

Instytut Włókiennictwa
Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów



Politechnika
Łódzka

Rozprawa doktorska

**Włókniny funkcjonalizowane układami kompleksowymi
poli(metakrylanu-N,N-dimetyloaminoetylu)
z metalami dwuwartościowymi**

mgr inż. Maria Czajka (Szewczyk)

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Dawid Stawski

Opiekun pomocniczy: dr inż. Lucyna Herczyńska

Łódź 2025

Pragnę serdecznie podziękować promotorowi, prof. dr hab. inż. Dawidowi Stawskiemu, za cierpliwość, nieocenione wsparcie oraz merytoryczne wskazówki podczas przygotowania niniejszej rozprawy.

Podziękowania kieruję również do promotorki pomocniczej, dr inż. Lucyny Herczyńskiej, za cenne uwagi i konstruktywną krytykę, które przyczyniły się do udoskonalenia mojej pracy.

Dziękuję także dr hab. Michałowi Puchalskiemu, prof. PŁ, dr hab. inż. Sławomirowi Sztajnowskiemu, prof. PŁ oraz dr hab. inż. Grzegorzowi Szparadze za okazaną pomoc i wsparcie w prowadzonych pracach badawczych.

Prywatnie pragnę podziękować moim Rodzicom – Mamie Donacie i Tacie Karolowi – za nieustające wsparcie, szczególnie przed samą metą oraz za wiarę we mnie w chwilach zwątpienia.

Dziękuję mojemu mężowi Cezaremu za pełne pasji i inspiracji dyskusje, które nieustannie motywują mnie do dalszej pracy naukowej.

„Wartość rodzi zaufanie, zaufanie rodzi entuzjazm, entuzjazm podbija świat”

-Walter H. Catterham

Spis treści

Streszczenie	11
Abstract	13
Zastosowane skróty	15
1 Wprowadzenie	17
1.1 Uzasadnienie tematyki podjętej w pracy doktorskiej	17
2 Przegląd literatury przedmiotowej	19
2.1 Polielektrolity – charakterystyka i zastosowanie	19
2.2 Czwartorzędowe sole amoniowe	21
2.2.1 Struktura chemiczna i właściwości czwartorzędowych soli amoniowych	21
2.2.2 Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych.....	22
2.2.3 Podstawowe metody syntezy czwartorzędowych soli amoniowych	24
2.3 Polimerowe związki kompleksowe	25
2.3.1 Budowa kompleksów polimer-metal.....	26
2.3.2 Zastosowanie kompleksów polimerowych.....	27
2.4 Poli(metakrylan-N, N-dimetyloaminoetylu)	28
2.4.1 Właściwości PDMAEMA	31
2.4.2 Aktywność biologiczna czwartorzędowej PDMAEMA	32
2.5 Włókny	35
2.5.1 Surowce wykorzystywane w przemyśle włókninowym	37
2.5.2 Biopolimery biodegradowalne	39
2.5.3 Polilaktyd, charakterystyka i otrzymywanie polimeru.....	40
2.5.4 Światowy rynek PLA	41
2.6 Zakażenia szpitalne	45
2.6.1 Wyroby włókiennicze w środowisku szpitalnym	48
2.6.2 Transmisja zakażeń SARS-CoV-2	52
3 Część doświadczalna	53
3.1 Cel badawczy	53
3.2 Materiały	55
3.3 Metodyka	56
3.3.1 Polimeryzacja metakrylanu-N, N-dimetyloaminoetylu	56

3.3.2	Naniesienie roztworu polimeru na włókniny	56
3.3.3	Kompleksowanie <i>in situ</i>	58
3.4	Oznaczenia próbek	60
3.5	Metodyka badań	61
3.5.1	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera.....	61
3.5.2	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego	61
3.5.3	Oznaczenie lepkościowo średniej masy cząsteczkowej	61
3.5.4	Analizator ładunku - Mütek PCD 03	62
3.5.5	Pomiar masy powierzchniowej.....	62
3.5.6	Pomiar grubości włókien	63
3.5.7	Skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizatorem EDX	63
3.5.8	Analiza termograwimetryczna.....	64
3.5.9	Oznaczenie metali za pomocą Atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA)	64
3.5.10	Analiza grawimetryczna trwałości warstw	64
3.5.11	Badania biologiczne	65
4	WYNIKI I DYSKUSJA.....	68
4.1	Otrzymywanie polimeru bioaktywnego	68
4.1.1	Określenie średniej masy cząsteczkowej polimeru	68
4.1.2	Analiza spektroskopowa polimeru	71
4.2	Badanie struktury włókien.....	73
4.2.1	Analiza średnicy włókien w włókninach	73
4.2.2	Analiza grubości włókien.....	75
4.2.3	Analiza masy powierzchniowej włókien	77
4.3	Nanoszenie warstwy polimerowej na włókniny.....	77
4.3.1	Analiza grawimetryczna efektów naniesienia pierwszej warstwy	78
4.3.2	Analiza przeprowadzona za pomocą Spektroskopii w podczerwieni naniesionej warstwy polimerowej	78
4.3.3	Analiza warstwy polimerowej przeprowadzona za pomocą Skaningowej mikroskopii elektronowej	82
4.3.4	Mikroanaliza rentgenowska warstwy polimerowej naniesionej na włókniny	84
4.3.5	Analiza właściwości elektrokinetycznych warstwy polimerowej.....	87
4.4	Otrzymywanie kompleksów polimer-metal.....	89
4.4.1	Układy kompleksowe PDMAEMA + Zn ²⁺	90
4.4.2	Układ kompleksowy PDMAEMA + Fe ²⁺	100
4.4.3	Układ kompleksowy PDMAEMA + Co ²⁺	107

4.4.4	Układ kompleksowy PDMAEMA + Cu ²⁺	113
4.5	Właściwości termiczne próbek po procesie modyfikacji	124
4.6	Ocena trwałości naniesionych kompleksów	129
4.7	Ocena właściwości bioaktywnych wybranych włókien	131
4.7.1	Badania aktywności antybakteryjnej włókien polilaktydowych	131
4.7.2	Badania aktywności antywirusowej włókien polilaktydowych	133
5	Podsumowanie i wnioski	137
	Bibliografia	140
	Spis rysunków	162
	Spis tabel	168
	Spis Równań.....	169

Streszczenie

W wielu krajach świadomość ryzyka zakażeń szpitalnych pozostaje na niskim poziomie. Szpitale są często postrzegane przede wszystkim jako miejsca leczenia, a nie potencjalne źródła infekcji. Globalny kryzys zdrowotny związany z pandemią COVID-19 znacząco zwiększył świadomość społeczną na temat transmisji patogenów, zarówno za pośrednictwem powierzchni i powietrza, jak i poprzez kontakt z innymi ludźmi.

W placówkach opieki zdrowotnej wyroby tekstylne, takie jak ubrania pracowników medycznych, pościel, zasłony oraz inne elementy włókiennicze, stanowią jeden z istotnych czynników przyczyniających się do transmisji zakażeń szpitalnych.

Pomimo rosnącej świadomości tego zagrożenia, obszar wpływu obciążenia mikrobiologicznego tekstyliów na zakażenia szpitalne wciąż pozostaje niedostatecznie zbadany. Dotychczasowe analizy badawcze rzadko koncentrowały się na wyrobach włókienniczych jako istotnym czynniku w transmisji patogenów. Modyfikacja powierzchni tekstyliów w celu ograniczenia ich podatności na kolonizację drobnoustrojów i tworzenie biofilmów staje się kluczowym obszarem badań, szczególnie w kontekście poprawy bezpieczeństwa w placówkach ochrony zdrowia.

Kolejnym wyzwaniem związanym z tekstyliami szpitalnymi jest ich utylizacja, szczególnie w przypadku materiałów z polipropylenu, które stanowią dużą część odpadów szpitalnych. Jednorazowe maseczki, fartuchy czy pokrowce generują codziennie tysiące ton odpadów. Polipropylen, choć tani i trwały, nie ulega biodegradacji – jego naturalny rozkład trwa setki lat, a spalanie wymaga odpowiednich warunków, aby nie generować dodatkowych zanieczyszczeń. W związku z tym coraz częściej wskazuje się na konieczność zastąpienia polipropylenu biodegradowalnymi materiałami, takimi jak polilaktyd (PLA) lub inne biopolimery.

Wyzwania współczesnego włókiennictwa, wymagają innowacyjnych rozwiązań, które pozwolą nie tylko zminimalizować transmisję bakterii oraz wirusów za pośrednictwem tekstyliów, ale również zmniejszą negatywny wpływ tekstyliów medycznych na środowisko.

W niniejszej pracy podjęto temat włóknin funkcjonalizowanych układami kompleksowymi poli(metakrylanu-N,N-dimetyloaminoetylu) z metalami dwuwartościowymi. W ramach badań otrzymano bioaktywny polimer PDMAEMA, zawierający azot trzeciorzędowy, który następnie naniesiono na wybrane włókniny prostą metodą natryskiwania. Funkcjonalizację przeprowadzono poprzez proces kompleksowania in situ włóknin

zmodyfikowanych PDMAEMA z wybranymi solami metali dwuwartościowych. Jako materiały przeznaczone do modyfikacji zastosowano włókniny polilaktydowe wytwarzane w technologii spunbond i włókninę polipropylenową otrzymaną metodą igłowania. Celem pracy było wykazanie, że zaproponowane tekstylia mogą pełnić funkcję materiałów biologicznie aktywnych, skutecznie hamujących wzrost szkodliwych bakterii oraz wirusów.

Proces modyfikacji zaplanowano w taki sposób, aby ilość modyfikatora PDMAEMA była wystarczająca do pokrycia całej powierzchni włókniny. Wagową efektywność naniesienia osiągnięto na poziomie ok 1,4% oraz 2%. Obecność polimeru potwierdzono za pomocą analizy grup funkcyjnych oraz właściwości elektrokinetycznych.

W kolejnym etapie, włókniny z wprowadzoną na powierzchnię warstwą polimeru PDMAEMA zostały sieciowane roztworami soli metali dwuwartościowych. Celem tego etapu było uzyskanie usieciowanej struktury polimeru, dzięki czemu modyfikator został przekształcony w nierozpuszczalną formę. W wyniku procesu kompleksowania powstały czwartorzędowe sole amoniowe. Dodatkowo bioaktywne działanie czwartorzędowych soli amoniowych zostało wzmocnione w wyniku kompleksowania metali (Cu,Co,Zn,Fe).

Na podstawie zmian morfologicznych włókien funkcjonalizowanych potwierdzono wpływ wytworzonych kompleksów na topografię powierzchni. Mikroanaliza rentgenowska oraz absorpcyjna spektroskopia atomowa potwierdziły obecność metali na funkcjonalizowanych włókninach.

Otrzymane modyfikowane włókniny polilaktydowe wykazały właściwości antibakteryjne wobec *Escherichia Coli*. Włókniny charakteryzowały się również aktywnością antywirusową wobec mysiego koronawirusa MHV.

Dla wszystkich rodzajów włókien modyfikowanych stwierdzono wpływ modyfikatorów na proces degradacji termicznej. Wprowadzenie kompleksów na włókniny PLA określono jako katalizujące termodegradację, natomiast nanoszenie kompleksów na polipropylenie opóźniło ww. proces.

Otrzymane wyniki sugerują, że funkcjonalizowane włókniny PLA, trwałymi kompleksami PDMAEMA-metal (Cu, Co,Zn,Fe) mogą pełnić rolę materiałów biologicznie aktywnych, skutecznie ograniczających wzrost patogenów. Jednocześnie stanowią bardziej ekologiczne rozwiązanie w porównaniu z włókninami polipropylenowymi, co czyni je obiecującą alternatywą dla tekstyliów medycznych.

Abstract

In many countries, awareness of the risk of hospital-acquired infections remains low. Hospitals are often perceived primarily as places of treatment rather than potential sources of infection. The global health crisis caused by the COVID-19 pandemic has significantly increased public awareness of pathogen transmission, whether through surfaces, air, or contact with other individuals.

In healthcare facilities, textiles such as medical staff clothing, bed linens, curtains, and other fabric-based items are significant contributors to the transmission of hospital-acquired infections. Despite growing awareness of this threat, the impact of microbial contamination of textiles on hospital infections remains insufficiently studied. Previous research has rarely focused on textiles as a key factor in pathogen transmission. Surface modification of textiles to reduce their susceptibility to microbial colonization and biofilm formation has become a critical area of research, particularly in the context of improving safety in healthcare facilities.

Another challenge associated with hospital textiles is their disposal, especially polypropylene-based materials, which make up a large proportion of hospital waste. Single-use masks, gowns, and covers generate thousands of tons of waste daily. Polypropylene, although cheap and durable, is not biodegradable – its natural decomposition takes hundreds of years, and its combustion requires appropriate conditions to prevent additional pollution. As a result, there is growing emphasis on the need to replace polypropylene with biodegradable materials, such as polylactic acid (PLA) or other biopolymers.

The challenges of modern textile engineering require innovative solutions that not only minimize the transmission of bacteria and viruses through textiles but also reduce the environmental impact of medical textiles.

This study focuses on functionalized nonwoven fabrics modified with complexes of poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA) and divalent metals. In the research, a bioactive PDMAEMA polymer containing tertiary nitrogen was synthesized and subsequently applied to selected nonwoven fabrics using a simple spray-coating method. Functionalization was carried out through an *in-situ* complexation process of PDMAEMA-modified nonwovens with selected divalent metal salts. Polylactic acid (PLA) nonwoven fabrics produced using the spunbond technology and polypropylene nonwoven fabric obtained by the needle-punching method were used as the primary materials for modification. The aim

of the study was to demonstrate that the proposed textiles can serve as biologically active materials effectively inhibiting the growth of harmful bacteria and viruses.

The modification process was designed to ensure that the amount of PDMAEMA was sufficient to cover the entire surface of the nonwoven fabric. The weight efficiency of the polymer application was approximately 1.4% and 2%. The presence of the polymer was confirmed through functional group analysis and electrokinetic property measurements.

In the subsequent stage, nonwoven fabrics with a PDMAEMA surface layer were cross-linked with solutions of divalent metal salts. The goal of this stage was to achieve a cross-linked, polymer structure, thereby converting the modifier into an insoluble form. The complexation process resulted in the formation of quaternary ammonium salts. Additionally, the bioactive properties of these quaternary ammonium salts were enhanced by complexing them with metals (Cu,Co,Zn,Fe).

Morphological changes in the functionalized nonwoven fabrics demonstrated the effect of the complexes on surface topography. X-ray microanalysis and atomic absorption spectroscopy confirmed the presence of metals on the functionalized nonwoven fabrics.

The modified PLA nonwoven fabrics exhibited antibacterial properties against *Escherichia coli*. They also showed antiviral activity against murine coronavirus MHV.

For all types of modified nonwovens, the effect of the modifiers on the thermal degradation process was observed. The introduction of complexes on PLA nonwovens was found to catalyze thermal degradation, while the deposition of complexes on polypropylene delayed this process.

The results indicate that functionalized PLA nonwoven fabrics can act as biologically active materials, effectively limiting pathogen growth. At the same time, they represent a more environmentally friendly alternative to polypropylene nonwovens, making them a promising option for medical textiles.

Zastosowane skróty

- 1a** – Włóknina PLA (40 g/m²) z PDMAEMA
- 1b** – Włóknina PLA (40 g/m²) z PDMAEMA + ZnCl₂
- 1c** – Włóknina PLA (40 g/m²) z PDMAEMA + FeSO₄ · 7H₂O
- 1d** – Włóknina PLA (40 g/m²) z PDMAEMA + Co(CH₃COO)₂
- 1e** – Włóknina PLA (40 g/m²) z PDMAEMA + ZnSO₄ · 7H₂O
- 1f** – Włóknina PLA (40 g/m²) z PDMAEMA + Cu(NO₃)₂ · 3H₂O
- 2a** – Włóknina PLA (120 g/m²) z PDMAEMA
- 2b** – Włóknina PLA (120 g/m²) z PDMAEMA + ZnCl₂
- 2c** – Włóknina PLA (120 g/m²) z PDMAEMA + FeSO₄ · 7H₂O
- 2d** – Włóknina PLA (120 g/m²) z PDMAEMA + Co(CH₃COO)₂
- 2e** – Włóknina PLA (120 g/m²) z PDMAEMA + ZnSO₄ · 7H₂O
- 2f** – Włóknina PLA (120 g/m²) z PDMAEMA + Cu(NO₃)₂ · 3H₂O
- 3a** – Włóknina PP (65 g/m²) z PDMAEMA
- 3b** – Włóknina PP (65 g/m²) z PDMAEMA + ZnCl₂
- 3c** – Włóknina PP (65 g/m²) z PDMAEMA + FeSO₄ · 7H₂O
- 3d** – Włóknina PP (65 g/m²) z PDMAEMA + Co(CH₃COO)₂
- 3e** – Włóknina PP (65 g/m²) z PDMAEMA + ZnSO₄ · 7H₂O
- 3f** – Włóknina PP (65 g/m²) z PDMAEMA + Cu(NO₃)₂ · 3H₂O
- AAS** – Atomic Absorption Spectrometry
- AIBN** – Azobisisobutyronitryl
- ATR** – Attenuated Total Reflectance
- CDDP** – Cisplatyna (cis-dichlorodiaminoplatyna(II))
- Cu-CNF** – Nanowłókna miedziowo-węglowe
- CuCl₂** – Chlorek miedzi
- Cu(NO₃)₂** – Azotan miedzi
- Cu(NO₃)₂ · 3H₂O** – Azotan miedzi (II) trójwodny
- DADMAC** – Chlorek diallilodimetyloamoniowy
- DPc** – Ftalocyjanina dendrymeru
- EDX** – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
- EGDMA** – Dimetakrylan etylenglikolu

FeSO₄ · 7H₂O – Siarczan żelaza (II) heptahydrat
FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GO – Tlenek grafenu
HBV – Hepatitis B Virus (wirus zapalenia wątroby typu B)
HIV – Human Immunodeficiency Virus (wirus HIV)
H1 – Oznaczenie protonu w spektroskopii NMR (¹H-NMR, proton nuclear magnetic resonance)
KH₂PO₄ – Dwuwodorofosforan potasu
MHV – Mysiego koronawirus
NMR – Nuclear Magnetic Resonance
OOZ – Ośrodek opieki zdrowotnej
PAA – Polikwas akrylowy
PBS – Bufor fosforanowy
PDA – Polidopamina
PDMAEMA – Poli(metakrylan-N,N-dimetyloaminoetylu)
PEI – Polietanoloamina
PLA – Polilaktyd
PMCM – Micele złożone z polimeru i metalu
PP – Polipropylen
PSS – Poli(kwas styrenosulfonowy)
PVBC – Mikrosfery poli(4-winylobenzylu chloranu)
QAS – Czwartorzędowe sole amoniowe (Quaternary Ammonium Salts)
RAFT – Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
SEM – Scanning Electron Microscope
SiNWAs – Układy nanodrutów krzemowych
Spp. - Species (gatunki)
TCID₅₀ – 50% Tissue Culture Infectious Dose
VBC – 4-winylobenzylu chloran
WHO – Światowa Organizacja Zdrowia
WW – Wyroby włókiennicze
ZnCl₂ – Chlorek cynku
ZnSO₄ x 7H₂O – Siarczan cynku heptahydrat

1 Wprowadzenie

1.1 Uzasadnienie tematyki podjętej w pracy doktorskiej

Patogeny drobnoustrojowe, definiowane jako mikroorganizmy zdolne do wywoływania infekcji i chorób u ludzi, zwierząt oraz roślin, od lat stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia publicznego i stabilności społeczno-gospodarczej. Zgodnie z danymi Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), infekcje drobnoustrojowe, wywoływane przez bakterie, wirusy i grzyby, są przyczyną ponad jednej czwartej zgonów na świecie każdego roku. Mikroorganizmy te są wszechobecne i mogą rozprzestrzeniać się różnymi drogami – poprzez powietrze, wodę, żywność, a także kontakt z zanieczyszczonymi powierzchniami. W konsekwencji, kontrola i zapobieganie infekcjom drobnoustrojowym stanowią ogromne wyzwanie, szczególnie w kontekście rosnącej liczby szczepów opornych na dostępne środki przeciwdrobnoustrojowe.

Środki przeciwdrobnoustrojowe, takie jak antybiotyki, środki dezynfekujące i antyseptyki, były do tej pory podstawą zwalczania patogenów. Jednakże ich nadmierne, a często nierozsądne stosowanie doprowadziło do powstania nowych, lekoodpornych szczepów mikroorganizmów, co znacznie ogranicza skuteczność tradycyjnych metod leczenia i zapobiegania infekcjom. Problem oporności drobnoustrojów został uznany przez WHO za jedno z największych wyzwań współczesnej medycyny, co zaowocowało opracowaniem Globalnej Strategii walki z opornością na środki przeciwdrobnoustrojowe. Kluczowym elementem tej strategii jest rozwój nowych technologii i materiałów, które mogą stanowić skuteczną alternatywę wobec konwencjonalnych środków przeciwdrobnoustrojowych.

W ostatnich latach szczególną uwagę zwrócono na zastosowanie funkcjonalnych materiałów w medycynie, w tym tekstyliów medycznych, które nie tylko spełniają rolę ochronną, ale również mogą aktywnie przeciwdziałać rozprzestrzenianiu się drobnoustrojów. Środowiska szpitalne, wbrew oczekiwaniom, często stają się miejscem intensywnego rozprzestrzeniania się patogenów, szczególnie tych opornych na wiele leków. Bakterie mogą być przenoszone na różnego rodzaju tekstyliach, takich jak fartuchy medyczne, pościel, zasłony czy obłożenia szpitalne. Te zanieczyszczone powierzchnie mogą działać jako rezerwuary patogenów, przyczyniając się do rozwoju zakażeń szpitalnych. Dlatego też zastosowanie tekstyliów o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych stało się niezwykle istotne, zwłaszcza w kontekście zapewnienia bezpieczeństwa pacjentów i personelu medycznego.

Jednym z najczęściej stosowanych materiałów do produkcji tekstyliów medycznych jest polipropylen (PP), który dzięki swoim właściwościom mechanicznym, chemicznym i niskim kosztom produkcji zdominował rynek tekstyliów jednorazowych, takich jak maseczki chirurgiczne, fartuchy ochronne czy osłony łóżkowe. Niemniej jednak, polipropylen stanowi poważny problem środowiskowy, ponieważ jest materiałem trudno degradowalnym. Odpady tekstylne wykonane z PP często gromadzą się na wysypiskach, przyczyniając się do zanieczyszczenia środowiska i wzrostu ilości mikroplastiku w ekosystemach. W odpowiedzi na te wyzwania, naukowcy coraz częściej poszukują alternatyw w postaci materiałów biodegradowalnych, takich jak włókna pochodzące z polimerów naturalnych (np. polilaktyd – PLA) czy materiałów kompozytowych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych.

Pandemia COVID-19 w znaczący sposób wpłynęła na wzrost zapotrzebowania na tekstylia medyczne o właściwościach antybakteryjnych i antywirusowych. Oprócz masek ochronnych, fartuchów i kombinezonów, wzrosło zainteresowanie innowacyjnymi materiałami, które mogą ograniczać transmisję patogenów w środowisku szpitalnym. W odpowiedzi na te wyzwania, naukowcy i inżynierowie materiałowi skupiają się na opracowaniu nowych metod modyfikacji tekstyliów, takich jak zastosowanie polimerów o działaniu przeciwdrobnoustrojowym, nanocząsteczek metali (np. srebra, miedzi, cynku) czy powłok funkcjonalnych.

Celem niniejszej pracy doktorskiej jest opracowanie innowacyjnych tekstyliów medycznych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, opartych na wykorzystaniu funkcjonalnych polimerów, takich jak PDMAEMA, charakteryzujących się działaniem antybakteryjnym i antywirusowym. Dodatkowo, w celu wzmocnienia właściwości biologicznych, opracowane materiały będą modyfikowane poprzez tworzenie kompleksów PDMAEMA z metalami dwuwartościowymi. Szczególny nacisk zostanie położony na zbadanie potencjału zastosowania materiałów biodegradowalnych jako bardziej ekologicznej alternatywy dla tekstyliów opartych na polipropylenie. Ponadto, ocenie zostanie poddana skuteczność opracowanych materiałów w zwalczaniu kluczowych patogenów, takich jak *Escherichia coli* oraz wirus SARS-CoV-2.

2 Przegląd literatury przedmiotowej

2.1 Polielektrolity – charakterystyka i zastosowanie

Elektrolity to substancje chemiczne, które w roztworze wodnym w wyniku procesu dysocjacji rozpadają się na jony, umożliwiając wodzie przewodzenie prądu elektrycznego. Proces przewodnictwa elektrycznego w roztworach elektrolitów wynika z ruchu jonów w polu elektrycznym, które przemieszczając się, przenoszą ładunki elektryczne. To przewodnictwo jest również związane z transportem materii, co prowadzi do zmian stężeń jonów w roztworze. Elektrolity są klasyfikowane jako przewodniki drugiego rodzaju, w przeciwieństwie do metalowych przewodników pierwszego rodzaju (Zbigniew Florjańczyk & Stanisław Penczek, 1998).

Natomiast polielektrolity definiuje się jako specjalną klasę polimerów, które posiadają powtarzające się jednostki z ładunkami jonowymi w grupach bocznych łańcuchów. Powtarzające się grupy ładunkowe, mogą być dodatnie (polikationy) lub ujemne (polianiony), jednostki jonowe występują w wysokim stężeniu, zwykle wyższym niż 10 do 15 %mol (Eisenberg & Rinaudo, 1990).

Są one niezwykle unikalne ze względu na swoje właściwości wynikające z obecności tych ładunków, co wpływa na ich rozpuszczalność w wodzie, zdolność do tworzenia kompleksów z innymi jonami oraz interakcje z innymi polimerami czy powierzchniami (Potaufoux et al., 2020).

Polielektrolity można klasyfikować na podstawie: pochodzenia (naturalne, syntetyczne lub chemicznie modyfikowane biopolimery), składu (obejmują homopolimery oraz kopolimery), oraz charakterystyk elektrochemicznych tzn. w zależności od rodzaju ładunku jaki posiadają, mogą być klasyfikowane jako polielektrolity anionowe- polikwasy i ich sole, polielektrolity kationowe – polizasady i ich sole. Wyróżniane są również poliamfolyty, zawierające zarówno grupy kwasowe jak i zasadowe, co umożliwia im zachowanie charakterystyk obu typów w różnych warunkach środowiskowych (Zbigniew Florjańczyk & Stanisław Penczek, 1998), (Ajaya Bhattarai, 2020).

Mechanizm działania polielektrolitów wynika z ich zdolności do elektrostatycznych interakcji z przeciwnie naładowanymi jonami lub molekułami. Kiedy polielektrolity wchodzi w kontakt z przeciwnie naładowanymi jonami, tworzą one struktury zwane kompleksami polielektrolitowymi. Powstałe kompleksy mogą przyjmować różne formy takie jak zespoły micelarne, sieci, żełe bądź wszelkiego rodzaju nanostruktury. Właściwości powstałych struktur,

min. ich stabilność, rozpuszczalność czy zdolność do tworzenia sieci, są bezpośrednio związane z warunkami, w jakich powstają, takimi jak stężenie jonów, pH środowiska czy temperatura (Herrera et al., 2023).

Tabela 1. Przykłady polielektrolitów i ich zastosowanie

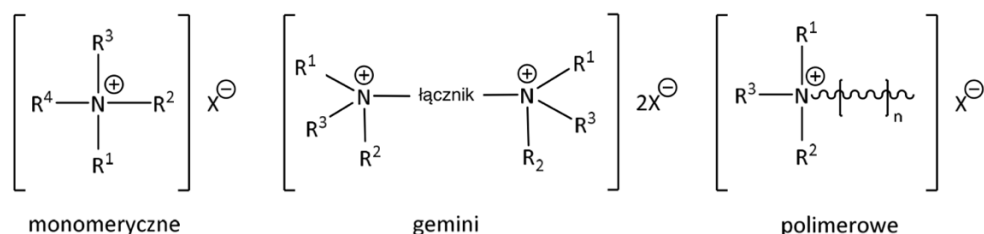
Polielektrolit	Charakterystyka elektrochemiczna	Zastosowanie	Źródło
Poli (kwas styrenosulfonowy) (PSS)	Anionowy, silny polielektrolit kwasowy	Składnik superkondensatorów, systemy dostarczania leków	(Sato et al., 2023)
Polikwas akrylowy (PAA)	Anionowy, wysoka zdolność absorpcji wody, reaktywny w zależności od pH	Superabsorbenty, detergenty, kosmetyki	(Arkaban et al., 2022)
Polietanoloamina (PEI)	Kationowy, wysoka gęstość ładunku, może być rozgałęziony lub liniowy	Pochłanianie dwutlenku węgla, transport genów, stabilizacja białek	(Karnpakdee et al., 2024)
Chitozan	Kationowy, rozpuszczalność zależna od pH, biodegradowalny	Dostarczanie leków, opatrunku, tkankowa inżynieria	(Ishihara et al., 2019)
Polilizyna	Amfoteryczny, może zachować się jako kationowy lub anionowy w zależności od pH	Konserwant spożywczy, powłoki antymikrobiologiczne, rusztowania do gojenia się ran	(Kudaibergenov & Nuraje, 2018)

2.2 Czwartorzędowe sole amoniowe

2.2.1 Struktura chemiczna i właściwości czwartorzędowych soli amoniowych

Czwartorzędowe sole amoniowe (Quaternary ammonium salts – QAS) to klasa związków chemicznych, które w swojej budowie zawierają atom azotu, do którego przyłączone są cztery takie same lub różne grupy, stanowiące łańcuch lub pierścień alkilowy, pierścień heterocykliczny, aromatyczny lub łańcuch polimerowy. QAS mogą być kationowymi środkami powierzchniowo czynnymi o charakterystycznej budowie z dodatnio naładowaną hydrofilową głową i hydrofobowym ogonem, który jest zbudowany zwykle z długiego łańcucha alkilowego w jednej cząsteczce. Opisana budowa chemiczna zapewnia unikalne właściwości aktywacji na granicy faz i oddziaływania z powierzchnią (Zieliński, 2005)

Najbardziej ogólny podział tej klasy surfaktantów zakłada rozróżnienie pochodnych o strukturze monomerycznej, dimerycznej (gemini), trimerycznej i polimerycznej. Poniżej przedstawione zostały wzór ogólny czwartorzędowych soli amoniowych monomerycznych, dimerycznych oraz polimerowych (Kwaśniewska et al., 2020).



Rysunek 1. Struktura czwartorzędowych soli amoniowych (Kwaśniewska et al., 2020)

QAS mają wiele ważnych właściwości, które sprawiają, że są szeroko stosowane w różnych dziedzinach. Posiadają właściwości biobójcze, skutecznie zwalczają szeroką gamę mikroorganizmów, bakterie wirusy oraz grzyby.

Czwartorzędowe sole amoniowe charakteryzują się dobrą stabilnością chemiczną, co pozwala na długotrwałe przechowywanie i stosowanie ich w różnych warunkach. Są stosowane jako środki powierzchniowo czynne, dzięki swojej zdolności do zmniejszania napięcia powierzchniowego. Dzięki swojej strukturze, w której czwartorzędowy atom azotu posiada dodatni ładunek, QAS przyciągają negatywnie naładowane powierzchnie, co sprawia, że są skutecznymi środkami czyszczącymi, emulgującymi i dezynfekującymi. Ich działanie polega na adsorpcji na powierzchniach przez elektrostatyczne interakcje z negatywnie naładowanymi substancjami, takimi jak tłuszcze czy białka (Nadagouda et al., 2022).

2.2.2 Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych

Związki o działaniu przeciwdrobnoustrojowym zyskały duże zainteresowanie w badaniach w związku z wybuchem choroby koronawirusowej 2019 (COVID-19). Naukowcy coraz szerzej poszukują nowych substancji bądź przeprowadzają modyfikacje dobrze znanych środków przeciwdrobnoustrojowych, aby być przygotowanym na ogniska nowych wirusów. Czwartorzędowe sole amoniowe to grupa środków stosowanych jako antybakteryjne i antygrzybiczne dezynfektanty. Oddziałują one również na wirusy z otoczką lipidową, włączając HIV (human immunodeficiency virus) i HBV (hepatitis B virus) (Obłąk & Gamian, 2010)(Nadagouda et al., 2022).

QAS jako kationowe detergenty odznaczają się dużą aktywnością powierzchniową. Dzięki łatwej dysocjacji w warunkach wodnych, powstają dodatnio naładowane jony kompleksowe i ujemnie naładowane jony chlorowca (do tworzenia środków dezynfekujących doбира się zazwyczaj chlorowiec, chlor bądź brom, ponieważ podbija on czynność biobójczą). Zdolność obniżania napięcia powierzchniowego wynika z obecności grupy kationowej. Duża aktywność powierzchniowa ułatwia adsorpcję kationu na powierzchni komórki i wnikanie do błony mikroorganizmów (Obłąk & Gamian, 2010)

Mechanizm działania przeciwdrobnoustrojowego rozpoczyna się od adsorpcji cząsteczki QAS na ścianie komórkowej, a następnie jej penetracji. Dalsze działanie zakłada reakcję z lipidami i białkami błony komórkowej, co prowadzi do dezorganizacji jej struktury i ujścia składników niskocząsteczkowych na zewnątrz komórki. Następnie białka i kwasy nukleinowe ulegają degradacji wewnątrz komórki. Uwalnianie enzymów autolitycznych prowadzi do lizy składników ściany komórkowej. Efektem tych procesów jest całkowita utrata organizacji strukturalnej komórki (Tischer et al., 2012)

Molekularnie mechanizm działania QAS polega na połączeniu w błonie komórkowej dodatnio naładowanego azotu czwartorzędowego z kwasami fosfolipidowymi. Następnie hydrofobowy ogon przenika przez hydrofobowy rdzeń błony. Ekspozycja na QAS powoduje w konsekwencji wzrost ciśnienia powierzchniowego i przemianę membrany ze stanu ciekłego w ciekłokrystaliczny. Utracone zostają także funkcje osmoregulacyjne i fizjologiczne błony. Hydrofobowość rdzenia membrany jest zmniejszona, a fosfolipidy będące podstawowymi elementami budulcowymi membrany mają tendencję do tworzenia układów heksagonalnych. Ten przebieg aktywności biologicznej QAS występuje, gdy stężenie biocydu jest w przybliżeniu równe minimalnemu stężeniu hamującemu (MIC). Przy wyższych stężeniach tworzą się agregaty solubilizujące hydrofobowe elementy membrany (Gilbert & Moore, 2005).

Wykazano także, że aktywność błony jest powiązana z długością łańcucha alkilowego oraz wielkością polarnej głowy surfaktantu. Zwykle największą aktywność biobójczą wykazują QAS o 10–12 łańcuchach węglowych, natomiast wydłużanie i skracanie długości łańcucha alkilowego osłabia działanie przeciwdrobnoustrojowe (Obłąk & Gamian, 2010). Opinie na ten temat są podzielone, a dostępna literatura wskazuje, że największą aktywność biobójczą w stosunku do bakterii Gram-dodatnich i drożdży wykazują QAS o 12–14 łańcuchach węglowych, natomiast QAS o 14–16 łańcuchach węglowych działają biobójczo w stosunku do bakterii Gram-ujemnych. A zatem aktywność biobójcza QAS jest różna w stosunku do bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych (Buffet-Bataillon et al., 2012).

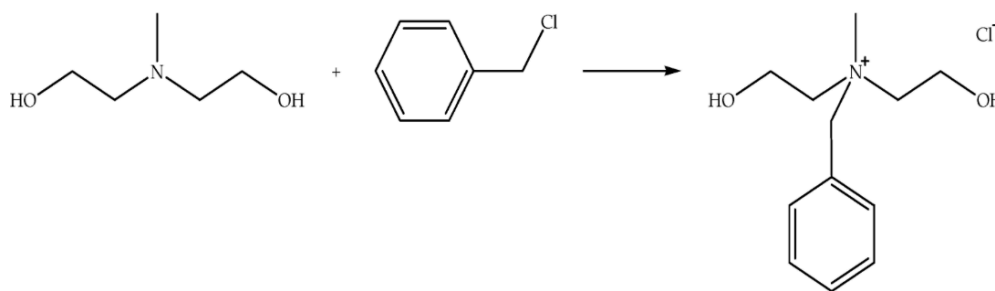
Badania oraz analizy danych, które ukazały się na przestrzeni ostatnich lat wyraźnie pokazują, że zainteresowanie badaczy skupia się w dużej mierze na medycznym zastosowaniu właściwości biobójczych czwartorzędowych soli amoniowych. Ciekawym potencjalnym zastosowaniem medycznym mogą być opatrunki na bazie celulozy bakteryjnej i QAS. Wstępne badania wykazały możliwość otrzymania opatrunku, który jednocześnie wykazywałby działanie przeciwdrobnoustrojowe i biokompatybilność (Zywicka et al., 2018). W badaniu przeprowadzonym przez Tran P.L. i współpracowników z 2015 roku zbadano zdolność czwartorzędowych soli amoniowych przyłączonych do pianki poliuretanowej, wykorzystywanej jako opatrunek na rany, do hamowania bakterii i tworzenia biofilmu. Badanie skupiało się na ocenie skuteczności pokrycia opatrunków związkami czwartorzędowymi w zapobieganiu kolonizacji bakteriami, które są głównymi patogenami rany. Rezultaty wykazały, że opatrunki zmodyfikowane QAS były skuteczne w inhibicji biofilmu przez bakterie Gram-dodatnie i Gram-ujemne, co sugeruje ich potencjał do zastosowania w poprawie profilaktyki infekcji ran oraz ograniczenia ryzyka zakażeń szpitalnych. Wyniki te mogą mieć istotne znaczenie dla rozwoju nowych opatrunków i metod leczenia ran, szczególnie w kontekście zwiększającej się oporności na antybiotyki i trudności związanych z leczeniem ran przewlekłych (Tran et al., 2015). Hsu L.H i współpracownicy skupili się na wykorzystaniu czwartorzędowej soli amoniowej o nazwie PMT12-BF4 jako środka przeciwdziałającego infekcjom wywołanym przez *Candida albicans*. Badacze skoncentrowali się na mechanizmie działania tej soli, który polega na regulacji homeostazy żelaza w komórkach grzybów. PMT12-BF4, będąc związkami typu Gemini, wykazał zdolność do zakłócania przyswajania i przechowywania żelaza przez grzyby, co jest kluczowe dla ich wzrostu i rozwoju biofilmu. Kontrola metabolicznych ścieżek żelaza przez PMT12-BF4 okazała się efektywnym podejściem do hamowania wzrostu i formacji biofilmu *Candida albicans*, co może prowadzić do nowych metod leczenia zakażeń szpitalnych (Hsu et al., 2020).

2.2.3 Podstawowe metody syntezy czwartorzędowych soli amoniowych

Metody syntezy czwartorzędowych soli amoniowych różnią się w zależności od zastosowania i pożądanymi właściwościami produktu końcowego.

Jedną z podstawowych metod jest alkilacja amin trzeciorzędowych przy użyciu alkilohalogenków, co prowadzi do tworzenia czwartorzędowych soli amoniowych (Rysunek 2). Ta metoda jest szeroko stosowana ze względu na swoją prostotę i efektywność.

W tej reakcji, amina trzeciorzędowa (R_3N) reaguje z alkilohalogenkiem ($R'-X$), gdzie X jest atomem halogenu, prowadząc do utworzenia czwartorzędowej soli amoniowej ($R_3R'N^+X^-$). Proces ten jest stosunkowo prosty i można go przeprowadzić w różnych warunkach reakcyjnych, co pozwala na syntezę szerokiej gamy QAS (Aljarrah et al., 2018; Hu et al., 2016)



Rysunek 2. Schemat czwartorzędowania N-metylodietanoloaminy chlorkiem benzylu w celu wytworzenia chlorku benzylobis(2-hydroksyetylo) metyloamoniowego (Shamsuri et al., 2021)

Czwartorzędowanie amin trzeciorzędowych powszechnie przeprowadza się w polarnych rozpuszczalnikach, takich jak metanol (Brycki et al., 2017).

Kolejną metodą syntezy czwartorzędowych soli amoniowych jest reakcja Menshutkina. W tej reakcji amina trzeciorzędowa reaguje z halogenkiem alkilu lub aryłu, prowadząc do powstania czwartorzędowej soli amoniowej. Przebieg reakcji obejmuje atak nukleofilowy azotu aminy na atom węgla halogenku, co prowadzi do przegrupowania i eliminacji halogenu, a w wyniku czego powstaje czwartorzędowa sól amoniowa z przeciwnie naładowanym halogenkiem (Rudlong et al., 2023)

Jedną z podstawowych metod jest transalkilacja w której istniejące czwartorzędowe sole amoniowe są poddawane reakcji z innymi alkilohalogenkami lub alkoholami, co umożliwia wymianę jednej z grup alkilowych na inną, co pozwala na dostosowanie właściwości chemicznych końcowego produktu (Maassen et al., 2021).

Polimeryzacja z użyciem monomerów zawierających grupy amoniowe to jedna z metod syntezy czwartorzędowych soli amoniowych w formie polimerycznej. Ta technika polega na wykorzystaniu monomerów, które posiadają już grupy amoniowe lub które mogą być przekształcone w struktury czwartorzędowe w trakcie lub po polimeryzacji. Polimeryzacja monomerów zawierających grupy amoniowe najczęściej przebiega za pomocą reakcji kopolimeryzacji rodnikowej lub poprzez otwarcie pierścienia (w przypadku monomerów cyklicznych). Monomery takie jak chlorek diallilodimetyloamoniowy (DADMAC) są przykładem substancji stosowanych w tego typu polimeryzacjach. DADMAC jest monomerem, który może polimeryzować w obecności inicjatorów rodnikowych, tworząc polimery z funkcjonalnymi grupami czwartorzędowymi (Haktaniyan & Bradley, 2022; Song et al., 2019)

Do uzyskiwania QAS wykorzystuje się również techniki mikrofalowe do skutecznego i szybkiego syntezy tych związków chemicznych. Proces ten jest przeprowadzany bez użycia rozpuszczalników lub z minimalnym ich użyciem, co stanowi ekologiczną alternatywę dla tradycyjnych metod syntezy chemicznych, które często wymagają długich czasów reakcji i użycia dużych ilości rozpuszczalników.

W tej metodzie, reakcje są przeprowadzane w systemie zamkniętym, gdzie reagenty są podgrzewane za pomocą energii mikrofalowej, co znacząco skraca czas reakcji, jednocześnie zwiększając wydajność procesu. Podstawową zaletą tej metody jest minimalizacja odpadów chemicznych oraz ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko, co czyni ją atrakcyjną alternatywą w przemyśle chemicznym (Winstead et al., 2008, 2013).

