

DOROTA ZIELIŃSKA

**Wydział Technologii Materiałowych
i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej**

**ZASTOSOWANIE POLI(METAKRYLANU-N,N-
DIMETYLOAMINOETYLENOWEGO)
DO OTRZYMYWANIA WŁÓKNIN**

Promotor: **dr hab. inż. Dawid Stawski**

Recenzenci: **dr hab. inż. Dariusz Wawro, prof. IBWCh**
dr hab. inż. Janusz Fabia

W pracy wykonano syntezy poli(metakrylanu-N,N-dimetyloaminoetylenowego) – PDAMA przy użyciu dwóch metod polimeryzacji: roztworowej oraz blokowej. Otrzymano polimery o liczbowo średniej masie cząsteczkowej odpowiednio: 10 850 g/mol oraz 146 300 g/mol. Budowa chemiczna została potwierdzona przy użyciu technik spektroskopowych: magnetycznego rezonansu jądrowego – NMR oraz spektroskopii w podczerwieni – FTIR. Natomiast strukturę nadcząsteczkową określono przy użyciu metody szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej – WAXS. Wyniki przeprowadzonych badań sugerują postać amorficzną polimerów, a przeprowadzona analiza termiczna wykazuje, że przerób PDAMA technikami stopowymi jest niemożliwy.

*W następnym etapie prac zbadano właściwości przeciwbakteryjne oraz przeciwwirusowe wodnych roztworów polimerów. Badania wykazały, iż zarówno polimer otrzymany na drodze polimeryzacji blokowej, jak i polimer otrzymany na drodze polimeryzacji roztworowej, charakteryzuje się właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi wobec bakterii: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Escherichia coli* ATCC 10536 coli oraz grzybów: *Candida albicans* ATCC 10231, *Aspergillus niger* ATCC 16404.*

Głównym celem prac badawczych było otrzymanie włókniny z PDAMA. W niniejszej pracy zastosowano metodę rozdmuchu roztworu polimeru. Przeprowadzone badania pokazały, iż włókninę można otrzymać jedynie z polimeru wytworzonego na drodze polimeryzacji blokowej, który charakteryzuje się znacznie wyższą masą cząsteczkową niż polimer otrzymany na drodze polimeryzacji roztworowej. Określono zakres stężenia roztworu polimeru, z którego można wytworzyć włókninę. Morfologia laboratoryjnej partii włókniny została zobrazowana przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) a struktura nadcząsteczkowa zbadana metodą spektroskopii rentgenowskiej. Ze względu na znaczną rozpuszczalność materiału

wykonano procedurę radiacyjnego i chemicznego sieciowania polimeru. Została wyznaczona aktywność biostatyczna otrzymanej partii laboratoryjnej włókniny.

1. WSTĘP

W ostatnich latach poli(metakrylan-N,N-dimetyloaminoetylenowy) – PDAMA jest przedmiotem wielu badań ze względu na swoje unikatowe właściwości przeciwbakteryjne, przeciwgrzybiczne, amfifilowe, wrażliwość na pH i temperaturę. Jest polimerem bogatym w trzeciorzędowe grupy aminowe, które mogą być łatwo przekształcone w dodatnio naładowane czwartorzędowe sole amoniowe o właściwościach bakteriobójczych. Przeciwbakteryjna aktywność PDAMA przeciwko Gram-dodatnim oraz Gram-ujemnym bakteriom została opisana między innymi przez Rawilson i in. [1, 2].

W świetle analiz literaturowych, można stwierdzić, że dotychczasowe zastosowanie PDAMA wiązało się głównie z naniesieniem jej na powierzchnię innego wyrobu. PDAMA przyłączana była do różnych płaskich materiałów jak szkło [3, 4] czy polipropylen [5]. W pracy [6] warstwa PDAMA została osadzona na powierzchni włókniny polipropylenowej w celu nadania jej właściwości przeciwbakteryjnych. Nieliczne tylko badania [7, 8] wykazują próby wytworzenia wyrobu, którego głównym komponentem jest PDAMA. Jednym z nich jest Dilyana Paneva, która [8] otrzymała włókna na bazie kopolimeru DAMA z laktidem metodą elektroprzędzenia. Dodatek PDAMA do polilaktidu spowodował, że nanowłókna charakteryzowały się mniejszą temperaturą topnienia oraz mniejszym stopniem krystaliczności. Autorka twierdzi, że takie nanowłókna mogą mieć potencjalne zastosowanie do celów medycznych.

Oddzielne zagadnienie stanowi problem przetwórstwa polimerów, w tym również polimerów o właściwościach bakteriostatycznych. Polimery włóknotwórcze stanowią dość liczną grupę polimerów. Jednak ponad 95% produkowanych na świecie włókien chemicznych otrzymuje się zaledwie z sześciu rodzajów polimerów [9]. Są to: celuloza, octany celulozy, poliamidy, poliestry, kopolimery akrylonitrylu i polipropylen. Polimery te muszą się charakteryzować odpowiednią budową i własnościami. Polimery włóknotwórcze mają liniowe makrocząsteczki. Ponadto powinny dać się przeprowadzić w postać płynną – w tzw. płyn przędzalniczy, który powinien: być przędliwy (tzn. zdolny do tworzenia długich, ciągłych, ciekłych strużek), dać się względnie łatwo przekształcić w ciało stałe, być termicznie i chemicznie trwałe na etapie przędzenia [10]. Wybór sposobu przeprowadzenia polimerów włóknotwórczych w stan płynny uzależniony jest od ich właściwości (tzn. czy polimer topi się bez rozkładu, czy się rozpuszcza, albo ani nie topi, ani nie rozpuszcza). Własności te z kolei wiążą się z ich budową chemiczną oraz strukturą molekularną i nadcząsteczkową. Otrzymywanie stopów polimeru przeznaczonych do formowania włókien jest

możliwe dla tych polimerów, które topią się bez rozkładu i są trwałe w pewnym zakresie temperatur powyżej temperatury topnienia. W przypadku, gdy otrzymywanie stopów polimeru jest niemożliwe (polimer nie topi się bez rozkładu), płyn przedzalniczy może być sporządzony drogą rozpuszczania. Proces ten polega na rozluźnieniu wiązań między makrocząsteczkami polimeru pod wpływem rozpuszczalnika i przejściu ich do roztworu. Istotnym zagadnieniem jest dobór odpowiednich rozpuszczalników [10]. Znaczącą cechą płynów przedzalniczych jest ich lepkość. Nie powinna być ona zbyt niska w celu zapewnienia dobrej przedności polimeru i odpowiednich własności otrzymywanych włókien, ale jednocześnie nie na tyle wysoka, by utrudniać technologiczny przebieg wytwarzania. Płyny przedzalnicze powinny również charakteryzować się dobrą stabilnością swych własności w czasie [10].

