. W związku z tym tekstylia zawierające nanocząstki srebra są chętnie wykorzystywane w celach medycznych, np. z przeznaczeniem na nici chirurgiczne, opatrunki, a także jako odzież i pościel szpitalna.

Nanocząstki srebra można wprowadzać na powierzchnię gotowych wyrobów włókienniczych za pomocą obróbki wykończalniczej (np. poprzez napawanie, natryskiwanie czy powlekanie), mogą być one także generowane bezpośrednio na i wewnątrz wyrobu (metoda in-situ), a także wprowadzane do tworzywa na etapie formowania włókien<sup>3</sup>.

Sadeghian Maryan i współpracownicy przeprowadzili eksperyment, w którym poddali modyfikacji tkaninę jeansową barwioną barwnikiem indygo. Tkanina została wprowadzona do kąpieli zawierających azotan srebra i wodorotlenek sodu, przy czym w jednej z omawianych kąpeli użyto dodatkowo glukozę. Nanocząstki srebra syntezowano bezpośrednio na tkaninie jeansowej metodą redukcji chemicznej z użyciem (w zależności od składu zastosowanej kąpieli) bawełny, skrobi i/lub glukozy. Naukowcy z sukcesem przeprowadzili syntezę nanocząstek srebra, które nadały tkaninie właściwości bioaktywne – wykonane testy potwierdziły aktywność antybakteryjną tkaniny wobec *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*. Ponadto, w kąpieli zawierającej glukozę, z uwagi na jej zdolność do redukcji barwnika, zaszedł proces odbarwienia tkaniny.

Dzięki temu, równocześnie z osiągnięciem właściwości antybakteryjnych, uzyskano popularny efekt postarzenia tkaniny jeansowej<sup>4</sup>. Innym przykładem zastosowania nanocząstek srebra we włókiennictwie są opatrunki z nanowłókien przeznaczone do leczenia ran pooparzeniowych. Rujitanaraj i współpracownicy wprowadzili azotan srebra do 70% wodnego roztworu kwasu octowego, a następnie

---

<sup>1</sup> Lombi E. et al., *Silver speciation and release in commercial antimicrobial textiles as influenced by washing*, Chemosphere 2014, vol. 111, ss. 352-358.

<sup>2</sup> Landage S.M., Wasif A. I., *Nanosilver – an effective antimicrobial agent for finishing of textiles*, International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies 2012, vol. 4, nr 1, ss. 66-78.

<sup>3</sup> Koźmińska R., et al., *Możliwości nadawania tekstyliom cech antybakteryjnych w obróbce wykończalniczej poprzez zastosowanie nanocząstek srebra*, Przegląd włókienniczy 2010, vol. 64, nr 12, ss. 36-39.

<sup>4</sup> Sadeghian Maryan A. et al., *One step of silver nanoparticles and discoloration of blue cotton denim garment in alkali media*, J Polym Res 2013, vol. 20, nr 189.

dodali odważony proszek żelatynowy. Otrzymany w ten sposób roztwór przechowywano 12h, po czym przeprowadzono proces elektroprzędzenia. Otrzymano nanowłókna o średnicach od 230 do 280 nm, zawierające nanocząstki o średnich rozmiarach około 13 nm, o potwierdzonym działaniu antybakteryjnym przeciwko *P. aeruginosa*, *S. aureus* oraz *E. coli*<sup>1</sup>. Wendler i współpracownicy otrzymali natomiast włókna celulozowe typu Lyocell o nazwie ALCERU modyfikowane nanocząstkami srebra. Nanocząstki w postaci wodnej dyspersji zostały wprowadzone na etapie rozpuszczania celulozy i zamknięte w matrycy polimerowej włókien. Otrzymane włókna posiadają potwierdzone właściwości antybakteryjne i charakteryzują się dobrymi parametrami wytrzymałościowymi. Ponadto, włókna ALCERU cechują się także wysokim stopniem bieli, co sprawia, że mają one zastosowanie w produkcji białych koszulek i bielizny. Dodatkowo, włókna te mogą być wykorzystywane do produkcji białego papieru o relatywnie długim czasie przechowywania bez zmian w kolorze<sup>2</sup>.

