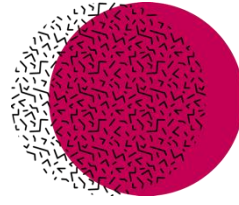




Politechnika Łódzka



WTMIWT
Wydział Technologii
Materiałowych
i Wzornictwa Tekstyliów

Politechnika Łódzka
Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów
Instytut Włókiennictwa

Rozprawa doktorska

**Badania nad otrzymywaniem włókien alginianowych z
wykorzystaniem roztworów alginianu amonu**

mgr inż. Nina Tarzyńska

Promotor: dr hab. inż. Grzegorz Szparaga

Promotor pomocniczy: dr inż. Ewelina Pabjańczyk- Wlazło

Łódź 2024

Składam serdeczne podziękowania

*Promotorowi dr hab. inż. Grzegorzowi Szparadze za nieocenioną pomoc,
zaangażowanie i wsparcie w przygotowaniu rozprawy.*

*Promotor Pomocniczej, dr inż. Ewelinie Pabjańczyk- Wlazło za życzliwość,
wrozumiałość oraz wiarę w moje możliwości.*

*Współpracownikom z Łukasiewicz - Łódzkiego Instytut Technologicznego za
okazaną pomoc oraz cenne rady.*

Rodzinie za bezgraniczną wiarę w moją osobę i nieustające wsparcie.

Ani Bednarowicz za nieocenione wsparcie, zrozumienie i motywację.

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	7
ABSTRACT	9
WYKAZ UŻYWANYCH SKRÓTÓW	11
CZEŚĆ TEORETYCZNA	13
1. KWAS ALGINOWY	13
2. ALGINIAN- KWAS ALGINOWY I JEGO SOLE	14
2.1. Źródła alginianu	15
2.2. Struktura alginianów	17
2.3. Właściwości żelujące alginianów	19
2.4. Wpływ na układy biologiczne	22
2.5. Pozyskiwanie alginianów	24
2.6. Zastosowania alginianów	28
3. WŁÓKNA ALGINIANOWE	30
3.1. Włókna z alginianu wapnia	30
3.2. Włókna z kwasu alginowego	31
3.3. Włókna z alginianu cynku	32
3.4. Włókna z alginianu miedzi	33
3.5. Włókna z alginianu amonu	33
3.6. Modyfikacja włókien	34
4. WYTWARZANIE WŁÓKIEN ALGINIANOWYCH	38
4.1. Wytwarzanie włókien metodą z roztworu na mokro	38
4.2. Elektroprzędzenie	40
4.3. Metoda mikroprzędzowa	42
4.4. Porównanie metod formowania włókien alginianowych	43
HIPOTEZA I CEL PRACY	45
CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA	47
1. MATERIAŁY	47
2. METODY	51
2.1. Synteza alginianu amonu	51
2.2. Ocena możliwości przetwórczych badanych polimerów	52
2.3. Metody badawcze	53
3. WYNIKI BADAŃ	61
3.1. Badania nad optymalizacją procesu modyfikacji polimerów	61
3.2. Analiza właściwości polimerów	66

3.3.	<i>Formowanie włókien z alginianu wapnia metodą z roztworu na mokro</i>	<i>71</i>
3.4.	<i>Formowanie włókien z alginianu cynku i alginianu miedzi metodą z roztworu na mokro</i>	<i>81</i>
3.5.	<i>Formowanie włókien metodą elektroprzędzenia.....</i>	<i>88</i>
4.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	93
BIBLIOGRAFIA		97
SPIS RYSUNKÓW		133
SPIS TABEL		137

STRESZCZENIE

Alginiany to biopolimery pochodzenia naturalnego o wyjątkowych właściwościach, takich jak biodegradowalność, biokompatybilność i zdolność do tworzenia żeli. Pozwala to na ich szerokie stosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, medycznym, a także włókienniczym, w tym także do wytwarzania włókien. Pewnego rodzaju ograniczeniem jeśli chodzi o proces formowania włókien alginianowych jest możliwość stosowania tylko niskich stężeń roztworów przędzalniczych alginianu sodu. Odpowiedzią na te ograniczenia może być zastosowanie jako płynu przędzalniczego alginianu amonu. Roztwory przędzalnicze tego polimeru charakteryzują się niższymi wartościami lepkości dynamicznej pozornej, co pozwala na znaczne zwiększenie stężenia roztworu, a co za tym idzie wydajności procesu przędzenia.

Celem prowadzonych badań była ocena możliwości wykorzystania alginianu amonu w procesie formowania włókien alginianowych. Pierwszym etapem badań było opracowanie procesu modyfikacji kwasu alginowego w celu otrzymania roztworów alginianu amonu. Pierwsza metoda polegała na syntezie alginianu amonu w fazie gaz-ciało stałe, z którego następnie sporządzano wodne roztwory. Druga analizowana w pracy metoda otrzymywania roztworów alginianu amonu polegała na bezpośrednim rozpuszczaniu kwasu alginowego w wodnym roztworze amoniaku.

Następnym etapem realizowanych w pracy badań była ocena możliwości wykorzystania roztworów alginianu amonu w procesie formowania włókien z alginianu wapnia metodą z roztworu na mokro. Wytworzone w ramach realizacji pracy roztwory alginiany amonu charakteryzują się wysoką stabilnością w czasie i jednorodnością, przy jednocześnie relatywnie niskimi wartościami lepkości dynamicznej pozornej nawet przy stężeniu 15%. Jest to stężenie dwukrotnie wyższe, w porównaniu do stężeń roztworów uzyskanych dla alginianu sodu. Włókna, które uzyskano w ramach realizacji pracy charakteryzowały się nieco niższą wytrzymałością w porównaniu do włókien otrzymywanych z roztworu alginianu sodu. Istotnym jest natomiast, iż wydajność tego procesu była 2,5 krotnie wyższa w porównaniu do klasycznego procesu formowania włókien alginianowych z wykorzystaniem jako płynu przędzalniczego alginianu sodu. Oprócz włókien

z alginianu wapnia w ramach realizacji pracy wytworzono również włókna z alginianu miedzi oraz alginianu cynku, charakteryzujące się nieco niższą lub zbliżoną wytrzymałością właściwą w porównaniu do włókien z alginianu wapnia.

Kolejnym etapem badań realizowanych w niniejszej pracy była ocena możliwości wytworzenia włókien metodą elektroprzędzenia z wykorzystaniem roztworów alginianu amonu. Dzięki możliwości zastosowania roztworów o znacznie wyższym stężeniu, w porównaniu do tradycyjnego podejścia z wykorzystaniem alginianu sodu, możliwe jest uzyskanie jednorodnych włókien o wysokiej jakości.

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy potwierdziły, że wysokostężone roztwory alginianu amonu pozwalają na formowanie z nich włókien metodą z roztworu na mokro i elektroprzędzenia.

ABSTRACT

Alginates are biopolymers of natural origin with unique properties such as biodegradability, biocompatibility and the ability to form gels. These allow them to be widely used in the food, pharmaceutical and medical industries, as well as in the textile industry, including the manufacture of fibres. An unavoidable limitation when forming alginate fibres is the possibility of using only low concentrations of sodium alginate spinning solutions. The solution to this limitation may be using ammonium alginate as a spinning fluid. The spinning solutions of this polymer are characterised by lower values of dynamic apparent viscosity, which makes it possible to significantly increase the concentration of the solution and, thus, the efficiency of the spinning process.

The research aimed to assess the possibility of using ammonium alginate in alginate fibre formation. The first stage of the research was to develop a process for modifying alginic acid to obtain ammonium alginate solutions. The first method involved the synthesis of ammonium alginate in the gas-solid phase, from which aqueous solutions were then prepared. The second method analysed in this study was the direct dissolution of alginic acid in an aqueous ammonia solution to obtain ammonium alginate solutions.

The next stage of the research carried out in this study was to evaluate the possibility of using ammonium alginate solutions in the process of fibre formation from calcium alginate using the wet-spinning method. The ammonium alginate solutions produced in the study are characterised by high stability over time and homogeneity, with relatively low values of apparent dynamic viscosity even at a concentration of 15%, twice that of the solutions obtained for sodium alginate. A slightly lower tenacity at break characterised the fibres obtained during the work compared to those obtained from the sodium alginate solution. However, it is important to note that the efficiency of this process was 2.5 times higher compared to the classic process of forming alginate fibres using sodium alginate as the spinning fluid. In addition to calcium alginate fibres, the work also produced copper alginate and zinc alginate fibres with slightly lower or similar tenacity at break compared to calcium alginate fibres.

The next stage of the research carried out in this study was to evaluate the possibility of producing fibres by electrospinning using ammonium alginate solutions. The next stage of the research carried out in this study was to evaluate the possibility of producing fibres by electrospinning using ammonium alginate solutions. The possibility of using solutions of much higher concentration, compared to the traditional approach using sodium alginate, makes it possible to obtain homogeneous fibres of high quality.

The research carried out in this study has confirmed that highly concentrated ammonium alginate solutions allow fibres to be formed from them using wet solution and electrospinning methods.

WYKAZ UŻYWANYCH SKRÓTÓW

^1H NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

AlgAm_{kom} - alginian amonu firmy Wuhan Fortuna Chemical

AlgAm_{par} – alginian amonu wytworzony w procesie syntezy w fazie gaz- ciało stałe

AlgAm_{roz} – alginian amonu wytworzony przez rozpuszczanie kwasu alginowego w wodzie amoniakalnej

Alginian - kwas alginowy i sole kwasu alginowego

AlgNa - alginian sodu firmy FMC Biopolymer

FTIR ATR- spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera -- techniką osłabionego całkowitego odbicia

G - reszty kwasu α -L-guluronowego

M - reszty kwasu β -D-mannuronowego

PVA - polialkohol winylowy

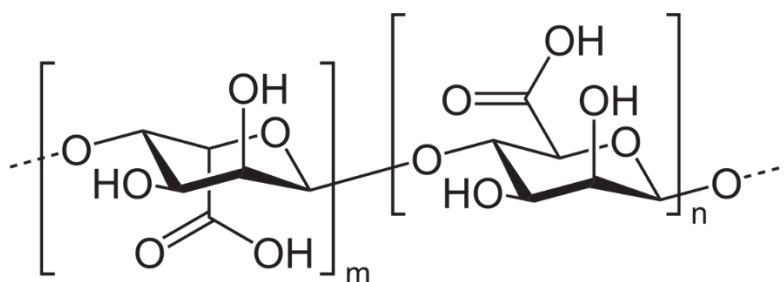
SEM-skaningowa mikroskopia elektronowa

CZEŚĆ TEORETYCZNA

1. Kwas alginowy

Kwas alginowy to naturalny polisacharyd, który zazwyczaj pochodzi z brązowych wodorostów, takich jak *Kelp*, *Gulfweed*, *Ascophyllum* czy *Macroalgae* [1,2]. Może być również wytwarzany w procesie fermentacji mikrobiologicznej przy użyciu bakterii. Kwas alginowy naturalnie występuje również w cytoplazmie i odgrywa ważną rolę we wzmacnianiu ściany komórkowej [3,4], zapewnia algom wytrzymałość mechaniczną i elastyczność oraz zatrzymuje wodę w ich strukturze, co zapobiega odwodnieniu wodorostów [5].

Pod względem budowy chemicznej składa się on z reszt kwasu β -D-mannuronowego (M) i α -L-guluronowego (G) połączonych wiązaniem β -1,4-glikozydowym (Rys. 1).

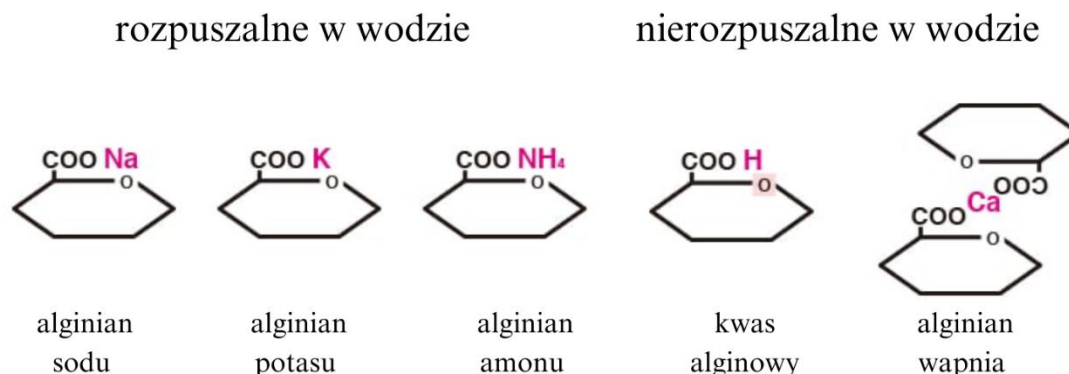


Rys. 1 Struktura kwasu alginowego [6]

Obecność dwóch drugorzędowych grup hydroksylowych C-2 i C-3 oraz grup kwasu karboksylowego C-6 pozwala na prowadzenie modyfikacji chemicznych kwasu alginowego [6]. Z drugiej jednak strony, obecność tych grup wpływa na brak termoplastyczności i rozpuszczalności w wodzie [7]. Kwas alginowy nie rozpuszcza się również w większości rozpuszczalników organicznych. Jest jednak rozpuszczalny w środowisku alkalicznym, dochodzi wtedy do jonizacji grup karboksylowych, co umożliwia przejście kwasu alginowego w formę rozpuszczalnej w wodzie lub innym rozpuszczalniku soli [8].

Myklestad [9] wykazał, że kwas alginowy w komórkach występuje głównie w postaci soli- alginianu wapnia, ale także częściowo w postaci alginianu magnezu, alginianu potasu i sodu. Niektóre z tych soli są, w przeciwieństwie do kwasu alginowego, rozpuszczalne w wodzie (Rys. 2). W odniesieniu do soli kwasu

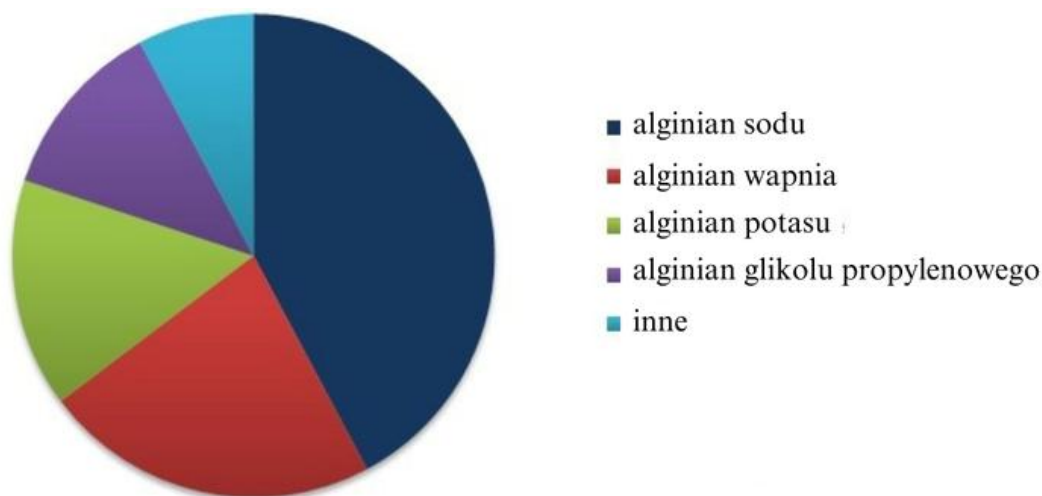
alginowego, ale również do soli i samego kwasu, używany jest termin „alginian” [10].



Rys. 2 Alginiany rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie

2. Alginian- kwas alginowy i jego sole

Kwas alginowy został odkryty w 1883 roku przez Edwarda Stanforda [11,12], który opracował proces jego ekstrakcji z alg. W roku 1896 Krefting go wyizolował [13], a w 1929 r. firma Kelco Co. w Kalifornii, USA rozpoczęła komercyjną produkcję kwasu alginowego, który był używany do uszczelniania puszek [14]. W 1944 r. opracowano syntezę alginianu glikolu propylenowego (PGA) i rozpoczęto jego produkcję w zakładach w USA, Europie i Japonii [15]. W 2020 roku natomiast wartość globalnego rynku alginianów została wyceniona na aż 728,4 mln USD i szacuje się, że w latach 2021-2028 będzie rosła w złożonym rocznym tempie wzrostu (CAGR) wynoszącym 5,0% [16].



Rys. 3 Podział rynku alginianów na produkty w 2019 roku [17]

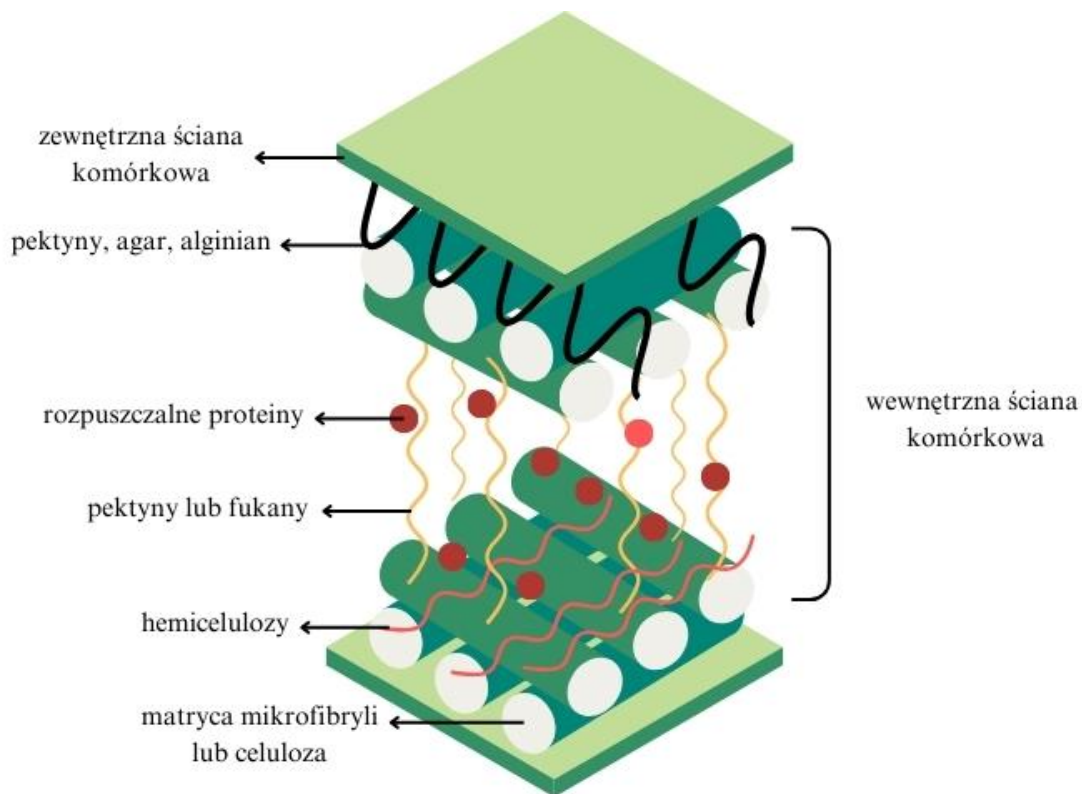
Na rynku komercyjnie dostępny jest alginian sodu, alginian wapnia, alginian potasu, alginian glikolu propylenowego i inne (Rys. 3). Jednak to alginian sodu go zdominował i zdobył znaczący udział w rynku globalnym w 2019 roku [17].

2.1. Źródła alginianu

Alginian jest polisacharydem występującym w ścianach komórkowych alg brunatnych [18]. Algi natomiast stanowią 90% gatunków morskich roślin [19] i są odpowiedzialne za około 50% całej produkcji tlenu na Ziemi [20]. Dzięki swoim właściwościom metabolicznym i fizjologicznym, mają zdolność do wzrostu i reprodukcji w ekstremalnych warunkach, takich jak wysokie zasolenie wody i wysoka temperatura [21]. Struktura tych roślin oraz ich właściwości chemiczne są uwarunkowane wieloma czynnikami fizycznymi, biologicznymi i środowiskowymi, między innymi czasem zbioru, gatunkiem alg, składem podłoża wzrostowych czy metodami ekstrakcji [22]. Najczęściej do ekstrakcji alginianu wykorzystywane są *Phaeophyceae*, *Laminaria*, *Ecklonia*, *Ascophyllum*, *Durvillaea*, *Lessonia*, *Macrocystis*, *Sargassum* i *Turbinaria* [23], z czego sama klasa *Phaeophyceae* obejmuje ponad 1800 gatunków i stanowi 66% populacji tych roślin [24].

Polisacharydy roślin morskich można podzielić, ze względu na miejsce występowania w wodorostach- na polisacharydy ścian komórkowych (Rys. 4), które stanowią większość i polisacharydy magazynowe [25]. Alginian, laminaryna i fukoidan stanowią ponad 50% całkowitej suchej masy alg brunatnych, a u niektórych gatunków mogą stanowić nawet 70%. Celuloza jest jedynym krystalicznym składnikiem i występuje tylko w 1-8% suchej masy alg [26]. Kolejnym składnikiem jest mannitol, który może stanowić 5-25% suchej masy [27] i prawdopodobnie jest głównym produktem fotosyntezy [28].

Zawartość w algach zarówno polisacharydów, jak i pozostałych związków wykazuje wahania sezonowe. Schiender z zespołem [29] wykazał, że najniższa zawartość alginianu w *Laminaria digitata* i *Laminaria hyperborea* występuje w marcu, natomiast w *Saccharina latissima* i *Alaria esculenta* była ona najniższa w lipcu.



Rys. 4 Struktura i skład typowej ściany komórkowej alg ([opracowanie własne na podstawie [30])

Alginiany są też wytwarzane przez dwa rodzaje bakterii- *Azotobacter vinelandii* i *Pseudomonas aeruginosa* [31]. *Azotobacter vinelandii* jest tlenowcem zdolnym do wiązania azotu i syntezy dwóch polimerów podczas wzrostu wegetatywnego- alginianu i wewnątrzkomórkowych poliestrów (polihydroksymaślanów) [32]. Alginian jest wytwarzany jako część procesu encystacji, jako mechanizm promujący odporność na wysychanie w niekorzystnych warunkach środowiskowych w celu utrzymania nawodnienia komórki [33]. Możliwe jest uzyskanie polimerów o różnej masie cząsteczkowej (od 21 do 2500 kDa), które mogą być wykorzystane do konkretnych zastosowań biotechnologicznych i farmaceutycznych [34].

U *Pseudomonas aeruginosa* alginian jest czynnikiem wywołującym mukowiscydozę i jest związany z patogennością [35,36]. Biosynteza alginianu jest indukowana w warunkach suchych i jest prawdopodobnie kluczowym składnikiem stabilnych biofilmów w różnych środowiskach [37]. Zarówno alginian z *P. aeruginosa*, jak i *A. vinelandii* mogą być modyfikowane przez różne warunki fermentacji. Produkcja alginianu bakteryjnego przebiega jednak najczęściej

z użyciem *A. vinelandii*, ze względu na skład podobny do tego wytwarzanego z wodorostów i patogenny charakter *P. aeruginosa* [38].

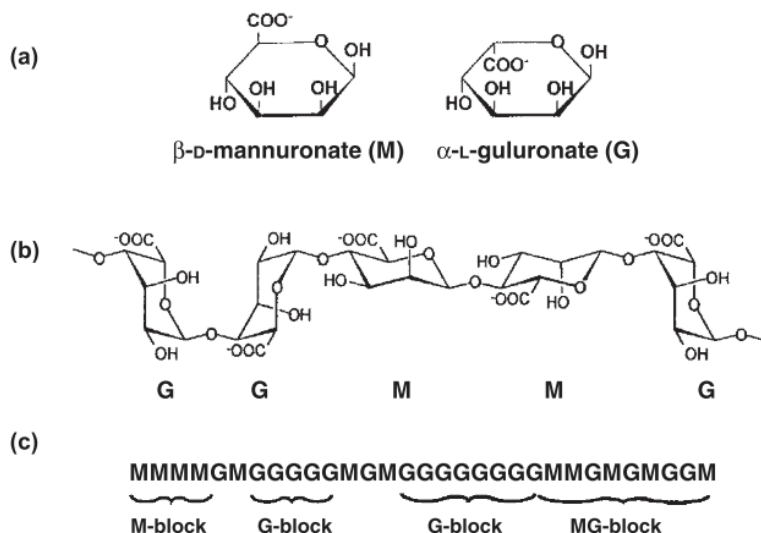
Stosunkowo wysoka cena komercyjnej produkcji alginianów bakteryjnych nie może konkurować z niską ceną alginianów pochodzących z wodorostów. Jednak znajomość mechanizmów działania bakteryjnych enzymów modyfikujących alginian może pozwolić na produkcję alginianów bakteryjnych o „zdefiniowanych przez użytkownika” właściwościach [39], co może stanowić niszę dla komercyjnej produkcji alginianów bakteryjnych [40]. Tabela 1 przedstawia skład chemiczny różnych alginianów. W porównaniu do alginianów z wodorostów, alginiany bakteryjne mają wysoki stopień acetylacji, co wpływa na sztywność makrocząsteczki alginianu [41].

Tabela 1 Zawartość bloków M i G w alginanach pochodzenia bakteryjnego i z wodorostów [42–45]

	Źródło alginianu	Zwartość bloków			Stosunek M/G	Stopień acetylacji (%)
		F _M	F _G	F _{GG}		
bakterie	<i>A. vinelandii</i>	0,44-0,92	0,08-0,56	0,03-0,37	0,79-5,66	11-30
	<i>P. aeruginosa</i>	0,60-0,84	0,16-0,37	0	1,50-5,25	4-57
algi	<i>M. pyrifera</i>	0,59-0,62	0,38-0,41	0,16-0,24	1,44-1,63	0
	<i>L. digitata</i>	0,53-0,60	0,40-0,47	0,25-0,41	1,12-1,50	0

2.2. Struktura alginianów

Alginiany to liniowe polisacharydy składające się z reszt kwasu β -D-mannuronowego (M) i α -L-guluronowego (G), połączonych wiązaniem β -1,4-glikozydowym (Rys. 5) [46]. Są sztywnymi cząsteczkami ze względu na sztywne sześciocząłkowe pierścienie cukrowe i ograniczony obrót wokół wiązań glikozydowych. Odpychanie elektrostatyczne pomiędzy naładowanymi grupami łańcuchów polimerowych dodatkowo przyczynia się do ich sztywności [47]. Wiadomo, że sztywność łańcucha zależy nie tylko od siły jonowej, ale także od budowy alginianu, wzrastając w kolejności MG < MM < GG. Stąd, właściwości fizyczne i mechaniczne alginianu zależą w dużym stopniu od kolejności tych bloków [48].



Rys. 5 Struktura alginianów: (a) monomery alginianu, (b) konformacja łańcucha, (c) rozkład bloków [47]

Możliwe jest również określenie sztywności i rozciągnięcia łańcucha polimeru poprzez wyznaczenie stałych w równaniu Marka- Houwinka- Sakurady:

$$\eta = k \cdot M^\alpha \quad (1)$$

gdzie: η - lepkość istotna, M- masa cząsteczkowa polimeru, k, α - stałe uzależnione od rodzaju i budowy łańcucha polimeru

W zależności od źródła alginianu, jego masy cząsteczkowej czy charakteru jonowego wartości stałych mogą być różne (Tabela 2).

Tabela 2 Stałe w równaniu Marka- Houwinka- Sakurady charakteryzujące alginiany

Lepkość istotna	Stałe uzależnione od rodzaju i budowy łańcucha polimeru		źródło
	$\eta \left(\frac{cm^3}{g}\right)$	$k \left(\frac{cm}{g}\right)$	
10,64	$7,30 \cdot 10^{-5}$	0,92	[49]
8,16	$1,44 \cdot 10^{-4}$	1,70	[50]
553-1126	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,98	[51]
288-365	$4,85 \cdot 10^{-3}$	0,97	[52,53]

Draget i inni [54] wykazali, że alginiany charakteryzujące się wysokimi wartościami parametru α zawierają duży udział giętkich bloków MG lub sztywnych bloków G. Alginiany zawierające równe ilości mannuronianu i guluronianu, mają większy udział elastycznych struktur naprzemiennych i niższe wartości

parametru α . Na układ i zawartość bloków wpływa również gatunek glonów, z których pozyskano alginian (Tabela 3).

Tabela 3 Zawartość poszczególnych bloków w alginianach [55]

Źródło	F _G	F _M	F _{GG}	F _{MM}	F _{GM, MG}
<i>Laminaria japonica</i>	0,35	0,65	0,18	0,48	0,17
<i>Laminaria digitata</i>	0,41	0,59	0,25	0,43	0,16
<i>Laminaria hyperborea, jasna</i>	0,55	0,45	0,38	0,28	0,17
<i>Laminaria hyperborea, w paski</i>	0,68	0,32	0,56	0,20	0,12
<i>Ecklonia maxima</i>	0,45	0,55	0,22	0,32	0,32
<i>Macrocystis pyrifera</i>	0,39	0,61	0,16	0,38	0,23
<i>Durvillea antarctica</i>	0,29	0,71	0,15	0,57	0,14

2.3. Właściwości żelujące alginianów

Żelowanie alginianów jest silnie uzależnione od zawartości i długości poszczególnych bloków, ponieważ wpływa to na sposób, w jaki polimer wiąże kationy i tworzy żele. Znajomość zawartości poszczególnych bloków pozwala obliczyć ich średnią długość [56].

$$N_G = F_G / F_{MG}$$

$$N_M = F_M / F_{MG}$$

(2)

$$N_{(G>1)} = (F_G - F_{MGM}) / F_{GGM}$$

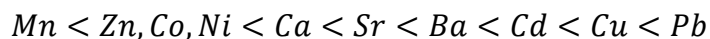
$$N_{(M>1)} = (F_M - F_{GMG}) / F_{MMG}$$

gdzie: N- średnia długość bloku, F- zawartość bloków

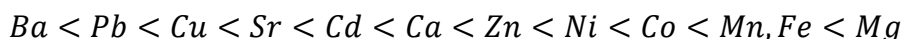
Dla procesu żelowania kluczowe znaczenie mają bloki guluronowe. Dłuższe bloki G sprzyjają powstawaniu bardziej stabilnych, mocniejszych i mniej elastycznych żeli [57]. Przyspieszają też proces żelowania, ponieważ zwiększają liczbę miejsc wiążących dostępnych dla kationów [58]. Bloki mannuronowe odgrywają mniejszą rolę w żelowaniu, ponieważ nie wiążą się efektywnie z kationami dwuwartościowymi. Tworzą też elastyczne i mniej stabilne żele o niskiej wytrzymałości [59].

W porównaniu z innymi żelującymi polisacharydami, cechą najbardziej wyróżniającą alginiany jest właśnie selektywne wiązanie wielowartościowych kationów, będące podstawą tworzenia żelu, oraz fakt, że przejście zol-żel alginianów nie jest właściwie zależne od temperatury [60]. Alginiany mają też

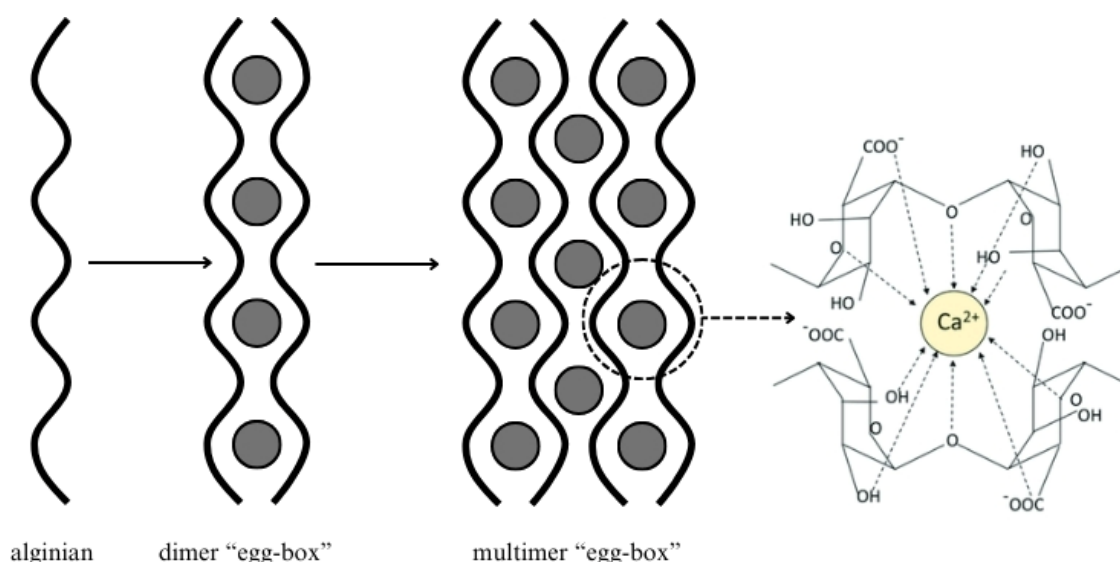
interesujące właściwości jonowymienne: większość monowalentnych przeciwjonów (z wyjątkiem Ag^+) tworzy rozpuszczalne sole alginianowe, natomiast kationy dwu- i wielwartościowe (z wyjątkiem Mg^{2+}) tworzą żele lub precipitaty. Stwierdzono, że powinowactwo przebiega według następującej kolejności [61]:



Ilość soli metali potrzebna do wywołania żelowania rosta w kolejności:



Żelowanie wywołane przez jony Ca^{2+} jest jedną z najważniejszych właściwości funkcjonalnych alginianu, którą wyjaśnia model „egg-box” (Rys. 6).

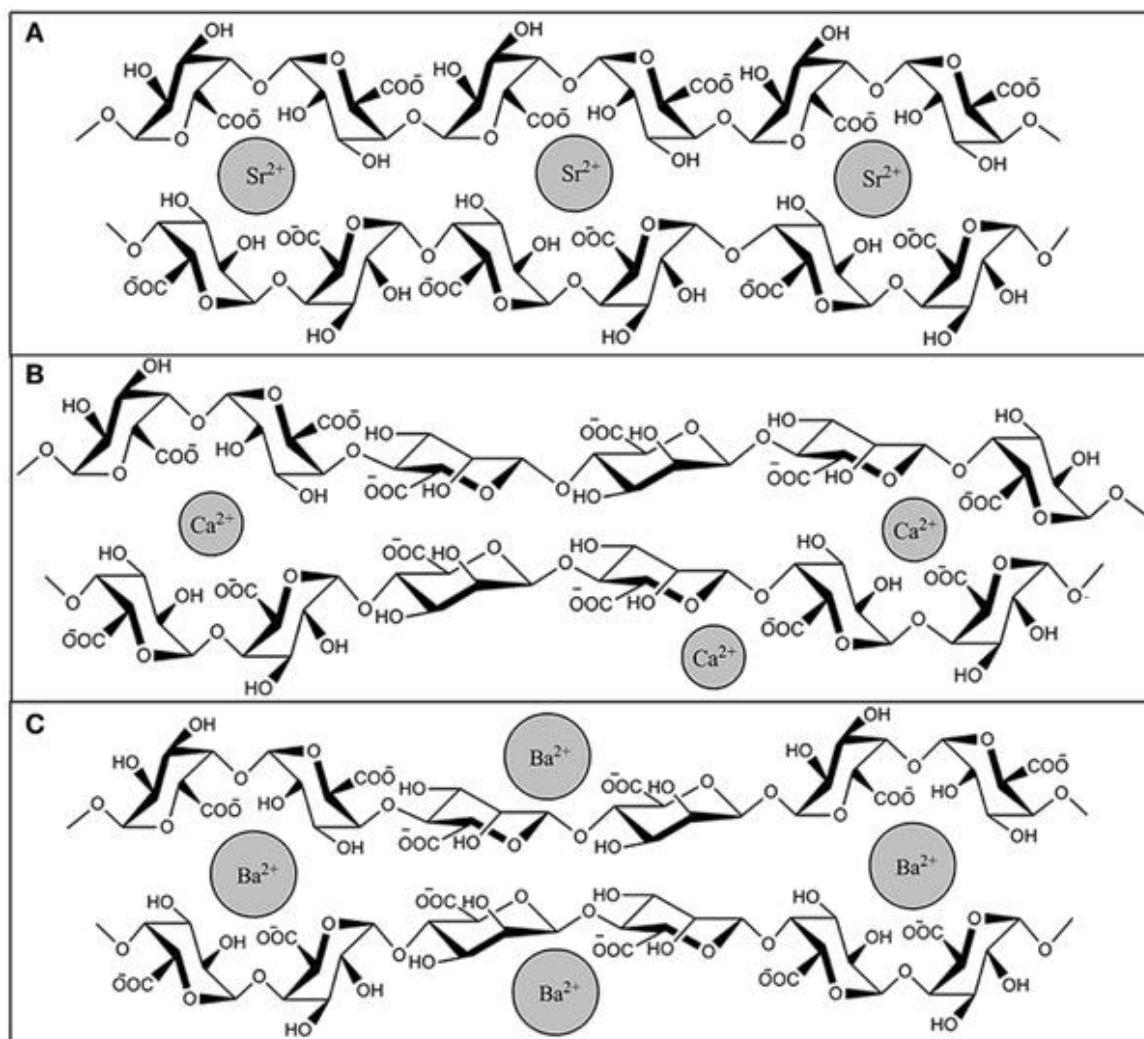


Rys. 6 Model „egg-box” (opracowanie własne na podstawie [62])

W procesie żelowania Ca-alginianu biorą udział trzy odrębne i następujące po sobie etapy:

- interakcja Ca^{2+} z pojedynczą jednostką guluronianu w celu utworzenia monokompleksów,
- tworzenie dimerów typu egg-box poprzez łączenie w pary monokompleksów,
- boczne łączenie dimerów typu egg-box w celu wytworzenia multikompleksów [63].

Z pewnymi modyfikacjami, mechanizm ten wyjaśnia również żelowanie alginianów w obecności innych kationów, powodujących elektrostatyczne interakcje pomiędzy ujemnie naładowanymi grupami karboksylowymi w cząsteczkach alginianu i dodatnio naładowanymi kationami, co prowadzi do tworzenia kompleksów polielektrolitowych [64]. Jony Ba^{2+} wiążą się najczęściej z blokami GG i MM, Ca^{2+} z blokami GG i MG, natomiast Sr^{2+} wyłącznie z blokami GG (Rys. 7) [65].



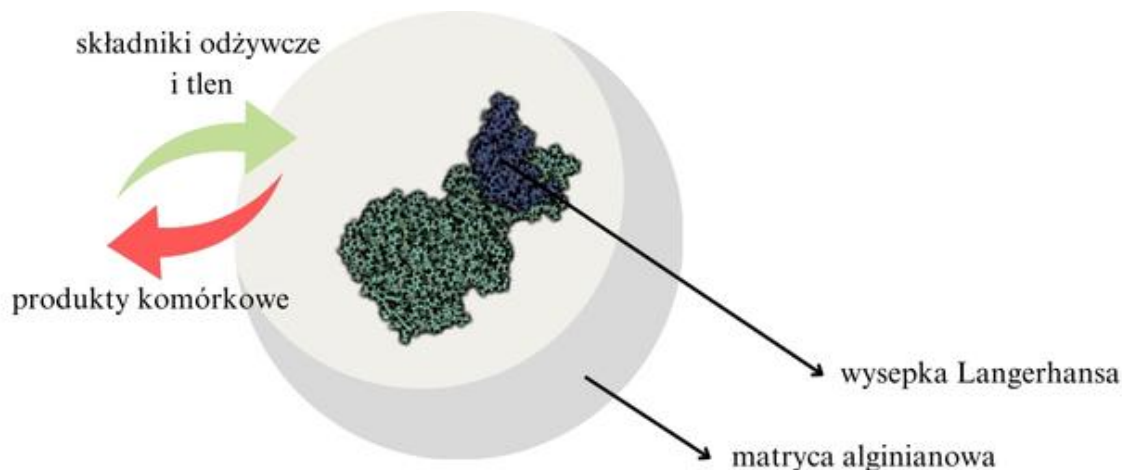
Rys. 7 Tworzenie kompleksów polielektrolitowych w obecności różnych kationów [65]

W zależności od rodzaju sieciującego jonu metalu oraz pH i składu otaczającego środowiska żele alginianowe wykazują zróżnicowane reakcje na warunki zewnętrzne- zachodzi szereg konkurencyjnych reakcji wymiany jonowej i konwersji, obejmujących nie tylko zerwanie wiązań pomiędzy jonem metalu a grupą karboksylową, ale również reakcje kompleksowania i wytrącania [66].