2.3 Polimerowe związki kompleksowe

Związki kompleksowe, znane również jako związki koordynacyjne, to związki chemiczne, w których centralny atom (zazwyczaj metal) jest otoczony przez ligandy – atomy, jony lub cząsteczki, które dostarczają parę elektronów do centralnego atomu tworząc wiązania koordynacyjne. Stworzone związki mogą być obojętne lub naładowane, a ich stabilność jest często zależna od obecności jonów przeciwstawnych, które neutralizują ładunek kompleksu. (Krasnovskaya et al., 2020; Malinowski et al., 2020)

Natomiast kompleksy polimerowe są zaawansowaną formą związków kompleksowych, w której polimery pełnią rolę ligandów lub strukturalnych elementów sieci. Kompleksy polimerowe oferują większe możliwości dzięki swojej złożonej strukturze i unikalnym właściwościom, co czyni je niezwykle wszechstronnymi materiałami w różnych dziedzinach nauki i technologii (Sun et al., 2024; W. Zhang et al., 2022).

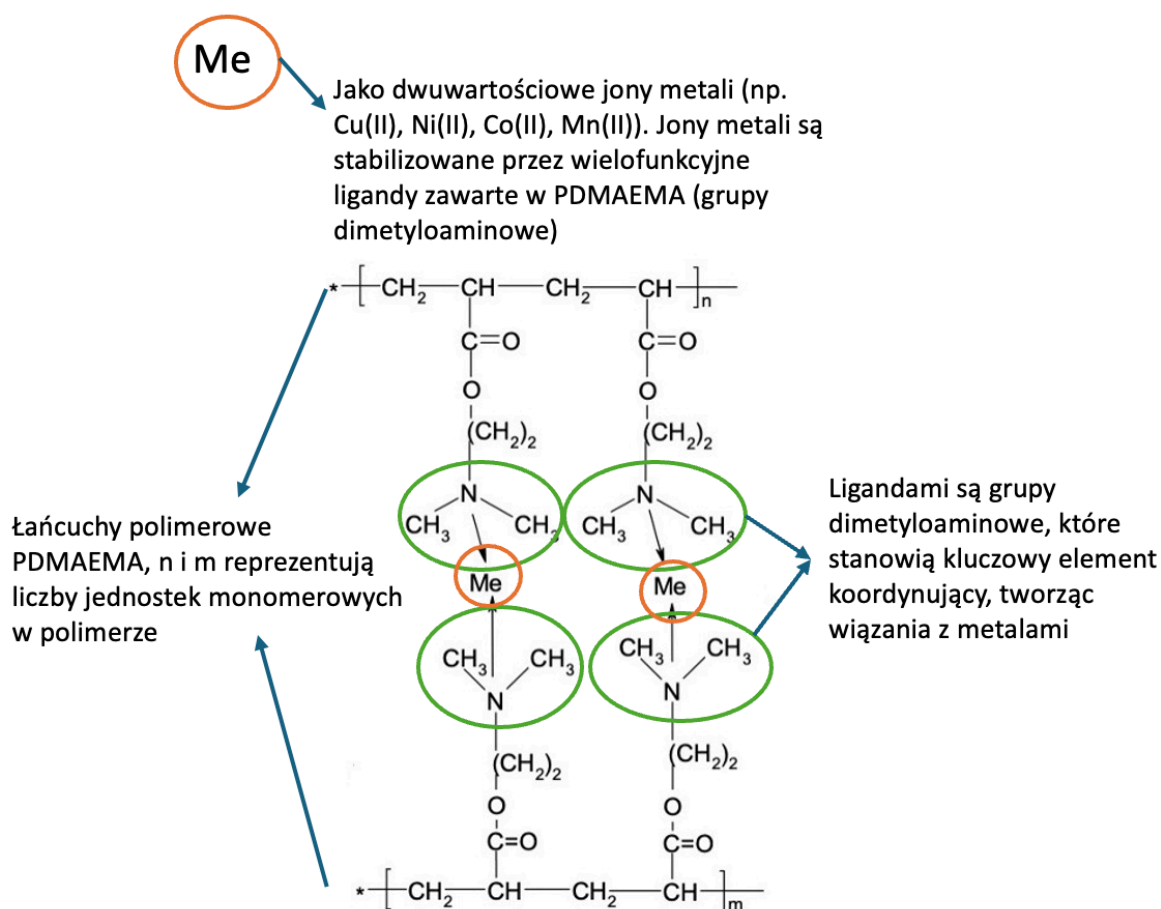
Polimery tworzą kompleksy z różnymi substancjami, ale kompleksy z jonami metali są szczególnie powszechne i dobrze udokumentowane w literaturze naukowej.

Kompleksy te są najczęściej spotykane ze względu na wielofunkcyjność grup polimerowych, takich jak karboksylowe, aminowe i hydroksylowe, które łatwo koordynują z jonami metali. Ponadto, zdolność do przyjmowania różnych form i geometrii pozwala na dostosowanie ich właściwości do konkretnych zastosowań. Dzięki temu można efektywnie optymalizować ich działanie w różnych środowiskach i aplikacjach. Kompleksy polimer-metal, są ważne również ze względu na ich potencjalne działanie biologiczne, takie jak działanie przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwmalaryczne i przeciwnowotworowe (Hosseini-Yazdi et al., 2014; Jevtovic, 2014; Patole et al., 2001; Srivastava, 2021)

2.3.1 Budowa kompleksów polimer-metal

Kompleks polimerowy składa się z polimeru i jonów metali, jony metali są związane z ligandem polimerowym wiązaniem koordynacyjnym. Ligand polimerowy zawiera miejsca kotwiczące, takie jak azot, tlen lub siarka, otrzymane albo w wyniku polimeryzacji monomeru posiadającego miejsce koordynujące, albo w wyniku reakcji chemicznej pomiędzy polimerem, a związkami o niskiej masie cząsteczkowej posiadającym zdolność koordynującą. W wyniku syntezy powstaje polimer organiczny z funkcjami nieorganicznymi. Atomy metalu przyłączone do szkieletu polimeru wykazują charakterystyczne zachowanie katalityczne, wyraźnie różniące się od ich analogów o niskiej masie cząsteczkowej (El-Sonbati et al., 2012)

Cechą charakterystyczną zachowania się metali w środowisku biologicznym jest transfer elektronów między metalami a biologicznymi substratami, poprzez procesy rodnikowe lub jonowe. Jednostki strukturalne metali są hydrofobowe lub hydrofilowe, a ich włączenie w strukturę polimerową nadaje im bardziej regulowane właściwości fizyczne, co ułatwia ich funkcje biologiczne. Zaawansowana chemia organiczna i kontrolowane techniki polimeryzacji pozwalają na precyzyjne umieszczenie centrów metalicznych w pożądanym miejscach makromolekuł, co umożliwia racjonalne projektowanie dostosowane do potrzeb (Bielawski & Grubbs, 2007; Hawker et al., 2001; Matyjaszewski & Xia, 2001). Stwierdzono również, że wiele syntetycznych kompleksów polimerowych posiada potencjał biomedyczny (El-Sonbati et al., 2012).



Rysunek 3. Schemat kompleksu polimerowego PDMAEMA z przykładowym metalem dwuwartościowym. Grafika opracowana na podstawie: (Gutarowska et al., 2015)

Powyższy schemat (Rysunek 3) przedstawia strukturę kompleksu polimerowego PDMAEMA z dwuwartościowym jonem metalu. W tym kompleksie polimerowym, jednostki monomerowe PDMAEMA są połączone z jonami metalu poprzez grupy aminowe. Jony metalu tworzą mostki między łańcuchami polimerowymi, stabilizując całą strukturę kompleksu.

2.3.2 Zastosowanie kompleksów polimerowych

Polimerowe związki kompleksowe, zwłaszcza kompleksy polimer-metal, wykorzystywane są w różnych dziedzinach nauki i technologii, dzięki ich unikalnym właściwościom fizykochemicznym oraz wszechstronnością w wielu dziedzinach (Almehizia et al., 2023). Znajdują zastosowanie w min. oczyszczaniu ścieków (Rashid et al., 2018), jako

nowoczesne systemy dostarczania leków (Tabasi et al., 2021), środki przeciwdrobnoustrojowe, przeciwwirusowe, w terapiach przeciwnowotworowych (Ezzayani et al., 2021; Yan et al., 2016), a także jako środki antykorozyjne i barierowe oraz sensory i detektory (W. Wang et al., 2024).

Grupa badawcza C. Selvi zsyntetyzowała polistyren funkcjonalizowany zasadą Schiffa, zdolny do tworzenia kompleksów z jonami chromu Cr^{3+} . Wytworzone związki wykazywały umiarkowane lub wysokie działanie przeciwbakteryjne przeciwko różnym bakteriom, takim jak np. *S. ureus*, *Shigella dysenteriae typ 10* czy *Listeria monocytogenes 4b*, i działanie przeciwwgrzybicze przeciwko *Candida albicans* (Selvi & Nartop, 2012)

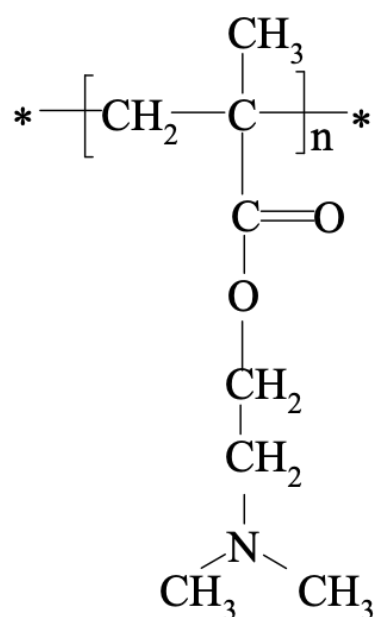
Stwierdzono, że niektóre polimery zawierające metale szlachetne wykazują interesujące działanie przeciwnowotworowe. Kompleksy srebra, złota i kwasu poliakrylowego badali Ostrovskaya i in. Odkryli, że polimer zawierający srebro był wysoce skuteczny przeciwko rakowi płuc Lewisa i może zahamować prawie 90% wzrostu guza oraz wydłużyć średnią długość życia myszy o 46% w porównaniu z grupą kontrolną. Natomiast w przypadku gruczolaka Acatol wzrost został zahamowany o 55%. Kompleks polimerowy zawierający złoto skutecznie hamował wzrost obu nowotworów o co najmniej 80%, co zalecono do dokładnych badań przedklinicznych (Ostrovskaya et al., 2014).

W połączeniu z cisplatyną i poli(glikolem etylenowym)-b-poli(kwasem L-asparaginowym) grupa Kim przygotowała micidele będące kompleksem polimerowo-metalowym, które można stosować zarówno jako nanourządzenia do nośników leków przeciwnowotworowych o przedłużonym uwalnianiu jak i do terapii fotodynamicznej. Micidele złożone z polimeru i metalu (PMCM) zawierające cisplatynę (cis-dichlorodiaminoplatynę (II), CDDP), lek przeciwnowotworowy, przygotowano przez wiązanie koordynacyjne CDDP z ftalocyjaniną dendrymeru (DPc) i poli(glikolem etylenowym)-blokowym-poli(kwasu L-asparaginowego). PMCM były bardzo stabilne w 10 mM roztworze buforu fosforanowego (PBS) bez NaCl, oraz zachowały swój kształt i rozmiar przez miesiąc. Powoli uwalniały CDDP, gdy były inkubowane w roztworze soli fizjologicznej PBS w temperaturze 37 ° C (Kim et al., 2009).

2.4 Poli(metakrylan-N, N-dimetyloaminoetylu)

PDMAEMA jest polielektrolitem charakteryzującym się zestawem interesujących właściwości chemicznych i fizycznych, a także oferuje wiele atrakcyjnych cech biologicznych. PDMAEMA posiada naturalnie lekko zasadowe właściwości, a jego cechy takie jak wrażliwość

na temperaturę i struktura makrocząsteczek w znacznej mierze zależą od środowiska rozpuszczalnika, pH czy typu przeciwjonu. Kluczową rolę w determinowaniu jego właściwości odgrywa także średnia masa cząsteczkowa oraz struktura architektoniczna makrocząsteczek. Materiał taki jak PDMAEMA jest szczególnie cenny ze względu na jego skuteczność przeciwko różnorodnym mikroorganizmom, w tym bakteriom Gram-dodatnim i Gram-ujemnym, wirusom oraz grzybom. Atutem PDMAEMA jest fakt, że posiada korzystne właściwości już w formie zawierającej trzeciorzędowy azot. Dodatkowo, czwartorzędowanie azotu może jeszcze bardziej zwiększyć jego bioaktywność. Według naukowców PDMAEMA może stanowić jeden z kluczowych materiałów przyszłości (Stawski, 2023).



Rysunek 4. Wzór strukturalny poli(metakrylanu-N, N-dimetyloaminoetylu). Opracowanie własne.

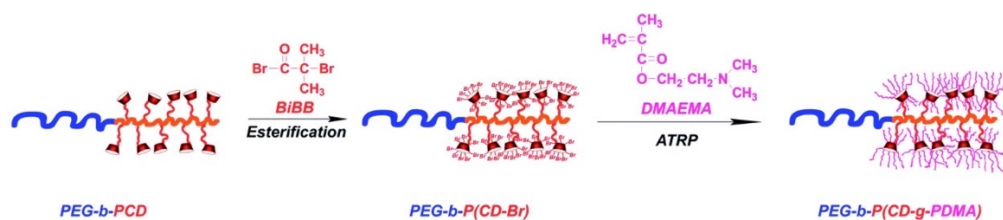
Poli(metakrylan-N, N-dimetyloaminoetylu) to polimer otrzymywany z metakrylanu N,N-dimetyloaminoetylu najczęściej w drodze konwencjonalnej polimeryzacji wolnorodnikowej. Najczęściej stosowanym inicjatorem PDMAEMA jest azobisisobutyronitryl (AIBN), który inicjuje proces poprzez rozkład termiczny (Stawski, 2023).

PDMAEMA można syntetyzować nie tylko rodnikowo, ale także poprzez polimeryzację anionową. Creutz i inni (Creutz et al., 1997) przeprowadzili żyjącą polimeryzację anionową w THF w temperaturze 78°C, stosując difenylometylolit jako inicjator. Ten rodzaj polimeryzacji wymaga rygorystycznych warunków reakcji, dlatego nie jest korzystny w porównaniu z procesem wolnorodnikowym. Innym ciekawym podejściem do procesu polimeryzacji

DMAEMA jest wcześniejsza modyfikacja monomeru niewielką ilością hydrochinonu jako inhibitora, aby zapobiec niekontrolowanemu wzrostowi masy cząsteczkowej.

Możliwe jest również przeprowadzenie polimeryzacji DMAEMA w efekcie kopolimeryzacji szczepionej (Stawski, 2023). Badania przeprowadzone przez Madrid i in. zaprezentowały szczepienie metakrylanu N, N-dimetyloaminoetylu na powierzchni włókniny polietylenowo – propylenowej poprzez połączenie inicjacji indukowanej promieniowaniem i techniki polimeryzacji RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer). Wyniki wykazały, że właściwości powierzchniowe uległy całkowitej zmianie po szczepieniu w porównaniu z czystym PE/PP, nawet w przypadku tych z bardzo niskim stopniem zaszczerpienia PDMAEMA. Łącuchy PDMAEMA na powierzchni włókniny zostały następnie czwartorzędowane siarczanem dimetylu, aby uzyskać dodatnio naładowane powierzchnie, które przetestowano pod kątem właściwości antybakteryjnych. Szczepienie włókniny PE/PP PDMAEMA oraz włókniny PE/PP+PDMAEMA poddane czwartorzędowaniu wykazały aktywność przeciwko bakteriom Gram-ujemnym E. coli. Efekt ten był zależny od dawki rozpuszczalnika i stężenia monomeru. (Madrid et al., 2016).

PDMAEMA może być używana do tworzenia specjalnych struktur polimerowych, takich jak gwiazdy polimerowe czy szczotki polimerowe, wykorzystując różne techniki polimeryzacji, w tym polimeryzację RAFT (C. Wang et al., 2024). Proces polimeryzacji opisany w artykule z "Polymer Chemistry" dotyczący szczotek polimerowych z gwiazdnymi łańcuchami bocznymi w celu dostarczania genów polegał na wykorzystaniu metody polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (Atom Transfer Radical Polymerization - ATRP) (Rysunek 5), co pozwala na precyzyjne kontrolowanie długości łańcuchów polimerowych i ich rozmieszczenia. Łącuchy boczne bloku grzebieniowego składały się z polimerów gwiazdzistych z cyklodekstryną jako rdzeniem i poli(metakrylanem-N, N-dimetyloaminoetylu) jako ramieniem. Scharakteryzowano zdolność szczotek do wiązania DNA oraz zbadano cytotoksyczność i skuteczność transfekcji w komórkach COS-7 i 293T. Wyniki wykazały, że szczotki te są obiecujące w kontekście potencjalnej terapii genowej. W rzeczywistości praca ta opisuje również wszechstronną metodę wytwarzania szczotek polimerowych o tak unikalnej strukturze i elastycznej funkcjonalności, która ma szerokie zastosowanie w dziedzinie zastosowania do urządzeń biomedycznych, elektroniki i katalizatorów (M. Zhang et al., 2014).



Rysunek 5. Schemat syntezy szczotki polimerowej z gwiazdnymi łańcuchami bocznymi PDMAEMA za pomocą polimeryzacji ATRP. Obraz przedstawia etapy syntezy, począwszy od polimeru blokowego PEG-b-PCD poprzez esteryfikację do PEG-b-P(CD-Br), a następnie polimeryzację ATRP z monomerem DMAEMA, aby otrzymać końcową strukturę szczotki polimerowej PEG-b-P(CD-g-PDMA) (M. Zhang et al., 2014)

2.4.1 Właściwości PDMAEMA

Właściwości PDMAEMA zależą od wielu parametrów polimeru, takich jak średnia masa cząsteczkowa, polidispersyjność, obecność zanieczyszczeń i ewentualnie stopień usieciowania. Naukowiec może kontrolować większość tych parametrów poprzez odpowiednie prowadzenie procesu polimeryzacji (Stawski, 2023).

Tabela 2. Właściwości Poli (metakrylanu- *N,N*-dimetyloaminoetylu)

Właściwość	Opis	źródło
Rozpuszczalność	PDMAEMA jest rozpuszczalny w roztworach wodnych. Polimer ma pKa bliskie 7.9 w wodzie, wykazuje słabe zachowanie polielektrolitu z dolną krytyczną temperaturą rozpuszczalności (LCST). LCST waha się od 38 do 50°C w zależności od średniej masy molowej, pH, rodzaju soli i stężenia soli. Górne granice rozpuszczalności, podawane w literaturze wahają się od 14°C do 50°C w czystej wodzie.	(Burillo et al., 2007; Bütün et al., 2001; Fournier et al., 2007; Liu et al., 2004; Plamper et al., 2007; Sun Hang Cho & Soon Hong Yuk, 1997)
Stała dysocjacji i przewodnictwo	Pozorna stała dysocjacji w wodzie wynosi między 6.5 a 7 i jest niezależna od stopnia jonizacji. PDMAEMA w postaci zasadowej, jak i w postaci chlorowodoru wykazuje przewodnictwo jonowe. Polimer w obu postaciach wykazuje przewodnictwo w szerokim zakresie, częstotliwości i różnych temperaturach.	(Chetia et al., 2004; Hunley et al., 2010)
Właściwości termiczne	Termogravimetryczna analiza wykazała dwuetapowy proces rozkładu termicznego. Temperatura graniczna dla pierwszego etapu wynosi około 390 °C, drugi etap rozkładu termicznego przebiega w zakresie 390-560°C. W pierwszej fazie następuje rozkład grup bocznych, w drugiej połączony proces dezintegracji grup bocznych i łańcucha głównego.	(Hunley et al., 2010; Stawski & Nowak, 2019)

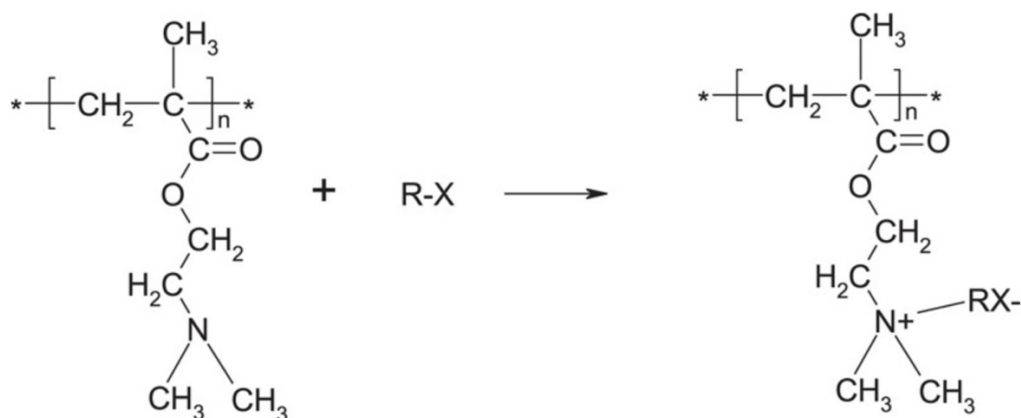
Parametry	Współczynniki dyfuzji niejonizowanego polimeru w metanolu z NaOH wynoszą od 1.67×10^{-7} do 10.0×10^{-7} cm ² /s.	(Andreeva et al., 2012)
Właściwości antybakteryjne	PDMAEMA wykazuje działanie antybakteryjne na bakterie Gram-ujemne oraz zmienne działanie wobec bakterii Gram-dodatnich.	(Huang et al., 2007a; Rawlinson et al., 2010; Roy et al., 2008)
Cytotoksyczność	PDMAEMA wykazuje cytotoksyczność zależną od zastosowanego stężenia, sposobu podania, stopnia zczwartorzędowania, komórek poddanych badaniu oraz zastosowanych warunków.	(Jones et al., 2004a; Moreau et al., 2002; Schallon et al., 2010; Yancheva et al., 2007a)
Tworzenie kompleksów	PDMAEMA tworzy kompleksy z metalami dzięki trzeciorzędowemu azotowi z wolną parą elektronową.	(Bonkovoski et al., 2014; Stawski, 2023; Vassilev & Turmanova, 2008)

Poli(metakrylan-N, N-dimetyloaminoetylu) jest szeroko stosowany w medycynie, w szczególności w dostarczaniu genów oraz leków, dzięki swojej zdolności formowania kompleksów z biomakrocząsteczkami jak DNA i RNA. Znajduje zastosowanie także w produkcji hydrożeli, które reagują na zmiany pH i temperatury, co jest przydatne w inteligentnych systemach dostarczania leków (Stawski, 2023).

PDMAEMA to polimer charakteryzujący się wysoką regulowalnością właściwości, co czyni go atrakcyjnym dla różnorodnych zaawansowanych zastosowań. Jest również często wykorzystywany w syntezie kopolimerów o dostosowanych architekturach (Telaretti Leggieri et al., 2023). DMAEMA jako klasyczny monomer polimeryzacji rodnikowej może ulegać kopolimeryzacji z innymi monomerami o podobnych współczynnikach reaktywności. Różne kopolimery DMAEMA mogą znaleźć zastosowanie jako flokulanty (do napojów), zawiesiny w hutnictwie, elementy środków do pielęgnacji włosów, środki antystatyczne, jako użyźniacz lub spoiwo (Efimova et al., 2001).

2.4.2 Aktywność biologiczna czwartorzędowej PDMAEMA

Polimer PDMAEMA zawiera trzeciorzędową grupę aminową w łańcuchu bocznym, która charakteryzuje się stosunkowo wysoką reaktywnością i może być poddana kwaternizacji, prowadząc do powstania czwartorzędowej soli amoniowej (Rysunek 6).



Rysunek 6. Przykładowa reakcja czwartorzędowania PDMAEMA. R może być alkilowym lub fenylowym mono-halogenkiem, X- jest ujemnym przeciwjonem (Stawski, 2023)

Materiały o wysokiej aktywności antybakteryjnej na bazie kwaternizowanego PDMAEMA zostały opracowane przez zespół badaczy z Uniwersytetu Soochow oraz Politechniki Wuhan. PDMAEMA został zaszczipiony na układach nanodrutów krzemowych (SiNWAs) metodą ATRP, a następnie poddany reakcji z chlorkiem benzylu. Inkubacja *Escherichia coli* na stworzonych podłożach przez 18 godzin skutkowałą śmiercią 95% komórek na materiale z nanodrutami pokrytymi zmodyfikowanym polimerem, w porównaniu z mniej niż 45% na gładkim, funkcjonalizowanym krzemie. Wyniki sugerują, że struktura nanodrutów krzemowych, wzbogacona o PDMAEMA w postaci czwartorzędowej soli amoniowej, stanowi wysoce skuteczny materiał antybakteryjny. Efekt ten wynika z wysokiej gęstości aktywnego polimeru, która zwiększa adhezję bakterii i ich skuteczną eliminację (H. Wang et al., 2011).

Autorzy publikacji pt. „*Study of Polymerization of Ammonium Salts of N, N-Dimethylaminoethyl Methacrylate by Differential Scanning Calorimetry*”, badali aktywność polipropylenu, ze szczepionymi powierzchniowo czwartorzędowymi łańcuchami PDMAEMA. Polipropylen został zmodyfikowany w celu nadania mu właściwości antybakteryjnych przeciwko bakterii *Escherichia coli*. Stwierdzono bardzo wysoką skuteczność antybakteryjną badanych próbek. Materiał ze szczepionymi makrocząsteczkami zawierającymi Mn powyżej 10 000 zabił 100% bakterii. Zaobserwowano korelację pomiędzy skutecznością przeciwbakteryjną, a średnią masą cząsteczkową: po zaszczipieniu polimeru z najniższą proponowaną Mn (powyżej 1500) skuteczność spadła do 85% (Efimova et al., 2001).

Roy D. i inni przeprowadzili badania na papierowym filtrze celulozowym. PDMAEMA został syntezowany metodą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej. Następnie, trzeciorzędowe grupy aminowe przyszczipionych łańcuchów PDMAEMA zostały

czwartorzędowane przy użyciu bromków alkilowych o różnych długościach łańcucha (C8–C16), co zapewniło duże stężenie grup amoniowych czwartorzędowych na powierzchni celulozy. Aktywność antybakteryjna szczepionych filtrów celulozowych z PDMAEMA, zarówno czwartorzędowanych, jak i trzeciorzędowych, została przetestowana przeciwko *Escherichia coli*. Stwierdzono, że aktywność antybakteryjna zależała od długości łańcucha alkilowego oraz stopnia kwaternizacji. Włókno celulozowe z PDMAEMA o najwyższym stopniu kwaternizacji oraz kwaternizowane najkrótszymi łańcuchami alkilowymi wykazało szczególnie wysoką aktywność przeciwko *E. coli* (Roy et al., 2008).

Kolejnym przykładem jest doświadczenie przeprowadzone w 2005 roku opisujące proces syntezy i funkcjonalizacji PDMAEMA mikrosfer poli (4-winylobenzylu chloranu) (PVBC). Pierwszym etapem było wytworzenie mikrosfer przez polimeryzację zawiesinową 4-winylobenzylu chloranu (VBC) z użyciem dimetakrylanu etylenglikolu (EGDMA) jako środka sieciującego. Następnie, powierzchnie mikrosfer były modyfikowane przez inicjowaną z powierzchni polimeryzację rodnikową z transferem atomu DMAEMA), wykorzystując jednostki VBC na powierzchni mikrosfer jako makroinicjatory. Proces ten prowadził do tworzenia dobrze zdefiniowanych, prawie monodispersyjnych i kowalencyjnie przywiązanych szczotek PDMAEMA. Kolejnym etapem było czwartorzędowanie trzeciorzędowych grup aminowych w szczotkach PDMAEMA za pomocą bromków alkilowych (1-bromododekan lub 1-bromoheksan), co spowodowało powstanie wysokiego stężenia czwartorzędowych soli amoniowych na powierzchni mikrosfer. Prezentacja właściwości antybakteryjnych mikrosfer funkcjonalizowanych czwartorzędowymi solami amoniowymi przeciwko bakteriom *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* potwierdziła ich skuteczność. Ponadto, przeprowadzone badania nad wielokrotnym użytkowaniem zmodyfikowanych mikrosfer PVBC wykazały, że zachowują one swoją funkcjonalność i aktywność powierzchniową bez znaczącej utraty zdolności bakteriobójczych (Z. Cheng et al., 2005).

Przeprowadzona analiza literaturowa pokazuje obszerne prace badawcze nad aktywnością biologiczną czwartorzędowanej PDMAEMA. Należy jednak pamiętać, że powszechne stosowanie czwartorzędowych związków amoniowych jako środków przeciwbakteryjnych niesie ze sobą ryzyko rozwoju chorób alergicznych oraz wynikających z podrażnienia tymi substancjami chemicznymi. Nie należy lekceważyć potencjalnych skutków narażenia na takie związki – należy je stosować ostrożnie i z zachowaniem wszelkich standardów higieny (Lipińska-Ojrzanowska & Walusiak-Skorupa, 2014; Stawski, 2023)

2.5 Włókniny

Termin *włóknina* istnieje od połowy XX wieku, kiedy to włókniny uznano za niedrogi zamiennik konwencjonalnych tekstyliów. Stowarzyszenie przemysłu Włókninowego (The Association of the Nonwoven Fabrics) identyfikuje włókniny jako „Struktury lub sieci połączone ze sobą za pomocą splątanych włókien lub włókien ciągłych w wyniku różnych procesów mechanicznych, termicznych i/lub chemicznych. Są one wykonane bezpośrednio z oddzielonych włókien lub ze stopionych polimerów.”

Włókniny to konstrukcje inżynierskie, z których można tworzyć produkty o określonych funkcjach, spełniające różne zastosowania. Być może najbardziej znaczącą cechą włóknin jest to, że jest zwykle wytwarzana bezpośrednio z surowców na ciągłej linii produkcyjnej, co częściowo lub całkowicie eliminuje konwencjonalne operacje tekstylne, takie jak zgrzeblenie, wytwarzanie niedoprzędu, przędzenie, tkanie lub dzianie. Prostota formowania włóknin w połączeniu z wysoką produktywnością pozwala włókninom konkurować korzystnie z tkaninami i dzianinami pod względem wydajności i kosztów na wielu płaszczyznach przemysłu.

Tabela 3. Zastosowanie wyrobów włókninowych (Pourmohammadi, 2013)

Włókniny w zastosowaniach jednorazowych	Włókniny w zastosowaniach trwałych
<ul style="list-style-type: none"> • Higiena (pieluchy dla niemowląt, produkty higieniczne dla kobiet, itp.) • Medyczne (serwety, odzież jednorazowa, opatrunki, itp.) • Włókniny konsumpcyjne (chusteczki dla dzieci, chusteczki domowe, chusteczki do pielęgnacji osobistej) • Włókniny przemysłowe 	<ul style="list-style-type: none"> • Odzież (odzież ochronna, odzież typu cleanroom) • Obuwie • Wyposażenie domu i pościel • Wykładziny podłogowe • Filtracja powietrza i cieczy • Budownictwo • Geotekstylika i inżynieria cywilna • Motoryzacja • Rolnictwo i ogrodnictwo • Elektronika i elektrotechnika

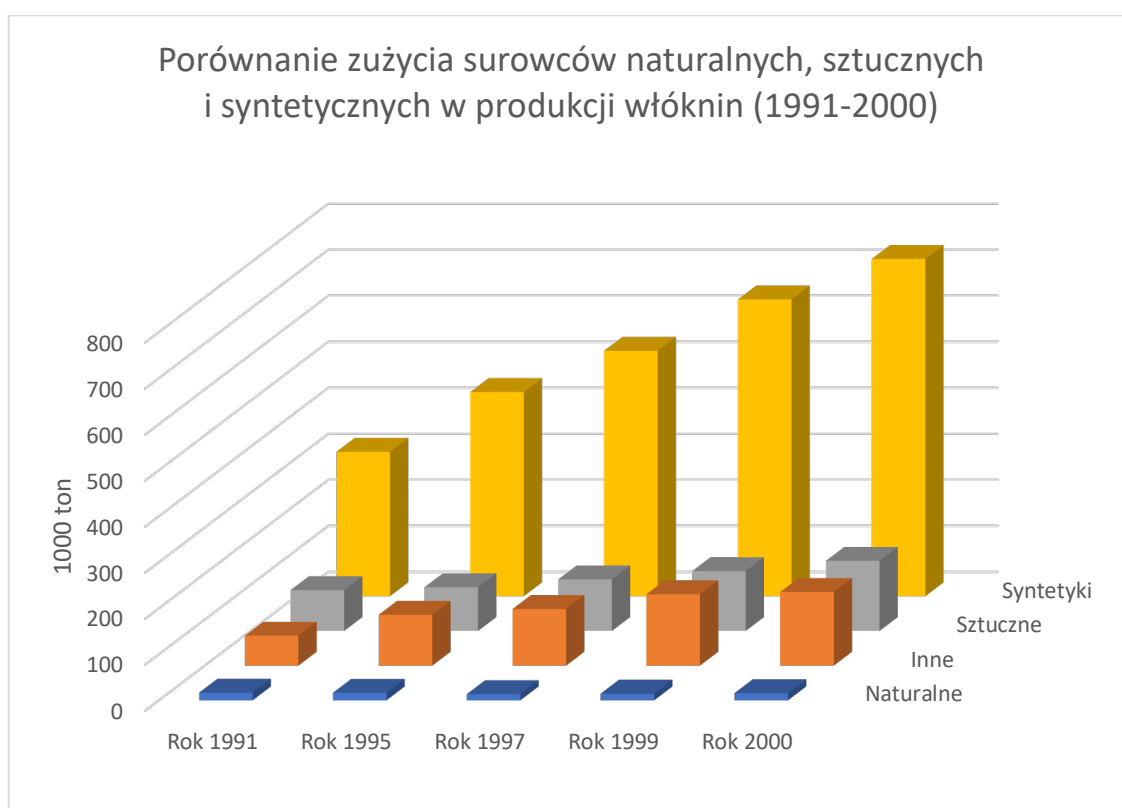
Włókniny stały się w ostatnich latach niezwykle ważnym segmentem przemysłu włókienniczego. Postęp techniczny w zakresie polimerów, przetwarzania włóknin i wykańczalnictwa doprowadził do znacznej poprawy właściwości fizycznych i mechanicznych wyrobów włókienniczych, w tym podatności na obróbkę i układalność, rozciąganie, odporność na ścieranie, pranie, mechacenie, barwienie i drukowanie, co stwarza perspektywy szerokich zastosowań.

Zastosowanie włóknin można sklasyfikować jako jednorazowe i trwałe. Włókniny jednorazowe to włókniny przeznaczone do krótkotrwałego użytku jednorazowego, a włókniny trwałe to włókniny przeznaczone do zastosowań długotrwałych lub wielokrotnego użytku. Tabela 3 zawiera listę zastosowań włóknin z podziałem na klasy zastosowań (Pourmohammadi, 2013).

W 2019 roku, EDANA – Europejskie Stowarzyszenie Wyrobów Jednorazowych i Włóknin, opublikowało statystyki dotyczące dostaw włóknin na terenie Europy Zachodniej, rozłożone według różnych sektorów zastosowań. Dane przedstawiają procentowy udział poszczególnych kategorii zastosowania w ogólnej masie dostarczanych włóknin. Sektor higieny stanowi zdecydowanie największą część rynku, obejmując ponad 28,7% całkowitej produkcji włóknin (Nonwovens Markets, 2019.)

2.5.1 Surowce wykorzystywane w przemyśle włókninowym

Włókna są podstawowym elementem struktury włókniny, dlatego też ich dobór decyduje przede wszystkim o właściwościach końcowego produktu. Do produkcji włóknin wykorzystuje się szeroką gamę surowców. Według statystyk Europejskiego Stowarzyszenia Wyrobów Jednorazowych i Włóknin w produkcji dominują zdecydowanie surowce syntetyczne (Rysunek 7), które w roku 2000 stanowiły prawie 70% całkowitej produkcji wyrobów włókninowych. Zużycie surowców syntetycznych do produkcji włókien, jest powodowane ich prostym przetwórstwem oraz niskimi kosztami produkcyjnymi.



Rysunek 7. Wykres przedstawiający zużycie poszczególnych surowców do produkcji włóknin na przestrzeni lat 1991-200 (źródło danych: EDANA)

Tabela 4. Zużycie włókien w przemyśle włókninowym na przestrzeni ostatnich lat (dane w tysiącach ton). Dane dotyczą zastosowania włókien (w tym włókien celulozowych) oraz granulatów polimerowych przetworzonych na włókna, a także w znikomej części folii z tworzyw syntetycznych (źródło danych: EDANA)

Włókna/Polimer	1991	1995	1997	1999	2000
Wiskoza	53,5	56	67,3	78,1	92,5
Poliester	90,8	118,7	150,7	189,8	228,5
Poliamid	13,6	13,5	12,5	12,6	12,9
Polipropylen	209,2	311,3	369,9	442,3	491,4
Multi komponenty (włókna dwuskładnikowe, wieloskładnikowe)	16,9	32,6	29,1	35,2	34,2
Inne włókna sztuczne	35,2	38,8	44,7	51,8	59,7
Miazga drzewna	43,9	71,4	85,3	108	114
Włókna Naturalne	16,7	16,4	13,4	14,5	15,6
Włókna Mineralne	-	5,9	6	6,5	6,7
Inne surowce	4,2	0,6	2,6	5,4	5,1
Suma	484	665,2	781,5	944,2	1060,6

Analizując dane Europejskiego Stowarzyszenia Wyrobów Jednorazowych i Włóknin (Tabela 4) można zauważyć, że ciągu ostatnich 10 lat zastosowanie polipropylenu wzrosło ponad dwukrotnie, co uczyniło go głównym surowcem do produkcji włóknin na świecie.

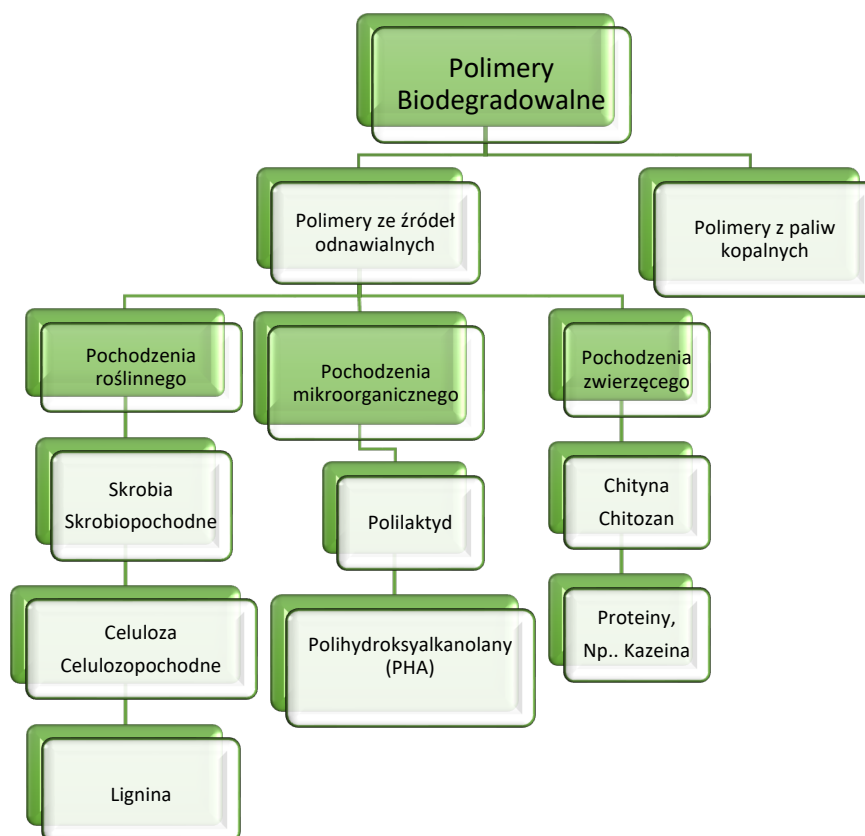
Wyraźny wzrost odnotowały także włókna wiskozowe i inne włókna sztuczne, co można przypisać rozwojowi nowych technologii i rozszerzeniu ich zastosowań. Jednocześnie zauważalny jest wzrost wykorzystania masy celulozowej, co świadczy o rosnącym zainteresowaniu materiałami o bardziej zrównoważonym charakterze.

Natomiast wykorzystanie włókien naturalnych, takich jak bawełna czy wełna, pozostało marginalne w kontekście włóknin, co wynika z ich specyficznych właściwości i ograniczonej przydatności w niektórych zastosowaniach przemysłowych (Albrecht et al., 2003)

2.5.2 Biopolimery biodegradowalne

Użycie materiałów pochodzących z przemysłu petrochemicznego w produkcji wyrobów włókninowych prowadzi do istotnych wyzwań ekologicznych (Santos et al., 2021). Wpływ jednorazowych wyrobów włókninowych na środowisko stał się poważnym problemem na całym świecie. Dlatego istnieje presja na opracowywanie coraz lepszych produktów włókninowych, które mają długą żywotność i mogą konkurować z tkanymi wyrobami tekstylnymi (Blackburn, 2005). W odpowiedzi na potrzebę promowania bardziej zrównoważonych procesów przemysłowych oraz zmniejszenia emisji szkodliwych substancji, Europa podjęła kroki w kierunku rozwijania biogospodarki. Polega to na zastępowaniu tradycyjnych procesów chemicznych, opierających się na paliwach kopalnych, metodami biologicznymi, które wykorzystują zasoby odnawialne. Wiąże się to z obecnymi trendami w zakresie poprawy zrównoważonego rozwoju oraz wykorzystaniem w włókninach bardziej naturalnych, biodegradowalnych i odnawialnych surowców (Bhat & Parikh, 2010).

Biopolimery pozyskuje się z surowców odnawialnych takich jak skrobia, celuloza, ligniny lub z surowców petrochemicznych, które mogą być biodegradowalne lub nie. Biodegradacja to proces chemiczny, podczas którego mikroorganizmy dostępne w środowisku przekształcają materiały w substancje naturalne, takie jak woda, dwutlenek węgla i kompost (sztuczne dodatki nie są potrzebne). Proces biodegradacji zależy od otaczających warunków środowiskowych (np. lokalizacji czy temperatury), materiału i zastosowania. Obecnie dla niektórych tworzyw czas biodegradacji można liczyć nawet w godzinach, jeśli warunki są bardzo sprzyjające. Czas biodegradacji jest określany w zależności od konkretnego wyrobu oraz potrzeb. Szczególnie atrakcyjne są biopolimery biodegradowalne (Rysunek 8), które pozyskuje się z źródeł odnawialnych (Andrzej Zwierzyński, 2015).