W niniejszym rozdziale przedstawiono jedną z możliwych modyfikacji włókien celulozowych Lyocell nanocząstkami srebra w celu otrzymania włókien antybakteryjnych. Obserwowane trendy ku stosowaniu metod modyfikacji włókien i tekstyliów, które będą w pełni przyjazne środowisku, przyczyniły się do realizacji badań w oparciu o tzw. „zieloną syntezę” nanocząstek srebra z użyciem glukozy i skrobi, tj. związków przyjaznych środowisku naturalnemu.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

Do wykonania roztworów przedziałniczych zastosowano masę celulozową PLACETATE firmy Rayonier® o zawartości  $\alpha$ -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®. Jako prekursor w reakcji syntezy nanocząstek srebra zastosowano azotan srebra  $\text{AgNO}_3$  marki CHEMPUR®. Jako czynnik redukujący w reakcji syntezy nanocząstek srebra użyto glukozy ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) (gęstość, 1,44 g/m<sup>3</sup>, temperatura topnienia 146°C, rozpuszczalność w wodzie 470 g/l, pH 6-7). Jako czynnik stabilizujący w reakcji syntezy nanocząstek srebra użyto skrobi ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub> (rozpuszczalność w wodzie 50 g/l, pH 6-7,5).

---

<sup>1</sup> Rujitanaraj P., et al., *Wound-dressing materials with antibacterial activity from electrospun gela-tin fiber mats containing silver nanoparticles*, Polymer 2008, vol. 49, ss. 4723-4732.

<sup>2</sup> Ali Raza Z., et al., *Development of antibacterial cellulosic fabric via clean impregnation of silver nanoparticles*, Journal of Cleaner Production 2015., vol. 101, ss. 377-386.

## 2.2. Przygotowanie roztworów do syntezy nanocząstek srebra

Przygotowanie roztworu azotanu srebra o stężeniu 0,01 mol/dm<sup>3</sup>

Odpowiednią ilość wcześniej odważonego azotanu srebra rozpuszczono w wodzie destylowanej tak, aby otrzymać roztwór o stężeniu 0,01 mol/dm<sup>3</sup>. Tak przygotowany roztwór przechowywano w lodówce bez dostępu do światła. Do procesu syntezy nanocząstek srebra stosowano taką objętość azotanu srebra, aby uzyskać stężenie srebra we włóknach na poziomie 500 ppm. Stężenie to zapewnia skuteczne działanie antybakteryjne włókien<sup>10</sup>.

Przygotowanie roztworu glukozy o stężeniu 0,01 mol/dm<sup>3</sup>

Roztwór wykonano rozpuszczając odpowiednią ilość odważonej glukozy w wodzie destylowanej. Ilość odważonego odczynnika redukującego wynika ze stosunku molowego srebra do glukozy, jaki bierze udział w reakcji (2:1).

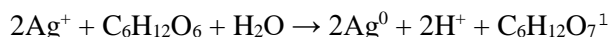
Przygotowanie roztworu skrobi o stężeniu 0,01 mol/dm<sup>3</sup>

Roztwór wykonano rozpuszczając odpowiednią ilość odważonej skrobi w wodzie destylowanej. Ilość odważonego odczynnika stabilizującego została wyznaczona w oparciu o reakcje redukcji azotanu srebra i wynika ze stosunku molowego srebra do skrobi, jaki bierze udział w reakcji (2:1).

## 2.3. Synteza nanocząstek srebra

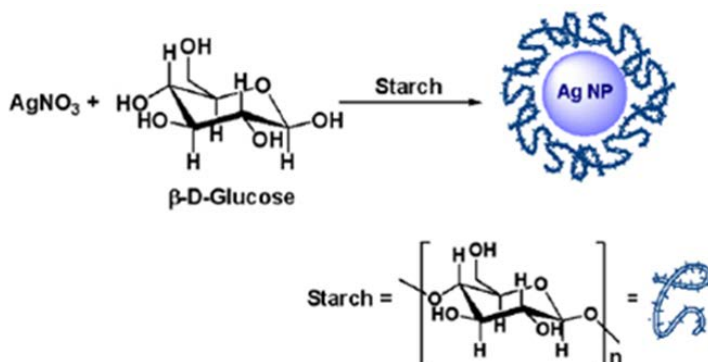
Nanocząstki srebra syntezowano wykorzystując metodę chemicznej redukcji jonów srebra. Jako odczynnik redukujący zastosowano glukozę, a jako odczynnik stabilizujący – skrobię.

