

# Właściwości nanowłókien modyfikowanych cieczą jonową

Joanna FOKSOWICZ-FLACZYK\*, Judyta WALENTOWSKA, Weronika GIEPARDA, Rafał WÓJCIK – Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich, Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 9, 527–532

## Wstęp

Szerokie możliwości aplikacyjne nanowłókien w wielu dziedzinach gospodarki, zarówno w obszarze materiałów biomedycznych, opakowaniowych, filtrach, tekstyliach jak i materiałach kompozytowych, wymuszają intensyfikację badań nad ich modyfikacją oraz uzyskaniem nowych właściwości. Nanowłókna mają zasadniczo inne właściwości niż włókna standardowe, przede wszystkim z uwagi na stosunek powierzchni do masy, co daje dużą powierzchnię właściwą i zapewnia doskonale właściwości mechaniczne [1]. Inna też jest reakcja komórek biologicznych na kontakt z elementami struktury o rozmiarach nanometrycznych, a także na zwilżalność nanowłókien przez różne ciecze.

Obecny rynek i współczesne technologie poszukują nanomateriałów charakteryzujących się dobrą wytrzymałością, niską masą, niskimi kosztami wytworzenia oraz biodegradowalnością.

Spośród surowców odnawialnych najbardziej obiecującymi są polilaktydy oraz poli(kwas mlekowy) (PLA) [2]. Materiały te są termoplastyczne, biodegradowalne, biokompatybilne, a także charakteryzują się wysoką wytrzymałością i modułem sprężystości oraz są łatwe do przetworzenia. PLA jest polimerem o najwyższym potencjale w komercyjnej skali produkcji.

W ostatnich latach wiele uwagi przyciągają polihydroksyalkaniary (PHA) – termoplastyczne polimery biodegradowalne i biokompatybilne o dużym potencjale aplikacyjnym. Należący do tej grupy poli(3-hydroksymaślan) (PHB) jest naturalnym termoplastycznym poliestrem wykazującym właściwości mechaniczne porównywalne z poliestrami syntetycznymi [3]. Ponadto charakteryzuje się bardzo małą przepuszczalnością pary wodnej, zbliżoną do polietylenu o niskiej gęstości (LDPE).

Zarówno PLA, jak i PHB są nietoksyczne, biodegradowalne oraz biokompatybilne, ale nie wykazują aktywności biologicznej.

Opisywane w literaturze biocydy służące do nadania nanowłóknom właściwości biobójczych opierają się głównie na związkach srebra w skali nano [4–6]. Opublikowane zostały również pozytywne wyniki badań dotyczące zastosowania chitozanu [7, 8]. Wytworzone maty z biodegradowalnej włókniny z polimeru PLA oraz chitozanu w procesie elektroprzędzenia wykazały aktywność bakteriyną przeciwko *Escherichia coli*.

A. Toncheva z zespołem opisali zastosowanie chlorku benzalkoniowego, jako przedstawiciela czwartorzędowych soli amoniowych do modyfikacji mikro- i nanowłókien PLA i PLA/PEG [9]. Dodatek soli organicznej o niskiej masie cząsteczkowej do roztworu polimerów przed procesem elektroprzędzenia, spowodował wzrost przewodności i przyczynił się do wytworzenia membrany złożonej z włókien ułożonych zgodnie z kierunkiem obrotu kolektora. Membrany te, obok hydrofobowości powierzchni, wykazywały również aktywność antibakterijną w stosunku do *Staphylococcus aureus*. Opisano również nanowłókna z metronidazolem otrzymane w procesie elektroprzędzenia

z alkoholu poliwinylowego, które wykazywały znakomitą aktywność w stosunku do następujących szczepów mikroorganizmów: *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Aspergillus niger*, *Penicillium notatum* i *Aspergillus flavus* [10].

Celem pracy było zbadanie i ocena wpływu cieczy jonowej, jako przedstawiciela czwartorzędowych soli amoniowych, na właściwości nanowłókien z polimerów PLA i PHB.

Czwartorzędowe sole amoniowe są znaną i szeroko rozpowszechnioną grupą związków, stosowanych m.in. w przemyśle drzewnym i budownictwie, jako środki ochrony drewna przed mikroorganizmami powodującymi jego rozkład biologiczny.

Uzyskano również pozytywne wyniki badań mikrobiologicznych, które wskazały na możliwość zastosowania imidazoliowych cieczy jonowych, jako potencjalnych biocydów do zabezpieczania papieru [11], drewna [12], czy tkanin z włókien naturalnych [13] przed destrukcyjnym działaniem mikroorganizmów.