Rysunek 8. Podział polimerów biodegradowalnych (Zwierzyński A., 2015)

2.5.3 Polilaktyd, charakterystyka i otrzymywanie polimeru

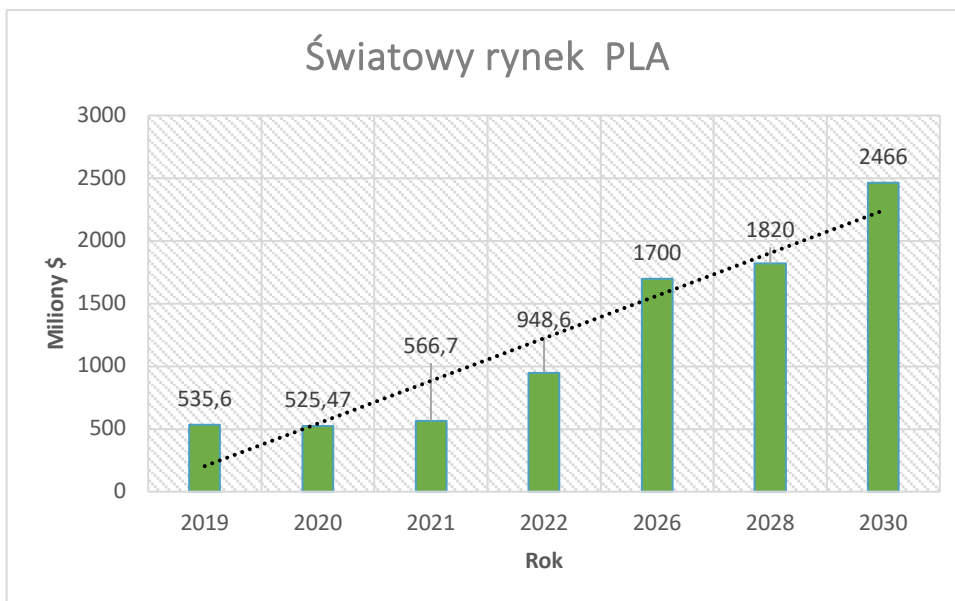
Najczęściej używanym biodegradowalnym biopolimerem do produkcji włókien jest polilaktyd (PLA). PLA to wysoce wszechstronny, biopochodny, biodegradowalny alifatyczny poliester termoplastyczny, który może pochodzić w 100% z zasobów odnawialnych, takich jak kukurydza i buraki cukrowe. PLA okazał się obiecującą alternatywą dla polimerów na bazie ropy naftowej, ponieważ jego właściwości są porównywalne z obecnie szeroko stosowanymi polimerami termoplastycznymi, takimi jak polipropylen, polietylen czy polichlorek winylu. Możliwość biodegradacji PLA do postaci wody, dwutlenku węgla i biomasy glebowej oznacza możliwość 100% zamkniętego cyklu życia produktów wykonanych z tego surowca (Kleščik et al., 2020).

Produkcja kwasu mlekowego może odbywać się biologicznie lub chemicznie przy pomocy bakterii. Rozsądny dobór bakterii może kontrolować rozwój enancjomerów w trakcie procesu. Bakterie przyspieszają reakcję rozbijając związki zawarte w kwasie L-mlekowym i D-mlekowym, w konsekwencji zmniejszając masę cząsteczkową polimeru (Y. Zhou et al., 2019). Najczęściej otrzymuje się PLA na drodze fermentacji. Proces zaczyna się od fermentacji skrobi w obecności amoniaku i bakterii w reaktorze, co prowadzi do powstania mleczanu amonu przy

jednoczesnym wydzieleniu kwasu octowego, dwutlenku węgla i alkoholu. Mleczan amonu jest następnie poddawany procesowi elektrodializy, który umożliwia oddzielenie amoniaku od mleczanu. Proces ten wykorzystuje potencjał elektryczny kationu i anionu do oddzielenia mleczanu amonu i wytwarza kwas mlekowy. Kwas mlekowy jest następnie wprowadzany do reaktora oligomeryzacji, gdzie wydzielana jest woda, a kwas mlekowy przekształca się w prepolimer. Prepolimer wychodzący z reaktora do oligomeryzacji wchodzi do reaktora depolimeryzacji, gdzie każdy monomer z wolnego polimeru jest rozkładany na podjednostki i tworzy pierścienie laktydu. Tworzą one różne stereoisomery laktydu zwane L-laktydem, D-laktydem i mezolaktydem (Djukić-Vuković et al., 2019) Trzy stereoisomery wprowadza się do kolumny oczyszczającej, gdzie za pomocą ciepła mezolaktyd w postaci cieczy oddziela się od L- i D-laktydów. Po oddzieleniu mezolaktydu L- i D-laktydy wprowadza się do reaktora polimeryzacji, gdzie następuje otwarcie pierścieni laktydu. Do przeprowadzenia procesu otwarcia pierścienia potrzebny jest katalizator metaliczny, najczęściej stosuje się octan cyny. Następnie katalizator reaguje z alkoholem, tworząc bardziej złożoną cząsteczkę, która umożliwia otwarcie pierścieni laktydu, co prowadzi do powstania łańcucha PLA. Czasami zamiast alkoholu stosuje się kwas karboksylowy, ale jest to mniej efektywne. Wytworzony polimer jest oczyszczany z octanu cyny w komorze ekstrudera i pelletera. Dodaje się węglan sodu, który reaguje z octanem cyny, oddzielając go. Czyste PLA jest następnie suszone i formowane wedle przeznaczenia (M. N. Kumar et al., 2014). Oprócz przedstawionej metody polimeryzacji z otwarciem pierścienia, PLA można również produkować poprzez polimeryzację kondensacyjną lub fermentację azeotropową. Proces opisany powyżej jest jednak elastyczny, umożliwiający jednoczesne otrzymywanie związków D, L i mezolaktydu, oraz daje wysoką wydajność PLA poprzez zmianę katalizatora (Ranakoti et al., 2022).

2.5.4 Światowy rynek PLA

Włókna PLA można wytwarzać różnymi metodami, można go prząść ze stopu, z roztworu czy metodą elektroprzędzenia (Giełdowska et al., 2020; Malafatti et al., 2023) Włókna na bazie PLA są wykorzystywane w kołdrach i poduszkach jako wypełnienie włókniste, jako ciągła forma włókna w dywanach, jako przędze ciągłe w odzieży oraz jako różne włókniny i biokompatybilne włókna (Asyraf et al., 2023).



Rysunek 9. Prognozowany globalny rynek PLA w latach 2019-2030 (Fanini & Guittard, 2021)

Jak pokazano na Rysunku 9, obecna wielkość i prognozowany wzrost wielkości rynku PLA są imponujące i mogą rosnąć w szybszym tempie ze względu na rygorystyczne działania podejmowane przez różne kraje europejskie i Stany Zjednoczone w sprawie tworzyw sztucznych jednorazowego użytku (Fanini & Guittard, 2021). Dodatkowo, zgodnie z przedstawionym wykresem (Rysunek 10), tekstylia stanowią 12% całkowitego zastosowania PLA, co świadczy o rosnącym znaczeniu tego materiału w przemyśle włókienniczym. Włókna PLA są cenione za swoje biodegradowalne właściwości i możliwości zastosowania w ekologicznych produktach tekstylnych, co przyczynia się do zwiększenia ich popularności w tej branży.



Rysunek 10. Rozkład zastosowań PLA w 2021 roku (Fanini & Guittard, 2021)

Uwaga, jaką poświęca się PLA, wynika nie tylko z jego naturalnej dostępności i biodegradowalności, ale także z możliwości modyfikowania jego właściwości, poprzez dodanie wypełniaczy, włókien i nanocząstek. PLA jest w stanie silnie wiązać się z włóknami syntetycznymi, ale także zapewnia dobre interakcje międzyfazowe z włóknami celulozowymi i białkowymi. PLA można formować w różne formy, takie jak włókna, folie, nanocząstki, hydrożele, panele kompozytowe, mikrokapsułki itd., co dodatkowo poszerza jego zakres zastosowań w inżynierii, rolnictwie i medycynie. Można wytwarzać różne mieszanki poprzez dodanie kopolimerów do PLA w celu poprawy jego właściwości fizycznych i mechanicznych. Mieszanki PLA i kopolimerów mają ogromne możliwości działania jako mieszanki polimerowe w różnych gałęziach przemysłu opakowaniowego i włókienniczego. Przetwarzanie PLA stało się bardziej efektywne i przystępne dzięki postępom w badaniach nad materiałami pochodzenia biologicznego oraz rozwojowi technologii produkcji. W rolnictwie wiele produktów, takich jak worki na nawozy, folie ściółkowe i powłoki papierowe, zostało obecnie przygotowanych z materiałów, takich jak PLA. Koszt produkcji jest nadal kluczowym tematem, który należy uwzględnić, aby zapewnić jego opłacalność komercyjną. Naukowcy muszą szukać tanich substratów i mikroorganizmów o wysokiej wydajności, aby zwiększyć wydajność produkcji i uzyskać PLA wysokiej jakości minimalnym kosztem. Ponadto należy opracować nowe kopolimery, które można zastosować jako polimery do mieszanek z PLA, aby obniżyć jego koszt, a w konsekwencji poprawić jego wytrzymałość (Kopitar et al., 2024; Ranakoti et al., 2022)

Poniżej (Tabela 5) zestawiono ze sobą właściwości włókien polilaktydowych, najczęściej stosowanych włókien biodegradowalnych, z właściwościami włókien polipropylenowych, których wykorzystanie w przemyśle włókninowym jest największe na przestrzeni ostatnich lat (Albrecht et al., 2003; Kleščik et al., 2020).

Mimo że polipropylen jest opłacalnym materiałem, podstawowym w sprzęcie ochrony osobistej, pojawiły się obawy dotyczące jego zależności od zmniejszających się źródeł ropy naftowej i jego znaczącego wpływu na środowisko (Cubas et al., 2023). Dlatego też naukowcy starają się stworzyć produkt alternatywny do włókien PP i często proponują produkty wykonane z PLA. Polilaktyd można przetwarzać w prostym, konwencjonalnym procesie bez zużywania dużej ilości energii i czasu, co czyni go łatwo dostępnym, a tym samym jest on przyszłościową alternatywą dla polipropylenu (Kühnert et al., 2017).

Tabela 5. Porównanie właściwości, włókien polilaktydowych z włóknami polipropylenowymi (Alsabri et al., 2022; Menyhárd et al., 2020; Richaud et al., 2018; Sadrmomtazi & Fasihi, 2010; Twarowska-Schmidt, 2006)

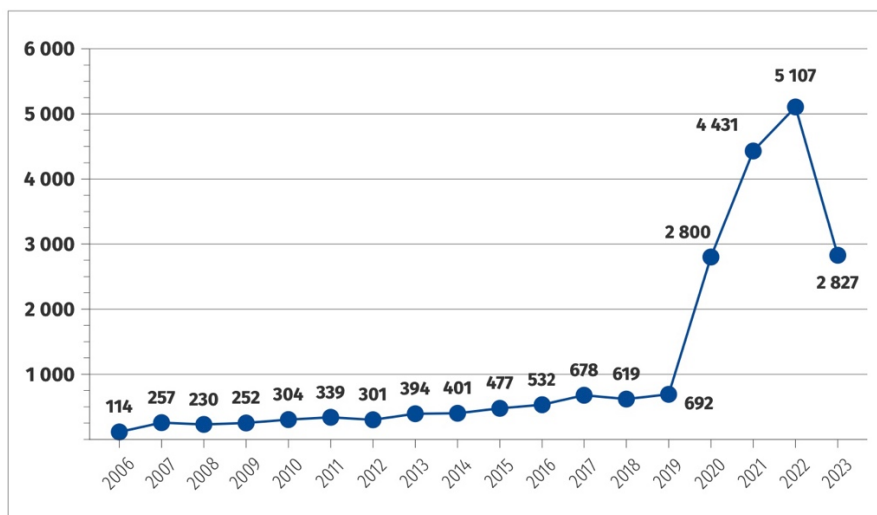
Właściwość	Włókna PLA	Włókna PP
Wytrzymałość właściwa	35 – 45 cN/tex, do ok. 60 cN/tex możliwe	30 – 40 cN/tex
Odporność termiczna	Dobra, umożliwia długotrwałe użytkowanie	Dobra, wytrzymałość termiczna do około 100-130°C
Temperatura zeszklenia (Tg)	55-65°C	-20°C do -10°C
Temperatura topnienia	160-170°C	165-170°C
Odporność na promienie UV	Wysoka	Umiarkowana, może wymagać dodatków środków stabilizujących
Sprężystość	Dobra	Bardzo dobra
Gęstość	1.24 g/cm ³	Około 0.90-0.91 g/cm ³
Wydzielanie dymu podczas palenia	Znacznie mniejsze niż włókna poliestrowe	Niskie
Wskaźnik tlenowy palności (OI)	26%	17-18%
Zastosowania	Tekstyli medyczne, geotekstyli, odzież, włókniny	Opakowania, wykładziny, odzież robocza, włókniny
Odporność na alergię	Nie powodują	Rzadko powodują
Barwienie	Możliwe na wszystkie kolory	Trudne, wymaga specjalnych technik
Odporność na warunki atmosferyczne	Całkowicie odporne w normalnych warunkach	Dobra, ale zależna od stabilizacji UV
Absorpcja wilgoci	Mogą absorbować 1-2% wilgoci w warunkach wysokiej wilgotności	Prawie nie absorbują wilgoci <0,01%
Degradacja w kompostowaniu	Pełna degradacja w 3-4 miesiące	Nie podlega degradacji w warunkach kompostowania
Czas degradacji w środowisku naturalnym	Ponad 12 miesięcy w wodzie i glebie	30 lat

Powyższa tabela ilustruje różnice i podobieństwa między włóknami polilaktydowymi, a polipropylenowymi w kontekście ich właściwości fizycznych, chemicznych i użytkowych. Włókna PLA charakteryzują się wyższą wytrzymałością właściwą, lepszą odpornością na promieniowanie UV i zdolnością do pełnej biodegradacji w warunkach kompostowania, co czyni je bardziej ekologicznymi. Z kolei włókna PP wyróżniają się lepszą sprężystością, niższą gęstością i dłuższym czasem degradacji w środowisku naturalnym, co sprawia, że są bardziej trwałe i powszechnie stosowane w przemyśle włókninowym. W kontekście potrzeby promowania bardziej zrównoważonych procesów przemysłowych oraz zmniejszenia emisji szkodliwych substancji, właściwości PLA sprawiają, że jest atrakcyjnym ekologicznym alternatywem dla tradycyjnych włókien syntetycznych. Wykorzystanie włókien PLA w tekstyliach medycznych, odzieży i włókninach może znacznie przyczynić się do redukcji odpadów plastikowych i promowania bardziej zrównoważonego przemysłu tekstylnego.

2.6 Zakażenia szpitalne

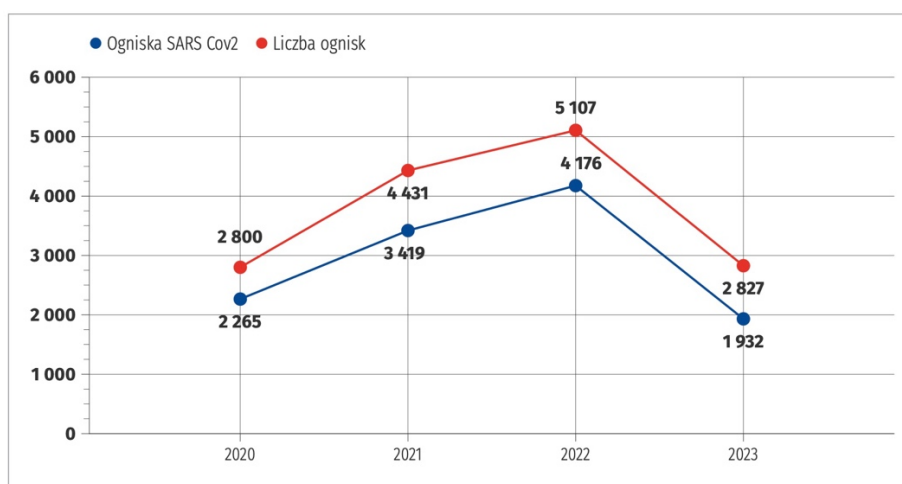
Zakażenia związane z opieką zdrowotną, znane również jako zakażenia szpitalne, to nowo występujące zakażenia, które pojawiają się w ciele pacjenta podczas otrzymywania opieki lub leków w różnych placówkach opieki zdrowotnej, ale nie były obecne, gdy pacjent został przyjęty do ośrodka opieki zdrowotnej (OOZ) (Dejene, 2024). OOZ są nazywane siedliskiem infekcji i zarazków. Nawet zdrowa osoba może łatwo zostać zainfekowaną w ciągu kilku godzin pobytu w szpitalu z powodu braku odpowiednich środków ostrożności. Ogólnie rzecz biorąc, zakażenia szpitalne stały się poważnym problemem zdrowia publicznego w ciągu ostatnich kilku dekad, który dotyka miliony ludzi na całym świecie każdego roku. Zakażenia związane z opieką zdrowotną mogą prowadzić do zwiększonej zachorowalności i śmiertelności pacjentów, wydłużenia pobytu w szpitalu i wyższych kosztów opieki zdrowotnej (Klevens et al., 2007; Rahman et al., 2021).

Raport Głównego Inspektoratu Sanitarnego dot. Stanu Sanitarnego kraju 2023 r. donosi o 2827 ogniskach epidemicznych w podmiotach leczniczych w Polsce.



Rysunek 11. Zgłaszalność ognisk zakażeń szpitalnych w latach 2006-2023. (Inspektorat Sanitarny, 2023)

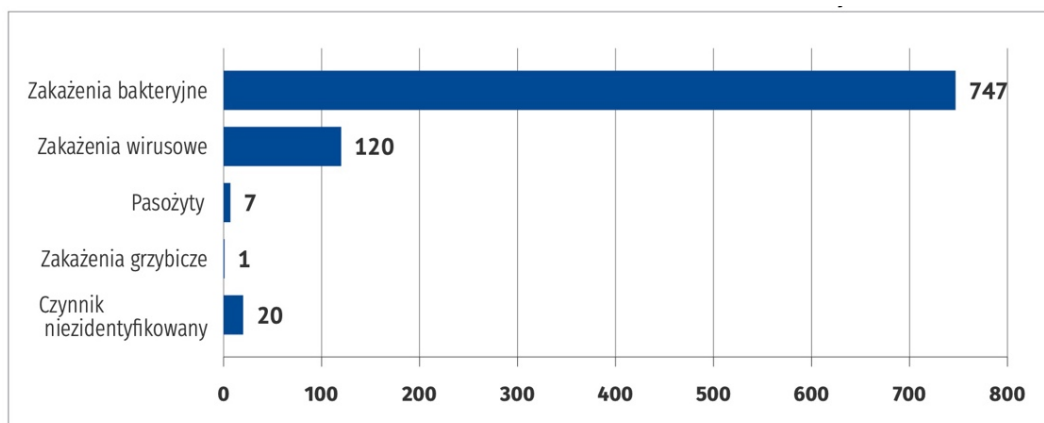
Mniejsza liczba zgłoszonych ognisk zakażeń, w porównaniu do roku 2022 (Rysunek 11), jest spowodowana mniejszą ilością zarejestrowanych ognisk wywołanych wirusem SARS-CoV-2, co potwierdza analiza przedstawiająca ogniska wywołane wirusem SARS-CoV-2, które zostały zarejestrowane w podmiotach leczniczych w latach 2020-2023 w stosunku do liczby wszystkich zarejestrowanych zakażeń (Rysunek 12).



Rysunek 12. Zestawienie ogólne wszystkich zakażeń zarejestrowanych w podmiotach leczniczych w latach 2020-2023 w porównaniu z ogniskami SARS-CoV-2 (Inspektorat Sanitarny, 2023)

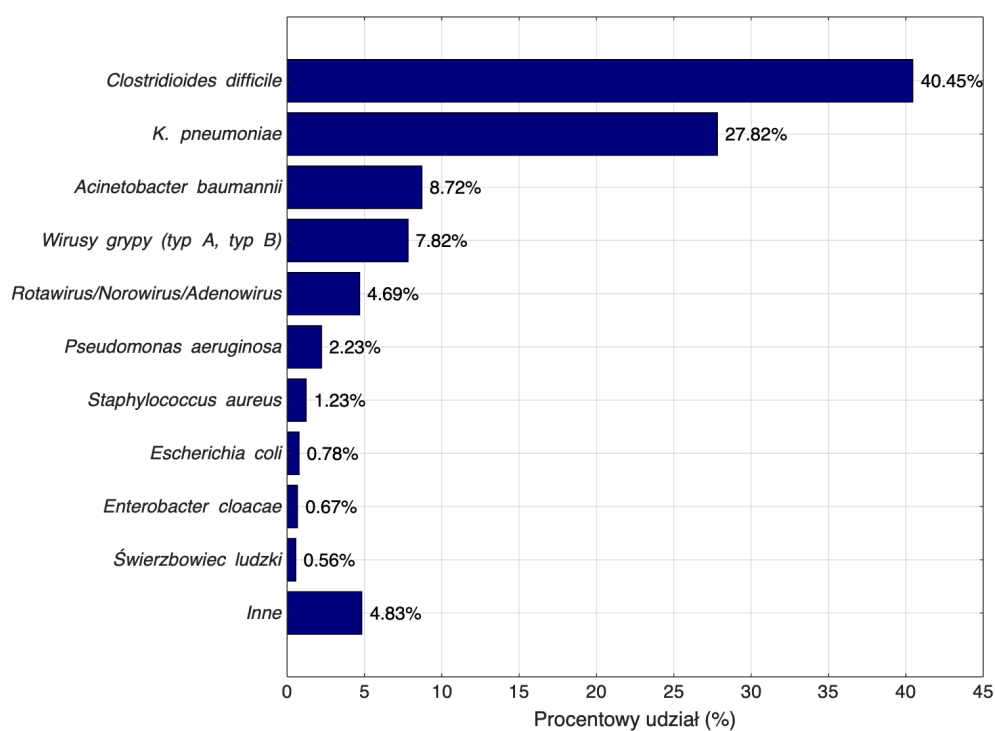
Ogniska SARS-CoV-2 w roku 2023 stanowiły 68,3% wszystkich ognisk zakażeń. W latach 2021 oraz 2022 stanowiły odpowiednio 77,2% oraz 81,7%.

W pozostałych 895 ogniskach najczęstszymi czynnikami etiologicznymi były zakażenia bakteryjne. Stanowiące 83,5% zakażeń (Rysunek 13).



Rysunek 13. Czynniki etiologiczne zakażeń w podmiotach leczniczych w wyłączeniu wirusa SARS-CoV-2 w roku 2023. (Inspektorat Sanitarny, 2023)

W roku 2023, zarejestrowano największą zgłaszalność ognisk epidemicznych wywołanych przez *Clostridioides difficile* (40,45%) (Rysunek 14).



Rysunek 14. Procentowy udział biologicznych czynników chorobotwórczych wywołujących ogniska epidemiczne w 2023 roku (Inspektorat Sanitarny, 2023)

Autorka niniejszej pracy chce podkreślić, że ognisko zakażeń szpitalnych oznacza miejsce lub grupę przypadków, gdzie odnotowano zwiększoną liczbę zachorowań wywołanych przez dany patogen.

W Polsce w 2023 roku zarejestrowano 2827 ognisk zakażeń szpitalnych, które doprowadziły do 102 402 przypadków zakażeń szpitalnych pojedynczych jednostek, wymagających hospitalizacji - spośród których 2910 zakończyło się zgonem.

Zakażenia szpitalne stanowią duże wyzwanie dla medycyny współczesnej. Bieżące monitorowanie czynników alarmowych oraz szkolenia personelu mają na celu zminimalizować ryzyko zakażeń. Jest to szczególnie istotne w świecie z narastającym problemem lekooporności drobnoustrojów na dostępne antybiotyki, a także wzrostem liczby pacjentów będącymi zakażonymi patogenami, które są trudne do wyeliminowania z środowiska szpitalnego. (Inspektorat Sanitarny, 2023)

2.6.1 Wyroby włókiennicze w środowisku szpitalnym

Wyroby włókiennicze są uznawane za przedmioty przyczyniające się do rozprzestrzeniania infekcji, (Jose et al., 2023; Mitchell et al., 2015; Owen & Laird, 2020) Dowiedziono, że odzież medyczna, taka jak fartuchy pielęgniarские, lekarskie i fartuchy chirurgiczne, a także inne tekstylia, takie jak, prześcieradła, poszewki na poduszki, zasłony i ręczniki są głównym nośnikiem przenoszenia mikroorganizmów w środowisku szpitalnym (Ambrosch et al., 2019; Goyal et al., 2019; Mishra et al., 2020). Badania potwierdzają, że infekcje najczęściej przenoszą się w wyniku kontaktu pacjentów i personelu medycznego z zanieczyszczonymi powierzchniami oraz elementami środowiska (Dyer et al., 2019; Lopez et al., 2013). Transmisja infekcji może również nastąpić podczas gromadzenia i przechowywania zakażonych tekstyliów szpitalnych (Abney et al., 2021; Sharma et al., 2022)

Dlatego też kontrola wzrostu drobnoustrojów na powierzchniach wyrobów włókienniczych i ich późniejszej transmisji w placówkach służby zdrowia ma kluczowe znaczenie. Przerwanie łańcucha infekcji można osiągnąć poprzez inaktywację lub usunięcie mikroorganizmów z tekstyliów. Najczęściej wykorzystuje się pranie przy użyciu przy użyciu odpowiedniej temperatury z zastosowaniem detergentów (Bockmühl et al., 2019).

Niestety zgłaszano, że pralki są źródłem rozprzestrzeniania się zakażeń szpitalnych, gdy są używane do prania skażonej odzieży (Whitehead et al., 2022) Zaobserwowano przenoszenie skolonizowanych drobnoustrojów z pralek na tekstylia podczas prania, szczególnie

w warunkach domowych. Transport odzieży przeznaczonej do prania, również prowadzi do skażenia drobnoustrojami, co powoduje rozprzestrzenianie się infekcji (Owen & Laird, 2020).

Tabela 6. Mikroorganizmy oznaczone na różnych rodzajach wyrobów włókienniczych stosowanych w placówkach służby zdrowia.

Rodzaj wyrobu włókienniczego	Wykryte drobnoustroje	źródło
Prześcieradło	<i>Acinetobacter</i> spp. (species - gatunki), <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Enterococcus faecalis</i> , <i>Streptococcus</i> spp., <i>Staphylococcus epidermidis</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Proteus</i> spp., <i>Citrobacter freundii</i> , <i>Klebsiella</i> spp., <i>Serratia</i> spp.	(Hassan et al., 2019; Okareh O.T., 2018; Varshney et al., 2022)
Odzież ochronna personelu medycznego (jednorazowa, wykonana z włóknin)	<i>Bacillus</i> spp., coliforms, <i>Streptococcus</i> spp., <i>Acinetobacter baumannii</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Serratia rubidae</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	(Bache et al., 2013; Galvin et al., 2016; Morgan et al., 2012; Pilonetto et al., 2004)
Zasłony szpitalne	<i>Acinetobacter</i> spp., MRSA, VRE	(Das et al., 2002)
Pokrowce na obuwie	<i>Acinetobacter baumannii</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Enterococcus faecium</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Staphylococcus epidermidis</i>	(Galvin et al., 2016)
Ręczniki	MRSA, <i>Klebsiella pneumoniae</i>	(Hassan et al., 2019)
Białe fartuchy (wielokrotnego użytku, wykonane z bawełny, bawełna/poliester)	<i>Clostridium difficile</i> , MRSA, <i>Acinetobacter</i> spp., <i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus</i> spp., <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Klebsiella</i> spp., VRE, <i>Salmonella</i> spp., <i>Streptococcus</i> spp.	(P. Gupta et al., 2017)

W Tabeli 6 zaprezentowano mikroorganizmy wykryte na różnych rodzajach wyrobów włókienniczych stosowanych w placówkach służby zdrowia.

Biały fartuch studentów medycyny jest uważany za potencjalne źródło przenoszenia zakażeń w warunkach klinicznych. Różne obszary białego fartucha, takie jak mankiety, rękawy

i kieszenie, ulegają silnemu zanieczyszczeniu podczas udzielania opieki, głównie podczas operacji i przewijaniu ran (Berkold et al., 2018; Loh et al., 2000).

Studenci noszący białe fartuchy przez cały dzień mieli znacznie wyższy poziom drobnoustrojów na mankietach i kieszeniach bocznych niż na tylnej stronie białych fartuchów, jednak nie zaobserwowano żadnych różnic w zanieczyszczeniu drobnoustrojami między obszarami mankietów i kieszeni (Loh et al., 2000).

Ponieważ dłonie i mankiety regularnie stykają się z pacjentami, bakterie mogą być łatwo przenoszone między nimi podczas badania pacjentów. Uniformy pielęgniarskie również przenoszą patogenne mikroorganizmy w placówkach opieki zdrowotnej podczas bezpośredniego kontaktu z pacjentami, ich rzeczami i pościelą (Owen & Laird, 2020). Pacjenci, współpracownicy i społeczeństwo mają bezpośredni lub pośredni kontakt ze swoimi mundurami podczas zmian i służą jako wektor rozprzestrzeniania wirulentnych patogenów również poza środowiskiem szpitalnym (Kanwar et al., 2019).

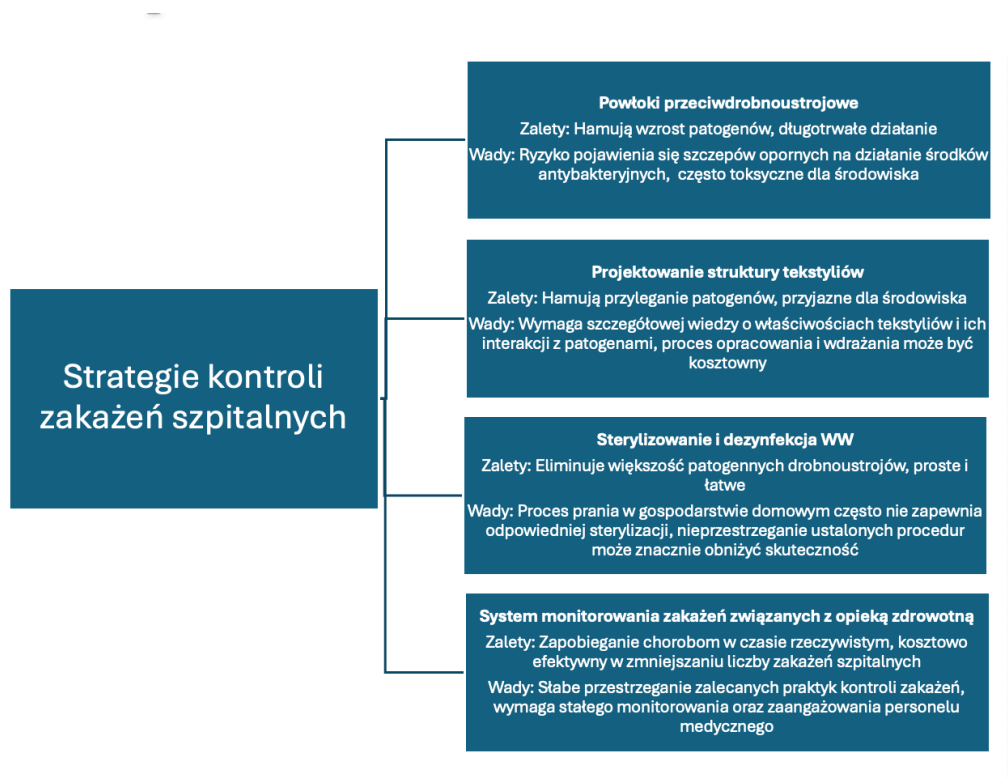
Badania przeprowadzone przez naukowców z Wielkiej Brytani (Tarrant et al., 2018) miały na celu ocenę przeżywalności zarodników *Clostridium difficile* na prześcieradłach szpitalnych podczas procesu prania stosowanego w brytyjskim systemie ochrony zdrowia (UK NHS). Przeprowadzono je zarówno w warunkach laboratoryjnych (in vitro), jak i w pralni komercyjnej, wykorzystując prześcieradła pobrane od pacjentów z potwierdzonym zakażeniem *C. difficile*. W symulowanym cyklu prania, z zastosowaniem przemysłowego detergentu zawierającego podchloryn sodu i kwas nadoctowy, zaobserwowano przeżywalność zarodników na poziomie do 9 CFU na 25 cm². W pralni komercyjnej, mimo zmniejszenia obciążenia zarodnikami z 51 CFU do 33 CFU na 25 cm² po pełnym cyklu prania, suszenia i wykańczania, proces nie spełnił standardów mikrobiologicznych wymagających całkowitego usunięcia bakterii chorobotwórczych. Badanie potwierdziło, że zarodniki *C. difficile* są w stanie przetrwać standardowe procedury pralnicze, co może stanowić ryzyko dla pacjentów i personelu oraz przyczyniać się do sporadycznych ognisk zakażeń w placówkach opieki zdrowotnej. Wyniki podkreślają konieczność ulepszenia obecnych standardów prania tekstyliów medycznych, aby skuteczniej eliminować zarodniki patogenu.

Dowiedziano również, tekstylia medyczne, takie jak uniformy pracowników ochrony zdrowia, mogą być zanieczyszczone potencjalnie patogennymi bakteriami, w tym *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus spp.* i *Escherichia coli*. Przeprowadzone badania wykazały, że te mikroorganizmy mogą przetrwać na tekstyliach przez długi czas, nawet podczas procesu prania, szczególnie w przypadku stosowania niższych temperatur prania lub

domowych metod prania. Zauważono również, że procesy pralnicze w warunkach przemysłowych oferują lepszą kontrolę nad eliminacją drobnoustrojów niż pranie w warunkach domowych. W przypadku domowego prania tekstyliów, nie zawsze przestrzegano zalecanych temperatur (minimum 60°C), co zwiększało ryzyko przetrwania mikroorganizmów i potencjalnego przenoszenia zakażeń (Owen et al., 2022)

Statystyki podkreślają krytyczną potrzebę skutecznych materiałów antybakteryjnych do zastosowań medycznych, biorąc pod uwagę ich zasadniczą rolę w zapobieganiu i kontrolowaniu zakażeń, które mogą niekorzystnie wpływać na placówki opieki zdrowotnej (Dejene, 2024).

Rysunek 15 przedstawia strategie kontroli zakażeń szpitalnych, które odnoszą się do stosowanych tekstyliów w placówkach opieki zdrowotnej.



Rysunek 15. Aktualne strategie kontroli zakażeń szpitalnych, wyzwania z nimi związane i zakres ulepszeń (Dixit et al., 2023).

2.6.2 Transmisja zakażeń SARS-CoV-2

SARS-COV-2 czynnik wywołujący chorobę koronawirusową (COVID-19) rozprzestrzenia się głównie drogą kropelkową i/lub aerozolową (Wiersinga et al., 2020).

Za prawdopodobny sposób zakażenia uważa się również transmisję przez skażone powierzchnie lub przedmioty (Riddell et al., 2020) ze względu na wykrycie RNA SARS-CoV-2 na powierzchniach otaczających zakażonych pacjentów (Chan et al., 2020; S. Wu et al., 2020). Ulepszone procedury dezynfekcji i higieny rąk zostały szeroko wdrożone w placówkach opieki zdrowotnej i społecznościach w celu ograniczenia potencjalnego ryzyka transmisji za pośrednictwem powierzchni (Kampf et al., 2020). Opublikowane badania nad trwałością SARS-CoV-2 skupiały się głównie na powierzchniach nieporowatych. W publikacjach najczęściej analizie poddawano stal nierdzewną, plastik, papier czy powierzchnie miedziane. Na przykład van Doremalen i in. (van Doremalen et al., 2020) podali, że SARS-CoV-2 pozostawał żywy na plastiku i stali nierdzewnej 2-3 dni w temperaturze pokojowej, co zostało potwierdzone również przez Chin i in. (Chin et al., 2020)

W opublikowanej literaturze istnieje niewiele badań na temat trwałości SARS-CoV-2 na wyrobach włókienniczych, a potencjał przenoszenia zakażenia za pośrednictwem tekstyliów nie jest dobrze zdefiniowany. Wykazano między innymi, że miano wirusa zakaźnego SARS-CoV-2 zmniejsza się szybciej na powierzchniach porowatych (w tym na wyrobach bawełnianych i maseczkach ochronnych) niż na powierzchniach nieporowatych (rękawiczkach nitrylowych, stali nierdzewnej i plastiku). Niepokojące natomiast jest odkrycie, iż SARS-CoV-2 może pozostać żywy do 2 tygodni w temperaturze pokojowej na odzieży wykonanej z Tyveku (włóknina polietylenowa otrzymywana metodą spunbond), która jest szeroko stosowana w placówkach opieki zdrowotnej (Kasloff et al., 2021).

Właściwości tekstyliów różnią się w zależności od rodzaju włókna i struktury wyrobu włókienniczego, co może mieć wpływ na trwałość i wydajność przenoszenia mikroorganizmów. Na przykład spośród wybranych tkanin zaobserwowano, że przenoszenie było największe na poliestrze, a następnie wiskozie, podczas gdy polipropylen wykazał najmniejszy transfer wirusa (Varshney et al., 2019).

Zrozumienie ryzyka związanego z utrzymywaniem się SARS-CoV-2 na powierzchniach tekstylnych ma szczególne znaczenie w kontekście placówek opieki zdrowotnej, gdzie kontakt z materiałami tego typu jest nieunikniony (Owen & Laird, 2020).

3 Część doświadczalna

3.1 Cel badawczy

Tekstylia specjalistyczne o właściwościach bioaktywnych stanowią coraz istotniejszą i rosnącą sferę zainteresowań przemysłu włókienniczego. Są one wykorzystywane między innymi jako nośniki związków o działaniu przeciwbakteryjnym, przeciwwirusowym i przeciwgrzybiczym. W obliczu rosnących zagrożeń związanych z transmisją zakażeń szpitalnych za pośrednictwem tekstyliów, istnieje pilna potrzeba opracowania nowych bioaktywnych materiałów włókienniczych o potencjalnym zastosowaniu w ośrodkach opieki zdrowotnej.

Celem niniejszej pracy jest opracowanie układu trwałych modyfikatorów bioaktywnych dla płaskich wyrobów włókienniczych. Jako bazowy związek bioaktywny wybrano poli(metakrylan-N, N-dimetyloaminoetylu), który jest modyfikatorem zawierającym azot trzeciorzędowy. Polimer ten posiada również korzystne właściwości fizyczne – rozpuszczalność w wodzie i alkoholu etylowym, co ułatwia wybór optymalnej techniki naniesienia na modyfikowany obiekt.

Pierwszy etap modyfikacji polegał na naniesieniu warstwy bioaktywnego polimeru PDMAEMA na powierzchnię włókna. W drugim etapie usieciowano warstwę polimerową za pomocą metali dwuwartościowych. Jako elementy sieciujące strukturę polimeru wybrano: miedź, cynk, kobalt i żelazo (II). Wprowadzenie drugiej warstwy ma pozwolić osiągnięcie trzech celów.

Pierwszym z nich jest usieciowanie polimeru, dzięki czemu uzyskuje się jego nierozpuszczalność. Wytworzenie oddziaływań koordynacyjnych pomiędzy azotem z grupy bocznej polimetakrylanu a metalem ma spowodować osiągnięcie drugiego celu – wytworzenie czwartorzędowej soli amoniowej, której związki wykazują właściwości bioaktywne. Natomiast trzecim efektem ma być dodanie specyficznych funkcjonalności związanych z metalami z warstwy zewnętrznej.

Obiektem modyfikacji będą włókna polilaktydowe. Jest to materiał termoplastyczny produkowany z biomasy, ulegający kontrolowanej biodegradacji. Powyższe cechy sytuują polilaktyd jako perspektywiczny polimer o rosnącym potencjale. Wybrano włókna produkowane nowoczesną, jednoetapową techniką spounbond. Aby uzyskać szerszy zakres informacji, przeprowadzono modyfikację włókna PLA o dwóch znacznie różniących się

masach powierzchniowych. Zakres pracy uzupełniają analizy porównawcze do włókniny polipropylenowej, których celem jest uzyskanie danych dla standardowego obiektu odniesienia.

Istotnym elementem pracy będzie rozbudowana część analityczna, potwierdzająca strukturę materiału włókninowego po każdym etapie modyfikacji. Planuje się zastosowanie technik mikroskopowych, spektroskopowych oraz termicznych. Aktywność końcowych produktów zostanie zbadana z punktu widzenia właściwości biologicznych – antybakteryjnych i przeciwwirusowych.

Efektom pracy ma być potwierdzenie przyjętej tezy, iż możliwe jest wytworzenie włókniny polilaktydowej o warstwowej strukturze wykazującej właściwości bakterio- i wirusobójcze pochodzące od polimeru z czwartorzędową solą amoniową w grupie bocznej i od wybranego metalu. Wytworzenie tego rodzaju materiału wykonane zostanie przy pomocy techniki natryskiwania.

Hipoteza rozprawy

Hipoteza naukowa zakłada możliwość wytworzenia włóknin funkcjonalizowanych układami kompleksowymi poli(metakrylanu-N,N-dimetyloaminoetylu) z metalami dwuwartościowymi o właściwościach biologicznie aktywnych, skutecznie hamujących wzrost szkodliwych bakterii oraz wirusów.

3.2 Materiały

Monomer: do reakcji syntezy użyto metakrylanu N, N-dimetyloaminoetylu (DMAEMA) (Merck KGaA, Niemcy), który został poddany destylacji pod ciśnieniem 1 mmHg.

Inicjator: azobisisobutyronitryl (AIBN, Merck, Niemcy)

Rozpuszczalniki: Do rozpuszczenia polimeru wykorzystano etanol (Chempur, Polska), Do przygotowania roztworów soli metali wykorzystano wodę destylowaną.

Sole:

1. Azotan miedzi (II) trójwodny - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ (Chempur, Polska),
2. Octan kobaltu (II) hydrat - $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (POCH, Polska),
3. Siarczan cynku heptahydrat - $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (POCH, Polska),
4. Chlorek cynku - ZnCl_2 Chlorek cynku (REACHIM, Rosja),
5. Siarczan żelaza (II) heptahydrat - $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (POCH, Polska)

Włókniny:

Włóknina polilaktydowa otrzymana metodą spunbond oraz włóknina polipropylenowa otrzymana metodą igłowania.