2. CEL BADAŃ

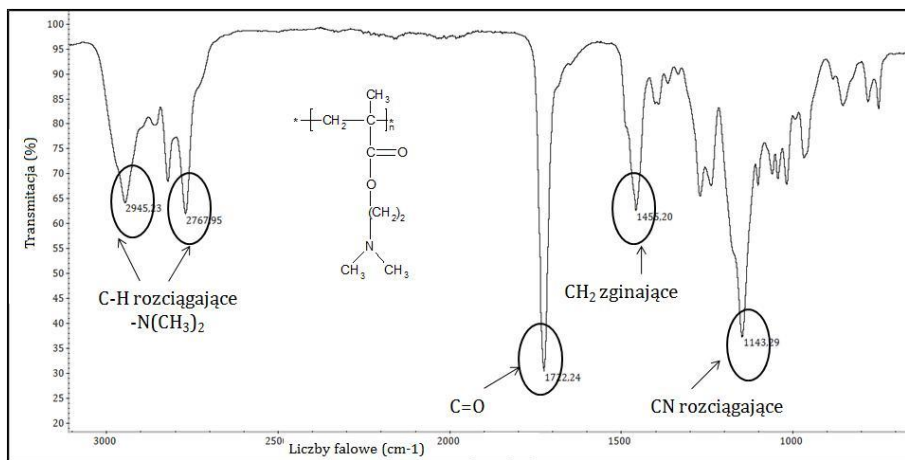
Polimery wykazujące właściwości bioaktywne znajdują ostatnio coraz szerszy zakres zastosowań. Poli(metakrylan-N,N-dimetyloaminoetylenowy) jest polimerem o bardzo ciekawych właściwościach, szczególnie chemicznych i bioaktywnych, co otwiera przed nim szeroki zakres możliwości aplikacyjnych. Celem pracy doktorskiej jest potwierdzenie tezy, która została postawiona następująco: możliwe jest otrzymanie włókniny z PDAMA techniką rozdmuchu roztworu polimeru. W niniejszej pracy planowane jest przeprowadzenie badań nad otrzymaniem włókniny, której głównym budulcem będzie PDAMA. Zakłada się, że z polimeru posiadającego właściwości bioaktywne będzie można otrzymać nowatorski płaski wyrób włókienniczy z definicji aktywny wobec drobno-ustrojów. Do osiągnięcia tego celu planuje się zrealizować następujące zadania badawcze: (I) otrzymywanie polimeru różnymi metodami polimeryzacji, (II) potwierdzenie jego struktury przy użyciu technik spektroskopowych, (III) zbadanie jego właściwości termicznych i (IV) przeciwdrobnoustrojowych. Następnie planuje się (V) wytworzenie laboratoryjnej partii włókniny techniką rozdmuchu roztworu polimeru, (VI) usieciowanie gotowego materiału i (VII) potwierdzenie jego aktywności przeciwdrobnoustrojowej.

Podjęte badania mają znaczenie poznawcze, ale mogą też dostarczyć sugestii praktycznych do celów dalszych prac nad projektowaniem i optymalizacją procesów technologicznych wytwarzania włókien z rozdmuchu roztworu PDAMA.

3. WYNIKI BADAŃ

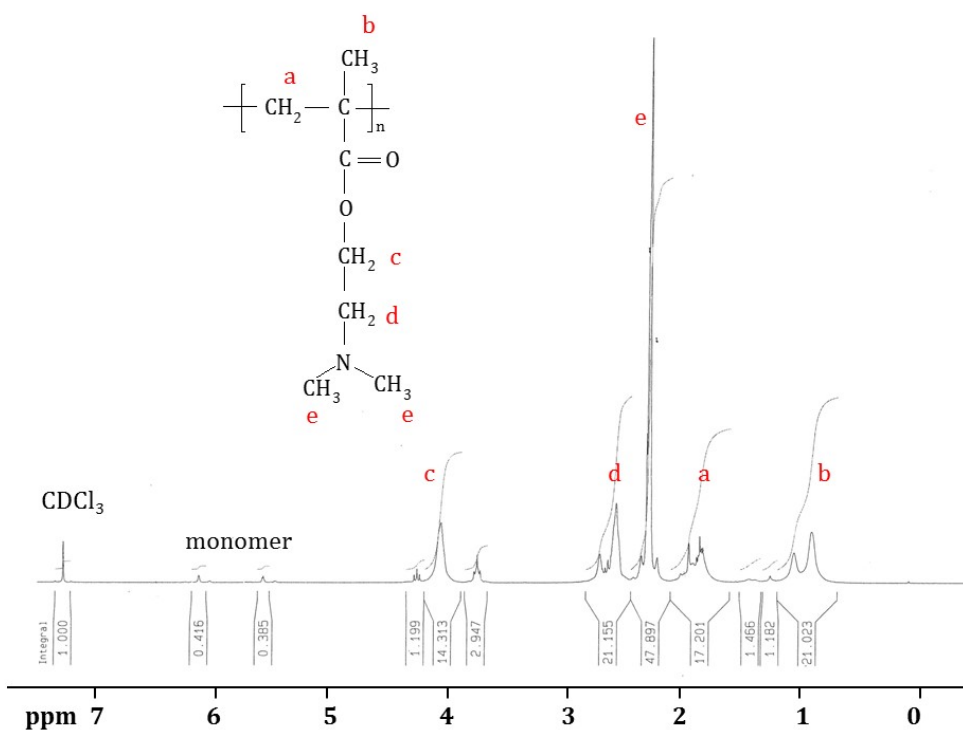
3.1. Analiza spektroskopowa polimeru

W celu określenia budowy chemicznej otrzymanego polimeru wykonano widma w podczerwieni sproszkowanych i odpowiednio kondycjonowanych próbek. Stwierdzono występowanie charakterystycznych sygnałów pochodzących od grup chemicznych występujących w strukturze PDAMY. Zaobserwowano występowanie sygnałów przy następujących wartościach liczb falowych: pasma absorpcyjne przy: 2822 i 2771 cm^{-1} związane są z drganiami rozciągającymi wiązania węgiel – wodór w grupach $-\text{CH}_3$ związanych z azotem, natomiast pik przy 1730 cm^{-1} jest sygnałem karbonylowym grupy estrowej. Pasma absorpcyjne przy 1459 cm^{-1} odpowiada grupie $-\text{CH}_2-$ w łańcuchu głównym, a sygnał przy 1149 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym wiązania węgiel – azot.