Nowatorski charakter badań polega na wykorzystaniu cieczy jonowej, niestosowanej do tej pory do modyfikacji nanowłókien.

## Materiały i metody

Badania obejmowały wytworzenie nanowłókien w postaci włókniny, z polimerów PLA [poli(kwas mlekowy)] i PHB [poli(3-hydroksymaślan)] metodą elektroprzędzenia z roztworu. Polimer PLA otrzymano z firmy Hycail Oy, Finlandia, natomiast polimer PHB z firmy Biomer, Niemcy. Oba zaproponowane polimery termoplastyczne są nietoksyczne, biodegradowalne oraz biokompatybilne, ale nie wykazują aktywności biologicznej. Właściwość tę postanowiono nadać nanowłóknom poprzez dodanie cieczy jonowej do roztworów polimerów przed procesem elektroprzędzenia. Ciecz jonową – azotan didicylodimetyloamoniowy [DDA][NO<sub>3</sub>] – otrzymano z firmy PI.W. Delta, Polska. Chloroform zastosowany w badaniach pochodził z firmy POCH, Polska.

4,5% roztwór polimeru PLA przygotowano rozpuszczając go w chloroformie i mieszając przez 24 h. Roztwór polimeru PHB, o stężeniu 5% wag., przygotowano ogrzewając odpowiednią ilość PHB w chloroformie przez 10 minut. Roztwory zmieszano odpowiednio w stosunku objętościowym 6:1. Ciecz jonową dodano w dwóch stężeniach: w ilości 0,5% oraz 1%. Roztwory przeniesiono następnie do strzykawki i podawano z określoną prędkością (0,3 ml/min) poprzez plastikowy wężyk oraz igłę o wewnętrznej średnicy 0,8 mm i długości 50 mm. Ilość podawanego roztworu kontrolowano za pomocą pompy strzykawkowej (KDS-100 KD Scientific Co., USA). Do igły przyłożono wysokie napięcie (17 kV) stosując zasilacz wysokiego napięcia. Nanowłókna PLA/PHB/IL w postaci membrany zbierano na uziemionej, obracającej się płytce metalowej, znajdującej się 15 cm od czubka igły. Proces elektroprzędzenia we wszystkich eksperymentach prowadzono w stałej temperaturze (23°C ± 2°C) i wilgotności (35% ± 5%). Nanowłókna zbierano przez 15 minut.

Otrzymane nanowłókna zostały poddane ocenie mikroskopowej pod kątem ewentualnych zmian w strukturze włókien elementarnych z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (Hitachi S-3400N).

\*Autor do korespondencji:  
Dr inż. Joanna FOKSOWICZ-FLACZYK, e-mail: joanna.flaczyk@iwnirz.pl

Wykonano ocenę podatności otrzymanych nanowłókien na proces biodeterioracji z uwzględnieniem odporności na działanie grzybów pleśniowych. Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 846:2002 Tworzywa sztuczne – Ocena działania mikroorganizmów. Badano po 4 próbki robocze nanowłókien niemodyfikowanych i modyfikowanych, które poddano działaniu mieszaniny grzybów (*Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum*, *Aureobasidium pullulans*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium funiculosum*). Szczepy grzybów pochodziły z Kolekcji Czystych Kultur Instytutu Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Politechniki Łódzkiej. Próbkę nanowłókien umieszczono na płytce z pożywką agarową i zaszcze-piono zawiesiną mieszaniny spor grzybów testowych. Inkubację badanych próbek prowadzono przez 4 tygodnie w temp.  $29 \pm 1^\circ\text{C}$  i wilgotności względnej 90%. Po tym czasie przeprowadzono ocenę wizualną stopnia wzrostu grzybni na powierzchni badanych próbek, według następującej skali:

- 0 – brak widocznego wzrostu pod mikroskopem
- 1 – wzrost niewidoczny nieuzbrojonym okiem, lecz wyraźnie widoczny pod mikroskopem
- 2 – wzrost dostrzegalny nieuzbrojonym okiem, pokrywający do 25% powierzchni badanej
- 3 – wzrost dostrzegalny nieuzbrojonym okiem, pokrywający do 50% powierzchni badanej
- 4 – znaczny wzrost, pokrywający więcej niż 50% powierzchni badanej
- 5 – intensywny wzrost, pokrywający całą powierzchnię badaną.