3.3 Metodyka

3.3.1 Polimeryzacja metakrylanu-N, N-dimetyloaminoetylu

Poli(metakrylan-N, N-dimetyloaminoetylu) otrzymano na drodze polimeryzacji rodnikowej DMAEMA inicjowanej przez AIBN. Monomer przed rozpoczęciem procesu polimeryzacji poddano destylacji próżniowej w celu usunięcia inhibitorów.

Następnie monomer poddano procesowi azotowania. Przygotowany monomer umieszczono w pojemniku wykonanym z poli (tereftalanu etylenu). Monomer oraz roztwór inicjatora ($0,4 \frac{g}{dm^3}$) umieszczono w komorze grzejnej w temperaturze 50°C na 30 min. Następnie inicjator dodano do monomeru i szczelnie zamknięto pojemnik. Polimeryzację prowadzono w temperaturze 50°C przez 7 dni. Po zakończeniu procesu polimer rozdrobniono i przechowywano w temperaturze 5°C (Zielińska et al., 2016).

3.3.2 Naniesienie roztworu polimeru na włókniny

Przygotowanie roztworu polimeru do modyfikacji włóknin:

Przygotowano alkoholowy roztwór polimeru PDMAEMA w etanolu o stężeniu $0,17 \frac{mol}{dm^3}$ (2,6%). Następnie roztwór ten został poddany pięciokrotnemu rozcieńczeniu, uzyskując stężenie $0,034 \frac{mol}{dm^3}$ (0,52%). Celem tego roztworu było zapewnienie odpowiednich właściwości umożliwiających aplikację polimeru na powierzchnię włóknin. Pierwotne stężenie roztworu wykazywało zbyt wysoką lepkość, co uniemożliwiało efektywny proces natryskiwania. W tabeli 7, przedstawiono dane charakterystyczne (metoda otrzymywania, masa powierzchniowa) dla poszczególnych włóknin poddanych modyfikacji.

Tabela 7. Masa powierzchniowa włókien poddanych modyfikacji.

Rodzaj włókniny	Oznaczenie włókniny	Metoda otrzymania włókniny	Masa powierzchniowa $\frac{g}{m^2}$
PLA	1	Spunbond	40
PLA	2	Spunbond	120
PP	3	Igłowanie	65

Roztwór polimeru został naniesiony na dwie włókniny polilaktydowe, które miały różną masę powierzchniową oraz na włókninę polipropylenową.

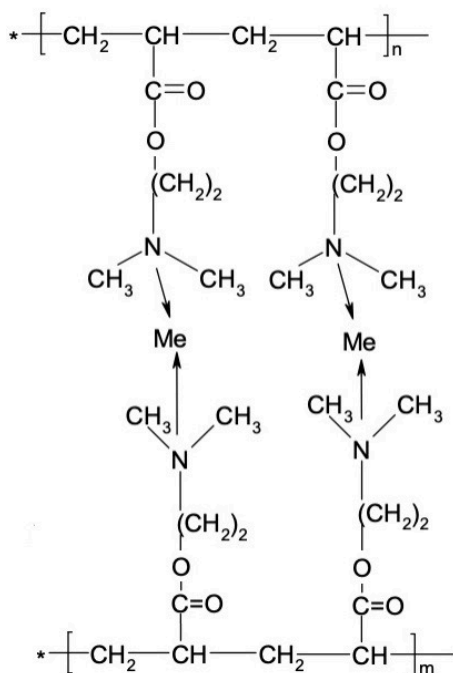
Ilość modyfikatora PDMAEMA, którą wzięto jako podstawę obliczeń, ustalono na poziomie 2,5 % wagowo, w stosunku do masy próbki. Roztwór polimeru natryśnięto na włókniny, a następnie poddano suszeniu w komorze grzejnej w temperaturze 50°C przez 10min. Po tym czasie próbki dodatkowo poddano suszeniu w temperaturze pokojowej do osiągnięcia stałej masy.

Ilość naniesionego polimeru przeanalizowano metodą wagową, a rzeczywiste wartości dla poszczególnych włókien zestawiono w Tabeli 8.

Tabela 8. Rzeczywista ilość PDMAEMA wprowadzona na włókniny

Rodzaj włókniny	Oznaczenie włókniny	Rzeczywiste naniesienie PDMAEMA, % wag
PLA	1	1,365
PLA	2	1,415
PP	3	2,155

3.3.3 Kompleksowanie *in situ*

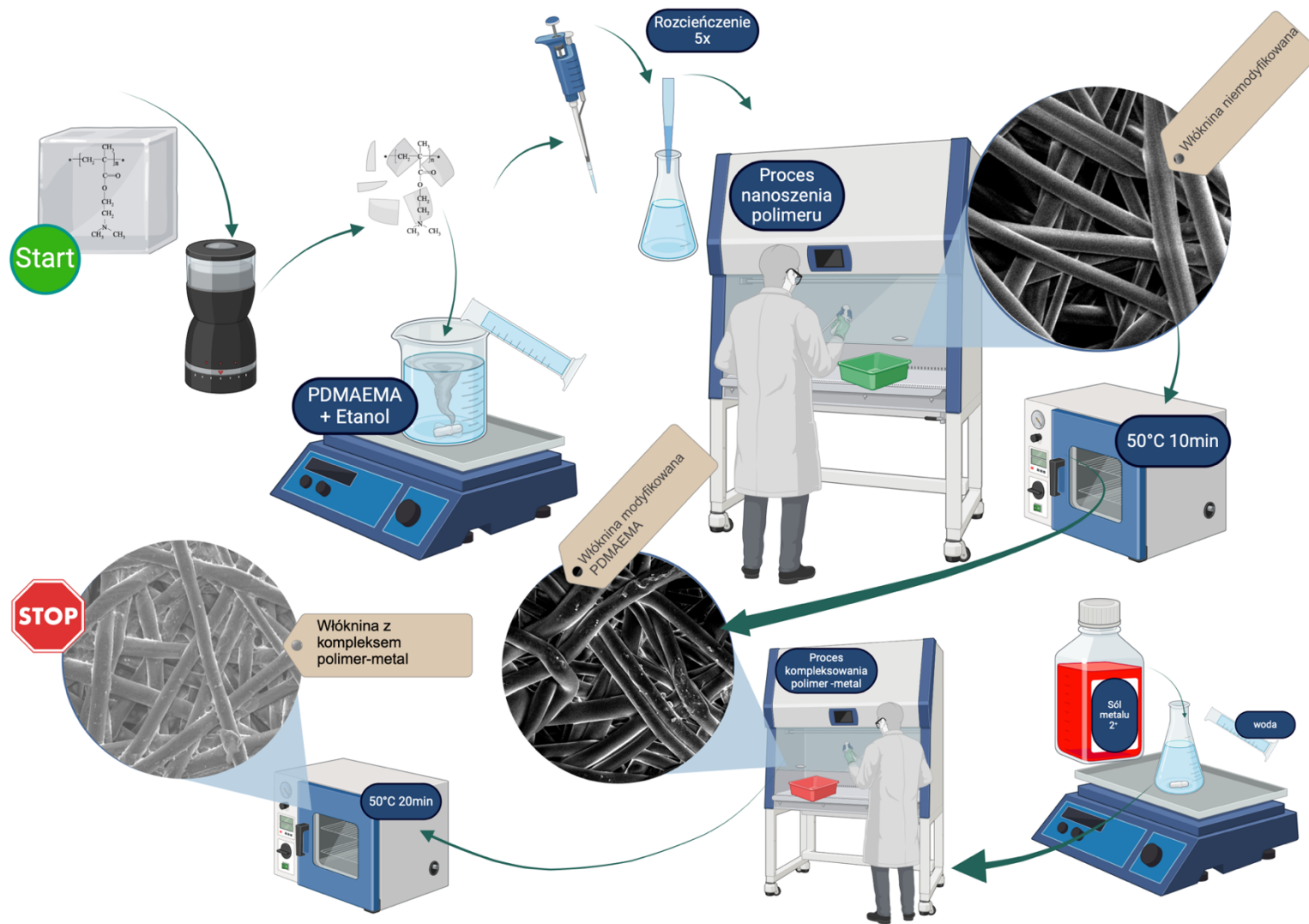


Rysunek 16. Kompleksowanie PDMAEMA z solami metali dwuwartościowych

Przygotowano wodne roztwory soli metali dwuwartościowych tj. $ZnCl_2$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Co(CH_3COO)_2$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ i $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, o stężeniu 0,2%.

Próbki po modyfikacji roztworem polimeru PDMAEMA natryskiwano wodnymi roztworami soli metali dwuwartościowych, stosując je w ilości równomolowej w stosunku do ilości naniesionego polimeru, po czym włókniny suszono w temperaturze 50°C w czasie 20 minut. Po tym czasie próbki dodatkowo poddano suszeniu w temperaturze pokojowej. Rysunek 16 prezentuje graficzną formę kompleksu PDMAEMA z solami metali dwuwartościowych.

Na Rysunku 17 zaprezentowano proces otrzymywania włókien funkcjonalizowanych.



Rysunek 17. Proces przeprowadzonej modyfikacji. Opracowanie własne

3.4 Oznaczenia próbek

Tabela 9. Oznaczenia poszczególnych modyfikowanych wyrobów włókienniczych

Włóknina (masa powierzchniowa)	Oznaczenie próbki	Modyfikator
PLA ($40 \frac{g}{m^2}$)	1	Brak
	1a	PDMAEMA
	1b	PDMAEMA + ZnCl ₂
	1c	PDMAEMA + FeSO ₄ * 7H ₂ O
	1d	PDMAEMA + Co (CH ₃ COO) ₂
	1e	PDMAEMA + ZnSO ₄ * 7H ₂ O
	1f	PDMAEMA + Cu (NO ₃) ₂ * 3H ₂ O
PLA ($120 \frac{g}{m^2}$)	2	Brak
	2a	PDMAEMA
	2b	PDMAEMA + ZnCl ₂
	2c	PDMAEMA + FeSO ₄ * 7H ₂ O
	2d	PDMAEMA + Co (CH ₃ COO) ₂
	2e	PDMAEMA + ZnSO ₄ * 7H ₂ O
	2f	PDMAEMA + Cu (NO ₃) ₂ * 3H ₂ O
PP ($65 \frac{g}{m^2}$)	3	Brak
	3a	PDMAEMA
	3b	PDMAEMA + ZnCl ₂
	3c	PDMAEMA + FeSO ₄ * 7H ₂ O
	3d	PDMAEMA + Co (CH ₃ COO) ₂
	3e	PDMAEMA + ZnSO ₄ * 7H ₂ O
	3f	PDMAEMA + Cu (NO ₃) ₂ * 3H ₂ O

3.5 Metodyka badań

3.5.1 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Analiza spektrofotometryczna została przeprowadzona na spektrofotometrze jednowiązkowym Nicolet 6700 Thermascientific za pomocą metody jednodobiciowej. Zastosowano przystawkę odbiciową typu ATR z diamentowym kryształem o kącie odbicia 45°. Do analizy widm wykorzystano program Omnic 8.0.380.

Warunki pomiaru:

liczba skanów: 32

Rozdzielczość: 4 cm^{-1}

Korelacja atmosferyczna

Zakres: 4000-600 cm^{-1}

Prędkość: 0,31 cm/s

Próbki włóknin zostały umieszczone bezpośrednio na kryształach ATR, aby zapewnić dobry kontakt próbki z kryształem użyto mechanizmu dociskowego.

3.5.2 Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego rejestrowane były na spektrofotometrze Bruker 250 MHz. Analiza wykonana była w roztworze deuterowanego chloroformu (10mg/0.8cm³). Analiza obejmowała 128 skanów.

3.5.3 Oznaczenie lepkościowo średniej masy cząsteczkowej

Pomiar lepkości istotnej otrzymanych polimerów przeprowadzono przy użyciu wiskozymetru Ubbelohde'a. Eksperymenty przeprowadzono dla roztworów PDMAEMA w 0.001 M NaOH w metanolu w temperaturze 23,5°C. Stałe K i a dla równania Marka-Houwinka zostały wyznaczone przez prof. Stefana Połowińskiego w Katedrze Chemii Fizycznej Polimerów PŁ dla zadanego układu polimer-rozpuszczalnik-temperatura, metodą frakcjonowania (Stawski et al., 2022).

3.5.4 Analizator ładunku - Mütek PCD 03

Potencjał przepływu oraz ilość ładunku powierzchniowego włóknin zostały określone za pomocą analizatora ładunku cząstek Mütek PCD 03 (BTG Instruments, Niemcy). Próbki włóknin zostały rozdrobnione manualnie. Miareczkowanie przeprowadzono przy użyciu roztworów mianowanych (kationowy titrant PDADMAC (0,001N) oraz anionowy titrant PCD (0,001N) w wodzie wodociągowej* o pH 7,2 oraz przewodności ok. 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w temperaturze pokojowej ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Punkt neutralizacji został określony jako moment zmiany znaku potencjału przepływu.

Ładunek powierzchniowy obliczono na podstawie równania:

$$q \left(\frac{\text{eq}}{\text{g}} \right) = \frac{V (l) \times C (\text{eq}/l)}{W (g)} \quad (1)$$

, gdzie V jest ilością zastosowanego titranta potrzebną do osiągnięcia punktu neutralizacji ładunku, C jako stężenie titranta, W jest masą próbki.

*Dane jakości wody określone na podstawie informacji z Zakładu Wodociągów i Kanalizacji SP. Z O.O. w Łodzi.

3.5.5 Pomiar masy powierzchniowej

Pomiar masy powierzchniowej przeprowadzony na podstawie normy PN-EN ISO 9073-1:2023, która dotyczy określenia masy jednostkowej materiałów włókninowych (g/m^2). Norma opisuje metodykę pomiaru, zapewniając precyzję i powtarzalność wyników. Do analizy wykorzystano próbki o wymiarach 10cm x 10cm. Przeprowadzono pomiar masy, stosując 3 powtórzenia dla każdej z włóknin w celu uzyskania reprezentatywnej średniej wartości masy powierzchniowej. Testy prowadzono w określonych warunkach temperatury ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) i wilgotności ($65 \pm 5\%$).

Masę powierzchniową obliczono za pomocą wzoru:

$$\text{Masa powierzchniowa} = \frac{\text{Masa próbki (g)}}{\text{Powierzchnia próbki (m}^2\text{)}} \quad (2)$$

3.5.6 Pomiar grubości włókien

Grubość włókien przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 9073-2 2002. Jako urządzenie pomiarowe wykorzystano grubościomierz wyposażony w płaską stopkę naciskającą na próbkę. Próbka podczas pomiaru umieszczona została pomiędzy stopką, a płaską podstawą urządzenia. Zastosowano nacisk 1 kPa ($\pm 10\%$) – standardowy nacisk dla włókien. Wykonano 10 pomiarów dla każdej z włókien. Testy prowadzono w określonych warunkach temperatury ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) i wilgotności ($65 \pm 5\%$). Wyniki podano jako średnie wartości grubości z wszystkich pomiarów w milimetrach (mm), oraz graficznie zaprezentowano wartość odchylenia standardowego.

3.5.7 Skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizatorem EDX

Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) działa na zasadzie analizy emisji elektronów z powierzchni próbki, która zachodzi w wyniku punktowego oddziaływania ze skanującą wiązką elektronów. Interakcja wiązki z próbką na różnych głębokościach penetracji prowadzi do emisji elektronów o różnej energii oraz do generowania promieniowania elektromagnetycznego, w tym głównie promieniowania rentgenowskiego. Emisja elektronów i promieniowania rentgenowskiego jest rejestrowana przez odpowiednie detektory. Dzięki synchronizacji sygnałów z ruchem pierwotnej wiązki elektronów możliwe jest uzyskanie obrazu powierzchni próbki, przedstawiającego jej strukturę i właściwości (Barbracki et al., 2007)

Obrazy włókien polilaktydowych oraz polipropylenowych funkcjonalizowanych PDMAEMA rejestrowano na wysokorozdzielczym spektrometrze elektronowym FEI NOVA NanoSem 230 z mikroanalizatorem rentgenowskim EDX Apollo 40 SDD firmy EDAX. Obserwacje przeprowadzono w warunkach wysokiej próżni, przy napięciu 10kV oraz przy powiększeniu 800 oraz 1000x.

Oznaczenia pierwiastków w próbkach były przeprowadzone za pomocą analizy ZAF, która polega na korekcji wyników spektroskopii rentgenowskiej poprzez uwzględnienie trzech głównych czynników: liczby atomowej (Z), liczby masowej (A) oraz współczynnika fluorescencji (F). Korekcje te pozwalają na poprawienie dokładności pomiarów, eliminując błędy wynikające z interakcji między pierwiastkami w próbce, takich jak efekty wzajemnej

fluorescencji czy różnice w efektywności wybicia elektronów. Dzięki analizie ZAF możliwe jest uzyskanie precyzyjniejszych wyników w określaniu składu chemicznego materiałów.

3.5.8 Analiza termograwimetryczna

Do analizy termograwimetrycznej użyto termowagi TGA 7 (Perkin Elmer) z oprogramowaniem Pyris. Próbkę umieszczano w platynowych otwartych tyglach. Pomiar przeprowadzono w atmosferze powietrza syntetycznego (80% azot, 20% tlen) z prędkością przepływu gazu $20\text{cm}^3/\text{min}$, w zakresie temperatur od $25\text{ }^\circ\text{C}$ do $470\text{ }^\circ\text{C}$, przy prędkości ogrzewania $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Wyniki analizowano pod kątem utraty masy w funkcji temperatury.

3.5.9 Oznaczenie metali za pomocą Atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA)

Oznaczenie pierwiastków metali przeprowadzono za pomocą spektrometru ICE 3000 firmy Thermo scientific. Próbkę włókna została poddana mineralizacji przez spopielenie, spalanie w piecu w temperaturze ok $300\text{ }^\circ\text{C}$, a następnie wystudzone do temperatury pokojowej. Przed analizą próbkę rozpuszczono w 70% kwasie octowym.

3.5.10 Analiza grawimetryczna trwałości warstw

Trwałość naniesionych warstw badano metodą grawimetryczną. Celem badania było określenie stabilności naniesionych warstw w środowisku wodnym oraz ocena ich odporności na degradację i wymywanie składników. Próbkę, na którą naniesiono warstwy za pomocą metody natryskiwania uprzednio kondycjonowano w temperaturze $22\text{ }^\circ\text{C}$ i wilgotności 30% przez 12 godzin. Następnie je zważono przy użyciu wagi analitycznej o dokładności $0,0001\text{ g}$.

Próbki zanurzano w wodzie destylowanej o temperaturze $22\text{ }^\circ\text{C}$ na 24 godziny, zapewniając całkowite pokrycie próbek. Po tym czasie próbki osuszono w takich samych warunkach kondycjonowania i ponownie je zważono. Różnica masy próbek przed i po zanurzeniu została obliczona jako wskaźnik stabilności warstw. Wyniki przedstawiono w formie procentowego ubytku masy względem pierwotnej masy warstwy.

3.5.11 Badania biologiczne

3.5.11.1 Badania aktywności przeciwdrobnoustrojowej funkcjonalizowanych włókien

Badania antybakteryjne przeprowadzono za pomocą Standardowej metody badania określania aktywności przeciwdrobnoustrojowej unieruchomionych środków przeciwdrobnoustrojowych w dynamicznych warunkach kontaktu ASTM E2149-10. Metoda oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej w dynamicznych warunkach kontaktu jest badaniem ilościowym.

Hodowlę mikroorganizmów testowych *Escherichia coli* (DSM 1576) rozcieńczono w sterylizowanym buforze (roztwór buforowy KH_2PO_4 o stężeniu 0,3 mM i pH 7,2). Następnie około 1 g próbki włókniny namaczano przez 1 godzinę w buforze, po czym umieszczono w kolbach z 50 ml buforu zawierającego hodowlę bakterii.

Kolby inkubowano z wytrząsaniem (120 obr/min) przez 6 godzin. W określonych odstępach czasu pobierano próbki do analizy. W celu oceny liczby żywych bakterii, 1 ml wytrząsanego roztworu przenoszono na szalki Petriego (10 mm × 90 mm) zawierające agar odżywczy. Szalki Petriego były inkubowane w temperaturze 35 °C przez 24 godziny.

Liczbę kolonii na płytkach Petriego po inkubacji przeliczano na liczbę jednostek tworzących kolonie na mililitr (CFU/ml). Aktywność przeciwdrobnoustrojową obliczano procentowo w zestawieniu z próbką kontrolną, przy użyciu następującego wzoru:

$$R = \frac{A-B}{A} \times 100\% \quad (3)$$

R – Zahamowanie wzrostu bakterii, %

A – Liczba bakterii odzyskanych z kolb kontrolnych, CFU

B – Liczba bakterii odzyskanych z kolb zawierających próbki testowe, CFU

Każdy eksperyment przeprowadzano trzykrotnie dla każdej kompozycji, a wyniki przedstawiano jako średnią wartość (ASTM E2149-10, 2013; Yang et al., 2020)

3.5.11.2 Badania antywirusowe

Badania antywirusowe zostały przeprowadzone zgodnie z normą ISO 184:2019.

Przygotowanie komórek

Do badań zastosowano linie komórkowe NCTC klon 1469 (ATCC® CCL-9.1) hodowane w podłożu DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) dodatkiem 10% surowicy bydlęcej płodowej (HS). Komórki hodowano w standardowych warunkach inkubacji (37°C, 5% CO₂, co zapewnia optymalne warunki dla wzrostu komórek) do momentu osiągnięcia konfluencji. Przy użyciu mikroskopu oceniono stopień konfluencji komórek hodowanych w płytkach 96-dołkowych. Komórki powinny być w stanie konfluencji (pokrywające całą powierzchnię dołków) przed nałożeniem wirusa.

Przygotowanie wirusa

W badaniach wykorzystano wirusa mysiego koronawirusa (MHV-JHM, szczep JHM, ATCC® VR-765). Wirus był hodowany na komórkach NCTC klon 1469 w podłożu DMEM z dodatkiem 10% HS, zgodnie z procedurą opisaną w normie.

Inokulacja próbek włókienniczych wirusem

Próbki materiałów włókienniczych przygotowano do testowania. Każda próbka miała odpowiednie wymiary, aby zapewnić równomierną ekspozycję na wirusa. Na każdą próbkę materiału naniesiono 0,2 ml roztworu wirusa o znanej koncentracji (zgodnie z normą TCID₅₀/ml). Próbki inkubowano w temperaturze 22.0 ± 2.0°C przez 2 godziny, co zapewniało odpowiedni czas ekspozycji na wirusa. Po zakończeniu okresu inkubacji, próbki materiałów włókienniczych zostały usunięte z roztworu wirusa. Zebrany roztwór wirusa, który był w kontakcie z materiałem, został przeznaczony do dalszych testów na komórkach.

Inkubacja komórek z wirusem

Zebrany roztwór wirusa przeniesiono na komórki hodowane w płytkach 96-dołkowych. Każdy dołek zawierał komórki, które zostały zakażone wirusem. Dodano 0,1 ml wirusa do każdego dołka z komórkami. Po inokulacji wirusem, komórki inkubowano w płytkach 96-dołkowych w inkubatorze CO₂ w temperaturze 37°C przez 1 godzinę, aby wirus miał czas na absorpcję do komórek. Po inkubacji, do każdej próbki dodano 0,1 ml płynu hodowlanego (DMEM z 10% HS), aby zapewnić optymalne warunki dla dalszej hodowli komórek i wirusa. Płytki inkubowano przez 7 dni w odpowiedniej temperaturze, obserwując codziennie komórki pod mikroskopem w celu wykrycia efektu cytopatycznego (CPE – zmiany w komórkach spowodowane infekcją wirusową, tj. zaokrąglenie, obkurczanie, liza komórek itp).

Analiza wyników

Określenie miana wirusa

Po zakończeniu inkubacji, przeprowadzono mikrotitrację w celu określenia miana wirusa. Metoda TCID₅₀ (50% Tissue Culture Infectious Dose) została użyta do określenia ilości wirusa zdolnego do zakażenia 50% komórek.

TCID₅₀ jest obliczane za pomocą wzoru Spearmana-Karbera:

$$TCID_{50} = 10^{(\log_{10} \text{dilution factor} + d(S-0.5))} \quad (4)$$

\log_{10} dilution factor - logarytm dziesiętny współczynnika rozcieńczenia

d - różnica logarymiczna pomiędzy kolejnymi rozcieńczeniami

S - suma odsetka dodatnich dołków (z efektem cytopatycznym)

Redukcja miana wirusa

$$\text{Redukcja miana wirusa} = \log_{10} \frac{TCID_{50} \text{ w próbkach kontrolnych}}{TCID_{50} \text{ w próbkach testowych}} \quad (5)$$

Wirusobójczość określana jako redukcja miana wirusa minimum $\geq 2\log$ (dobra) bądź $\geq 3\log$ (bardzo dobra)

Ocena toksyczności

Komórki są codziennie obserwowane pod mikroskopem, aby sprawdzić, czy nie ma oznak uszkodzeń, które nie są spowodowane przez wirusa, ale przez materiał testowy. Jeśli komórki wykazują oznaki uszkodzeń lub śmierci, może to oznaczać, że materiał uwalnia substancje toksyczne.

4 WYNIKI I DYSKUSJA

4.1 Otrzymywanie polimeru bioaktywnego

W celu wytworzenia polimeru bioaktywnego, przeprowadzono syntezę PDMAEMA metodą polimeryzacji rodnikowej. Polimeryzacja DMAEMA inicjowana za pomocą AIBN jest klasycznym podejściem stosowanym w przypadku monomerów winylowych. Jej główną zaletą jest możliwość kontrolowania procesu oraz stosunkowo łagodne warunki prowadzenia reakcji, co pozwala na otrzymanie pożądanych właściwości funkcjonalnych polimerów.

Proces polimeryzacji przebiegał w ściśle monitorowanych warunkach, z użyciem monomeru o wysokim stopniu czystości, który poddano destylacji próżniowej w celu usunięcia inhibitorów. Przed rozpoczęciem procesu polimeryzacji monomer został poddany azotowaniu, co umożliwiło wytworzenie atmosfery beztlenowej w naczyniu reakcyjnym, wspierając stabilny i wydajny przebieg reakcji.

PDMAEMA wyróżnia się na tle innych polimerów dzięki obecności trzeciorzędowych grup aminowych, które nadają mu wyjątkowe właściwości. Polimer ten wykazuje skuteczność przeciwko szerokiemu spektrum mikroorganizmów, w tym bakteriom Gram-dodatnim i Gram-ujemnym, wirusom oraz grzybom. Jedną z zalet PDMAEMA jest jego bioaktywność, widoczna już w formie zawierającej trzeciorzędowy azot. Co więcej, proces czwartorzędowania azotu dodatkowo zwiększa jego aktywność biologiczną, czyni go to materiałem o jeszcze szerszym potencjale zastosowań.

4.1.1 Określenie średniej masy cząsteczkowej polimeru

Średnia masa cząsteczkowa polimeru PDMAEMA jest istotnym parametrem wpływającym na jego właściwości przetwórcze i końcowe zastosowania, określona została w niniejszej pracy metodą lepkościową. Masa cząsteczkowa PDMAEMA może być kontrolowana poprzez rodzaj polimeryzacji, warunki polimeryzacji, takie jak temperatura, rodzaj i stężenie inicjatora czy czas reakcji.

Lepkość polimeru jest bezpośrednio związana z masą cząsteczkową, co ma kluczowe znaczenie dla jego przetwórstwa i ostatecznie właściwości materiałowych. Głównymi powodami, dla których te dwa parametry są ze sobą powiązane to rozmiar cząsteczek, większe cząstki mają tendencję do zaplątywania się oraz wzajemnego oddziaływania, zwiększa to opór przepływu a tym samym lepkość. Większe cząsteczki mają również więcej punktów kontaktu,

którymi oddziałują z innymi cząsteczkami, zwiększa to kohezję w roztworze, co przekłada się na lepkość. Zakres ruchu większych cząsteczek jest równie istotny, większe cząsteczki mają mniejszą zdolność do szybkiego przesuwania się koło siebie, zwiększa to opór wewnętrzny w materiale i w konsekwencji prowadzi do wyższej lepkości. Kluczowym równaniem opisującym zależność między lepkością istotną, a masą cząsteczkową polimeru dla danego układu polimer-rozpuszczalnik jest równanie Marka-Houwinka:

$$[\eta]=KM^a \quad (6)$$

gdzie: K i a wielkości stałe w danej temperaturze dla danego układu polimer-rozpuszczalnik, $[\eta]$ – graniczna liczba lepkościowa, a M – wiskozymetrycznie średnia masa cząsteczkowa.

Równanie to pozwala oszacować właściwości polimeru w roztworze i jest szeroko wykorzystywane do określania masy cząsteczkowej polimerów na podstawie przeprowadzanych pomiarów lepkości.

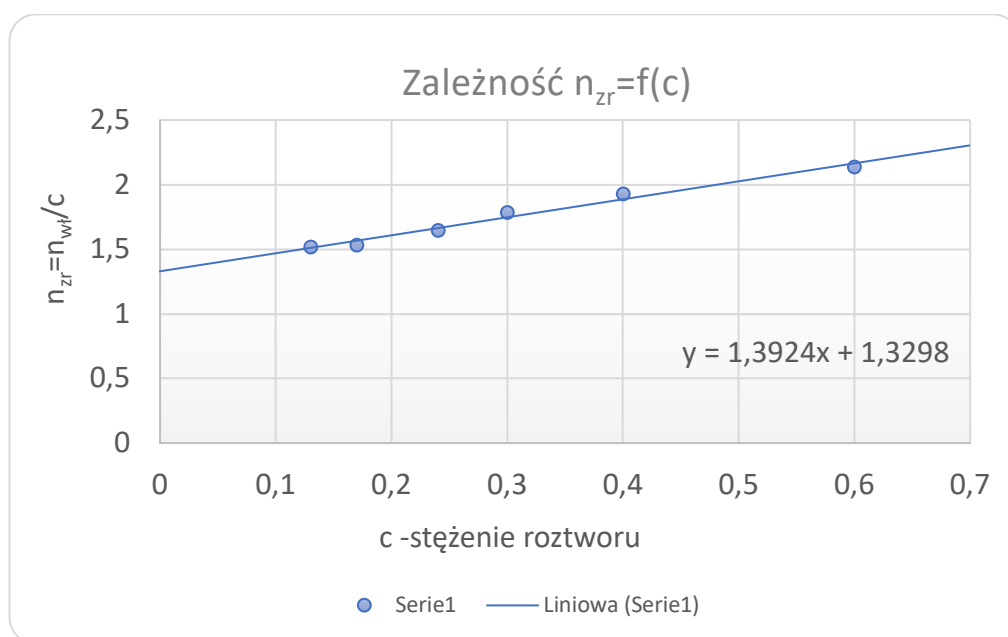
Lepkość istotna polimeru PDMAEMA została wyznaczona metodą wiskozymetryczną za pomocą wiskozymetru Ubbelohda.

Stałe $K= 1,092 \times 10^{-5}$ oraz $a= 0,9$ dla równania Marka-Houwinka zostały wyznaczone przez prof. Stefana Połowińskiego w Katedrze Chemii Fizycznej Polimerów PŁ dla zadanego układu polimer-rozpuszczalnik-temperatura, metodą frakcjonowania (Stawski et al., 2022).



Rysunek 18. Stanowisko do pomiaru lepkości roztworu polimeru (Determining the Molecular Weight of a Polymer from Intrinsic Viscosity Measurements | PHYWE, n.d.)

Lepkość istotna wyznaczona została poprzez graficzne ekstrapolowanie wykresu $n_{\text{wt}}/c = f(c)$. Punkt przecięcia linii trendu z osią rzędnych określił wartość lepkości istotnej.



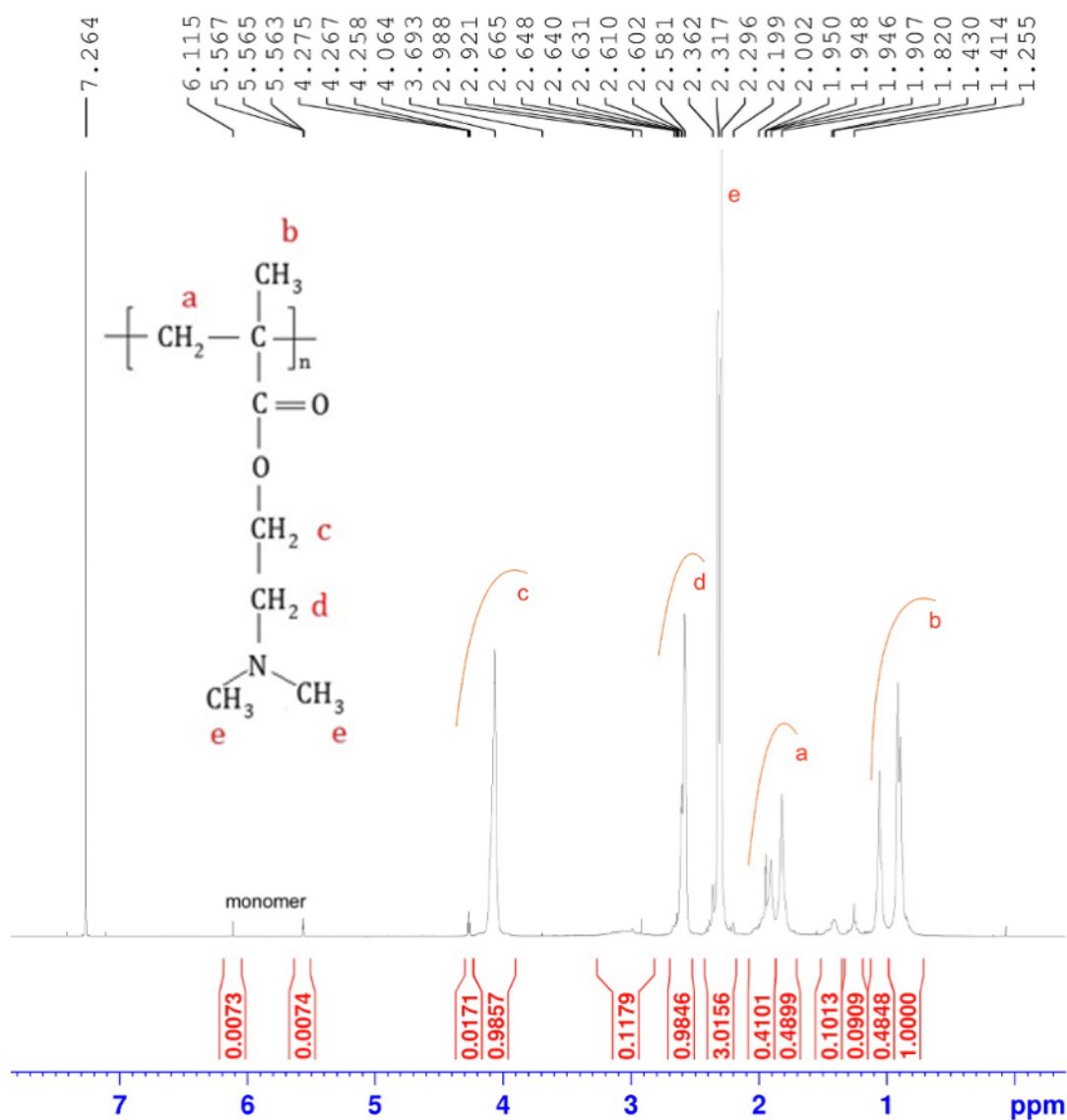
Rysunek 19. Zależność n_{wt}/c od stężenia roztworu (c) dla PDMAEMA

Z powyższej zależności (Rysunek 19) oznaczono lepkość istotną polimeru PDMAEMA na poziomie $1,33 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$. Na podstawie wyznaczonej lepkości istotnej określono średnią masę cząsteczkową polimeru która wyniosła **447 328 g/mol**.

4.1.2 Analiza spektroskopowa polimeru

4.1.2.1 Analiza polimeru za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego

Przeprowadzono analizę za pomocą Spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego otrzymanego polimeru w kontekście jego struktury i czystości. Potwierdzono obecność protonów pochodzących od konkretnych grup chemicznych PDMAEMA, które zostały oznaczone literami a, b,c,d,e na Rysunku 20.



Rysunek 20. Widmo Spektrometrii magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H PDMAEMA

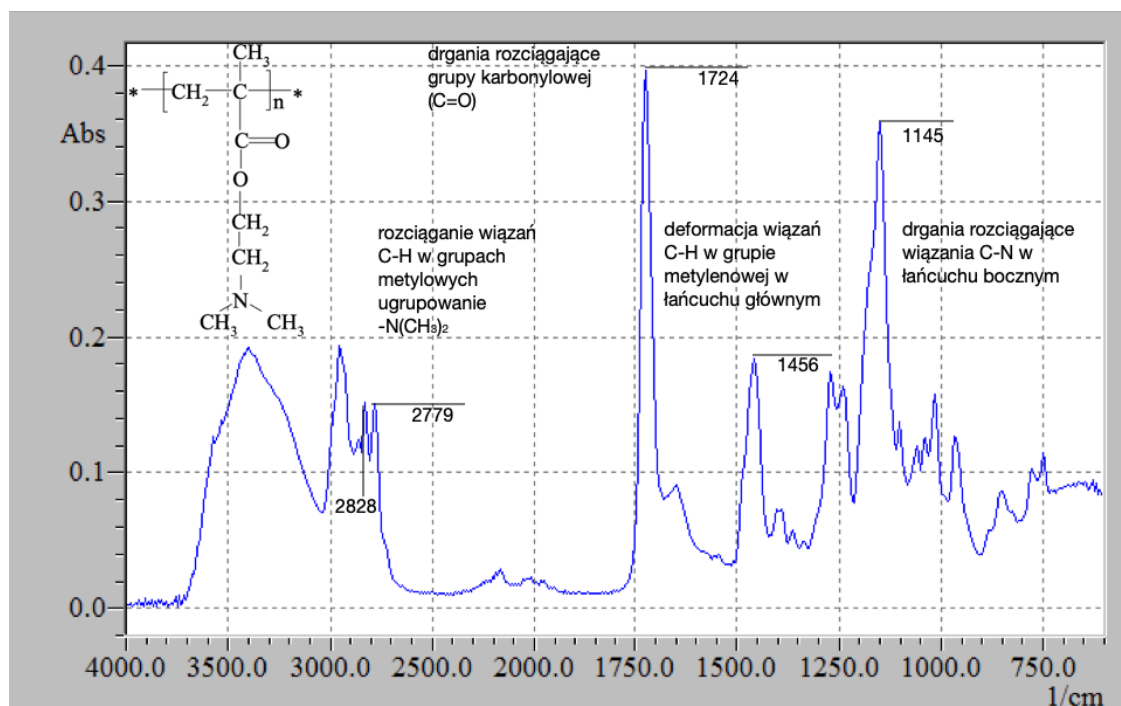
Pasmo a znajdujące się około 1.9 – 2.1 ppm odpowiada sygnałowi protonów metylenowych ($-\text{CH}_2-$) sąsiadujących bezpośrednio z grupą metylową ($-\text{CH}_3$).

Pasmo b (0.9 – 1.1 ppm) reprezentuje sygnał protonów metylowych (-CH₃) przyłączonych bezpośrednio do atomu węgla w łańcuchu głównym polimeru. Pasma c (3.9 – 4.2 ppm) dotyczą protonów metylenowych (-CH₂-) sąsiadujących z grupą karbonylową (C=O). Pasma d (2.5 – 3.0 ppm) odpowiadają sygnałowi protonów metylenowych (-CH₂-) sąsiadujących z atomem azotu. Pasma e (2.7 – 3.2 ppm) odpowiadają sygnałom protonów metylowych (-CH₃) przyłączonych do atomów azotu w łańcuchu bocznym. Integracje, które określają proporcje ilościowe protonów w przedstawionym środowisku chemicznym są zgodne z danymi i potwierdzają strukturę PDMAEMA (Dorota Zielińska, 2018).

Obecność słabych sygnałów oznaczonych jako „monomer” wskazuje na to, że w próbce obecne są niewielkie ilości niespolimeryzowanego monomeru (0,097%).

4.1.2.2 Analiza polimeru za pomocą Spektroskopii w podczerwieni

Wykonano widma w podczerwieni odpowiednio kondycjonowanych próbek polimeru PDMAEMA. Na podstawie wykonanego widma (Rysunek 21) stwierdzono występowanie charakterystycznych sygnałów struktury polimerowej PDMAEMA.



Rysunek 21. Widmo Spektroskopii w podczerwieni dla PDMAEMA

Pasma w okolicy 2828.58 cm⁻¹ oraz 2779.4 cm⁻¹ odpowiadają rozciąganiu wiązań węgiel-wodór w grupach metylowych (ugrupowanie -N(CH₃)₂). Ostre pasmo przy 1724.05 cm⁻¹

odpowiada drganiom rozciągającym grupy karbonylowej (C=O), co jest charakterystyczne dla grup estrowych. Pasma absorpcyjne przy 1456.96 cm^{-1} jest charakterystyczne dla deformacji wiązań C-H w grupie metylenowej w łańcuchu głównym, natomiast pasmo przy 1145.51 cm^{-1} jest związane z drganiami rozciągającymi wiązania C-N w łańcuchu bocznym.