W przypadku hydrożeli alginianowych poza sieciowaniem przez interakcje jonowe, możliwe jest też użycie innych metod, takich jak sieciowanie kowalencyjne czy fotosieciowanie [67]. Sieciowanie kowalencyjne zachodzi poprzez reakcję grup funkcyjnych- grupy hydroksylowe i karboksylowe- z substancjami sieciującymi, jakimi mogą być- aldehyd glutarowy, glikol diaminopolietylenowy i dihydrazyd kwasu adypinowego [68]. Pozwala ono na modyfikację właściwości takich jak pęcznienie, rozpuszczalność, hydrofobowość, przepuszczalność, stabilność i właściwości biologiczne [69–72]. Natomiast włączenie grup fotopolimeryzowalnych do alginianu umożliwia kowalencyjne wiązanie za pomocą promieniowania ultrafioletowego lub światła widzialnego i nazywane jest fotosieciowaniem [73]. Pęcznienie i właściwości mechaniczne modyfikowanych hydrożeli można w łatwy sposób kontrolować poprzez dobór odpowiednich związków fotoutwardzalnych [74,75], dodatkowo metoda ta może ograniczać szkodliwy wpływ na komórki i bioaktywne cząsteczki [76]. Wadą tych metod w porównaniu do sieciowania jonowego jest brak zapewnienia odpowiedniego poziomu bezpieczeństwa, ponieważ często stosowane są toksyczne związki [77].

2.4. Wpływ na układy biologiczne

Od lat poszukiwane są bezpieczne i biokompatybilne materiały dostarczające czynniki wzrostu, leki, peptydy czy komórki, które poza tym, że charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, odpowiednią strukturą i składem, są również łatwo dostępne i opłacalne ekonomicznie. Alginiany znalazły zastosowanie jako tego typu materiały ze względu na swój wpływ na układy biologiczne, wynikający z dużej różnorodności możliwych składów chemicznych i mas cząsteczkowych polimeru. Na działanie biologiczne alginianu wskazywano początkowo w pierwszych próbach transplantacji na zwierzętach enkapsulowanych wysepek Langerhansa w celu kontroli cukrzycy (Rys. 8) [78,79].



Rys. 8 *Enkapsulacja wysepek Langerhansa w matrycy z alginianu* (opracowanie własne na podstawie [78])

Zauważono przerastanie kapsułek alginianowych przez komórki odpornościowe, takie jak fagocyty i przez fibroblasty, co przypomina reakcję na ciało obce lub stan zapalny. W testach biologicznych stwierdzono, że alginian może wywoływać reakcję zapalną, a nasilenie tej reakcji zależy od zawartości grup mannurowych w alginianie. Fragmenty bogate w mannuronian, które nie tworzą żelu, mogą wydostawać się z kapsułek i bezpośrednio pobudzać układ odpornościowy. Ta obserwowana odpowiedź immunologiczna może, przynajmniej częściowo, być również związana z (1-4) wiązaniami glikozydowymi, ponieważ inne homopolimeryczne poluroniany, takie jak kwas D-glukuronowy również wykazują tę cechę [55].

Alginiany są wykorzystywane również do unieruchamiania wielu innych typów komórek, w tym chondrocytów [80–83] i komórek macierzystych [84–86]. Wykazują też aktywność przeciwnowotworową [87,88]. Systemy dostarczania leków oparte na alginianach są obiecującymi nośnikami do skutecznego dostarczania leków do miejsc występowania nowotworów [89]. Ponadto alginiany o wysokiej zawartości bloków guluronowych (ponad 50%) są powszechnie stosowane w aplikacjach biomedycznych i nowych terapiach, ponieważ nie wywołują odpowiedzi immunologicznej i indukują produkcję cytokin [90].

Alginiany wydają się mieć również pewien biologiczny wpływ na rośliny [91]. Riseh i inni [92] udowodnili, że alginiany wykazują zdolność do stymulowania mechanizmów obronnych roślin i zwiększania wzrostu. Indukują odporność roślin

na patogeny i wyzwalając ekspresję szlaku obronnego zależnego od kwasu salicylowego [92]. Są również stosowane w celu zwiększenia kiełkowania nasion, wydłużania pędów, wzrostu korzeni i zwiększenia odporności na patogeny [93–95]. Badania przeprowadzone przez Aitouguinane i zespół [96] dowodzą, że alginiany wykazują zdolność do indukowania metabolizmu fenylopropanoidów poprzez zwiększenie aktywności amoniaklasy fenyloalaninowej (PAL) i akumulacji związków fenolowych w liściach sadzonek pomidora, co świadczy o tym, że alginiany przyczyniają się do poprawy odporności roślin na patogeny. Bouissil et al. [97] również dowiedli, że aktywność PAL i zawartość związków fenolowych były znacząco stymulowane przez alginiany, co wskazuje na stymulację naturalnych mechanizmów obronnych w korzeniach palmy daktylowej.

2.5. Pozyskiwanie alginianów

Pozyskiwanie alginianu z wodorostów jest procesem wieloetapowym (Rys. 9). Pierwszym etapem jest przygotowanie roślin poprzez suszenie i mielenie.



Rys. 9 Etapy pozyskiwania alginianu z alg (opracowanie własne)

Drugim etapem jest obróbka wstępna, która ma na celu usunięcie białek, lipidów, pigmentów i innych związków o niskiej masie cząsteczkowej. W tym celu używane są różne rozpuszczalniki i ich mieszaniny o różnej polarności, które nie powodują zmian w strukturze polisacharydu [98]. Wstępna obróbka glonów za pomocą formaldehydu jest jedną z częściej używanych metod [99–101]. Stosowana jest również mieszanina metanolu i chloroformu [102], acetonu i metanolu [103] czy eteru i acetonu [104,105]. W skali laboratoryjnej natomiast

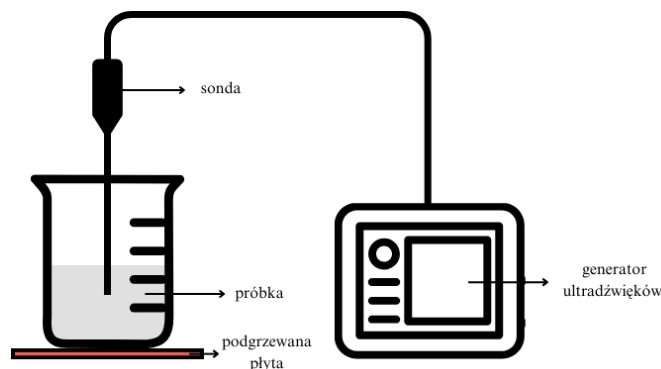
białka o niskiej masie cząsteczkowej są zwykle usuwane za pomocą odczynnika Sevag'a [106], ale ze względu na obecność w nim chloroformu odchodzi się od niego na rzecz hydrolizy enzymatycznej w łagodnych warunkach [107]. Fenole natomiast najczęściej usuwane są za pomocą nadtlenu wodoru, który to jednak w wysokim stężeniu może powodować degradację polisacharydów [108,109]. Kolejnym i kluczowym etapem pozyskiwania alginianu jest ekstrakcja. Wyodrębnianie alginianu ze ścian komórkowych różnych gatunków wodorostów można przeprowadzić kilkoma metodami:

- Ekstrakcja konwencjonalna

Konwencjonalnie stosowane jest obróbka kwasowa, alkaliczna lub ich kombinacja [110]. Proces ten polega na poddaniu glonów działaniu różnych rozpuszczalników przez określony czas, tak aby uzyskać produkt z minimalną ilością zanieczyszczeń [111]. Dominującą metodą ekstrakcji jest jednak ta przy użyciu węgla sodu, który nierozpuszczalny kwas alginianowy lub sole alginianowe przekształca w rozpuszczalny alginian sodu [112–114]. W konwencjonalnej metodzie ilość uzyskanego alginianu zależy w dużym stopniu od objętości reagentów, czasu ekstrakcji i gatunku wodorostów [115]. Ponadto alkaliczna obróbka sprzyja rozwojowi bakterii, a co za tym idzie degradacji [116].

- Ekstrakcja wspomaganą ultradźwiękami

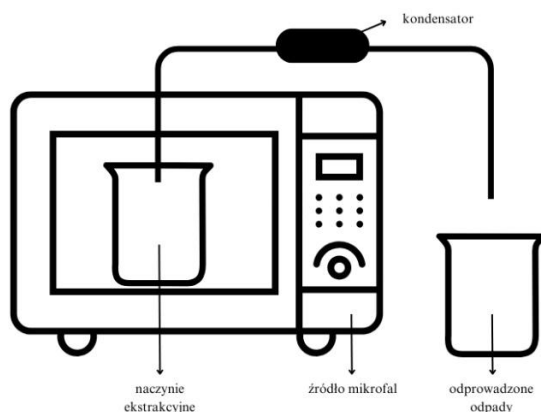
Proces ten charakteryzuje się niskim zapotrzebowaniem na rozpuszczalniki, łatwą obsługą i szybkim tempem ekstrakcji [117]. Częstotliwości ultradźwiękowe, powyżej 20 kHz, są wykorzystywane do pobudzenia ruchu cząstek w próbce, co prowadzi do rozrywania ścian komórkowych alg i uwolnienia polisacharydów (Rys. 10) [118]. Skuteczność ekstrakcji polisacharydów wspomaganą ultradźwiękami zależy od wielu zmiennych, takich jak czas, temperatura, moc ultradźwięków i stosunek rozpuszczalnika do zawiesiny [119,120].



Rys. 10 Schemat urządzenia do ekstrakcji wspomagananej ultradźwiękami (opracowanie własne na podstawie [98])

- Ekstrakcja wspomaganą mikrofalami

Ekstrakcja wspomaganą mikrofalami to metoda szeroko wykorzystana do uzyskiwania wysokiej jakości związków biologicznie czynnych z alg i roślin (Rys. 11) [121–124]. Ponadto jest przyjazna dla środowiska, skraca czas ekstrakcji, pozwala zmniejszyć zużycie rozpuszczalników, zwiększa wydajność procesu oraz utrudnia rozkład związków, które łatwo ulegają degradacji pod wpływem ciepła [125,126].

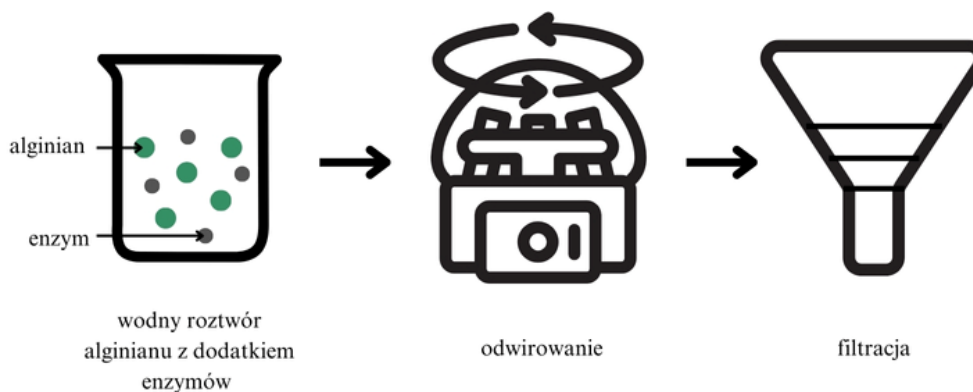


Rys. 11 Schemat urządzenia do ekstrakcji wspomagananej mikrofalami (opracowanie własne na podstawie [98])

- Ekstrakcja wspomaganą enzymami

Metoda ta zyskuje na popularności ze względu na szereg zalet- jest bezpieczna dla środowiska, wydajna, szybka i niskoenergetyczna [127]. Ponadto użycie toksycznych związków jest znikome, charakteryzuje się wysoką skutecznością katalityczną i łatwym odzyskiem zastosowanych odczynników (Rys.

12) [128]. Dodatkowo enzymy są łatwe do wykorzystania nawet w skali przemysłowej [129]. Kluczowe dla procesu są pH, temperatura, rodzaj i stężenie enzymu [130,131]. Ekstrakcja wspomagana enzymami do pozyskiwania polisacharydów z alg jest uznawana za przyjazną dla środowiska, ponieważ wykorzystuje wodę jako rozpuszczalnik zamiast związków organicznych [132].



Rys. 12 Schemat ekstrakcji wspomaganej enzymami (opracowanie własne na podstawie [98])

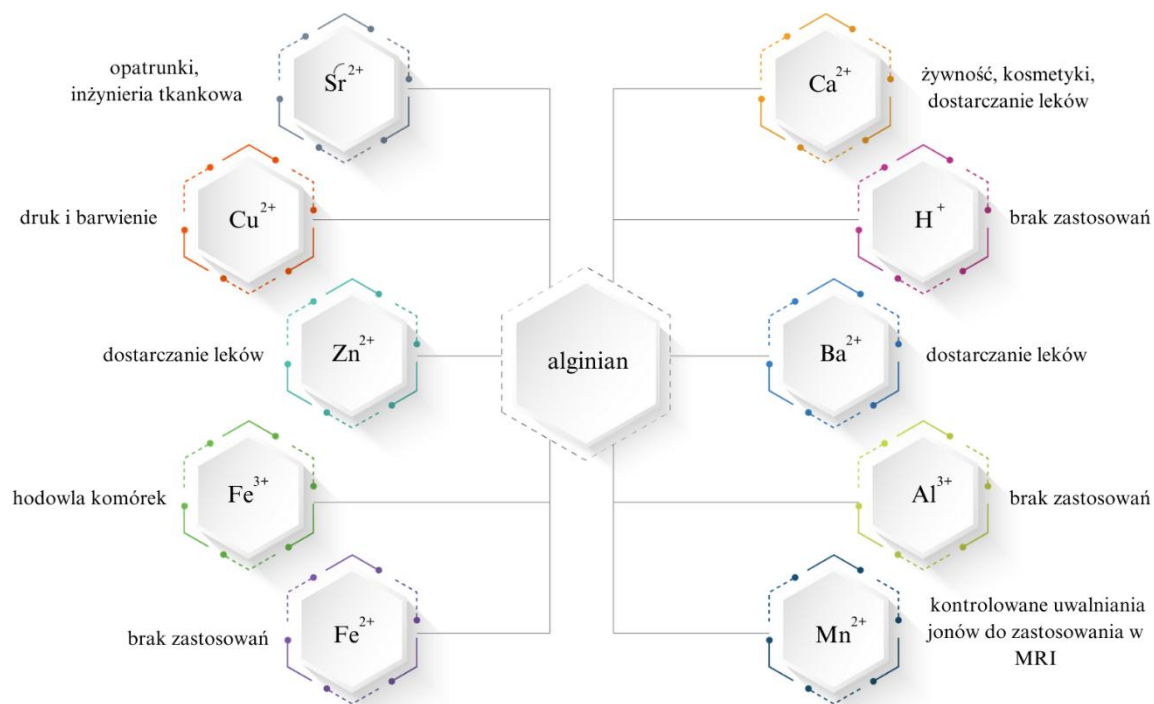
Wszystkie opisane procesy mają swoje zalety, wady i różne mechanizmy ekstrakcji polisacharydów (Tabela 4). W związku z tym przed wyborem metody należy rozważyć czynniki, takie jak charakter i czystość pozyskanego polisacharydu, zapotrzebowanie na rozpuszczalnik i energię.

Tabela 4 Wady i zalety różnych metod ekstrakcji [110]

	Zalety	Wady
Metoda konwencjonalna		
Drobno zmielone algi	Zwiększenie szybkości reakcji, skrócenie czasu reakcji	Dodatkowy pobór energii, może wpływać na masę cząsteczkową alginianu
Użycie formaldehydu	Dobrze zmiękcza ściany komórkowe, pozwala usunąć związki fenolowe i pigmenty	Toksyczny, długi czas procesu
„Zielone” metody		
Wspomagana ultradźwiękami	Niskie zapotrzebowanie na rozpuszczalniki, wysoka szybkość ekstrakcji	Wysoki koszt sprzętu
Wspomagana mikrofalami	Szybkie ogrzewanie, szybka ekstrakcja, przyjazna dla środowiska	Trudność w przeniesieniu do skali przemysłowej
Wspomagana enzymami	Przyjazny dla środowiska, nietoksyczny i szybki proces, niskie zapotrzebowanie na rozpuszczalniki	Wysoki koszt enzymów, wrażliwość enzymów na warunki ekstrakcji

2.6. Zastosowania alginianów

Alginiany są używane w wielu dziedzinach, takich jak żywność, kosmetyki, tekstylia, zdrowie, biomedycyna i farmacja. W zależności od użytych do jego sieciowania jonów alginiany tworzą struktury o różnych właściwościach co sprawia, że mogą one znaleźć wiele zastosowań (Rys. 13).



Rys. 13 Zastosowania alginianów (opracowanie własne na podstawie [133])

Alginiany od dziesięcioleci są wykorzystywane w różnych zastosowaniach związanych ze zdrowiem człowieka. Są doskonałym materiałem do zastosowań biomedycznych ze względu na łatwość pozyskania surowców oraz ich nietoksyczność [134]. Opatrunki alginianowe wykazują wiele zalet w porównaniu z konwencjonalnymi materiałami opatrunkowymi- przyspieszają gojenie się ran, zmniejszają ryzyko infekcji, hamują namnażanie patogenów w ranie [135,136]. Hydrożele alginianowe znajdują natomiast zastosowanie w hodowli komórkowej. Udowodniono, że hydrożel z alginianu żelaza wykazuje lepsze właściwości adhezyjne niż hydrożel z alginianu wapnia [137–139]. Hydrożele mogą też symulować biologiczną funkcję białek macierzy zewnątrzkomórkowej i mają potencjał do naprawy kości in situ [140]. Li [141,142] i Xie [142] wykazali, że

alginian strontu wykazuje duży potencjał do wytwarzania rusztowań tkankowych i regeneracji kości, ponieważ zwiększa proliferację i migrację komórek.

Alginiany mogą być również stosowane jako bio-tusz w technologii druku 3D [143–145], ponieważ wykazują dobre właściwości mechaniczne. Z pomocą tej techniki wytwarzane są rusztowania komórkowe [146] czy struktury z systemem dostarczania leków [147].

Alginiany znajdują też zastosowanie w przemyśle spożywczym jako zagęszczacze, środki żelujące, stabilizatory emulsji i zawiesin. Roztwór alginianu o stężeniu 2% wykazuje lepkość dziesięciokrotnie wyższą niż komercyjne zagęszczacze tym samym stężeniu [148], dlatego jest często stosowany w celu poprawy tekstury żywności czy jej właściwości organoleptycznych. Szczególnie w produktach mlecznych alginiany stosowane są w celu uzyskania nieklejącej i stabilnej tekstury. Ze względu na dobre właściwości błonotwórcze, przedłużające trwałość, zmniejszające szybkość brązowienia, hamujące wzrost drożdży i pleśni oraz utrzymujące atrybuty teksturalne i kolorystyczne znalazły one zastosowanie w powłokach jadalnych [149].

W przemyśle tekstylnym alginian jest natomiast wykorzystywany do zagęszczania pasty drukarskich zawierającej barwnik, ze względu na brak reakcji z barwnikiem oraz łatwość usunięcia z gotowego produktu [150]. Hydrożel z alginianu sodu i poli(kwasu akrylowego) może być wykorzystany do usunięcia toksycznego barwnika- błękitu metylenowego- z roztworów wodnych, co przyczynia się do poprawy bezpieczeństwa przemysłu drukarskiego i farbiarskiego [151].

W przemyśle kosmetycznym alginiany są składnikiem maseczek do twarzy, ponieważ pozwalają na rozproszenie w nich składników odżywczych oraz wykazują właściwości przeciwutleniające, przeciwzapalne i przeciwbakteryjne [152]. Alginianowe mikrokapsułki natomiast są wykorzystywane jako nośniki w celu ochrony niestabilnych związków aktywnych [153,154]. Dodatkowo są wykorzystywane do zamykania nieprzyjemnie pachnących substancji [155].

3. Włókna alginianowe

Alginiany znajdują też zastosowanie jako surowiec włókienniczy. Produkcja włókien alginianowych została po raz pierwszy opatentowana w 1898 roku [156], ale produkcja na skalę komercyjną stała się możliwa dopiero po opublikowaniu kolejnej serii patentów w latach trzydziestych XX wieku. W 1944 roku Speakman [157,158] opisał formowanie włókien z kwasu alginowego z użyciem technologii wiskozowej. Roztwór alginianu sodu włączany był do kąpieli zawierającej kwas solny oraz emulsję oliwy i surfaktantu. Obecnie najczęściej produkuje się włókna z alginianu wapniowego lub sodowo- wapniowego, jednak niskie stężenie roztworów przędzalniczych nie pozwala na uzyskanie wysokiej wydajności procesu [159]. V. J. Chapman i D. J. Chapman [160] określają, że optymalne stężenie roztworu przędzalniczego wynosi 7,5-8%, a lepkość 1% roztworu w temperaturze 20°C powinna wynosić 0,04 Pa·s. Boguń [161] natomiast stosował roztwory przędzalnicze o stężeniu 7,4% alginianu sodu. Xu z zespołem [162] formowali włókna z roztworów alginianu sodu o stężeniu od 0,5 do 5,5%. Włókna alginianowe mogą zawierać różną ilość bloków guluronowych lub mannuronowych, w zależności od zastosowanego polimeru. Jony wapnia silniej wiążą się z tymi pierwszymi, więc pęcznienie włókien zachodzi wolniej, ze względu na wolne tempo wymiany jonów. Wpływa to na właściwości absorpcyjne włókien, które są związane również z ich porowatą strukturą, powstałą na skutek procesu przędzenia. Struktura ta sprawia, że włókna te mają nieregularny przekrój i powierzchnię.

3.1. Włókna z alginianu wapnia

Najczęściej formowanymi włóknami alginianowymi są włókna z alginianu wapnia. Są one często wykorzystywane do produkcji opatrunków, ponieważ w kontakcie z wysiękiem z rany jony wapnia z włókna wymieniają się z jonami sodu w płynie ustrojowym, w wyniku czego część włókna staje się alginianem sodu.

Ponieważ alginian sodu jest rozpuszczalny w wodzie, wymiana ta prowadzi do pęcznienia włókna i tworzenia hydrożelu na powierzchni rany [163]. Poza dobrymi właściwościami sorpcyjnymi włókna alginianu wapnia charakteryzują się dość niskimi właściwościami wytrzymałościowymi (14-18 cN/ tex) oraz małymi

wartościami wydłużenia (2-6%) [164,165], przy czym ich właściwości wytrzymałościowe są uzależnione głównie od wartości stosowanego podczas wytwarzania wyciągu filierowego. Włókna te wykazują niską podatność na deformację na etapie rozciągu, z powodu sztywnej budowy makrocząsteczek. Włókna z alginianu wapnia charakteryzują się również wysoką higroskopijnością co czyni je doskonałym surowcem do produkcji biomateriałów, takich jak opatrunki na rany czy scaffoldy [166,167]. Włókna te mogą wchłonąć 10 razy więcej wody niż ich własna masa, ponieważ łańcuch molekularny alginianu posiada wiele grup hydrofilowych, w tym grupy -OH i -COOH i może łączyć wiele cząsteczek wody [168]. Cecha ta pozwala utrzymać wilgotność rany i zmniejszyć miejscowy ból poprzez zapewnienie efektu chłodzenia. Opatrunki alginianowe nie przylegają też do łożyska rany, a nowa tkanka ziarninowa nie zostanie naruszona przez usunięcie opatrunku alginianowego. Innym czynnikiem decydującym o wykorzystaniu tych włókien jako biomateriału jest ich biokompatybilność. Wykazano, że włókna z tego polimeru mogą ulegać degradacji do małych cząsteczek, a następnie być naturalnie wydalane z organizmu [169]. Zhang z zespołem [170] zastosowali opatrunek włóknisty z alginianu wapnia do wyleczenia symulowanej rany zadrapania. Symulowana rana zadrapania została utworzona przez hodowlę fibroblastów i keratynocytów w płytce hodowlanej, została całkowicie pokryta i zagojona po 48 h. Wynik ten udowodnił, że opatrunek ułatwia proliferację i migrację fibroblastów i keratynocytów, sugerując brak znaczącej cytotoksyczności opatrunku z włókien alginianowych. W innych pracach implantowano również włókniste rusztowanie alginianowe do szczurzego modelu rany zakażonej bakterią *S.aureus*, a analiza histologiczna wskazywała na pozytywny wpływ włóknistego rusztowania alginianowego na przyspieszenie gojenia się rany [169]. Proces gojenia obejmował nakładające się na siebie fazy zapalenia, migracji i proliferacji komórek, neowaskularyzacji i wytwarzania macierzy pozakomórkowej.

3.2. Włókna z kwasu alginowego

Strukturalne podobieństwo kwasu alginowego do macierzy zewnątrzkomórkowych żywych tkanek pozwala na szerokie zastosowanie

w gojeniu ran, systemach dostarczania leków, inżynierii tkankowej i transplantacji komórek [171].

Z powodu tych właściwości opracowano włókna z kwasu alginowego o wysokich właściwościach sorpcyjnych do potencjalnego wykorzystania w przemyśle tekstylnym. Mikołajczyk wraz z zespołem [172] wytworzyli włókna z kwasu alginowego metodą z roztworu na mokro. 7% roztwór alginianu sodu zestalano w wodnej kąpieli zawierającej 2% kwasu chlorowodorowego w temperaturze 25°C. Otrzymano włókna o wytrzymałości na rozciąganie na poziomie 16 cN/tex, co umożliwia produkcję z nich materiałów opatrunkowych. Wykorzystano również obecność grup kwasowych w materiale włóknotwórczym i napawano je antybiotykami, aby rozszerzyć działanie przeciwbakteryjne produktu. Kong i inni [173] w celu wytworzenia włókien z kwasu alginowego formowali włókna z roztworu alginianu sodu o stężeniu 5% do kąpieli koagulacyjnej zawierającej 4,5% chlorku wapnia, a następnie zanurzali je w roztworze HCl na 4h. Średnica otrzymanych w ten sposób włókien kwasu alginowego wynosiła około 10-15 μm .

3.3. Włókna z alginianu cynku

Cynk ma doskonałą aktywność przeciwbakteryjną [174,175] i selektywną toksyczność dla prokariotycznych i eukariotycznych komórek biologicznych, co dowodzi, że potencjalnie korzystne jest stosowanie określonych stężeń ZnO jako środka przeciwbakteryjnego do celów terapeutycznych [176]. Jony cynku są uważane za nietoksyczne dla ludzkich komórek, co zostało zatwierdzone przez Amerykańską Agencję ds. Żywności i Leków [177].

Riaz i inni [178] badali wpływ stężenia chlorku cynku w kąpieli koagulacyjnej na właściwości włókien alginianowych. Roztwór przędzalniczy zawierał 2% alginianu, natomiast kąpiel koagulacyjna zawierała od 25 do 75% jonów cynku. Zaobserwowali wzrost wytrzymałości na rozciąganie wraz ze wzrostem stężenia jonów cynku we włóknach alginianu cynkowo-wapniowego, z około 4 do 5 cN/tex. Wraz ze wzrostem zawartości jonów cynku we włóknach wzrosła również absorpcja cieczy, uwalnianie jonów i właściwości antybakteryjne. Mikołajczyk wraz z zespołem [179] modyfikowali włókna alginianu cynku trójfosforanem wapnia (TCP). Użyli 7,4% roztworu alginianu sodu zawierającego 3% TCP, który

koagulowany był w kąpielach zawierających od 3 do 5% $ZnCl_2$, aby otrzymać nanokompozytowe włókna alginianowe o wytrzymałości na rozciąganie powyżej 24 cN/tex i dobrych właściwościach sorpcyjnych. Gong [180] zauważył, że chociaż morfologia włókien z alginianu cynku i alginianu wapnia nie wykazuje istotnych różnic, to ich średnice różnią się diametralnie. Średnica włókien alginianu cynku wynosiła $19,16 \pm 3,36 \mu m$, natomiast włókien alginianu wapnia tylko $12,03 \pm 0,87 \mu m$. Wykazał również, że włókna alginianu wapnia nie wpływają na komórki, natomiast alginianu cynku mogą zwiększać ich wzrost, ponieważ mechanizm proliferacji komórek jest spowodowany uwalnianiem jonów cynku z włókien.

3.4. Włókna z alginianu miedzi

Miedź ma wiele ważnych funkcji biologicznych, takich jak ochrona układu sercowo-naczyniowego, wspomaganie gojenia złamań kości i działanie przeciwbakteryjne [181]. Stąd też coraz częściej stosowana jest w materiałach biomedycznych, w tym włóknach. Włókna z alginianu miedzi charakteryzują się wysoką absorpcją wilgoci i właściwościami bakterioobójczymi, ponadto wykazują dobre przewodnictwo elektryczne [182]. Redukują również występowanie infekcji związanych z biomateriałem (BCI) [180], która objawia się tworzenie biofilmu mikrobiologicznego na powierzchniach implantów, co jest częstą przyczyną awarii niektórych urządzeń medycznych [183]. Mikołajczyk i Wołowska- Czapnik [184] wytworzyły włókna z alginianu miedzi z 7% roztworu alginianu sodu, zestalanego w kąpeli zawierającej 3% chlorku miedzi i 0,3% kwasu solnego, w temperaturze $22^\circ C$ i rozciąganych w kąpeli zawierającej 3% chlorku miedzi w temperaturze $70^\circ C$ oraz w przegrzanej parze wodnej w temperaturze $140^\circ C$. Otrzymały włókna o wytrzymałości na rozciągnięcie o wartości 21,41 cN/tex przy rozciągnięciu 120%. W ten sam sposób włókna formowali również Boguń i Mikołajczyk [185] jednak przy użyciu alginianu sodu o niższej masie cząsteczkowej. Przy maksymalnym rozciągnięciu 120% uzyskali włókna o wytrzymałości 12,84 cN/tex.

3.5. Włókna z alginianu amonu

W amerykańskim patencie nr 3067743 [186] opisano wytwarzanie włókien, włókniny lub gazy z alginianu amonu. Włókninę przygotowano z rozdrobnionej tkaniny z kwasu alginowego, którą wcześniej umieszczono w zamkniętej komorze,

w atmosferze gazowego amoniaku na 24 godziny. Pegg z zespołem [187] wykorzystali alginian amonu jako prekursor do wytworzenia funkcjonalizowanych nanowłókien. Włókna miały średnice od 100 do 300 nm oraz charakteryzowały się jednolitą powierzchnią. Zare-Sachi i inni [188] opracowali opatrunek przeciwdrobnoustrojowy wytworzony, z włókien formowanych z roztworu na mokro, z kilku soli amonowych alginianu. Badanie biologiczne in vitro wykazały, że w porównaniu do alginianu sodu, sole amonowe alginianu wykazują lepsze właściwości przeciwbakteryjne, i antyhemolityczne. Przy czym najlepszymi właściwościami charakteryzuje się alginian tributylamonu. Ponadto, wytworzona włóknista mata wykazała wyższy współczynnik pęcznienia oraz lepsze działanie antyhemolityczne i cytotoksyczne wobec fibroblastów, niż komercyjny opatrunek z alginianu wapnia impregnowanego srebrem.

3.6. Modyfikacja włókien

Proces produkcji włókien alginianowych jest jednym z „najczystszych” procesów stosowanych w przypadku włókien sztucznych. Rozpuszczanie alginianu sodu odbywa się w wodzie i przy neutralnym pH, podczas gdy koagulacja może odbywać się w rozcieńczonym wodnym roztworze chlorku wapnia, również przy neutralnym pH i w temperaturze pokojowej. Sprawia to, że możliwe jest wykorzystanie alginianu jako nośnika dla biologicznie aktywnych związków, które mogą być dodawane do włókien i nadal zachowują swoją bioaktywność w gotowych włóknach [189]. Poniżej wymieniono kilka związków, którymi można modyfikować włókna alginianowe:

- Białka

Fan i inni [190] wytworzyli włókna z mieszaniny alginianu i żelatyny. Największą wytrzymałość na rozciąganie uzyskano, gdy zawartość żelatyny wynosiła 30%. Wartości retencji wody tych włókien wzrastała wraz ze wzrostem zawartości żelatyny w układzie. Pomędzy cząsteczkami alginianu i żelatyny występowało silne oddziaływanie i dobra mieszalność, co było wynikiem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Wang z zespołem [191] przygotowali włókna z mieszanin alginianu i białka sojowego, kąpiel koagulacyjna zawierała CaCl_2 , HCl i etanol. Włókna z 10% izolatem białka sojowego miały wytrzymałość na rozciąganie $14,1 \text{ cN tex}^{-1}$ w stanie suchym i $3,46 \text{ cN tex}^{-1}$ w stanie mokrym,

a wydłużenie przy zerwaniu wynosiło odpowiednio 20,71 i 56,7%. Cui i inni [192] wytworzyli włókna, formowane z roztworu na mokro, z alginianu sodu i izolatu białka sojowego, naśladujące strukturę i właściwości fizykochemiczne włókien mięśni zwierzęcych. Niezależnie od zawartości izolatu wszystkie włókna charakteryzowały się właściwościami mechanicznymi lepszymi niż włókna z alginianu sodu.

- Enzymy

Kobayashi i inni [193] wykorzystali włókna alginianowe do immobilizacji enzymów. Formowali mieszaninę alginianu sodu i enzymów w roztworze jonów metali dwuwartościowych, jako kąpeli koagulacyjnej, w celu wytworzenia włókien zawierających enzymy. Wydajność enzymów, takich jak glukoamylaza, glukano-transferaza cyklodekstrynowa, endo-poligalakturonaza i proteaza, była wyższa we włóknach z alginianu wapnia niż w mikrosferach z alginianu wapnia wytworzonych w podobnych warunkach. Stwierdzono, że wydajność wzrasta wraz ze wzrostem szybkości wytlaczania, ponieważ przy wyższej szybkości wytlaczania cząsteczki polimeru są bardziej zorientowane wzdłuż osi włókna, co może pomóc w zapobieganiu uwalniania uwiezionych enzymów [194].

- Srebro

Często stosowanym w włóknach alginianowych dodatkiem jest też srebro [195–197]. Alginian może tworzyć sól z jonami srebra, jednak trudno formować włókna z roztworu alginianu sodu do roztworu azotanu srebra, ponieważ srebro jest jodem jednowartościowym i zestalanie tak przedzonego włókna jest powolne i trudne [198]. Z tego powodu stosuje się kąpiel koagulacyjną będącą mieszaniną chlorku wapnia i azotanu srebra. Drugą metodą jest poddanie włókien alginianu wapnia działaniu wodnych roztworów azotanu srebra [199]. Jony srebra w roztworze wymieniają się z jonami wapnia we włóknie, w wyniku czego powstają włókna alginianu wapnia zawierające jony srebra, które charakteryzują się wysoką antybakteryjnością, są jednak wrażliwe na działanie światła i mogą zmienić kolor na czarny. Kolejną metodą jest dodanie sulfadiazyyny sodu do roztworu przedzalniczego alginianu sodu, który następnie wytlaczany jest do 2% roztworu chlorku wapnia zawierającego azotan srebra [200]. Podczas tego procesu alginian sodu reaguje z jonami wapnia, tworząc włókno, a sulfadiazyna sodu reaguje

z jonami srebra tworząc sól srebrową sulfadiazyny. Metoda ta pomaga uniknąć utleniania i pozwala utrzymać biały kolor włókien, co jest wysoce pożądane w zastosowaniach medycznych. Neibert i inni [201] formowali włókna z alginianu wapnia z 1,5% roztworu alginianu do 0,2M roztworu CaCl_2 . Po wysuszeniu włókien zanurzyli je w roztworze azotanu srebra (0,05 lub 0,005 mM) na 1 h. Następnie próbka została przeniesiona do roztworu borowodoru sodu na 10 minut w celu zredukowania jonów srebra do srebra metalicznego, co nadało włóknom charakterystyczny żółtawy odcień. Udowodniono, że włókna te zmniejszają fazę zapalną i zwiększają grubość naskórka, poprawiając ogólną jakość i szybkość gojenia ran.

- Złoto

He i inni [202] opracowali włókna, formowane metodą z roztworu na mokro, na bazie alginianu z dodatkiem nanozłota. Wytworzone włókna stanowiły czujnik fluorescencyjny o dużej selektywności do wykrywania jonów Hg^{2+} i Cu^{2+} spośród kilku jonów metali w roztworze wodnym.

- Grafen

Grafen może być stosowany do usuwania jonów metali ze ścieków. Pan et al. [203] wzmocnili włókna alginianowe nanocząstkami tlenku grafenu, co skutkowało wysoką adsorpcją przez nie jonów Cu^{2+} i Pb^{2+} . W innych badaniach Fu i wsp. [204] opracowali włókna przewodzące na bazie włókien z alginianu wapnia. Podczas formowania włókien użyto dwóch kąpielii koagulacyjnych. Pierwsza zawierała chlorek wapnia, druga natomiast wodną dyspersję grafenu, która została uzyskana przez zdyspergowanie grafenu za pomocą polimerowych cieczy jonowych.

- Olejki eteryczne

Innym antybakteryjnym dodatkiem stosowanym we włóknach alginianowych są olejki eteryczne. Olejek z oregano dodany do roztworu przedziałniczego wykorzystano do formowania włókien metodą elektroprzędzenia [205]. Uzyskano włókna o średnicach od 38 do 105 nm i odpowiednich właściwościach mechanicznych do zastosowania w tekstyliach medycznych, a także w opakowaniach żywności. Badania biologiczne wykazały natomiast, że opisane nanowłókna w pełni hamowały wzrost bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych

oraz patogenów przenoszonych przez żywność. Dede i inni [206] wytworzyli elektroprzędzone włókna z alginianu i zeiny z dodatkiem olejku z bazylii. Te zawierające 20% olejku wykazywały najlepsze właściwości mechaniczne i antybakteryjne. Potencjalnym zastosowaniem tego produktu mają być jadalne materiały opakowaniowe.

- Polisacharydy

Włókna alginanowe formowano też z dodatkiem kwasu hialuronowego oraz srebra lub cynku [207]. W celu wytworzenia roztworu przędzalniczego, do roztworu zawierającego 0,2% kwasu hialuronowego i 0,05% srebra i cynku, po 2h mieszania dodano 5% alginianu sodu i mieszano przez kolejne 2h. Obecność kwasu hialuronowego wpłynęła pozytywnie na uwalnianie jonów srebra i cynku w różnych mediach płynnych, co sugeruje, że produkt ten ma dobrą zdolność absorpcji wysięku z rany. Charakteryzuje się też dobrą aktywnością przeciwbakteryjną wobec szczepów *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*. Knill i zespół [208] opisali natomiast modyfikacje włókien alginianowych z użyciem chitozanu, w roli powłoki. Wykazali, że chitozan o odpowiedniej masie cząsteczkowej wzmacnia strukturę włókien i poprawia ich wytrzymałość na rozciąganie. Testy antybakteryjne wykazały działanie antybakteryjne włókien oraz ich zdolność do powolnego uwalniania antybakteryjnie aktywnych składników.

4. Wytwarzanie włókien alginianowych

Włókna alginianowe cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na łatwość obróbki i dość dobre właściwości mechaniczne. Jako że alginiany charakteryzują się temperaturą topnienia wyższą niż temperaturą rozkładu termicznego, można z nich formować włókna trzema metodami- z roztworu na mokro, elektroprzędzeniem i mikroprzędzeniem [209].