Redukcja azotanu srebra glukozą z wykorzystaniem skrobi przebiegła według poniższej reakcji:



---

<sup>1</sup> Kulpiński P., *Bioactive cellulose fibers with silver nanoparticles*, e-Polymers 2007, nr 068, ss. 1-12.



Rys. 1 Uproszczony schemat (zielonej) syntezy nanocząstek przy użyciu glukozy i skrobi<sup>10</sup>

Źródło: opracowanie własne.

Ilość użytych odczynników: redukującego (glukozy) i stabilizującego (skrobi) wynika ze stosunku molowego srebra do pozostałych substratów reakcji i wynosi dla każdego z odczynników 2:1. Przygotowane roztwory glukozy i skrobi wprowadzono do odmierzonego wcześniej NMMO, po czym wkroplono azotan srebra. Proces syntezy nanocząstek srebra w przygotowanych w ten sposób układach prowadzono w ciemni przy zastosowaniu zmiennych parametrów czasu i temperatury, przedstawionych w Tabeli 1.

**Tabela 1.** Charakterystyka roztworów nanocząstek srebra.

Oznaczenie próbki	Czas inkubacji [h]	Temperatura inkubacji [°C]
R <sub>S</sub>	-	-
R-12/20	12	20
R-24/20	24	20
R-12/50	12	50
R-24/50	24	50

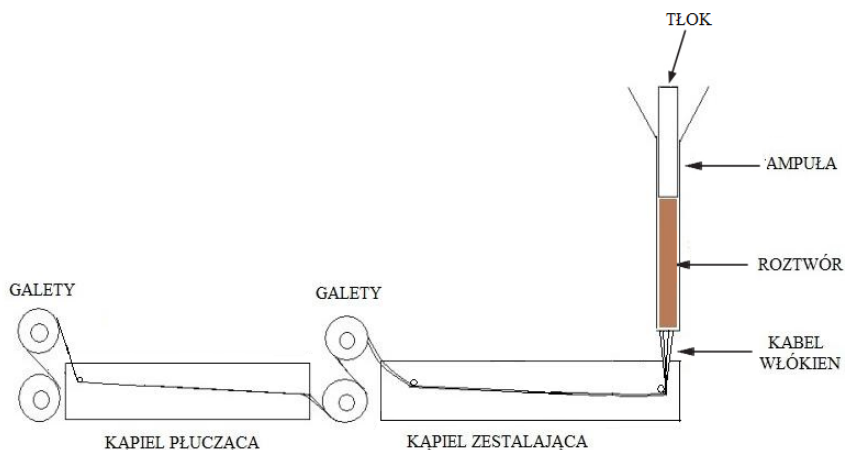
Źródło: opracowanie własne.

## 2.4. Sporządzanie roztworów przędzalniczych zawierających nanocząstki srebra

Roztwory przędzalnicze przygotowano przy użyciu mieszalnika marki IKAVISK, posiadającego płaszcz grzejny oraz dwa poziome mieszadła, poprzez dodanie uprzednio wykonanych roztworów nanocząstek srebra do rozdrobnionej masy celulozowej. Proces przeprowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem. Temperatura końcowa procesu osiągnęła około 112°C, czas rozpuszczania celulozy w NMMO wyniósł około 120 minut, a ilość odebranej każdorazowo wody to  $180 \pm 5$  cm<sup>3</sup> wody. Stężenie celulozy w otrzymanych roztworach wyniosło 8%.