4.2 Badanie struktury włókien

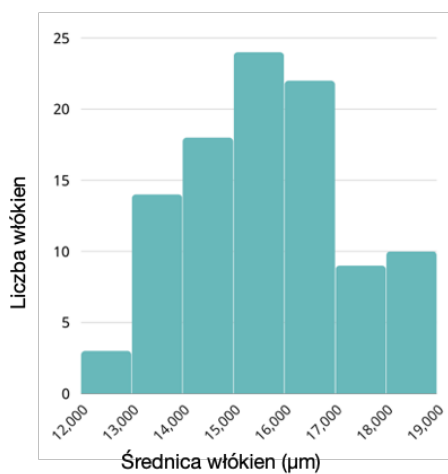
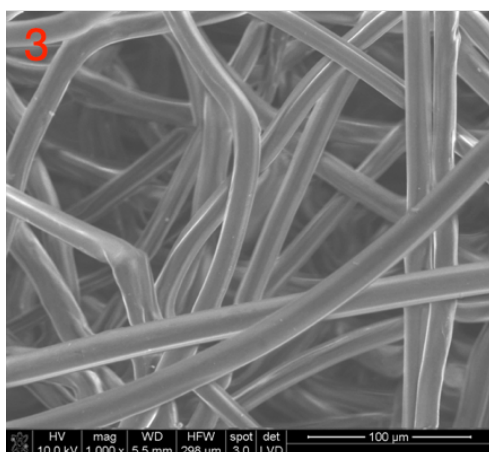
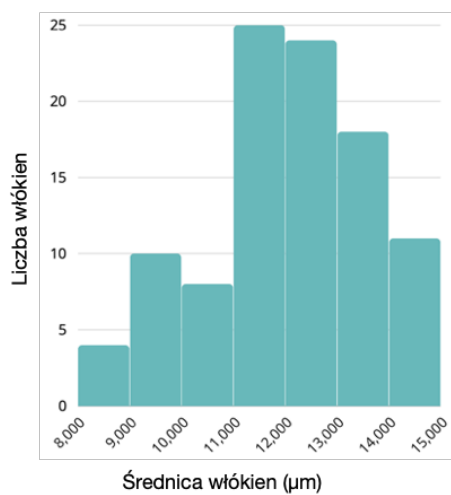
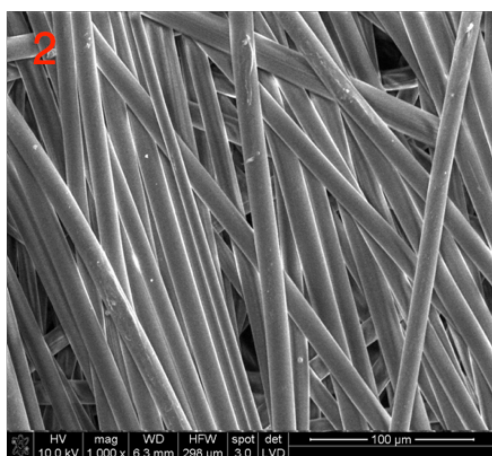
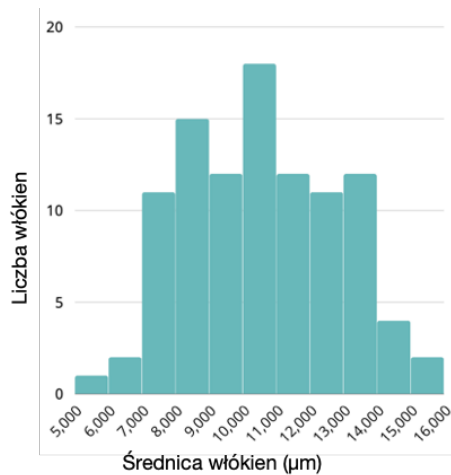
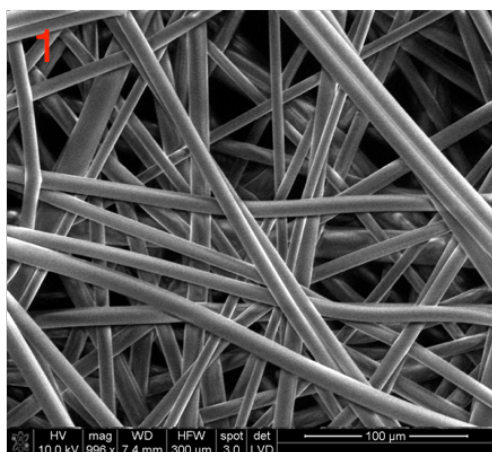
Głównym obiektem badań w niniejszej pracy były włókniyny wykonane z polilaktydu, ze względu na ich biodegradowalność oraz potencjał zastosowań w wyrobach medycznych i technicznych.

W celu poszerzenia wiedzy na temat zachowania procesu modyfikacji oraz jego efektywności, przeprowadzono dodatkowe eksperymenty na włókninach wykonanych z polipropylenu. Badania te pozwoliły na wstępną ocenę skuteczności modyfikacji w przypadku materiałów o różnej strukturze, co stanowi cenne uzupełnienie głównych wyników pracy.

W ramach przygotowania podstawowej charakterystyki włókien przeprowadzono zestaw testów obejmujących analizę średnicy włókien, pomiar grubości włókien, pomiar masy powierzchniowej.

4.2.1 Analiza średnicy włókien w włókninach

Morfologię powierzchni surowych włókien zbadano za pomocą analizy obrazów SEM. Na podstawie otrzymanych obrazów określono średnicę włókien przy użyciu oprogramowania ImageJ. Pomiar średnicy wykonano na 100 włóknach (dla każdego rodzaju włókniny niemodyfikowanej).



Rysunek 22. Obrazy SEM oraz rozkład średnic włókien dla: (1) włókniny polilaktydowej $40 \frac{g}{m^2}$, (2) polilaktydowej $120 \frac{g}{m^2}$, (3), polipropylenowej $65 \frac{g}{m^2}$.

Rysunek 22, przedstawia obrazy włókien niemodyfikowanych i odpowiednie rozkłady średnic włókien. Włóknina polilaktydowa (1) charakteryzują się szerokim rozkładem średnic, widoczny jest wyraźny szczyt, co wskazuje na to, że większość włókien ma podobną średnicę ok. 9-11 μm z maksymalnym pikiem w zakresie 9-10 μm . Rozkład średnicy włókien w włókninie polilaktydowej (2) jest węższy w stosunku do włókniny PLA (1), z bardziej skoncentrowanym rozkładem wokół centralnej wartości 11-13 μm . Natomiast włóknina polipropylenowa, wybrana jako dodatkowy element eksploracyjny, która była wytwarzana za pomocą innej technologii, charakteryzuje się rozkładem przesuniętym w stronę większych średnic w porównaniu do włókien PLA (1) oraz (2). Najwięcej włókien ma średnicę w zakresie 14-16 μm z najwyższym pikiem w okolicach 15 μm . Włóknina PP ma większe średnice włókien w porównaniu do włókien PLA (1) oraz (2). Natomiast włóknina PLA o wyższej gramaturze, ma bardziej skoncentrowany rozkład średnic, może to sugerować większą kontrolę nad procesem produkcji.

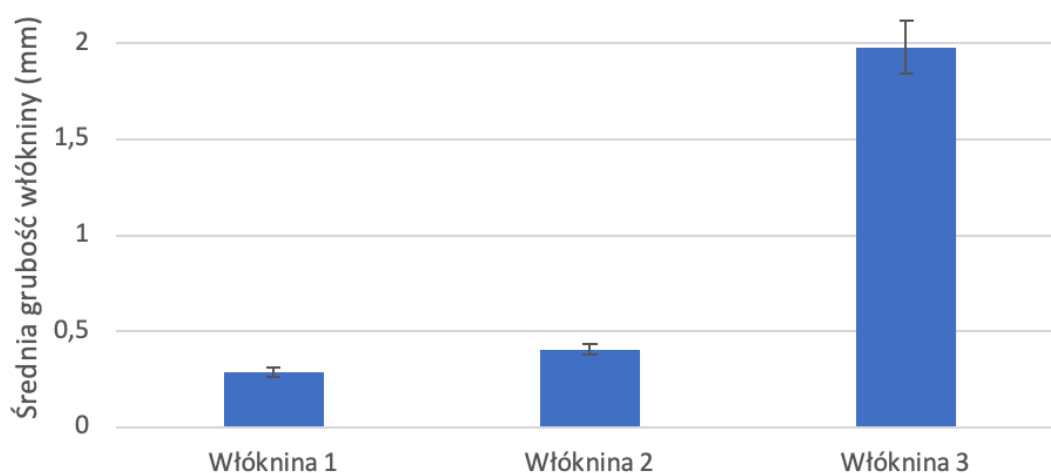
4.2.2 Analiza grubości włókien

Pomiar grubości włókien przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 9073-2 2002. Pomiary wykonano na włókninach niemodyfikowanych.

Tabela 10. Wyniki analizy grubości włókien przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN ISO 9073-2 2002

	Grubość włókniny (mm)	Grubość włókniny (mm)	Grubość włókniny (mm)
	1	2	3
	0,28	0,37	1,95
	0,32	0,41	1,97
	0,29	0,40	2,04
	0,30	0,39	2,11
	0,26	0,40	1,89
	0,27	0,40	2,03
	0,31	0,39	1,98
	0,31	0,47	1,67
	0,26	0,42	2,18
	0,27	0,41	1,97
średnia	0,287	0,406	1,979

Średnia grubość włókniny z odchyleniem standardowym



Rysunek 23. Wykres przedstawiający średnią grubość włókniny z odchyleniem standardowym.

Grubość włókien została zbadana zgodnie z normą PN-EN ISO 9073-2 2002. Dla każdej z włókien, wykonano 10 pomiarów (Tabela 10). Włókniny 1 oraz 2 charakteryzują różne grubości, włóknina 1 - 0,287 mm, włóknina 2 – 0,406 mm. Znacząca różnica w grubości jest widoczna również organoleptycznie.

Włóknina polipropylenowa (3) wykazuje znacznie większą grubość, co wynika zarówno z zastosowania odmiennego surowca, jak i technologii produkcji (igłowanie). Odchylenie standardowe, przedstawione na wykresie (Rysunek 23) w postaci błędów słupkowych, ilustruje rozrzut wyników pomiarów grubości każdej z analizowanych włókien. Włóknina 1 i włóknina 2 charakteryzują się stosunkowo niewielkim odchyleniem standardowym, co wskazuje na ich wysoką jednorodność pod względem grubości. Może to być efektem stabilnego procesu produkcji realizowanego w warunkach zbliżonych do przemysłowych.

Z kolei włóknina 3 wykazuje większe odchylenie standardowe, co sugeruje istotne różnice w grubości pomiędzy poszczególnymi fragmentami włókniny. Taki rozrzut wyników może być konsekwencją technologii produkcji, w której formowanie runa odbywa się jako odrębny etap. Większa liczba zmiennych wpływających na proces wytwarzania mogła prowadzić do zróżnicowanej grubości włókniny w poszczególnych partiach.

4.2.3 Analiza masy powierzchniowej włókien

Pomiar masy powierzchniowej włókien przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 9073-1 2023. Pomiary wykonano na włókninach niemodyfikowanych.

Tabela 11. Średnia masa powierzchniowa włókien.

Rodzaj polimeru	Oznaczenie włókniny	Średnia masa powierzchniowa, $\frac{g}{m^2}$
PLA	1	40
PLA	2	120
PP	3	65

Tabela 11 przedstawia wyniki analizy średniej masy powierzchniowej włókien wykonanych z różnych materiałów – polilaktydu (PLA) oraz polipropylenu (PP). Włókniny z PLA charakteryzowały się różną masą powierzchniową, wynoszącą odpowiednio 40 g/m² (oznaczenie 1) oraz 120 g/m² (oznaczenie 2). Włóknina polipropylenowa (oznaczenie 3) osiągnęła średnią masę powierzchniową na poziomie 65 g/m². **Zaobserwowane różnice wynikają z celowego doboru materiałów o znacząco różnych masach powierzchniowych.**

4.3 Nanoszenie warstwy polimerowej na włókniny

Zaplanowany proces modyfikacji warstwy powierzchniowej włókien składał się z dwóch etapów.

W pierwszym wprowadzano na włókniny polimer bioaktywny zawierający azot trzeciorzędowy. Wybrany modyfikator charakteryzuje się właściwościami biobójczymi już w podstawowej formie, wykazuje ponadto rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, co umożliwia przygotowanie roztworów o kontrolowanej lepkości do aplikacji metodą natryskiwania. Dodatkowo, zastosowano optymalną lepkość roztworu polimerowego w celu minimalizacji strat materiałowych podczas procesu nanoszenia. Dzięki zastosowaniu techniki natryskiwania możliwe było efektywne nanoszenie warstwy aktywnej na włókniny PLA oraz włókninę PP.

4.3.1 Analiza grawimetryczna efektów naniesienia pierwszej warstwy

Proces modyfikacji zaplanowano w taki sposób, aby ilość modyfikatora była wystarczająca do pokrycia całej powierzchni włókien we włókninie cienką warstwą. Wagowa efektywność naniesienia planowana była na poziomie 2,5%. Rzeczywiste poziomy naniesienia zostały pokazane w Tabeli 12.

Tabela 12. Rzeczywista ilość polimeru PDMAEMA zaaplikowanego na włókniny

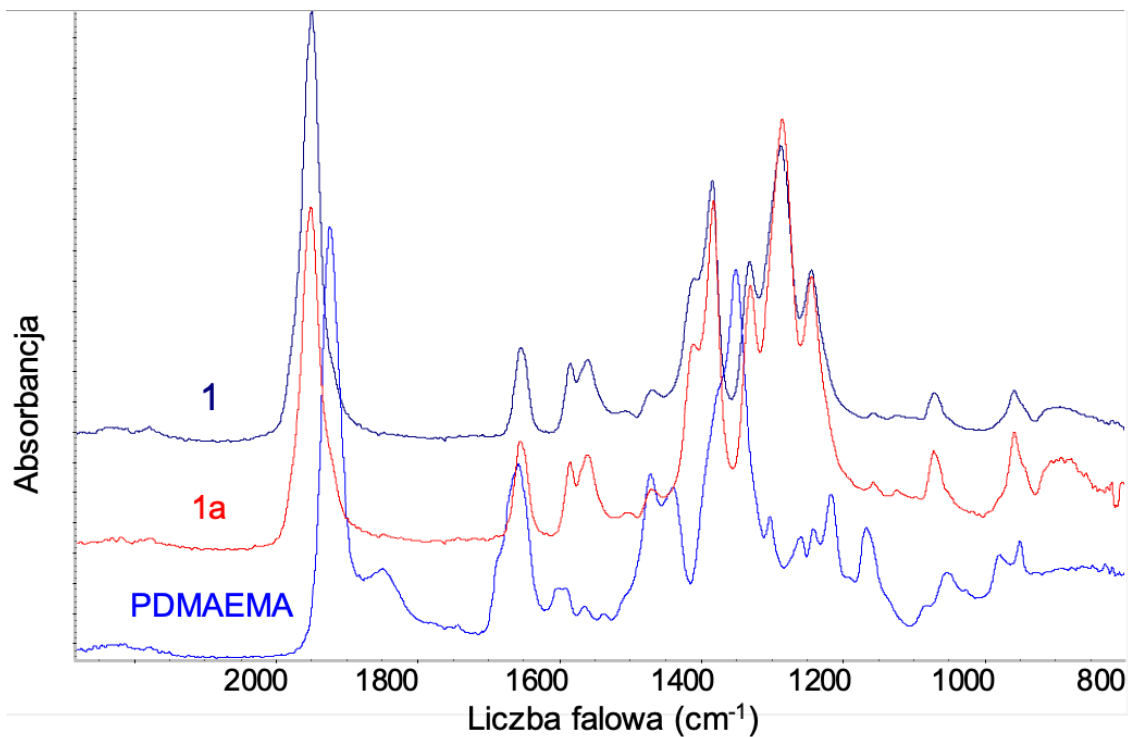
Rodzaj polimeru	Oznaczenie włókniny	Rzeczywiste naniesienie PDMAEMA, % wag.
PLA	1	1,365
PLA	2	1,415
PP	3	2,155

Rzeczywiste naniesienie polimeru na włókniny PLA ukształtowało się na podobnym poziomie (ok. 1,4%). Włóknina PLA charakteryzowała się wysoką sztywnością, wynikającą z jej zwartej struktury. Taki układ włókien sprzyjał osadzeniu modyfikatora na powierzchni włókniny. Jednakże roztwór polimeru miał utrudnioną penetrację w głąb włókniny PLA, co skutkowało niższym stopniem naniesienia.

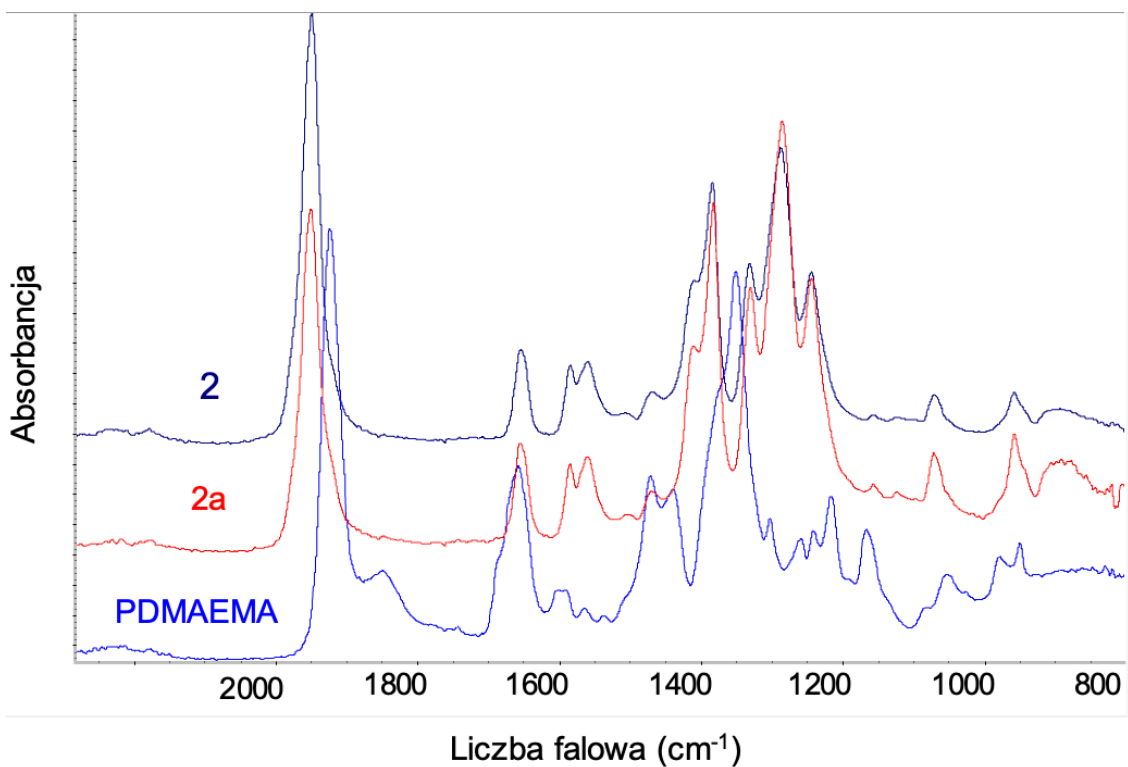
W przypadku włókniny PP ilość naniesionego polimeru zbliżyła się do założonych wartości (2,5% wag.). Było to spowodowane luźniejszą strukturą przestrzenną włókniny PP, uzyskaną za pomocą innej technologii produkcji niż w przypadku włókien PLA. Mniej zwartej układ włókien w włókninie PP umożliwił polimerowi PDMAEMA osadzenie się w całej jej przestrzeni.

4.3.2 Analiza przeprowadzona za pomocą Spektroskopii w podczerwieni naniesionej warstwy polimerowej

Zmodyfikowane warstwą polimeru włókniny poddano analizie przy wykorzystaniu odbiciowej spektroskopii w podczerwieni. Otrzymane widma pokazano na Rysunkach 24-28.



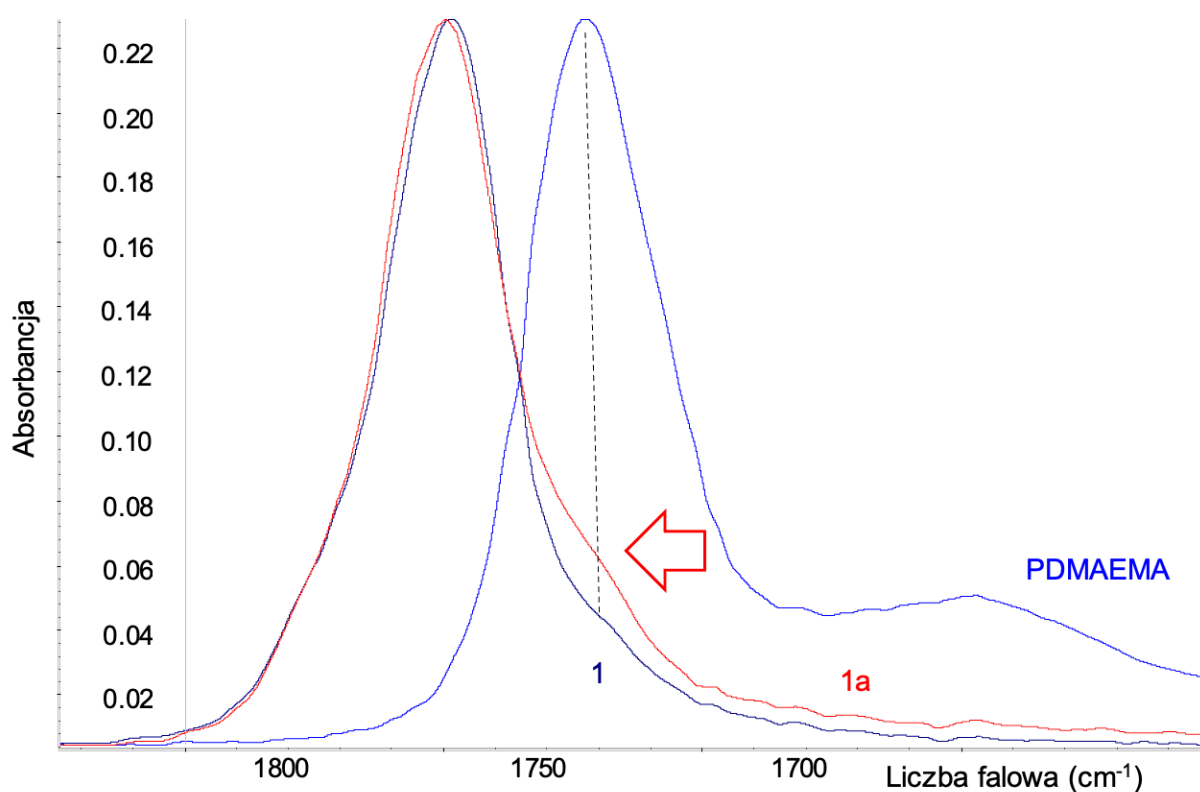
Rysunek 24. Przykładowe widma (fragmenty) ATR FTIR dla próbek: 1- Włóknina PLA , (kolor czarny), PDMAEMA (kolor niebieski), 1a - włóknina PLA +PDMAEMA (kolor czerwony)



Rysunek 25. Przykładowe widma (fragmenty) ATR FTIR dla próbek: 2 - Włóknina PLA (kolor czarny), PDMAEMA (kolor niebieski), 2a - włóknina PLA + PDMAEMA (kolor czerwony)

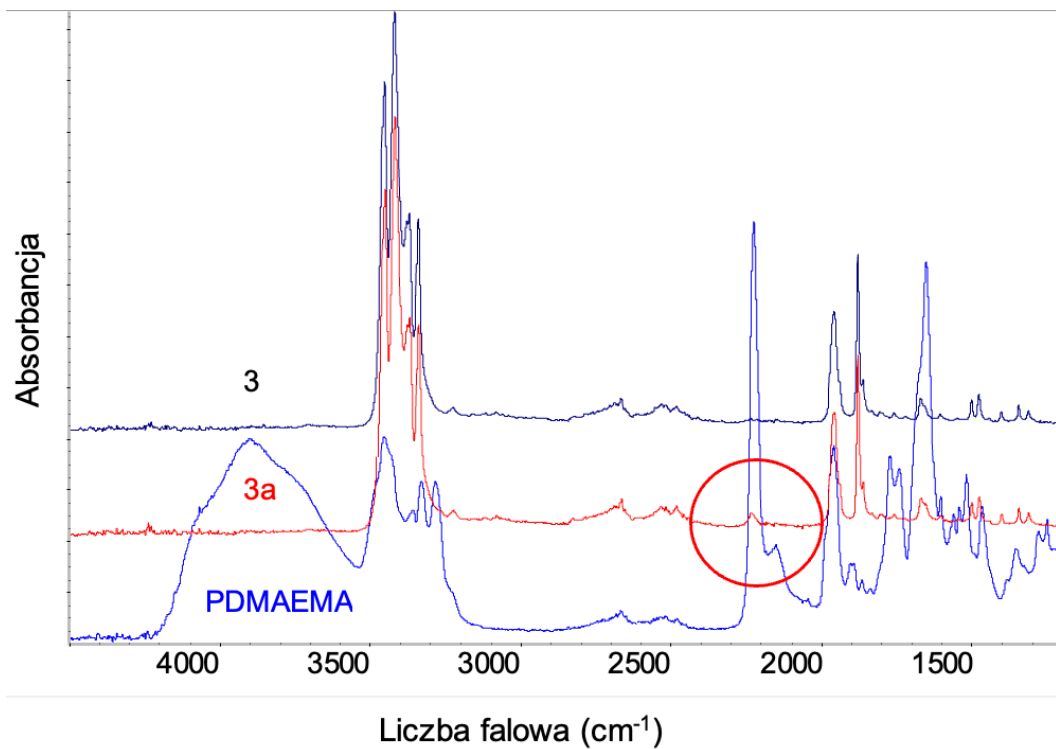
W przypadku widm modyfikowanej włókniny polilaktydowej (Rysunek 24 i 25), ze względu na nakładanie się pasm w okolicach 1750 cm^{-1} pochodzących od grupy karbonylowej, wyraźne potwierdzenie modyfikacji włókniny jest utrudnione. Grupa ($>\text{C}=\text{O}$) dająca bardzo silny sygnał występuje bowiem zarówno w bazowej włókninie polilaktydowej jak również w polimerowym modyfikatorze.

Szczegółowa analiza fragmentu widma próbki z naniesioną warstwą PDMAEMA (1a) w zakresie sygnału od nakładających się grup karbonylowych wskazuje zmianę kształtu tego pasma. W szczególności zaobserwowano zmianę w obszarze odpowiadającym maksimum charakterystycznemu dla PDMAEMA (Rysunek 26).

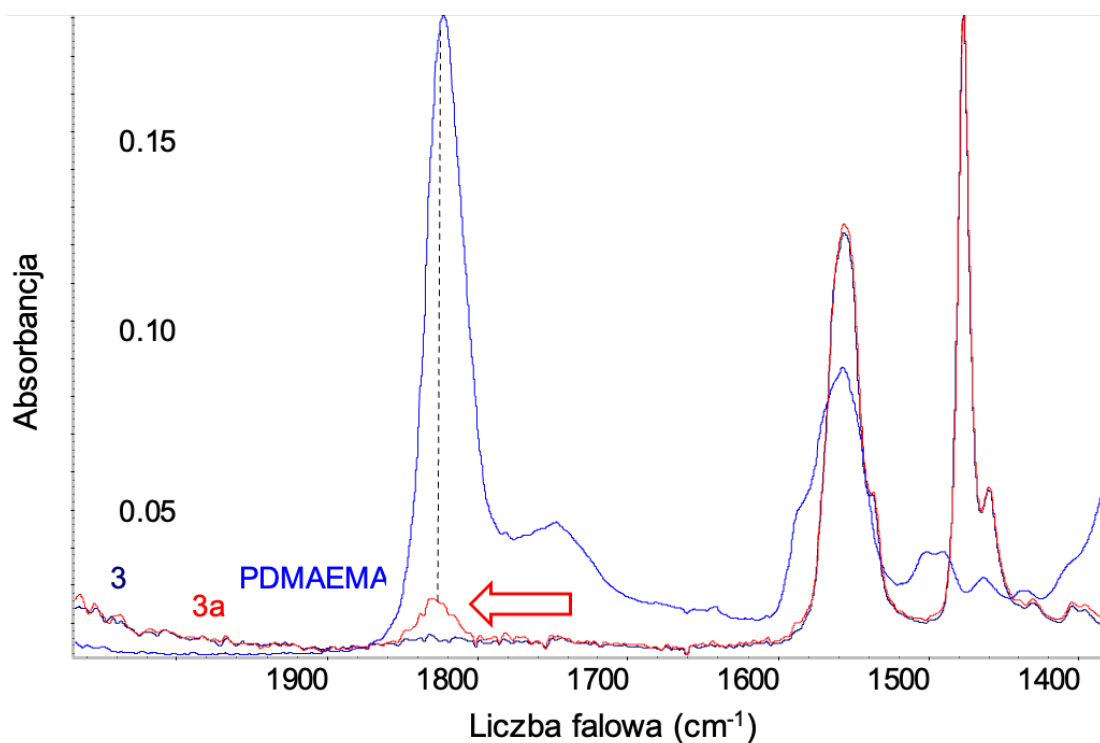


Rysunek 26. Przykładowe widma (fragmenty) ATR FTIR dla próbek: 1 - Włóknina PLA (kolor czarny), PDMAEMA (kolor niebieski), 1a - włóknina PLA +PDMAEMA (kolor czerwony)

Analiza widm FTIR modyfikowanej włókniny polipropylenowej (3a) potwierdza obecność PDMAEMA. W przypadku włókniny PP modyfikację polimerem łatwiej wykazać, ponieważ sygnał grupy karbonylowej pojawia się w zakresie liczb falowych, w którym brak jest pasm charakterystycznych dla polipropylenu. Na widmie modyfikowanej włókniny polipropylenowej (3a) (rysunki 27 i 28) oznaczono ostre pasmo przy 1729 cm^{-1} , które odpowiada drganiom rozciągającym grupy karbonylowej ($>\text{C}=\text{O}$) charakterystycznej dla PDMAEMA.



Rysunek 27. Widmo ATR FTIR dla próbek: 3 - Włóknina PP (kolor czarny), PDMAEMA (kolor niebieski), 3a - włóknina PP + PDMAEMA (kolor czerwony)



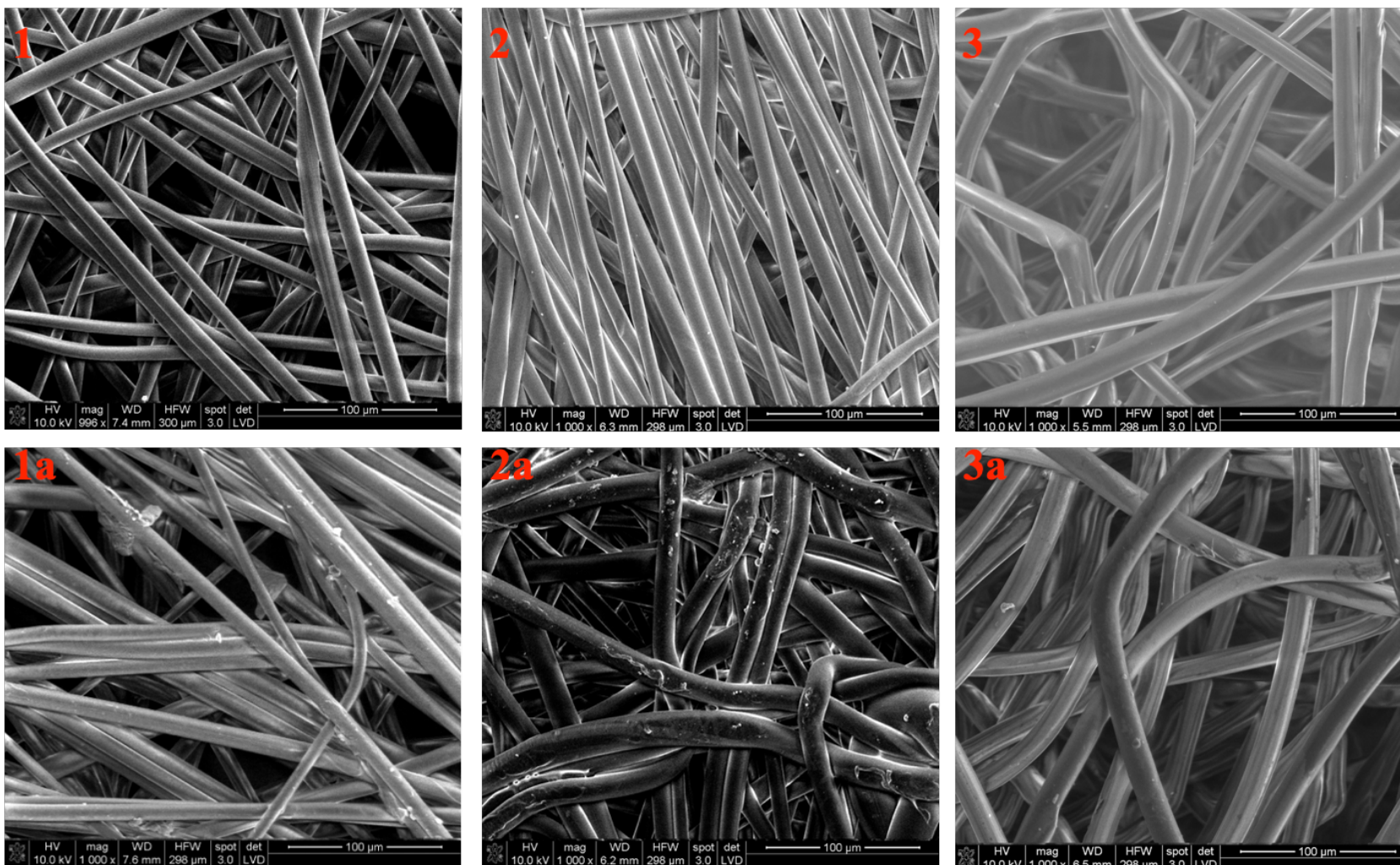
Rysunek 28. Fragment widma ATR FTIR dla próbek: 3 - Włóknina PP (kolor czarny), PDMAEMA (kolor niebieski), 3a - włóknina PP + PDMAEMA (kolor czerwony)

4.3.3 Analiza warstwy polimerowej przeprowadzona za pomocą Skaningowej mikroskopii elektronowej

Po pierwszym etapie modyfikacji polimerem, włókniny poddano analizie Skaningowej mikroskopii elektronowej, która pozwoliła na szczegółową ocenę zmian morfologicznych na powierzchni włókien. SEM została wykorzystana do wizualizacji powierzchni włókien i oceny rozmieszczenia polimeru PDMAEMA na ich powierzchni. Analiza dostarczyła kluczowych informacji o jakości i efektywności modyfikacji, umożliwiając identyfikację mikrostrukturalnych cech charakterystycznych, takich jak jednorodność pokrycia, obecność aglomeratów czy zmian w topografii powierzchni.

Za pomocą Skaningowej mikroskopii elektronowej przeprowadzono analizę powierzchni włókien niemodyfikowanych oraz modyfikowanych polimerem PDMAEMA przy powiększeniu 1000x. Na obrazach włókien niemodyfikowanych nie zaobserwowano znaczących zmian (Rysunek 29 obrazy 1,2,3) natomiast dla włókien modyfikowanych (Rysunek 29 obrazy 1a,2a,3a) zdjęcia SEM potwierdzają, że proces modyfikacji wpłynął na topografię powierzchni włókien powodując zauważalne zmiany w ich morfologii. Fragmenty włókien po modyfikacji sprawiają wrażenie pokrycia dodatkową warstwą, co sugeruje skuteczne osadzenie polimeru na ich powierzchni. Ponadto, zmodyfikowane włókniny wykazują obecność obszarów o zróżnicowanej intensywności kontrastu (tzw. cieni), które nie są widoczne w przypadku włókien niemodyfikowanych. Zjawisko to może być związane z naniesieniem warstwy polimerowej lub zmianami w topografii powierzchni wynikającymi z procesu modyfikacji. Podobne zmiany zaobserwowali Stawski i współpracownicy wprowadzając PDMAEMA na włókniny polipropylenowe (naniesienie polimeru na poziomie 6,3%) (Stawski et al., 2013a)

Wszystkie trzy analizowane próbki wykazały obecność modyfikatora, co potwierdza skuteczność modyfikacji włókien przy użyciu polimeru PDMAEMA.

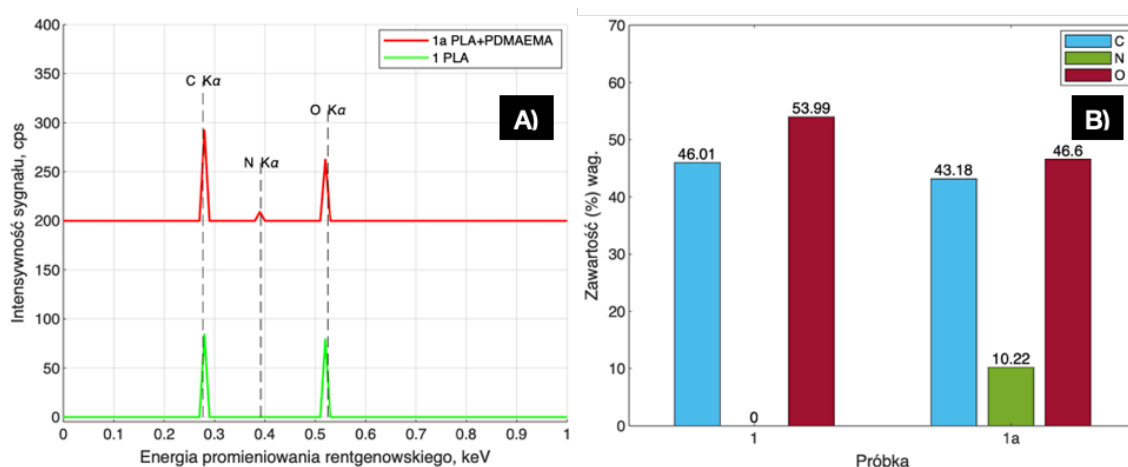


Rysunek 29. Obrazy SEM włókien niemodyfikowanych **1** – Włóknina PLA, **2** – Włóknina PLA 2, **3** – Włóknina PP 3 oraz obrazy włókien modyfikowanych polimerem PDMAEMA, powiększenie 1000x. **1a** – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA, **2a** – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA, **3a** – Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA

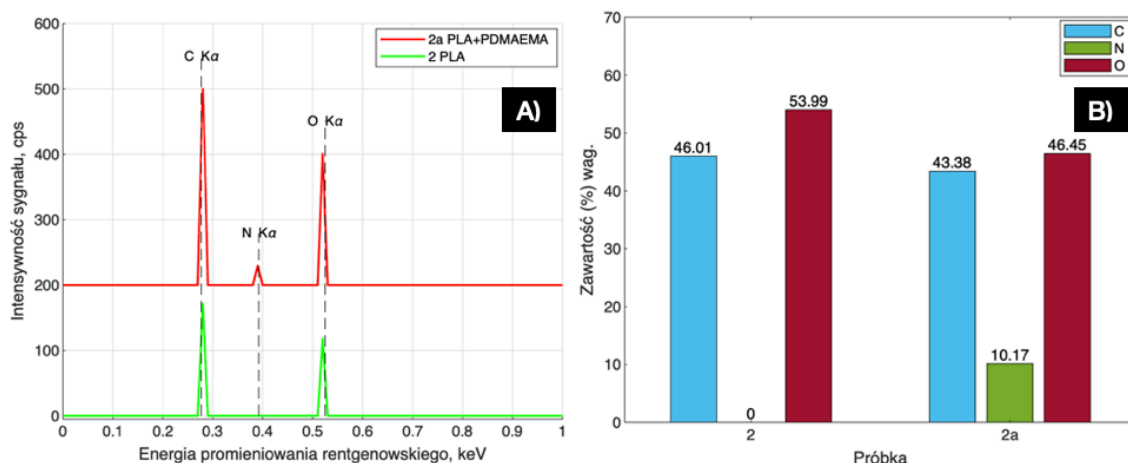
4.3.4 Mikroanaliza rentgenowska warstwy polimerowej naniesionej na włókniny

W metodzie EDX analizowane jest promieniowanie rentgenowskie wzbudzone podczas skanowania próbki wiązką elektronów. Elektrony z wewnętrznej powłoki atomów badanej próbki zostają wybijane, a na wolne miejsca przeskakują elektrony z poziomów o wyższej energii, czemu towarzyszy emisja nadmiaru energii. Wartość energii promieniowania rentgenowskiego jest charakterystyczna dla określonych linii atomów pierwiastków. EDX umożliwia równoczesną analizę wszystkich pierwiastków chemicznych, od liczby atomowej 5. Widmo EDX może być zbierane punktowo, gdy wiązka pierwotna jest nieruchoma lub z wyznaczonego obszaru, gdy wiązką elektronów skanuje powierzchnię próbki. Ten ostatni tryb pracy wykorzystano do analizy poniższych próbek.

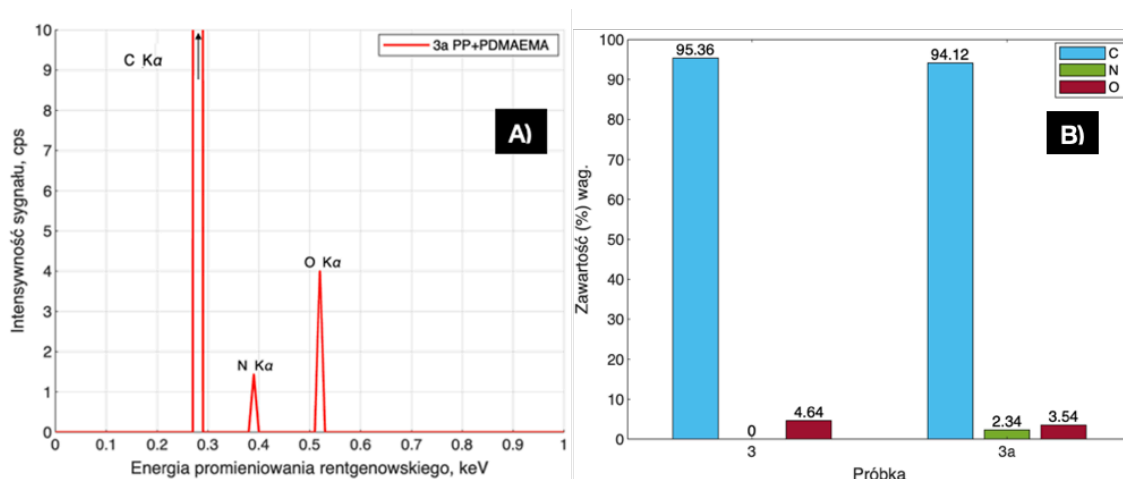
Mikroanaliza rentgenowska włókien modyfikowanych polimerem PDMAEMA wykorzystana została do detekcji pierwiastków obecnych na powierzchni badanych materiałów. PDMAEMA zawiera grupy aminowe ($-N(CH_3)_2$), które są integralną częścią polimeru, dlatego detekcja azotu w próbkach modyfikowanych PDMAEMA jest dowodem na skuteczne wprowadzenie grup aminowych na powierzchnię włókien modyfikowanych. Mikroanaliza EDX została przeprowadzona w celu określenia składu pierwiastkowego włókien. Wyniki analizy dostarczyły informacji o procentowej zawartości masowej (Wt%) pierwiastków.