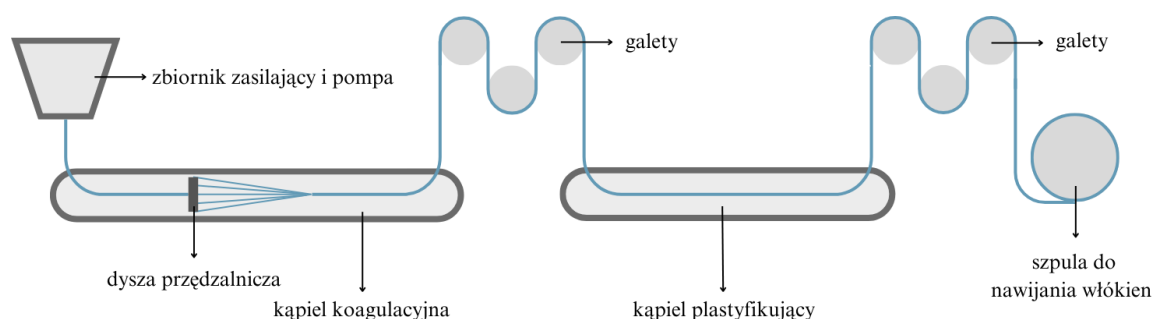
4.1. Wytwarzanie włókien metodą z roztworu na mokro

Metoda z roztworu na mokro została opracowana w latach 90. XIX wieku i jest jedną z najstarszych metod pozwalającą formować włókna syntetyczne i sztuczne. Została opracowana na potrzeby produkcji włókien wiskozowych przez Charlesa Crossa, Edwarda Bevan'a i Claytona Beadle'a [210]. Obecnie jest szeroko stosowana do formowania włókien z polimerów naturalnych, jak kolagen [211–213], chitozan [214–216] alginian, ze względu na ich właściwości termiczne – są to polimery termoreaktywne.

Proces przędzenia na mokro obejmuje następujące główne etapy:

1. rozpuszczanie,
2. wytłaczanie,
3. koagulacja,
4. rozciąganie
5. odbieranie.

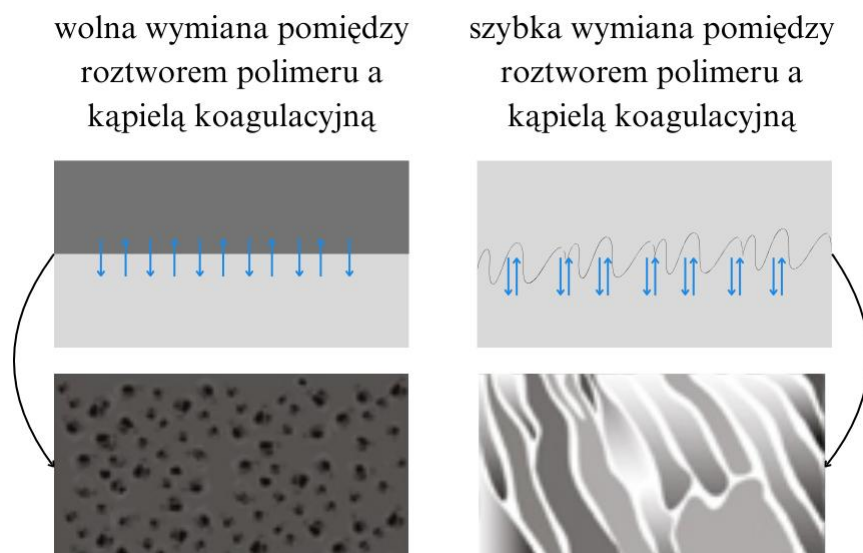
Po wytworzeniu, roztwór polimeru jest wytłaczany do kąpielii koagulacyjnej, gdzie polimer jest wytrącany z roztworu tworząc włókno (Rys. 14).



Rys. 14 Schemat linii technologicznej do przędzenia włókien z roztworu na mokro
(opracowanie własne)

Na przebieg procesu zestalania wpływa budowa chemiczna i charakterystyka fizykochemiczna polimeru oraz rodzaj rozpuszczalnika i rodzaj czynnika zestalającego [217,218]. Istotna jest też szybkość wymiany masy, czyli dyfuzja rozpuszczalnika z zestalającej się strugi oraz zachodząca w odwrotnym kierunku dyfuzja nie rozpuszczalnika [219]. Włókna po przejściu przez kąpiel koagulacyjną są nieorientowane, nie wykazują więc korzystnych właściwości z punktu widzenia własności użytkowych i technologii włókienniczej [220]. W celu nadania im orientacji są one więc rozciągane w kąpeli plastyfikującej. Rozciąganie polega na poddaniu wytworzonych włókien poosiowej deformacji. W wyniku działania sił rozciągających następuje orientacja elementów strukturalnych względem geometrycznej osi włókna, co prowadzi do wzrostu wytrzymałości właściwej włókien, spadkowi ulega jednak wartość wydłużenia przy zerwaniu włókien. We włóknach z polimerów naturalnych stopień krystaliczności jest głównie determinowany przez ich tworzywo i rozciąg nie ma na niego znaczącego wpływu [221]. Na termodynamiczne i kinetyczne aspekty koagulacji polimeru, jak i końcową morfologię włókien, ma wpływ kilka kluczowych parametrów. Najważniejszymi parametrami są stężenie roztworu przędzalniczego i masa cząsteczkowa polimeru, układ rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik w kąpeli koagulacyjnej, dodatki w roztworze i w kąpeli koagulacyjnej, temperatura, szybkość podawania roztworu, średnica dyszy i prędkość odbierania [222].

Średnice włókien wytwarzanych metodą przędzenia na mokro wynoszą zwykle 30-200 μm , jednak możliwe jest też wytworzenie włókien o średnicach 4- 10 μm [223]. Uzyskanie włókien o jednolitej strukturze i średnicy jest bardzo trudne, ponieważ na morfologię włókien znaczący wpływ mają parametry kąpeli koagulacyjnej, takie jak temperatura i jej skład. W rzeczywistości, włókna formowane z roztworu na mokro często mają wysoką porowatość oraz defekty powierzchni, co pogarsza ich właściwości mechaniczne. Trudno również uzyskać włókna o jednolitej strukturze i przekroju poprzecznym, ze względu na zmiany składu kąpeli koagulacyjnej w trakcie procesu przędzenia [218]. Na strukturę włókien wpływ mają również interakcje między roztworem polimerowym i kąpielą koagulacyjną (Rys. 15) [224].



Rys. 15 Interakcje między roztworem i kąpielą koagulacyjną we włóknach (opracowanie własne na podstawie [225])

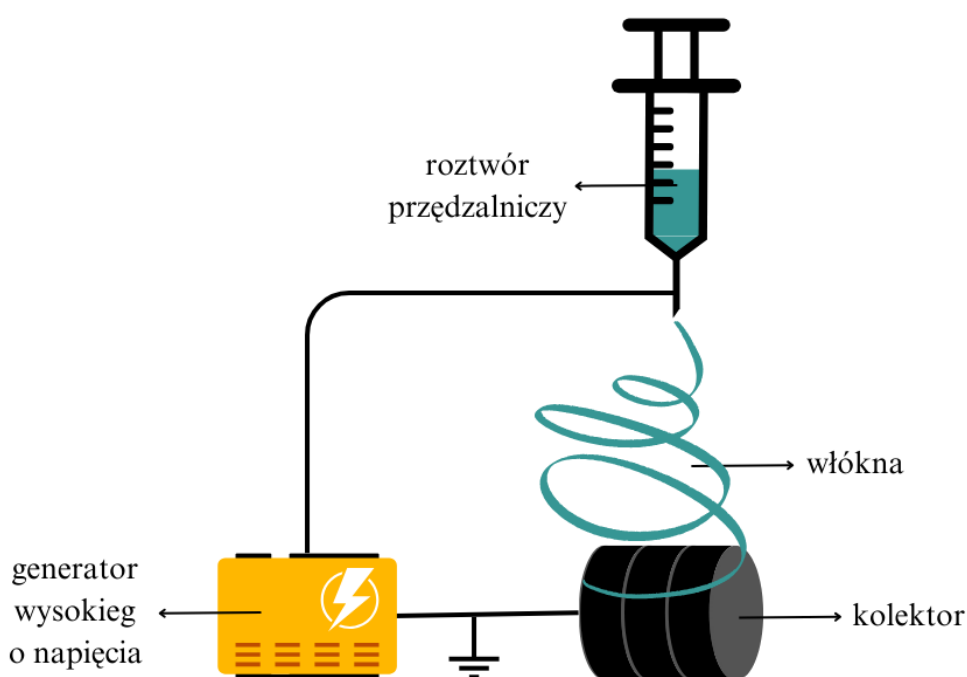
Dużą zaletą tej techniki jest możliwość funkcjonalizacji włókien bioaktywnymi składnikami, takimi jak antybiotyki czy białka poprzez rozprowadzenie ich w matrycy polimeru czy enkapsulację w strukturze core/shell [223]. Możliwa jest też modyfikacja włókien materiałami o wymiarach nanometrycznych, np. nanorurkami węglowymi [226] czy montmorylonitem [227].

Głównymi zaletami włókien formowanych metodą z roztworu na mokro są ich dobre właściwości mechaniczne oraz stosunkowo duże wartości średnic, co sprawia, że możliwe jest przerabianie ich różnymi metodami włókienniczymi [228,229] oraz istnieją szerokie możliwości ich modyfikacji substancjami aktywnymi. W przeciwieństwie do elektroprzędzenia, przędzenie na mokro pozwala również na łatwe uzyskiwanie różnorodnych struktur oraz średnic włókien [230].

4.2. Elektroprzędzenie

Włókna z polimerów naturalnych można również wytwarzać za pomocą procesu elektroprzędzenia [231–233]. Jest to technika polegająca na wytwarzaniu nanowłókien, ze stopionego polimeru lub z roztworu polimeru, pod wpływem pola elektrostatycznego. Stanowisko do elektroprzędzenia składa się ze źródła wysokiego napięcia, dyszy przędzalniczej oraz kolektora (Rys. 16). Przyłożone napięcie sprawia, że w roztworze przędzalniczym indukowane są ładunki

elektryczne, a kropla roztworu przyjmuje kształt, tzw. stożka Taylora. Strumień roztworu kieruje się do kolektora, gdzie osadza się w postaci nanowłókien. W przypadku formowania włókien z roztworu polimeru pomiędzy dyszą a kolektorem następuje również proces odparowywania rozpuszczalnika [234]. W przypadku formowania nanowłókien z biopolimerów, takich jak kolagen czy alginian, które są rozpuszczalne w wodzie, aby proces elektroprzędzenia przebiegał prawidłowo, do ich roztworów wodnych należy dodać substancje powodujące wzrost lepkości oraz przewodnictwa elektrycznego roztworu, np. poli(tlenek etylenu) lub poli(alkohol winylowy) [231,233,235–237] .



Rys. 16 Schemat urządzenia do elektroprzędzenia (opracowanie własne)

W przypadku włókien formowanych metodą elektroprzędzenia ich średnica wynosi od 40-2000 nm [238]. Morfologia włókien silnie powiązana jest z:

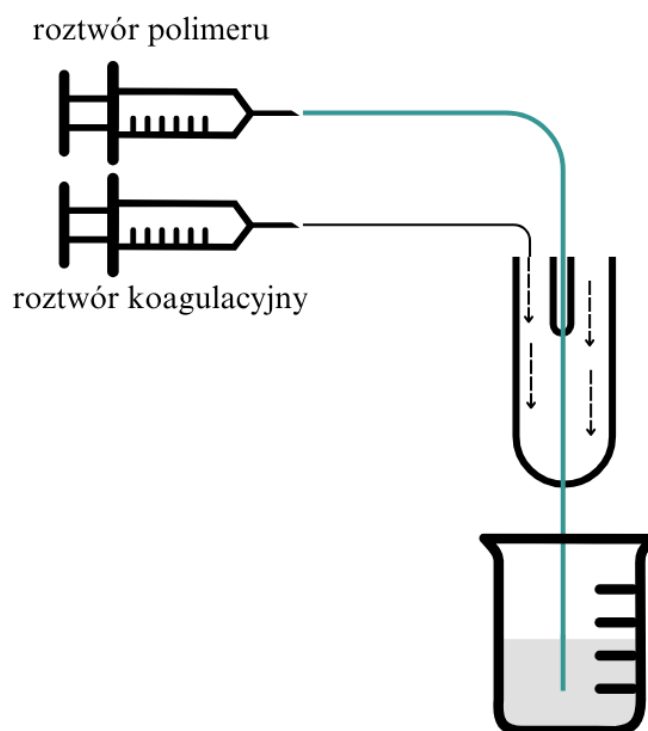
- roztworem polimeru (rodzaj i stężenie polimeru, lepkość, napięcie powierzchniowe i stała dielektryczna roztworu),
- parametrami procesu (wartość napięcia, prędkość przepływu polimeru, odległość pomiędzy igłą i kolektorem),
- otoczeniem (ciśnienie, wilgotność, temperatura powietrza) [239].

Poza możliwością uzyskania włókien o założonych właściwościach, możliwe jest też modyfikowanie ich składnikami biokatywnymi, np. lidokainą [240]

czy nanocząsteczkami srebra [241] poprzez wprowadzanie ich do roztworu przewodzącego. Nanowłókna powstałe metodą elektroprzędzenia mogą znaleźć zastosowanie w inżynierii tkankowej i komórkowej [239].

4.3. Metoda mikroprzepływowa

Technologia mikroprzepływowego przędzenia wykazuje szerokie możliwości adaptacyjne dla wszystkich rodzajów polimerów i pozwala na wytwarzanie materiałów o założonej morfologii, strukturze i składzie [23,24]. Podczas procesu roztwór polimeru jest pompowany do mikrokanala, a roztwór koagulacyjny znajduje się w obszarze między wewnętrznym mikrokanalem a zewnętrzną ścianą urządzenia (Rys. 17).



*Rys. 17 Urządzenie mikroprzepływowe do formowania włókien alginianowych
(opracowanie własne na podstawie [242])*

Cuadros i inni [242] wytworzyli włókna z alginianu wapnia o jednolitej strukturze i średnicy o wartościach od 300 do 550 μm . Zhang z zespołem [243] dowiedli, że średnica włókna zwiększała się wraz ze wzrostem natężenia przepływu rdzenia oraz wraz ze wzrostem stężenia roztworu alginianu. Minimalne stężenie roztworu alginianu wynosiło 1%, przy czym najmniejsza średnica

wytworzonych włókien wynosiła około 25 μm . Chaurasia et al. [244] opracowali natomiast jednoetapową mikroprzepływową enkapsulację oleju we włóknach alginianowych. Przedstawili warunki wymagane do osiągnięcia pożądaných morfologii włókien z określoną zawartością enkapsulatu o określonej geometrii.

4.4. Porównanie metod formowania włókien alginianowych

Zarówno metoda formowania włókien z roztworu na mokro, metoda elektroprzędzenia, jak i przędzenia mikroprzepływowego polega na wyciąganiu strugi roztworu przędzalniczego z odpowiednią prędkością w celu uzyskania włókna. Jednak mają one odmienne charakterystyki i przy wyborze należy kierować się oczekiwaniami co do właściwości włókien (Tabela 5).

Tabela 5 Formowanie włókien z roztworu na mokro, elektroprzędzenie i technologia mikroprzepływowa- porównanie

	Zalety	Wady
Z roztworu na mokro	<ul style="list-style-type: none"> • produkcja na dużą skalę • kontrola właściwości mechanicznych <ul style="list-style-type: none"> • niski koszt • wysoka wydajność • możliwe przędzenie polimerów wrażliwych na temperaturę • kontrola średnic włókien • szeroki wybór polimerów 	<ul style="list-style-type: none"> • formowanie włókien o relatywnie dużych średnicach • konieczność płukania włókien w celu usunięcia pozostałości kąpieli zestalającej/plastyfikującej
Elektroprzędzenie	<ul style="list-style-type: none"> • formowanie włókien w skali nanometrycznej • odwzorowanie natywnej struktury macierzy pozakomórkowej • kontrola nad morfologią i porowatością 	<ul style="list-style-type: none"> • wysokie napięcie może niszczyć naturalne polimery • trudności w produkcji rusztowań i struktur włóknistych o dużej objętości <ul style="list-style-type: none"> • ograniczenie enkapsulacji bioaktywnych cząsteczek we włóknach • słabe właściwości mechaniczne
Metoda mikroprzepływowa	<ul style="list-style-type: none"> • produkcji materiałów o zróżnicowanej strukturze topologicznej w skali mikro/nanometrów <ul style="list-style-type: none"> • wytwarzania biomateriałów o zmiennych cechach morfologicznych, strukturalnych i chemicznych • możliwość przetwarzania wszystkich rodzajów polimerów 	<ul style="list-style-type: none"> • niska wydajność • charakterystyka włókien zależy od wielu czynników, które są trudne do skorelowania

HIPOTEZA I CEL PRACY

Hipoteza pracy zakłada, że wykorzystanie alginianu amonu pozwoli uzyskać wysokostężone roztwory, dzięki czemu możliwe będzie wytworzenie włókien alginianowych z wysoką wydajnością, przy jednocześnie uzyskiwaniu włókien o odpowiednio wysokich właściwościach mechanicznych.

W związku z tak sformułowaną hipotezą celem pracy jest ocena możliwości wykorzystania alginianu amonu w procesie formowania włókien alginianowych. W dotychczasowej praktyce przemysłowej do otrzymywania włókien alginianowych metodą z roztworu na mokro stosuje się najczęściej alginian sodu. Stanowi on dobrą matrycę do wprowadzania różnego rodzaju substancji, np. nanocząstek srebra, nanorurek węglowych, montmorylonitu czy chlorohexydyny. Włókna alginianowe znajdują zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, ale również w inżynierii tkankowej i zastosowaniach biomedycznych, ze względu na swoje charakterystyczne właściwości, takie jak nietoksyczność, biodegradowalność i biokompatybilność.

W celu przezwyciężenia ograniczeń wynikających z możliwości stosowanie tylko niskich stężeń roztworów przewodzących alginianu sodu, zespoły naukowców poszukują nowych polimerów pochodzenia naturalnego oraz ich pochodnych, które mogłyby stanowić alternatywę dla włókien alginianowych. Odpowiedzią na te ograniczenia może być zastosowanie alginianu amonu. Wiadomym jest, że alginiany są wrażliwe na alkalia, jednak roztwory przewodzące tego polimeru charakteryzują się niższymi wartościami lepkości dynamicznej pozornej, co pozwala na znaczne zwiększenie stężenia roztworu, a co za tym idzie wydajności procesu przędzenia. Wynika to z wartości promienia jonowego jonów sodu i amonu- dla Na^+ wynosi on 0,98 Å, a dla NH_4^+ 1,61 Å, a co za tym idzie z oddziaływaniami z cząsteczkami wody- jony sodu tworzą silniejsze oddziaływania z cząstkami wody. Ponadto badania biologiczne wykazały, że sole amonowe wykazują lepsze właściwości antyhemolityczne i przeciwbakteryjne niż sole sodowe alginianu [188].

Realizacja celu pracy oraz udowodnienie hipotezy pracy osiągnięte zostało poprzez wykonanie badań w dwóch obszarach:

1. optymalizacja procesu syntezy alginianu amonu,

2. formowanie włókien alginianowych z wykorzystaniem roztworów alginianu amonu metodą z roztworu na mokro i metodą elektroprzędzenia.

Syntezę alginianu amonu prowadzono dwiema metodami. W pierwszej z nich kwas alginowy umieszcza się w eksykatorze nad otwartym płaskim naczyniem zawierającym 25% roztwór amoniaku. Druga metoda polega na rozpuszczeniu kwasu alginowego w wodnym roztworze amoniaku, uzyskując rozpuszczoną postać alginianu amonowego. Bardzo istotnym parametrem, wpływającym na lepkość wytworzonych roztworów przędzalniczych, w przypadku pierwszej metody jest czas modyfikacji, a w przypadku drugiej stężenie roztworu amoniaku.

Poza uzyskaniem roztworu przędzalniczego o odpowiedniej lepkości dynamicznej pozornej oraz stężeniu, ważna jest również optymalizacja parametrów samego procesu formowania włókien. W przypadku metody z roztworu na mokro jest to stężenie kąpeli koagulacyjnych czy wartość wyciągu filierowego i wartości deformacji w etapie rozciągania. W przypadku włókien alginianowych w momencie kontaktu strugi roztworu przędzalniczego z kąpielą zestalającą dochodzi do dyfuzji jonów, które tworzą połączenia między makrocząsteczkami polimeru. Kiedy krytyczna granica stężenia tych wiązań zostanie przekroczona w układzie, układ ten zyskuje nowe właściwości, takie jak brak płynności i elastyczności. Istotną częścią procesu formowania włókien jest również etap rozciągania, wpływający na właściwości wytrzymałościowe włókien. W przypadku metody elektroprzędzenia istotnym jest skład roztworu przędzalniczego, odległość między igłą a kolektorem oraz napięcie. Wszystkie te parametry w znaczący sposób wpływają na morfologię włókien.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

1. Materiały

- Polimery

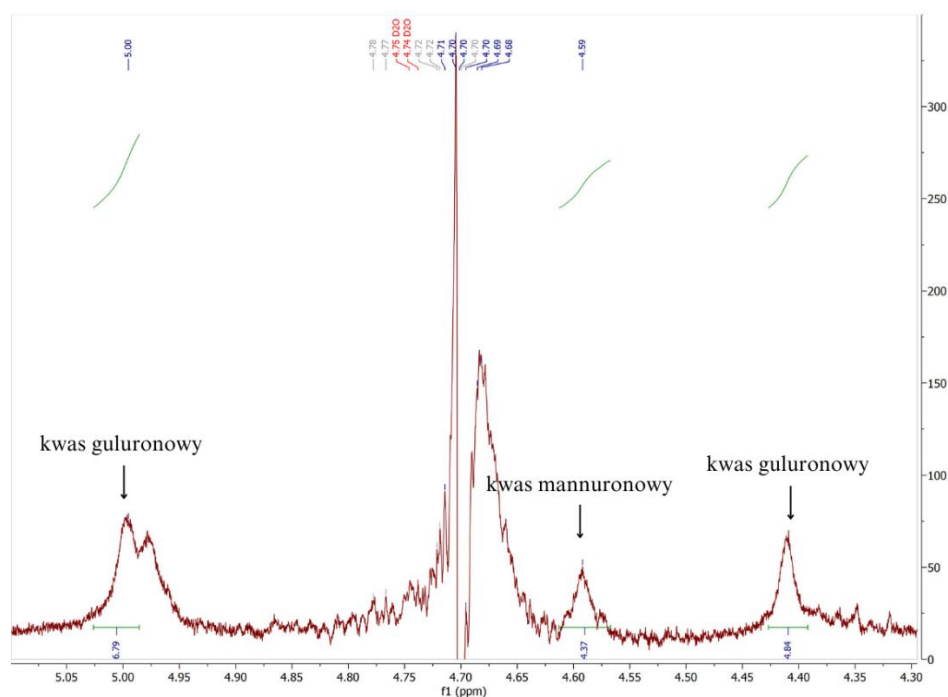
W pracy wykorzystano alginian sodu Protanal LF 10/60 LS (FMC Biopolymer, USA) (AlgNa). Parametry fizyczne polimeru według karty charakterystyki producenta przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6 Parametry fizyczne alginianu sodu Protanal LF 10/60 LS

parametr	wartość
pH	6-8
Lepkość 1% wodnego roztworu	20 - 70 mPa·s
Zawartość wapnia	< 1,5%
Zawartość chlorków	< 1,0%

Z danych literaturowych wynika, że Protanal LF 10/60 LS charakteryzuje się masą cząsteczkową w zakresie od 89 kDa [245] do 180 kDa [246] i przewagą bloków guluronowych.

Widma ^1H NMR regionu anomerycznego alginianu sodu przedstawiono na rysunku 18.



Rys. 18 Widmo ^1H NMR alginianu sodu

Na widmie ^1H NMR alginianu sodu zaznaczono charakterystyczne piki, które są przypisane protonom, pochodzącym od grup kwasu mannuronowego i guluronowego. Pik przy 5,00 ppm odpowiada protonowi anomerycznemu kwasu guluronowego, przy 4,59 ppm protonowi anomerycznemu kwasu mannuronowego, a przy 4,42 ppm protonowi H-5 kwasu guluronowego [247]. Jak opisał Grasdalen [248], na podstawie względnych wartości obszarów trzech sygnałów w tym regionie obliczono stosunek grup kwasu mannuronowego i guluronowego (stosunek M/G). Ułamki molowe - mannuronowy (FM) i guluronowy (FG) oraz diady przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7 Zawartość bloków G i M w alginianie sodu Protanal LF 10/60 LS

F_M	F_G	M/G	F_{MM}	F_{MG}	F_{GM}	F_{GG}
0,29	0,71	0,41	0,09	0,20	0,20	0,51

gdzie: F_M - ułamek molowy grup kwasu mannuronowego, F_G - ułamek molowy grup kwasu guluronowego, M/G - stosunek bloków mannuronowych do guluronowych, F_{MM} - homopolimeryczne bloki mannuronowe, F_{MG} / F_{GM} - frakcje heteropolimeryczne, F_{GG} - homopolimeryczne bloki guluronowe

Analiza zawartości bloków guluronowych i mannuronowych alginianu pozwala stwierdzić, że jego wodne roztwory tworzą twarde żele, ponieważ widoczna jest wyraźna przewaga bloków kwasu guluronowego [249]. Oznacza to, że silnie wiąże on jony wapnia oraz nie wywołuje odpowiedzi immunologicznej, co pozwala na zastosowania biomedyczne [250].

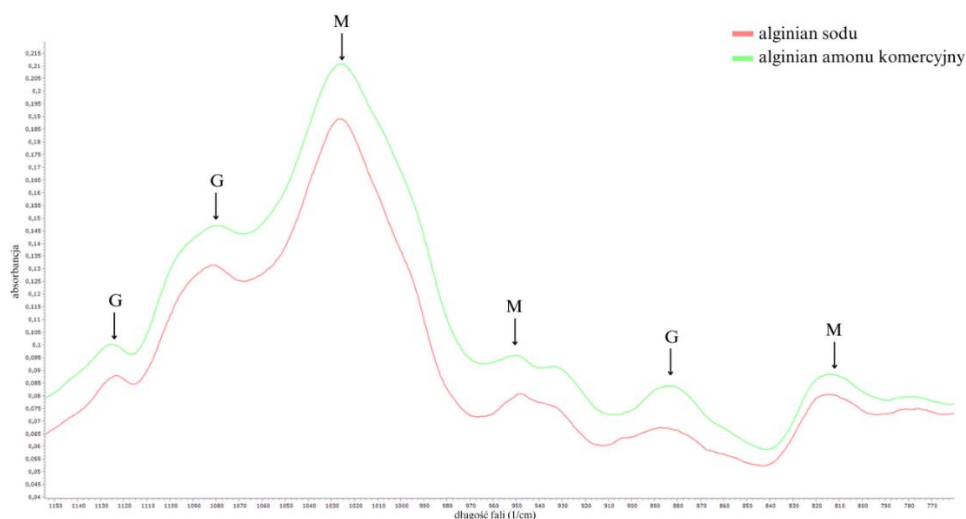
Drugim stosowanym komercyjnie dostępnym polimerem był alginian amonu ($\text{AlgAm}_{\text{kom}}$) (Wuhan Fortuna Chemical Co., Chiny). Parametry fizyczne polimeru według karty charakterystyki producenta przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8 Parametry fizyczne alginianu amonu

parametr	wartość
Masa cząsteczkowa	330 kDa
pH	6-8
Rozpuszczalność	Rozpuszcza się powoli w wodzie tworząc lepki roztwór; nierozpuszczalny w etanolu, eterze i roztworach kwasów o $\text{pH} < 3$

Analizy struktury blokowej alginianu amonu dokonano przez porównanie intensywności charakterystycznych pasm w widmie FTIR ATR. Pasma absorbancji

przy długości fali około 808 cm^{-1} odpowiada blokom mannuronowym, a pasmo przy długości około 787 cm^{-1} blokom guluronowym [251–253]. Sakugawa et al. [254] porównywali natomiast absorbancję przy 1030 cm^{-1} i 1080 cm^{-1} , co odpowiada zawartości mannuronianu i guluronianu w alginianie. Inne pasma charakterystyczne dla bloków mannuronowych i guluronowych to około 950 cm^{-1} i 1125 cm^{-1} (Rys. 19) [255].



Rys. 19 Widmo FTIR ATR alginianu sodu i alginianu amonu (M- bloki mannuronowe, G- bloki guluronowe)

W tabeli poniżej (Tabela 9) przedstawiono wartości absorbancji przy długościach fal charakterystycznych dla bloków mannuronowych i guluronowych.

Tabela 9 Wartość absorbancji przy długościach fal charakterystycznych dla bloków mannuronowych i guluronowych

	Długość fali	Wartość absorbancji	
		AlgNa	AlgAm _{kom}
Mannuronian (M)	$\sim 1030\text{ cm}^{-1}$	0,1891	0,2108
	$\sim 950\text{ cm}^{-1}$	0,8072	0,0958
	$\sim 808\text{ cm}^{-1}$	0,0805	0,0883
Guluronian (G)	$\sim 1125\text{ cm}^{-1}$	0,0879	0,1001
	$\sim 1080\text{ cm}^{-1}$	0,1315	0,1469
	$\sim 787\text{ cm}^{-1}$	0,0749	0,0794

Na podstawie tych wartości wyliczono wartość M/G dla AlgNa, którą następnie skorelowano z wynikiem uzyskanym techniką NMR. Przy użyciu tego samego współczynnika skalowania (0,0903) obliczono stosunek M/G dla AlgAm_{kom} (Tabela 10).

Tabela 10 Stosunek bloków mannuronowych do guluronowych w AlgNa i AlgAm_{kom}

	AlgNa		AlgAm _{kom}	
	FTIR	NMR	FTIR	Skorelowana wartość
M/G	4,54	0,41	1,24	0,11

Na podstawie analizy FTIR w strukturze AlgAm_{kom} widoczna jest przewaga bloków guluronowych, co sprawia, że może on tworzyć twarde i stabilne żele o wysokiej wytrzymałości [256].

- **Zastosowane odczynniki**

Do wytworzenia kwasu alginowego z alginianu sodu wykorzystano 37% kwas solny, cz.d.a. (CAS: 7647-01-0, Chempur, Polska), natomiast do wytwarzania alginianu amonu wykorzystano 25% roztwór amoniaku, cz.d.a. (CAS: 1336-21-6, Chempur, Polska). Do pomiaru kąta zwilżania użyto diiodometanu, 98% (CAS: 75-11-6, Loba Chemie Pvt. Ltd., Indie).

W procesie formowania włókien wykorzystano natomiast odczynniki przedstawione w Tabeli 11.

Tabela 11 Odczynniki wykorzystane do wytwarzania włókien

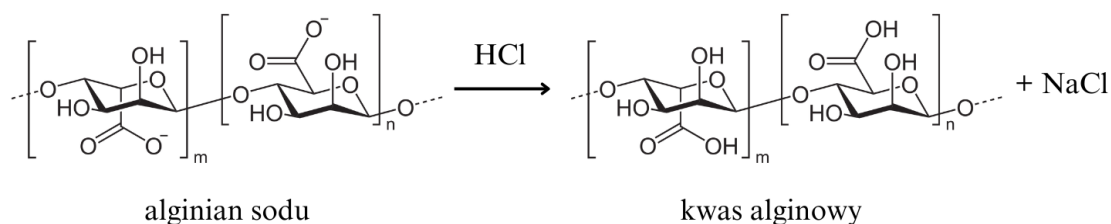
	Producent	Numer CAS	Wzór chemiczny	Masa cząsteczkowa (g/mol)
Metoda z roztworu na mokro				
Chlorek wapnia dwuwodny, cz.	Chempur, Polska	10035-04-8	CaCl ₂ ·2H ₂ O	147,0
Chlorek cynku, cz.	Warchem, Polska	7646-85-7	ZnCl ₂	136,3
Chlorek miedzi dwuwodny, cz.	Warchem, Polska	10125-13-0	CuCl ₂ ·2H ₂ O	170,5
Elektroprzędzenie				
Mowiol 40-88	Sigma-Aldrich, USA	9002-89-5	(C ₂ H ₄ O) _n	~205,000
Triton X	Sigma-Aldrich, USA	9002-93-1	C ₁₄ H ₂₁ (OC ₂ H ₄) _n OH; n = 9–10	n = 9: 602,80 n = 10: 646,85

2. Metody

2.1. Synteza alginianu amonu

- **Synteza kwasu alginowego**

W celu wytworzenia kwasu alginowego komercyjnie dostępny alginian sodu poddano działaniu 2% wodnego roztworu kwasu solnego w czasie 24 godzin w temperaturze pokojowej, po tym czasie polimer odsączono i proces reakcji powtórzono (Rys. 20).



Rys. 20 Synteza kwasu alginowego z alginianu sodu

Następnie otrzymany kwas alginowy płukano kilkakrotnie w wodzie destylowanej w celu uzyskania neutralnego pH i braku reakcji filtratu z azotanem srebra (AgNO_3), po czym produkt w postaci proszku suszono w temperaturze 60°C do stałej masy.

- **Synteza alginianu amonu- synteza w fazie gaz-ciało stałe**

Alginian amonu otrzymywano dwiema metodami. W pierwszej metodzie, syntezy w fazie gaz-ciało stałe, kwas alginowy w postaci proszku umieszczano w eksykatorze nad otwartym płaskim pojemnikiem zawierającym 25% wodny roztwór amoniaku (podwójny nadmiar molowy w stosunku do grup karboksylowych - COOH). Próbkę przetrzymywano nad roztworem amoniaku przez 1, 3, 5, 7, 9, 11, 24, 48, 72, 96 h i 216 h. Po upływie określonego czasu próbki przenoszono do eksykatora próżniowego i przetrzymywano przez 48 godzin w celu usunięcia wolnego amoniaku zaadsorbowanego na powierzchni próbek.

W celu określenia stopnia podstawienia kwasu alginowego grupami amonowymi przeprowadzono miareczkowanie konduktometryczne. Analizowano zmiany przewodnictwa elektrycznego wodnych roztworów alginianu amonu,

stosując jako titrant 0,1M roztwór kwasu solnego. Próbkę te oznaczono jako AlgAm_{par}.

- **Synteza alginianu amonu- rozpuszczanie kwasu alginowego w wodzie amoniakalnej**

Druga metoda, synteza poprzez rozpuszczanie, polegała na rozpuszczeniu kwasu alginowego w wodzie z dodatkiem wody amoniakalnej, uzyskując rozpuszczoną formę alginianu amonu. Zastosowano nadmiar amoniaku w stosunku do grup karboksylowych –COOH w następujących proporcjach: 1:1,2; 1:1,6; 1:2. Próbkę te oznaczono jako AlgAm_{roz}.

2.2. Ocena możliwości przetwórczych badanych polimerów

- **Wytwarzanie folii**

Z roztworów AlgNa, AlgAm_{kom}, AlgAm_{par} i AlgAm_{roz} wykonano folie. Na gładkie folie z polipropylenu wylewano małą ilość roztworu, która następnie była równomiernie rozprowadzana za pomocą rakli. Tak przygotowane próbki umieszczano w wodnej kąpeli koagulacyjnej zawierającej 4% CaCl₂, a następnie płukano w wodzie destylowanej i suszono.

- **Formowanie włókien metodą z roztworu na mokro**

Włókna alginianowe formowano metodą z roztworu na mokro przy użyciu przędzarki wielkolaboratoryjnej. Prędkość płynu przędzalniczego w kanalik dyszy wynosiła 5 cm³/min, a włókna formowano przy zastosowaniu dyszy 500-otworowej, o średnicy otworków 0,08 mm. Rozciąg realizowany był w układzie jednoetapowym, aby maksymalnie uprościć układ technologiczny i uwydatnić wpływ rodzaju roztworu przędzalniczego na strukturę i właściwości wytworzonych włókien. Wartości wyciągu wynosiły +20 i +40%, natomiast rozciągu filierowego 50 i 70%.

Po procesie rozciągu włókna były odbierane na szpule, które następnie umieszczane były w wodzie destylowanej na 24h w celu usunięcia pozostałości kąpeli i na 30 minut w alkoholu etylowym w celu odwodnienia. Następnie włókna zostawały poddane suszeniu sublimacyjnemu.

- **Wytwarzanie włókien metodą elektroprzędzenia**

Proces elektroprzędzenia prowadzony był z użyciem wodnych roztworów alginianu i polialkoholu winylowego (PVA). PVA jest biokompatybilnym i nietoksycznym polimerem o dobrej stabilności chemicznej i termicznej [257]. Jest stosowany jako polimer nośnikowy w procesie elektroprzędzenia alginianów, ponieważ wodne roztwory alginianu wykazują wysokie napięcie powierzchniowe i niskie przewodnictwo [258,259]. W celu obniżenia napięcia powierzchniowego do roztworu dodaje się też surfaktanty [260].

Roztwory zawierające AlgNa, PVA i surfaktant oraz zawierające AlgAm_{par} i PVA mieszano przez co najmniej 8h na mieszadło mechaniczne w celu uzyskania jednorodnych roztworów. Po odpowietrzeniu każdy roztwór umieszczano w strzykawce zakończonej tępą igłą o średnicy 0,8 mm. Do zewnętrznej powierzchni igły przyłączono wysokie napięcie. Włókna odbierano na uziemiony kolektor, który stanowiła folia aluminiowa. Odległość między igłą a kolektorem wynosiła 20 lub 30 cm, a wartość napięcia wynosiła 30kV.

2.3. Metody badawcze

- **Analiza struktury alginianu sodu**

W spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (¹H NMR) próbka umieszczana jest w silnym polu elektromagnetycznym. Jego fale o częstotliwościach z zakresu radiowego (60 – 900 MHz) wzbudzają protony w próbce, powodując ich przejście do stanu o wyższej energii [261]. Protony wracające do stanu równowagi emitując sygnał, który jest rejestrowany i przetwarzany w widmo. W widmie każde przesunięcie chemiczne (δ) odpowiada innemu środowisku chemicznemu protonów w cząsteczce, dzięki czemu możliwe jest określenie struktury związków organicznych [262].

Spektroskopia ¹H NMR pozwala wyznaczyć skład i szczegółową strukturę blokową alginianu- dwie wartości monad (F_M i F_G) i cztery częstotliwości diad (F_{GG} , F_{MM} , F_{MG} , F_{GM}) [263].

Widma NMR pozwalają na określenie składu alginianu poprzez porównanie obszarów sygnałów H_G-1 (I_A), H_M-1+H_{GM}-5 (I_B) i H_G-5 (I_C) przy użyciu równań zaproponowanych przez Grasdalen [264]:

$$\begin{aligned}
 F_G &= \frac{I_A}{I_B + I_C} \\
 F_M &= 1 - F_G \\
 M/G &= (1 - F_G)/F_G
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Wartości diad natomiast określa się natomiast stosując następujące wzory:

$$\begin{aligned}
 F_{GG} &= I_C/(I_B + I_C) \\
 F_{GG} + F_{GM} &= F_G \\
 F_{MM} + F_{MG} &= F_M
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Analizę struktury chemicznej alginianu sodu przeprowadzono przy użyciu urządzenia ¹H NMR Avance II plus (Bruker BioSpin, Billerica, Massachusetts, USA) pracującego w częstotliwości ¹H 700 MHz. W celu przeprowadzenia badania polimer w postaci proszku rozpuszczono w D₂O. Widma zostały skalibrowane do pików wody (4,70 ppm), użytego jako wzorzec przesunięcia chemicznego.

- **Analiza stabilności w czasie polimerów**

Badanie przyspieszonego starzenia opisane są głównie w normie ASTM F1980-21 [265]. Głównym zastosowaniem tej normy jest określenie wpływu przyspieszonego starzenia na integralność bariery sterylnej i właściwości fizyczne materiałów stosowanych do pakowania wyrobów medycznych. Jednak jest ona też stosowana do badania wpływu przyspieszonego starzenia na opatrunki [266], papier [267] czy urządzenia przeciwzatorowe [268].

Teoria przyspieszonego starzenia opiera się na założeniu, że wzrost lub spadek temperatury procesu o 10°C powoduje w przybliżeniu dwukrotną lub 1/2-krotną zmianę szybkości reakcji chemicznej. Nie należy jednak podnosić temperatury zbyt wysoko (rekomendowany zakres to 50-60°C), ponieważ może to spowodować reakcje, która nigdy nie zaszłaby w czasie rzeczywistym lub temperaturze pokojowej. W celu oszacowania stosunku czasu starzenia do

osiągnięcia takiego samego poziom zmian właściwości materiału w czasie rzeczywistym wyznacza się współczynnik przyspieszonego starzenia:

$$AAF \cong Q_{10}^{\left[\frac{T_{AA}-T_{RT}}{10}\right]} \quad (5)$$

gdzie: Q_{10} - współczynnik starzenia dla wzrostu lub spadku temperatury o 10°C , najczęściej $Q_{10}=2$, T_{AA} - temperatura przyspieszonego starzenia, T_{RT} - temperatura otoczenia ($^{\circ}\text{C}$)

Współczynnik AAF pozwala określić czas przyspieszonego starzenia AAT:

$$AAT = RT/AAF \quad (6)$$

gdzie: RT - pożądany lub wymagany okres trwałości materiału

Polimery w formie proszku (alginian sodu, kwas alginowy, AlgAm_{par} i AlgAm_{kom}) były przechowywane w cieplarni w temperaturze 40°C przez 4 tygodnie. W celu określenia wpływu przyspieszonego starzenia na ich stabilność w czasie badano ich właściwości reologiczne. Około 24h przed każdym pomiarem lepkości przygotowywano 5% roztwory, a następnie mieszano je z użyciem mieszadła mechanicznego.

- **Analiza struktury chemicznej**

Metoda spektroskopii w podczerwieni (FTIR ATR) umożliwia szybkie i nieniszczące określenie składu chemicznego, struktury czy efektów modyfikacji polimerów. W spektroskopii w podczerwieni (IR) materiał absorbuje promieniowanie podczerwone o określonych częstotliwościach, odpowiadającym drganiom wiązań chemicznych cząsteczek. Najczęściej wykorzystywane są spektrometry IR z transformacją Fouriera, ponieważ umożliwia to przekształcenie danych z domeny czasowej na widmo w domenie liczby falowej, co przyspiesza proces pomiaru i analizę. Analizę próbek prowadzono techniką osłabionego całkowitego odbicia (ATR), w której promieniowanie podczerwone jest kierowane na powierzchnię elementu o wysokim współczynniku załamania światła, np. kryształ. Promieniowanie to ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu nad granicy między tym elementem a próbką, penetrując jej warstwę powierzchniową [269–271].

Próbki alginianu sodu, kwasu alginowego i alginianu amonu w postaci proszku zostały zbadane celu potwierdzenia zmian w ich strukturze chemicznej.

Badanie przeprowadzono za pomocą aparatu Thermo Scientific, Nicolet 6700 (Waltham, Massachusetts, US). Badania przeprowadzono w zakresie długości fali od 4000 do 600 cm^{-1} , przy rozdzielczości 4 cm^{-1} , a każde widmo miało średnio 64 skany.

Biorąc pod uwagę wartość absorbancji pików przy wartościach długości fal odpowiadających blokom mannuronowym i guluronowym obliczono stosunek M/G alginianów ze wzoru:

$$\frac{M}{G} = \frac{A_M}{A_G} \quad (7)$$

Gdzie: A_m i A_G - wartości absorbancji pików przy długości fal odpowiadających blokom mannuronowym i guluronowym

- **Analiza lepkości istotnej polimerów**

Lepkość istotna to właściwość roztworów polimerowych, która jest miarą strat energii spowodowanych tarciem makrocząstek polimeru o rozpuszczalnik przy braku oddziaływań międzycząsteczkowych [272]. Analiza lepkości istotnej alginianu pozwala na określenie struktury molekularnej- długości łańcuchów polimerów i interakcji między cząsteczkami. Odzwierciedla również stabilność roztworów alginianu.

Wodne roztwory alginianu sodu i alginianu amonu, o stężeniu 0,4%, filtrowano przy użyciu tygla Schotta (porowatość 4), a następnie mierzono czas ich przepływu przez kapilarę przy użyciu wiskozymetru Ubbelohde (Si Analytics GmbH, Mainz, Niemcy) o stałej $k=0,04905 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ w temperaturze 25°C. Na podstawie tych pomiarów wyznaczono lepkość istotną, wykorzystując równania Hugginsa [273] i Kraemera [274]:

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{c} \cdot \sqrt{\left(\frac{t}{t_0} - 1\right) \cdot \ln(t - t_0)} \quad (8)$$

gdzie: c - stężenie procentowe ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$), t - czas przepływu próbki (s), t_0 - czas przepływu rozpuszczalnika (s)

- **Analiza właściwości reologicznych stężonych roztworów**

Lepkość dynamiczna pozorna to miara oporu płynów na ruch względem siebie w warunkach nieidealnych, często stosowana w odniesieniu do cieczy nienewtonowskich, jakimi są np. roztwory polimerów [275]. Lepkość dynamiczna pozorna jest ściśle związana ze stężeniem roztworów przędzalniczych i musi być tak dobrana, aby proces formowania przebiegał stabilnie i aby nie występowały zrywy włókien elementarnych przy filierce [276].

Do badań właściwości reologicznych wykorzystano stężone roztwory alginianu sodu oraz alginianu amonu. Badanie przeprowadzono z wykorzystaniem reometru rotacyjnego Rheolab QC firmy Anton Paar (Graz, Austria). Pomiary przeprowadzono przy szybkościach ścinania od 0,1 do 160 s⁻¹ w temperaturze 25°C, przy użyciu cylindra CC17. Parametry n i k zostały określone zgodnie z modelem Ostwald-de Waele:

$$t = k \cdot \gamma^n \quad (9)$$

gdzie: n - charakterystyczny wskaźnik przepływu (-) i k - współczynnik spójności (Pa·sⁿ)

- **Kąt zwilżania**

Kąt zwilżania (θ) to kąt utworzony przez powierzchnię ciała stałego i płaszczyznę styczną do powierzchni cieczy [277]. Pomiar kąta zwilżania z użyciem diiodometanu pozwala określić właściwości powierzchni materiału, takie jak zdolność do adhezji, czy właściwości hydrofobowe i hydrofilowe. Diiodometan jest cieczą o dominującym składniku dyspersyjnym, pozwala więc wyznaczyć składową dyspersyjną swobodnej energii powierzchni [278]. Można ją wyznaczyć z równania Owensa-Wendta, które w przypadku diiodometanu, który ma praktycznie zerowy składnik polarny, redukuje się do [279]:

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (10)$$

gdzie: γ_l - całkowita energia powierzchniowa diiodometanu (50,8 mN/m); γ_l^d - składnik dyspersyjny energii powierzchniowej diiodometanu (50,4 mN/m); γ_s^d -

składnik dyspersyjny energii powierzchniowej materiału; θ - kąt zwilżania dla diiodometanu

Kąt zwilżania folii polimerowych mierzono używając diiodometanu. Pomiaru dokonano przy użyciu goniometru Rame-Hart Model 90 (Rame-Hart, Succasunna, USA) przy użyciu oprogramowania DROImage Pro w wersji 3.19.12.0 (Rame-Hart, Succasunna, USA). Dla każdego pomiaru wykonano dziesięć powtórzeń.

- **Analiza budowy makroskopowej włókien**

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) pozwala obrazować powierzchnię badanej próbki. Technika ta wykorzystuje wiązkę elektronów, która skanuje próbkę punkt po punkcie i w postaci elektronów wtórnych dociera do detektora [280].

Otrzymane włókna badano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Quanta 200 (W) firmy FEI (USA). Próbki wzdłużne włókien były nanoszone na krążki węglowe, umieszczone na stoliku mikroskopowym. Próbki napyłano warstwą złota o grubości 20 nm w napyłarce próżniowej Q 150R S (Quorum Technologies, UK). Badania prowadzono w trybie wysokiej próżni, z zastosowaniem detektora EDT, przy napięciu przyspieszającym wiązkę elektronów wynoszącym 10 kV i swobodnej odległości roboczej 9,2 mm.

Na podstawie obrazów SEM dokonano również pomiarów średnic włókien wytworzonych metodą elektroprzędzenia z użyciem programu ImageJ (National Institute of Health, USA). Na tej podstawie sporządzono histogram, ilość przedziałów wyznaczono w oparciu o regułę Sturgesa:

$$k = 1 + \log_2(n) \quad (11)$$

Gdzie: n- ilość pomiarów

Wyznaczono również parametry statystyczne rozkładu pomiarów średnic- średnią arytmetyczną, medianę, odchylenie standardowe, skośność i kurtozę.

- **Analiza zdolności sorpcyjnych włókien**

Zdolność absorpcji płynów przez włókna ma kluczowe znaczenie dla ich późniejszego zastosowania. W zastosowaniach medycznych zdolność do wchłaniania i zatrzymywania płynów ma bezpośredni wpływ na komfort

i skuteczność opatrunków. Są to również parametry istotne dla tekstyliów stosowanych w medycynie i pielęgnacji ciała [281,282].

Zdolność sorpcyjna włókien wytworzonych metodą z roztworu na mokro została zbadana poprzez umieszczenie włókien w roztworze A (wodny roztwór o zawartości 0,8298% NaCl i 0,0368% CaCl₂). Roztwór ten został zastosowany, ponieważ stężenie jonowe soli odpowiada typowemu strzemienu jonów w płynie ustrojowym, które zostało określone ilościowo przez Farmakopeę Brytyjską [283]. Badanie przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w [178]. Włókna o masie 0,5 g umieszczono w 100 ml roztworu na 60 minut. Po tym czasie włókna wyjmowano z roztworu z użyciem pęsety, odsączono trzymając je w powietrzu i ważono. Następnie suszono je przez 15h w temperaturze 105°C i ponownie ważono. Absorpcję obliczono ze wzoru:

$$A = \frac{\text{masa mokrych włókien (g)}}{\text{masa wysuszonych włókien (g)}} \quad (12)$$

- **Analiza właściwości mechanicznych włókien**

Wytworzone włókna zostały poddane analizie właściwości mechanicznych, która pozwala na określenie jakości i potencjalnych zastosowań włókien.

Właściwości mechaniczne wyznaczono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej ZwickRoell (Ulm, Niemcy), w oparciu o normę PN-EN ISO 5079:2021-03 [284]. Badania prowadzono na odcinkach multifilamentu o długości 100 mm, przy szybkości przesuwu belki wynoszącej 100 mm/min. Dla każdej z próbek wykonano 10 pomiarów i wyznaczono średnią maksymalną siłę (cN) oraz wydłużenie przy zerwaniu (%).

W celu określenia wytrzymałości właściwej (cN/tex) oznaczono masę liniową otrzymanych włókien alginianowych w oparciu o normę PN-EN ISO 1973:2022-03 [285], zgodnie ze wzorem:

$$T = \frac{m}{l} \quad (13)$$

gdzie: T – masa liniowa (tex), m – masa odcinka włókien (g), l – długość odcinka włókien (km)

3. Wyniki badań

W tej części pracy przedstawiono wyniki badań nad oceną możliwości wykorzystania alginianu amonu w procesie formowania włókien alginianowych. W tym celu przeprowadzono szereg badań mających na celu optymalizację procesu modyfikacji polimeru i ocenę stabilności roztworów w czasie. W celu wytworzenia włókien metodą z roztworu na mokro dokonano doboru stężenia roztworu przedzalniczego i warunków prowadzenia procesu. Włókna poddano analizie ich właściwości mechanicznych i sorpcyjnych, zbadano również morfologię ich powierzchni. Wytworzono również włókna metodą elektroprzędzenia. Po doborze optymalnego stężenia roztworu przedzalniczego oraz warunków procesu, oceniono morfologię wytworzonych włókien.

3.1. Badania nad optymalizacją procesu modyfikacji polimerów

Pierwszym etapem badań była optymalizacja procesu modyfikacji polimerów. Alginian amonu uzyskiwano dwiema metodami. W pierwszej metodzie, syntezy w fazie gaz-ciało stałe, kwas alginowy w postaci proszku umieszczano nad otwartym pojemnikiem zawierającym 25% wodny roztwór amoniaku, stosując podwójny nadmiar molowy amoniaku w stosunku do grup karboksylowych -COOH kwasu alginowego. Z użyciem miareczkowania konduktometrycznego, analizy FTIR ATR i pomiaru lepkości dynamicznej pozornej określono optymalny czas tej modyfikacji. W drugiej metodzie otrzymywania alginianu amonu kwas alginowy rozpuszczano w roztworze amoniaku, stosując w różnych stosunkach jego nadmiar do grup karboksylowych -COOH kwasu alginowego. Optymalne stężenie amoniaku w roztworze określono analizując lepkość dynamiczną pozorną roztworów.

- **Metoda I- synteza w fazie gaz- ciało stałe - AlgAm_{par}**

Synteza w fazie gaz- ciało stałe została przeprowadzona poprzez umieszczenie kwasu alginowego w postaci proszku w eksykatorze nad otwartym płaskim pojemnikiem zawierającym 25% wodny roztwór amoniaku na czas od 1 do 216h. Zastosowano podwójny nadmiar molowy amoniaku w stosunku do grup

karboksylowych -COOH kwasu alginowego, aby grupy wewnątrz struktury polimeru również mogły przereagować.

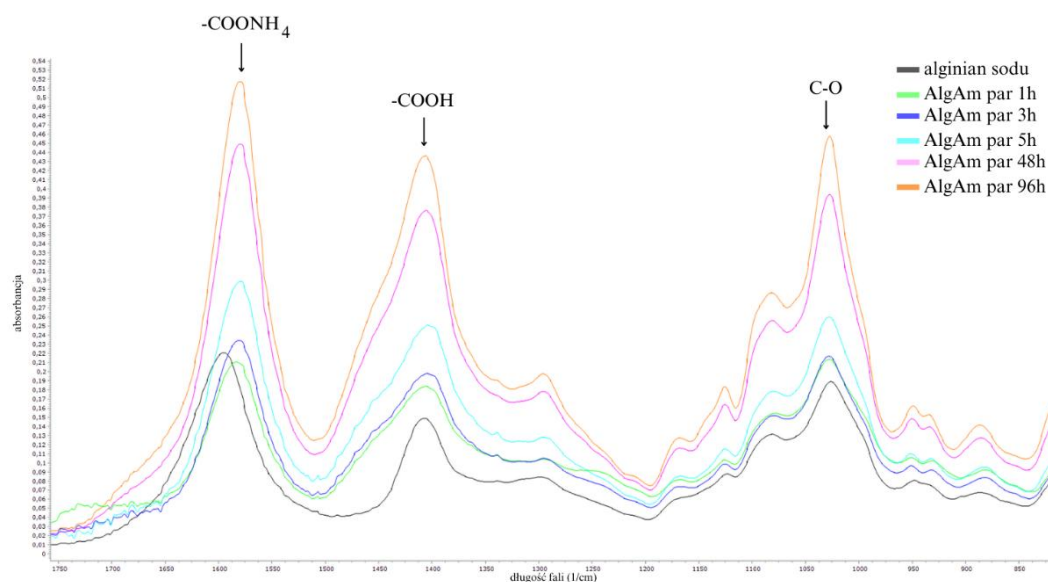
W celu określenia optymalnego czasu modyfikacji wykonano miareczkowanie konduktometryczne. Określano zmiany przewodnictwa wodnych roztworów alginianu amonu o różnym czasie modyfikacji, stosując kwas solny jako titrant (Tabela 12).

Tabela 12 Stopień podstawienia kwasu alginowego grupami COONH₄

Czas obróbki (h)	Stopień podstawienia kwasu alginowego grupami -COONH₄ (%)
1	57,1
3	61,2
5	61,8
7	62,0
9	62,2
11	62,8
24	63,3
48	65,6
72	69,8
96	73,0
216	73,1

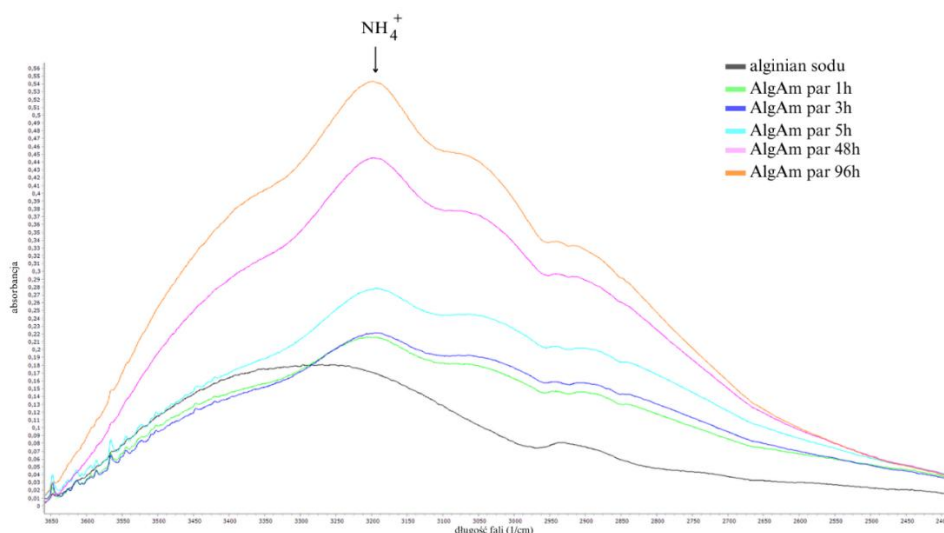
Analiza wyników miareczkowania konduktometrycznego alginianu amonu, otrzymanego w wyniku oddziaływania gazowego amoniaku z kwasem alginowym w postaci proszku, pozwala zauważyć, że stopień podstawienia grupami COONH₄ to zależność liniowa. W przypadku modyfikacji prowadzonych od 1h do 24 można zaobserwować niewielkie różnice w stopniu podstawienia. Większą zmianę można zaobserwować po 48 godzinach, ale najbardziej znaczącą zmianę obserwuje się po 96 godzinach. Można jednak zauważyć, że po 96 godzinach oddziaływania uzyskuje się maksymalne podstawienie dostępnych grup kwasowych jonami amonowymi, co oznacza, że stosowanie dłuższego czasu ekspozycji nie przynosi żadnych korzyści.

Optymalny czas modyfikacji potwierdzono również za pomocą analizy FTIR ATR (Rys. 21). Jako próbki referencyjne przyjęto widma kwasu alginowego i alginianu sodu. Widma analizowano głównie pod względem pojawienia pików charakterystycznych dla grupy karboksylowej podstawionej grupą amoniową (-COONH₄).



Rys. 21 Widma FTIR ATR AlgAm_{par} poddanego modyfikacji w różnym czasie

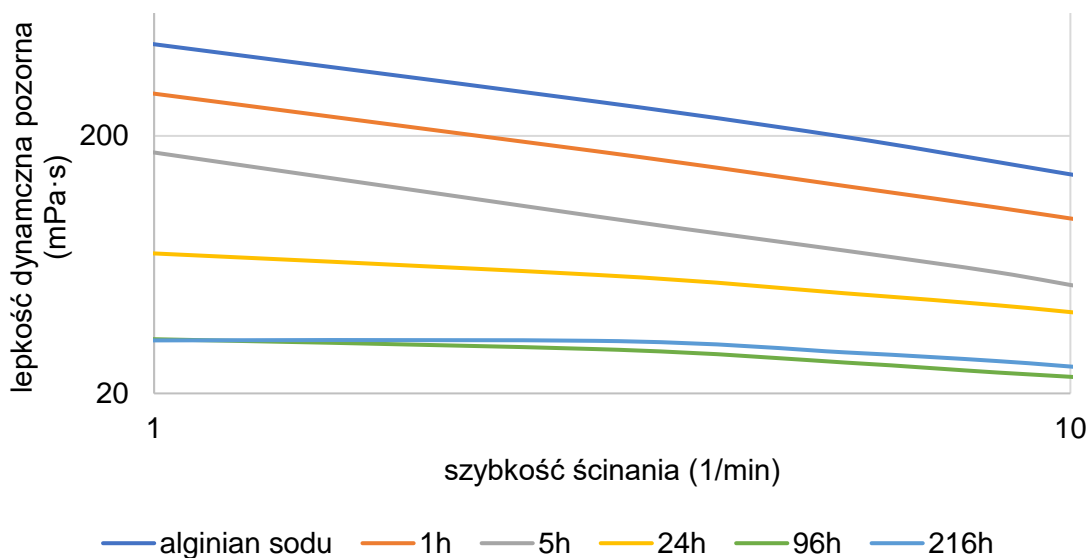
Na podstawie analizy można zaobserwować zmiany w widmie, które są związane z procesem tworzenia soli alginianu amonu. Po pierwsze, obserwujemy zanik pasm przy długości fali 1725 cm⁻¹, które są charakterystyczne dla grup karboksylowych, co potwierdza podstawienie protonu w grupie karboksylowej. Po drugie, w zakresie sygnału drgań rozciągających wiązania karboksylowego C=O obserwuje się przesunięcia widma w kierunku krótszych długości fal. Po trzecie, pojawiają się intensywniejsze piki z maksimum przy 1580 cm⁻¹, charakterystyczne dla grupy karboksylowej podstawionej grupą amoniową (-COONH₄). Widoczna jest też wyraźna zależność między czasem ekspozycji na amoniak a intensywnością tego piku - im dłuższy czas ekspozycji, tym wyższy poziom podstawienia grup amoniowych.



Rys. 22 Fragment widm FTIR ATR AlgAm_{par} poddanej modyfikacji w różnym czasie

Pasmo przy długości fali 3200 cm^{-1} w widmie FTIR alginianów jest związane głównie z wibracjami grupy hydroksylowej. Jednak może być też związane z wibracjami grupy amonowej (NH_4^+) (Rys. 22) [286].

Zasadność prowadzenia modyfikacji w czasie 96h godzin potwierdziła też analiza lepkości dynamicznej pozornej 15% roztworów alginianu sodu i AlgAm_{par} modyfikowanego w czasie 1, 5, 24, 96 i 216 h (Rys. 23). Widoczny jest spadek lepkości roztworów alginianu amonu w stosunku do alginianu sodu, jednak wartość ta dla 96h i 216h różni się już tylko nieznacznie.



Rys. 23 Zależność lepkości dynamicznej pozornej od szybkości ścinania dla roztworów AlgAm_{par} modyfikowanych w różnym czasie

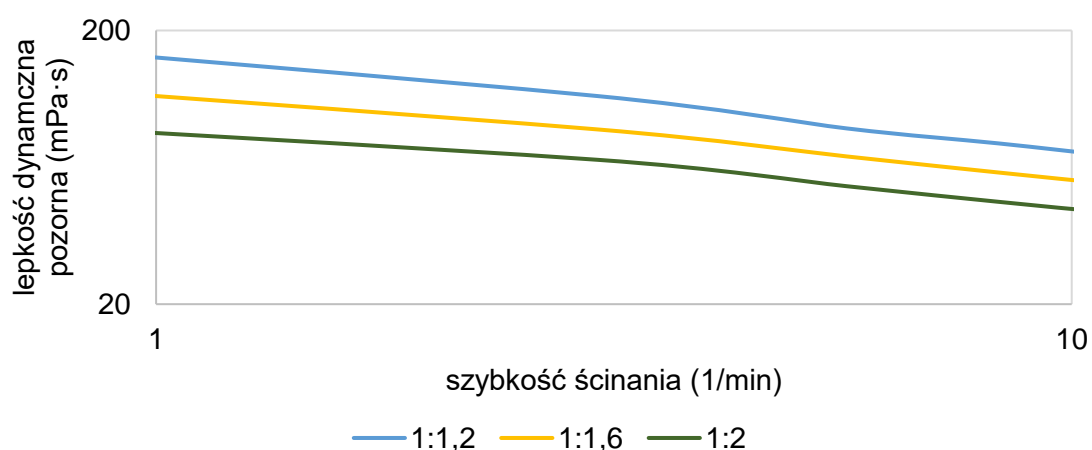
- **Metoda II- rozpuszczanie kwasu alginowego w wodzie amoniakalnej- AlgAm_{roz}**

Druga stosowana w pracy metoda wytwarzanie alginianu amonu polegała na rozpuszczeniu kwasu alginowego w wodnym roztworze wody amoniakalnej. Zastosowano nadmiar amoniaku w stosunku do grup karboksylowych –COOH w następujących proporcjach: 1:1,2; 1:1,6; 1:2 (Tabela 13). Nadmiar NH₃ zapewnia dostateczną ilość reagentu do reakcji z trudno dostępnymi grupami - COOH w strukturze polimeru.

Tabela 13 Stężenia procentowe amoniaku stosowane podczas wytwarzania AlgAm_{roz}

Stosunek amoniaku do grup - COOH kwasu alginowego	Stężenie amoniaku w wodnych roztworach kwasu alginowego
1:1,2	1,7%
1:1,6	2,3%
1:2	2,9%

Optymalną zawartość amoniaku określono badając parametry reologiczne 15% roztworów (Rys. 24). Najniższą lepkość dynamiczną pozorną osiągnęły roztwory zawierające dwukrotny nadmiar amoniaku w stosunku do grup karboksylowych kwasu alginowego, dlatego proporcje te były stosowane w dalszych badaniach. Ponadto wszystkie badane roztwory są płynami nienewtonowskimi rozrzedzonymi ścinaniem, co jest charakterystyczne dla roztworów polimerowych.



Rys. 24 Zależność lepkości dynamicznej pozornej od szybkości ścinania dla 15% roztworów AlgAm_{roz}

Podsumowanie

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań do dalszych prac wytypowano: alginian amonu modyfikowany w fazie gaz-ciało stałe w czasie 96h (AlgAm_{par}) i alginian amonu wytworzony poprzez dodanie 2,9% amoniaku do roztworu kwasu alginowego (AlgAm_{roz}). Ich stężone 15% roztwory wykazały najniższe wartości lepkości dynamicznej pozornej.

3.2. Analiza właściwości polimerów

Kolejnym etapem badań była analiza właściwości polimerów. Dokonano analizy struktury blokowej czy masy cząsteczkowej na podstawie badań lepkości istotnej rozcieńczonych roztworów. Określono też stabilność 5% roztworów w czasie, analizując zmiany w ich lepkości dynamicznej pozornej. Zbadano również właściwości reologiczne stężonych roztworów polimerowych.

- **Analiza lepkości istotnej**

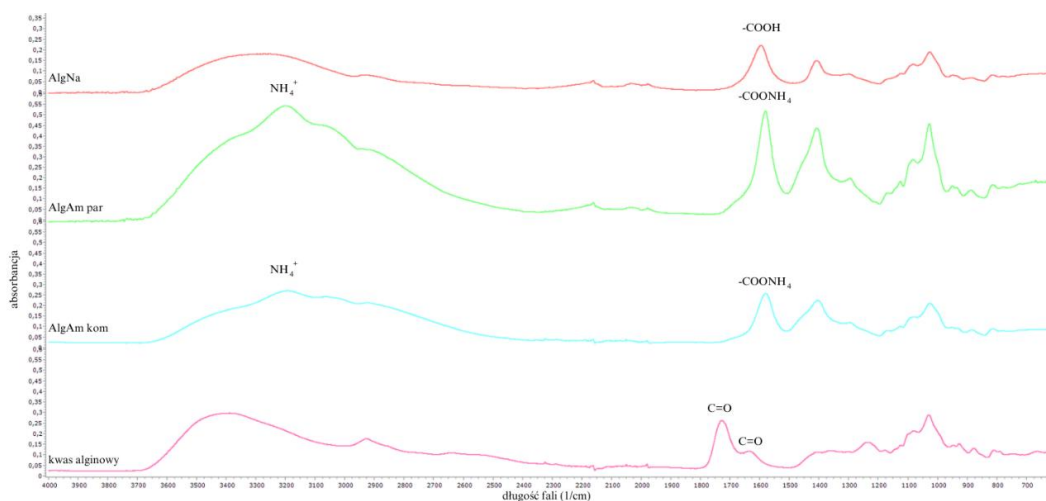
Wartości lepkości istotnej w niskostężonych roztworach alginianów pozwala wnioskować o ich strukturze- długości łańcuchów polimerów, strukturze blokowej i interakcji między cząsteczkami [287]. Pod wpływem wody łańcuchy alginianów rozkładają się, zwiększając jednocześnie swoją objętość hydrodynamiczną. Przy czym jony sodu (Na^+) tworzą silniejsze oddziaływania z cząsteczkami wody niż jony amonowe (NH_4^+), skuteczniej zwiększając hydratację łańcuchów, a tym samym lepkość istotną. Wynika to z promienia jonowego tych jonów- dla Na^+ wynosi on 0,98 Å, a dla NH_4^+ 1,61 Å [288,289]. Najwyższa wartość lepkości istotnej roztworów alginianu sodu, koresponduje też z wysoką zawartością bloków guluronowych w jego strukturze. Wartość lepkości istotnej wzrasta również wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej (Tabela 14) [290].

Tabela 14 Lepkość istotna rozcieńczonych roztworów alginianu sodu i amonu

lepkość istotna η (100 cm ³ /g)		
AlgNa	AlgAm _{roz}	AlgAm _{par}
4,7 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,4 ± 0,2

- **Analiza struktury polimerów (FTIR- ATR)**

Spektroskopia FTIR ATR umożliwia identyfikację grup funkcyjnych w strukturze polimeru oraz analizę zmian chemicznych i fizycznych zachodzących w polimerach. Rysunek 25 przedstawia porównanie widm FTIR ATR alginianów amonu, alginian sodu i kwasu alginowego.



Rys. 25 Fragment widma FTIR ATR przedstawiający alginany amonu, kwas alginowy i alginian sodu

Widmo alginianu sodu cechuje się charakterystycznymi pasmami absorpcji, które wynikają z jego struktury polisacharydowej- 1318 cm⁻¹ (rozciągające C-O), 1126 cm⁻¹ (rozciągające C-C), 1021 cm⁻¹ (rozciągające C-O-C) i 947 cm⁻¹ (rozciągające C-O) [291,292]. Natomiast piki widoczny przy długości fali 1601 cm⁻¹ i 1432 cm⁻¹ przypisuje się asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym wolnej grupy karboksylowej alginianu sodu [293].

W przypadku kwasu alginowego zauważyć można sygnał drgań rozciągających C=O protonowanej grupy karboksylowej kwasu alginowego przy długości fali 1730 cm⁻¹ i 1609 cm⁻¹. Pik około 1030 cm⁻¹ przypisuje się natomiast drganiom rozciągającym C-O-C [294].

W widmach alginianów amonu, wytworzonych z modyfikowanego kwasu alginowego, obserwujemy natomiast zanik pasm charakterystycznych dla grup karboksylowych (-COOH) przy długości fali 1725 cm⁻¹, co potwierdza podstawienie protonu w grupie karboksylowej. W zakresie sygnału drgań rozciągających wiązania karboksylowego C=O obserwuje się natomiast przesunięcia widma w kierunku krótszych długości fal. Pojawiają się też intensywniejsze piki z

maksimum przy 1580 cm^{-1} , charakterystyczne dla grupy karboksylowej podstawionej grupą amoniową ($-\text{COONH}_4$) [254,295].

- **Analiza stabilności w czasie polimerów- metoda przyspieszonego starzenie**

Dla przygotowanych polimerów przeprowadzono ocenę ich stabilności w czasie metodą przyspieszonego starzenia. W odniesieniu do zastosowanych warunków współczynnik przyspieszonego starzenia (AAF) wynosił 2,83, natomiast czasy kondycjonowania próbek wynosiły od 7 do 28 dni, co odpowiada przechowywaniu od 28 do 112 dni w temperaturze 20°C lub od 20 do 80 dni w temperaturze 25°C .

Co 7 dni z polimerów poddanych procesowi starzenia przygotowywano roztwory, a następnie badano ich lepkość dynamiczną pozorną (Tabela 15).

Największą wartością parametru k , a co za tym idzie lepkości dynamicznej pozornej, charakteryzuje się roztwór AlgAm_{kom}. Powolny spadek parametrów reologicznych wraz z czasem może wynikać z wysokiej masy cząstkowej polimeru. W przypadku AlgAm_{roz} widoczny jest największy spadek parametru k , po 3 tygodniach procesu przyspieszonego starzenia lepkość dynamiczna pozorna sporządzonego z niego roztworu spadła do 0,0122, która to wartość odpowiada prawie lepkości wody ($\sim 0,01\text{ Pa}\cdot\text{s}$). Nieco mniejszy wpływ starzenia na spadek parametrów reologicznych widoczny jest w przypadku AlgAm_{par}. Jednocześnie w roztworach alginianu sodu z amoniakiem widoczny jest spadek parametrów reologicznych w porównaniu do roztworów alginianu sodu, co świadczyć może o następującej degradacji tego polimeru w środowisku alkalicznym.

Tabela 15 Parametry reologiczne 5% roztworów

tydzień		AlgNa	AlgNa+amoniak	AlgAm _{kom}	AlgAm _{par}	AlgAm _{roz}
1	k	1,3585	1,2113	139,4500	0,1582	0,2906
	n	0,553	0,559	0,45602	0,4219	0,5360
2	k	1,6542	1,2431	126,5200	0,2354	0,0156
	n	0,541	0,561	0,49663	0,2539	0,5636
3	k	1,4172	0,4846	108,2800	0,1683	0,0122
	n	0,777	0,3424	0,52237	0,3379	0,5277
4	k	1,2626	0,9483	100,48429	0,0169	0,0020
	n	0,8333	0,313	0,52689	0,8548	0,7557

- **Analiza właściwości reologicznych roztworów - pomiar lepkości dynamicznej pozornej**

Lepkość dynamiczna pozorna roztworów polimerów jest kluczowym parametrem opisującym ich właściwości reologiczne. Jest ona ściśle związana z masą molową i strukturą molekularną polimeru, stężeniem roztworu i interakcjami międzycząsteczkowymi.

Porównano lepkość dynamiczną pozorną roztworów AlgNa, AlgAm_{roz} i AlgAm_{par} o stężeniu 15%. Niemożliwym było jednak zbadanie roztworu AlgAm_{kom} o takim stężeniu, ponieważ już roztwory o stężeniu 5% charakteryzują się bardzo wysokimi wartościami lepkości. Analizując wyniki w tabeli 18 można jednak zauważyć, że zastosowanie alginianu amonu- AlgAm_{roz} i AlgAm_{par} - zamiast alginianu sodu pozwala znacząco zwiększyć stężenie płynu przędzalniczego, z czym związany jest wzrost wydajności procesu formowania włókien.

Tabela 16 Parametry reologiczne roztworów przędzalniczych

	AlgNa		AlgAm _{roz}	AlgAm _{par}	AlgAm _{kom}
	8%	15%	15%	15%	5%
k	38,62	911,55	55,85	8,849	139,4500
n	0,79	0,30	0,604	0,698	0,648





- **Charakterystyka powierzchni folii polimerowych - kąt zwilżania**

Pomiar kąta zwilżania folii polimerowych jest kluczowym narzędziem do charakterystyki ich właściwości powierzchniowych, takich jak adhezja czy oddziaływania z innymi materiałami w zastosowaniach biomedycznych [296].

W tabeli 19 przedstawiono wyniki pomiaru kąta zwilżania folii z użyciem dijdometanu oraz wartości komponentu dyspersyjnego swobodnej energii powierzchni (SEP). Dyspersyjna składowa energii powierzchni ma istotny wpływ na właściwości folii polimerowych. Folie z AlgNa, AlgAm_{kom} i AlgAm_{roz} charakteryzują się relatywnie wysokimi wartościami komponentu dyspersyjnego swobodnej energii powierzchni. Materiały o wysokiej wartości tej składowej promują odpowiednią adsorpcję białek, która może sprzyjać osadzaniu komórek, są łatwiejsze do sterylizacji poprzez łatwiejsze zwilżanie przez roztwory sterylizujące [297,298]. Natomiast materiały o niskiej wartości dyspersyjnej

składowej energii powierzchni, jak folie z AlgAm_{par}, są mniej podatne na adsorpcję białek czy lipidów, co ogranicza rozwój bakterii i biofilmów. Są też mniej podatne na interakcje z różnymi środkami chemicznymi, co może poprawiać ich odporność na degradację. Ponadto mogą ograniczać niepożądane reakcje immunologiczne organizmu, poprzez brak interakcji z komórkami układu odpornościowego [277,299]. Niższa wartość składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchni folii z AlgAm_{par} może wynikać z faktu, że podczas syntezy tego polimeru część grup karboksylowych pozostaje w formie niezjonizowanej (-COOH), co wpływa na obniżenie polarności powierzchni i zmniejszenie energii powierzchniowej [300].

Tabela 17 Kąt zwilżania folii polimerowych

	AlgNa	AlgAm _{kom}	AlgAm _{par}	AlgAm _{roz}
				
Kąt zwilżania (°)	44,4 ± 3,9	36,2 ± 0,1	60,9 ± 0,4	42,9 ± 2,9
SEP- komponent dyspersyjny (mN/m)	43,7	45,9	37,7	44,1

Podsumowanie

AlgAm_{kom} charakteryzuje się wysoką masą cząsteczkową, co sprawia, że polimer wykazuje stabilność podczas procesu starzenia. Jednocześnie jego roztwory o stężeniu 5% charakteryzują się bardzo wysokimi wartościami lepkości dynamicznej pozornej, co utrudnia jego przetwórstwo.

AlgAm_{roz} i AlgAm_{par} tworzą stabilne i jednorodne roztwory, odpowiednie do formowania włókien metodą z roztworu na mokro. Jednocześnie ich 15% roztwory charakteryzują się niskimi wartościami lepkości dynamicznej pozornej, co pozwala znacząco zwiększyć ich stężenie. Widoczny jest też brak znaczącego wpływu upływu czasu na ich właściwości reologiczne, więc możliwe jest ich przechowywanie. Ponadto folie z AlgAm_{par}, mogą ograniczyć rozwój bakterii i biofilmów oraz niepożądane reakcje immunologiczne organizmu.

3.3. Formowanie włókien z alginianu wapnia metodą z roztworu na mokro

Wszystkie opisane w niniejszym rozdziale włókna są włóknami z alginianu wapnia, jednak dla klarowności nazywane są zgodnie ze składem roztworów przędzalniczych- włókna z AlgNa, włókna z AlgAm_{kom}, włókna z AlgAm_{roz} i włókna z AlgAm_{par}.

• Dobór stężenia roztworów przędzalniczych

Na podstawie analizy danych literaturowych [160,301], w celach porównawczych, do badań wykorzystano 8% roztwór przędzalniczy alginian sodu. Włókna formowano również z 3% roztworu komercyjnie dostępnego alginianu amonu, ponieważ było to maksymalne stężenie, z którego można było uzyskać wodny roztwór o wartości lepkości dynamicznej pozornej poniżej 60 Pa·s.

Reologia roztworów ma zasadnicze znaczenie dla geometrii formowanych włókien [302]. Jest też istotna dla stabilnego formowania włókien, a aby to osiągnąć lepkość dynamiczna pozorna powinna zawierać się w przedziale od 30 do 60 Pa·s [245]. Z tego powodu do dalszych badań zostały wytypowane następujące roztwory przędzalnicze: 8% AlgNa, 3% AlgAm_{kom}, 20% roztwór AlgAm_{par} i 15% roztwór AlgAm_{roz} (Tabela 18).

Tabela 18 Parametry reologiczne roztworów przędzalniczych

	AlgNa	AlgAm _{kom}	AlgAm _{par}			AlgAm _{roz}		
stężenie	8%	3%	15%	17,5%	20%	15%	17,5%	20%
k	38,615	54,679	8,849	8,709	29,215	55,851	90,072	720,38
n	0,790	0,745	0,698	0,654	0,607	0,604	0,571	0,380

• Proces formowania włókien

Na proces formowania włókien poza stężeniem roztworu przędzalniczego istotny wpływ ma również skład i temperatura kąpieli zestalających. Na podstawie danych literaturowych do włókien z AlgNa i AlgAm_{kom} zastosowano kąpiele koagulacyjne o stężeniu 3% (

Tabela 19) [245,303,304]. Ze względu na wysokie stężenia roztworu AlgAm_{roz} i AlgAm_{par} konieczne było zwiększenie stężenia chlorku wapnia zarówno w kąpieli koagulacyjnej jak i plastykującej.

Tabela 19 Parametry procesu formowania włókien

Skład roztworu przędzalniczego	Skład kąpieli koagulacyjnej	Temperatura kąpieli koagulacyjnej	Skład kąpieli plastykującej	Temperatura kąpieli plastykującej
8% AlgNa	3% CaCl ₂	25°C	6% CaCl ₂	65°C
3% AlgAm _{kom}	3% CaCl ₂	25°C	6% CaCl ₂	65°C
15% AlgAm _{roz}	8% CaCl ₂	25°C	8% CaCl ₂	65°C
20% AlgAm _{par}	8% CaCl ₂	25°C	8% CaCl ₂	65°C

- **Właściwości mechaniczne**

Wytworzone włókna zostały scharakteryzowane pod względem właściwości mechanicznych - wytrzymałości właściwej i wydłużenia przy maksymalnej sile (Tabela 20).

Największymi wartościami masy liniowej charakteryzują się włókna wytworzone z roztworu AlgAm_{roz}, co skorelowane jest z wysokim stężeniem polimeru w roztworze. Najmniejszymi natomiast te z AlgAm_{kom}, co ma związek z niskim stężeniem roztworu. We włóknach z AlgAm_{par} i AlgAm_{roz}, widoczny jest największy wpływ rozciągu na masę liniową, co sprawia, że w prosty sposób można ją modyfikować w zależności od potencjalnego zastosowania.

Z analizy właściwości mechanicznych wynika, że zastosowanie wysokostężonych roztworów alginianu amonu- AlgAm_{par} i AlgAm_{roz} wpływa na zmniejszenie wartości wytrzymałości właściwej, jednak jednocześnie wydłużenie włókien wzrasta. Niemniej, włókna alginianowe nigdy nie charakteryzują się wysokimi właściwościami mechanicznymi ze względu na swoją amorficzną strukturę [305]. Nie jest to jednak przeszkodą w ich przetwórstwie, ponieważ aby wytworzyć włókninę minimalna wartość wytrzymałości na rozciąganie włókien musi wynosić 6-8 cN/tex [178].

Największymi wartościami wytrzymałości właściwej charakteryzowały się włókna z AlgAm_{kom}, jednak ich wydłużenie było równocześnie najmniejsze. Włókna z alginianu sodu charakteryzują się natomiast wytrzymałością właściwą w przedziale od 11,4 do 19,4 cN/tex i wydłużeniem od 2,8 do 4,3%. Włókna z roztworów AlgAm_{roz} natomiast wyróżniają się największymi wartościami wydłużenia, jednak odchylenie standardowe tych wartości również jest dość duże. Mimo tego ich wytrzymałość na zerwanie jest średnio najniższa ze wszystkich

wytworzonych włókien. Włókna z AlgAm_{par} natomiast niezależnie od wartości wyciągu i rozciągu cechują się stałą wartością wytrzymałości właściwej- od 11,19 do 11,87 cN/tex. Wartości ich wydłużenia, niezależnie od wartości parametrów procesu formowania, charakteryzują się niewielkimi wartościami odchylenia standardowego, co może świadczyć o dużej jednorodności włókien.

Tabela 20 Właściwości mechaniczne włókien alginianu wapnia

	Stężenie roztworu	Masa liniowa włókna (dtex)	Wyciąg filierowy (%)	Rozciąg (%)	Wytrzymałość właściwa (cN/tex)	Wydłużenie (%)
AlgNa	8%	1,50	+20	50	13,90	2,77±0,59
		1,48	+20	70	16,92	4,34±0,79
		2,34	+40	50	11,43	2,83±0,62
		1,68	+40	70	19,40	4,17±1,40
AlgAm _{kom}	3%	0,64	+20	50	14,07	2,18±1,06
		0,58	+20	70	18,73	3,04±0,96
		0,74	+40	50	19,56	3,82±1,42
		0,82	+40	70	14,54	3,79±0,97
AlgAm _{par}	20%	4,08	+20	50	11,33	6,94±0,28
		3,62	+20	70	11,37	3,28±0,34
		5,20	+40	50	11,19	4,40±0,38
		5,00	+40	70	11,87	4,32±0,47
AlgAm _{roz}	15%	5,00	+20	50	7,82	6,33±1,34
		3,40	+20	70	12,21	5,71±1,75
		6,06	+40	50	10,40	8,84±1,86
		4,32	+40	70	12,09	8,29±2,02

Nieco słabsze właściwości mechaniczne włókien z AlgAm_{par} i AlgAm_{roz} mogą również wynikać z niedostosowania parametrów procesu formowania włókien do charakterystyki płynów przedziałniczych. Zastosowane w pracy warunki

formowania włókien zostały zaczerpnięte z danych literaturowych i były one opracowane dla włókien otrzymywanych z roztworów alginianu sodu, jednak zostały użyte w niniejszej pracy, aby możliwe było porównanie dwóch technologii formowania włókien alginianowych. Uzyskanie włókien alginianowych z wykorzystaniem roztworów alginianu amonu o wyższych właściwościach mechanicznych wymaga realizacji dalszych prac badawczych nad optymalizacją procesu ich wytwarzania.

- **Analiza budowy makroskopowej włókien**

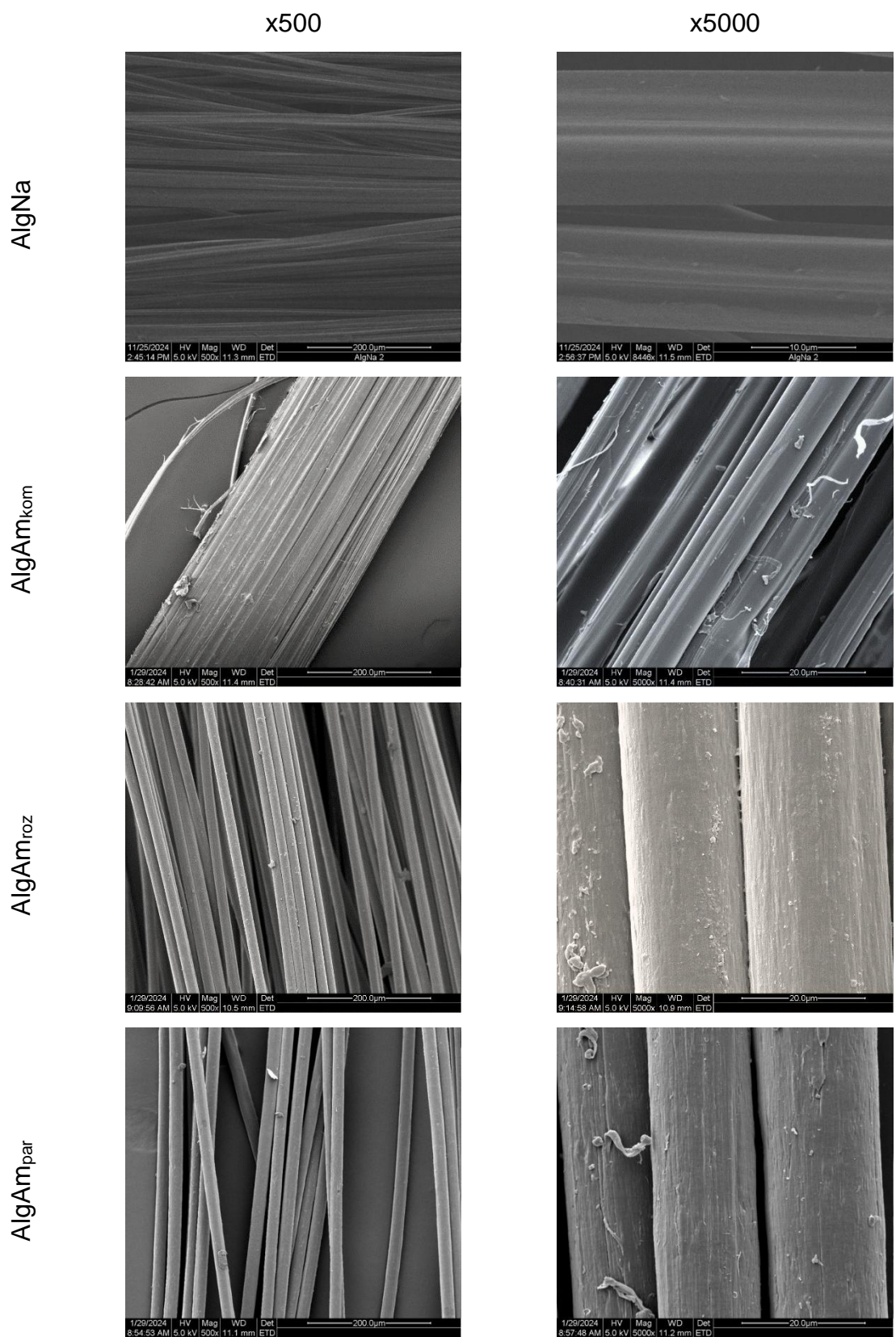
Do oceny zmian morfologicznych włókien wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową.

Na podstawie analizy obrazów widoków wzdłużnych włókien można stwierdzić, iż proces formowania włókien prowadzony przy wyciągu +20% i rozciągu 50% prowadzi do uzyskania włókien o niejednorodnej strukturze (Rys. 26). Na powierzchni wszystkich włókien występują rysy i szczeliny, jest to jednak typowe dla włókien formowanych z roztworu na mokro [161]. Największą ilością defektów charakteryzują się włókna z AlgAm_{kom}, co jest spowodowane wysoką porowatością tych włókien wynikającą z bardzo niskiego stężenia polimeru w płynie przędzalniczym. Widoczne jest również, że wiązka włókien jest „sklejona”. Na zjawisko to mają wpływ takie czynniki, jak skład i lepkość roztworu przędzalniczego, rodzaj zastosowanej kąpieli koagulacyjnej oraz rozciąganie lub obróbka końcowa włókien [306]. W strukturze AlgAm_{kom} występuje przewaga bloków guluronowych, co przyczynia się do szybszego żelowania i w konsekwencji nierównomierności strukturalnych.

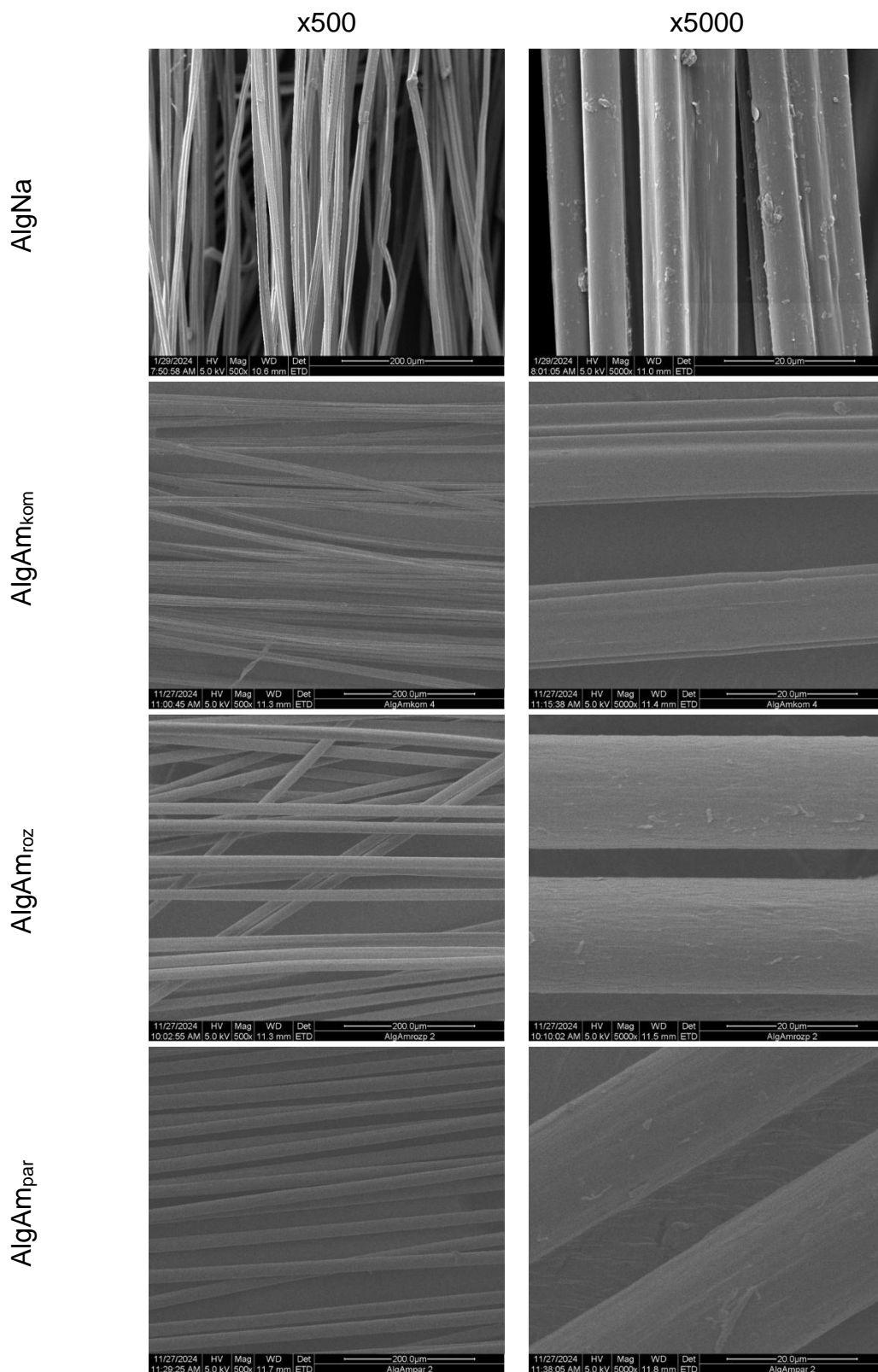
Włókna formowane przy tej samej wartości wyciągu (+20%), jednak przy wyższej wartości rozciągu (70%) charakteryzują się gładszą powierzchnią (Rys. 27). Jednak w przypadku włókien z AlgNa widoczne są zgrubienia i załamania.

Zmiana wartości wyciągu z +20% na +40% skutkuje formowaniem jeszcze bardziej jednorodnych włókien z AlgNa, AlgAm_{roz} i AlgAm_{par} (Rys. 28). Jednak w przypadku włókien z AlgAm_{kom} widoczne są rowki na całej ich powierzchni, co może świadczyć o zbyt wysokich wartościach rozciągu dla tych włókien, które ze względu na niską zawartość polimeru w płynie przędzalniczym mogą charakteryzować się bardzo wysoką porowatością [307].

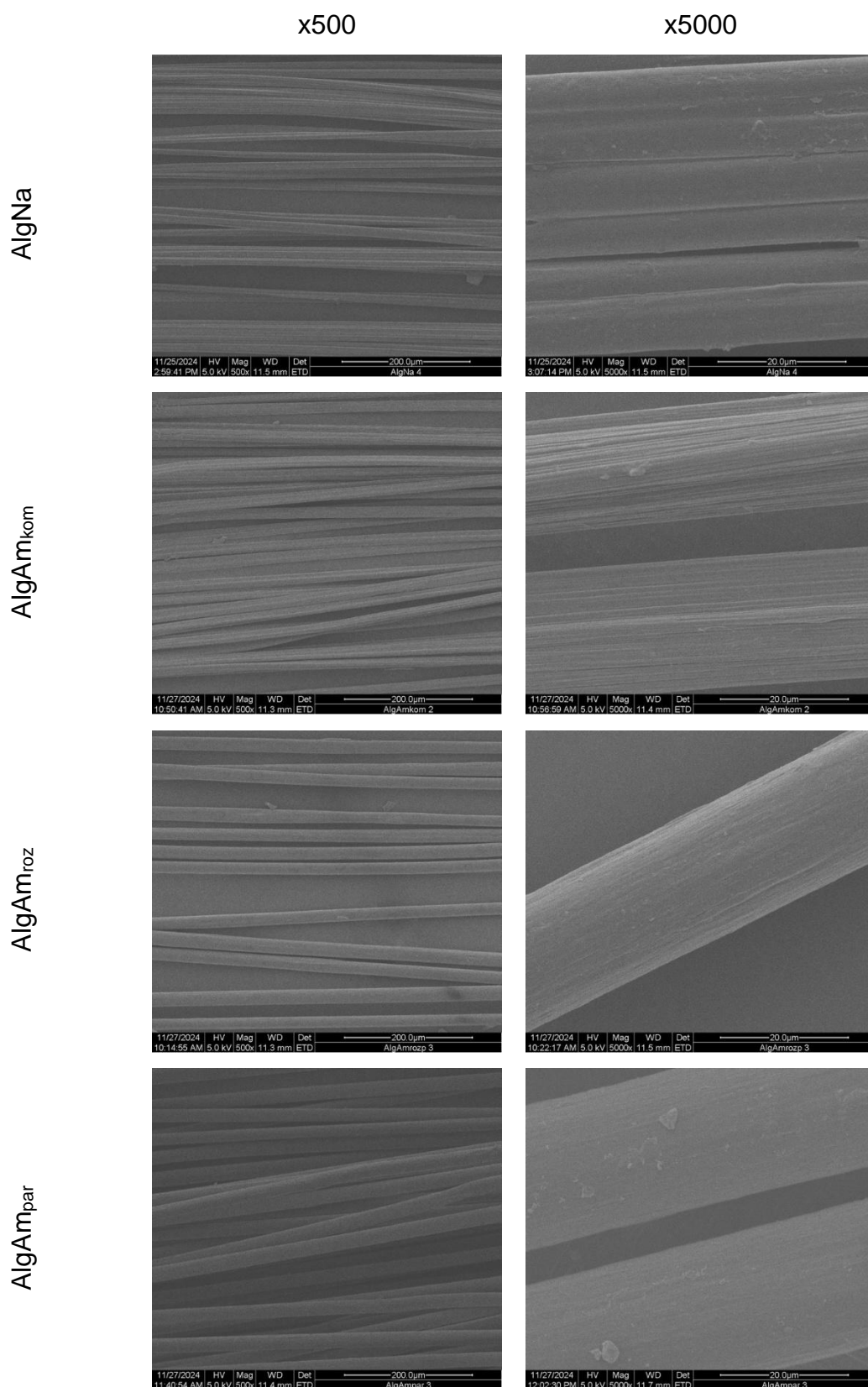
Zmiana wartości wyciągu filierowego z +20% do +40% z jednoczesną zmianą wartości rozciągu- z 50 do 70% pozwala na uzyskanie włókien z AlgAm_{roz} i AlgAm_{par} o najlepszej morfologii (Rys. 29). Mają one gładką powierzchnię pozbawioną defektów. Natomiast w przypadku włókien z AlgAm_{kom} widoczne są bruzdy i rysy. Dodatkowo na obrazie SEM przedstawiającym wiązkę włókien widać liczne zerwane włókna.



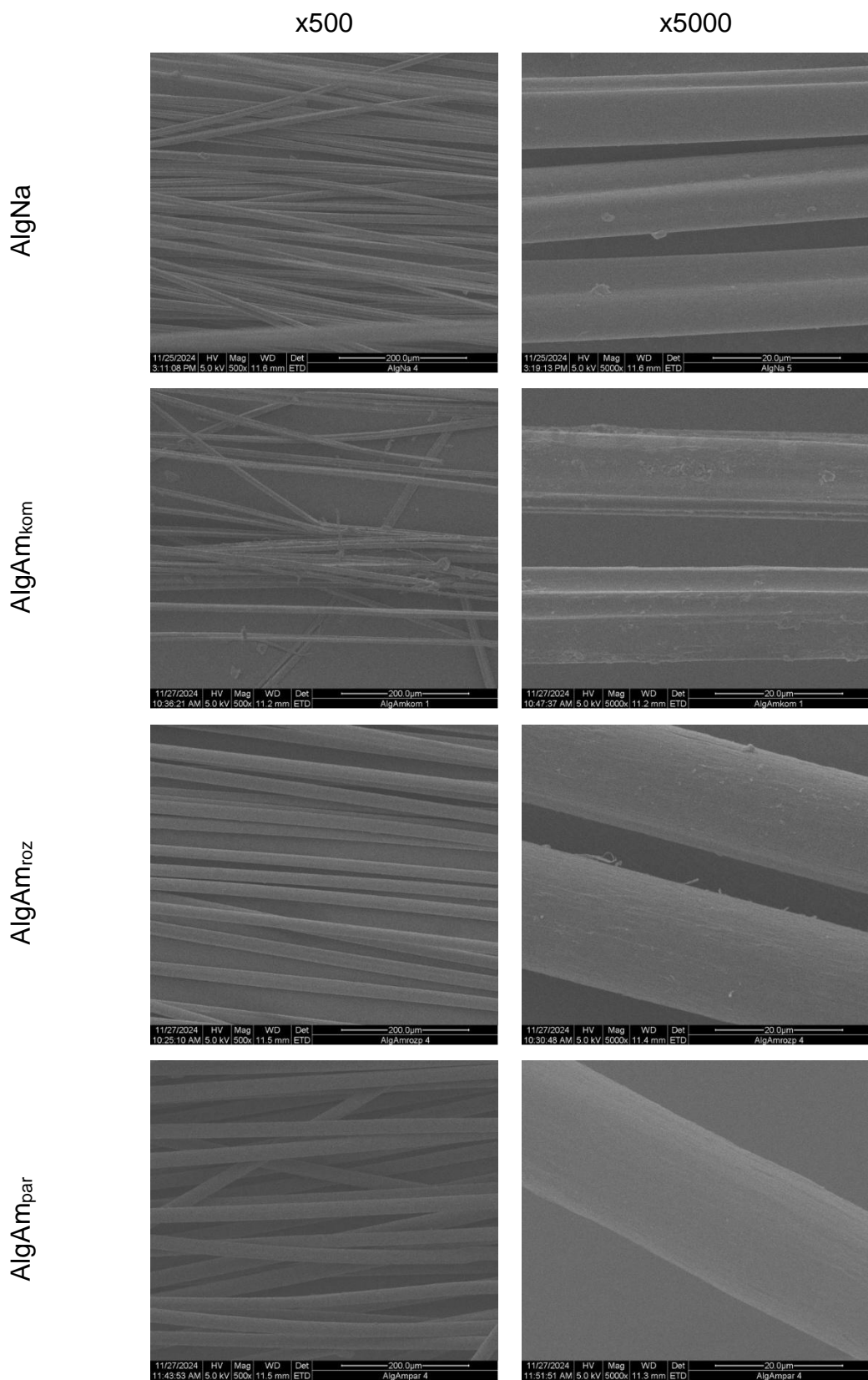
Rys. 26 Obrazy SEM włókien alginianu wapnia formowanych przy wartościach wyciągu +20 i rozciągu +50



Rys. 27 Obrazy SEM włókien alginianu wapnia formowanych przy wartościach wyciągu +20 i rozciągu +70



Rys. 28 Obrazy SEM włókien alginianu wapnia formowanych przy wartościach wyciągu +40 i rozciągu +50



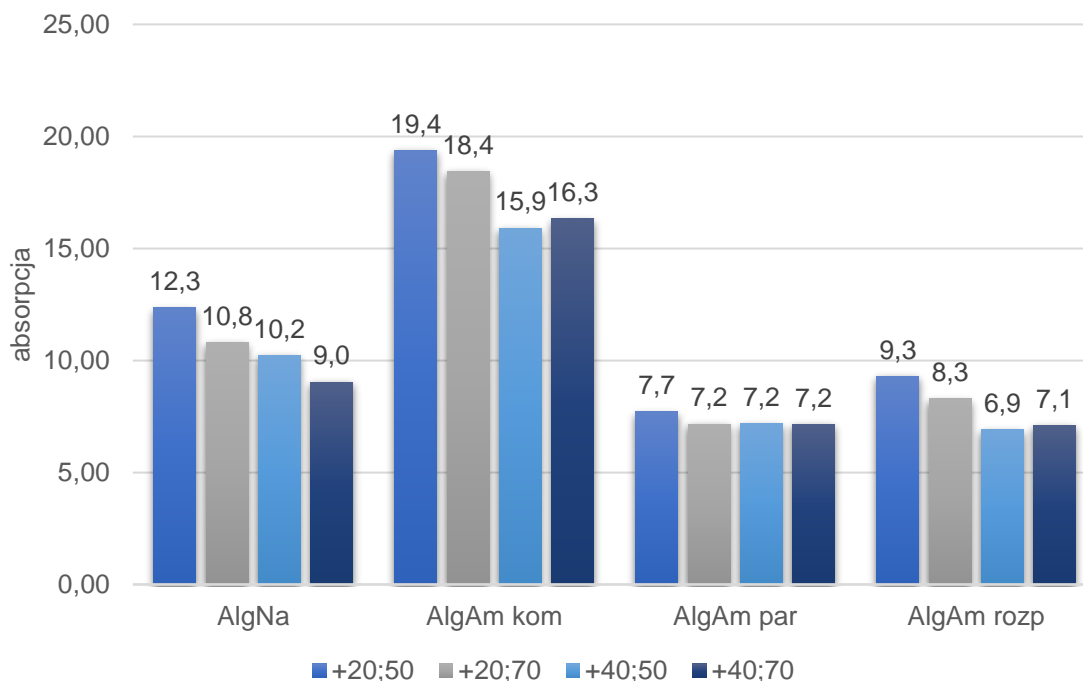
Rys. 29 Obrazy SEM włókien alginianu wapnia formowanych przy wartościach wyciągu +40 i rozciągu +70

- **Zdolności sorpcyjne włókien**

Zbadano również zdolności sorpcyjne wszystkich wytworzonych włókien (Rys. 30). W skład roztworu A używanego do badania zdolności sorpcyjnych włókien wchodzi NaCl i CaCl₂. Obecność dużej ilości jonów Na⁺ w roztworze prowadzi do wymiany jonów wapnia w włóknach na jony sodu, co może prowadzić do osłabienia usieciowania włókien, ponieważ jony sodu tworzą słabsze wiązania z grupami karboksylowymi alginianu niż jony wapnia.

Włókna z AlgAm_{kom} wykazują największą zdolność absorpcji roztworu A, jednocześnie jednak w trakcie badania przekształcają się w żel, tracąc pierwotną formę włókna. Wysoką absorpcją charakteryzują się też włókna z AlgNa, które ulegają częściowemu przekształceniu w żel. Może to mieć związek z niskimi stężeniami roztworów przedzalniczych używanych do ich formowania, ponieważ prowadzi to do uzyskania włókien porowatych. Najmniejsze wartości chłonności odpowiadają natomiast włóknom z AlgAm_{par.} I AlgAm_{kom}, które były formowane z wysokostężonych roztworów.

Na wartości absorpcji wpływają również parametry procesu formowania włókien – wyciąg filierowy i rozciąg. Wraz ze wzrostem tych parametrów widoczny jest spadek chłonności włókien. Zastosowanie większych wartości wyciągu prowadzi do bardziej uporządkowanego układu łańcuchów polimerowych w włóknach, co zmniejsza przestrzeń międzycząsteczkową, a tym samym ilość dostępnych dla płynu przestrzeni. Wyższe wartości rozciągu również się do tego przyczyniają, zmniejszając porowatość włókna.



Rys. 30 Zależność absorpcji cieczy przez włókna oz alginianu wapnia d parametrów procesu formowania włókien

3.4. Formowanie włókien z alginianu cynku i alginianu miedzi metodą z roztworu na mokro

- **Proces formowania włókien**

W celu dokonania oceny możliwości szerszego wykorzystania roztworów alginianu amonu do wytwarzania włókien alginianowych w ramach realizacji pracy przeprowadzono próby otrzymywania włókien z alginianu cynku i alginianu miedzi. Do tych badań wykorzystano AlgAm_{par} (Tabela 21). Włókna z AlgAm_{par} wykazywały bowiem lepsze właściwości mechaniczne oraz morfologiczne niż włókna z AlgAm_{roz}, stąd wybór 20% roztworu AlgAm_{par} do formowania włókien alginianu cynku i miedzi. W celach porównawczych zachowano te same wartości wyciągu filierowego i rozciągu.

Tabela 21 Parametry procesu formowania włókien alginianu cynku i miedzi

Skład roztworu przędzalniczego	Skład kąpieli koagulacyjnej	Temperatura kąpieli koagulacyjnej	Skład kąpieli plastykującej	Temperatura kąpieli plastykującej
20% AlgA _{mpar}	8% CaCl ₂	25°C	8% CaCl ₂	65°C
	3% CuCl ₂	25°C	6% CuCl ₂	65°C
	8% ZnCl ₂	25°C	8% ZnCl ₂	65°C

Stężenie kąpieli z chlorkiem miedzi zostały zmniejszone, ponieważ ilość soli miedzi potrzebna do wywołania żelowania jest mniejsza niż soli wapnia czy cynku [308].

- **Właściwości mechaniczne**

W tabeli 24 przedstawiono zestawienie właściwości mechanicznych zarówno włókien alginianu cynku jak i alginianu miedzi. Widoczne są znacznie wyższe wartości wytrzymałości właściwej oraz wydłużenia dla włókien alginianu cynku. Może to wynikać z faktu tworzenia się silnych i kierunkowych wiązań kowalencyjnych pomiędzy jonami cynku a grupami karboksylowymi alginianu [309]. Włókna koagulowane w ZnCl₂ są bardziej elastyczne i mają lepsze zdolności do rozciągania, co jest efektem słabszego usieciowania przez jony cynku.

Niższe wartości dla włókien z alginianu miedzi mogą wynikać ze sposobu wiązania miedzi przez alginian. Z uwagi na duże powinowactwo kationów miedzi szybkość żelowania jest bardzo wysoka na początku kontaktu, później jony muszą dyfundować przez tę warstwę, aby dotrzeć do roztworu wewnątrz włókien [310]. Silniejsze sieciowanie alginianu przez jony Cu²⁺ prowadzi do powstania zwartych włókien o niewielkiej elastyczności.

Włókna alginianowe zestalane w CaCl₂ i ZnCl₂ charakteryzują się podobnymi wartościami wytrzymałości właściwej. Jednak włókna z alginianu wapnia są zdecydowanie bardziej elastyczne. Najgorsze właściwości mechaniczne wykazują włókna z alginianu miedzi, co wynika z tego, że jony Cu²⁺ tworzą mniej wiązań jonowych z grupami karboksylowymi alginianu niż jony Ca²⁺ i Zn²⁺ [311].

Tabela 22 Właściwości mechaniczne włókien alginianu cynku, alginianu miedzi i alginianu wapnia

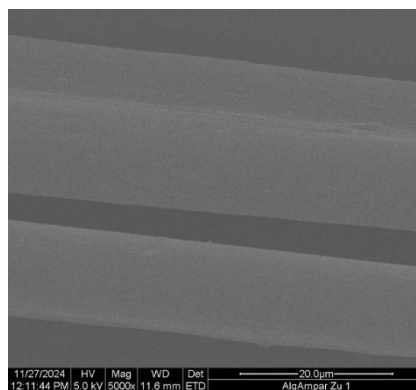
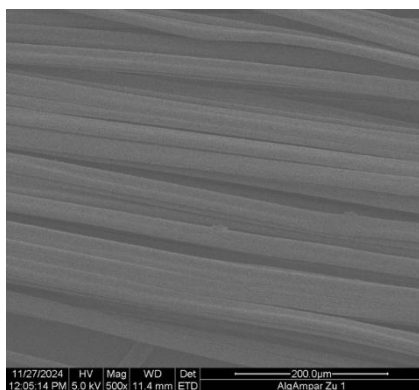
Skład kąpielii	Masa liniowa włókna (dtex)	wyciąg (%)	rozciąg (%)	Wytrzymałość właściwa (cN/tex)	wydłużenie (%)
ZnCl ₂	3,54			11,75	2,12±0,16
CuCl ₂	4,17	+20	50	6,44	1,58±0,36
CaCl ₂	4,08			11,33	6,94±0,28
ZnCl ₂	2,24			11,82	1,95±0,10
CuCl ₂	3,88	+20	70	4,93	0,96±0,05
CaCl ₂	3,62			11,37	3,28±0,34
ZnCl ₂	5,06			10,25	6,15±1,14
CuCl ₂	4,44	+40	50	8,85	1,46±0,12
CaCl ₂	5,20			11,19	4,40±0,38
ZnCl ₂	4,04			10,57	2,31±0,27
CuCl ₂	5,06	+40	70	9,22	2,05±0,21
CaCl ₂	5,00			11,87	4,32±0,47

* W celu łatwiejszej interpretacji w tabeli zostały powtórzone wyniki badań dla włókien z alginianu wapnia

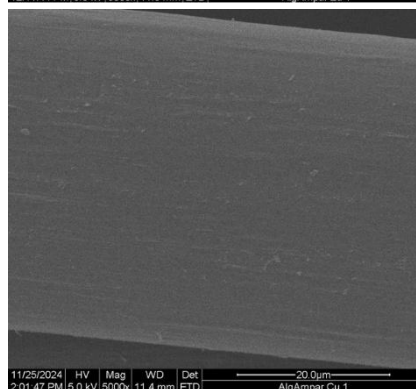
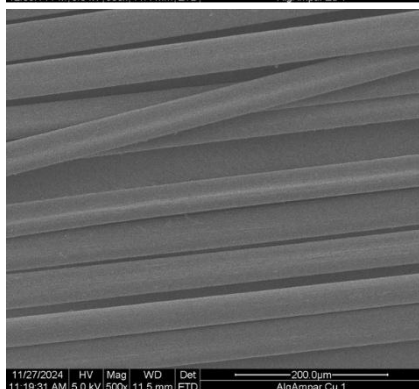
- **Analiza budowy makroskopowej włókien**

Analiza morfologii włókien formowanych z roztworów AlgAm_{par} i zestalanych w chlorku miedzi i chlorku cynku pozwala stwierdzić, że niezależnie od parametrów procesu, tj. wyciągu filierowego i rozciągu, charakteryzują się one gładkimi powierzchniami, pozbawionym znaczących defektów (Rys. 31-Rys. 34).

Zn

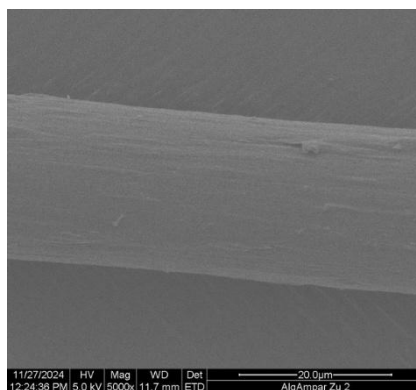
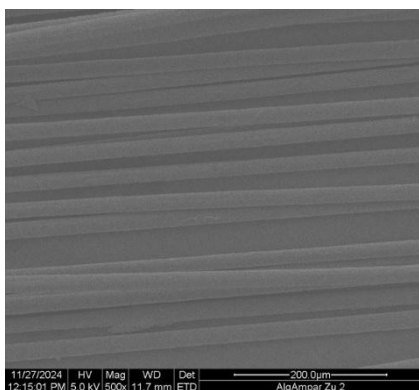


Cu

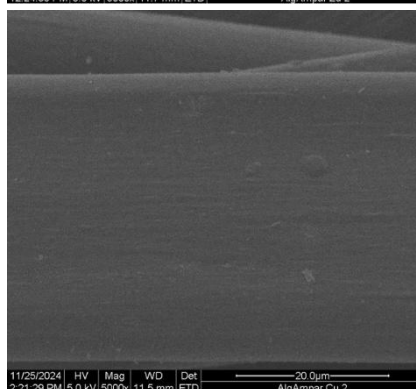
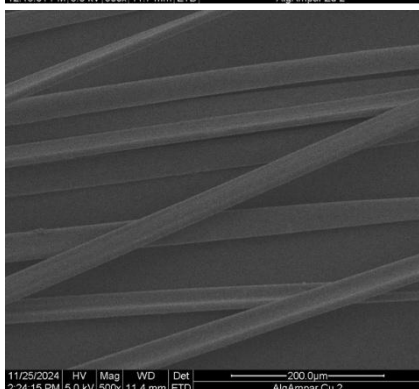


Rys. 31 Obrazy SEM włókien alginianu miedzi i cynku formowanych przy wyciągu filierowym +20 i rozciągu +50

Zn

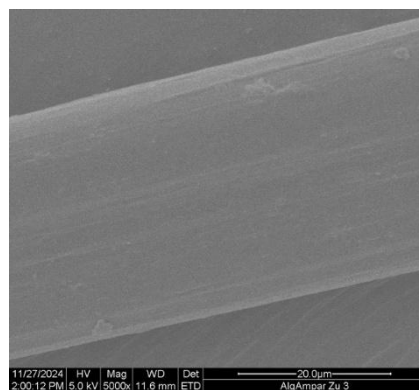
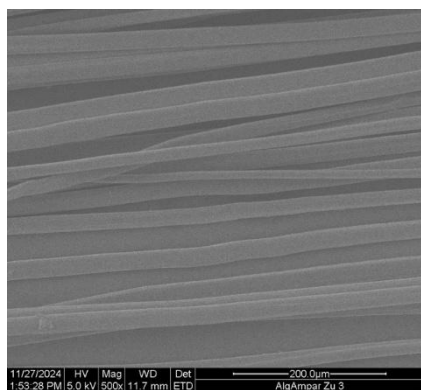


Cu

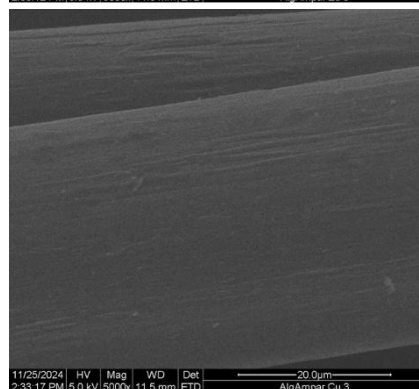
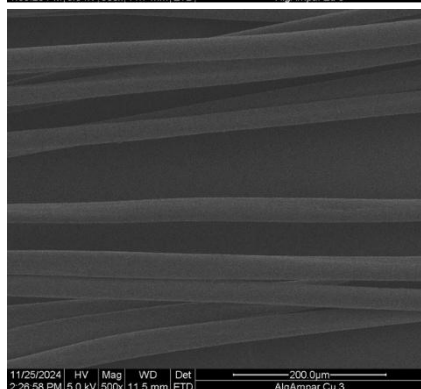


Rys. 32 Obrazy SEM włókien alginianu miedzi i cynku formowanych przy wyciągu filierowym +20 i rozciągu +70

Zn

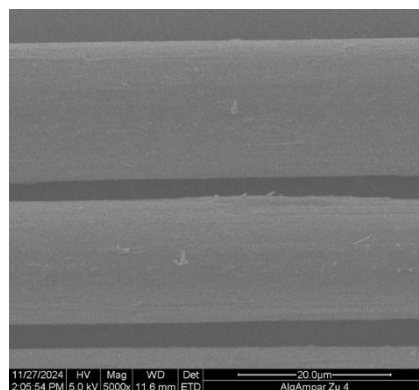
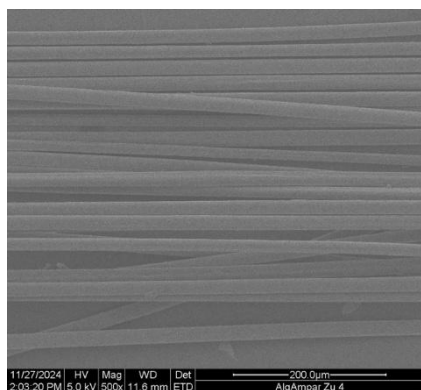


Cu

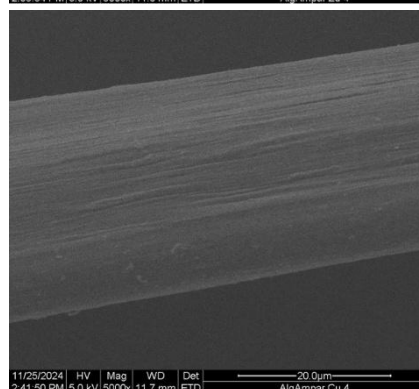
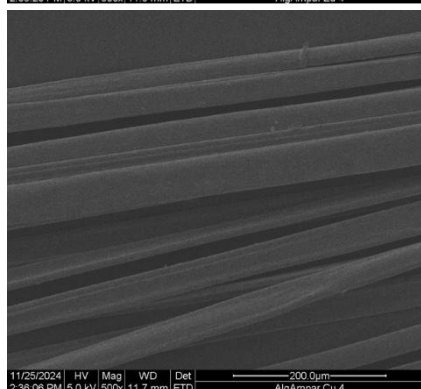


Rys. 33 Obrazy SEM włókien alginianu miedzi i cynku formowanych przy wyciągu filierowym 420 i rozciągu +50

Zn



Cu

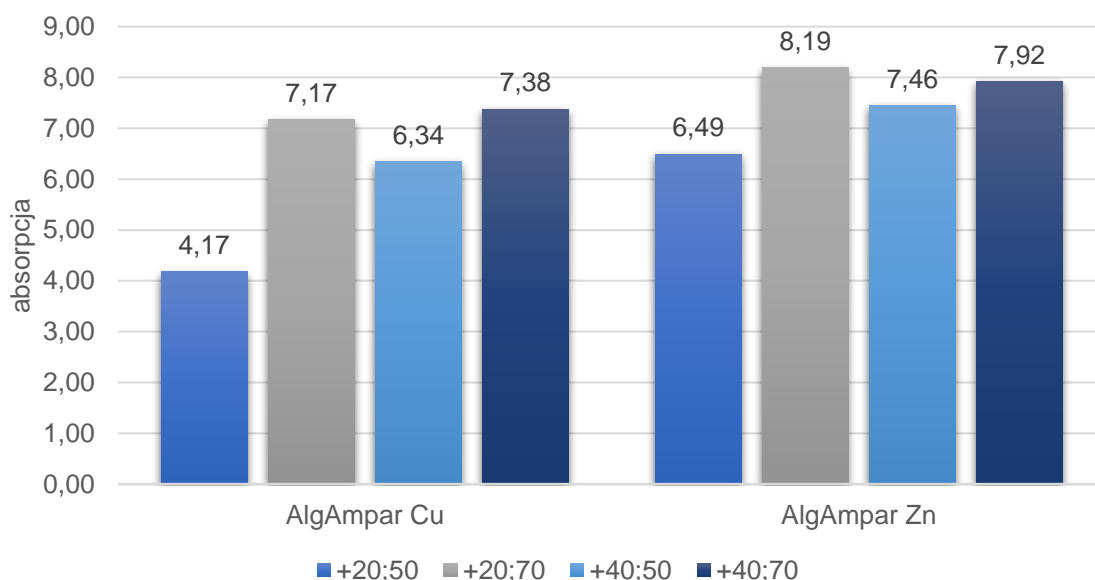


Rys. 34 Obrazy SEM włókien alginianu miedzi i cynku formowanych przy wyciągu filierowym +40 i rozciągu +70

- **Zdolności sorpcyjne włókien**

Oceniono też zdolności sorpcyjne włókien alginianu cynku i miedzi (Rys. 35). Włókna z roztworu AlgAmpar zestalane w CuCl_2 charakteryzują się mniejszą chłonnością cieczy A niż te zestalane w ZnCl_2 . Jony miedzi silniej sieciują włókna, co prowadzi do ich bardziej zwartej struktury, która utrudnia wchłanianie cieczy. Jony miedzi mogą też wpływać na zmniejszenie ilości wolnych grup karboksylowych w alginianie, co ogranicza zdolność włókien do wiązania wody.