## 2.5. Formowanie włókien ze sporządzonych roztworów przędzalniczych

Włókna formowano metodą sucho-mokrą na przędzarce laboratoryjnej. Płyn przędzalniczy był wytłaczany przez kanaliki dyszy o 18 otworach, przechodził przez strefę powietrzną, a następnie strużki roztworu były zestalane we włókna w kąpeli zestalającej. Włókna płukano i suszono. Schemat formowania włókien został przedstawiony na Rysunku 2.



Rys. 2 Schemat formowania włókien metodą sucho-mokrą.

*Źródło: opracowanie własne.*

## 2.6. Metody badania włókien

W celu przeprowadzenia pomiarów spektrofotometrycznych układów NMMO z wygenerowanymi nanocząstkami srebra wykorzystano metodę spektrofotometrii UV-Vis. Badania przeprowadzono wykorzystując spektrofotometr Jasco UV/VIS (Japonia), w zakresie długości fali 290 - 700 nm. Układy NMMO z nanocząstkami srebra rozcieńczano w stosunku 1:1 wodą destylowaną. Roztworem odniesienia był

rozcieńczony wodą destylowaną w takim samym stosunku N-tlenek-N-metylomorfoliny (NMMO).

Analiza wielkości nanocząstek srebra, ich rozkładu średnicy oraz udziału objętościowego i liczbowego, a także intensywności dynamicznego rozpraszania światła została przeprowadzona metodą Dynamicznego Rozpraszania Światła (DLS). Badania zostały wykonane w temperaturze 25°C na urządzeniu PSS NICOMP 380. Przed pomiarami, próbki włókien z nanocząstkami srebra naświetlono promieniowaniem UV o dawce 50 J/cm<sup>2</sup> w celu obniżenia stopnia polimeryzacji celulozy, co pozwoliło otrzymać roztwory o odpowiedniej lepkości. Naświetlone próbki włókien o masie około 0,07 gram rozpuszczono w EWNN – winianie sodowo-żelazowym i wytrząsano przez 1h na wytrząsarce laboratoryjnej.

Obserwację rozmieszczenia nanocząstek w matrycy polimerowej włókien przeprowadzono przy wykorzystaniu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Obserwacje wykonano na Transmisyjnym Mikroskopie elektronowym TENCAI G2 FEG 20 (200 kV) z wykorzystaniem techniki „jasnego pola” (procedura P/19/IB-05). Wykonano obserwacje wysokorozdzielcze HRTEM (Wysokorozdzielcza Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa, ang. High-Resolution Transmission Electron Microscopy) włókien z nanocząstkami srebra. Oznaczenie sorpcji wilgoci włókien zostało wykonane w oparciu o normę PN-71/P-04635, a oznaczenie retencji wody przez włókna w oparciu o normę PN-72/P-04800.

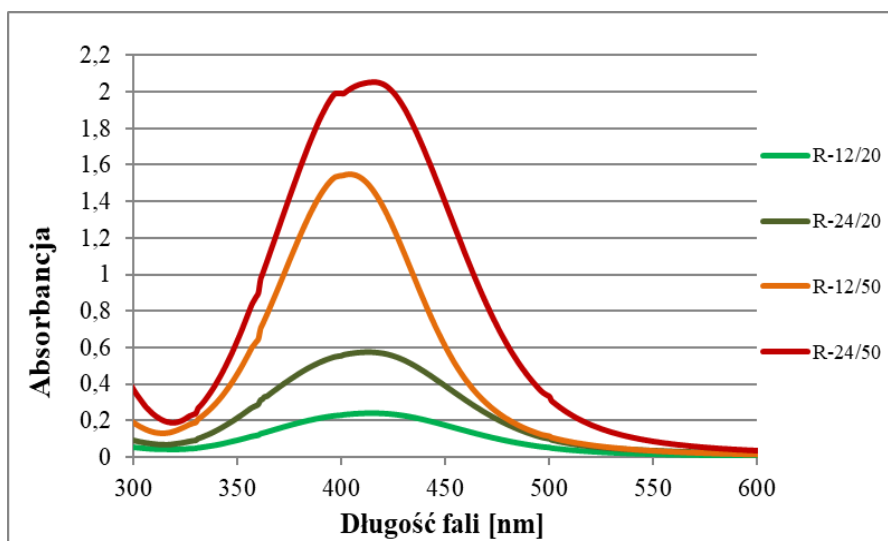
Podstawowe parametry wytrzymałościowe włókien oznaczano poprzez pomiar masy liniowej, wytrzymałości na rozerwanie i wydłużenia względnego włókien. Pomiar masy liniowej włókien wykonano według normy ISO 1973:1995 (E). Wytrzymałość na rozerwanie i wydłużenie względne zostały wyznaczone według normy PN-EN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