Rysunek 30. Wyniki EDX: A) Intensywności sygnału charakterystyczne dla włókniny 1 polilaktydowej oraz 1a polilaktydowej modyfikowanej PDMAEMA. B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,N,O w próbce 1 polilaktydowej oraz 1a polilaktydowej modyfikowanej PDMAEMA



Rysunek 31. Wyniki EDX: A) Intensywności sygnału charakterystyczne dla włókniny 2 polilaktydowej oraz 2a polilaktydowej modyfikowanej PDMAEMA. B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,N,O w próbce 2 polilaktydowej oraz 2a polilaktydowej modyfikowanej PDMAEMA



Rysunek 32. Wyniki EDX: A) Intensywności sygnału charakterystyczne dla włókniny 3a polipropylenowej modyfikowanej PDMAEMA. B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,N,O w próbce 3 polipropylenowej oraz polipropylenowej 3a modyfikowanej PDMAEMA.

Na rysunkach 30-32 przedstawiono wyniki analizy EDX w formie widm energii promieniowania rentgenowskiego dla poszczególnych pierwiastków (intensywność sygnału w funkcji energii) oraz histogramów przedstawiających zawartość wagową pierwiastków.

Widma EDX dla włókien PLA (Rysunek 30a i 31a) wskazują na dominację sygnałów węgla (C K α) i tlenu (O K α), co jest zgodne z ich organiczną strukturą chemiczną. Dodatkowo w próbkach tych widoczny jest sygnał azotu (N K α), który wskazuje na obecność grup aminowych wprowadzonych przez modyfikację PDMAEMA.

W przypadku próbki 3a (Rysunek 32a) widma EDX wykazują dominację sygnału węgla, co wynika z faktu, że polipropylen składa się z węgla i wodoru. Przy czym wodór nie

jest charakteryzowany za pomocą EDX. Sygnał azotu ($N K\alpha$), obecny w widmie próbki 3a, potwierdzają obecność w strukturze modyfikatora PDMAEMA. Sygnał tlenu, obecny w widmie próbki 3a, może pochodzić z adsorpcji cząsteczek tlenu z otoczenia. Może to być wynikiem kontaktu próbki z powietrzem podczas przechowywania, przygotowania lub analizy.

Histogramy natomiast przedstawiają zawartość wagową pierwiastków w analizowanych próbkach. Dla włókien PLA (Rysunek 30b i 31b) zawartość azotu na poziomie około 10% potwierdza skuteczne wprowadzenie grup aminowych pochodzących od PDMAEMA na powierzchnię włókien.

W przypadku próbki 3a (PP+PDMAEMA) zawartość azotu wynosi 2,34%, co również świadczy o modyfikacji, jednak jej efektywność jest niższa niż dla włókien PLA.

Dla większości materiałów głębokość analizy EDX wynosi od 1 do 2 mikrometrów (Shaban et al., 2013). Dlatego też struktura badanych materiałów wpływa na detekcję poszczególnych pierwiastków (Nica et al., 2016).

Analizowane włókniyny PP, wytwarzane technologią igłowania, charakteryzują się luźną i puszystą strukturą. Taka budowa pozwoliła modyfikatorowi PDMAEMA wnikać w wolne przestrzenie pomiędzy włóknami, co ograniczyło jednorodne pokrycie warstwy powierzchniowej. W efekcie, mimo większej ilości naniesionego polimeru na włókninę PP (ok 2%) w stosunku do włókien PLA (ok 1,4%) w warstwie powierzchniowej włókien PP oznaczono mniejszą zawartość azotu.

Natomiast włókniyny PLA, charakteryzowały się zwężym ułożeniem włókien. Modyfikator PDMAEMA osadził się na warstwie powierzchniowej, zapewniając tym samym większą ilość grup aminowych na powierzchni włókniyny.

Mikroanaliza EDX potwierdziła obecność azotu w próbkach modyfikowanych PDMAEMA. Wysoka zawartość azotu w próbkach 1a i 2a potwierdza skuteczne wprowadzenie grup aminowych z PDMAEMA na powierzchnię włókniyny PLA. Obecność w próbce 3a również świadczy o modyfikacji, jednakże w przypadku tej włókniyny część naniesionego polimeru wypełnia przestrzenie między włóknami, a tylko niewielka jej ilość pokryła włókna warstwy powierzchniowe, co wynika z odmiennej struktury włókniyny PP.

4.3.5 Analiza właściwości elektrokinetycznych warstwy polimerowej.

W celu oceny skuteczności modyfikacji włókien PLA za pomocą PDMAEMA przeprowadzono również analizę właściwości elektrokinetycznych.

Badania obejmowały pomiar potencjału przepływu oraz ilości ładunku powierzchniowego w wodzie.

Wartości potencjału przepływu pozwalają ocenić zmiany w charakterze powierzchni (kationowym lub anionowym), natomiast ilość ładunku powierzchniowego odzwierciedla efektywność modyfikacji oraz stopień oddziaływań pomiędzy powierzchnią włókniyny, a medium wodnym.

Tabela 13. Właściwości elektrokinetyczne włókien niemodyfikowanych oraz modyfikowanych.

Oznaczenie próbki	Właściwość elektrokinetyczna			
	Rodzaj ładunku	Potencjał przepływu (mV)	Ilość ładunku $\times 10^{-6}$ (eq/g)	Rzeczywiste naniesienie PDMAEMA, % wag
1	-	-9,5	0,8	Brak
1a	+	158	29	1,365
2	-	-44	0,6	Brak
2a	+	180	25	1,415
3	-	-98	2,6	Brak
3a	+	100	0,15	2,15

Badane próbki w kontakcie z medium pomiarowym (wodą), wykazały określony ładunek powierzchniowy (Tabela 13).

Niemodyfikowane próbki PLA (próbki 1 i 2) mają ujemny potencjał przepływu (od -9,5 mV do -44 mV) z małą ilością ładunku w zakresie $0,6-0,8 \times 10^{-6}$ (eq/g). Obecność ujemnego ładunku powierzchniowego, jest typowe dla PLA, który może zawierać kwasowe grupy funkcyjne, takie jak grupy karboksylowe ($-\text{COOH}$).

Po naniesieniu PDMAEMA (próbka 1a oraz 2a), charakter powierzchni mienił się na dodatni, a ilość ładunku znacznie wzrosła $25-29 \times 10^{-6}$ (eq/g), co świadczy o skutecznej modyfikacji i obecności grup aminowych PDMAEMA.

Niemodyfikowana włóknina z PP ma ujemny potencjał przepływu, znacznie niższy niż w przypadku PLA (-98 mV). Wynika to z jego słabszych właściwości powierzchniowych (niska energia powierzchniowa i brak grup polarnych).

W przypadku włókien PP funkcjonalizowanych PDMAEMA (3a), potencjał przepływu jest również dodatni, jednak ilość ładunku jest niższa niż dla próbek PLA i wynosi $0,15 \times 10^{-6}$ (eq/g). Może to oznaczać, że nie tylko stopień naniesienia PDMAEMA, ale również struktura powierzchni i interakcje chemiczne odgrywają kluczową rolę w generowaniu ładunku powierzchniowego. PLA, dzięki swojej płaskiej i bardziej jednorodnej powierzchni, lepiej wykorzystuje właściwości kationowe PDMAEMA, podczas gdy polipropylen o puchatej strukturze i ograniczonych interakcjach może zmniejszać efektywność wykorzystania polimeru.

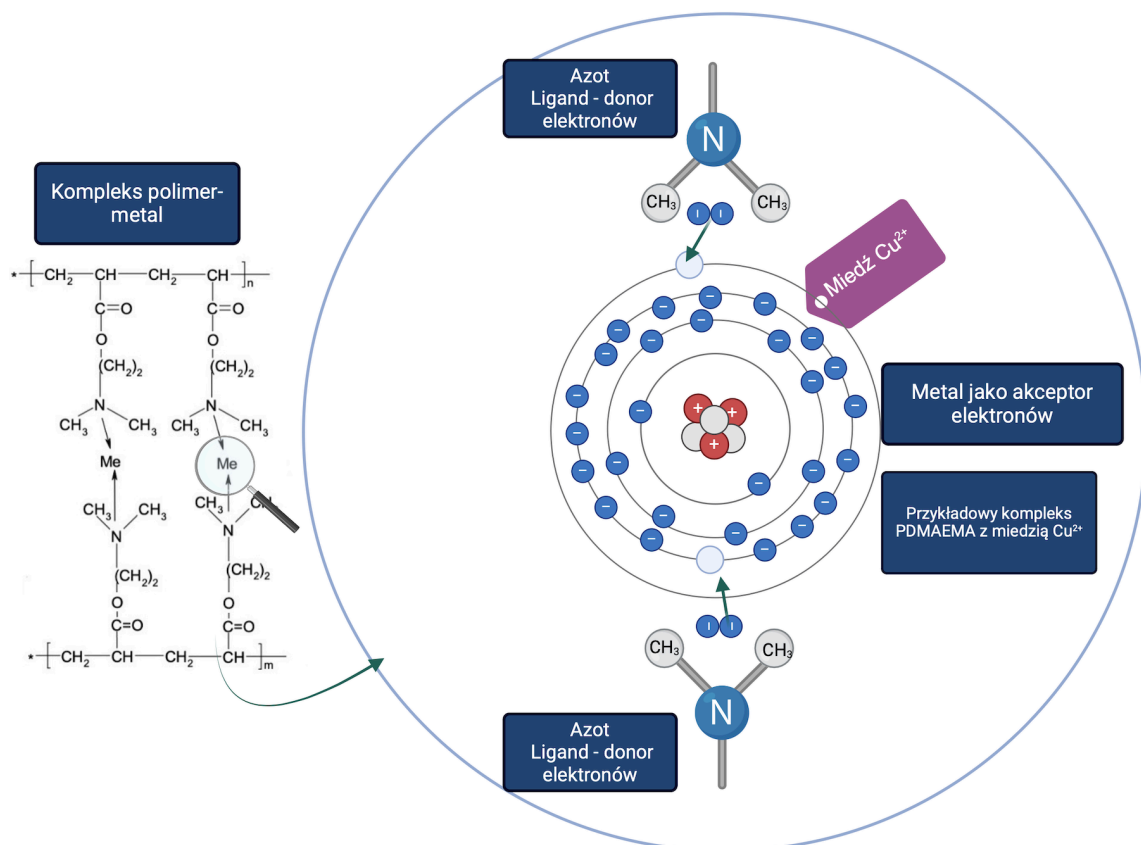
W pracy (Stawski et al., 2013a) badano włókniny PP modyfikowane warstwą PDMAEMA w ilości wagowej 6,3%. Określono potencjał przepływu jako dodatni, natomiast ilość ładunku oznaczono na poziomie 20×10^6 (eq/g). W przeprowadzonych badaniach modyfikacji poddano włókninę otrzymaną w technologii meltblown.

Warstwa PDMAEMA na włókninach PLA, osadzona została na powierzchni jak potwierdziła analiza EDX. Zmaksymalizowało to ładunek powierzchniowy, nawet przy mniejszym stopniu naniesienia (ok. 1,4%). Struktura puchata i bardziej porowata w włókninach PP, spowodowała, że polimer wniknął w pory i przestrzenie między włóknami, co ograniczyło jego dostępność na zewnętrznej powierzchni włókniny, wpływając negatywnie na ilość ładunku powierzchniowego.

Analiza wyników wskazuje, że pomimo wyższego stopnia naniesienia PDMAEMA na włókniny PP (ok. 2%), ładunek powierzchniowy jest znacznie wyższy dla włókien PLA ($25-29 \times 10^{-6}$ eq/g), gdzie stopień naniesienia wynosił ok 1,4%. Wynika to prawdopodobnie z różnic w strukturze powierzchni obu materiałów oraz rodzaju interakcji polimeru z podłożem. Jednorodna, płaska powierzchnia włókien PLA umożliwia efektywniejsze wykorzystanie kationowych grup aminowych PDMAEMA, podczas gdy puchata struktura włókien PP ogranicza dostępność ładunków na zewnętrznej powierzchni, mimo większej ilości naniesionego polimeru.

4.4 Otrzymywanie kompleksów polimer-metal

W związkach z metalami dwuwartościowymi, azot w grupie PDMAEMA może działać jako donor elektronów, przekazując swoją wolną parę elektronów do nieobsadzonych orbitali metalu. Metal działa wtedy jako akceptor elektronów, umożliwiając powstanie wiązania koordynacyjnego między metalem, a grupą aminową (El-Sonbati et al., 2012)



Rysunek 33. Graficzne przedstawienie kompleksowania polimer-metal dla układu PDMAEMA-Miedź ²⁺.
Źródło: opracowanie własne.

Powyżej na Rysunku 33, zaprezentowano graficznie, proces tworzenia kompleksu polimerowego z miedzią.

Kolejnym etapem prac badawczych (po naniesieniu na powierzchnię bioaktywnego polimeru PDMAEMA) było sieciowanie powstałych struktur roztworami metali dwuwartościowych.

Celem tego etapu było:

- uzyskanie usieciowanej struktury przestrzennej polimeru, dzięki czemu modyfikator został przekształcony w nierozpuszczalną formę,
- w wyniku procesu kompleksowania powstać ma czwartorzędowa sól amoniowa, która charakteryzuje się zestawem interesujących właściwości bioaktywnych, znacząco przewyższając pod tym względem azot trzeciorzędowy,

- dodatkowo działanie czwartorzędowych soli amoniowych ma zostać wzmocnione w wyniku wykorzystania bioaktywnego działania metali.

Włókniny modyfikowane zawierają układy kompleksowe polimer- metal.

W niniejszej pracy wykorzystano następujące sole metali dwuwartościowych do tworzenia kompleksów z grupą aminową PDMAEMA:

1. Azotan miedzi (II) trójwodny - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$
2. Octan kobaltu (II) hydrat - $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$
3. Siarczan cynku heptahydrat - $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$
4. Chlorek cynku - ZnCl_2
5. Siarczan żelaza (II) heptahydrat - $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$

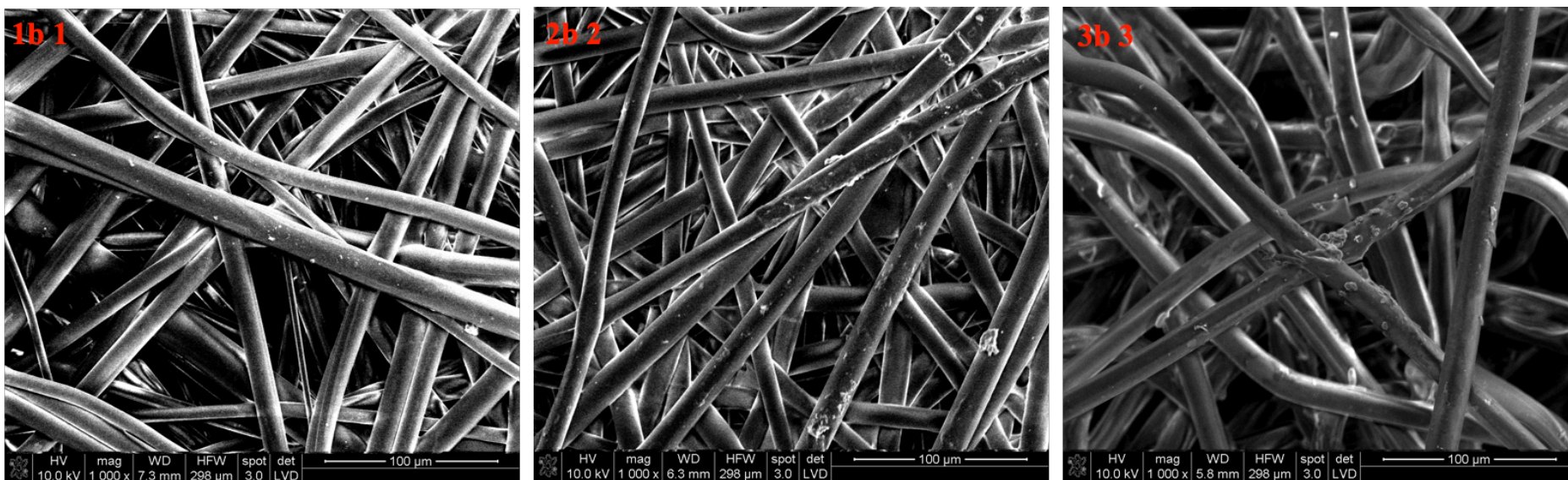
4.4.1 Układy kompleksowe PDMAEMA + Zn^{2+}

Cynk (Zn) jest 23 pierwiastkiem pod względem zawartości w skorupie ziemskiej i odgrywa kluczową rolę w wielu dziedzinach życia. Jest czwartym najczęściej produkowanym metalem na świecie, ustępując jedynie żelazu, aluminium i miedzi. Znaczenie kompleksów koordynacyjnych Zn (II) wynika z ich wszechstronnych zastosowań, obejmujących działanie terapeutyczne wobec biologicznie istotnych peptydów i białek (Drewry & Gunning, 2011), właściwości przeciwnowotworowych (Pellei et al., 2021) oraz zastosowania w chemicznych i biologicznych sensorach (Gusev et al., 2017; N. Kumar et al., 2021).

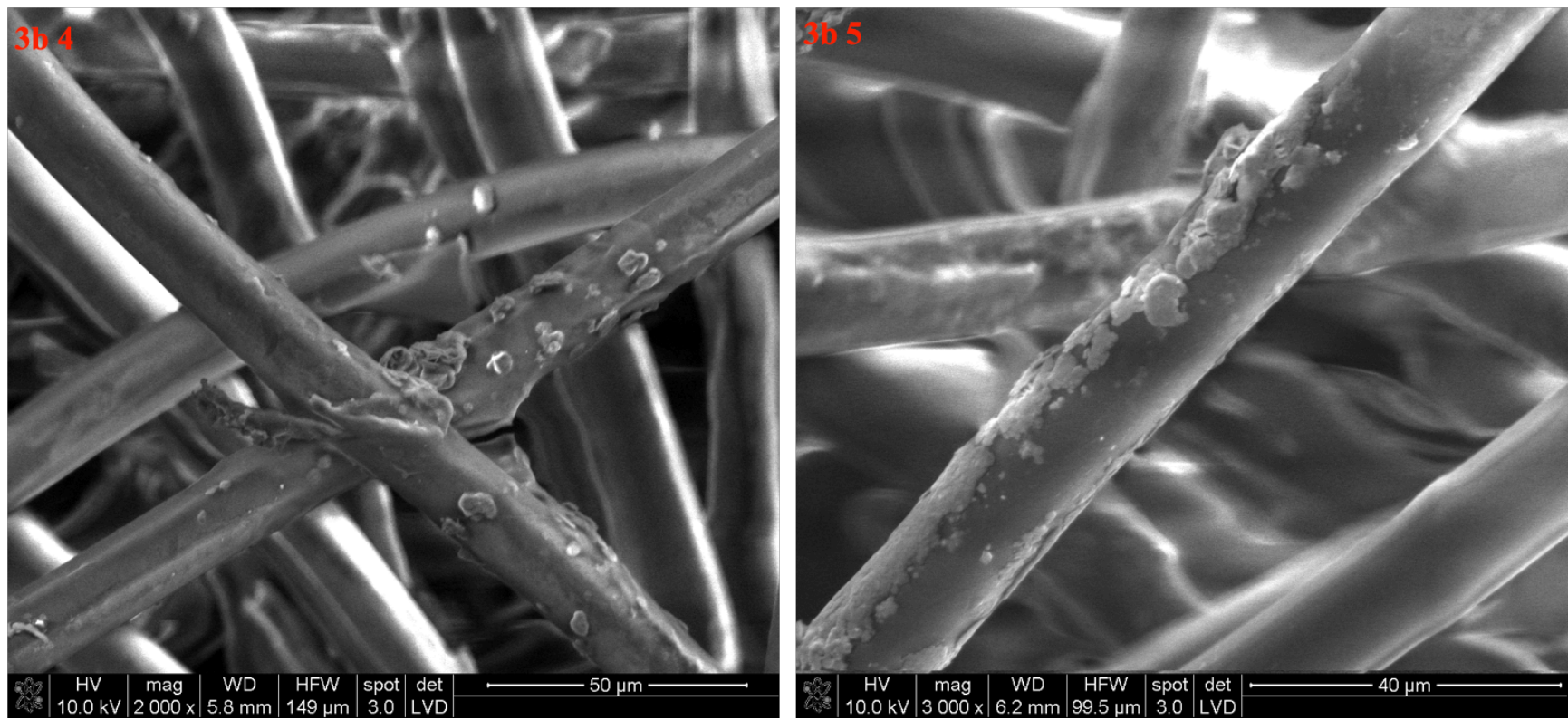
W badaniach do tworzenia układów kompleksowych PDMAEMA- Zn^{2+} wykorzystano sole ZnCl_2 oraz ZnSO_4 . Przyjęto założenie, że aniony chlorkowe (Cl^-) i siarczanowe (SO_4^{2-}) mogą wpływać na proces formowania kompleksów koordynacyjnych, modyfikując ich strukturę oraz morfologię. PDMAEMA, dzięki swojej zdolności do tworzenia wiązań koordynacyjnych z jonami metali, stanowi doskonały materiał do tego typu badań.

W poniższej analizie, przeprowadzonej za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), poddano porównawczej ocenie kompleksy utworzone na różnych włókninach. Celem było określenie wpływu rodzaju podłoża na morfologię powstałych kompleksów oraz zbadanie różnic wynikających z zastosowania różnych soli cynku.

4.4.1.1 Analiza kompleksowania in situ przeprowadzona za pomocą Skaningowej mikroskopii elektronicznej



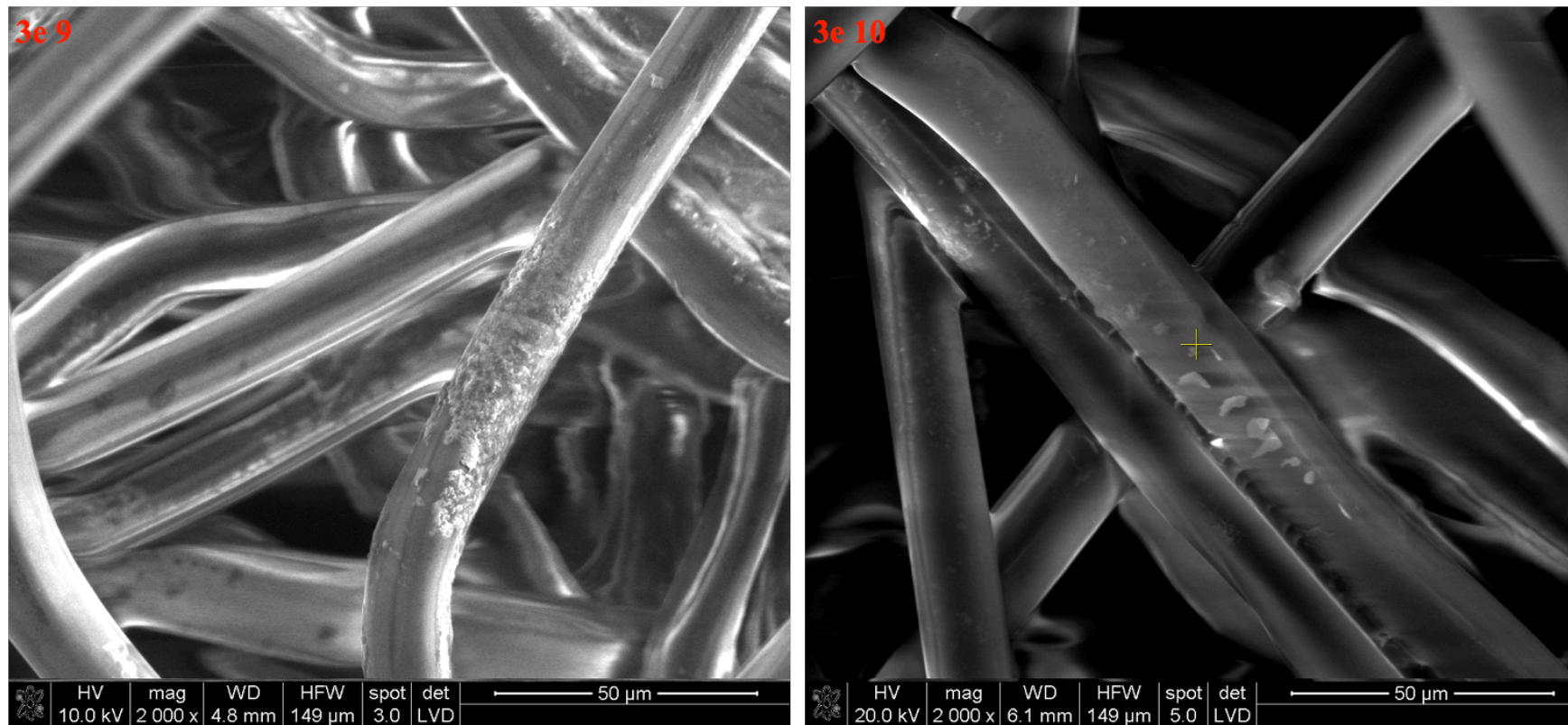
Rysunek 34. Obrazy SEM włóknin poddanych kompleksowaniu (układ PDMAEMA+ ZnCl₂), powiększenie 1000x **1b1** – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + ZnCl₂, **2b2** - Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + ZnCl₂, **3b3** - Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA+ ZnCl₂



Rysunek 35. Obrazy SEM włóknin poddanych kompleksowaniu, **3b 4 oraz 5** – Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA + ZnCl₂, powiększenie 2000x oraz 3000x



Rysunek 36. Obrazy SEM włóknin poddanych kompleksowaniu (układ PDMAEMA+ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), powiększenie 1000x **1e6** – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, **2e7** - Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + $Zn SO_4 \cdot 7H_2O$, **3e8** - Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA+ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$



Rysunek 37. Obrazy SEM włóknin poddanych kompleksowaniu – 3e 9 oraz 10 Włóknina PP (układ PDMAEMA + ZnSO₄*7H₂O), powiększenie 2000x

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) została wykorzystana do obrazowania powierzchni włókien zawierających kompleksy PDMAEMA-Zn²⁺. Analizę przeprowadzono przy powiększeniach 1000x oraz 2000x. Uzyskane obrazy (Rysunek 34 oraz 36) wskazują na wyraźny wpływ wytworzonych kompleksów na topografię powierzchni włókien. Zaobserwowano obecność warstw otaczających strukturę włókien (Rysunek 36 – 2e7) oraz mikrocząstek o nieregularnym kształcie (Rysunek 35, Rysunek 37 – 3e10).

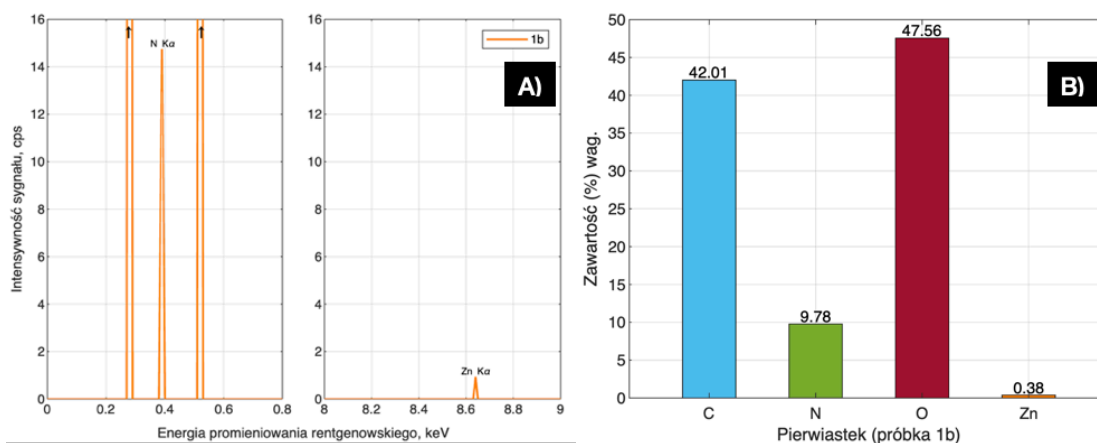
Nie zaobserwowano wpływu rodzaju podłoża na strukturę powstałych kompleksów.

W literaturze (Chen et al., 2023) opisano wpływ anionów soli cynku na morfologię osadów Zn. Chlorki (Cl⁻) sprzyjają tworzeniu płatkowych agregatów, podczas gdy siarczany (SO₄²⁻) prowadzą do bardziej uporządkowanych struktur. Zjawisko to tłumaczy się preferencyjną adsorpcją anionów na różnych płaszczyznach krystalicznych cynku (Kaneti et al., 2014)

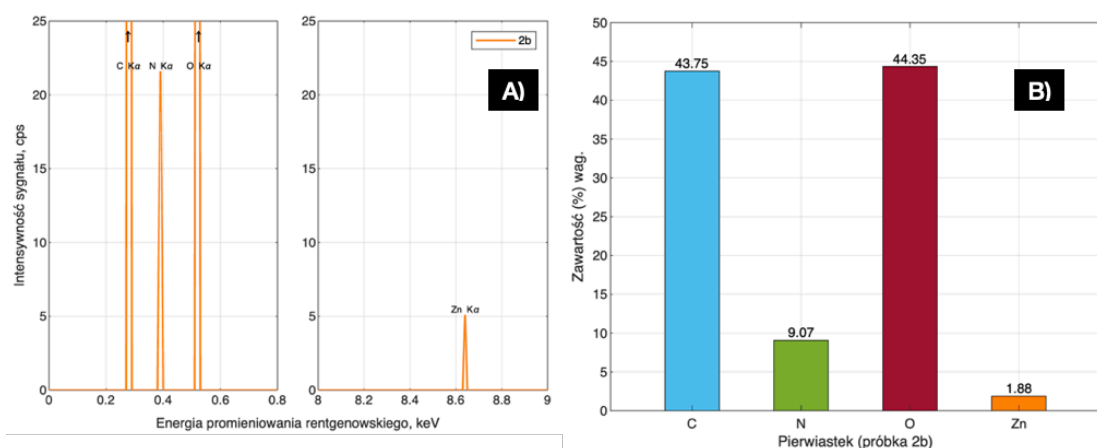
W niniejszych badaniach wykazano, że kompleksy cynku z PDMAEMA również wykazują różnice w morfologii w zależności od rodzaju soli cynku. Układ PDMAEMA+ ZnSO₄*7H₂O zapewnił bardziej regularną warstwę kompleksu na włókninach (Rysunek 37-3e9), podczas gdy układ PDMAEMA + ZnCl₂ doprowadził do uzyskania płatkowych struktur kompleksów (Rysunek 35). Otrzymane wyniki potwierdzają, że aniony soli cynku mają istotny wpływ na proces formowania warstw i mikrostruktur na powierzchni włókien, co może być związane z oddziaływaniami preferencyjnymi podczas formowania kompleksów.

4.4.1.2 Mikroanaliza rentgenowska włókien poddanych kompleksowaniu in situ

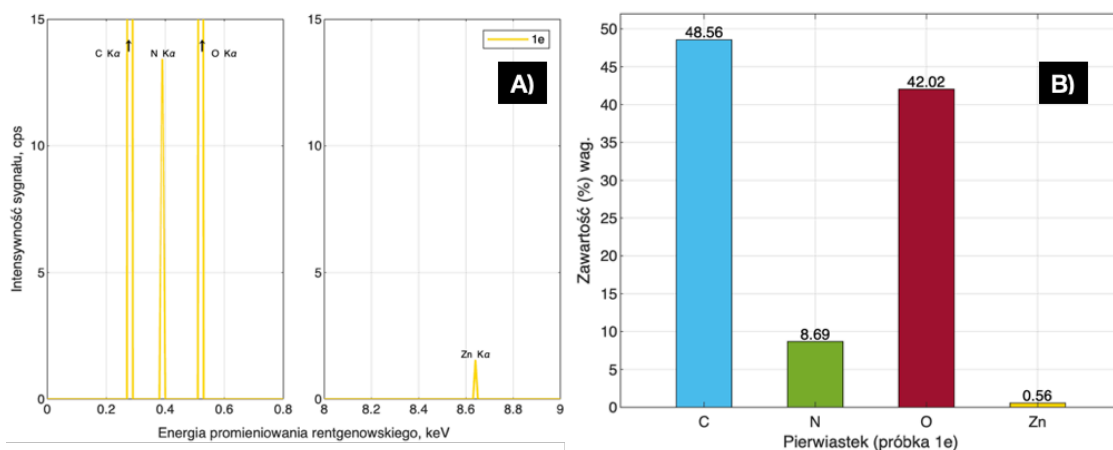
Na rysunkach 38-43 przedstawiono wyniki analizy EDX w formie widm energii promieniowania rentgenowskiego oraz histogramów przedstawiających zawartość wagową pierwiastków w poszczególnych włókninach funkcjonalizowanych. Szczególną uwagę poświęcono analizie azotu (N) i cynku (Zn), które stanowią kluczowe wskaźniki wprowadzenia modyfikatora PDMAEMA oraz kompleksów polimer-metal w próbkach włókien 1b,2b,3b oraz 1e,2e,3e. Poniżej przeprowadzono analizę dla układów kompleksowych **PDMAEMA-Zn²⁺** z wykorzystaniem soli ZnCl₂ oraz ZnSO₄.



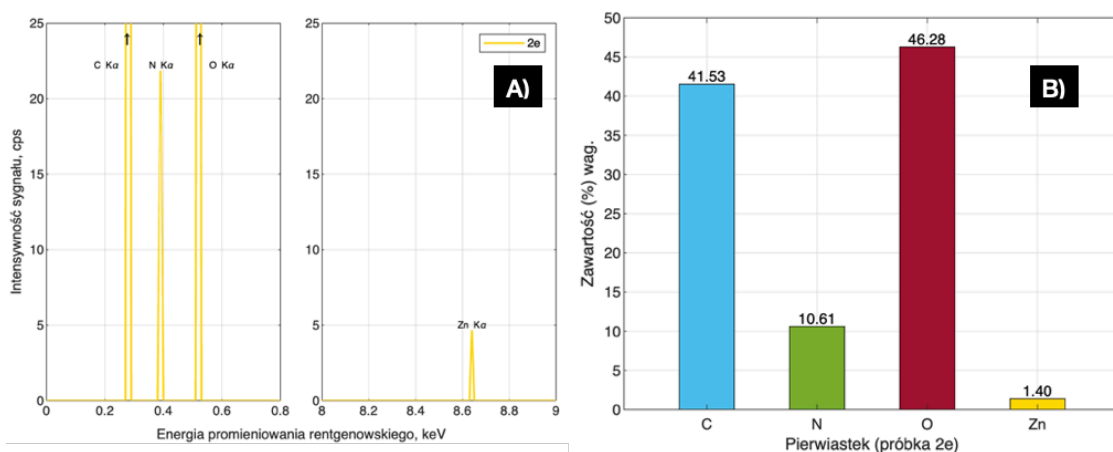
Rysunek 38. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Zn (włóknina PLA **1b** - układ kompleksowy PDMAEMA + ZnCl₂). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Zn w próbce **1b**



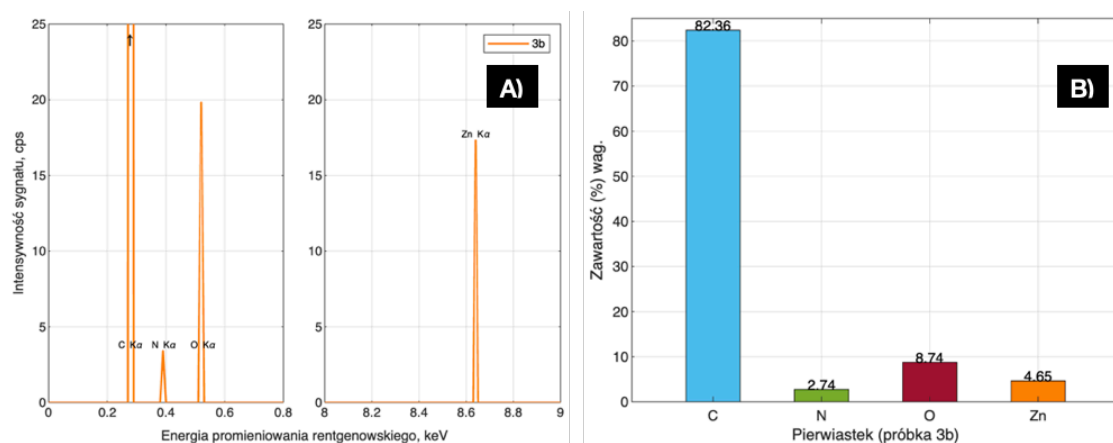
Rysunek 39. Wyniki EDX: A) Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Zn (włóknina PLA **2b** - układ kompleksowy PDMAEMA + ZnCl₂). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Zn w próbce **2b**



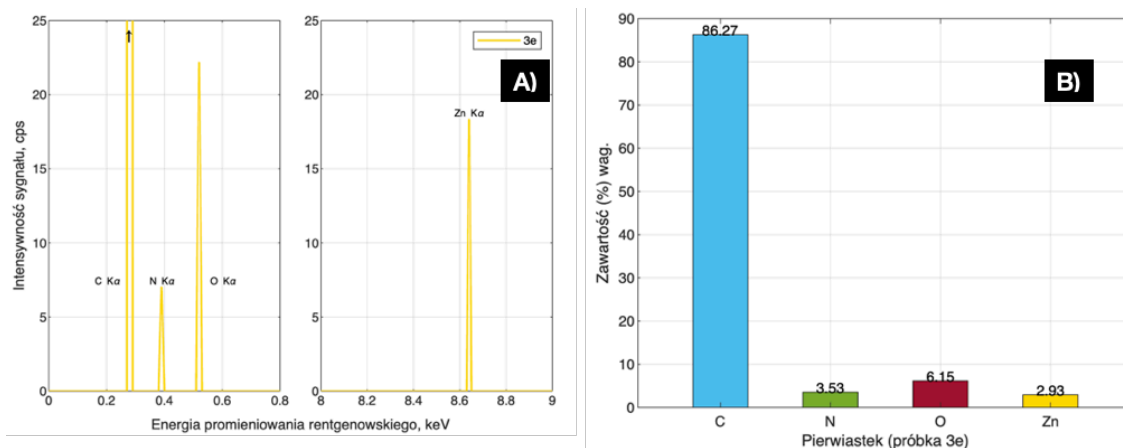
Rysunek 40. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Zn (włóknina PLA **1e** - układ kompleksowy PDMAEMA + ZnSO₄ * 7H₂O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Zn w próbce **1e**



Rysunek 41. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Zn (włóknina PLA **2e** - układ kompleksowy PDMAEMA + ZnSO₄ * 7H₂O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Zn w próbce **2e**



Rysunek 42. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Zn (włóknina PP **3b** - układ kompleksowy PDMAEMA + ZnCl₂). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Zn w próbce **3b**



Rysunek 43. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Zn (włóknina PP 3e - układ kompleksowy PDMAEMA + ZnSO₄ * 7H₂O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Zn w próbce 3e

Widma EDX dla włókien PLA (Rysunek 38a,39a,40a,41a) wykazują intensywny sygnał azotu (N K α), co potwierdza obecność grup aminowych wprowadzonych przez modyfikację PDMAEMA, oraz sygnał cynku (Zn K α), pochodzący od kompleksów polimer-metal.

Z kolei w przypadku włókien PP z kompleksem polimer-metal (Rysunek 42a,43a) zaobserwowano niższą intensywność sygnału azotu (N K α), przy jednocześnie wyraźnie wyższym sygnale cynku (Zn K α). W próbkach o puchatej strukturze, intensywność sygnału EDX może być słabsza niż w materiałach o zwartej strukturze. Wynika to ze specyfiki pomiarów EDX, w którym detektor rejestruje charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie emitowane z próbki pod wpływem wiązki elektronów. W przypadku materiału o rozbudowanej topografii część promieniowania rentgenowskiego może zostać zaabsorbowana lub rozproszona, zanim dotrze do detektora.

Dodatkowo, jeżeli pierwiastki cięższe (takie jak Zn) osadzą się na zewnętrznych warstwach puchatej próbki (co zostało potwierdzone za pomocą analizy SEM), ich sygnał może być stosunkowo silniejszy. Dzieje się tak ze względu na wyższą energię linii rentgenowskich Zn oraz krótszą drogę jaką promieniowanie musi pokonać w materiale, co skutkuje wzrostem intensywności sygnału (Zn K α) w widmach EDX dla modyfikowanych próbek PP.

Na Rysunkach 38b,39b,40b,41b przedstawiono wyniki analiz ilościowych wykonanych w oparciu o procedurę ZAF. Histogramy ukazują zawartość wagową pierwiastków w badanych próbkach. W przypadku włókien PLA (Rysunek 38b,39b,40b,41b) zawartość azotu wynosi ok. 9-11%. Z kolei zawartość cynku kształtuje się na poziomie 0,38% oraz 0,56% (próbka 1a i próbka 1e) a także 1,88% i 1,40% (próbka 2a i próbka 2e).

Dla próbek 3b oraz 3e (Rysunek 42b i 43b) zawartość azotu wynosi odpowiednio 2,74% oraz 3,53%, natomiast cynku - 4,65% oraz 2,93%. W mikroanalizie rentgenowskiej oznaczono znikome pozostałości nieprzereagowanych soli, które służyły jako donory pierwiastka cynku podczas procesu tworzenia kompleksów.

Dane literaturowe wskazują na obecność pozostałości soli po procesie kompleksowania in situ (Bahojb Noruzi et al., 2019; Gutarowska et al., 2015). W konsekwencji, nawet po stosowaniu etapu oczyszczania, mogą one być wykrywane metodami EDX lub innymi technikami analitycznymi.

Otrzymane wyniki pozwoliły na sformułowanie wniosku, że zawartość kompleksowanych pierwiastków w warstwie powierzchniowej zależy od ilości wprowadzonych modyfikatorów oraz struktury włókien.