Rys. 1. Widmo transmisyjne FTIR PDAMA

Wykonano także analizę NMR otrzymanego polimeru. Stwierdzono obecność protonów pochodzących od występujących w polimerze grup chemicznych przy: 4.2, 2.6, 2.3 ppm, a także w zakresach: 2.00-1.8 i 1.20-0.90 ppm, które pokazano na rysunku 2. Ostry pik przy 2.3 ppm (e) pochodzi od protonów grupy $-\text{CH}_3$ przy azocie. Sygnały przy 4.2 ppm (c) i 2.6 ppm (d) pochodzą od protonów grup $-\text{CH}_2-$ w łańcuchu bocznym. Natomiast pik przy 1.8 ppm (a) pochodzi od protonów grupy $-\text{CH}_2-$ w łańcuchu głównym, a sygnał przy 0.9-1.2 ppm (b) związany jest z protonami metakrylanowej grupy $-\text{CH}_3$. Dodatkowo można również znaleźć niewielkie ilości nieprzereagowanych monomerów. Taka pozostałość jest związana z zastosowaną techniką polimeryzacji (polimeryzacja blokowa).

Rys. 2. Widmo ^1H NMR PDAMA

3.2. Analiza masy cząsteczkowej otrzymanych polimerów techniką GPC

Wykonano badania średniej masy cząsteczkowej polimeru metodą chromatografii żelowej (GPC/SEC). Polimeryzacja blokowa pozwala uzyskać polimer o wysokich wartościach średnich mas cząsteczkowych (około 13-krotnie większe niż polimeryzacja roztworowa), ale również o dużym ich rozrzucie. Natomiast polimeryzacja roztworowa daje niskie wartości współczynnika polimolekularności oraz niskie wartości średniej masy cząsteczkowej. Otrzymane wyniki przekładają się na zdolność formowania włóknin z roztworu PDAMA techniką rozdmuchu roztworu polimeru i zostaną omówione w dalszej części pracy.

Tabela 1. Wartości mas cząsteczkowych dla PDAMA

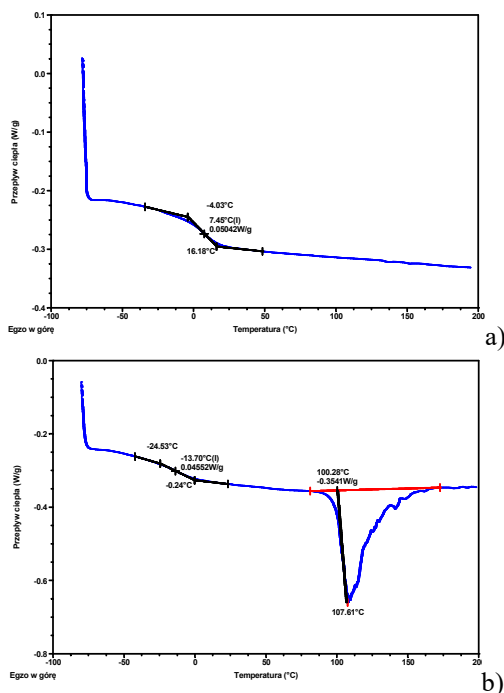
| Polimer | M_n (g/mol) | M_w (g/mol) | P_d |
|------------------|---------------|---------------|-------|
| PDAMA blokowa | 146 300 | 731 300 | 5 |
| PDAMA roztworowa | 10 850 | 20 620 | 1,9 |

3.3. Analiza właściwości termicznych otrzymanych polimerów

Charakterystyka termiczna polimeru jest istotna zarówno z punktu widzenia przyjętych założeń technologicznych związanych z jego przerobem, jak również w znacznej mierze warunkuje jego możliwości aplikacyjne. Kolejnym etapem badań było więc przeprowadzenie analizy właściwości termicznych polimeru przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz termogravimetrii.

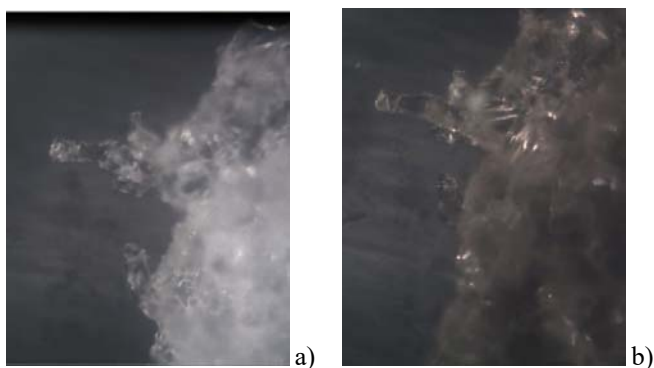
Na krzywej DSC zarejestrowanej dla PDAMA w pierwszym przebiegu pojawia się wyraźny pik, który zanika w drugim przebiegu. Najprawdopodobniej związany jest on z dopolimeryzowaniem nieprzereagowanego monomeru. Pozostałości monomeru widoczne są na widmie ^1H NMR. Z uwagi na obecność nieprzereagowanego monomeru w próbce w dalszej części badań polimer oczyszczono poprzez jego rozpuszczenie w etanolu i ponowne wytrącenie w n-heptanie.

Z otrzymanego termogramu wyznaczono temperaturę zeszklenia, którą przyjęto jako punkt przecięcia termogramu i wyniosła ona 7°C .



Rys. 3. Wyniki analizy DSC dla PDAMA: a) pierwszy przebieg, b) drugi przebieg

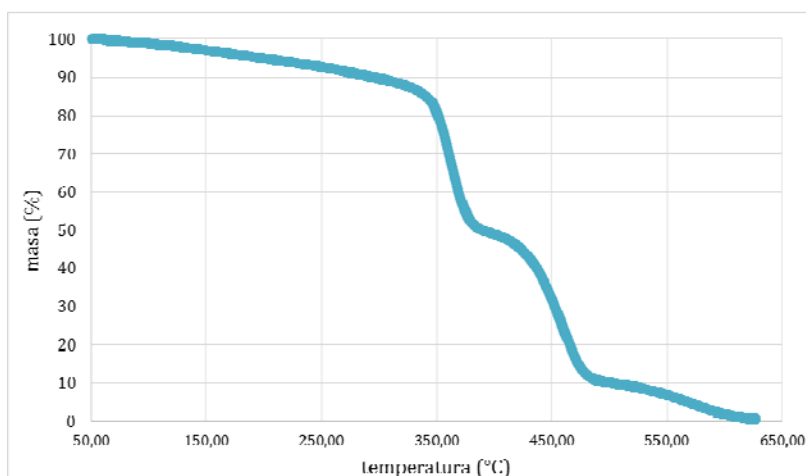
W kolejnym etapie badań przeprowadzono analizę przy użyciu aparatu Boetiusa. Polimer obserwowano pod mikroskopem, ogrzewając go do temp. 280°C .