Zbadano również parametry termiczne modyfikowanych nanowłókien, wyznaczając szybkość wydzielania ciepła (HRR) w zależności od temperatury za pomocą mikrokalorymetru pirolizy i spalania (PCFC). Badanie przeprowadzono przy następujących parametrach: przyrost temperatury  $1^\circ\text{C/s}$ ; zakres temperatury pirolizera w zakresie  $75\text{--}750^\circ\text{C}$ ; temp. spalania  $900^\circ\text{C}$ ; atmosfera  $\text{O}_2/\text{N}_2$  w stosunku 20/80  $\text{cm}^3/\text{min}$ ; masa próbki  $5 (\pm 0,01)$  mg.

### Wyniki

Nanowłókna z polimerów PLA [poli(kwas mlekowy)] oraz PHB [poli(3-hydroksymaślan)] uformowano w postaci włókniny, metodą elektroprzędzenia z roztworu. Sporządzono mieszaninę roztworów polimerów w ilości 4,5% PLA i 5% PHB w chloroformie. [DDA][NO<sub>3</sub>] w ilości 0,5% oraz 1% wprowadzono do roztworu polimerów przed procesem elektroprzędzenia. Parametry czasu procesu elektroprzędzenia oraz masy otrzymanych próbek nanowłókien zestawiono w Tablicy 1.

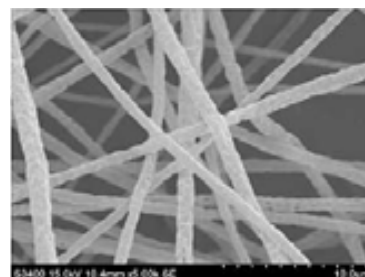
Tablica 1

Parametry procesu elektroprzędzenia oraz otrzymanych nanowłókien

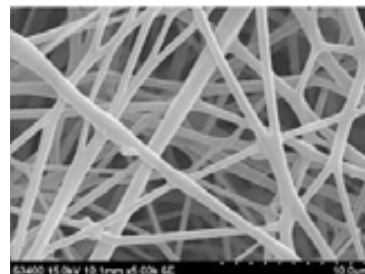
	Próbka kontrolna PLA/PHB	PLA/PHB + 0,5%[DDA] [NO <sub>3</sub> ]	PLA/PHB + 1%[DDA][NO <sub>3</sub> ]
Długość procesu elektroprzędzenia, min	15	15	15
Masa powierzchniowa, g/m <sup>2</sup>	0,0019	0,0026	0,0028

W ocenie mikroskopowej zaobserwowano, iż nanowłókna modyfikowane [DDA][NO<sub>3</sub>] charakteryzowały się zdecydowanie bardziej regularną i gładką strukturą, w porównaniu do nanowłókien niemodyfikowanych (Rys. 1).

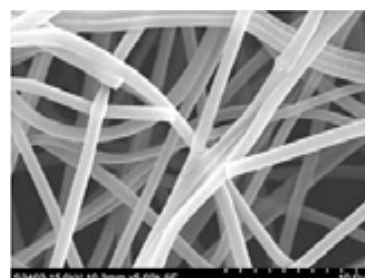
Testy mikrobiologiczne wykazały, iż nanowłókna modyfikowane 1% [DDA][NO<sub>3</sub>] charakteryzują się odpornością w stosunku do testowych grzybów pleśniowych. Nie odnotowano widocznego wzrostu grzybów na powierzchni badanych próbek. Wyniki testu zestawiono w Tablicy 2.



PLA/PHB



PLA/PHB/0,5%[DDA][NO<sub>3</sub>]



PLA/PHB/1%[DDA][NO<sub>3</sub>]

Rys. 1. Zdjęcia SEM nanowłókien PLA/PHB niemodyfikowanych oraz modyfikowanych [DDA][NO<sub>3</sub>]

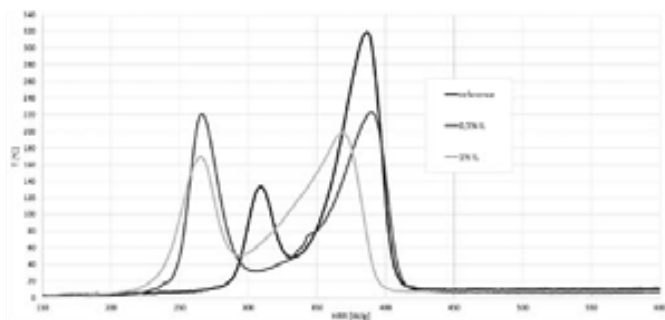
Badanie mikroskopowe SEM nanowłókien PLA/PHB/1%[DDA][NO<sub>3</sub>] otrzymanych po testach mikrobiologicznych nie wykazało zmian w strukturze włókien elementarnych, do których mogłyby się przyczynić testowe mikroorganizmy. W przypadku nanowłókien z 0,5% [DDA][NO<sub>3</sub>] obserwowano ograniczony, 3 stopień wzrostu grzybów, pokrywający mniej niż 50% badanej powierzchni próbki. Badanie mikroskopowe SEM tych nanowłókien również nie wykazało zmian w strukturze włókien elementarnych. Natomiast w przypadku nanowłókien niemodyfikowanych, stwierdzono znaczny wzrost grzybów testowych, obejmujący ponad 50% powierzchni badanej próbki. Badanie mikroskopowe SEM nanowłókien niemodyfikowanych po działaniu grzybów wykazało zmiany w strukturze włókien elementarnych.