### 3. Omówienie wyników badań

W celu potwierdzenia obecności nanocząstek w syntezowanych układach NMMO, jako że nanocząstki posiadają zdolność absorpcji promieniowania widzialnego z maksimum w przedziale 400 – 500 nm, wykonano badania spektrofotometryczne układów NMMO. Oceniono także stopienia przereagowania azotanu srebra w NMMO przy użyciu glukozy i skrobi w zależności od temperatury i czasu syntezy. Na Rysunku 3 przedstawiono widma UV-Vis roztworów syntezowanych w ciemni przy zmiennych parametrach czasu i temperatury.

Można zauważyć, że maksima absorbancji mieszczą się przy długościach fali w zakresie 406 - 418 nm, co potwierdza obecność nanocząstek srebra w badanych układach. Obserwuje się również wzrost wartości absorbancji wraz z wydłużaniem czasu syntezy nanocząstek, jak również wraz z podwyższeniem temperatury syntezy. W przypadku syntezy nanocząstek srebra w temperaturze 20°C zauważalne są niskie wartości absorbancji ok. 0,2 (12 godzinna synteza) i ok. 0,6 (24 godzinna synteza).

Oznacza to niewielki stopień przereagowania azotanu srebra w NMMO i wskazuje na obecność w układzie niewielkiej ilości nanocząstek srebra. Podwyższenie temperatury syntezy nanocząstek srebra, jak również wydłużenie czasu ich syntezy przyczynia się do znacznego wzrostu wartości absorpcji i oznacza przereagowanie prekursora w NMMO w znacznym stopniu. Wysoka wartość absorpcji rzędu ok. 2,1 obserwowana w przypadku analizy syntezowanego roztworu R-24/50 może świadczyć o praktycznie całkowitym przereagowaniu prekursora w NMMO.



Rys. 3 Porównanie zależności absorpcji w funkcji długości fali dla nanocząstek srebra syntezowanych w układach NMMO-AgNO<sub>3</sub>-Glukoza-Skrobia w temperaturach 20 i 50 °C i w czasie 12 i 24h.

*Źródło: opracowanie własne.*

W celu pełniejszej analizy nanocząstek srebra otrzymanych w układach NMMO oraz we włóknach celulozowych przeprowadzono badanie wielkości nanocząstek metodą Dynamicznego Rozpraszania Światła. Badanie wielkości nanocząstek srebra metodą DLS umożliwiło określenie udziału liczbowego i objętościowego cząstek, które były obecne w roztworze, a także intensywność rozpraszanej przez nanocząstki światła. Oprogramowanie komputerowe aparatu użytego do badania DLS traktuje wszystkie wykryte nanocząstki jako 100% i dokonuje ich podziału, w zależności od rozmiaru, na trzy frakcje. Oś oznaczona na wykresie jako REL. to wartość względna, wyrażona w [%]. W celu możliwości porównania wykonane zostało także badanie roztworu rozpuszczonego włókna bez modyfikacji (WS) oraz wodnego roztworu NMMO, który nie zawierał nanocząstek srebra (RS). Aby zbadać wpływ czasu przeprowadzonej syntezy na wielkość nanocząstek srebra, analizę przeprowadzono oddzielnie dla syntezy zarówno w temperaturze 20°C oraz w 50°C. Wyniki zamieszczono w Tabeli 2 i Tabeli 3.

Analiza wyników przedstawionych w Tabelach 2 i 3 pozwala zauważyć, że w przypadku rozpuszczonego włókna standardowego bez modyfikacji (WS)



występuje tylko jedna frakcja cząstek o średnicy 3,8 nm, która wskazuje na obecność kłębków nierozpuszczonej celulozy, co potwierdzają dane literaturowe<sup>1</sup>.