Rys. 4. Zdjęcie PDAMA ogrzewanej w temp.: a) 20-30°C, b) 250-280°C

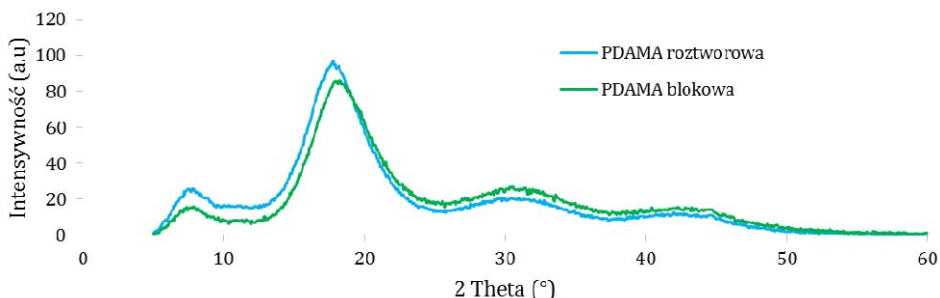
Podczas ogrzewania próbki nie obserwowano rozmycia ostrości jej brzegów, co jest zjawiskiem charakterystycznym dla polimerów posiadających temperaturę topnienia. Badania te potwierdziły wcześniej przedstawione badania DSC sugerujące brak występowania temperatury topnienia.

Na przedstawionych zdjęciach na rysunku 4 zaobserwować można jedynie zmianę koloru próbki świadczącej o początku degradacji materiału, co zgadza się z przeprowadzoną analizą termogravimetryczną. Na zamieszczonym na rysunku 5 termogramie zauważyć można, że 5% ubytku masy następuje w temperaturze 180°C, natomiast 50% ubytku masy następuje w temperaturze ok. 370°C. Analizując dalej otrzymany termogram zauważyć można, iż proces rozpadu termicznego jest dwuetapowy. Pierwszy w zakresie temperatur 315-385°C związany jest z degradacją termiczną grup bocznych. Natomiast drugi w zakresie temperatur 385-490°C związany jest z rozpadem łańcucha głównego.



Rys. 5. Krzywa termogravimetryczna dla PDAMA ogrzewanej w atmosferze powietrza w zakresie temperaturowym 50-625°C

Pomiary krystaliczności polimerów dostarczają również cennych informacji dla badań materiałowych, jak i dla kontroli jakości w procesie przetwarzania materiałów, w tym materiałów włókienniczych. Wykonano więc analizę struktury polimerów metodą szerokokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Na rysunku 6 pokazano dyfraktogramy uzyskane z PDAMA roztworowej i blokowej.



Rys. 6. Dyfraktogramy uzyskane z PDAMA blokowej i roztworowej

W obu przypadkach zarejestrowano dwa piki dyfrakcyjne przy kącie dyfrakcji $2\theta = 7^\circ$ oraz $2\theta = 18^\circ$. Pierwszy z nich sugeruje tworzenie się silnie rozproszonych uporządkowań krótkiego zasięgu pochodzących od wielkocząsteczkowych oddziaływań w łańcuchu bocznym. Drugi z nich pochodzić może od halo amorficznego bocznego łańcucha polimeru, co zgadza się z danymi literaturowymi. Uzyskane badania sugerujące strukturę amorficzną polimeru potwierdzone są przeprowadzonymi badaniami termicznymi.

3.4. Właściwości biologiczne

W celu określenia właściwości bioaktywności otrzymanych polimerów zostało wyznaczone najmniejsze stężenie, przy którym następuje 99% redukcja drobnoustrojów (tabela 2).

Tabela 2. Redukcja liczby drobnoustrojów (R)

| Mikroorganizm | PDAMA blokowa | PDAMA roztworowa |
|----------------------------------|---|---|
| <i>S. aureus</i> ATCC 6538 | R = 99,99% c = 2,7 mg/cm ³ | R = 99,61% c = 85,6 mg/cm ³ |
| <i>E. coli</i> ATCC 10536 | R = 99,99% c = 26,5 mg/cm ³ | R = 99,99% c = 74,9 mg/cm ³ |
| <i>C. albicans</i> ATCC 10231 | R = 99,69% c = 37,1 mg/cm ³ | R = 99,64% c = 74,9 mg/cm ³ |
| <i>A. niger</i> ATCC 16404 | R = 99,67% c = 42,2 mg/cm ³ | R = 99,22% c = 53,5 mg/cm ³ |

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że większą efektywność przeciwdrobnoustrojową wykazuje polimer PDAMA blokowa, gdyż należy zastosować niższe jego stężenie, aby wykazać redukcję liczby drobnoustrojów powyżej 99%. Największą aktywność wykazuje on wobec Gram-dodatnich bakterii, gdzie wystarczy $2,7 \text{ mg/cm}^3$ roztworu, aby zniszczyć niemal wszystkie bakterie (99,99%). Wynikać to może z faktu, iż komórka Gram-dodatnich bakterii chroniona jest przez błonę peptydoglikanową, podczas gdy komórka Gram-ujemnych bakterii chroniona jest przez podwójną błonę lipidową, którą trudniej jest zniszczyć [11-13].

3.5. Badania właściwości reologicznych roztworów polimeru

Dla większości badanych roztworów wartości współczynnika płynięcia n kształtują się na poziomie 0,89-0,99, co wskazuje, że roztwory charakteryzują się zbliżonymi właściwościami do płynów newtonowskich. Wartości współczynnika konsystencji k rosną wraz ze wzrostem stężenia roztworu.

W przypadku PDAMA roztworowej, która posiada mniejszą masę cząsteczkową niż PDAMA blokowa przygotowano stężenie 15% i dla niego w pierwszym etapie wyznaczono zależności reologiczne.

Tabela 3. Wartości współczynników reologicznych k i n dla różnych stężeń roztworów PDAMA blokowej

| Stężenie roztworu | k | n |
|-------------------|------|------|
| 15% | 3,12 | 0,89 |
| 13% | 1,67 | 0,93 |
| 11% | 1,34 | 0,96 |
| 9% | 0,18 | 0,98 |
| 7% | 0,10 | 0,99 |

Tak jak dla PDAMA blokowej wyznaczono wartości współczynników reologicznych k i n , które wynosiły odpowiednio: 1,39 oraz 0,003. Badania te potwierdziły, iż PDAMA roztworowa posiada niską masę cząsteczkową, co rzutuje na niską wartość lepkości dynamicznej, a to z kolei wpływa na zdolność formowania się włókien.

3.6. Otrzymywanie włókien z PDAMA

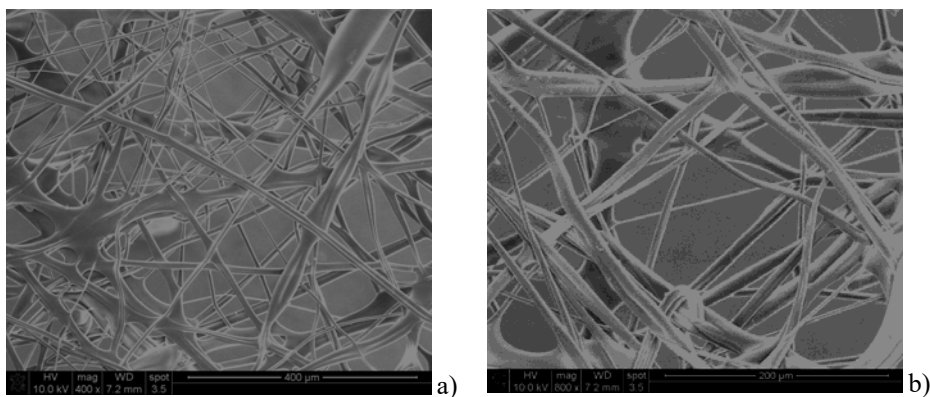
Jak wykazano wcześniej, PDAMA zbudowana jest w sposób nieuporządkowany (amorficzny), więc nie może być przetwarzana technikami stopowymi. W związku z powyższym postanowiono zastosować metodę rozdmuchu roztworu polimeru do wytwarzania włókien z PDAMA. Zdecydowano się na tę metodę wytwarzania również z uwagi na fakt, że jest to proces jednoetapowy, nie wymaga tak jak w innych metodach formowania włókien przygotowania runa.

Wykorzystana do otrzymywania włókien aparatura składała się z jedno-otworowej dyszy przędzącej, dysz doprowadzających sprężone powietrze oraz kolektora. Przygotowany roztwór polimeru został przetłaczany przez otwór głowicy przędzącej, do której jednocześnie doprowadzono powietrze technologiczne. Strumień powietrza, opływając strugę roztworu polimeru powodował jej rozciągnięcie, jednocześnie przyspieszając odparowanie lotnego rozpuszczalnika (etanol). Uformowane i częściowo zestalone włókna były odbierane na kolektor. Wyróżnikiem tej metody był brak rozciągu wtórnego, w efekcie czego uzyskane włókna miały strukturę amorficzną, co potwierdzają badania WAXS. Proces formowania włókniny odbywał się w temperaturze pokojowej.

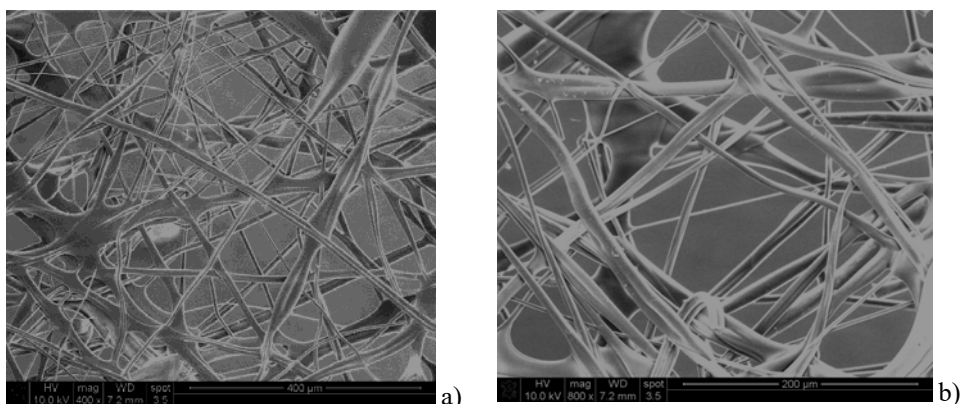
Próbowano formowania włóknin poddano oba otrzymane polimery, aczkolwiek nie udało się otrzymać włókniny z roztworu z PDAMA roztworowej. Prawdopodobnie związane to jest z masą cząsteczkową polimeru. Średnia masa cząsteczkowa polimeru i związana z nią lepkość wpływa na dynamikę procesu przędzenia, strukturę otrzymanych włókien i ich podatność do przetwarzania. Polimer zsyntetyzowany na drodze polimeryzacji w roztworze charakteryzuje się niską masą cząsteczkową. Z przygotowanego z niego roztworu nie udało się wytworzyć struktury włóknistej, tworzyły się jedynie krople. Można więc stwierdzić, że PDAMA otrzymana metodą roztworową charakteryzuje się zbyt niskim stopniem polimeryzacji, aby mogła wykazywać właściwości włóknotwórcze.

3.7. Badania struktury włóknin

W celu oceny struktury otrzymanej włókniny wykonano badania obrazowe za pomocą mikroskopu SEM, uzyskując informacje o strukturze i morfologii powierzchni badanej włókniny. Jest to jedna z najbardziej uniwersalnych metod mikroskopowych, która jest szeroko stosowana w badaniach strukturalnych. Na rysunkach 7-8 przedstawiono zdjęcia SEM badanej włókniny otrzymanej z 7 i 13% stężenia roztworu PDAMA.



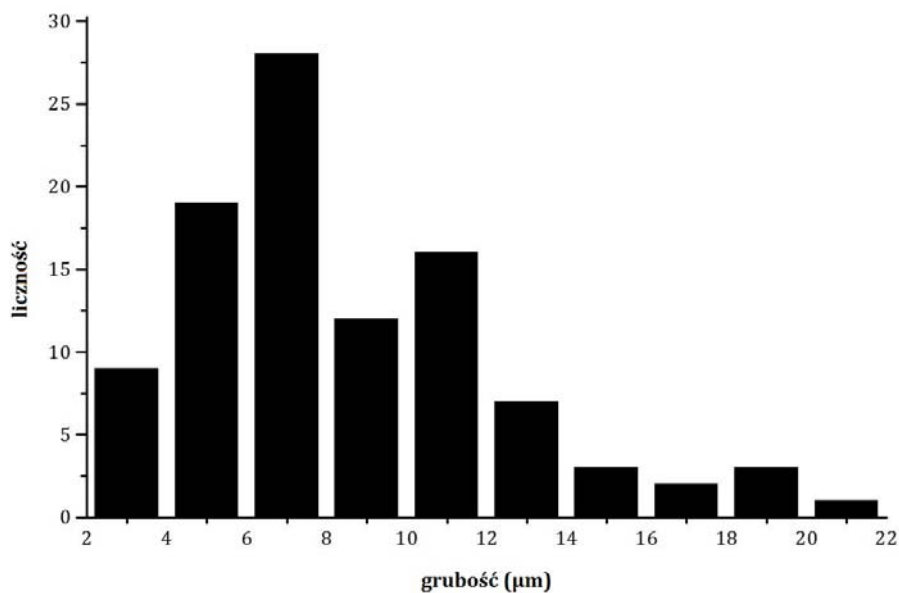
Rys. 7. Obraz SEM włókniny otrzymanej z roztworu 7%:
a) powiększenie 400x, b) powiększenie 800x