Zarówno w przypadku włókien zestalanych do roztworu chlorku miedzi, jak i chlorku cynku, widoczny jest wpływ rozciągu na absorpcję przez nie roztworu A. Wzrost absorpcji może być efektem zwiększenia porowatości włókien.

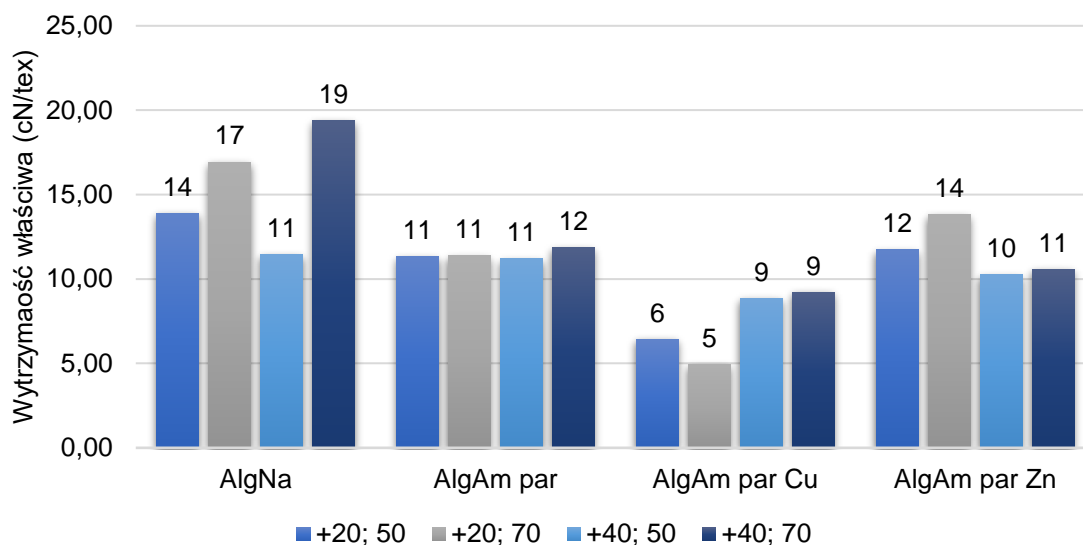


Rys. 35 Zależność absorpcji cieczy przez włókna alginianu miedzi i cynku od parametrów procesu formowania włókien

Podsumowanie

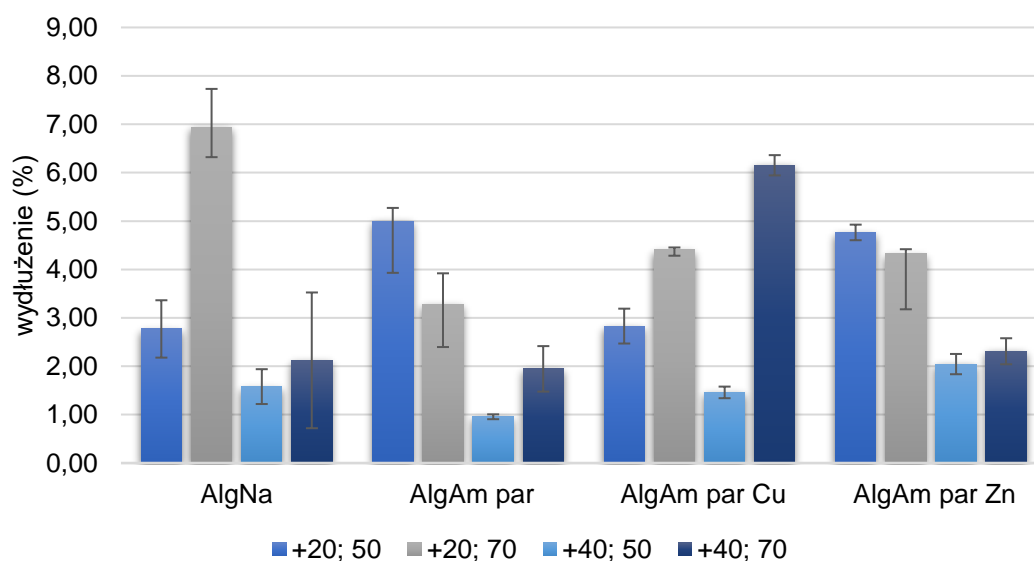
Włókna z alginianu amonu, niezależnie od składu kąpieli koagulacyjnych oraz parametrów procesu, cechują się niższymi wartościami wytrzymałości właściwej w porównaniu do włókien formowanych z roztworów alginianu sodu (**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**). Przy wartości rozciągu 50% włókna z alginianu amonu zestalane zarówno w chlorku wapnia jak i chlorku miedzi osiągają podobne wartości wytrzymałości, która w przypadku włókien alginianu miedzi znacząco spada przy rozciągu 70%. Dla włókien alginianu cynku również

lepszym wydaje się zastosowanie 50% rozciągu, ponieważ ich właściwości mechaniczne są wtedy lepsze.



Rys. 36 Wytrzymałość włókien z AlgNa i AlgAm_{par}

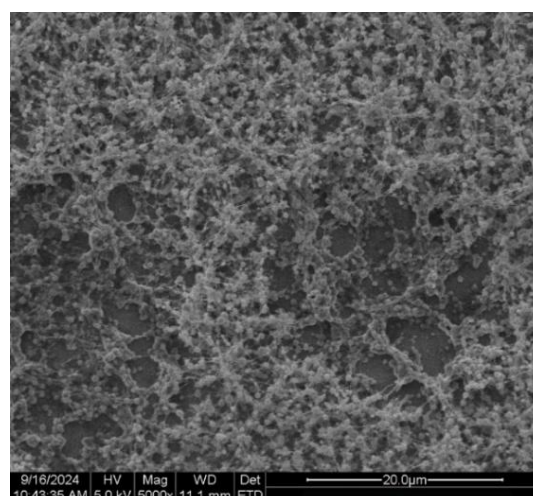
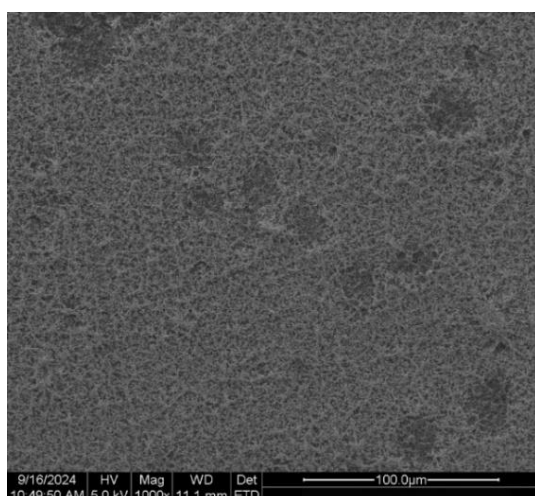
Porównując włókna z AlgNa i AlgAm_{par} można zauważyć, że te z alginianu amonu zestalane w CaCl₂ w większości charakteryzują się większymi wartościami wydłużenia (**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**). Widoczne jest, że zestalanie w ZnCl₂, z zastosowaniem odpowiednich warunków zestalania włókien (wyciąg filierowy +20%), również może zwiększyć wartość wydłużenia w stosunku do włókien z alginianu sodu. Natomiast włókna zestalane w CuCl₂ osiągają najniższe wartości wydłużenia.



3.5. Formowanie włókien metodą elektroprzędzenia

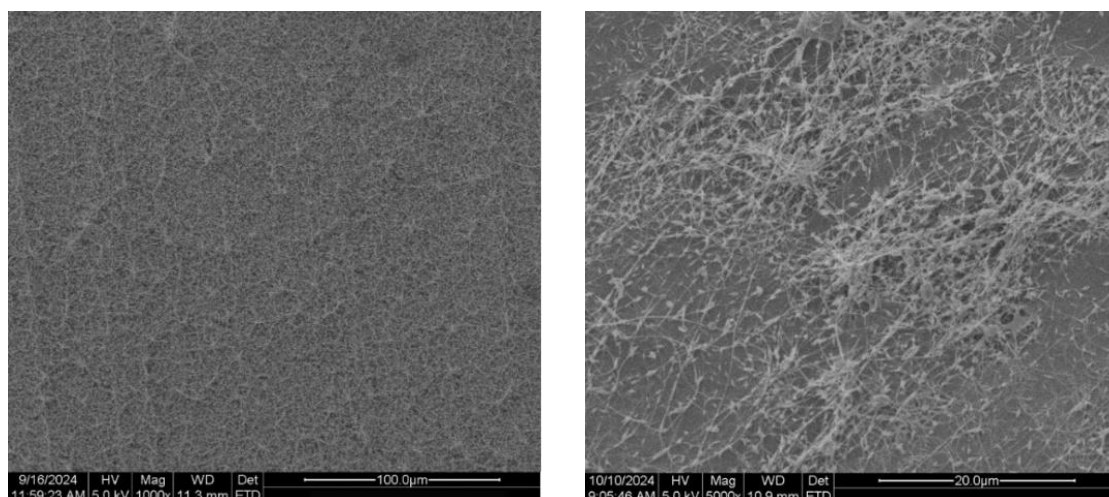
Włókna z AlgAm_{par} i AlgNa formowano również metodą elektroprzędzenia. W przeciwieństwie do metody z roztworu na mokro, alginiany nie mogą być elektroprzędzone z roztworu wodnego zawierającego tylko ten polimer, dlatego konieczny jest dodatek innego polimeru - w tym przypadku polialkoholu winylowego. Jadbabaei et al. [312] określili, że optymalny skład roztworu do formowania włókien metodą elektroprzędzenia to 6,5% PVA i 1% alginianu sodu w wodzie, co pozwala uzyskać włókna o średnicach mniejszych niż 0,17 μm . Safi i inni [313] wykazali natomiast, że włókna wytworzone z roztworu składającego się z 2% alginianu sodu i 8% PVA w wodzie pozwalają uzyskać jednorodne włókna o średnicy 118,3 nm. Tang et al. wytworzyli natomiast nanowłókna z wodnych roztworów zawierających 7,2% PVA i 0,8% alginianu sodu. Na podstawie analizy literatury do wytworzenia włókien z alginianu sodu wytypowano wodny roztwór 1% AlgNa i 6,5% PVA.

Analiza makroskopowa jest kluczowa w ocenie jakości włókien uzyskanych w procesie elektroprzędzenia, ponieważ pozwala na ocenę morfologii włókien, ilości zgrubień oraz jednorodności maty. Poniżej przedstawione są obrazy SEM włókien formowanych z alginianu sodu i PVA. Włókna z roztworu zawierającego 1% AlgNa (Rys. 38) charakteryzują się bardzo dużą ilością zgrubień, widoczne są też miejsca, w których nie ma włókien, co może wynikać ze zbyt niskiego stężenia roztworu przędzalniczego.



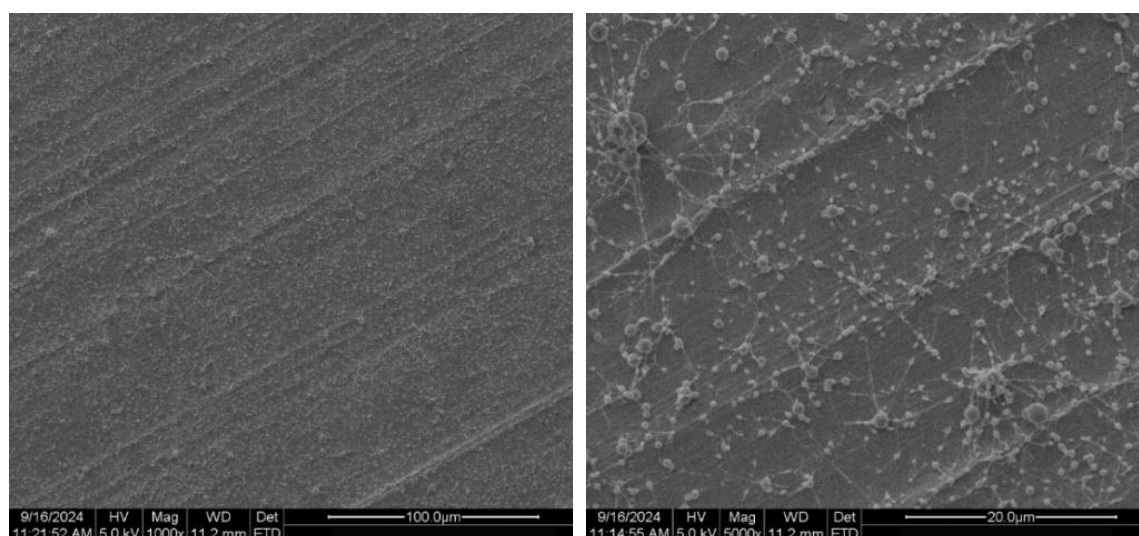
Rys. 38 Obrazy SEM włókien z wodnego roztworu 1% AlgNa i 6,5% PVA wytworzonych metodą elektroprzędzenia

Zwiększenie stężenia alginianu sodu do 2% poprawia morfologię, widoczna jest mniejsza liczba zgrubień i bardziej jednorodna struktura maty (Rys. 39).



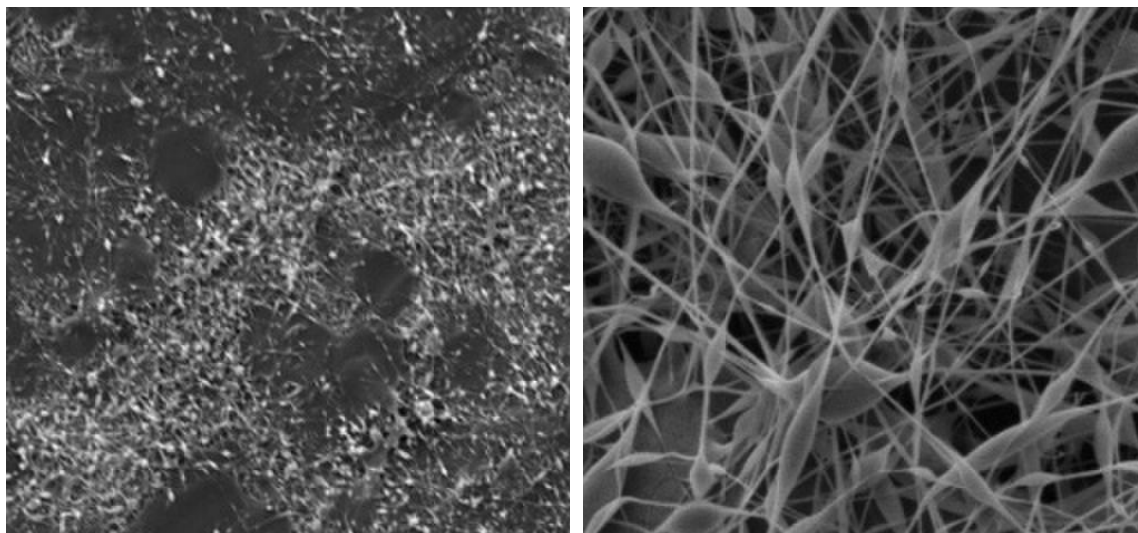
Rys. 39 Obrazy SEM włókien z wodnego roztworu 2% AlgNa i 6,5% PVA wytworzonych metodą elektroprzędzenia

W procesie elektroprzędzenia zastosowano również roztwory AlgAm_{par}. Ze względu na większą lepkość dynamiczną pozorną roztworów wytworzonych alginianów amonu niż alginianu sodu, do formowania nanowłókien użyto wodnych roztworów zawierających od 4 do 8% AlgAm_{par} i 6,5% PVA, aby możliwe było ich porównanie ze strukturami z alginianu sodu. Lepkość zarówno 4% jak i 6% roztworów przędzalniczych była zbyt niska. W obydwu przypadkach widoczne są krople roztworu na powierzchni maty.



*Rys. 40 Obrazy SEM włókien z wodnego roztworu 4% AlgAm_{par} i 6,5% PVA
wytworzonych metodą elektroprzędzenia*

W przypadku 4% AlgAm_{par} (Rys. 40) widoczne są nieliczne włókna z wieloma zgrubieniami, natomiast w przypadku 6% AlgAm_{par} (Rys. 41) zauważyć można włókna, jednak posiadają one dużo zgrubień.

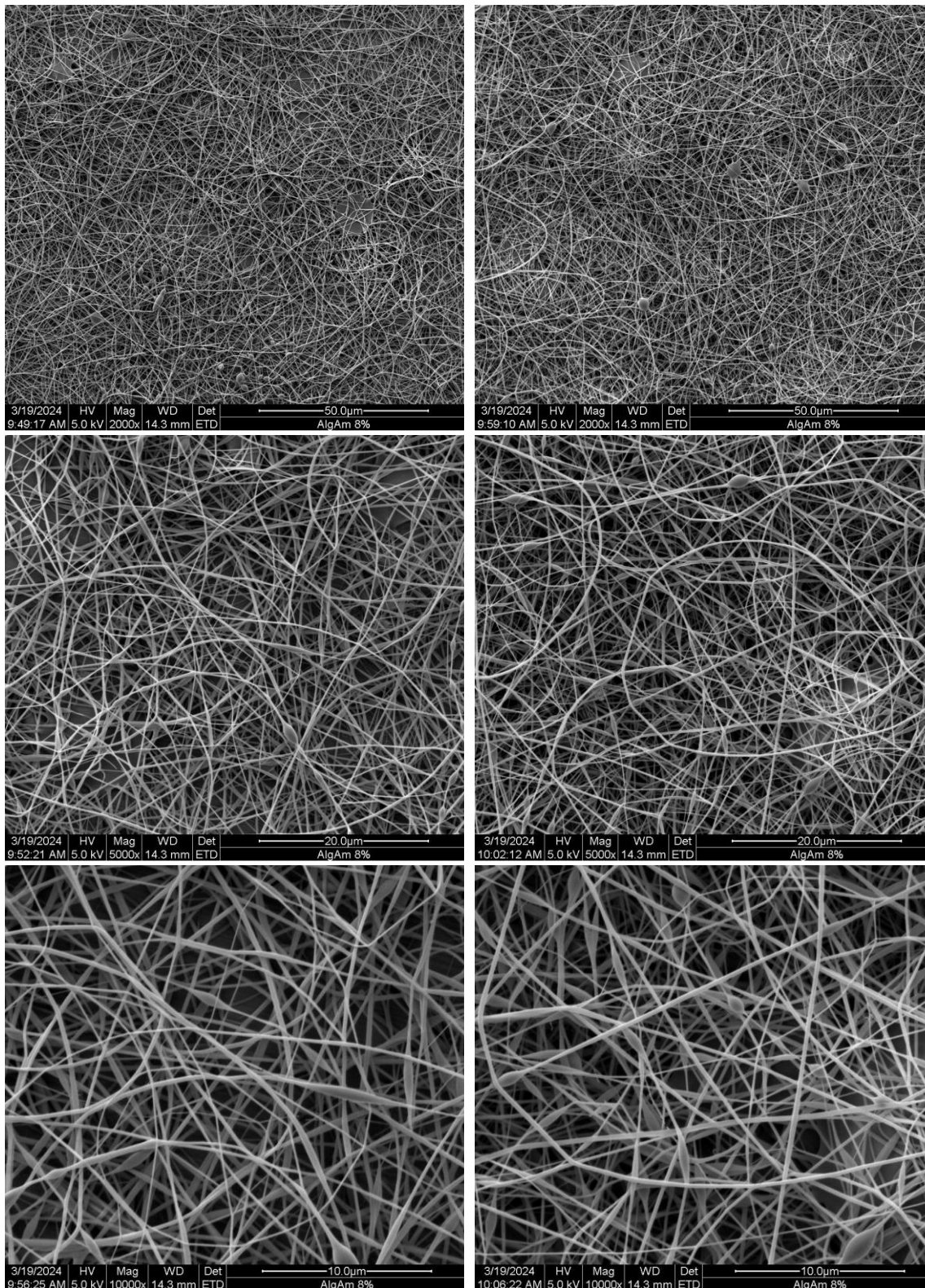


*Rys. 41 Obrazy SEM włókien z wodnego roztworu 6% AlgAm_{par} i 6,5% PVA
wytworzonych metodą elektroprzędzenia*

Zwiększenie stężenia roztworu do 8% AlgAm_{par} sprawia, że wytworzone włókna są bardziej jednorodne, a wraz ze zwiększeniem odległości między igłą a kolektorem zmniejsza się ich średnica (Rys. 42).

8% AlgAm_{par} 6,5% PVA
Odległość między igłą a kolektorem:
20 cm

8% AlgAm_{par} 6,5% PVA
Odległość między igłą a kolektorem:
30 cm



Rys. 42 Obrazy SEM włókien z AlgAm_{par} wytworzonych metodą elektroprzędzenia

Analiza wartości średnic wskazuje na większą jednorodność włókien z roztworu 8% AlgAm_{par} i 6,5% PVA formowanych w odległość między igłą a kolektorem wynoszącej 20 cm (Tabela 23). Wartości średniej i mediany są niemal identyczne, co wskazuje na symetrię rozkładu danych. Wartość skośności jest bliska 0, co oznacza, że rozkład jest symetryczny, jednak wartość kurtozy sugeruje, że rozkład jest bardziej płaski niż rozkład normalny [314].

Tabela 23 Parametry statystyczne rozkładu pomiarów średnic włókien z AlgAm_{par} formowanych metodą elektroprzędzenia

Odległość między igłą a kolektorem	30 cm	20cm
Histogram		
	<p>średnica (μm)</p>	<p>średnica (μm)</p>
Średnia	0,128	0,172
Mediana	0,108	0,171
Odchylenie standardowe	0,057	0,073
Skośność	1,3	0,0
Kurtoza	2,1	-0,8

4. Podsumowanie i wnioski

Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania alginianu amonu w procesie formowania włókien alginianowych. Założono, że możliwe będzie uzyskanie wysokostężonych roztworów, dzięki czemu możliwe będzie wytworzenie włókien alginianowych z wysoką wydajnością, przy jednocześnie uzyskiwaniu odpowiednio wysokich właściwościach mechanicznych.

Pierwszym etapem badań było opracowanie procesu modyfikacji kwasu alginowego w celu otrzymania roztworów alginianu amonu. W oparciu o analizę danych literaturowych wytypowano dwie metody możliwe do adaptacji na potrzeby sporządzenia roztworów do procesu formowania włókien metodą z roztworu na mokro. Pierwsza metoda polegała na syntezie alginianu amonu z kwasu alginowego w fazie gaz-ciało stałe, z którego następnie sporządzano wodne roztwory. Na podstawie przeprowadzonych badań wytypowano warunki procesu syntezy alginianu amonu w fazie gaz-ciało stałe. Ustalono, iż z punktu widzenia uzyskania pełnego stopnia podstawienia kwasu alginowego jonami amonowymi, korzystne jest prowadzenie procesu ekspozycji kwasu alginowego na amoniak w fazie gazowej w czasie 96 godzin. Realizacja procesu w czasie dłuższym niż 96 godzin nie powoduje już dalszych zmian w strukturze polimeru, co potwierdzono wynikami badań struktury cząsteczkowej wykonanej z wykorzystaniem metody spektroskopii w podczerwieni. Stopień podstawienia grup kwasowych grupami amonowymi w kwasie alginowym osiąga po tym czasie maksymalny poziom.

Druga analizowaną w pracy metodą otrzymywania roztworów alginianu amonu polegała na bezpośrednim rozpuszczaniu kwasu alginowego w wodnym roztworze amoniaku. Na podstawie analizy właściwości reologicznych roztworów zawierających różne ilości amoniaku wykazano, iż najniższą lepkość dynamiczną pozorną uzyskuje się dla roztworów, w których udział amoniaku stanowił dwukrotność ilości teoretycznej koniecznej do całkowitego przereagowania kwasu alginowego w alginian amonu. Ustalono, iż optymalnym jest dodanie 2,9% amoniaku podczas sporządzania 15% roztworów alginianu amonu z wykorzystaniem kwasu alginowego.

Kolejnym etapem badań była ocena możliwości wykorzystania roztworów alginianu amonu w procesie formowania włókien z roztworu na mokro. Wykorzystany w pracy komercyjnie dostępny alginian amonu (AlgAm_{kom})

charakteryzuje się wysoką masą cząsteczkową i stabilnością podczas przechowywania, co potwierdziły wyniki badań procesu przyspieszonego starzenia. Jednocześnie z powodu jego wysokiej masy cząsteczkowej w procesie formowania włókien możliwe było stosowanie roztworów przedzalniczych o stężeniu wynoszącym jedynie 3%. Wytworzone z tego polimeru włókna charakteryzowały się wysokimi wartościami wytrzymałości właściwej, co potwierdza znana zależność korzystnego wpływu wysokiej masy cząsteczkowej polimeru na właściwości mechaniczne włókien. Wytworzone w ramach realizacji pracy alginiany amonu (AlgAm_{roz} i AlgAm_{par}) mają mniejszą masę cząsteczkową i tworzą stabilne w czasie, jednorodne roztwory, które charakteryzują się relatywnie niskimi wartościami lepkości dynamicznej pozornej nawet przy stężeniu 15%. Jest to stężenie dwukrotnie wyższe, w porównaniu do stężeń roztworów uzyskanych dla alginianu sodu. W przypadku sporządzania wysokostężonych roztworów alginianu amonu poprzez rozpuszczanie kwasu alginowego w wodnym roztworze amoniaku możliwe było uzyskanie roztworów przedzalniczych o wysokiej przędliwości, o stężeniu 15%, z których możliwe było uzyskanie dobrej jakości włókien z alginianu wapnia. W przypadku sporządzania roztworów alginianu amonu otrzymanego poprzez syntezę w fazie gaz-ciało stałe możliwe było uzyskanie roztworów o stężeniu 20%, które dawały możliwość prowadzenia stabilnego procesu formowania włókien z alginianu wapnia metodą z roztworu na mokro. Włókna, które uzyskano w ramach realizacji pracy charakteryzowały się nieco niższą wytrzymałością w porównaniu do włókien otrzymywanych z roztworu alginianu sodu. Istotnym jest, iż wydajność tego procesu była 2,5 krotnie wyższa w porównaniu do klasycznego procesu formowania włókien alginianowych z wykorzystaniem jako płynu przedzalniczego alginianu sodu. Oprócz włókien z alginianu wapnia w ramach realizacji pracy wytworzono również włókna z alginianu miedzi oraz alginianu cynku, charakteryzujące się nieco niższą lub zbliżoną wytrzymałością właściwą w porównaniu do włókien z alginianu wapnia. Istotnym jest, iż zastosowane w pracy warunki formowania włókien były typowe dla procesu formowania włókien alginianowych z roztworów alginianu sodu i wysoce prawdopodobne jest, iż w wyniku procesu optymalizacji procesu formowania możliwe będzie uzyskanie wyższych właściwości mechanicznych dla włókien formowanych z roztworów alginianu amonu.

Udowodniono w ten sposób postawioną w pracy hipotezę dotyczącą możliwości wytworzenia różnego typu włókien alginianowych metodą z roztworu na mokro z wykorzystaniem wysokostężonych roztworów alginianu amonu, przy jednoczesnym uzyskaniu parametrów wytrzymałościowych włókien na odpowiednio wysokim poziomie, umożliwiającym ich przerób włókienniczy.

Analiza procesu formowania włókien metodą roztworu na mokro pozwala wyciągnąć następujące wnioski o charakterze ogólnym:

- możliwe jest formowanie różnego typu włókien z alginianowych wysokostężonych roztworów alginianów amonu,
- włókna alginianowe formowane z wysokostężonych roztworów alginianu charakteryzują się wytrzymałością właściwą na poziomie około 12 cN/tex, co jest niższą wartością w porównaniu do włókien formowanych z roztworów alginianu sodu przy zastosowaniu analogicznych warunków procesu formowania, jednakże umożliwia przerób tego typu włókien klasycznymi technikami włókienniczymi,
- uzyskane w ramach realizacji pracy włókna z wykorzystaniem roztworów alginianu amonu charakteryzują się wyższymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu niż włókna alginianowe wytworzone z roztworów alginianu sodu,
- włókna alginianowe wytworzone z roztworów alginianu amonu cechują się jednorodną, pozbawioną defektów powierzchnią, co związane jest najprawdopodobniej ze znacząco wyższym stężeniem tych roztworów w porównaniu do roztworów alginianu sodu. Skutkuje to uzyskiwaniem włókien o znacząco niższej porowatości przejawiającej się brakiem występowaniu na powierzchni włókien charakterystycznych dla klasycznych włókien alginianowych rys i szczelin.

Kolejnym etapem badań była ocena możliwości wytworzenia włókien metodą elektroprzędzenia z wykorzystaniem roztworów alginianu amonu. Opisane w literaturze przykłady wytwarzania włókien alginianowych wymagają wykorzystania do procesu polimeru pomocniczego w ilości przekraczającej udział alginianu [315]. Jest to konieczne ze względu na fakt, iż roztwory alginianu sodu charakteryzują się bardzo niską przędliwością. Dzięki zastosowaniu płynów przędzalniczych opartych na alginianie amonu możliwe jest użycie roztworów o znacznie wyższym stężeniu w porównaniu do tradycyjnego podejścia z

wykorzystaniem alginianu sodu. Ponadto roztwory te charakteryzują się wysoką przędlnością, co dało możliwość zastosowania roztworów, w których udział alginianu przewyższał udział polimeru pomocniczego.

Takie podejście nie tylko poprawia wydajność procesu, ale także umożliwia tworzenie włókien o właściwościach, które mogą znaleźć zastosowanie w szerokim spektrum nowoczesnych technologii.

Analiza procesu formowania włókien metodą elektroprzędzenia pozwala wyciągnąć następujące wnioski o charakterze ogólnym:

- zastosowanie 8% roztworów alginianu amonu, z dodatkiem PVA jako polimeru wspomagającego, umożliwia uzyskanie wysokiej jakości jednorodnych włókien metodą elektroprzędzenia,
- proces wytwarzania włókien metodą elektroprzędzenia z wykorzystaniem alginianu amonu daje możliwość stosowania płynów przędzalniczych o bardzo wysokim stężeniu w porównaniu do procesu z wykorzystaniem alginianu sodu,
- dzięki wykorzystaniu roztworów alginianu amonu możliwe jest prowadzenie procesu elektroprzędzenia włókien alginianowych, w których udział tego surowca przewyższa udział polimeru pomocniczego.

Bibliografia

- [1] C.H. Goh, P.W.S. Heng, L.W. Chan, Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications, *Carbohydr Polym* 88 (2012) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.012>.
- [2] K. Sreekumar, B. Bindhu, Alginate: a Potential Biopolymer from Brown Algae, *Mat Int* 2020 (2020) 433.
- [3] X. Guo, Y. Wang, Y. Qin, P. Shen, Q. Peng, Structures, properties and application of alginate: A review, *Int J Biol Macromol* 162 (2020) 618–628. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.180>.
- [4] N. Lagopati, E.A. Pavlatou, Advanced Applications of Biomaterials Based on Alginate, *Am J Biomed Sci Res* 9 (2020) 47–53. <https://doi.org/10.34297/ajbsr.2020.09.001350>.
- [5] X. Xu, M. Wan, Characterization and Immunological Evaluation of Low-Molecular-Weight Alginate Derivatives, *Curr Top Med Chem* 16 (2016). <https://doi.org/10.2174/1568026615666150827101239>.
- [6] Y. Matsumoto, D. Ishii, T. Iwata, Synthesis and characterization of alginate ester derivatives, *Carbohydr Polym* 171 (2017) 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.001>.
- [7] I. Braccini, R.P. Grasso, S. Pe, Conformational and configurational features of acidic polysaccharides and their interactions with calcium ions: a molecular modeling investigation, *Carbohydr Res* 317 (1999) 119–130.
- [8] M. Szekalska, A. Puciłowska, E. Szymańska, P. Ciosek, K. Winnicka, Alginate: Current Use and Future Perspectives in Pharmaceutical and Biomedical Applications, *Int J Polym Sci* 2016 (2016). <https://doi.org/10.1155/2016/7697031>.
- [9] S. Myklestad, Ion-exchange Properties of Brown Algae. I., *J. Appl. Chem.* 18 (1968) 30–36.
- [10] D.J. McHugh, A guide to the seaweed industry, *FAO Fisheries Technical Paper No.441*, Rome, 2003.
- [11] E.C.C. Stanford, On algin: a new substance obtained from some of the commoner species of marine algae, *Chern. News*, 47 (1883).

- [12] E.C.C. Stanford, On the economic applications of seaweeds, *J. Soc. Arts* 32 (1884).
- [13] A. Krefting, An Improved Method of 'Jloeating Seaweed to obtain Valuable Products Therefrom, British Patent No. 11,538., 1896.
- [14] A. Hussinovutch, *Hydrocolloid applications*, Springer Science+Business Media Dordrecht, 1997. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(00\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00077-7).
- [15] W.H. McNeely, *Algin in Industrial Gums*, Academic Press, New York, 1959.
- [16] Algin Market Size, Share & Trends Analysis Report, 2021 - 2028, n.d. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/alginate-market>.
- [17] Global Algin Market Size, 2020 - 2026, n.d. <https://www.kbvresearch.com/alginate-market/>.
- [18] J. Velazquez-Lucio, R.M. Rodríguez-Jasso, L.M. Colla, A. Sáenz-Galindo, D.E. Cervantes-Cisneros, C.N. Aguilar, B.D. Fernandes, H.A. Ruiz, Microalgal biomass pretreatment for bioethanol production: A review, *Biofuel Research Journal* 5 (2018) 780–791. <https://doi.org/10.18331/BRJ2018.5.1.5>.
- [19] V.K. Dhargalkar, N. Pereira, Seaweed : Promising Plant of the Millennium, *Sci Cult* 71 (2005) 60–66. <http://drs.nio.org/drs/handle/2264/489>.
- [20] R.L. Chapman, Algae : the world ' s most important “ plants ”— an introduction, *Mitig Adapt Strateg Glob Change* (2013) 18 (2013) 5–12. <https://doi.org/10.1007/s11027-010-9255-9>.
- [21] J. Ju, J. Yang, W. Zhang, Y. Wei, H. Yuan, Y. Tan, Seaweed polysaccharide fibers: Solution properties, processing and applications, *J Mater Sci Technol* 140 (2023) 1–18. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2022.07.053>.
- [22] J. Magpusao, I. Oey, B. Kebede, Opportunities and Challenges of Algal Protein Extraction and Production, in: K. Knoerzer, K. Muthukumarappan (Eds.), *Innovative Food Processing Technologies: A Comprehensive Review*, Elsevier, 2021: pp. 216–233. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.23026-6>.

- [23] H. Bojorges, A. López-Rubio, A. Martínez-Abad, M.J. Fabra, Overview of alginate extraction processes: Impact on alginate molecular structure and techno-functional properties, *Trends Food Sci Technol* 140 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.104142>.
- [24] S.L. Holdt, S. Kraan, Bioactive compounds in seaweed: Functional food applications and legislation, *J Appl Phycol* 23 (2011) 543–597. <https://doi.org/10.1007/s10811-010-9632-5>.
- [25] P. Ramnani, R. Chitarrari, K. Tuohy, J. Grant, S. Hotchkiss, K. Philp, R. Campbell, C. Gill, I. Rowland, In vitro fermentation and prebiotic potential of novel low molecular weight polysaccharides derived from agar and alginate seaweeds, *Anaerobe* 18 (2012) 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.ANAEROBE.2011.08.003>.
- [26] A.A. Salmeán, D. Duffieux, J. Harholt, F. Qin, G. Michel, M. Czjzek, W.G.T. Willats, C. Hervé, Insoluble (1 → 3), (1 → 4)-β-D-glucan is a component of cell walls in brown algae (Phaeophyceae) and is masked by alginates in tissues, *Scientific Reports* 2017 7:1 7 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03081-5>.
- [27] T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Res* 37 (2003) 4311–4330. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00293-8).
- [28] W.A.P. Black, The seasonal variation in the cellulose content of the common Scottish Laminariaceae and Fucaceae, *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 29 (1950) 379–387. <https://doi.org/10.1017/S0025315400055429>.
- [29] P. Schiener, K.D. Black, M.S. Stanley, D.H. Green, The seasonal variation in the chemical composition of the kelp species *Laminaria digitata*, *Laminaria hyperborea*, *Saccharina latissima* and *Alaria esculenta*, *J Appl Phycol* 27 (2015) 363–373. <https://doi.org/10.1007/S10811-014-0327-1>.
- [30] J. Velazquez-Lucio, R.M. Rodríguez-Jasso, L.M. Colla, A. Sáenz-Galindo, D.E. Cervantes-Cisneros, C.N. Aguilar, B.D. Fernandes, H.A. Ruiz, Microalgal biomass pretreatment for bioethanol production: A review, *Biofuel Research Journal* 5 (2018) 780–791. <https://doi.org/10.18331/BRJ2018.5.1.5>.

- [31] B.H.A. Rehm, Bacterial polymers: biosynthesis, modifications and applications, *Nature Reviews Microbiology* 2010 8:8 8 (2010) 578–592. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2354>.
- [32] E. Galindo, C. Peña, C. Núñez, D. Segura, G. Espín, Molecular and bioengineering strategies to improve alginate and polyhydroxyalkanoate production by *Azotobacter vinelandii*, *Microb Cell Fact* 6 (2007) 1–16. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-6-7>.
- [33] I.D. Hay, Y. Wang, M.F. Moradali, Z.U. Rehman, B.H.A. Rehm, Genetics and regulation of bacterial alginate production, *Environ Microbiol* 16 (2014) 2997–3011. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12389>.
- [34] V. Urtuvia, N. Maturana, F. Acevedo, C. Peña, A. Díaz-Barrera, Bacterial alginate production: an overview of its biosynthesis and potential industrial production, *World J Microbiol Biotechnol* 33 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11274-017-2363-x>.
- [35] R. Ramphal, G.B. Pier, Role of *Pseudomonas aeruginosa* mucoid exopolysaccharide in adherence to tracheal cells, *Infect Immun* 47 (1985) 1–4. <https://doi.org/10.1128/IAI.47.1.1-4.1985>.
- [36] M.J. Franklin, D.E. Nivens, J.T. Weadge, P. Lynne Howell, Biosynthesis of the *Pseudomonas aeruginosa* Extracellular Polysaccharides, Alginate, Pel, and Psl, *Front Microbiol* 2 (2011). <https://doi.org/10.3389/FMICB.2011.00167>.
- [37] P. Gacesa, Alginate biosynthesis-recent and future prospects, *J Microbiology* 144 (1998) 33–34.
- [38] I.D. Hay, Z.U. Rehman, M.F. Moradali, Y. Wang, B.H.A. Rehm, Microbial alginate production, modification and its applications, *Microb Biotechnol* 6 (2013) 637–650. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12076>.
- [39] B.R. Massey, ed., *Microbial bionanotechnology : biological self-assembly systems and biopolymer-based nanostructures*, Horizon Bioscience, 2006.
- [40] I.D. Hay, Z.U. Rehman, A. Ghafoor, B.H.A. Rehm, Bacterial biosynthesis of alginates, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 85 (2010) 752–759. <https://doi.org/10.1002/jctb.2372>.

- [41] H. Ertesvåg, Alginate-modifying enzymes: Biological roles and biotechnological uses, *Front Microbiol* 6 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00523>.
- [42] G. Skjåk-Bræk, H. Grasdalen, B. Larsen, Monomer sequence and acetylation pattern in some bacterial alginates, *Carbohydr Res* 154 (1986) 239–250. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90036-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90036-3).
- [43] F. Clementi, Alginate Production by *Azotobacter Vinelandii*, *Crit Rev Biotechnol* 17 (1997) 327–361.
- [44] M. Fertah, A. Belfkira, E. montassir Dahmane, M. Taourirte, F. Brouillette, Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S3707–S3714. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.003>.
- [45] K.I. Draget, O. Smidsrød, G. Skjåk-Bræk, Alginates from Algae, in: A. Steinbüchel, S.K. Rhee (Eds.), *Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry.*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2005. <https://doi.org/10.1002/3527600035.bpol6008>.
- [46] D.R. Sahoo, T. Biswal, Alginate and its application to tissue engineering, *SN Appl Sci* 3 (2021) 1–19. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-04096-w>.
- [47] K.I. Draget, G. Skjåk-Braek, Alginates: Existing and potential biotechnological and medical applications, in: P.A. Williams (Ed.), *Renewable Resources for Functional Polymers and Biomaterials - Polysaccharides, Proteins and Polyesters*, Royal Society of Chemistry, 2011: pp. 186–209. <https://doi.org/10.1039/9781849733519-00186>.
- [48] H. Hecht, S. Srebnik, Structural Characterization of Sodium Alginate and Calcium Alginate, *Biomacromolecules* 17 (2016) 2160–2167. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00378>.
- [49] A. Martinsen, G. Skjåk-Bræk, O. Smidsrød, F. Zanetti, S. Paoletti, Comparison of different methods for determination of molecular weight and molecular weight distribution of alginates, *Carbohydr Polym* 15 (1991) 171–193. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(91\)90031-7](https://doi.org/10.1016/0144-8617(91)90031-7).

- [50] K. Ramsackal, K. Ward, J. Smith, Determination of intrinsic viscosities and Mark-Houwink-Sakurada constants for sodium alginates, *Caribbean Science and Innovation Meeting 6* (2019) 1–4.
- [51] M. Davidovich-Pinhas, H. Bianco-Peled, A quantitative analysis of alginate swelling, *Carbohydr Polym* 79 (2010) 1020–1027.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.036>.
- [52] S. Fu, A. Thacker, D.M. Sperger, R.L. Boni, S. Velankar, E.J. Munson, L.H. Block, Rheological evaluation of inter-grade and inter-batch variability of sodium alginate, *AAPS PharmSciTech* 11 (2010) 1662–1674.
<https://doi.org/10.1208/s12249-010-9547-0>.
- [53] S. Fu, A. Thacker, D.M. Sperger, R.L. Boni, I.S. Buckner, S. Velankar, E.J. Munson, L.H. Block, Relevance of rheological properties of sodium alginate in solution to calcium alginate gel properties., *AAPS PharmSciTech* 12 (2011) 453–460. <https://doi.org/10.1208/s12249-011-9587-0>.
- [54] K.I. Draget, S.T. Moe, G. Skjåk-Bræk, O. Smidsrød, Alginates, in: A.M. Stephen, G.O. Phillips, P.A. Williams (Eds.), *Food Polysaccharides and Their Applications: Second Edition*, 2006: pp. 289–335.
- [55] K.I. Draget, G. Skjåk-Braek, Alginates: Existing and potential biotechnological and medical applications, in: P.A. Williams (Ed.), *Renewable Resources for Functional Polymers and Biomaterials - Polysaccharides, Proteins and Polyesters*, Royal Society of Chemistry, 2011: pp. 186–209. <https://doi.org/10.1039/9781849733519-00186>.
- [56] G. Skjåk-Bræk, O. Smidsrød, B. Larsen, Tailoring of alginates by enzymatic modification in vitro, *Int J Biol Macromol* 8 (1986) 330–336.
[https://doi.org/10.1016/0141-8130\(86\)90051-6](https://doi.org/10.1016/0141-8130(86)90051-6).
- [57] L. Cao, W. Lu, A. Mata, K. Nishinari, Y. Fang, Egg-box model-based gelation of alginate and pectin : A review, *Carbohydr Polym* 242 (2020) 116389. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116389>.
- [58] A. Solberg, K.I. Draget, C. Schatz, B.E. Christensen, A. Solberg, K.I. Draget, C. Schatz, B.E. Christensen, A. Blocks, Alginate Blocks and Block Polysaccharides: A Review, *Macromol Symp* 408 (2023) 0–12.
<https://doi.org/10.1002/masy.202200072>.

- [59] H. Hecht, S. Srebnik, Sequence-dependent association of alginate with sodium and calcium counterions, *Carbohydr Polym* 157 (2017) 1144–1152. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.081>.
- [60] K.I. Draget, G. Skjåk-Bræk, O. Smidsrød, Alginate based new materials, *Int J Biol Macromol* 21 (1997) 47–55. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(97\)00040-8](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(97)00040-8).
- [61] Y. Idota, Y. Kogure, T. Kato, K. Yano, H. Arakawa, C. Miyajima, F. Kasahara, T. Ogihara, Relationship between physical parameters of various metal ions and binding affinity for alginate, *Biol Pharm Bull* 39 (2016) 1893–1896. <https://doi.org/10.1248/bpb.b16-00127>.
- [62] I.T. Leirvåg, Strategies for Stabilising Calcium Alginate Gel Beads: Studies of Chitosan Oligomers, Alginate Molecular Weight and Concentration, in: 2017. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:98956711>.
- [63] I. Donati, S. Holtan, Y.A. Mørch, M. Borgogna, New Hypothesis on the Role of Alternating Sequences in Calcium-Alginate Gels, *Biomacromolecules* 6 (2005) 1031–1040. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/bm049306e>.
- [64] G. Wypych, Egg-Box Model, in: *Handbook of Rheological Additives*, ChemTec Publishing, 2002: pp. 1–136.
- [65] G.A. Paredes Juárez, M. Spasojevic, M.M. Faas, P. de Vos, Immunological and technical considerations in application of alginate-based microencapsulation systems, *Front Bioeng Biotechnol* 2 (2014). <https://doi.org/10.3389/fbioe.2014.00026>.
- [66] M. Urbanova, M. Pavelkova, J. Czernek, K. Kubova, J. Vyslouzil, A. Pechova, D. Molinkova, J. Vyslouzil, D. Vetchy, J. Brus, Interaction Pathways and Structure-Chemical Transformations of Alginate Gels in Physiological Environments, *Biomacromolecules* 20 (2019) 4158–4170. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b01052>.
- [67] F. Cellesi, N. Tirelli, J.A. Hubbell, Towards a fully-synthetic substitute of alginate: Development of a new process using thermal gelation and chemical cross-linking, *Biomaterials* 25 (2004) 5115–5124. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.12.015>.

- [68] L. Agüero, S. Alpdagtas, E. İlhan, D. Zaldivar-Silva, O. Gunduz, Functional role of crosslinking in alginate scaffold for drug delivery and tissue engineering: A review, *Eur Polym J* 160 (2021) 110807. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110807>.
- [69] X.Q. Deng, H.B. Zhang, G.F. Wang, D. Xu, W.Y. Zhang, Q.S. Wang, Y.L. Cui, Colon-specific microspheres loaded with puerarin reduce tumorigenesis and metastasis in colitis-associated colorectal cancer, *Int J Pharm* 570 (2019) 118644. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2019.118644>.
- [70] H.W. Ooi, C. Mota, A. Tessa Ten Cate, A. Calore, L. Moroni, M.B. Baker, Thiol-Ene Alginate Hydrogels as Versatile Bioinks for Bioprinting, *Biomacromolecules* 19 (2018) 3390–3400. https://doi.org/10.1021/ACS.BIOMAC.8B00696/SUPPL_FILE/BM8B00696_SI_002.AVI.
- [71] J.S. Yang, Y.J. Xie, W. He, Research progress on chemical modification of alginate: A review, *Carbohydr Polym* 84 (2011) 33–39. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2010.11.048>.
- [72] Y. Ye, X. Zhang, X. Deng, L. Hao, W. Wang, Modification of Alginate Hydrogel Films for Delivering Hydrophobic Kaempferol, *J Nanomater* 2019 (2019) 9170732. <https://doi.org/10.1155/2019/9170732>.
- [73] O. Jeon, K.H. Bouhadir, J.M. Mansour, E. Alsberg, Photocrosslinked alginate hydrogels with tunable biodegradation rates and mechanical properties, *Biomaterials* 30 (2009) 2724–2734. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.01.034>.
- [74] K.A. Smeds, M.W. Grinstaff, Supervised neural computing solutions for fluorescence identification of benzimidazole fungicides. Data and decision fusion strategies, *J Biomed Mater Res* 54 (2001) 115–121. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7129-8>.
- [75] O. Jeon, D.S. Alt, S.M. Ahmed, E. Alsberg, The effect of oxidation on the degradation of photocrosslinkable alginate hydrogels, *Biomaterials* 33 (2012) 3503–3514. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.01.041>.

- [76] J.P. Fisher, D. Dean, P.S. Engel, A.G. Mikos, PHOTOINITIATED POLYMERIZATION OF BIOMATERIALS, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 171–81.
- [77] A. Hurtado, A.A.A. Aljabali, V. Mishra, M.M. Tambuwala, Á. Serrano-Aroca, Alginate: Enhancement Strategies for Advanced Applications, *Int J Mol Sci* 23 (2022). <https://doi.org/10.3390/ijms23094486>.
- [78] G.M. O’Shea, A.M. Sun, Encapsulation of rat islets of Langerhans prolongs xenograft survival in diabetic mice, *Diabetes* 35 (1986) 943–946. <https://doi.org/10.2337/diab.35.8.943>.
- [79] F. Lim, A.M. Sun, Microencapsulated Islets as Bioartificial Endocrine Pancreas, *Science* (1979) 210 (1980) 908–910.
- [80] M. Grandolfo, P. D’Andrea, S. Paoletti, M. Martina, G. Silvestrini, E. Bonucci, F. Vittur, Culture and differentiation of chondrocytes entrapped in alginate gels, *Calcif Tissue Int* 52 (1993) 42–48. <https://doi.org/10.1007/BF00675625>.
- [81] A. Jonitz, K. Lochner, K. Peters, A. Salamon, J. Pasold, B. Mueller-Hilke, D. Hansmann, R. Bader, Differentiation capacity of human chondrocytes embedded in alginate matrix, *Connect Tissue Res* 52 (2011) 503–511. <https://doi.org/10.3109/03008207.2011.593673>.
- [82] J. Guo, G.W. Jourdian, D.K. Maccallum, Culture and growth characteristics of chondrocytes encapsulated in alginate beads, *Connect Tissue Res* 19 (1989) 277–297. <https://doi.org/10.3109/03008208909043901>.
- [83] Y.J. Lin, C.N. Yen, Y.C. Hu, Y.C. Wu, C.J. Liao, I.M. Chu, Chondrocytes culture in three-dimensional porous alginate scaffolds enhanced cell proliferation, matrix synthesis and gene expression, *J Biomed Mater Res A* 88 (2009) 23–33. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31841>.
- [84] Z. Khosravizadeh, S. Razavi, H. Bahramian, M. Kazemi, The beneficial effect of encapsulated human adipose-derived stem cells in alginate hydrogel on neural differentiation, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 102 (2014) 749–755. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33055>.
- [85] M. Olderøy, M.B. Lilledahl, M.S. Beckwith, J.E. Melvik, F. Reinholt, P. Sikorski, J.E. Brinchmann, Biochemical and structural characterization of

- neocartilage formed by mesenchymal stem cells in alginate hydrogels, *PLoS One* 9 (2014). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0091662>.
- [86] H.R. Moyer, R.C. Kinney, K.A. Singh, J.K. Williams, Z. Schwartz, B.D. Boyan, Alginate microencapsulation technology for the percutaneous delivery of adipose-derived stem cells, *Ann Plast Surg* 65 (2010) 497–503. <https://doi.org/10.1097/SAP.0b013e3181d37713>.
- [87] S. Irvani, R.S. Varma, Alginate-Based Micro- and Nanosystems for Targeted Cancer Therapy, *Mar Drugs* 20 (2022) 1–14. <https://doi.org/10.3390/md20100598>.
- [88] M. Fujihara, T. Nagumo, The effect of the content of d-mannuronic acid and l-guluronic acid blocks in alginates on antitumor activity, *Carbohydr Res* 224 (1992) 343–347. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(92\)84123-A](https://doi.org/10.1016/0008-6215(92)84123-A).
- [89] L. He, Z. Shang, H. Liu, Z.X. Yuan, Alginate-Based Platforms for Cancer-Targeted Drug Delivery, *Biomed Res Int* 2020 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/1487259>.
- [90] E. Ruvinov, S. Cohen, Alginate biomaterial for the treatment of myocardial infarction: Progress, translational strategies, and clinical outlook. From ocean algae to patient bedside., *Adv Drug Deliv Rev* 96 (2016) 54–76. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2015.04.021>.
- [91] M. Ueno, T. Oda, Biological activities of alginate, 1st ed., Elsevier Inc., 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800269-8.00006-3>.
- [92] R.S. Riseh, M.G. Vazvani, M. Ebrahimi-Zarandi, Y.A. Skorik, Alginate-Induced Disease Resistance in Plants, *Polymers (Basel)* 14 (2022) 1–16. <https://doi.org/10.3390/polym14040661>.
- [93] X. Xu, Y. Iwamoto, Y. Kitamura, T. Oda, T. Muramatsu, Root growth-promoting activity of unsaturated oligomeric uronates from alginate on carrot and rice plants, *Biosci Biotechnol Biochem* 67 (2003) 2022–2025. <https://doi.org/10.1271/bbb.67.2022>.
- [94] C. Zhang, P. Howlader, T. Liu, X. Sun, X. Jia, X. Zhao, P. Shen, Y. Qin, W. Wang, H. Yin, Alginate Oligosaccharide (AOS) induced resistance to Pst DC3000 via salicylic acid-mediated signaling pathway in Arabidopsis

- thaliana, *Carbohydr Polym* 225 (2019) 115221.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115221>.
- [95] X. Hu, X. Jiang, H. Hwang, S. Liu, H. Guan, Promotive effects of alginate-derived oligosaccharide on maize seed germination, *J Appl Phycol* 16 (2004) 73–76. <https://doi.org/10.1023/B:JAPH.0000019139.35046.0c>.
- [96] M. Aitouguinane, S. Bouissil, A. Mouhoub, H. Rchid, I. Fendri, S. Abdelkafi, M.D. Ould El-Hadj, Z. Boual, P. Dubessay, C. Gardarin, P. Michaud, Z. El Alaoui-Talibi, C. El Modafar, G. Pierre, C. Delattre, Induction of Natural Defenses in Tomato Seedlings by Using Alginate and Oligoalginates Derivatives Extracted from Moroccan Brown Algae, *Mar Drugs* 18 (2020). <https://doi.org/10.3390/MD18100521>.
- [97] S. Bouissil, Z. El Alaoui-Talibi, G. Pierre, P. Michaud, C. El Modafar, C. Delattre, Use of alginate extracted from Moroccan brown algae to stimulate natural defense in date palm roots, *Molecules* 25 (2020).
<https://doi.org/10.3390/molecules25030720>.
- [98] S. Nigam, R. Singh, S.K. Bhardwaj, R. Sami, M.P. Nikolova, M. Chavali, S. Sinha, Perspective on the Therapeutic Applications of Algal Polysaccharides, *J Polym Environ* 30 (2022) 785–809.
<https://doi.org/10.1007/s10924-021-02231-1>.
- [99] G.D.T.M. Jayasinghe, B.K.K.K. Jinadasa, N.A.G. Sadaruwan, Pathway of sodium alginate synthesis from marine brown algae, *Sargassum wightii* from Sri Lanka, *Discover Food* 2 (2022).
<https://doi.org/10.1007/s44187-021-00001-5>.
- [100] T.A. Davis, M. Ramirez, A. Mucci, B. Larsen, Extraction, isolation and cadmium binding of alginate from *Sargassum* spp., *J Appl Phycol* 16 (2004) 275–284. <https://doi.org/10.1023/B:JAPH.0000047779.31105.ec>.
- [101] D.J. Wedlock, B.A. Fasihuddin, Effect of formaldehyde pre-treatment on the intrinsic viscosity of alginate from various brown seaweeds, *Top Catal* 4 (1990) 41–47. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(09\)80326-3](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(09)80326-3).
- [102] G.G. January, R.K. Naidoo, B. Kirby-McCullough, R. Bauer, Assessing methodologies for fucoidan extraction from South African brown

- algae, *Algal Res* 40 (2019) 101517.
<https://doi.org/10.1016/J.ALGAL.2019.101517>.
- [103] S. Sellimi, H. Maalej, D.M. Rekik, A. Benslima, G. Ksouda, M. Hamdi, Z. Sahnoun, S. Li, M. Nasri, M. Hajji, Antioxidant, antibacterial and in vivo wound healing properties of laminaran purified from *Cystoseira barbata* seaweed, *Int J Biol Macromol* 119 (2018) 633–644.
<https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2018.07.171>.
- [104] M. Deghrigue Abid, S. Lajili, H. Hadj Ammar, D. Cherif, N. Eltaief, H. Majdoub, A. Bouraoui, Chemical and Biological Properties of Sodium Alginates Isolated from Two Brown Algae *Dictyopterus Membranaceae* and *Padina Pavonica*, *Trends Journal of Sciences Research* 4 (2019) 62–67.
<https://doi.org/10.31586/PHARMACOLOGY.0402.03>.
- [105] S.F. Mohamed, T.M. Slamy, S.Y. Shaeiri, Characterization of sulphated polysaccharide with antiviral activity from marine brown alga *Cystoseira myrica* collected from Jazan coasts, KSA, *Int J Pharmtech Res* 8 (2015) 198–203.
- [106] L. Xie, W. Peng, B. Gan, Optimization of Protein Removal Method and Condition of Polysaccharide from *Phellinus Linteus*, *Agricultural Science and Technology* 12 (2011) 1249–1251.
- [107] Y.R. Song, A.R. Han, S.G. Park, C.W. Cho, Y.K. Rhee, H. Do Hong, Effect of enzyme-assisted extraction on the physicochemical properties and bioactive potential of lotus leaf polysaccharides, *Int J Biol Macromol* 153 (2020) 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.252>.
- [108] M. Kasipandi, A.S. Vrindarani, P.S. Sreeja, S. Thamburaj, S. Saikumar, S. Dhivya, T. Parimelazhagan, Effect of in vitro simulated digestion on sugar content and biological activities of *Zehneria maysorensis* (Wight & Arn.) Arn. leaf polysaccharides, *Journal of Food Measurement and Characterization* 13 (2019) 1765–1772.
<https://doi.org/10.1007/s11694-019-00094-8>.
- [109] L. Shao, Y. Sun, J. Liang, M. Li, X. Li, Decolorization affects the structural characteristics and antioxidant activity of polysaccharides from *Thesium chinense* Turcz: Comparison of activated carbon and hydrogen

peroxide decolorization, *Int J Biol Macromol* 155 (2020) 1084–1091.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.074>.

[110] S. Saji, A. Hebden, P. Goswami, C. Du, A Brief Review on the Development of Alginate Extraction Process and Its Sustainability, *Sustainability (Switzerland)* 14 (2022) 1–20.

<https://doi.org/10.3390/su14095181>.

[111] X. He, J. Fang, Y. Ruan, X. Wang, Y. Sun, N. Wu, Z. Zhao, Y. Chang, N. Ning, H. Guo, L. Huang, Structures, bioactivities and future prospective of polysaccharides from *Morus alba* (white mulberry): A review, *Food Chem* 245 (2018) 899–910.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.084>.

[112] Y. Guo, S. Zhang, New extraction technology and characterization of sodium alginate, *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 474 (2020).

<https://doi.org/10.1088/1755-1315/474/5/052092>.

[113] B.N. Desai, Seaweed resources and extraction of alginate and agar, *Proceedings of the Seminar on Sea, Salt and Plants* (1967) 343–351.

[114] M.H. Dennis, G. Hernández, D. Arvizu, E. Rodríguez, Pilot plant scale extraction of alginates from *Macrocystis pyrifera*. 3. Precipitation, bleaching and conversion of calcium alginate to alginic acid, *J Appl Phycol* 13 (2001) 471–479.

<file:///Users/catarina/Catarina/Biblioteca/pdf/Alginate%5CCarmona.pdf>.

[115] S. Sugiono, D. Ferdiansyah, Biorefinery Sequential Extraction of Alginate by Conventional and Hydrothermal Fucoidan from the Brown Alga, *Sargassum cristaefolium*, *Biosci Biotechnol Res Commun* 12 (2019) 894–903. <https://doi.org/10.21786/BBRC/12.4/9>.

[116] P. Vauchel, R. Kaas, A. Arhaliass, R. Baron, J. Legrand, A new process for extracting alginates from *Laminaria digitata*: Reactive extrusion, *Food Bioproc Tech* 1 (2008) 297–300. <https://doi.org/10.1007/s11947-008-0082-x>.

[117] M.D. Hanjabam, A. Kumar, C.S. Tejpal, E. Krishnamoorthy, P. Kishore, K. Ashok Kumar, Isolation of crude fucoidan from *Sargassum wightii* using conventional and ultra-sonication extraction methods,

Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre 20 (2019) 100200.

<https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2019.100200>.

[118] J.K. Yan, Y.Y. Wang, H. Le Ma, Z. Bin Wang, Ultrasonic effects on the degradation kinetics, preliminary characterization and antioxidant activities of polysaccharides from *Phellinus linteus* mycelia, *Ultrason Sonochem* 29 (2016) 251–257.

<https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2015.10.005>.

[119] M. Garcia-Vaquero, G. Rajauria, B. Tiwari, T. Sweeney, J. O'Doherty, Extraction and yield optimisation of fucose, glucans and associated antioxidant activities from *Laminaria digitata* by applying response surface methodology to high intensity ultrasound-assisted extraction, *Mar Drugs* 16 (2018). <https://doi.org/10.3390/md16080257>.

[120] B. Vázquez-Rodríguez, J.A. Gutiérrez-Urbe, M. Antunes-Ricardo, L. Santos-Zea, L.E. Cruz-Suárez, Ultrasound-assisted extraction of phlorotannins and polysaccharides from *Silvetia compressa* (Phaeophyceae), *J Appl Phycol* 32 (2020) 1441–1453.

<https://doi.org/10.1007/s10811-019-02013-2>.

[121] B. Le, K.S. Golokhvast, S.H. Yang, S. Sun, Optimization of microwave-assisted extraction of polysaccharides from *Ulva pertusa* and evaluation of their antioxidant activity, *Antioxidants* 8 (2019).

<https://doi.org/10.3390/antiox8050129>.

[122] C. Cao, Q. Huang, B. Zhang, C. Li, X. Fu, Physicochemical characterization and in vitro hypoglycemic activities of polysaccharides from *Sargassum pallidum* by microwave-assisted aqueous two-phase extraction, *Int J Biol Macromol* 109 (2018) 357–368.

<https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2017.12.096>.

[123] B. Gilbert-López, A. Barranco, M. Herrero, A. Cifuentes, E. Ibáñez, Development of new green processes for the recovery of bioactives from *Phaeodactylum tricornutum*, *Food Research International* 99 (2017) 1056–1065. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2016.04.022>.

[124] M. Mendes, A.P. Carvalho, J.M.C.S. Magalhães, M. Moreira, L. Guido, A.M. Gomes, C. Delerue-Matos, Response surface evaluation of microwave-assisted extraction conditions for *Lycium barbarum* bioactive

compounds, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 33 (2016) 319–326. <https://doi.org/10.1016/J.IFSET.2015.12.025>.

[125] S.Y. Wang, L. Yang, Y.G. Zu, C.J. Zhao, X.W. Sun, L. Zhang, Z.H. Zhang, Design and performance evaluation of ionic-liquids-based microwave-assisted environmentally friendly extraction technique for camptothecin and 10-hydroxycamptothecin from samara of *camptotheca acuminata*, *Ind Eng Chem Res* 50 (2011) 13620–13627. https://doi.org/10.1021/IE201370M/SUPPL_FILE/IE201370M_SI_001.PDF.

[126] C.H. Ma, L. Yang, Y.G. Zu, T.T. Liu, Optimization of conditions of solvent-free microwave extraction and study on antioxidant capacity of essential oil from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill, *Food Chem* 134 (2012) 2532–2539. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2012.04.080>.

[127] L. Shen, X. Wang, Z. Wang, Y. Wu, J. Chen, Studies on tea protein extraction using alkaline and enzyme methods, *Food Chem* 107 (2008) 929–938. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2007.08.047>.

[128] J. Fleurence, L. Massiani, O. Guyader, S. Mabeau, Use of enzymatic cell wall degradation for improvement of protein extraction from *Chondrus crispus*, *Gracilaria verrucosa* and *Palmaria palmata*, *J Appl Phycol* 7 (1995) 393–397. <https://doi.org/10.1007/BF00003796/METRICS>.

[129] I. Michalak, K. Chojnacka, Algal extracts: Technology and advances, *Eng Life Sci* 14 (2014) 581–591. <https://doi.org/10.1002/ELSC.201400139>.

[130] A.M. Hammed, I. Jaswir, S. Simsek, Z. Alam, A. Amid, Enzyme aided extraction of sulfated polysaccharides from *Turbinaria turbinata* brown seaweed, *Int Food Res J* 24 (2017) 1660–1666.

[131] P. Bhattacharjee, R.S. Singhal, S.R. Tiwari, Supercritical carbon dioxide extraction of cottonseed oil, *J Food Eng* 79 (2007) 892–898. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2006.03.009>.

[132] M. Puri, D. Sharma, C.J. Barrow, Enzyme-assisted extraction of bioactives from plants, *Trends Biotechnol* 30 (2012) 37–44. <https://doi.org/10.1016/J.TIBTECH.2011.06.014>.

- [133] C. Hu, W. Lu, A. Mata, K. Nishinari, Y. Fang, Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications, *Int J Biol Macromol* 177 (2021) 578–588. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086>.
- [134] W. Wagner, G. R. Zhang, S. Sakiyama-Elbert, E. Yaszemski,, J. Michael, Introduction to Textile Fibers, in: *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*, Elsevier, n.d.: pp. 575–600.
- [135] W. Paul, C.P. Sharma, Chitosan and Alginate Wound Dressings : A Short Review, *Trends in Biomaterials and Artificial Organs* 18 (2004) 18–23.
- [136] H.C. Segal, B.J. Hunt, K. Gilding, *The Effects of Alginate and Non-Alginate Wound Dressings on Blood Coagulation and Platelet Activation*, Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, 1998. <https://doi.org/10.1177/088532829801200305>.
- [137] Y. Liu, J. Chen, Z. Liu, H. Xu, Z. Shi, Q. Yang, G.H. Hu, C. Xiong, Necklace-like ferroferric oxide (Fe₃O₄) nanoparticle/carbon nanofibril aerogels with enhanced lithium storage by carbonization of ferric alginate, *J Colloid Interface Sci* 576 (2020) 119–126. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.04.128>.
- [138] R.P. Narayanan, G. Melman, N.J. Letourneau, N.L. Mendelson, A. Melman, Photodegradable iron(III) cross-linked alginate gels, *Biomacromolecules* 13 (2012) 2465–2471. https://doi.org/10.1021/BM300707A/SUPPL_FILE/BM300707A_SI_001.PDF.
- [139] K.J. Sreeram, H.Y. Shrivastava, B.U. Nair, Studies on the nature of interaction of iron(III) with alginates, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* 1670 (2004) 121–125. <https://doi.org/10.1016/J.BBAGEN.2003.11.001>.
- [140] S.H. Kim, T. Thambi, V.H. Giang Phan, D.S. Lee, Modularly engineered alginate bioconjugate hydrogel as biocompatible injectable scaffold for in situ biomineralization, *Carbohydr Polym* 233 (2020) 115832. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2020.115832>.
- [141] S. Li, L. Li, C. Guo, H. Qin, X. Yu, A promising wound dressing material with excellent cytocompatibility and proangiogenesis action for

wound healing: Strontium loaded Silk fibroin/Sodium alginate (SF/SA) blend films, *Int J Biol Macromol* 104 (2017) 969–978.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.020>.

[142] H. Xie, J. Wang, C. Li, Z. Gu, Q. Chen, L. Li, Application of strontium doped calcium polyphosphate bioceramic as scaffolds for bone tissue engineering, *Ceram Int* 39 (2013) 8945–8954.

<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2013.04.091>.

[143] J.H.Y. Chung, S. Naficy, Z. Yue, R. Kapsa, A. Quigley, S.E. Moulton, G.G. Wallace, Bio-ink properties and printability for extrusion printing living cells, *Biomater Sci* 1 (2013) 763–773.

<https://doi.org/10.1039/c3bm00012e>.

[144] C.C. Piras, D.K. Smith, Multicomponent polysaccharide alginate-based bioinks, *J Mater Chem B* 8 (2020) 8171–8188.

<https://doi.org/10.1039/d0tb01005g>.

[145] H.H. Mishbak, G. Cooper, P.J. Bartolo, Development and characterization of a photocurable alginate bioink for three-dimensional bioprinting, *Int J Bioprint* 5 (2019). <https://doi.org/10.18063/IJB.V5I2.189>.

[146] E. Ilhan, S. Cesur, E. Guler, F. Topal, D. Albayrak, M.M. Guncu, M.E. Cam, T. Taskin, H.T. Sasmazel, B. Aksu, F.N. Oktar, O. Gunduz, Development of *Satureja cuneifolia*-loaded sodium alginate/polyethylene glycol scaffolds produced by 3D-printing technology as a diabetic wound dressing material, *Int J Biol Macromol* 161 (2020) 1040–1054.

<https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.06.086>.

[147] L. Raddatz, A. Lavrentieva, I. Pepelanova, J. Bahnemann, D. Geier, T. Becker, T. Scheper, S. Beutel, Development and application of an additively manufactured calcium chloride nebulizer for alginate 3D-bioprinting purposes, *J Funct Biomater* 9 (2018).

<https://doi.org/10.3390/jfb9040063>.

[148] A.M. Leon, J.M. Aguilera, D.J. Park, Mechanical, rheological and structural properties of fiber-containing microgels based on whey protein and alginate, *Carbohydr Polym* 207 (2019) 571–579.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.094>.

- [149] K. Kozłowicz, M. Sułkowska, F. Kluza, Powłoki jadalne i ich wpływa na jakość i trwałość owoców i warzyw, *Acta Sci. Pol., Technica Agraria* 10 (2011) 35–45.
- [150] O.I. Şahin, Seaweed Polysaccharides: Structure, Extraction and Applications, in: M. Inamuddin Ahamed, R. Imran Boddula, T. Altalhi (Eds.), *Polysaccharides: Properties and Applications*, John Wiley & Sons, 2021: pp. 61–74. <https://doi.org/10.1002/9781119711414.ch4>.
- [151] E. Makhado, S. Pandey, K.D. Modibane, M. Kang, M.J. Hato, Sequestration of methylene blue dye using sodium alginate poly(acrylic acid)@ZnO hydrogel nanocomposite: Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Investigations, *Int J Biol Macromol* 162 (2020) 60–73. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.06.143>.
- [152] E. Aziz, R. Batool, M.U. Khan, A. Rauf, W. Akhtar, M. Heydari, S. Rehman, T. Shahzad, A. Malik, S.H. Mosavat, S. Plygun, M.A. Shariati, An overview on red algae bioactive compounds and their pharmaceutical applications, *J Complement Integr Med* 17 (2021). <https://doi.org/10.1515/JCIM-2019-0203/XML>.
- [153] E. Martins, D. Poncelet, R.C. Rodrigues, D. Renard, Oil encapsulation techniques using alginate as encapsulating agent: applications and drawbacks, *J Microencapsul* 34 (2017) 754–771. <https://doi.org/10.1080/02652048.2017.1403495>.
- [154] V.B. Patravale, S.D. Mandawgade, Novel cosmetic delivery systems: an application update, *Int J Cosmet Sci* 30 (2008) 19–33. <https://doi.org/10.1111/J.1468-2494.2008.00416.X>.
- [155] S. Levi, V. Rac, V. Manojlovi, V. Raki, B. Bugarski, T. Flock, K.E. Krzyczmonik, V. Nedovi, Limonene encapsulation in alginate/poly (vinyl alcohol), *Procedia Food Sci* 1 (2011) 1816–1820. <https://doi.org/10.1016/J.PROFOO.2011.09.266>.
- [156] D. Morgan, ALGINATE DRESSINGS, *J Tissue Viability* 7 (1996) 4–9. [https://doi.org/10.1016/S0965-206X\(97\)80014-9](https://doi.org/10.1016/S0965-206X(97)80014-9).
- [157] J.B. Speakman, Seaweed rayon, *Nature* 155 (1945) 655–657.

- [158] J.B. Speakman, N.H. Chamberlain, The Production of Rayon from Alginic Acid, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 60 (1944) 264–272. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1944.tb02258.x>.
- [159] T. O’Haire, P. Goswami, *Fibers and Filaments, Textile and Clothing Design Technology* (2018) 5–25. <https://doi.org/10.1201/9781315156163-2>.
- [160] V.J. Chapman, D.J. Chapman, Algin and Alginates, in: *Seaweeds and Their Uses*, 1980: pp. 194–225. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5806-7_6.
- [161] Maciej. Boguń, *Nanokompozytowe włókna alginianowe i kompozyty z ich udziałem do zastosowań w inżynierii biomateriałowej*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2010.
<http://cybra.lodz.pl/Content/8507/Maciej+Boguń.pdf>.
- [162] G.K. Xu, L. Liu, J.M. Yao, Fabrication and characterization of alginate fibers by wet-spinning, *Adv Mat Res* 796 (2013) 87–91.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.796.87>.
- [163] Y. Qin, Functional wound dressings, *Medical Textile Materials* (2016) 89–107. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100618-4.00007-8>.
- [164] B. Niekraszewicz, A. Niekraszewicz, The structure of alginate, chitin and chitosan fibres, in: *Handbook of Textile Fibre Structure*, 2009: pp. 266–304. <https://doi.org/10.1533/9781845697310.2.266>.
- [165] R.H. Mather, Robert R. and Wardman, The chemistry of textile fibers, *Cellulosic Fibres* (2011) 22–60.
- [166] K.Y. Lee, D.J. Mooney, Alginate: Properties and biomedical applications, *Progress in Polymer Science (Oxford)* 37 (2012) 106–126.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>.
- [167] R. Krishnan, D. Ko, C.E. Foster, W. Liu, A.M. Smink, B. de Haan, P. De Vos, J.R.T. Lakey, Immunological challenges facing translation of alginate encapsulated porcine islet xenotransplantation to human clinical trials, *Methods in Molecular Biology* 1479 (2017) 305–333.
https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6364-5_24.
- [168] X. Zhang, X. Wang, W. Fan, Y. Liu, Q. Wang, L. Weng, Fabrication, Property and Application of Calcium Alginate Fiber: A Review, *Polymers (Basel)* 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14153227>.

- [169] S.Y. Ahn, C.H. Mun, S.H. Lee, Microfluidic spinning of fibrous alginate carrier having highly enhanced drug loading capability and delayed release profile, *RSC Adv* 5 (2015) 15172–15181.
<https://doi.org/10.1039/c4ra11438h>.
- [170] X. Zhang, C. Huang, Y. Zhao, X. Jin, Preparation and characterization of nanoparticle reinforced alginate fibers with high porosity for potential wound dressing application, *RSC Adv* 7 (2017) 39349–39358.
<https://doi.org/10.1039/c7ra06103j>.
- [171] C. de C. Spadari, L.B. Lopes, K. Ishida, Potential Use of Alginate-Based Carriers As Antifungal Delivery System, *Front Microbiol* 8 (2017).
<https://doi.org/10.3389/FMICB.2017.00097>.
- [172] T. Mikołajczyk, D. Wołowska-Czapnik, M. Boguń, A New Generation of Fibers from Alginic Acid for Dressing Materials, *J Appl Polym Sci* 107 (2008) 1670–1677. <https://doi.org/10.1002/app.27160>.
- [173] Q. Kong, C. Guo, F. Cheng, Q. Ji, Y. Li, Y. Xia, Batch studies of zinc(II) ion adsorption onto alginic acid fibres, *Adsorption Science and Technology* 28 (2010) 363–375. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.28.4.363>.
- [174] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, N. Daskalakis, L. Jeuken, M. Povey, A.J. O'Neill, D.W. York, Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against *E. coli*, *Journal of Nanoparticle Research* 12 (2010) 1625–1636.
<https://doi.org/10.1007/s11051-009-9711-1>.
- [175] G. Zhou, Y. Li, W. Xiao, L. Zhang, Y. Zuo, J. Xue, J.A. Jansen, Synthesis, characterization, and antibacterial activities of a novel nanohydroxyapatite/zinc oxide complex, *J Biomed Mater Res A* 85 (2008) 929–937. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31527>.
- [176] K.M. Reddy, K. Feris, J. Bell, D.G. Wingett, C. Hanley, A. Punnoose, Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems, *Appl Phys Lett* 90 (2007) 10–13.
<https://doi.org/10.1063/1.2742324>.