Dokonana analiza DLS wykazała, że najlepsze parametry otrzymanych nanocząstek srebra uzyskano poprzez przeprowadzenie procesu syntezy nanocząstek w temperaturze 50°C i czasie 12 godzin. Obecne we włóknach W-12/50 nanocząstki miały średnicę około 26 nm i stanowiły – co warto podkreślić – około 99% rozpatrywanej populacji cząstek. Udział aglomeratów nanocząstek wynosił zaledwie 1%. Wydłużenie czasu syntezy nanocząstek do 24 godzin w analizowanej temperaturze skutkowało zwiększeniem średnicy otrzymywanych nanocząstek srebra do około 65 nm i wytworzeniem dużej ilości aglomeratów.

Zastosowanie niższej temperatury syntezy nanocząstek srebra równej 20°C, niezależnie od czasu prowadzenia procesu, wpłynęło na powstanie większych nanocząstek srebra o średnicach na poziomie 60 – 70 nm, a także dużych udziałów aglomeratów nanocząstek.

**Tabela 2.** Analiza nanocząstek w układach NMMO-AgNO<sub>3</sub>-Glukoza-Skrobia oraz w układach rozpuszczonych włókien z nanocząstkami srebra, syntezowanymi w różnym czasie, w temperaturze 20°C w porównaniu z włóknami niemodyfikowanych (W<sub>s</sub>) oraz wodnym roztworem NMMO (R<sub>s</sub>).

Próba	Fracja	Udział objętościowy		Udział liczbowy	
		Średnica [nm]	Udział procentowy [%]	Średnica [nm]	Udział procentowy [%]
W <sub>s</sub>	1	3,8	100	3,8	100
R <sub>s</sub>	1	423,7	100	410,5	100
R-12/20	1	2,4	100	2,3	100
	2	----	----	----	----
	3	----	----	----	----
W-12/20	1	59,8	8,0	58,4	81,5
	2	639,9	7,9	619,0	7,7
	3	4276,8	84,1	4048,9	10,8
R-24/20	1	2,4	99,7	2,4	99,8
	2	4,7	0,3	4,7	0,2
	3	25,5	<0,1	25,0	<0,1
W-24/20	1	64,9	9,6	63,4	83,2
	2	523,9	5,0	507,4	5,6
	3	3796,9	85,3	3695,7	11,2

Źródło: opracowanie własne.

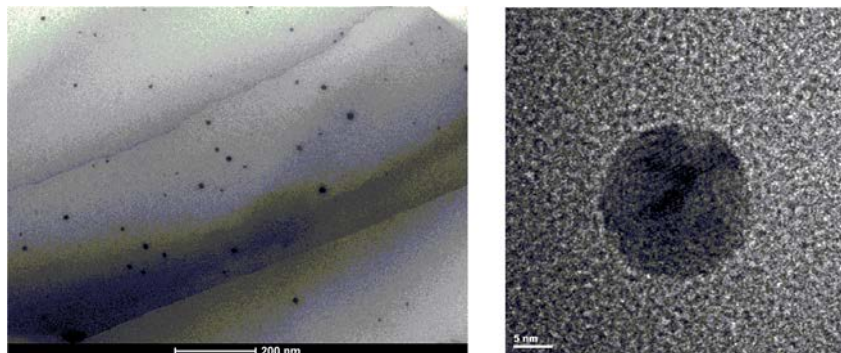
<sup>1</sup> Saalwachter K., et al., *Cellulose Solutions in Water Containing Metal Complexes*, *Macromolecules* 2000, vol. 33, nr 11, ss. 4094-4107.

**Tabela 3.** Analiza nanocząstek w układach NMMO-AgNO<sub>3</sub>-Glukoza-Skrobia oraz w układach rozpuszczonych włókien z nanocząstkami srebra, syntezowanymi w różnym czasie, w temperaturze 50°C w porównaniu z włóknami niemodyfikowanych (WS) oraz wodnym roztworem NMMO (RS).