Tablica 2

Ocena wzrostu grzybów pleśniowych na powierzchni badanych nanowłókien

	Stopień wzrostu grzybów pleśniowych w skali od 1 do 5		
	Próbka kontrolna PLA/PHB	PLA/PHB + 0,5%[DDA][NO <sub>3</sub> ]	PLA/PHB + 1%[DDA][NO <sub>3</sub> ]
<i>Aspergillus niger</i>	5	3	1
<i>Chaetomium globosum</i>	5	3	1

Badano również parametry termiczne otrzymanych nanowłókien. Wyniki PCFC (Rys. 2) wskazują, że modyfikacja 1% [DDA][NO<sub>3</sub>] spowodowała zmniejszenie intensywności spalania badanej próbki oraz 30% obniżenie maksymalnej szybkości wydzielania ciepła (HRR) w stosunku do wyników uzyskanych w przypadku nanowłókien niemodyfikowanych.



Rys. 2. Szybkość wydzielania ciepła dla nanowłókien PLA/PHB niemodyfikowanych oraz modyfikowanych [DDA][NO<sub>3</sub>]

Uzyskane pozytywne parametry struktury wykorzystano stosując nanowłókna w filtracji powietrza. Wyniki opracowane we współpracy z zespołem Institute of Atmospheric Sciences and Climate (ISAC-CNR) z Bolonii (Włochy) opisano w publikacji [14]. Dowiodły one, że dodanie [DDA][NO<sub>3</sub>] pozytywnie wpłynęło zarówno na efektywność filtracji (E), jak i na współczynnik jakości otrzymanych filtrów (Q) z modyfikowanych nanowłókien (Tab. 3). W przypadku filtrów z nanowłókien modyfikowanych [DDA][NO<sub>3</sub>] zaobserwowano również spadek ciśnienia poprzez zwiększenie współczynnika penetracji cząstek ( $\Delta P$ ).

Tablica 3

Parametry procesu filtracji powietrza filtrów otrzymanych z nanowłókien

	Filtr kontrolny z PLA/PHB	Filtr z PLA/PHB + 0,5%[DDA][NO <sub>3</sub> ]	Filtr PLA/PHB + 1%[DDA][NO <sub>3</sub> ]
$\Delta P$ , Pa	130	200	330
E, %	93,2	98,4	99,9
$Q_e$ , Pa <sup>-1</sup>	0,02	0,02	0,02

### Podsumowanie

Modyfikacja cieczą jonową korzystnie wpłynęła na poprawę właściwości użytkowych badanych nanowłókien z polimerów PLA/PHB.

Wprowadzenie [DDA][NO<sub>3</sub>] do roztworów polimerów PLA i PHB spowodowało, że wytworzone w procesie elektroprzędzenia nanowłókna charakteryzowały się zdecydowanie bardziej regularną i gładką strukturą, aniżeli nanowłókna wytworzone z roztworów bez dodatku cieczy jonowej.

Modyfikacja przyczyniła się również do zwiększenia odporności nanowłókien na działanie grzybów pleśniowych. Wprowadzenie 1% [DDA][NO<sub>3</sub>] w strukturę nanowłókien spowodował brak widocznego wzrostu testowych grzybów na powierzchni badanych próbek. W przeciwieństwie do nanowłókien niemodyfikowanych, nie odnotowano również zmian w strukturze włókien elementarnych powodowanych przez działanie grzybów pleśniowych.

Modyfikacja okazała się również skuteczna w zmniejszaniu palności nanowłókien PLA/PHB. Zmniejszeniu uległa intensywność spalania, natomiast maksymalna szybkość wydzielania ciepła obniżyła się o 30% w stosunku do wyników uzyskanych dla nanowłókien niemodyfikowanych.