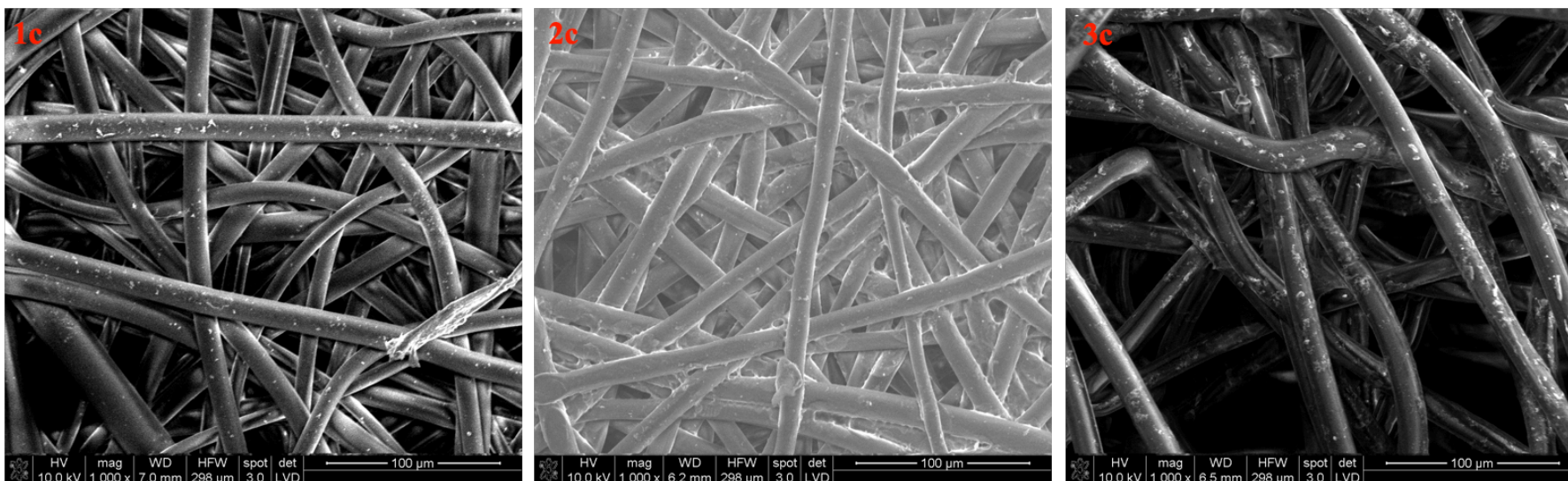
Mikroanaliza EDX potwierdziła obecność zarówno azotu, jak i cynku w próbkach modyfikowanych polimerem PDMAEMA, co świadczy o skuteczności procesu modyfikacji i kompleksowania metalu z polimerem. Różnice w zawartości pierwiastków między włókninami PLA i PP mogą być związane z różnicami w strukturze włókien oraz zdolnościami adsorpcyjnymi powierzchni.

4.4.2 Układ kompleksowy PDMAEMA + Fe²⁺

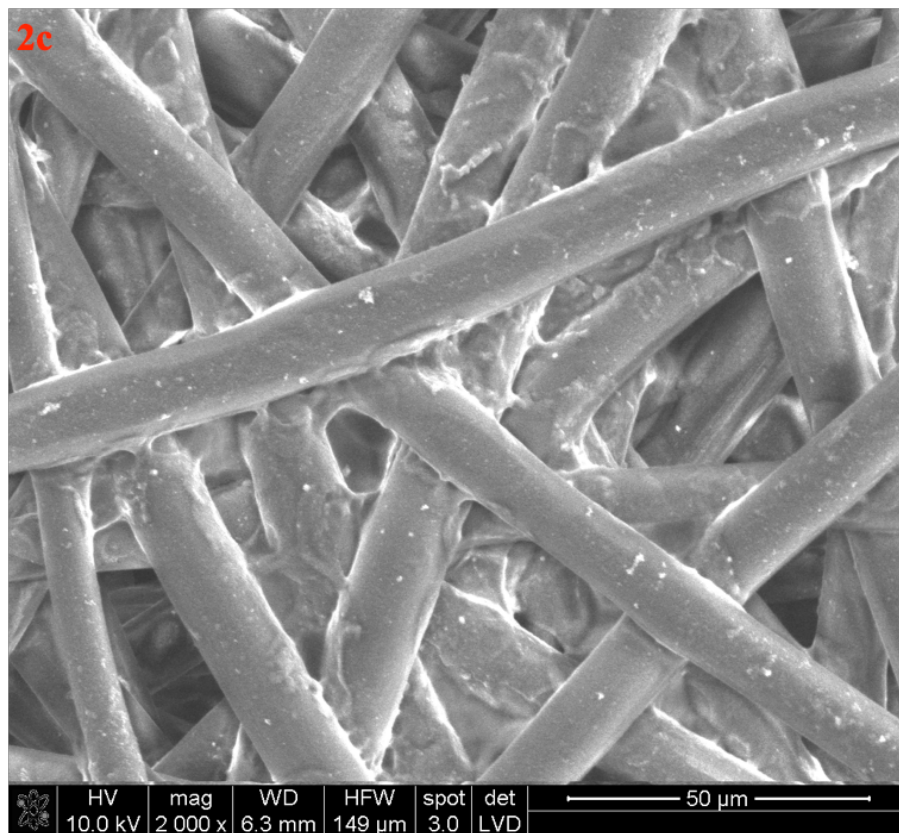
Żelazo, dzięki swoim wszechstronnym właściwościom, znajduje szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu. Jony Fe²⁺ są powszechnie wykorzystywane w chemii materiałów jako składniki katalizatorów, związków magnetycznych oraz w technologiach oczyszczania środowiska (Borsukiewicz & Zieliński, 2011; Gan et al., 2019; Malato et al., 2009). Kompleksy Fe²⁺ z polimerami znajdują również zastosowanie w medycynie i biomateriałach, w tym w materiałach opatrunkowych, ze względu na swoje właściwości antybakteryjne (Chircov et al., 2022; Flieger et al., 2024; Ling & Hyeon, 2013; Qian et al., 2017; Salehirozveh et al., 2024).

W niniejszym badaniu wykorzystano siarczan żelaza do wytworzenia kompleksów polimer–metal na włókninach PLA i PP. Głównym celem modyfikacji było zbadanie wpływu jonów Fe²⁺ na proces tworzenia kompleksów *in situ* oraz na potencjalne właściwości antybakteryjne otrzymanych włóknin.

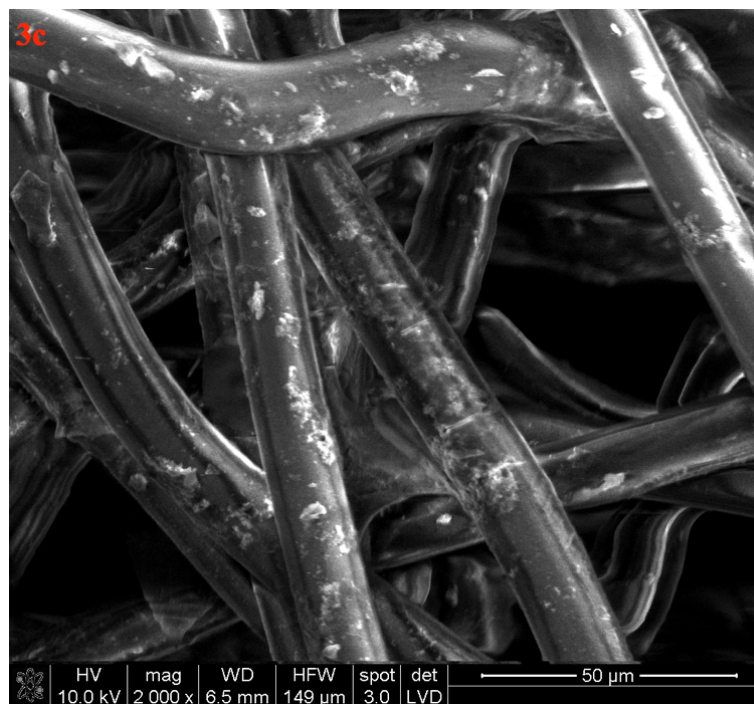
4.4.2.1 Analiza kompleksowania in situ przeprowadzona za pomocą Skaningowej mikroskopii elektronowej



Rysunek 44. Obrazy SEM włóknin poddanych kompleksowaniu (układ PDMAEMA+ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), powiększenie 1000x **1c** – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, **2c** - Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, **3c** - Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA+ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Rysunek 45. Obrazy SEM włóknin poddanych kompleksowaniu 2c - Włóknina PLA (układ PDMAEMA + $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), powiększenie 2000x



Rysunek 46. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu **3c** Włóknina PLA (układ PDMAEMA + $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), powiększenie 2000x

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) została wykorzystana do obrazowania powierzchni włókien zawierających kompleksy PDMAEMA- Fe^{2+} oraz do oceny ich rozmieszczenia i struktury. Analizę przeprowadzono przy powiększeniach 1000x i 2000x. Uzyskane obrazy (Rysunki 44-46) potwierdzają wpływ wytworzonych kompleksów na topografię powierzchni. W analizowanych włóknach zaobserwowano obecność mikrocząstek, które równomiernie pokrywają ich powierzchnię. W przypadku włókniny 2c (Rysunek 45) zauważono charakterystyczne struktury tworzące na włóknach warstwę przypominającą „lepką” powłokę, zawierającą w swojej strukturze mikrocząstki. Analiza wykazała także wyraźny wpływ ilości dodanego modyfikatora – większa ilość wprowadzonego polimeru a tym samym metalu skutkowało wyraźniejszym pokryciem włókniny.

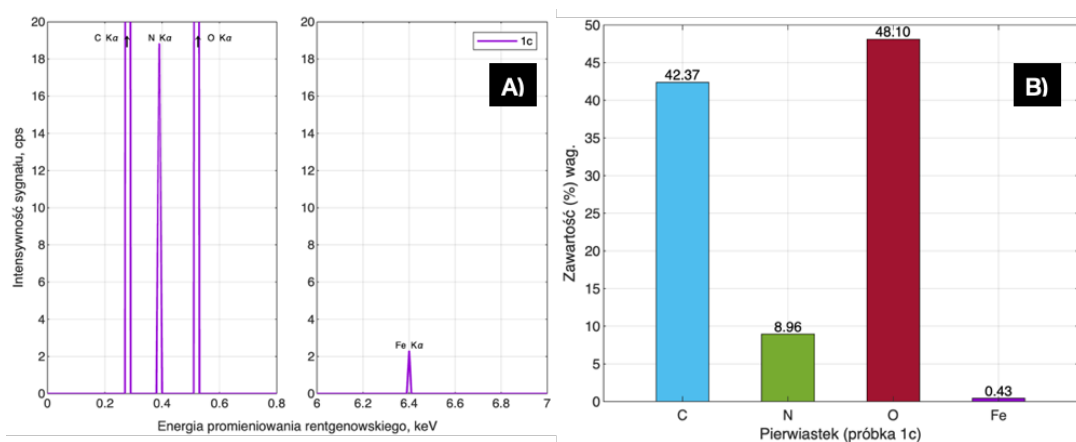
Podobne mikrocząsteczkowe struktury zostały opisane w pracy dotyczącej funkcjonalizacji włókien bawełnianych metodą layer-by-layer (LbL). W tamtym badaniu, po naniesieniu dwóch warstw modyfikatora zawierającego kompleks MIL-100(Fe) (metalowo-organiczny szkielet (MOF, ang. Metal-Organic Framework), który składa się z jonów żelaza (Fe) oraz organicznych ligandów), na powierzchni materiału zaobserwowano charakterystyczne formacje mikrocząsteczkowe, co zostało potwierdzone za pomocą analizy SEM. Wyniki sugerują skuteczne osadzanie kompleksów żelaza na włóknach bawełny, analogicznie jak w przypadku obecnych badań, w których kompleksy polimer-Fe²⁺ zostały wytworzone na włókninach modyfikowanych *in situ*. Wyniki te sugerują, że podobne mechanizmy osadzania kompleksów mogą występować w przypadku materiałów modyfikowanych *in situ* (Lee et al., 2022).

Dodatkowo, wydłużone i ostre struktury zaobserwowane w niniejszym badaniu mogą wykazywać morfologiczne podobieństwo do struktur opisanych w publikacji dotyczącej syntezy nanocząstek tlenków żelaza z użyciem soli FeSO₄ jako prekursora. W opisanej literaturze struktury o wydłużonym kształcie zostały określone jako „nanorod”. Choć w niniejszym badaniu wytworzono kompleksy PDMAEMA-Fe²⁺, morfologia opisywanych struktur może wskazywać na podobne mechanizmy formowania obiektów za pomocą FeSO₄ (Sayed & Polshettiwar, 2015).

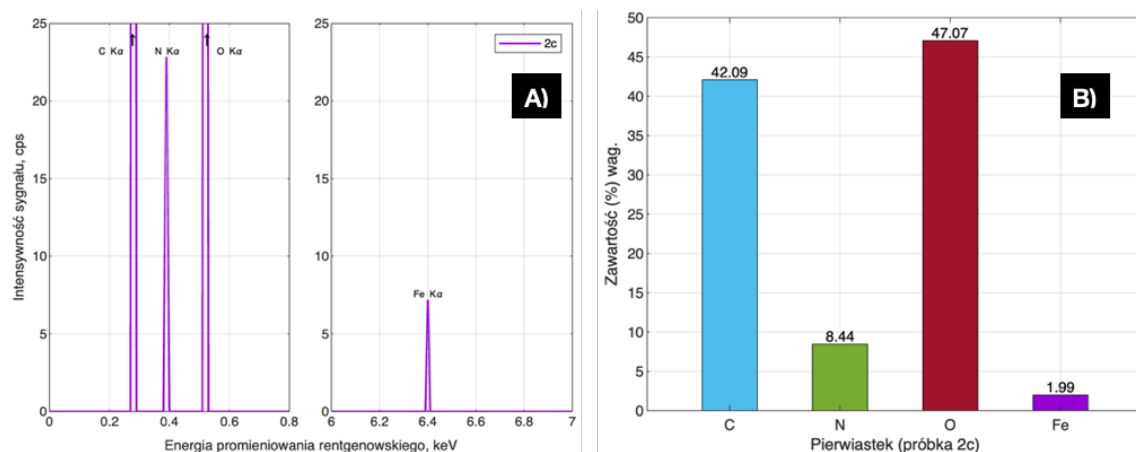
Analiza SEM potwierdziła obecność charakterystycznych struktur kompleksów PDMAEMA-Fe⁺ na powierzchni włóknin PLA i PP. Obserwacje wykazały wpływ ilości modyfikatora na pokrycie włókniny oraz uwidocznily podobieństwa morfologiczne do struktur opisywanych w literaturze jako „nanorod” oraz do kompleksów uzyskiwanych metodą LbL. Wyniki te wskazują na możliwość kontrolowanego formowania struktur kompleksowych w procesach modyfikacji materiałów włóknistych.

4.4.2.2 Mikroanaliza rentgenowska włókien poddanych kompleksowaniu in situ

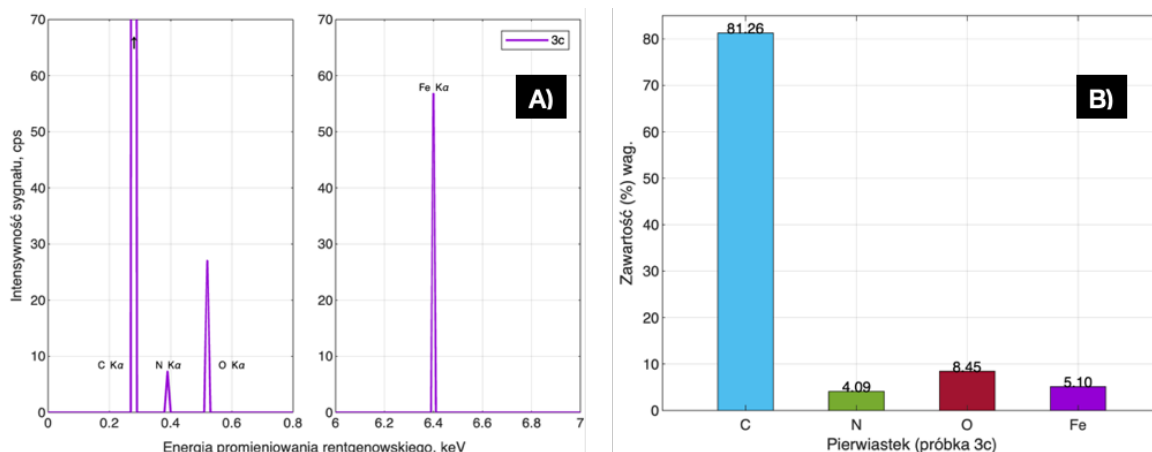
Na rysunkach 47-49 przedstawiono wyniki analizy EDX w formie widm energii promieniowania rentgenowskiego oraz histogramów przedstawiających zawartość wagową pierwiastków. Szczególną uwagę poświęcono analizie azotu (N) i żelaza (Fe), które stanowią kluczowe wskaźniki wprowadzenia modyfikatora PDMAEMA oraz kompleksów polimer-metal w próbkach włókien 1c,2c,3c.



Rysunek 47. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Fe (włókna PLA 1c - układ kompleksowy PDMAEMA + FeSO₄ * 7H₂O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Fe w próbce 1c



Rysunek 48. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Fe (włókna PLA 2c - układ kompleksowy PDMAEMA + FeSO₄ * 7H₂O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Fe w próbce 2c



Rysunek 49. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Fe (włóknina PP 3c - układ kompleksowy PDMAEMA + $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Fe w próbce 3c

Widma EDX dla włókien PLA (Rysunek 47a i 48a) wykazują wyraźny sygnał azotu (N K α), potwierdzający obecność grup aminowych wprowadzonych przez modyfikację PDMAEMA, oraz sygnał żelaza (Fe K α), pochodzący od kompleksów polimer-metal. W przypadku próbek PP z kompleksem PDMAEMA-Fe (Rysunek 49a) intensywność sygnału azotu (N K α) była niższa w porównaniu do włókien PLA, natomiast sygnał żelaza (Fe K α) osiągnął wyższą wartość, wynoszącą około 55 cps.

Histogramy przedstawiające zawartość wagową pierwiastków w analizowanych próbkach wykazały, że dla włókien PLA (Rysunek 47b i 48b) zawartość azotu wynosi ok. 9%, a zawartość żelaza odpowiednio 0,43% i 1,99%. W próbce 3c (Rysunek 49b) zawartość azotu to 4,09%, natomiast zawartość żelaza wynosi 5,1%.

Zaobserwowane różnice w intensywności pików azotu i żelaza między włókninami PLA a PP mogą być związane z różnicami w strukturze włókien oraz właściwościami adsorpcyjnymi ich powierzchni. Podobnie jak w przypadku kompleksów cynku, w próbkach z modyfikacją żelazem stwierdzono obecność reszt anionowych, będących pozostałością soli.

Mikroanaliza EDX potwierdziła obecność azotu i żelaza w próbkach modyfikowanych polimerem PDMAEMA, co potwierdza skuteczność procesu modyfikacji oraz kompleksowania metalu z polimerem. Różnice w intensywności sygnałów N K α i Fe K α oraz w zawartości pierwiastków w włókninach PLA i PP wskazują na wpływ struktury podłoża na efektywność osadzania kompleksów.

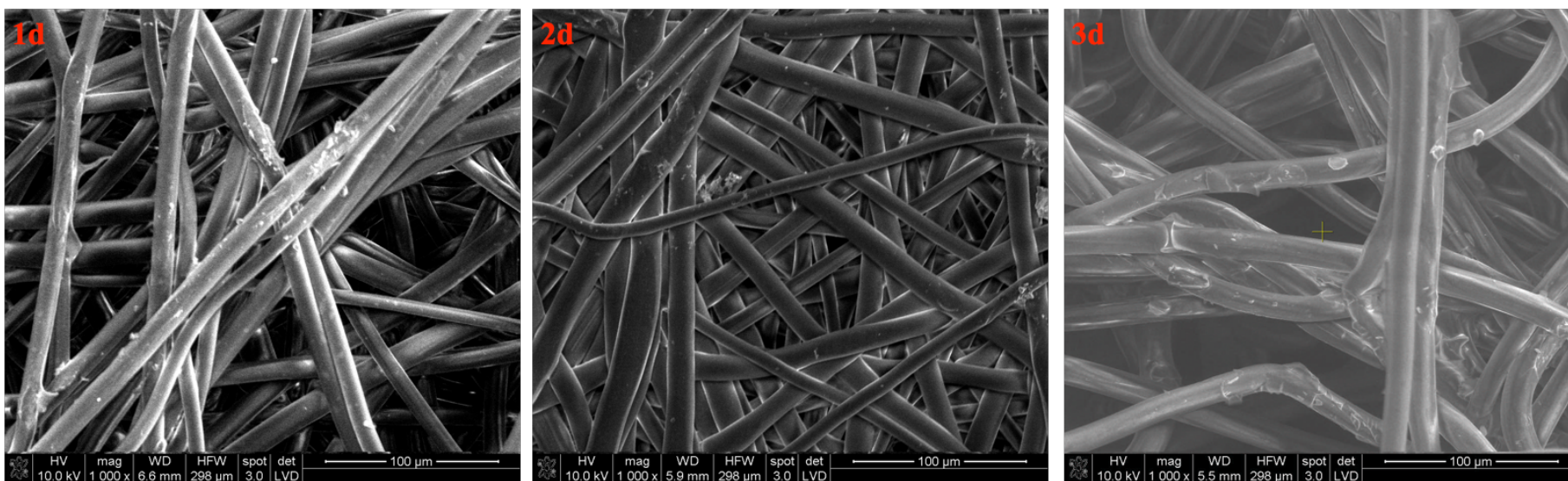
4.4.3 Układ kompleksowy PDMAEMA + Co²⁺

Kobalt, jako pierwiastek przejściowy, jest szeroko wykorzystywany w różnych dziedzinach przemysłu dzięki swoim właściwościom magnetycznym, katalitycznym oraz przeciwdrobnoustrojowym (C. Cheng et al., 2020; K. C. Gupta et al., 2009; Saeed et al., 2022; Zahradníková et al., 2024). Co²⁺ wykazują zdolność do tworzenia stabilnych kompleksów z ligandami, co czyni je atrakcyjnymi w kontekście materiałów polimer-metal (K. C. Gupta et al., 2009; Nasrollahzadeh et al., 2020). Kompleksy te mogą znaleźć zastosowanie w medycynie, ochronie środowiska oraz inżynierii materiałowej. W szczególności, ich właściwości antybakteryjne wynikają z zakłócania procesów metabolicznych bakterii i generowania reaktywnych form tlenu (ROS) (Tavares et al., 2012)

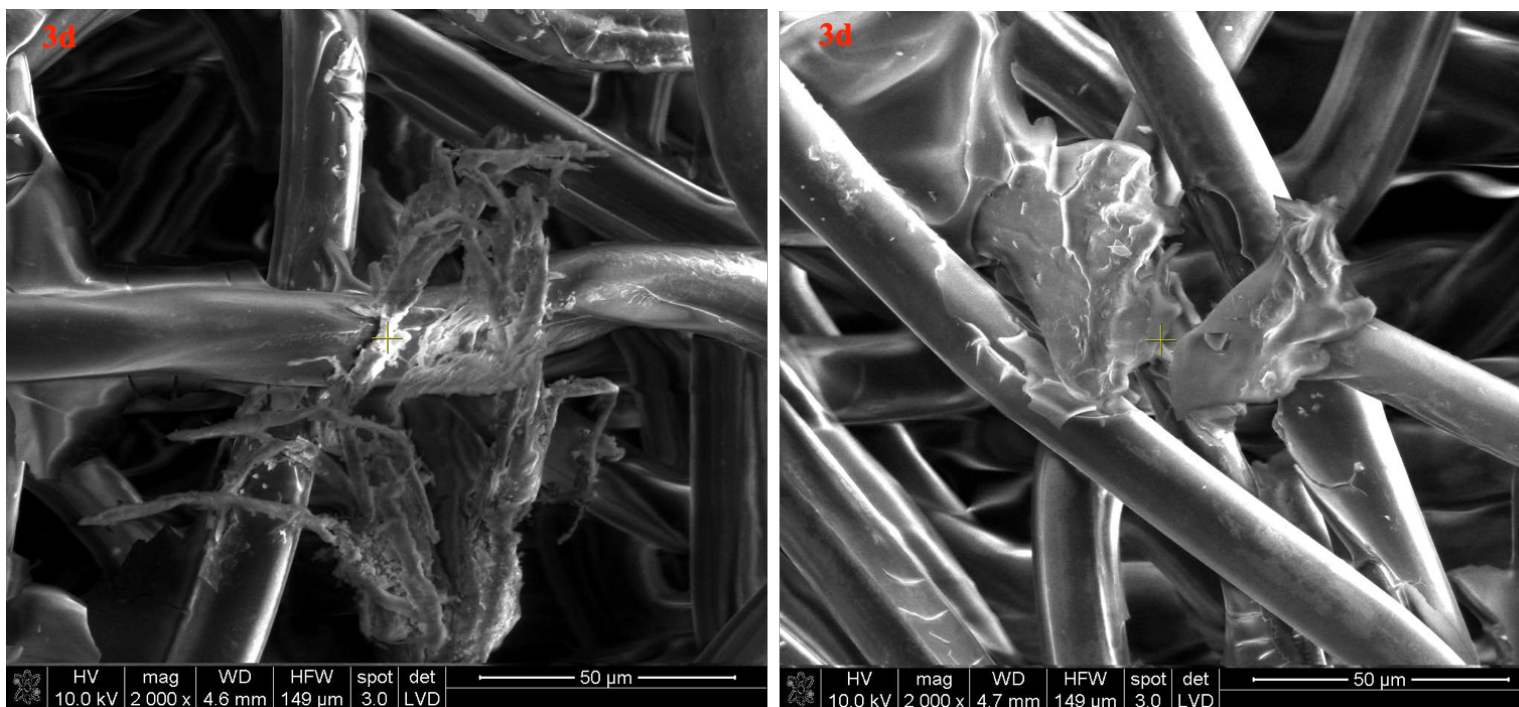
W badaniu wykorzystano PDMAEMA, polimer o wysokim potencjale kompleksotwórczym, który dzięki obecności grup aminowych może stabilnie wiązać jony Co²⁺. Wytworzenie kompleksów PDMAEMA-Co²⁺ pozwala na ocenę wpływu jonów kobaltu na właściwości fizykochemiczne włókien, w tym ich potencjał przeciwdrobnoustrojowy. Wyniki badań mogą stanowić podstawę dla opracowania nowych materiałów funkcjonalnych o szerokim spektrum zastosowań.

W poniższym układzie zastosowano octan kobaltu w celu wytworzenia kompleksów polimer-metal. Celem modyfikacji było zbadanie wpływu jonów Co²⁺ na tworzenie kompleksów in situ oraz na potencjalne właściwości antybakteryjne wytworzonych włókien.

4.4.3.1 Analiza kompleksowania in situ przeprowadzona za pomocą Skaningowej mikroskopii elektronicznej



Rysunek 50. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu (układ PDMAEMA+ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), powiększenie 1000x **1d** – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, **2d** - Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA+ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ **3d** - Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA+ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$



Rysunek 51. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu Włóknina PP **3d** (układ PDMAEMA + $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), powiększenie 2000x

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) została wykorzystana do obrazowania powierzchni włókien zawierających kompleksy PDMAEMA-Co oraz oceny struktury tych kompleksów. Analizę przeprowadzono przy powiększeniach 1000x i 2000x. Uzyskane obrazy (Rysunek 50) potwierdzają wpływ wytworzonych kompleksów na topografię powierzchni włókien. Zarówno włókniny PLA, jak i PP zawierają kompleksy o charakterystycznej płatkowej strukturze, przy czym ilość i rozmieszczenie może zależeć od struktury włókien, które były otrzymywane różnymi metodami.

Analiza SEM wskazała również na obecność agregatów (Rysunek 51) na powierzchni zmodyfikowanych włókien, które przybierają strukturę włoskowatą. Agregacja kompleksów może wynikać z interakcji między kompleksami, a powierzchnią włókniny lub oddziaływań międzycząsteczkowych w warunkach syntezy *in situ*.

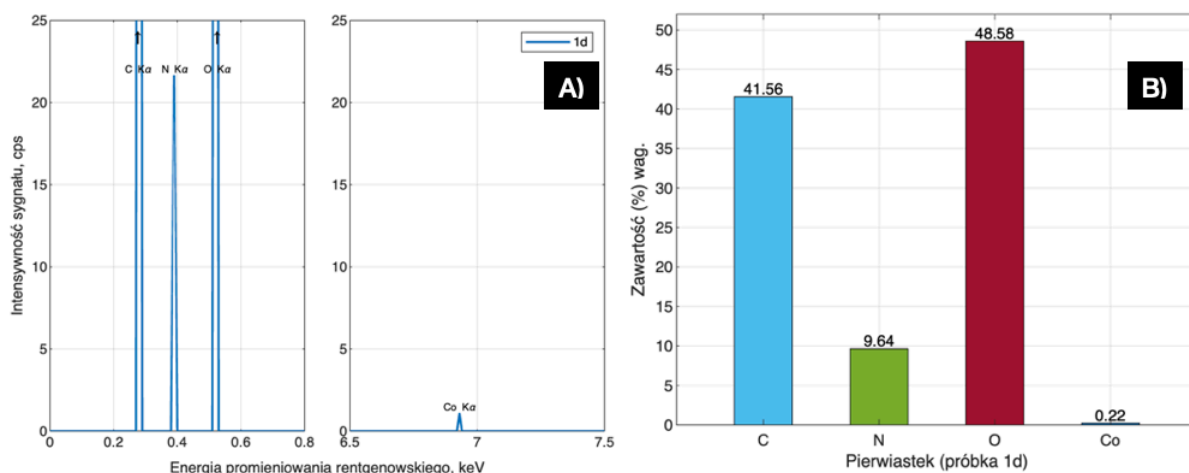
W badaniach przeprowadzonych przez (Saeed et al., 2022) zsyntetyzowano kompleksy kobaltu (II) z pochodnymi zasady Schiffa, które następnie zastosowano do modyfikacji tkanin bawełnianych. Proces syntezy polegał na reakcji soli kobaltu z ligandami w roztworze, prowadząc do powstania kompleksów *in situ*. Analiza SEM ujawniła, że na powierzchni tkanin utworzyły się struktury o morfologii włoskowato-płatkowej, co wskazało na skuteczną funkcjonalizację materiału.

Podobne struktury zaobserwowano w niniejszym badaniu na włókninach PP z kompleksami PDMAEMA-Co²⁺, co sugeruje, że proces formowania takich morfologii może być niezależny od rodzaju podłoża i wynikać z właściwości samych kompleksów kobaltu. Dodatkowo, w badaniach nad kompleksami Co (II) z polimerem *poly(3-nitrobenzylidene-1-naphthylamine-co-succinic anhydride)* zaobserwowano tworzenie charakterystycznych agregatów w postaci cienkich płatków, co zostało potwierdzone w analizie SEM. Podobne zjawisko zaobserwowano w niniejszym badaniu, gdzie na powierzchni włókien PP z kompleksami PDMAEMA-Co²⁺ również formują się złożone struktury agregatów, co może wskazywać na wspólne cechy procesu formowania tych struktur w warunkach syntezy *in situ* (Dhanaraj & Nair, 2014).

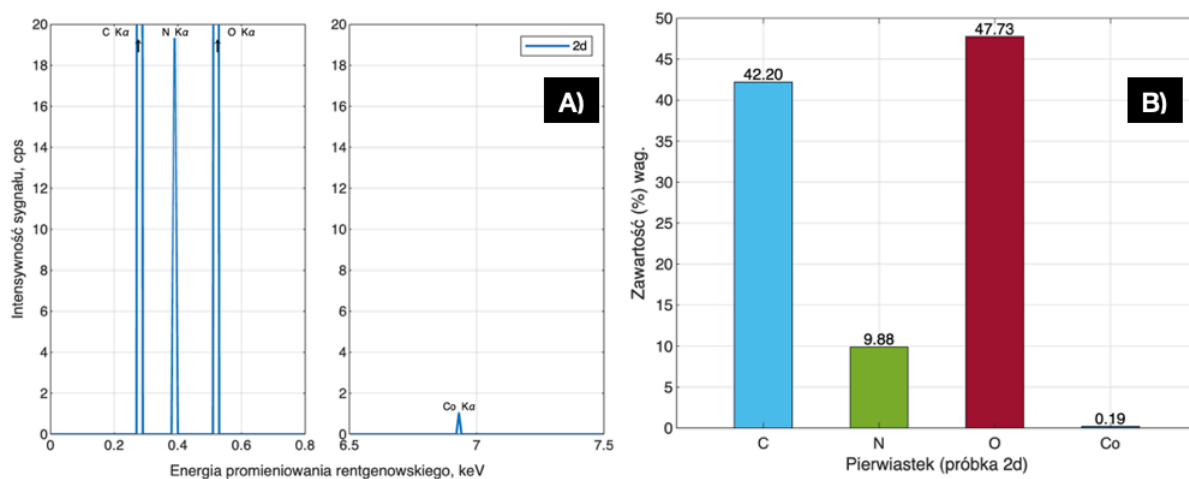
Przeprowadzona analiza SEM potwierdziła obecność kompleksów PDMAEMA-Co²⁺ w postaci płatkowo-włoskowatych struktur z tendencją do agregacji. Podobieństwo morfologii kompleksów na różnych podłożach sugeruje, że ich formowanie może być niezależne od rodzaju materiału bazowego. Dalsze badania są jednak potrzebne, aby szczegółowo zrozumieć mechanizmy kształtowania tych struktur oraz czynniki wpływające na ich powstawanie.

4.4.3.2 Mikroanaliza rentgenowska włókien poddanych kompleksowaniu *in situ*

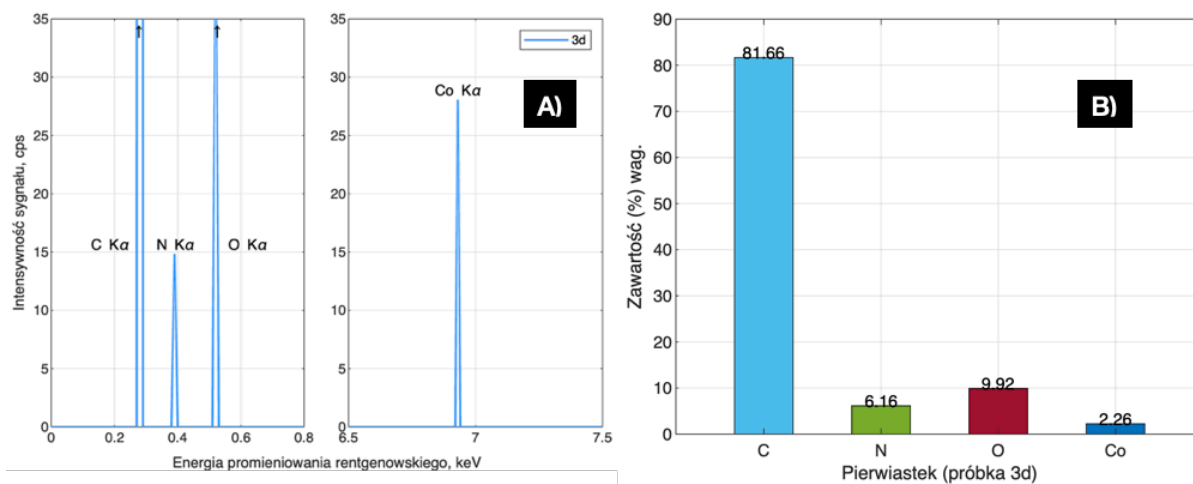
Na rysunkach 52-54 przedstawiono wyniki analizy EDX w formie widm energii promieniowania rentgenowskiego oraz histogramów przedstawiających zawartość wagową pierwiastków. Szczególną uwagę poświęcono analizie azotu (N) i kobaltu (Co), które stanowią kluczowe wskaźniki wprowadzenia modyfikatora PDMAEMA oraz kompleksów polymer-metal w próbkach włókien 1d,2d,3d.



Rysunek 52. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Co (włókniina PLA 1d - układ kompleksowy PDMAEMA + $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Co w próbce 1d



Rysunek 53. Wyniki EDX: Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Co (włókniina PLA 2d - układ kompleksowy PDMAEMA + $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Co w próbce 2d



Rysunek 54. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Co (włóknina PP **3d** - układ kompleksowy PDMAEMA + Co(CH₃COO)₂). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Co w próbce **3d**

Widma EDX dla włókien PLA (Rysunek 52a i 53a) wykazują sygnał azotu (N K α) o intensywności około 20 cps, co potwierdza obecność grup aminowych wprowadzonych przez modyfikację PDMAEMA, oraz sygnał kobaltu (Co K α), wskazujący na formowanie się kompleksów polimer-metal. W przypadku włókniny PP (Rysunek 54a) intensywność sygnału azotu (N K α) wynosiła około 15 cps, natomiast sygnał kobaltu (Co K α) osiągnął wyższą wartość, około 30 cps.

Histogramy (Rysunek 52b,53b) pokazują, że dla włókien PLA (próbki 1d i 2d) zawartość azotu wynosi około 10%, a zawartość kobaltu odpowiednio 0,22% i 0,19%. W próbce PP (Rysunek 54b) zawartość azotu jest niższa (6,16%), natomiast zawartość kobaltu znacznie wyższa (2,26%), co może wynikać z różnic w strukturze włókien i zdolności adsorpcyjnych ich powierzchni.

Mikroanaliza EDX potwierdziła obecność zarówno azotu, jak i kobaltu w próbkach modyfikowanych polimerem PDMAEMA, co świadczy o skuteczności procesu modyfikacji kompleksowania metalu z polimerem.

4.4.4 Układ kompleksowy PDMAEMA + Cu²⁺

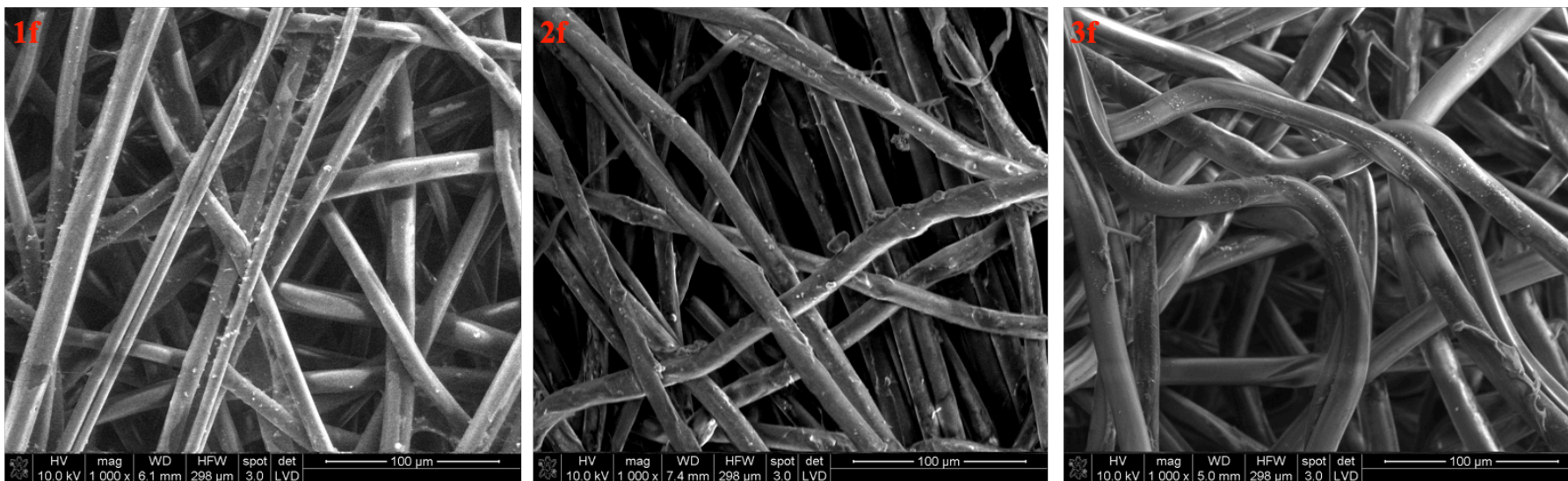
W niniejszym rozdziale omówiono układ kompleksowy PDMAEMA z azotanem miedzi (II) trójwodnym. Celem modyfikacji było zbadanie wpływu jonów Cu²⁺ na tworzenie kompleksów *in situ* oraz na potencjalne właściwości antybakteryjne i antywirusowe i termiczne funkcjonalizowanych układów.

Miedź i jej związki są znane z silnych właściwości antybakteryjnych, antyoksydacyjnych i przeciwgrzybiczych (Piotrowska et al., 2017). Kompleksy miedzi są również wykorzystywane w nowoczesnych terapiach przeciwnowotworowych, wspomagając działanie leków i skutecznie niszcząc komórki nowotworowe (W. Wu et al., 2020; Z. Zhou et al., 2024). Ponadto, związki miedzi wykazują właściwości przeciwwirusowe, w tym skuteczność wobec koronawirusów, co czyni je obiecującym materiałem w redukcji ryzyka rozprzestrzeniania się chorób zakaźnych (Cieślak et al., 2022; Román et al., 2022).