Próba	Frakcja	Udział objętościowy		Udział liczbowy	
		Średnica [nm]	Udział procentowy [%]	Średnica [nm]	Udział procentowy [%]
W <sub>s</sub>	1	3,8	100	3,8	100
R <sub>s</sub>	1	423,7	100	410,5	100
R-12/50	1	17,8	87,7	17,5	98,2
	2	122,7	12,3	118,9	1,8
	3	----	----	----	----
W-12/50	1	27,4	57,2	26,4	99,0
	2	190,4	0,7	178,5	0,2
	3	2301,6	42,1	2228,2	0,8
R-24/50	1	----	----	----	----
	2	84,0	51,8	79,5	94,0
	3	1231,1	48,2	1189,1	6,0
W-24/50	1	66,0	2,3	63,6	74,5
	2	937,2	4,4	909,7	8,4
	3	8851,6	93,4	8715,5	17,1

Źródło: opracowanie własne.

Wyniki analizy przeprowadzonej metodą DLS zweryfikowano i uzupełniono obrazami nanocząstek w wytypowanych włóknach, które wykonano metodą Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (TEM). Badania wykonano na transmisyjnym mikroskopie elektronowym TENCAI G2 FEG 20 (200 kV). Obrazy pozwoliły uzupełnić wyniki analizy nanocząstek metodą DLS; zwrócono uwagę na rozmiar, kształt i rozmieszczenie nanocząstek w matrycy włókien. Obrazy wykonane metodą TEM uzyskanych we włóknach W-12/50 nanocząstek srebra przedstawiono na Rysunku 3.



Rys. 3 Obrazy nanocząstek srebra we włóknach W-12/50 wykonane metodą TEM  
*Źródło: opracowanie własne.*

Analiza obrazów nanocząstek srebra we włóknie W-12/50 wykonana metodą TEM potwierdziła obecność nanocząstek srebra o sferycznym kształcie. Ponadto, zaobserwowano stosunkowo duży udział nanocząstek powyżej 20 nm. Można zauważyć również stosunkowo równomierne rozmieszczenie nanocząstek srebra w matrycy polimerowej analizowanego włókna.

Z uwagi na ewentualne przeznaczenie włókien modyfikowanych na materiały opatrunkowe celem badań było porównanie właściwości higroskopijnych włókien modyfikowanych z włóknami niemodyfikowanymi. Właściwości higroskopijne określano poprzez pomiar sorpcji wilgoci przez włókna w temperaturze 20°C i przy RH 65% oraz przez pomiar retencji wody we włóknach. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

**Tabela 4.** Wyniki pomiarów sorpcji wilgoci i retencji wody przez otrzymane włókna.

Oznaczenie próbki	Inkubacja		Sorpcja wilgoci [%]	Retencja wody [%]
	Czas [h]	Temperatura [°C]		
W <sub>s</sub>	-	-	10,56	57,76
W-12/20	12	20	10,32	56,03
W-24/20	24	20	10,42	57,24
W-12/50	12	50	10,45	55,87
W-24/50	24	50	10,70	58,65

*Źródło: opracowanie własne.*

Analizując wyniki sorpcji wilgoci i retencji wody przez otrzymane włókna można stwierdzić, że wartości tych parametrów dla włókien modyfikowanych i włókna standardowego są na zbliżonym poziomie. Zarówno wprowadzone nanocząstki srebra, jak i warunki ich syntezy, nie wpłynęły na właściwości higroskopijne otrzymanych włókien celulozowych typu Lyocell.

W celu sprawdzenia wpływu nanocząstek srebra i warunków ich generowania na parametry mechaniczne włókien przeprowadzono badania wytrzymałości na

rozerwanie oraz wydłużenia względnego włókien (Tabela 5). Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że wartości zbadanych parametrów wytrzymałościowych otrzymanych włókien Lyocell modyfikowanych nanocząstkami srebra nie różnią się znacząco wobec włókien standardowych bez nanocząstek. Niewielkie różnice między wartościami mogą wynikać z formowania włókien na przędzarce laboratoryjnej oraz samej specyfiki procesu ich otrzymywania.

**Tabela 5.** Wyniki pomiarów parametrów wytrzymałościowych włókien celulozowych.

Oznaczenie próbki	Inkubacja		Masa liniowa [dtex]	Wytrzymałość na rozerwanie [cN/tex]	Wydłużenie [%]
	Czas [h]	T [°C]			
W <sub>s</sub>	-	-	3,002	29,33	7,89
W-12/20	12	20	2,933	25,74	8,48
W-24/20	24	20	3,001	25,04	8,58
W-12/50	12	50	3,720	28,83	7,88
W-24/50	24	50	3,080	29,17	6,62

*Źródło: opracowanie własne.*

Oznacza to, iż wprowadzenie nanocząstek do matrycy polimerowej nie wykazało istotnego wpływu na właściwości mechaniczne otrzymanych włókien.

## 4. Podsumowanie

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano włókna celulozowe typu Lyocell z nanocząstkami srebra, które syntezowano w obecności sacharydów wykorzystując tzw. „zieloną” syntezę przyjazną środowisku naturalnemu. Przeprowadzenie procesu syntezy w temperaturze 20°C spowodowało wytworzenie znikomej ilości nanocząstek srebra w układzie NMMO i przyczyniło się do wygenerowania dużych nanocząstek i ich aglomeratów w mieszalniku laboratoryjnym. Skutkiem tego było otrzymanie we włóknach nanocząstek rzędu 60-70 nm i ich aglomeratów o bardzo dużych rozmiarach.

Optymalne warunki, pozwalające na otrzymanie największego udziału stosunkowo małych nanocząstek srebra rzędu około 26 nm i znikomego udziału aglomeratów we włóknach, uzyskano prowadząc syntezę nanocząstek w temperaturze 50°C i czasie 12h. Wydłużenie czasu syntezy nanocząstek w temperaturze 50°C spowodowało wytworzenie nanocząstek srebra o większych średnicach (około 65 nm) i dużych udziałach aglomeratów. Obecność nanocząstek srebra w matrycy włókien nie spowodowała negatywnych zmian we właściwościach wytrzymałościowych i higroskopijnych omawianych włókien.

## Literatura

- [1] **Reidy B., et al.**, Mechanisms of Silver Nanoparticle Release, Transformation and Toxicity: A Critical Review of Current Knowledge and Recommendations for Future Studies and Application, *Materials* 2013, nr 6, ss. 2295-2350.
- [2] **Lombi E., et al.**, Silver speciation and release in commercial antimicrobial textiles as influenced by washing, *Chemosphere* 2014, vol. 111, ss. 352-358.
- [3] **Landage S.M., Wasif A.I.**, Nanosilver – an effective antimicrobial agent for finishing of textiles, *International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies* 2012, vol. 4, nr 1, ss. 66-78.
- [4] **Koźmińska R., et al.**, Możliwości nadawania tekstyliom cech antybakteryjnych w obróbce wykończalniczej poprzez zastosowanie nanocząstek srebra, *Przegląd włókienniczy* 2010, vol. 64, nr 12, ss. 36-39.
- [5] **Sadeghian Maryan A., et al.**, One step of silver nanoparticles and discoloration of blue cotton denim garment in alkali media, *J Polym Res* 2013, vol. 20, nr 189.
- [6] **Zhang S., Luo J.**, Preparation and Properties of Bacterial Cellulose/Alginate Blend Bio-Fibers, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 2011 vol. 6, nr 3, ss. 69-72.
- [7] **Rujitanaraj P., et al.**, Wound-dressing materials with antibacterial activity from electrospun gela-tin fiber mats containing silver nanoparticles, *Polymer* 2008, vol. 49, ss. 4723-4732.
- [8] **Ali Raza Z., et al.**, Development of antibacterial cellulosic fabric via clean impregnation of silver nanoparticles, *Journal of Cleaner Production* 2015, vol. 101, ss. 377-386.
- [9] **Kulpiński P.**, Bioactive cellulose fibers with silver nanoparticles, *e-Polymers* 2007, nr 068, ss. 1-12.