- [177] CFR – Code of Federal Regulations Title 21: Food and Drugs., (n.d.). <https://www.ecfr.gov/current/title-21/part-73/section-73.1991> (accessed May 27, 2024).
- [178] S. Riaz, A. Rehman, M. Ashraf, T. Hussain, M.T. Hussain, Development of functional alginate fibers for medical applications, *Journal of the Textile Institute* 108 (2017) 2197–2204. <https://doi.org/10.1080/00405000.2017.1318654>.
- [179] T. Mikołajczyk, M. Boguń, A. Kurzak, G. Szparaga, Zinc alginate fibres with a tricalcium phosphate (TCP) nanoadditive, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 73 (2009) 12–18.
- [180] Y. Gong, G. Han, Y. Zhang, Y. Pan, X. Li, Y. Xia, Y. Wu, Antifungal activity and cytotoxicity of zinc, calcium, or copper alginate fibers, *Biol Trace Elem Res* 148 (2012) 415–419. <https://doi.org/10.1007/s12011-012-9388-7>.
- [181] P. Wang, Y. Yuan, K. Xu, H. Zhong, Y. Yang, S. Jin, K. Yang, X. Qi, Biological applications of copper-containing materials, *Bioact Mater* 6 (2021) 916–927. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.09.017>.
- [182] Y. Gong, G. Han, Y. Zhang, Y. Wu, Y. Pan, W. Jiang, Y. Xia, X. Li, Immunotoxicity of copper alginate fibers in guinea pigs and mice, *Biol Trace Elem Res* 144 (2011) 1077–1082. <https://doi.org/10.1007/s12011-011-9133-7>.
- [183] R.M. Donlan, Biofilms and device-associated infections, *Emerg Infect Dis* 7 (2001) 277–281. <https://doi.org/10.3201/EID0702.010226>.
- [184] T. Mikołajczyk, D. Wołowska-Czapnik, Multifunctional alginate fibres with anti-bacterial properties, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 13 (2005) 35–40.
- [185] M. Boguń, T. Mikołajczyk, Sorption and tensile strength properties of selected fibres of cupric alginate, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 16 (2008) 39–42.
- [186] R.R. Merton, C.T. Blood, Alginic compounds, US3067743, 1962.
- [187] C.E. Pegg, G.H. Jones, T.J. Athauda, R.R. Ozer, J.M. Chalker, Facile preparation of ammonium alginate-derived nanofibers carrying

diverse therapeutic cargo, *Chemical Communications* 50 (2014) 156–158.
<https://doi.org/10.1039/c3cc47232a>.

[188] M. Zare-Gachi, H. Daemi, J. Mohammadi, P. Baei, F. Bazgir, S. Hosseini-Salekdeh, H. Baharvand, Improving anti-hemolytic, antibacterial and wound healing properties of alginate fibrous wound dressings by exchanging counter-cation for infected full-thickness skin wounds, *Materials Science and Engineering C* 107 (2020) 110321.

<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110321>.

[189] Y. Qin, Alginate fibres: an overview of the production processes and applications in wound management, *Polym Int* 57 (2008) 171–180.

<https://doi.org/10.1002/pi>.

[190] L. Fan, Y. Du, R. Huang, Q. Wang, X. Wang, L. Zhang, Preparation and characterization of alginate/gelatin blend fibers, *J Appl Polym Sci* 96 (2005) 1625–1629. <https://doi.org/10.1002/app.21610>.

[191] Q. Wang, Y. Du, X. Hu, J. Yang, L. Fan, T. Feng, Preparation of alginate/soy protein isolate blend fibers through a novel coagulating bath, *J Appl Polym Sci* 101 (2006) 425–431. <https://doi.org/10.1002/app.22369>.

[192] B. Cui, H. Liang, J. Li, B. Zhou, W. Chen, J. Liu, B. Li, Development and characterization of edible plant-based fibers using a wet-spinning technique, *Food Hydrocoll* 133 (2022) 107965.

<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107965>.

[193] Y. Kobayashi, R. Matsuo, T. Ohya, N. Yokoi, Enzyme-Entrapping behaviors in alginate fibers and their papers, *Biotechnol Bioeng* 30 (1987) 451–457. <https://doi.org/10.1002/bit.260300316>.

[194] M.E. Santos Miranda, C. Marcolla, C.A. Rodriguez, H.M. Wilhelm, M.R. Sierakowski, T.M. BelleBresolin, R. Alves de Freitas, I. The role of N-carboxymethylation of chitosan in the thermal stability and dynamic, *Polym Int* 55 (2006) 961–969. <https://doi.org/10.1002/pi>.

[195] D. Pohle, C. Damm, J. Neuhof, A. Rösch, H. Münstedt, Antimicrobial properties of orthopaedic textiles after in-situ deposition of silver nanoparticles, *Polymers and Polymer Composites* 15 (2007) 357–363. <https://doi.org/10.1177/096739110701500502>.

- [196] X.H. Zhao, Q. Li, X.M. Ma, Z. Xiong, F.Y. Quan, Y.Z. Xia, Alginate fibers embedded with silver nanoparticles as efficient catalysts for reduction of 4-nitrophenol, *RSC Adv* 5 (2015) 49534–49540.
<https://doi.org/10.1039/c5ra07821k>.
- [197] A. Mohammed Fayaz, K. Balaji, M. Girilal, P.T. Kalaichelvan, R. Venkatesan, Mycobased synthesis of silver nanoparticles and their incorporation into sodium alginate films for vegetable and fruit preservation, *J Agric Food Chem* 57 (2009) 6246–6252.
<https://doi.org/10.1021/jf900337h>.
- [198] Y. Qin, Silver-containing alginate fibres and dressings, *Int Wound J* 2 (2005) 172–176. <https://doi.org/10.1111/j.1742-4801.2005.00101.x>.
- [199] S. Rajendran, S.C. Anand, Developments in medical textiles, *Textile Progress* 32 (2002) 1–42. <https://doi.org/10.1080/00405160208688956>.
- [200] Y. Le, S.C. Anand, A.R. Horrocks, Using Alginate Fibres as Drug Carrier for Wound Healing, in: S.C. Anand (Ed.), *Medical Textiles* 96, Woodhead, Cambridge, UK, 1997: p. 21.
- [201] K. Neibert, V. Gopishetty, A. Grigoryev, I. Tokarev, N. Al-Hajaj, J. Vorstenbosch, A. Philip, S. Minko, D. Maysinger, Wound-healing with mechanically robust and biodegradable hydrogel fibers loaded with silver nanoparticles, *Adv Healthc Mater* 1 (2012) 621–630.
<https://doi.org/10.1002/adhm.201200075>.
- [202] Y. He, E. Du, X. Zhou, J. Zhou, Y. He, Y. Ye, J. Wang, B. Tang, X. Wang, Wet-spinning of fluorescent fibers based on gold nanoclusters-loaded alginate for sensing of heavy metal ions and anti-counterfeiting, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 230 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118031>.
- [203] L. Pan, Z. Wang, X. Zhao, H. He, Efficient removal of lead and copper ions from water by enhanced strength-toughness alginate composite fibers, *Int J Biol Macromol* 134 (2019) 223–229.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.022>.
- [204] X. Fu, Y. Liang, R. Wu, J. Shen, Z. Chen, Y. Chen, Y. Wang, Y. Xia, Conductive core-sheath calcium alginate/graphene composite fibers with

- polymeric ionic liquids as an intermediate, *Carbohydr Polym* 206 (2019) 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.021>.
- [205] H. Lu, J.A. Butler, N.S. Britten, P.D. Venkatraman, S.S. Rahatekar, Natural antimicrobial nano composite fibres manufactured from a combination of alginate and oregano essential oil, *Nanomaterials* 11 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.3390/nano11082062>.
- [206] S. Dede, O. Sadak, M. Didin, S. Gunasekaran, Basil oil-loaded electrospun biofibers: Edible food packaging material, *J Food Eng* 319 (2022) 110914. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110914>.
- [207] U. Mahmood, R. Masood, M.A. Afzal, Z.A. Raza, S. Abid, A. Zahir, T. Hussain, A. Nazir, Development of zinc, silver, and hyaluronic acid mediated wet spun alginate fibers for potential wound care applications, *Journal of Industrial Textiles* 51 (2022) 1916S-1930S. <https://doi.org/10.1177/15280837221090666>.
- [208] C.J. Knill, J.F. Kennedy, J. Mistry, M. Miraftab, G. Smart, M.R. Grocock, H.J. Williams, Alginate fibres modified with unhydrolysed and hydrolysed chitosans for wound dressings, *Carbohydr Polym* 55 (2004) 65–76. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.08.004>.
- [209] K. Zdiri, A. Cayla, A. Elamri, A. Erard, F. Salaun, Alginate-Based Bio-Composites and Their Potential Applications, *J Funct Biomater* 13 (2022). <https://doi.org/10.3390/jfb13030117>.
- [210] P.B. Mack, Textiles and test tubes. Part II, *The Chemistry Student* 6 (1928) 357–366.
- [211] M. Meyer, H. Baltzer, K. Schwikal, Collagen fibres by thermoplastic and wet spinning, *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 1266–1271. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.07.005>.
- [212] G. Tronci, R.S. Kanuparti, M.T. Arafat, J. Yin, D.J. Wood, S.J. Russell, Wet-spinnability and crosslinked fibre properties of two collagen polypeptides with varied molecular weight, *Int J Biol Macromol* 81 (2015) 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.07.053>.
- [213] A. Yaari, Y. Schilt, C. Tamburu, U. Raviv, O. Shoseyov, Wet Spinning and Drawing of Human Recombinant Collagen, *ACS Biomater Sci Eng* 2 (2016) 349–360. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.5b00461>.

- [214] G. Mohammadkhani, S.K. Ramamoorthy, K.H. Adolfsson, A. Mahboubi, M. Hakkarainen, A. Zamani, New solvent and coagulating agent for development of Chitosan fibers by wet spinning, *Polymers (Basel)* 13 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.3390/polym13132121>.
- [215] O. Nechyporchuk, T. Yang Nilsson, H. Ulmefors, T. Köhnke, Wet Spinning of Chitosan Fibers: Effect of Sodium Dodecyl Sulfate Adsorption and Enhanced Dope Temperature, *ACS Appl Polym Mater* 2 (2020) 3867–3875. <https://doi.org/10.1021/acspapm.0c00562>.
- [216] S. Hirano, Wet-spinning and applications of functional fibers based on chitin and chitosan, *Macromol Symp* 198 (2001) 21–30.
- [217] D. Puppi, F. Chiellini, I. Chemistry, Wet-spinning of Biomedical Polymers: from Single Fibers Production to Additive Manufacturing of 3D Scaffolds, *Polym Int* 66 (2017).
- [218] L. Nasri, R. Kotek, U. States, H. Wallace, High-performance nylon fibers, in: *Structure and Properties of High-Performance Fibers*, 2017.
- [219] T. Mikołajczuk, *Nanokompozytowe włókna*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2010.
- [220] M. Von Needles, L. Howard, Part 1 Introduction to Carpet Fiber Fiber Theory and Formation, in: *Tufted Carpet - Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes*, William Andrew Publishing, 2004.
- [221] W. Lee, *Handbook of Composite Reinforcements*, 1993. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-06895-6.00012-8>.
- [222] A. Rohani Shirvan, A. Nouri, A. Sutti, A perspective on the wet spinning process and its advancements in biomedical sciences, *Eur Polym J* 181 (2022) 111681. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2022.111681>.
- [223] E. Mathiowitz, D.M. Lavin, R.A. Hopkins, Wet spun microfibers: Potential in the design of controlled-release scaffolds?, *Ther Deliv* 4 (2013) 1075–1077. <https://doi.org/10.4155/tde.13.73>.
- [224] G.R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E.M.V. Hoek, Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review, *Ind Eng Chem Res* 50 (2011) 3798–3817. <https://doi.org/10.1021/ie101928r>.

- [225] S. Mohsenpour, A. Safekordi, M. Tavakolmoghadam, F. Rekabdar, M. Hemmati, Comparison of the membrane morphology based on the phase diagram using PVP as an organic additive and TiO₂ as an inorganic additive, *Polymer (Guildf)* 97 (2016) 559–568.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.05.069>.
- [226] V. Sa, K.G. Kornev, A method for wet spinning of alginate fibers with a high concentration of single-walled carbon nanotubes, *Carbon N Y* 49 (2011) 1859–1868. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.01.008>.
- [227] B. Fang, L. Peng, Z. Xu, C. Gao, Dry Spinning Process, in: *Rheology and Processing of Polymeric Materials, Volume 2 - Polymer Processing*, 2015: pp. 5214–5222.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00616>.
- [228] S. Jin, Z. Chen, B. Xin, T. Xi, N. Meng, An investigation on the comparison of wet spinning and electrospinning: Experimentation and simulation, *Fibers and Polymers* 18 (2017) 1160–1170.
<https://doi.org/10.1007/s12221-017-7026-x>.
- [229] E. Dresvyanina, A. Yudenko, I. Lebedeva, P. Popryadukhin, I. Dobrovolskaya, V. Yudin, P. Morganti, Comparison of electrospinning and wet-spinning methods for the production of chitosan-based composite fibers, *Materiali in Tehnologije* 52 (2018) 39–42.
<https://doi.org/10.17222/mit.2017.116>.
- [230] S. Temesgen, M. Rennert, T. Tesfaye, M. Nase, Review on spinning of biopolymer fibers from starch, *Polymers (Basel)* 13 (2021) 1–24. <https://doi.org/10.3390/polym13071121>.
- [231] J.W. Lu, Y.L. Zhu, Z.X. Guo, P. Hu, J. Yu, Electrospinning of sodium alginate with poly(ethylene oxide), *Polymer (Guildf)* 47 (2006) 8026–8031.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.027>.
- [232] D. Fang, Y. Liu, S. Jiang, J. Nie, G. Ma, Effect of intermolecular interaction on electrospinning of sodium alginate, *Carbohydr Polym* 85 (2011) 276–279. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.054>.
- [233] C.A. Bonino, M.D. Krebs, C.D. Saquing, S.I. Jeong, K.L. Shearer, E. Alsberg, S.A. Khan, Electrospinning alginate-based nanofibers: From blends to crosslinked low molecular weight alginate-only systems,

- Carbohydr Polym 85 (2011) 111–119.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.02.002>.
- [234] T. Subbiah, G.S. Bhat, R.W. Tock, S. Parameswaran, S.S. Ramkumar, Electrospinning of nanofibers, *J Appl Polym Sci* 96 (2005) 557–569. <https://doi.org/10.1002/app.21481>.
- [235] L. Huang, K. Nagapudi, P.R. Apkarian, E.L. Chaikof, Engineered collagen - PEO nanofibers and fabrics, *J Biomater Sci Polym Ed* 12 (2001) 979–993. <https://doi.org/10.1163/156856201753252516>.
- [236] H. Cao, M.M. Chen, Y. Liu, Y.Y. Liu, Y.Q. Huang, J.H. Wang, J. Di Chen, Q.Q. Zhang, Fish collagen-based scaffold containing PLGA microspheres for controlled growth factor delivery in skin tissue engineering, *Colloids Surf B Biointerfaces* 136 (2015) 1098–1106. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.10.022>.
- [237] W. Shen, Y. Lo Hsieh, Biocompatible sodium alginate fibers by aqueous processing and physical crosslinking, *Carbohydr Polym* 102 (2014) 893–900. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.066>.
- [238] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. Teo, T. Lim, Z. Ma, D.H. Reneker, I. Chun, Chapter 1 - Introduction, *Nanotechnology* 7 (1996) 1–21.
- [239] T. Volova, D. Goncharov, A. Sukovaty, A. Shabanov, E. Nikolaeva, E. Shishatskaya, Electrospinning of polyhydroxyalkanoate fibrous scaffolds: Effects on electrospinning parameters on structure and properties, *J Biomater Sci Polym Ed* 25 (2014) 370–393. <https://doi.org/10.1080/09205063.2013.862400>.
- [240] C.E. Pegg, G.H. Jones, T.J. Athauda, R.R. Ozer, J.M. Chalker, Facile preparation of ammonium alginate-derived nanofibers carrying diverse therapeutic cargo, *Chemical Communications* 50 (2014) 156–158. <https://doi.org/10.1039/c3cc47232a>.
- [241] J. Sharma, X. Zhang, T. Sarker, X. Yan, L. Washburn, H. Qu, Z. Guo, A. Kucknoor, S. Wei, Biocompatible electrospun tactic poly(methyl methacrylate) blend fibers, *Polymer (Guildf)* 55 (2014) 3261–3269. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.05.028>.

- [242] T.R. Cuadros, O. Skurtys, J.M. Aguilera, Mechanical properties of calcium alginate fibers produced with a microfluidic device, *Carbohydr Polym* 89 (2012) 1198–1206. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.094>.
- [243] X. Zhang, L. Weng, Q. Liu, D. Li, B. Deng, Facile fabrication and characterization on alginate microfibrils with grooved structure via microfluidic spinning, *R Soc Open Sci* 6 (2019). <https://doi.org/10.1098/rsos.181928>.
- [244] A.S. Chaurasia, F. Jahanzad, S. Sajjadi, Flexible microfluidic fabrication of oil-encapsulated alginate microfibers, *Chemical Engineering Journal* 308 (2017) 1090–1097. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.054>.
- [245] M. Brzezińska, G. Szparaga, The effect of sodium alginate concentration on the rheological parameters of spinning solutions, *Autex Research Journal* 15 (2015) 123–126. <https://doi.org/10.2478/aut-2014-0044>.
- [246] Y.O. Samak, M. El Massik, A.G.A. Coombes, A Comparison of Aerosolization and Homogenization Techniques for Production of Alginate Microparticles for Delivery of Corticosteroids to the Colon, *J Pharm Sci* 106 (2017) 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2016.08.015>.
- [247] H.M. Jensen, F.H. Larsen, S.B. Engelsen, Characterization of Alginates by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Vibrational Spectroscopy (IR, NIR, Raman) in Combination with Chemometrics, in: D.B. Stengel, S. Connan (Eds.), *Natural Products From Marine Algae: Methods and Protocols*, *Methods in Molecular Biology*, Springer Science+Business Media, New York, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2684-8>.
- [248] H. Grasdalen, High-field, ^1H -n.m.r. spectroscopy of alginate: sequential structure and linkage conformations, *Carbohydr Res* 118 (1983) 255–260. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(83\)88053-7](https://doi.org/10.1016/0008-6215(83)88053-7).
- [249] A. Penman, G.R. Sanderson, A method for the determination of uronic acid sequence in alginates, *Carbohydr Res* 25 (1972) 273–282. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)81637-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)81637-7).

- [250] T. Andersen, B. Strand, K. Formo, E. Alsberg, B. Christensen, Alginates as biomaterials in tissue engineering, *Carbohydr Chem* 37 (2011) 227–258. <https://doi.org/10.1039/9781849732765-00227>.
- [251] W. Mackie, Semi-quantitative estimation of the composition of alginates by infra-red spectroscopy, *Carbohydr Res* 20 (1971) 413–415.
- [252] N.P. Chandia, B. Matsuhiro, E. Mejias, A. Moenne, Alginic acids in *Lessonia vadosa* : Partial hydrolysis and elicitor properties of the polymannuronic acid fraction, *Journal Of Applied Phycology* 16: 16 (2004) 127–133.
- [253] N.P. Chandia, B. Matsuhiro, A.E. Vasquez, Alginic acids in *Lessonia trabeculata* : characterization by formic acid hydrolysis and FT-IR spectroscopy, *Carbohydr Polym* 46 (2001) 81–87.
- [254] K. Sakugawa, A. Ikeda, A. Takemura, H. Ono, Simplified method for estimation of composition of alginates by FTIR, *J Appl Polym Sci* 93 (2004) 1372–1377. <https://doi.org/10.1002/app.20589>.
- [255] M.M. Campos-vallette, N.P. Chandía, E. Clavijo, D. Leal, B. Matsuhiro, I.O. Osorio-rom, Characterization of sodium alginate and its block fractions by surface-enhanced Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc* 41 (2010) 758–763. <https://doi.org/10.1002/jrs.2517>.
- [256] S. Hasnain, E. Jameel, B. Mohanta, A.K. Dhara, S. Alkahtani, A.K. Nayak, Chapter 1. Alginates: sources, structure, and properties, in: *Alginates in Drug Delivery*, INC, 2020: pp. 1–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817640-5.00001-7>.
- [257] H.W. Lee, M.R. Karim, H.M. Ji, J.H. Choi, H. Do Ghim, S.M. Park, W. Oh, J.H. Yeum, Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly (vinyl alcohol)/ Montmorillonite Nanofiber Mats, *Journal Of Applied Polymer Science* 113 (2009). <https://doi.org/10.1002/app>.
- [258] K.R. Aadil, A. Nathani, C.S. Sharma, N. Lenka, Fabrication of biocompatible alginate-poly (vinyl alcohol) nanofibers scaffolds for tissue engineering applications, *Materials Technology* 00 (2018) 1–6. <https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1473234>.
- [259] Y.I. Dogac, I. Deveci, B. Mercimek, M. Teke, A comparative study for lipase immobilization onto alginate based composite electrospun

- nanofibers with effective and enhanced stability, *Int J Biol Macromol* 96 (2017) 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.120>.
- [260] M.A. Taemeh, A. Shiravandi, M.A. Korayem, H. Daemi, Fabrication Challenges and trends in biomedical applications of alginate electrospun nanofiber, *Carbohydr Polym* (2019) 115419. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115419>.
- [261] M. Żylewski, *Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)*, LAB Laboratoria, Aparatura, Badania 3 (2018).
- [262] R. Gunawan, A.B.D. Nandiyanto, How to Read and Interpret ¹H-NMR and ¹³C-NMR Spectrums, *Indonesian Journal of Science & Technology* 6 (2021) 267–298.
- [263] H. Zhang, H. Zheng, Q. Zhang, J. Wang, M. Konno, The interaction of sodium alginate with univalent cations, *Biopolymers* 46 (1998) 395–402. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0282\(199811\)46:6<395::AID-BIP4>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0282(199811)46:6<395::AID-BIP4>3.0.CO;2-1).
- [264] H. Grasdalen, B. Larsen, O. Smidsrød, Study of the Composition and Sequence of Uronate residues in Alginate, *Carbohydr Res* 68 (1979) 23–31.
- [265] ASTM F1980 Standard Guide for Accelerated Aging of Sterile Barrier Systems and Medical Devices, n.d.
- [266] M. Kucharska, M.H. Struszczyk, M. Cichecka, K. Brzoza, Studies on the usable properties of innovative wound dressings, *Prog Chem Appl Chitin Deriv 2012* (2012) 129–136.
- [267] D.C. Ferreira, Difficult of Applying the Arrhenius Model To Predict Thermal Printing Lifetime, (2012) 9–11.
- [268] S.T. Briggs, M.B.B. Monroe, M.A. Wierzbicki, S.M. Hasan, D.J. Maitland, Influence of Aging, Sterilization, and Composition on the Degradation of Polyurethane Foams, *Recent Prog Mater* 03 (2021) 1–1. <https://doi.org/10.21926/rpm.2102025>.
- [269] A. Skrzypek, J. Matysiak, Techniki stosowane do identyfikacji związków organicznych, *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania* 16 (2011) 6–12.

- [270] S. Sztajnowski, Metoda spektroskopii absorpcyjnej w podczerwienu w badaniach budowy polimerowych materiałów włókienniczych, Monografie Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2016.
- [271] S.E. Glassford, B. Byrne, S.G. Kazarian, Biochimica et Biophysica Acta Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging to proteins, Biochim Biophys Acta 1834 (2013) 2849–2858.
<https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2013.07.015>.
- [272] W.N. Cwietkow, W. Eskin, W.S. Frenkel, Struktura makrocząsteczek w roztworach, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1968.
- [273] M.L. Huggins, The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration, J Am Chem Soc 64 (1942) 2716–2718. <https://doi.org/10.1021/ja01263a056>.
- [274] E.O. Kraemer, Molecular Weights of Celluloses and Cellulose Derivates, Ind Eng Chem 30 (1938) 1200–1203.
<https://doi.org/10.1021/ie50346a023>.
- [275] R.W. Fox, A.T. McDonald, P.J. Pritchard, Introduction to Fluid Mechanics, John Wiley and Sons Inc, 2011.
- [276] A. Ziabicki, Fizyka procesów formowania włókien z polimerów naturalnych i syntetycznych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1970.
- [277] A. Liber-Kneć, S. Łagan, Zastosowanie pomiarów kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej do charakterystyki powierzchni polimerów wykorzystywanych w medycynie, Polim. Med. 44 (2014) 29–37.
- [278] W. Prus-Walendziak, J. Kozłowska, Design of Sodium Alginate / Gelatin-Based Emulsion Film Fused with Polylactide Microparticles Charged with Plant Extract, Materials 14 (2021).
- [279] S. Firlik, J. Molenda, J. Borycki, Porównanie metod wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej polimerowych powłok orientujących ciekłe kryształy, Chemik 64 (2010).
- [280] M.A. Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, in: N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D.

- Oatley-Radcliffe (Eds.), *Membrane Characterization*, Elsevier B.V., 2017: pp. 161–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>.
- [281] B. Mehne, E. Eppinger, L. Sabantina, Moisture Absorption Speed of Textiles for Personal Care Use to Develop Reusable Products, *Engineering Proceedings* 67 (2024).
- [282] R. Khulbe, A. Athalye, Fluid Imbibing Super Absorbent Textiles for Comfort Wear Performance, *American Journal of Materials Synthesis and Processing* 9 (2024) 23–30.
- [283] *British pharmacopoeia Monograph for Alginate Dressings and Packings*, 1994.
- [284] PN-EN ISO 5079:2021-03 Tekstylnia -Włókna - Wyznaczanie siły zrywającej i wydłużenia przy zrywaniu pojedynczych włókien, n.d.
- [285] PN-EN ISO 1973:2022-03 Włókna tekstylne - Wyznaczanie masy liniowej - Metoda grawimetryczna i metoda wibroskopowa, n.d.
- [286] L.M. Cordoba, G.A. Echeverria, O.E. Piro, M.I. Gomez, Ammonium, barium hexacyanoferrate(II) trihydrate. Synthesis, crystal structure, thermal decomposition and spectroscopic study, *J Therm Anal Calorim* 120 (2015) 1827–1834. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4492-5>.
- [287] M. Jha, G. Chakraborty, S. Bardhan, B. Debnath, Unperturbed dimension , interaction parameters , zeta potential and rheology of sodium alginate in binary solvent mixtures, *Journal of Polymer Research c* (2016). <https://doi.org/10.1007/s10965-016-1057-7>.
- [288] Y. Marcus, Ionic Radii in Aqueous Solutions, *Chem. Rev.* 88 (1988).
- [289] V. Sidey, On the effective ionic radii for ammonium research papers, *Acta Cryst. B* 72 (2016) 626–633. <https://doi.org/10.1107/S2052520616008064>.
- [290] T. Jeoh, D.E. Wong, S.A. Strobel, K. Hudnall, R. Pereira, K.A. Williams, B.M. Arbaugh, J.C. Cunniffe, B. Scher, How alginate properties influence in situ internal gelation in crosslinked alginate microcapsules (CLAMs) formed by spray drying, *PLoS* 16 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0247171>.
- [291] B. Sarker, D.G. Papageorgiou, R. Silva, T. Zehnder, F. Gul-E-Noor, M. Bertmer, J. Kaschta, K. Chrissafis, R. Detsch, A.R. Boccaccini,

- Fabrication of alginate-gelatin crosslinked hydrogel microcapsules and evaluation of the microstructure and physico-chemical properties, *J Mater Chem B* 2 (2014) 1470–1482. <https://doi.org/10.1039/c3tb21509a>.
- [292] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Chitosan-sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes, *Eur Polym J* 41 (2005) 1859–1866. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.018>.
- [293] S.J. Kim, S.G. Yoon, S.I. Kim, Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogels composed of alginate and poly(diallyldimethylammonium chloride), *J Appl Polym Sci* 91 (2004) 3705–3709. <https://doi.org/10.1002/app.13615>.
- [294] T.S. Pathak, J.S. Kim, S.J. Lee, D.J. Baek, K.J. Paeng, Preparation of alginic acid and metal alginate from algae and their comparative study, *J Polym Environ* 16 (2008) 198–204. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0097-4>.
- [295] E. Gómez-Ordóñez, P. Rupérez, FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds, *Food Hydrocoll* 25 (2011) 1514–1520. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.009>.
- [296] B. Kaczmarek- Szczepańska, K. Kleszczyński, L. Zasada, D. Chmielniak, M.B. Hollerung, K. Dembińska, K. Pałubicka, K. Steinbrink, M. Swiontek Brzezinska, S. Grabska-Zielińska, Hyaluronic Acid / Ellagic Acid as Materials for Potential Medical Application, *Int J Mol Sci* 25 (2024) 1–14.
- [297] R. Pereira, A. Carvalho, D.C. Vaz, M.H. Gil, A. Mendes, P. Bártolo, Development of novel alginate based hydrogel films for wound healing applications, *Int J Biol Macromol* 52 (2013) 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.09.031>.
- [298] Ł. Wojciechowski, Wykorzystanie pracy adhezji i składowych swobodnej energii powierzchniowej do tribologicznej analizy stanu warstwy wierzchniej, *Tribologia* 6 (2011) 269–282.
- [299] G. Hurwitz, G.R. Guillen, E.M. V Hoek, Probing polyamide membrane surface charge , zeta potential , wettability , and hydrophilicity with contact angle measurements, *J Memb Sci* 349 (2010) 349–357. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.063>.

- [300] J. Shen, A. Liu, Y. Tu, G. Foo, C. Yeo, M.B. Chan-park, R. Jiang, Y. Chen, How carboxylic groups improve the performance of single-walled carbon?, *Energy & Environmental Science View* 4 (2011) 4220–4229. <https://doi.org/10.1039/c1ee01479j>.
- [301] E. Pabjańczyk-Wlazole, G. Szparaga, P. Król, E. Skrzetuska, K. Wojtasik, M. Sieradzka, M. Boguń, S. Rabiej, Sodium alginate fibers containing nanosilver, *Advances in Polymer Technology* 33 (2014) 1–14. <https://doi.org/10.1002/adv.21450>.
- [302] A. Rohani Shirvan, A. Nouri, A. Sutti, A perspective on the wet spinning process and its advancements in biomedical sciences, *Eur Polym J* 181 (2022) 111681. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2022.111681>.
- [303] M. Boguń, E. Stodolak, Włokna z alginianu wapnia zawierające nanohydroksyapatyt, *Inżynieria Biomateriałów* 81–84 (2008) 70–72.
- [304] M. Boguń, Nanocomposite Calcium Alginate Fibres Containing SiO₂ and Bioglass, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 18 (2010) 11–19.
- [305] M.J. Costa, A.M. Marques, L.M. Pastrana, J.A. Teixeira, S.M. Sillankorva, M.A. Cerqueira, Physicochemical properties of alginate-based films: Effect of ionic crosslinking and mannuronic and guluronic acid ratio, *Food Hydrocoll* 81 (2018) 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.03.014>.
- [306] O. Bonhomme, A. Colin, Microfluidic wet-spinning of alginate microfibers : a theoretical analysis of fiber formation, *Soft Matter* 8 (2012) 10641–10649. <https://doi.org/10.1039/c2sm25552a>.
- [307] Z. Yin, Y. Jaluria, Neck Down and Thermally Induced Defects in High-Speed Optical Fiber Drawing, *J Heat Transfer* 122 (2016) 351–362.
- [308] S.H. Ching, N. Bansal, B. Bhandari, Alginate gel particles—A review of production techniques and physical properties, *Crit Rev Food Sci Nutr* 57 (2017) 1133–1152. <https://doi.org/10.1080/10408398.2014.965773>.
- [309] B. Reig-Vano, C. Huck-Iriart, S. de la Flor, A. Trojanowska, B. Tylkowski, M. Giamberini, Structural and mechanical analysis on mannuronate-rich alginate gels and xerogels beads based on Calcium, Copper and Zinc as crosslinkers, *Int J Biol Macromol* 246 (2023) 125659. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2023.125659>.

- [310] J. Rui Rodrigues, R. Lagoa, Copper ions binding in Cu-alginate gelation, *J Carbohydr Chem* 25 (2006) 219–232. <https://doi.org/10.1080/07328300600732956>.
- [311] S. Abdelkrim, A. Mokhtar, M. Hachemaoui, B. Boukoussa, A. Sardi, Divalent cations @ carboxyl Groups Binding in the Alginate Complex : Density Functional Theory Approach, *J Inorg Organomet Polym Mater* (2024).
- [312] S. Jadbabaei, M. Kolahdoozan, F. Naeimi, H. Ebadi-Dehaghani, Preparation and characterization of sodium alginate-PVA polymeric scaffolds by electrospinning method for skin tissue engineering applications, *RSC Adv* 11 (2021) 30674–30688. <https://doi.org/10.1039/d1ra04176b>.
- [313] S. Safi, M. Morshed, S.A.H. Ravandi, M. Ghiaci, Study of Electrospinning of Sodium Alginate , Blended Solutions of Sodium Alginate / Poly (vinyl alcohol) and Sodium Alginate / Poly (ethylene oxide), *J Appl Polym Sci* 104 (2007) 3245–3255. <https://doi.org/10.1002/app>.
- [314] C. Chatfield, *Statistics for technology A course in applied statistics*, Taylor & Francis Group, 1999.
- [315] T.C. Mokhena, M.J. Mochane, A. Mtibe, M.J. John, E.R. Sadiku, J.S. Sefadi, Electrospun alginate nanofibers toward various applications: A review, *Materials* 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13040934>.

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1	Struktura kwasu alginowego [6]	13
Rys. 2	Alginiany rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie	14
Rys. 3	Podział rynku alginianów na produkty w 2019 roku [17]	14
Rys. 4	Struktura i skład typowej ściany komórkowej alg ([opracowanie własne na podstawie [30]).....	16
Rys. 5	Struktura alginianów: (a) monomery alginianu, (b) konformacja łańcucha, (c) rozkład bloków [47]	18
Rys. 6	Model „egg-box” (opracowanie własne na podstawie [62])	20
Rys. 7	Tworzenie kompleksów polielektrolitowych w obecności różnych kationów [65].....	21
Rys. 8	Enkapsulacja wysepek Langerhansa w matrycy z alginianu)opracowanie własne na podstawie [78].....	23
Rys. 9	Etapy pozyskiwania alginianu z alg (opracowanie własne).....	24
Rys. 10	Schemat urządzenia do ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami (opracowanie własne na podstawie [98])	26
Rys. 11	Schemat urządzenia do ekstrakcji wspomaganą mikrofalami (opracowanie własne na podstawie [98])	26
Rys. 12	Schemat ekstrakcji wspomaganą enzymami (opracowanie własne na podstawie [98]).....	27
Rys. 13	Zastosowania alginianów (opracowanie własne na podstawie [133]) ...	28
Rys. 14	Schemat linii technologicznej do przędzenia włókien z roztworu na mokro (opracowanie własne).....	38
Rys. 15	Interakcje między roztworem i kąpielą koagulacyjną we włóknach (opracowanie własne na podstawie [225])	40
Rys. 16	Schemat urządzenia do elektroprzędzenia (opracowanie własne)	41
Rys. 17	Urządzenie mikroprzepływowe do formowania włókien alginianowych (opracowanie własne na podstawie [242])	42
Rys. 18	Widmo ¹ H NMR alginianu sodu	47
Rys. 19	Widmo FTIR ATR alginianu sodu i alginianu amonu (M- bloki mannuronowe, G- bloki guluronowe)	49
Rys. 20	Synteza kwasu alginowego z alginianu sodu.....	51

Rys. 21 Widma FTIR ATR AlgAm _{par} poddanego modyfikacji w różnym czasie ...	63
Rys. 22 Fragment widm FTIR ATR AlgAm _{par} poddanego modyfikacji w różnym czasie	64
Rys. 23 Zależność lepkości dynamicznej pozornej od szybkości ścinania dla roztworów AlgAm _{par} modyfikowanych w różnym czasie	64
Rys. 24 Zależność lepkości dynamicznej pozornej od szybkości ścinania dla 15% roztworów AlgAm _{roz}	65
Rys. 25 <i>Fragment widma FTIR ATR przedstawiający alginany amonu, kwas alginowy i alginian sodu</i>	67
Rys. 26 Obrazy SEM włókien alginianu wapnia formowanych przy wartościach wyciągu +20 i rozciągu +50	76
Rys. 27 Obrazy SEM włókien alginianu wapnia formowanych przy wartościach wyciągu +20 i rozciągu +70	77
Rys. 28 Obrazy SEM włókien alginianu wapnia formowanych przy wartościach wyciągu +40 i rozciągu +50	78
Rys. 29 Obrazy SEM włókien alginianu wapnia formowanych przy wartościach wyciągu +40 i rozciągu +70	79
Rys. 30 Zależność absorpcji cieczy przez włókna oz alginianu wapnia d parametrów procesu formowania włókien	81
Rys. 31 Obrazy SEM włókien alginianu miedzi i cynku formowanych przy wyciągu filierowym +20 i rozciągu +50	84
Rys. 32 Obrazy SEM włókien alginianu miedzi i cynku formowanych przy wyciągu filierowym +20 i rozciągu +70	84
Rys. 33 Obrazy SEM włókien alginianu miedzi i cynku formowanych przy wyciągu filierowym 420 i rozciągu +50	85
Rys. 34 Obrazy SEM włókien alginianu miedzi i cynku formowanych przy wyciągu filierowym +40 i rozciągu +70	85
Rys. 35 Zależność absorpcji cieczy przez włókna alginianu miedzi i cynku od parametrów procesu formowania włókien	86
Rys. 36 Wytrzymałość włókien z AlgNa i AlgAm _{par}	87
Rys. 37 Wydłużenie włókien z AlgNa i AlgAm _{par}	87
Rys. 38 Obrazy SEM włókien z wodnego roztworu 1% AlgNa i 6,5% PVA wytworzonych metodą elektroprzędzenia	88

Rys. 39 Obrazy SEM włókien z wodnego roztworu 2% AlgNa i 6,5% PVA wytworzonych metodą elektroprzędzenia	89
Rys. 40 Obrazy SEM włókien z wodnego roztworu 4% AlgAm _{par} i 6,5% PVA wytworzonych metodą elektroprzędzenia	89
Rys. 41 Obrazy SEM włókien z wodnego roztworu 6% AlgAm _{par} i 6,5% PVA wytworzonych metodą elektroprzędzenia	90
Rys. 42 Obrazy SEM włókien z AlgAm _{par} wytworzonych metodą elektroprzędzenia	91

SPIS TABEL

Tabela 1 Zawartość bloków M i G w alginanach pochodzenia bakteryjnego i z wodorostów [42–45].....	17
Tabela 2 Stałe w równaniu Marka- Houwinka- Sakurady charakteryzujące alginiany.....	18
Tabela 3 Zawartość poszczególnych bloków w alginianach [55]	19
Tabela 4 Wady i zalety różnych metod ekstrakcji [110]	27
Tabela 5 Formowanie włókien z roztworu na mokro, elektroprzędzenie i technologia mikroprzepływowa- porównanie	43
Tabela 6 Parametry fizyczne alginianu sodu Protanal LF 10/60 LS.....	47
Tabela 7 Zawartość bloków G i M w alginianie sodu Protanal LF 10/60 LS.....	48
Tabela 8 Parametry fizyczne alginianu amonu	48
Tabela 9 Wartość absorbancji przy długościach fal charakterystycznych dla bloków mannuronowych i guluronowych.....	49
Tabela 10 Stosunek bloków mannuronowych do guluronowych w AlgNa i AlgAm _{kom}	50
Tabela 11 Odczynniki wykorzystane do wytwarzania włókien	50
Tabela 12 Stopień podstawienia kwasu alginowego grupami COONH ₄	62
Tabela 13 Stężenia procentowe amoniaku stosowane podczas wytwarzania AlgAm _{roz}	65
Tabela 14 Lepkość istotna rozcieńczonych roztworów alginianu sodu i amonu .	66
Tabela 17 Parametry reologiczne 5% roztworów.....	68
Tabela 18 Parametry reologiczne roztworów przędzalniczych	69
Tabela 19 Kąt zwilżania folii polimerowych.....	70
Tabela 20 Parametry reologiczne roztworów przędzalniczych	71
Tabela 21 Parametry procesu formowania włókien	72
Tabela 22 Właściwości mechaniczne włókien alginianu wapnia.....	73
Tabela 23 Parametry procesu formowania włókien alginianu cynku i miedzi.....	82
Tabela 24 Właściwości mechaniczne włókien alginianu cynku, alginianu miedzi i alginianu wapnia	83
Tabela 25 Parametry statystyczne rozkładu pomiarów średnic włókien z AlgAm _{par} formowanych metodą elektroprzędzenia	92