### Literatura

1. Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne. Wydawnictwo Naukowe PWN SA, pod redakcją K. Kurzydłowskiego i M. Lewandowskiej, ISBN 978-83-01-16418-8, Warszawa 2010.
2. Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V.: *Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications*. Trends in Food Science & Technology 2007, 18, 84-95.
3. Bucci D.Z., Tavares L.B.B., Sell I.: *PHB packaging for the storage of food products*. Polymer Test 2005, 24(5), 564-571.

4. Penchev H., Peneva D., Manolova N., Rashkov I.: *Hybrid nanofibrous yarns based on N-carboxyethylchitosan and silver nanoparticles with antibacterial activity prepared by self-bundling electrospinning*. Carbohydrate Research 2010, 345, 2374-2380.
5. Hebeish A., El-Naggar M.E., Fouda M.M.G., Ramadan M.A., Al-Deyab S.S., El-Rafie M.H.: *Highly effective antibacterial textiles containing green synthesized silver nanoparticles*. Carbohydrate Polymers 2011, 86, 936-940.
6. Duncan T.V.: *Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors*. Journal of Colloid and Interface Science 2011, 363, 1-24.
7. Nguyen T.T.T., Chung O.H., Park J.S.: *Coaxial electrospun poly(lactid acid)/chitosan (core/shell) composite nanofibres and their antibacterial activity*. Carbohydrate Polymers 2011, 86, 1799-1806.
8. Rhim J.-W., Hong S.-I., Park H.M., Ng P.K. W.: *Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2006, 54, 5814-5822.
9. Toncheva A., Paneva D., Manolova N., Rashkov I.: *Electrospun Poly(L-lactide) membranes containing a single drug or multiple drug system for antimicrobial wound dressings*. Macromolecular Research 2011, 19, 12, 1310-1319.
10. El-Newehy M.H., Al-Deyab S.S., Kenawy E.R., Abdel-Megeed A.: *Fabrication of Electrospun Antimicrobial Nanofibres Containing Metronidazole Using Nanospider Technology*. Fibers and Polymers 2012, 13, 6, 709-717.
11. Przybysz K., Drzewińska E., Stanisławska A., Wysocka-Robak A., Cieniecka-Rosłonkiewicz A., Foksowicz-Flaczyk J., Pernak J.: *Ionic liquids and paper*. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 4599-4604.
12. Pernak J., Zabielska-Matejuk J., Kropacz A., Foksowicz-Flaczyk J.: *Ionic liquids in wood preservation*. Holzforschung 2004, 58, 286-291.
13. Foksowicz-Flaczyk J., Walentowska J.: *Eco-Friendly Antimicrobial Finishing of Natural Fibres*. Molecular Crystals & Liquid Crystals. Taylor & Francis Inc. 2008 Vol. 484, 207/[573]-212/[578].
14. Nicosia A., Gieparda W., Foksowicz-Flaczyk J., Walentowska J., Wesolek D., Vazquez B., Prodi F., Belosi F.: *Air filtration and antimicrobial capabilities of electrospun PLA/PHB containing ionic liquid*. Separation and Purification Technology 2015, 154, 154-160.

Dr inż. Joanna FOKSOWICZ-FLACZYK jest absolwentką Wydziału Rolniczego, kierunku Ochrona Środowiska Akademii Rolniczej w Poznaniu (2000) (obecnie: Uniwersytet Przyrodniczy). Doktorat na Politechnice Poznańskiej, na Studium Doktoranckim Technologia Chemiczna i Aparatura Badawcza (2005). Obecnie jest adiunktem w Zakładzie Innowacyjnych Biomateriałów i Nanotechnologii Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu.  
e-mail: joanna.flaczyk@iwnirz.pl

Mgr inż. Judyta WALENTOWSKA ukończyła studia na Wydziale Rolnym Akademii Rolniczej w Poznaniu (1980) (obecnie: Uniwersytet Przyrodniczy). Jest asystentem w Zakładzie Innowacyjnych Biomateriałów i Nanotechnologii Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu. Pełni funkcję Kierownika ds. Jakości w akredytowanych Laboratoriach Badawczych. Specjalność – mikrobiologia materiałów technicznych.

Mgr Weronika GIEPARDA jest absolwentką Wydziału Chemii, kierunku Chemia Ogólna Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu (2006). Obecnie jest asystentem w Zakładzie Innowacyjnych Biomateriałów i Nanotechnologii Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu.  
e-mail: weronika.gieparda@iwnirz.pl

Rafał WÓJCIK - pełni funkcję specjalisty w akredytowanym Laboratorium Palności wchodzącym w skład Zakładu Innowacyjnych Biomateriałów i Nanotechnologii Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu.