

AGNIESZKA KARASZEWSKA<sup>1)</sup>, JADWIGA BUCHEŃSKA<sup>2)\*)</sup>

## Antybakteryjne włókna poliestrowe zawierające jony srebra

### Cz. II. KINETYKA UWALNIANIA JONÓW SREBRA I WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MODYFIKOWANYCH WŁÓKIEN

**Streszczenie** — Zbadano kinetykę uwalniania do 0,01-proc. wodnego roztworu HNO<sub>3</sub> jonów srebra z włókien jedwabiu poli(tereftalanu etylenu) szczepionych kwasem akrylowym bądź metakrylowym i napawanych azotanem srebra. Stwierdzono, że jony Ag<sup>+</sup> uwalniają się do roztworu stopniowo i w małych stężeniach. Oceniono zmiany wytrzymałości mechanicznej włókien zachodzące pod wpływem takiej dwustopniowej modyfikacji. Zaobserwowano, że proces szczepienia przebiegający w optymalnych warunkach temperatury, czasu oraz stężenia kwasu nie pogarsza w istotny sposób właściwości wytrzymałościowych PET, natomiast znaczny spadek wartości wytrzymałości jest spowodowany obecnością jonów srebra w strukturze włókna. Badaniami *in vitro* potwierdzono antybakteryjną aktywność modyfikowanych włókien w stosunku do *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Pseudomonas aeruginosa*.

**Słowa kluczowe:** poliestry, szczepienie, modyfikacja, biocyd, wytrzymałość na zerwanie.

ANTIBACTERIAL POLYESTER FIBERS CONTAINING SILVER IONS. Part II. STUDIES ON THE KINETICS OF THE RELEASE OF DEPOSITED SILVER IONS AND ON SELECTED PROPERTIES OF MODIFIED FIBERS

**Summary** — Studies on the rate of release of silver ions from ethylene polyterephthalate (PET) fibers, which had earlier been grafted with acrylic or metacrylic acid and then impregnated with silver nitrate, into a 0.01% aqueous solution of nitric acid has been presented. The results confirm, that the Ag<sup>+</sup> ions are released gradually and in low concentrations into the acid solution (Fig. 1. Table 1). The changes in the tensile strength of the fibers caused by the two-stage modification process was evaluated. It was observed that grafting at optimal conditions of temperature, duration and acid concentration did not influence the tensile strength of the studied PET significantly. However, a pronounced decrease in tensile strength was caused by the presence of silver ions in the fiber structure (Tables 2 and 3). *In vitro* determination of the antibacterial properties of the modified fibers against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa* was also performed.

**Keywords:** polyesters, grafting, modification, biocide, fiber tensile strength.

Przedmiotem badań były modyfikowane dwuetapowo włókna poliestrowe z poli(tereftalanu etylenu) (PET). Na pierwszym etapie na powierzchnię polimeru wprowadzano grupy karboksylowe pochodzące od kwasu akrylowego lub metakrylowego, na drugim etapie zaś dołączano do nich biocyd w postaci jonów srebra. Parametry przeprowadzonej modyfikacji przedstawiono w części pierwszej [1]. Jednym z pod-

stawowych zastosowań takich włókien są nici chirurgiczne. Jak wynika z danych literaturowych wykorzystanie nici chirurgicznych zawierających srebro poprawia skuteczność terapii na skutek wydłużenia czasu przebywania biocydu w miejscu prawdopodobnej infekcji, lepszej dostępności biologicznej oraz utrzymywania jego stężenia w ranie, możliwe staje się również obniżenie kosztów leczenia [2]. Warunkiem dobrej skuteczności terapii jest zachowanie stężenia biocydu w środowisku na poziomie warunkującym odpowiednią aktywność wobec mikroorganizmów chorobotwórczych. W celu określenia zmian tego stężenia wykonano symulacyjne badania kinetyki uwalniania biocydu do wody zawierającej roztwór kwasu azotowego.

<sup>1)</sup> Instytut Włókiennictwa, ul. Brzezińska 5/15, 92-103 Łódź, e-mail: akaraszevska@iw.lodz.pl

<sup>2)</sup> Politechnika Łódzka, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź, e-mail: jbuchens@p.lodz.pl

Przeprowadzona modyfikacja włókien wpływa na poprawę niektórych właściwości oraz nadaje im nowe specyficzne cechy, może jednak powodować także niekorzystne zmiany uniemożliwiające zastosowanie ich w medycynie, np. zmniejszenie wytrzymałości i masy liniowej. Zależność masy liniowej i wytrzymałości na zrywanie od reakcji szczepienia (pierwszego etapu modyfikacji) omówiono we wcześniejszych pracach [3–5]. W poniższym artykule badano wpływ dwuetapowej modyfikacji na wytrzymałość włókna PET.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Badaniom poddano zmodyfikowany, wielowłóknowy, nieskręcony jedwab poliestrowy z poli(tereftalanu etylenu) (por [1]).

### Metody badań

#### Kinetyka uwalniania biocydu

Środek leczniczy uwolniony pod wpływem płynów tkankowych z nici chirurgicznych umożliwia zahamowanie wzrostu mikroorganizmów w organizmie, tym samym zapobiega pooperacyjnym zakażeniom. Wykonano próby uwalniania biocydu z modyfikowanego jedwabiu PET w funkcji czasu ( $t$ ) w warunkach symulujących parametry płynów tkankowych organizmu. Do badań użyto zmodyfikowanych włókien o parametrach: stopień szczepienia  $X_1 = 22,30\%$  przy stopniu napawania  $Z_{S1} = 1,30\%$ ;  $X_2 = 35,60\%$  przy  $Z_{S2} = 1,70\%$ ;  $X_{S3} = 45,43\%$  przy  $Z_{S3} = 2,10\%$ . Oznaczenia wykonywano metodą spektrofotometryczną, przy użyciu spektrofotometru JASCOV-570 UV/VIS/NIR (o zakresie  $\lambda = 190–2500$  nm). Próbkę modyfikowanego PET o masie  $0,200 \pm 0,001$  g, zawierającą biocyd umieszczano w wodzie destylowanej z dodatkiem  $0,01\%$   $\text{HNO}_3$  o temp.  $40^\circ\text{C}$ . W określonych odstępach czasu roztwór wstrząsano, w pobranej objętości oznaczano zawartość biocydu. Po odczytaniu stężenia biocydu pobraną próbkę roztworu natychmiast zwracano do kolbki miarowej. Czynności powtarzano aż do całkowitego uwolnienia jonów srebra z modyfikowanego jedwabiu.

#### Wytrzymałość na rozciąganie

Wytrzymałość jedwabiu PET zarówno niemodyfikowanego, jak i modyfikowanego badano zgodnie z normą PN-EN ISO 2062. Do pomiaru wytrzymałości właściwej wykorzystano maszynę wytrzymałościową Zwick 2.5. Obciążenie wstępne  $Q$  (ustalone doświadczalnie) wynosiło  $5$  g. Odległość między zaciskami była stała i wynosiła  $L_0 = 10$  mm. Pomiary prowadzono w temperaturze powietrza  $23^\circ\text{C}$  i wilgotności względnej  $50\%$ , zgodnie z normą PN-84/P-04654 [7]. W każdym przypadku przeprowadzono po  $50$  pomiarów.

### Właściwości antybakteryjne

Badania *in vitro* mikrobiologicznej aktywności antybakteryjnej wykonano w Zakładzie Instytutu Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Politechniki Łódzkiej, według AATCC Test Metod 147-1998, metodą bezpośrednią. Układano pocięte włókna na murawie podłoża agarowego z organizmem testowym, a po  $24$  h inkubacji mierzono strefy zahamowania wzrostu bakterii wokół próbki. Do oceny antybakteryjnych właściwości modyfikowanych włókien zastosowano następujące bakterie testowe: *Staphylococcus aureus* AATCC 25923, *Escherichia coli* AATCC 25922 i *Pseudomonas aeruginosa* AATCC 27853.

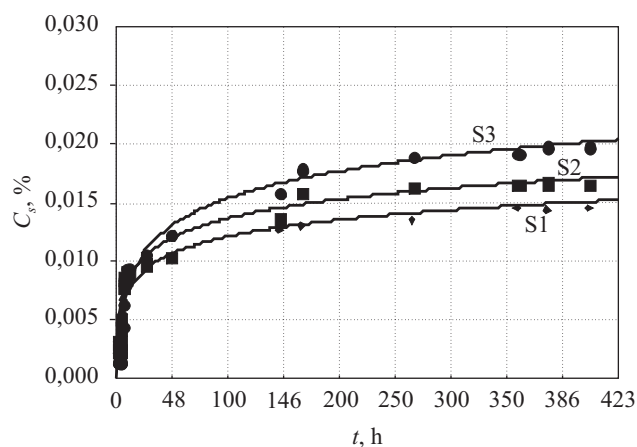
## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zależność stężenia uwalnianych z modyfikowanego jedwabiu jonów srebra od czasu ich uwalniania ilustruje rys. 1. Dane charakteryzujące krzywe S1, S2 i S3 zestawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Charakterystyka krzywych uwalniania biocydu z modyfikowanych włókien PET do roztworu  $0,01\%$   $\text{HNO}_3$ \*)  
**Tabela 1.** Profiles of the release of biocide from the modified PET fibers to  $0.01\%$  aqueous solution of  $\text{HNO}_3$

Krzywa uwalniania	Stopień szczepienia PET-KA ( $X$ ), %	Stopień napawania ( $Z_{Ag}$ ), %	Początkowa ilość biocydu na włóknie PET, g
S1	22,30	1,30	0,015
S2	35,60	1,70	0,019
S3	45,43	2,10	0,020

\*) Parametry napawania włókien: temperatura napawania –  $T_w = 80^\circ\text{C}$ , czas napawania –  $t = 60$  min, stężenie roztworu –  $C_{AgNO_3} = 10\%$ .



Rys. 1. Zależność stężenia azotanu srebra,  $C_s$ , od czasu jego uwalniania z modyfikowanego włókna PET do roztworu  $0,01\%$   $\text{HNO}_3$  (opis krzywych por. tabela 1)

Fig. 1. Influence of the concentration of silver nitrate in the PET fibers on its rate of release from PET fibers to the  $0.01\%$  aqueous solution of  $\text{HNO}_3$  (description of profiles in Table 1)

**T a b e l a 2.** Właściwości wytrzymałościowe modyfikowanego, szczepionego KMA jedwabiu poliestrowego<sup>\*)</sup>**T a b l e 2.** Mechanical strength parameters of modified polyester fiber grafted with KMA

X, %	Z, %	$T_i^{*})$ , tex	F, cN	$W_i$ cN/tex	$\varepsilon$ , %	$W_{tr}$ , %
W1 – jedwab PET szczepiony KMA						
0,00	0,0	0,36	8,96	24,89	11,64	0,0
18,38	0,0	0,46	10,19	22,15	11,83	11,0
35,59	0,0	0,52	10,83	20,83	14,16	16,31
45,21	0,0	0,57	10,23	18,25	13,59	26,67
60,52	0,0	0,60	10,39	17,31	13,59	30,63
W2 – jedwab PET szczepiony KMA z przyłączonymi jonami srebra						
0,00	0,10	0,38	8,74	22,99	27,83	0,00
18,38	0,16	0,48	8,65	20,04	26,41	14,72
35,59	0,24	0,54	9,55	18,36	41,91	25,21
45,21	0,37	0,58	9,81	17,52	39,96	31,22
60,52	1,06	0,62	9,40	15,67	39,29	46,71

<sup>\*)</sup>  $T_i$  – średnia masa liniowa przędzy w stanie aklimatyzowanym (tex), F – średnia siła zrywająca (cN/tex),  $W_i$  – wytrzymałość właściwa na zerwanie elementarnego włókna przy rozciąganiu prostym (cN/tex),  $\varepsilon$  – średnie wydłużenie względne (%),  $W_{tr}$  – ubytek  $W_i$  (%).

**T a b e l a 3.** Właściwości wytrzymałościowe modyfikowanego, szczepionego KA jedwabiu poliestrowego<sup>\*)</sup>**T a b l e 3.** Mechanical strength parameters of modified polyester fiber grafted with KA

X, %	Z, %	$T_i^{*})$ , tex	F, cN	$W_i$ cN/tex	$\varepsilon$ , %	$W_{tr}$ , %
W3 – jedwab szczepiony KA						
0,00	0,0	0,36	8,96	24,89	11,64	0,0
18,11	0,0	0,45	10,05	20,72	13,95	16,75
35,60	0,0	0,54	10,83	19,87	14,42	20,17
45,43	0,0	0,57	10,04	17,61	13,02	29,25
52,27	0,0	0,58	10,26	17,69	13,68	28,93
W4 – jedwab szczepiony KA z przyłączonymi jonami srebra						
0,00	0,10	0,38	8,71	22,99	27,83	0,00
18,11	0,94	0,48	8,22	18,33	28,68	20,26
35,60	1,70	0,56	8,96	18,14	45,65	21,09
45,43	2,10	0,58	8,97	16,50	32,24	28,22
50,27	2,37	0,60	9,33	15,36	40,03	33,18

<sup>\*)</sup> Objaśnienia symboli por. tabela 2.

Aby zapobiec ustaleniu się stanu równowagi pomiędzy uwolnionym biocydem w roztworze i biocydem podstawionym do grup karboksylowych w badanych włóknach, w trakcie pomiarów zmieniano medium (wodę z dodatkiem 0,01 %  $\text{HNO}_3$ ). Równoległe do pomiarów stężenia biocydu w medium określano pH badanego roztworu. Zauważono, że medium należało wymienić, gdy wartość pH zmniejszała się do  $\text{pH} < 6,96$ . Jak wi-

dać z rys. 1, srebro uwalniało się z próbek stopniowo w małych stężeniach a po 420 h stężenie jonów  $\text{Ag}^+$  w roztworze osiągnęło maksymalną możliwą wartość.

Wpływ zastosowanej modyfikacji na właściwości włókien (ich destrukcję) oceniano na podstawie zmian wytrzymałości na zrywanie włókna niemodyfikowanego i modyfikowanego (tabele 2 i 3).

Wytrzymałość na zrywanie włókien PET szczepionych kwasem metakrylowym (W1) zmniejsza się o 30 %, a szczepionych kwasem akrylowym (W3) o 28,9 %. W przypadku próbek włókien zawierających jony  $\text{Ag}^+$  (W2 oraz W4) obserwuje się znacznie większy spadek wytrzymałości na zrywanie w stosunku do wytrzymałości próbki niemodyfikowanej. Na przykład, włókno PET modyfikowane KMA, charakteryzujące się  $Z_{\text{Ag}} = 1,06$  % wykazuje wytrzymałość na zerwanie mniejszą o 46 %, niż włókno PET niemodyfikowane.

Analiza wartości wytrzymałości na rozciąganie włókien PET pozwala sądzić, że metoda ich modyfikacji, powodująca maksymalne nawet pogorszenie badanej cechy, nie wyklucza zastosowania takich włókien w charakterze implantów, włókna PET bowiem wciąż jeszcze mają wskaźniki wytrzymałościowe o 50 % wyższe niż określone wymaganiami farmakopealnymi [6].

Wyniki antybakteryjnego działania modyfikowanych włókien PET na typowe bakterie chorobotwórcze przedstawiono w tabeli 4.

**T a b e l a 4.** Przeciwbakteryjne oddziaływanie włókien PET szczepionych KA, zawierających jony srebra**T a b l e 4.** Antibacterial activity of PET fibers grafted with KA and impregnated with silver ions

Rodzaj bakterii	Czas badania doby	Strefa zahamowania wzrostu, mm	
		włókna niemodyfikowane	włókna ze srebrem
<i>S. aureus</i>	1	0,0	12,0
<i>E. coli</i>		0,0	12,2
<i>P. aeruginosa</i>		0,0	18,0

Niemodyfikowane włókna jedwabiu z poli(tereftalenu etylenu) są nieaktywne w stosunku do bakterii zarówno gram dodatnich, jak i gram ujemnych. Włókna PET szczepione kwasem akrylowym i modyfikowane jonami srebra wykazały natomiast aktywność w stosunku do ww. bakterii, wyrażoną dużymi strefami zahamowania ich wzrostu.

## PODSUMOWANIE

– Opracowana, dwustopniowa metoda modyfikacji jedwabiu z PET pozwala na otrzymanie włókien o właściwościach antybakteryjnych.

– Stopniowe uwalnianie srebra z modyfikowanego włókna umożliwia utrzymanie jego stężenia na poziomie

zapewniającym wymaganą aktywność w stosunku do bakterii chorobotwórczych.

– Nawet maksymalne pogorszenie wytrzymałości na zerwanie spowodowane proponowaną modyfikacją (przede wszystkim obecnością jonów srebra w strukturze włókna) nie wyklucza zastosowania tych włókien w charakterze implantów, ponieważ ich wskaźniki wytrzymałościowe są o 50 % wyższe niż określone wymaganiami farmakopealnymi.

Ze względu na niezwykle złożony zestaw cech, jakimi powinny charakteryzować się nici chirurgiczne, na dalszym etapie prac jest konieczne przeprowadzenie przedklinicznych i klinicznych badań *in vivo* (np. odczyn tkanek zwierząt doświadczalnych, trombogenność) modyfikowanego w opisany sposób jedwabiu PET.

*W publikacji wykorzystano fragmenty Rozprawy Doktorskiej A. Karaszewskiej nt. „Antybakteryjne i atrombogeniczne włókna poliestrowe” wykonanej w Katedrze Włókien Sztucznych PŁ pod kierunkiem dr hab. inż. Jadwigi Bucheńskiej, prof.*

*PŁ. Badania były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu promotorskiego 3 T08E 072 27.*

#### LITERATURA

1. Karaszewska A., Bucheńska J.: *Polimery* 2010, 55, nr 9, 668.
2. Pakuła D.: *Zakażenia* 2006, 3, 122.
3. Karaszewska A., Bucheńska J.: „Effect of Grafting Parameters on the Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fibres”, VIII Conference, Faculty of Textile Engineering and Marketing, Łódź 2005, mat. konf., str. 7.
4. Karaszewska A., Bucheńska J.: „Effect of grafting bath parameters on the linear density of modified poly(ethylene terephthalate) yarn”, 6th International Polymer Seminar, 24 kwietnia 2005 r., Gliwice, mat. konf., str. 27.
5. Karaszewska A.: Praca doktorska „Antybakteryjne i atrombogeniczne włókna poliestrowe”, Łódź 2007.
6. *Farmakopea Polska VIII*, tom 1–3.

*Otrzymano 17 VIII 2009 r.*