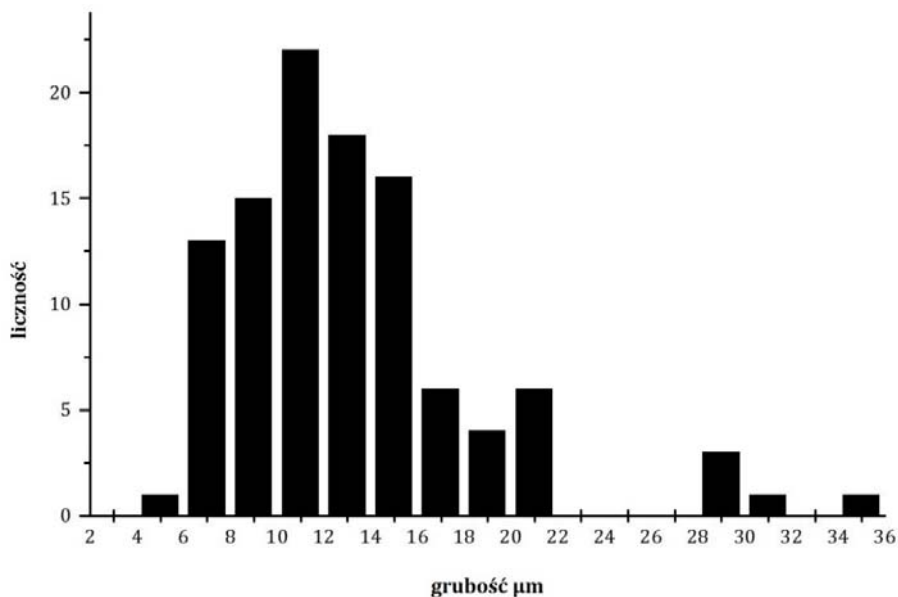
Rys. 8. Obraz SEM włókniny otrzymanej z roztworu 13%:
a) powiększenie 400x, b) powiększenie 800x

Zarówno włóknina otrzymana z roztworu 7%, jak i 13% posiada włókna cienkie i gładkie z niewielką ilością defektów (krople stałego polimeru).

Na podstawie powyższych zdjęć określono grubość włókien przy użyciu oprogramowania Image J.



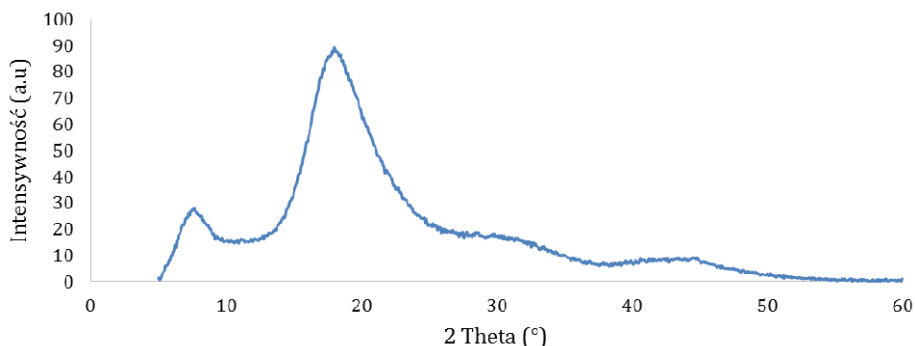
Rys. 9. Grubość włókien włókniny otrzymanej z 7% roztworu PDAMA



Rys. 10. Grubość włókien włókniny otrzymanej z 13% roztworu PDAMA

Włókna otrzymane z niższego stężenia roztworu PDAMA charakteryzują się mniejszą grubością, większość z nich (75%) ma grubość poniżej 8 μm . Inna sytuacja jest w przypadku włókien otrzymanych z 13% stężenia PDAMA, gdzie większość włókien (75%) ma grubość w przedziale 5-13 μm . Występuje tu również pewna ilość włókien grubych powyżej 20 μm . Optymalna wartość grubości znacząco zależy od lepkości roztworu, który z kolei zależy od masy cząsteczkowej polimeru i jego stężenia.

W celu sprawdzenia, czy proces technologiczny rozpuszczania i odparowywania rozpuszczalnika w celu otrzymania włókniny wpłynął na uporządkowanie struktury polimeru wykonano ponownie badania dyfraktometrii. Otrzymane dyfraktogramy znajdują się na rysunku 11.



Rys. 11. Dyfraktogram włókniny z PDAMA

Podobnie jak dla samego polimeru PDAMA, tak i dla włókniny zarejestrowano cztery maksima dyfrakcyjne przy kącie dyfrakcji $2\theta = 7^\circ$, $2\theta = 18^\circ$, $2\theta = 32^\circ$ oraz $2\theta = 42^\circ$. Również należy przypuszczać, że pierwszy pik przy małych kątach pochodzi od ugięcia promieni X na obszarach uporządkowanych krótkiego zasięgu związanych z wielkocząsteczkowymi oddziaływaniami w łańcuchu bocznym, zaś pozostałe to prawdopodobnie efekt rozpraszania na halo amorficznym. Postać amorficzna włókniny skutkuje jej niską opornością mechaniczną – duże i zróżnicowane odstępstwa między makrocząsteczkami powodują, że nie ma warunków sprzyjających do powstania licznych wiązań międzycząsteczkowych, a te, które powstają charakteryzują się niską energią dysocjacji. Skutkiem tego spójność tworzywa amorficznego jest mała, co w konsekwencji skutkuje niską opornością mechaniczną [14].

3.8. Sieciowanie włókniny

Z uwagi na fakt, iż otrzymana włóknina była podatna na rozpuszczanie w wielu rozpuszczalnikach, co znacznie ogranicza jej zastosowanie, przeprowadzono proces sieciowania. Sieciowanie jest procesem chemicznym mającym na celu utworzenie trójwymiarowej sieci nadcząsteczkowej na skutek powstania mostków między różnymi makrocząsteczkami. Długie liniowe makrocząsteczki polimeru zawierające grupy reaktywne mogą ze sobą reagować, na skutek czego tworzy się sieć, w której łańcuchy polimeru są ze sobą powiązane. Polimery usieciowane są nierozpuszczalne, nie są topliwe, są sztywne. W miarę wzrostu usieciowania wzrasta odporność na działanie temperatur, rozpuszczalników, promieniowanie UV.

W pracy przeprowadzono proces sieciowania z czwartorzędowaniem, wykorzystując do tego związek dwufunkcyjny, jakim jest dichlorek ksyleny będący zarówno związkiem sieciującym, jak i czwartorzędującym. Dodatkowo przeprowadzono proces sieciowania wykorzystując promieniowanie słoneczne w pełnym zakresie spektralnym, który pozwala uzyskać materiał usieciowany, ale nie czwartorzędowany. Mechanizm tego procesu jest trudny do określenia i nie był przedmiotem analiz w niniejszej pracy. Najprawdopodobniej w wyniku degradacji grup bocznych w warstwie wierzchniej polimeru pojawiają się nowe grupy chemiczne (np. karboksylowa, aldehydowa, ketonowa, nadtlenkowa), które tworzą mostki łączące makrocząsteczki wiązaniami kowalencyjnymi lub oddziaływaniami kompleksującymi.

Po procesie sieciowania, aby sprawdzić jego efekt, próbki włóknin poddano próbie rozpuszczania. Zważone próbki włókniny zanurzono w wodzie na czas 24 h, a następnie wysuszono i ponownie zważono. Uzyskane wyniki badań wykazały, że masa włókniny usieciowanej chemicznej pozostała bez zmian, a w przypadku włókniny sieciowanej UV zaobserwowano niewielki ubytek masy (o 3%).

3.9. Badania aktywności przeciwdrobnoustrojowej włókniny

Dla badanej włókniny PDAMA odnotowano zróżnicowaną w zależności od drobnoustroju aktywność przeciwdrobnoustrojową. Testowana włóknina była wysoce aktywna względem pleśni *A. niger* ATCC 16404 (Redukcja liczby drobnoustrojów $R = 99,98\%$, Aktywność biostatyczna $A_{st} = 3,79$; biobójcza $A_b = 3,66$). Średnią aktywność wykazywała wobec drożdży *C. albicans* ATCC 10231 ($R = 90,25\%$, $A_{st} = 2,35$, $A_b = 1,01$) oraz Gram-ujemnych pałeczek *E. coli* ATCC 10536 ($R = 92,98\%$, $A_{st} = 1,29$, $A_b = 1,15$). Najniższą aktywność przeciwdrobnoustrojową testowanej włókniny odnotowano wobec Gram-dodatnich bakterii *S. aureus* ATCC 6538 ($A_{st} = 0,91$), nie wykazano aktywności biobójczej.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Celem niniejszej pracy było potwierdzenie następującej tezy: możliwe jest otrzymanie włókniny z PDAMA techniką rozdmuchu roztworu polimeru. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów można stwierdzić, że przyjęte założenie zostało potwierdzone i po raz pierwszy otrzymano włókninę z PDAMA. Zdecydowano się na wybór techniki rozdmuchu roztworu polimeru, ponieważ przeprowadzona charakterystyka termiczna poli(metakrylanu-N,N-dimetyloaminoetylenowego) wskazuje, że przerób polimeru technikami stopowymi jest niemożliwy. Dodatkowym uzasadnieniem wyboru tej metody wytwarzania włókien jest fakt, iż PDAMA wykazuje dobrą rozpuszczalność w szeregu typowych rozpuszczalników, w tym w związkach nietoksycznych. Co więcej, zaproponowana w niniejszej pracy metoda wytwarzania włókien jest procesem łatwym, jednoetapowym. Jako rozpuszczalnik polimeru zastosowano alkohol etylowy. Wybór ten był podyktowany dużą lotnością rozpuszczalnika oraz potencjalnym zastosowaniem wytworzonej włókniny w materiałach opatrunkowych.

Prace rozpoczęto od syntezy DAMA dwiema metodami: polimeryzacji roztworowej oraz polimeryzacji w bloku, w wyniku której otrzymano polimery o liczbowo średniej masie cząsteczkowej odpowiednio: 10 850 g/mol oraz 146 300 g/mol. Budowa chemiczna została potwierdzona przy użyciu technik spektroskopowych: magnetycznego rezonansu jądrowego – NMR oraz spektroskopii w podczerwieni – FTIR. Natomiast strukturę nadcząsteczkową określono przy użyciu metody szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej – WAXS. Wyniki przeprowadzonych badań sugerują postać amorficzną polimerów. W następnym etapie prac zbadano właściwości przeciwbakteryjne oraz przeciwgrzybiczne wodnych roztworów polimerów. Badania wykazały, iż zarówno polimer otrzymany na drodze polimeryzacji blokowej, jak i polimer otrzymany na drodze polimeryzacji roztworowej, charakteryzuje się właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi.

ustrojowymi wobec bakterii: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Escherichia coli* ATCC 10536 coli oraz grzybów: *Candida albicans* ATCC 10231, *Aspergillus niger* ATCC 16404. W dalszym etapie prac przeprowadzono badania reologiczne określające lepkość roztworów PDAMA, które wyeliminowały polimer otrzymany na drodze polimeryzacji roztworowej z dalszego etapu prac z uwagi na zbyt niską wartość lepkości. W związku z powyższym dalsze prace skupione były nad wytworzeniem włókniny z polimeru zsyntezowanego na drodze polimeryzacji blokowej. Przygotowano różne stężenia roztworów PDAMA w etanolu i na podstawie przeprowadzonych prac określono minimalne (7%) i maksymalne stężenie (13%) roztworu PDAMA, z którego można wytworzyć włókninę, na użytym stanowisku badawczym. Stwierdzono, że otrzymane włókna są cienkie i gładkie z niewielką ilością defektów. Ze względu na znaczną rozpuszczalność materiału wykonano procedurę radiacyjnego i chemicznego sieciowania polimeru oraz zasugerowano mechanizm jego działania. W wyniku przeprowadzonych badań aktywności przeciwbakteryjnej i przeciwgrzybiczej potwierdzono założenia, że z polimeru PDAMA, posiadającego właściwości bakteriostatyczne, grzybobójcze można otrzymać wyrób włókienniczy z definicji aktywny wobec drobnoustrojów (bakterii oraz grzybów). Podjęte badania mają znaczenie poznawcze, ale mogą też dostarczyć sugestii praktycznych do celów dalszych prac nad projektowaniem i optymalizacją procesów technologicznych wytwarzania włókien z rozdmuchu roztworu PDAMA.

Na podstawie opisanych w pracy wyników można wyciągnąć następujące wnioski:

- PDAMA zsyntezowana z zastosowaniem metody polimeryzacji w bloku charakteryzuje się wysoką masą cząsteczkową równą 146 300 g/mol,
- PDAMA zsyntezowana z zastosowaniem metody polimeryzacji roztworowej charakteryzuje się niską masą cząsteczkową równą 10 850 g/mol,
- zarówno PDAMA otrzymana w wyniku polimeryzacji blokowej, jak i roztworowej charakteryzuje się właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi wobec bakterii: *S. aureus* ATCC 6538, *E. coli* ATCC 10536 oraz grzybów: *C. albicans* ATCC 10231, *A. niger* ATCC 16404,
- dla większości badanych roztworów wartości współczynnika płynięcia n kształtują się na poziomie 0,89-0,99, co wskazuje, że roztwory charakteryzują się zbliżonymi właściwościami do płynów newtonowskich. Wartości współczynnika konsystencji k rosną wraz ze wzrostem stężenia roztworu,
- charakterystyka termiczna poli(metakrylanu-N,N-dimetyloaminoetylenowego) wskazuje, że jego przerób technikami stopowymi jest niemożliwy,
- możliwe natomiast jest otrzymanie włókniny z poli(metakrylanu-N,N-dimetyloaminoetylenowego), stosując technikę rozdmuchu roztworu polimeru,

- minimalne stężenie roztworu PDAMA otrzymanego w wyniku polimeryzacji blokowej w etanolu, z którego można otrzymać włókninę to 7%, natomiast maksymalne stężenie to 13%,
- wytworzona włóknina charakteryzuje się grubością włókien w zakresie 2-22 μm ,
- wykazano, iż włóknina wykazuje właściwości przeciwdrobnoustrojowe. Włóknina była wysoce aktywna względem pleśni *A. niger* ATCC 16404, średnią aktywność wykazywała wobec drożdży *C. albicans* ATCC 10231 oraz Gram-ujemnych pałeczek *E. coli* ATCC 10536. Najniższą aktywność przeciwdrobnoustrojową testowanej włókniny odnotowano wobec Gram-dodatnich bakterii *S. aureus* ATCC 6538,
- zaproponowano proces sieciowania radiacyjnego i chemicznego, w wyniku którego otrzymano wyrób nierozpuszczalny.

Literatura

- [1] **Rawlinson L.-A.B. et al.:** *Antibacterial Effects of Poly(2-(dimethylamino ethyl)methacrylate) against Selected Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria.* Biomacromolecules, 2010. **11**(2): pp. 443-453.
- [2] **Rawlinson L.-A.B. et al.:** *Resistance of Staphylococcus aureus to the cationic antimicrobial agent poly(2-(dimethylamino ethyl)methacrylate) (pDMAEMA) is influenced by cell-surface charge and hydrophobicity.* Journal of Medical Microbiology, 2011. **60**(7): pp. 968-976.
- [3] **Huang J. et al.:** *Nonleaching antibacterial glass surfaces via "grafting onto": the effect of the number of quaternary ammonium groups on biocidal activity.* Langmuir, 2008. **24**(13): pp. 6785-6795.
- [4] **Lee S.B. et al.:** *Permanent, nonleaching antibacterial surfaces. 1. Synthesis by atom transfer radical polymerization.* Biomacromolecules, 2004. **5**(3): pp. 877-82.
- [5] **Murata H. et al.:** *Permanent, non-leaching antibacterial surfaces—2: How high density cationic surfaces kill bacterial cells.* Biomaterials, 2007. **28**(32): pp. 4870-4879.
- [6] **Stawski D. et al.:** *Antibacterial properties of polypropylene textiles modified by poly(2-(N,N-dimethylamino ethyl) methacrylate).* The Journal of The Textile Institute, 2013. **104**(8): pp. 883-891.
- [7] **McKee M.G. et al.:** *Solution Rheological Behavior and Electrospinning of Cationic Polyelectrolytes.* Macromolecules, 2006. **39**(2): pp. 575-583.
- [8] **Paneva D. et al.:** *Novel electrospun poly(ϵ -caprolactone)-based bicomponent nanofibers possessing surface enriched in tertiary amino groups.* European Polymer Journal, 2008. **44**(3): pp. 566-578.
- [9] **Florjańczyk Z. and Penczak S.:** *Chemia Polimerów.* 1997, Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- [10] **Bucheńska J.:** *Laboratorium z Technologii Włókien chemicznych.* 1995, Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej.

- [11] **Oblak E. and Gamian A.:** *Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych (CSA). The biological activity of quaternary ammonium salts (QASs).* Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej, 2010. 64: pp. 201-211.
- [12] **Kaszowska M.:** Budowa chemiczna i biosynteza lipopolisacharydu – ważnego składnika osłony komórkowej bakterii Gram-ujemnych. Post. Hig. Med. Dośw., 2004. 58: pp. 333-334.
- [13] **Książczyk M. et al.:** *Oddziaływanie związków dezynfekcyjnych na komórki bakteryjne w kontekście bezpieczeństwa higieny i zdrowia publicznego.* Postępy Hig Med Dosw (online), 2015. 69: pp. 1042-1055.
- [14] **Urbańczyk G.:** *Nauka o włóknie.* 1982, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.

APPLICATION OF POLY(N,N-DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE) TO DEVELOP NONWOVEN

Summary

The synthesizes poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylate) using two polymerization methods: solution and block were done. Average molecular weight of obtained polymers were: 10 850 g/mol and 146 300 g/mol. Molecular structure was confirmed by nuclear magnetic resonance – NMR and infrared spectroscopy – FTIR. The supermolecular structure was determined by Wide Angle X-ray Scattering – WAXS. The results of the studies suggest an amorphous form of the polymers. A thermal analysis shows that processing of PDAMA by melting techniques is impossible.

In next step of work the antimicrobial and antifungal properties of aqueous solution of polymers were investigated. Studies have shown that both polymers have antibacterial and antifungal properties against bacteria: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Escherichia coli* ATCC 10536 and fungi: *Candida albicans* ATCC 10231, *Aspergillus niger* ATCC 16404.

The main objective of the study was to developed PDAMA nonwoven. The solution blow spinning technique was used. Studies have shown that there is a possibility to obtain nonwoven form PDAMA but only from a polymer synthesized by block polymerization, which is characterized by the higher molecular weight than the polymer obtained by solution polymerization. The range of concentration of the polymer solution to produce a nonwoven was determined. The fibre morphology was determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and supermolecular structure was examined by Wide Angle X-ray Scattering. Due to high solubility of material the radiation and chemical cross-linking of the structure PDAMA nonwoven were done. The biostatic activity of the obtained of nonwoven was determined.