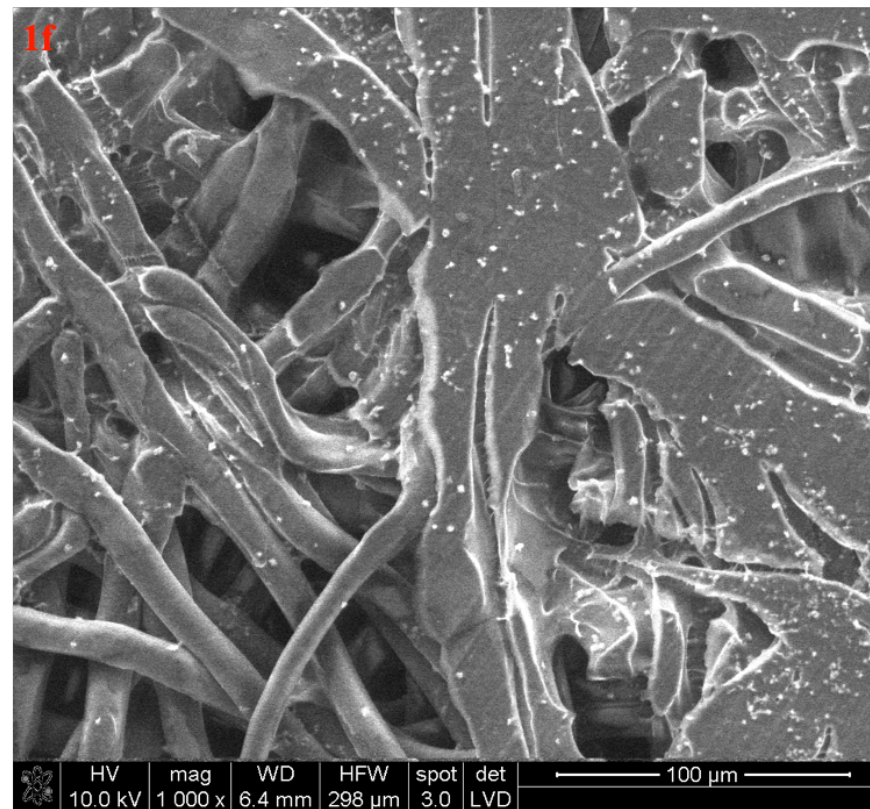
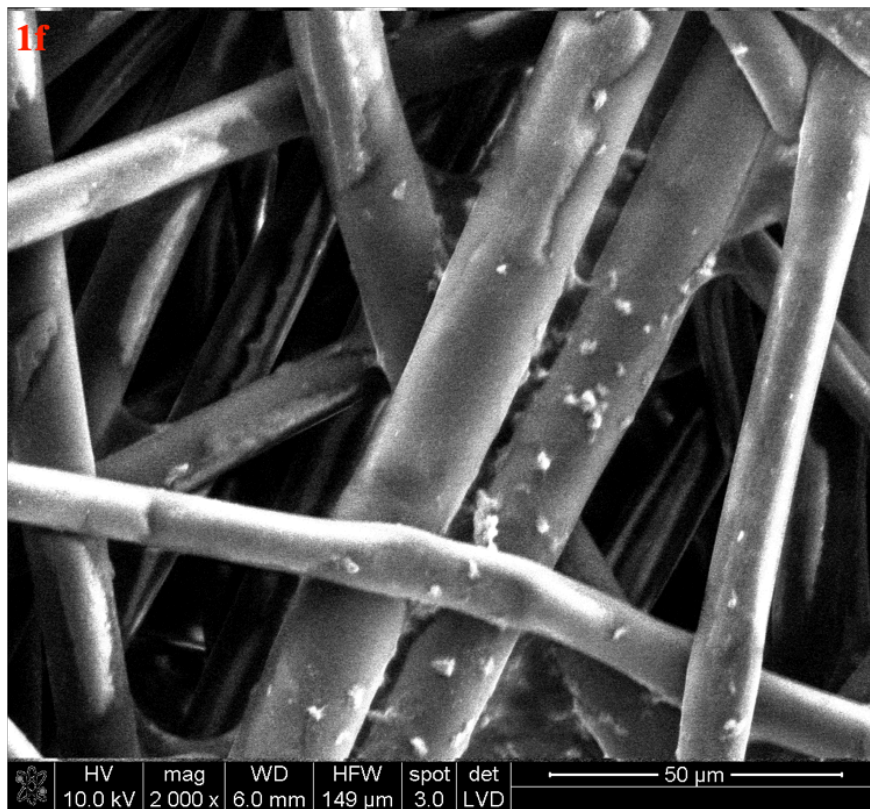
PDMAEMA jest polimerem kationowym, który w połączeniu z jonami metali może tworzyć kompleksy o potencjalnych właściwościach biobójczych. Badania nad kompleksami PDMAEMA z jonami miedzi wykazały ich skuteczność w zwalczaniu różnych szczepów bakterii, zarówno Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych. Na przykład, modyfikacja powierzchni materiałów PDMAEMA z jonami miedzi prowadziła do uzyskania powłok o zwiększonej aktywności antybakteryjnej (Gutarowska et al., 2015; Stawski et al., 2013b). W kontekście włóknin, zastosowanie kompleksów PDMAEMA-Cu²⁺ może prowadzić do uzyskania materiałów o ulepszonych właściwościach antybakteryjnych i antywirusowych, co jest szczególnie istotne w aplikacjach medycznych i higienicznych. Badania wskazują, że takie modyfikacje mogą również wpływać na inne właściwości fizykochemiczne materiałów, takie jak stabilność termiczna, właściwości mechaniczne i przewodzące (Ali et al., 2018; Attwa et al., 2024).

Podsumowując, funkcjonalizacja włóknin za pomocą PDMAEMA z jonami Cu²⁺ w matrycy włókninowej stanowi obiecującą strategię wytwarzania materiałów o zaawansowanych właściwościach antybakteryjnych i antywirusowych, co uzasadnia podjęcie badań nad tym układem.

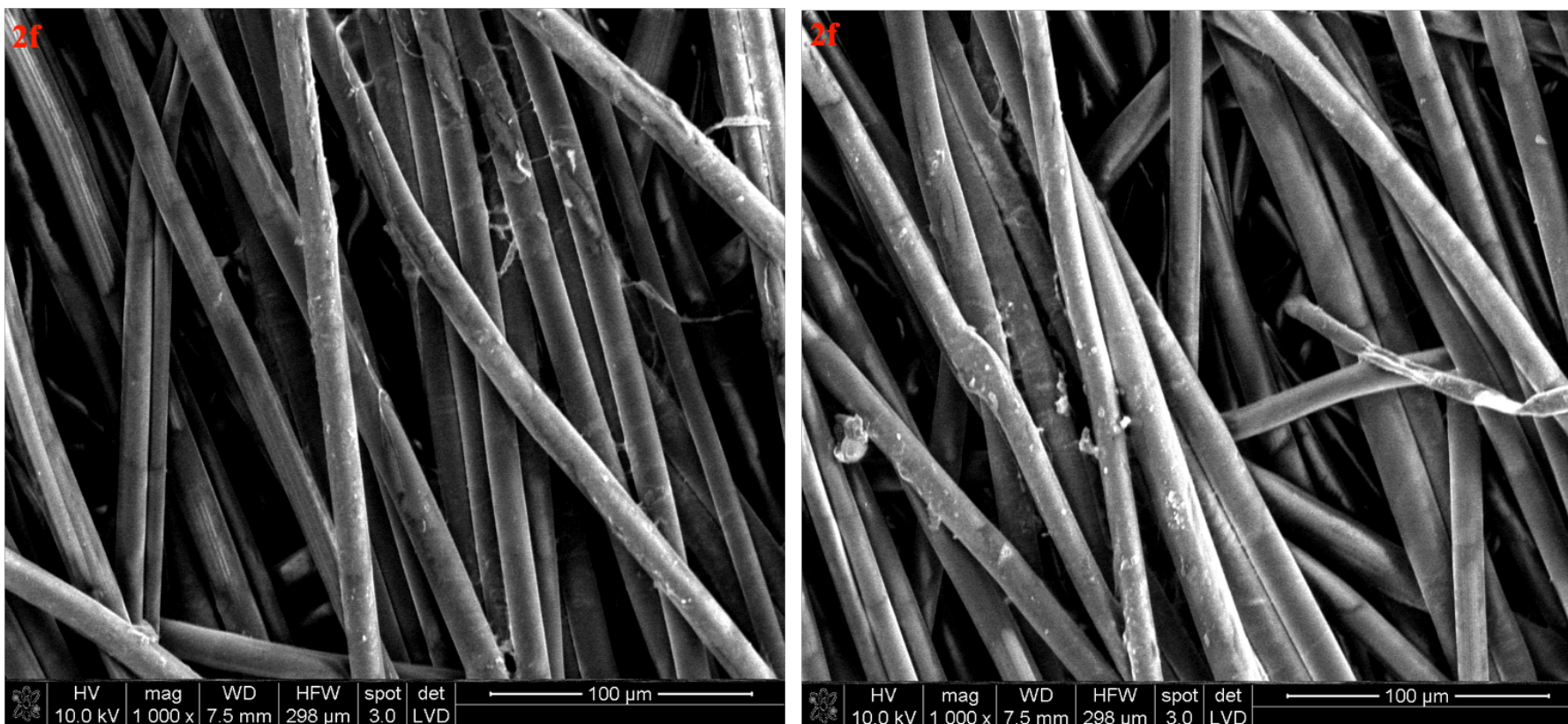
4.4.4.1 Analiza kompleksowania in situ przeprowadzona za pomocą Skaningowej mikroskopii elektronicznej



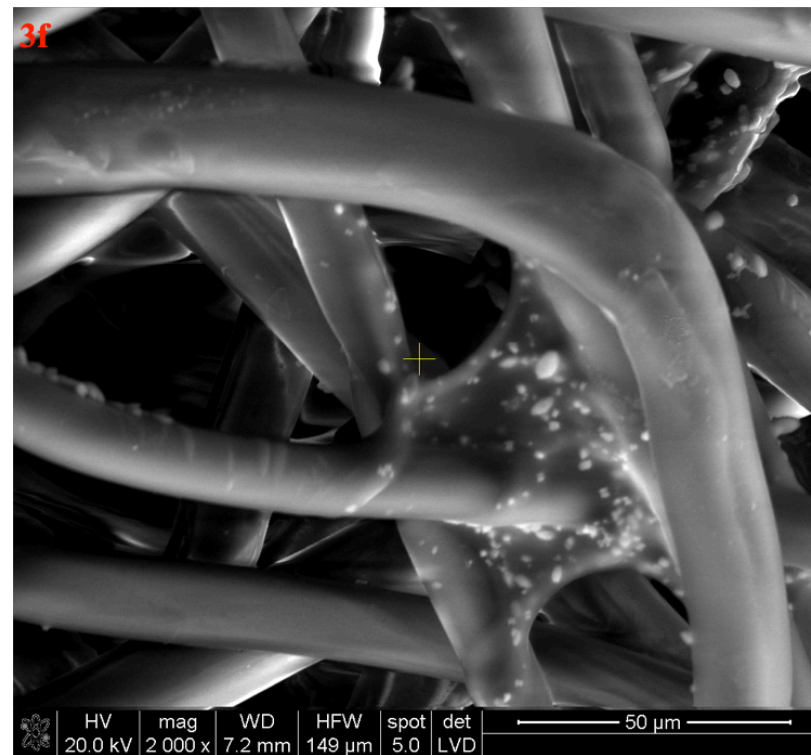
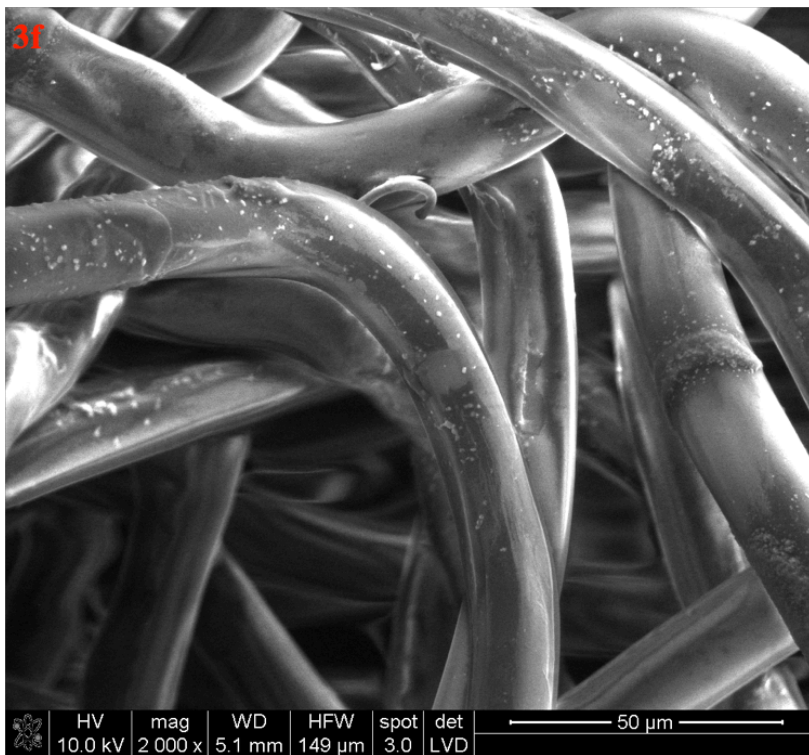
Rysunek 55. Obrazy SEM włóknin poddanych kompleksowaniu (układ PDMAEMA+ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$), powiększenie 1000x **1f** – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$. **2f** - Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA+ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ **3f** - Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA+ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$



Rysunek 56. Obrazy SEM włóknin poddanych kompleksowaniu - Włóknina PLA **1f** (układ PDMAEMA + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), powiększenie 2000x



Rysunek 57. Obrazy SEM włóknin poddanych kompleksowaniu - Włóknina PLA 2f (układ PDMAEMA + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), powiększenie 2000x



Rysunek 58. Obrazy SEM włóknin poddanych kompleksowaniu - Włóknina PLA 3f (układ PDMAEMA + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), powiększenie 2000x

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) została wykorzystana do obrazowania powierzchni włókien zawierających kompleksy PDMAEMA-Cu²⁺. Do utworzenia kompleksu zastosowano azotan miedzi (Cu(NO₃)₂). Analizę przeprowadzono przy powiększeniach 1000x oraz 2000x. Uzyskane obrazy (Rysunki 55–58) dla włókien 1f, 2f, 3f potwierdzają, że proces modyfikacji znacząco wpłynął na topografię powierzchni włókien, powodując zauważalne zmiany w ich morfologii. Modyfikowane włókieniny wykazują obecność obszarów o zróżnicowanej intensywności kontrastu (tzw. „cieni”), które występują w przypadku włókien modyfikowanych polimerem PDMAEMA. W strukturze „cieni” zaobserwowano osadzone w nich mikrocząstki, co wyraźnie przedstawiono na Rysunku 58.

W publikacji *"PLA nonwovens modified with poly (dimethylaminoethyl methacrylate) as antimicrobial filter materials for workplaces"* autorzy opisali modyfikację włókien polilaktydowych (PLA) za pomocą poli(dimetyloaminoetyloakrylanu) (PDMAEMA) oraz kompleksów miedzi (Cu) w celu uzyskania materiałów filtracyjnych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. W przeprowadzonej analizie SEM wykazano otrzymanie struktur o morfologii podobnej do tych, które uzyskano w niniejszej pracy, co podkreśla uniwersalność metodologii wytwarzania takich materiałów (Gutarowska et al., 2015).

Grupa naukowców z Peru szukając tekstyliów hamujących rozprzestrzenianie się koronawirusa za pośrednictwem tekstyliów przeprowadziła modyfikację tkanin poliestrowo-bawełnianych w warunkach przemysłowych poprzez nanoszenie cząstek tlenku miedzi. Do tego celu wykorzystano powszechnie dostępny prekursor – uwodniony siarczan miedzi (II) (CuSO₄) (Román et al., 2022). Natomiast w mojej pracy badawczej do syntezy kompleksów PDMAEMA-Cu²⁺ zastosowano azotan miedzi (II) jako prekursor. Analiza SEM wykazała, że otrzymane struktury cząstek miedzi na włókninach były podobne pod względem morfologii i jednorodności pokrycia, mimo różnic w zastosowanych związkach wyjściowych.

W pracy (Prabhakar et al., 2022) opisano tworzenie kompleksowanego materiału na bazie polidopaminy (PDA), tlenku grafenu (GO) oraz związków miedzi, takich jak azotan miedzi (Cu(NO₃)₂), chlorek miedzi (CuCl₂), nanocząstki miedzi (CuNPs) i nanowłókna miedziowo-węglowe (Cu-CNF). Kompleksy tworzą na podłożu z tkaniny bawełnianej, wykorzystując właściwości adhezyjne PDA do osadzania związków miedzi

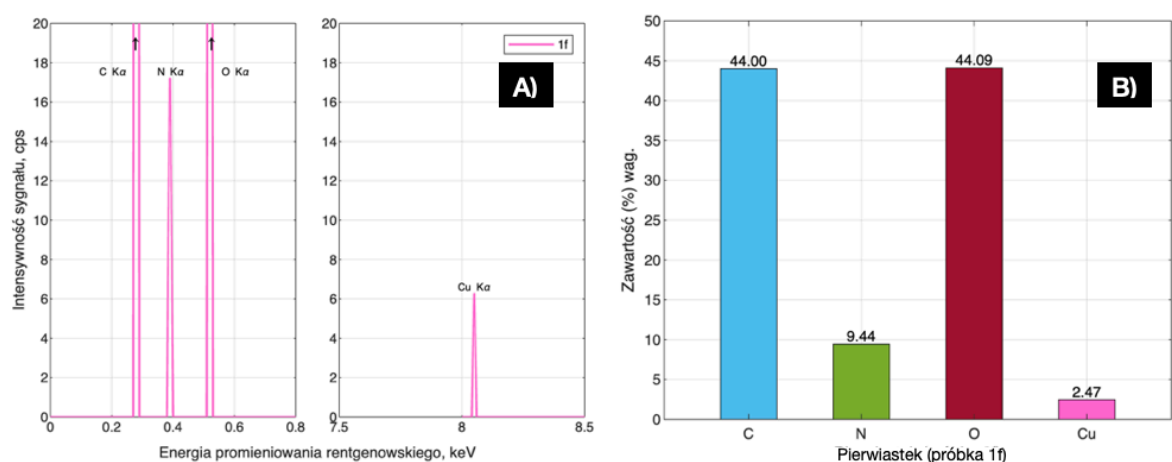
oraz stabilizację struktury dzięki integracji z GO. Kluczowym elementem badań było zastosowanie azotanu miedzi jako prekursora, co umożliwiło formowanie mikrocząstek metalu w strukturze kompleksu.

Publikacja (Saeed et al., 2022) opisuje kompleksy miedzi (Cu) powstałe z pochodną aniliny typu zasady Schiffa, które przeanalizowano za pomocą SEM. Obrazy wykazały obecność drobnych, dobrze zdefiniowanych nanostruktur na powierzchni modyfikowanych tkanin bawełnianych. Modyfikacja tkanin przy użyciu kompleksów miedzi spowodowała wyraźne zmiany w ich topografii w porównaniu do niemodyfikowanych próbek. Podobieństwa w wynikach SEM między kompleksami opisywanymi w literaturze a kompleksami PDMAEMA-Cu²⁺ w niniejszej pracy wskazują na skuteczność osadzania kompleksów oraz uniwersalność zastosowania miedzi w tworzeniu funkcjonalnych materiałów.

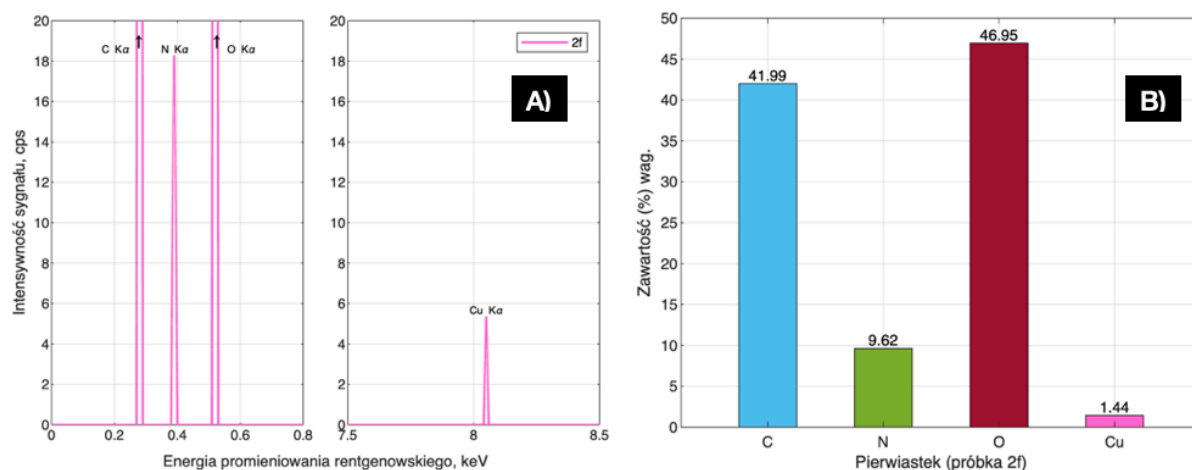
Podobieństwa między wynikami uzyskanymi w mojej pracy, a rezultatami opisywanymi w cytowanej literaturze wskazują na uniwersalność azotanu miedzi jako prekursora w procesach modyfikacji włókien i tekstyliów. Jest to szczególnie istotne z perspektywy tworzenia zaawansowanych materiałów o szerokim potencjale zastosowań, takich jak filtry przeciwdrobnoustrojowe czy materiały przewodzące. Wyniki te otwierają nowe perspektywy dla zastosowania tej metodologii w ochronie zdrowia, systemach filtracyjnych oraz innych dziedzinach, gdzie kluczowe są zarówno właściwości funkcjonalne, jak i ekonomiczna opłacalność procesów przetwórczych.

4.4.4.2 Mikroanaliza rentgenowska włókien poddanych kompleksowaniu in situ

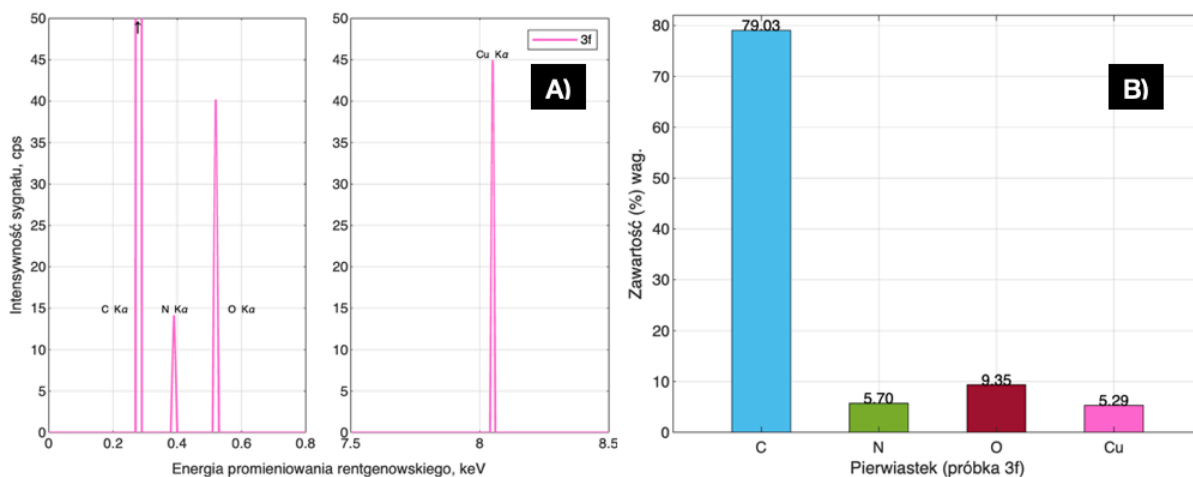
Na rysunkach 59-61 przedstawiono wyniki analizy EDX w formie widm energii promieniowania rentgenowskiego oraz histogramów przedstawiających zawartość wagową pierwiastków. Szczególną uwagę poświęcono analizie azotu (N) i miedzi (Cu), które stanowią kluczowe wskaźniki wprowadzenia modyfikatora PDMAEMA oraz kompleksów polimer-metal w próbkach włókien 1f, 2f, 3f.



Rysunek 59. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Cu (włóknina PLA 1f - układ kompleksowy PDMAEMA + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Cu w próbce 1f



Rysunek 60. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Cu (włóknina PLA 2f - układ kompleksowy PDMAEMA + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Cu w próbce 2f



Rysunek 61. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Cu (włóknina PP 3f - układ kompleksowy PDMAEMA + Cu (NO₃)₂* 3H₂O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Cu w próbce 3f

Widma EDX dla włókien PLA (Rysunek 59a i 60a) przedstawiają sygnał pochodzący od azotu (N K α), który wskazuje na obecność grup aminowych wprowadzonych przez modyfikację PDMAEMA, oraz sygnał miedzi (Cu K α), pochodzący od kompleksów polimer-metal.

Dla włókniny PP modyfikowanej kompleksem PDMAEMA-Cu obserwuje się intensywniejszy sygnał pasma charakterystycznego (Cu K α) miedzi, w stosunku do intensywności sygnału pasma azotu (N K α) (Rysunek 61b).

Histogramy przedstawiają zawartość wagową pierwiastków w analizowanych próbkach. Dla włókien PLA (Rysunek 59b i 60b) zawartość azotu na poziomie ok. 10%. Natomiast zawartość miedzi wynosi odpowiednio 2,47% (próbka 1f) oraz 1,44% (próbka 2f). W przypadku próbki 3e (Rysunek 61b) zawartość azotu wynosi 5,70%. Zawartość miedzi to 5,29%.

Mikroanaliza EDX potwierdziła obecność zarówno azotu, jak i miedzi w próbkach modyfikowanych polimerem PDMAEMA, co świadczy o skuteczności procesu modyfikacji i kompleksowania metalu z polimerem.

4.4.4.3 Oznaczenie metali kompleksowanych w próbkach włókien przy użyciu metody Atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA)

Przeprowadzono analizę zawartości poszczególnych metali za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Badaniu poddano włókniny funkcjonalizowane kompleksami PDMAEMA-metal. Analizę wyników przedstawiono w Tabeli 14.

Tabela 14. Zawartość poszczególnych metali w próbkach włókien poddanych kompleksowaniu *in situ*

Próbka	Metal	Zawartość metalu w próbce [mg/g]	Procent wagowy metalu w stosunku do masy próbki [%]
1b	Zn	0,0209	0,002
2b	Zn	0,0633	0,006
3b	Zn	0,1548	0,015
1e	Zn	0,3887	0,039
2e	Zn	0,0549	0,005
3e	Zn	0,1319	0,013
1c	Fe	0,6198	0,062
2c	Fe	2,2223	0,222
3c	Fe	5,7789	0,578
1d	Co	0,1859	0,019
2d	Co	0,2004	0,020
3d	Co	0,1808	0,018
1f	Cu	0,0516	0,005
2f	Cu	0,0570	0,006
3f	Cu	0,2373	0,024

Metale były наносzone na włókniny w ilości równomolowej względem wprowadzonego polimeru. Większa ilość naniesionego polimeru PDMAEMA skutkowała wyższą zawartością metalu w próbce, co wskazuje na zależność między stopniem modyfikacji polimerem, a ilością wprowadzonego metalu.

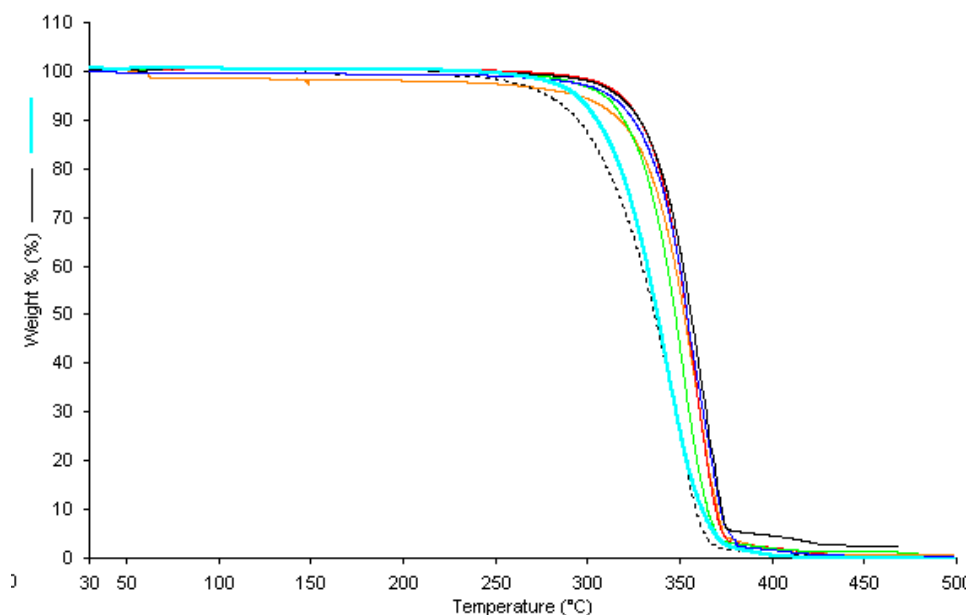
W przypadku włókien PLA różnice w zawartości metalu nie zawsze odpowiadały bezpośrednio masie powierzchniowej próbki. Większa masa powierzchniowa włókniwy oznaczała niewielki wzrost ilości naniesionego PDMAEMA (1,365% dla próbki o mniejszej masie i 1,415% dla próbki o większej masie), jednak nie zawsze przekładało się to na wyższą zawartość metalu. Może to wynikać z nierównomiernego rozkładu kompleksów na powierzchni włókniwy, co potwierdziła analiza SEM. W konsekwencji wybór fragmentu próbki do analizy ASA mógł mieć wpływ na uzyskane wyniki.

W przypadku włókien polipropylenowych ilość naniesionego polimeru oscylowała wokół 2,155%, co wiązało się z większą ilością wprowadzonych metali w porównaniu do włókien PLA. Włókniwy PP modyfikowane kompleksami PDMAEMA-metal charakteryzowały się najwyższą zawartością metalu spośród analizowanych materiałów

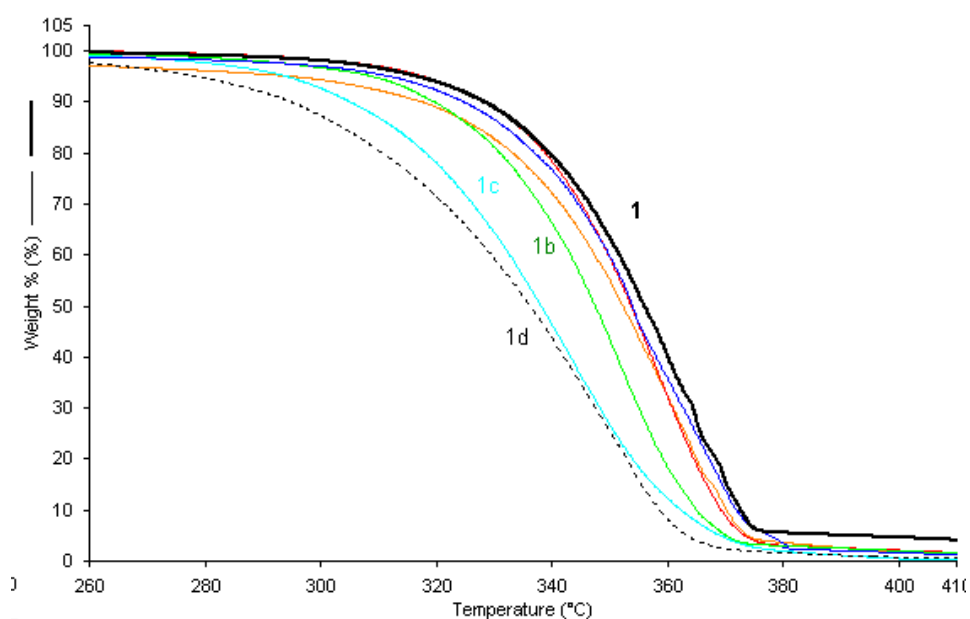
Uzyskane wyniki wskazują, że ilość wprowadzonych modyfikatorów była głównym czynnikiem wpływającym na zawartość metalu w próbkach. Włókniwy PP, na które naniesiono większą ilość modyfikatora, wykazywały najwyższą zawartość metali. Włókniwy PLA nie zawsze wykazywały bezpośrednią zależność między ilością wprowadzonego polimeru a ilością metalu, co może wynikać z nierównomiernego rozmieszczenia kompleksów na powierzchni włókien.

4.5 Właściwości termiczne próbek po procesie modyfikacji

Doniesienia literaturowe wskazują, iż wprowadzanie cienkich warstw na powierzchnię (Połowiński & Stawski, 2007; Stawski, 2009; Stawski et al., 2012) może wpływać na proces rozkładu termicznego modyfikowanego materiału. Dlatego próbki poddane modyfikacjom w poszczególnych seriach poddano analizie termograwimetrycznej. Na rysunkach 62 i 63 pokazano przykładowe termogramy próbek z serii 1.

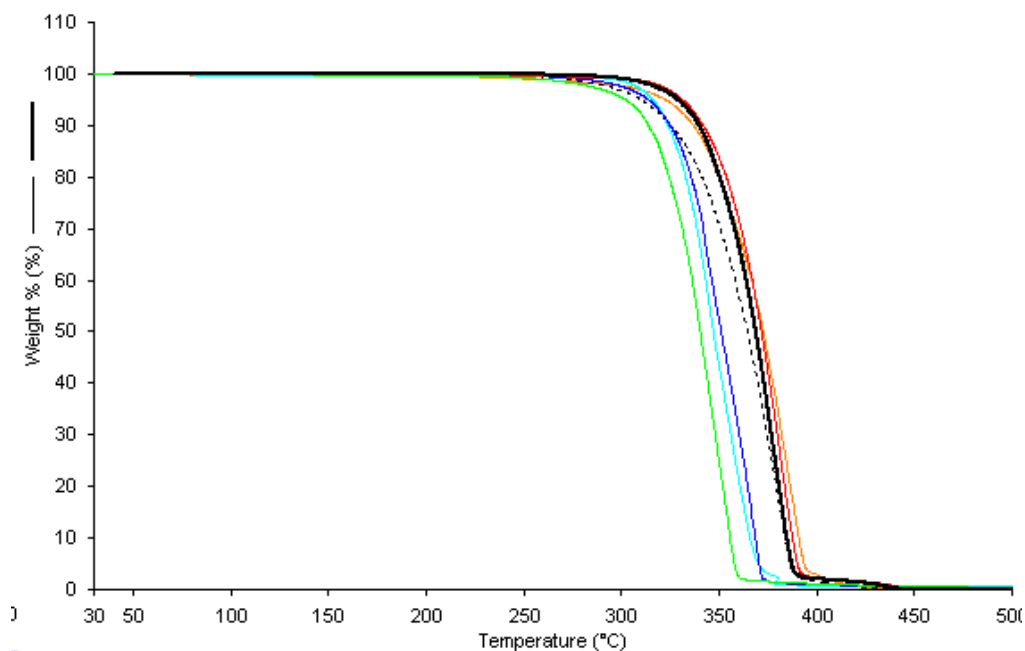


Rysunek 62. Wybrane termogramy próbek serii 1: próbka 1 – kolor czarny, 1a – czerwony, 1b – zielony, 1c – jasnoniebieski, 1d – czarny przerywany, 1e – niebieski, 1f – pomarańczowy.

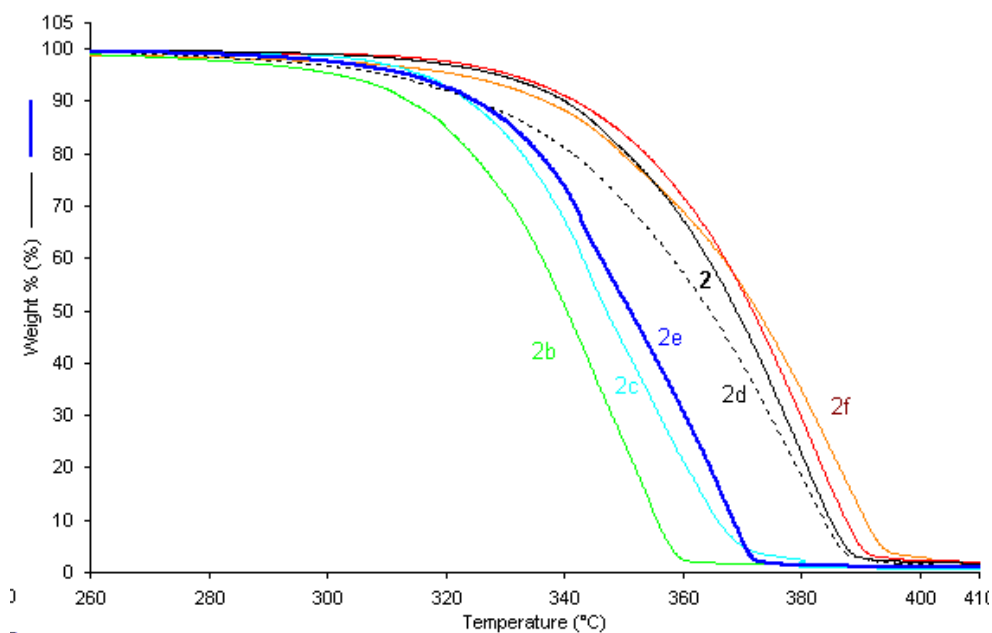


Rysunek 63. Wybrane termogramy próbek serii 1: próbka 1 – kolor czarny, 1a – czerwony, 1b – zielony, 1c – jasnoniebieski, 1d – czarny przerywany, 1e – niebieski, 1f – pomarańczowy.

Jak widać z termogramów pokazanych na Rysunkach 62 oraz 63 wprowadzone warstwy w niewielki sposób wpływają na charakter procesu. Rozkład termiczny polilaktydu ma jednoetapowy charakter, zachodzi w zakresie temperaturowym 309 – 375°C, a wprowadzenie modyfikatorów przyspiesza rozkład materiału polilaktydowego, zmieniając temperaturę połówkowego rozkładu od kilku do nawet 22°C. Podobne wnioski można wysnuć z obserwacji krzywych termicznych rozpadu próbek z serii 2 (Rysunek 64 i 65).



Rysunek 64. Wybrane termogramy próbek serii 2: próbka 2 – kolor czarny, 2a – czerwony, 2b – zielony, 2c – jasnoniebieski, 2d – czarny przerywany, 2e – niebieski, 2f – pomarańczowy

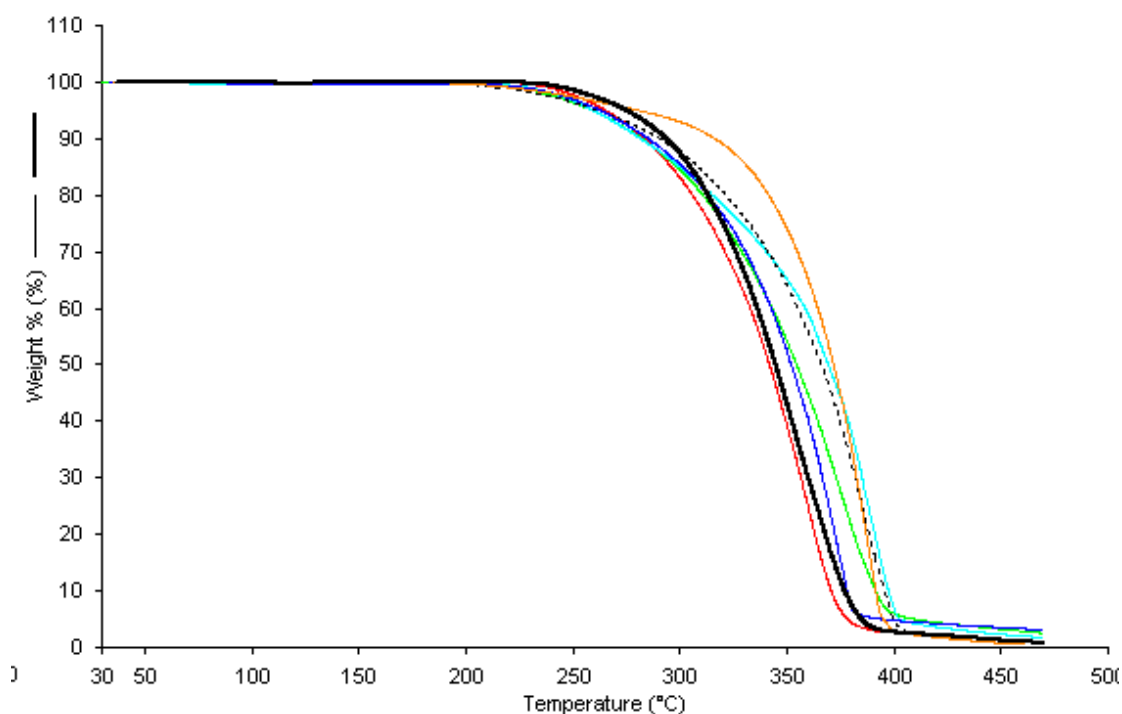


Rysunek 65. Wybrane termogramy próbek serii 2: próbka 2 – kolor czarny, 2a – czerwony, 2b – zielony, 2c – jasnoniebieski, 2d – czarny przerywany, 2e – niebieski, 2f – pomarańczowy

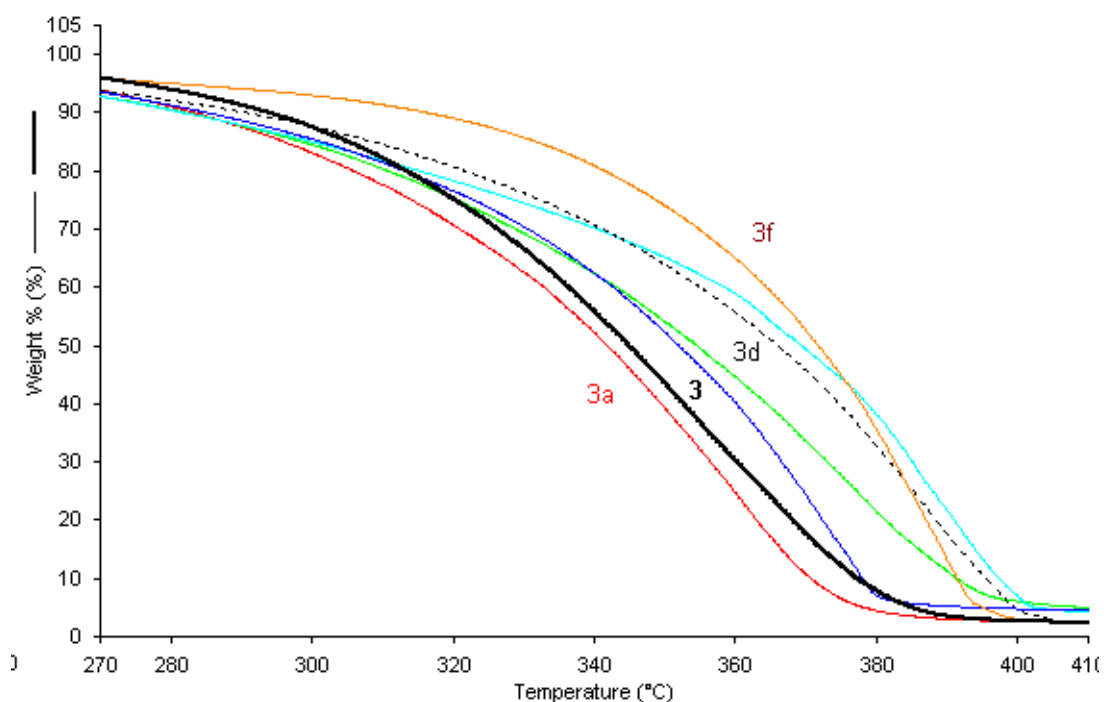
Pokazane powyżej termogramy rozkładu termicznego serii 2, podobnie jak dla serii 1, wskazują na przyspieszenie rozkładu dla próbek z modyfikatorami. Główny etap rozkładu włókniny PLA nr 2 zachodzi w zakresie temperaturowym 311 – 376°C, podobnie jak dla PLA włókniny 1. Z powyższych krzywych widać, że dla włókien polilaktydowych wprowadzenie warstw działa katalizująco na termodegradację. Temperatura 50% rozkładu następuje dla próbek modyfikowanych w obu seriach od kilku do około dwudziestu stopni wcześniej w stosunku do bazowego polilaktydu. Należy również zwrócić uwagę, że obserwowany jednoetapowy rozkład związany jest z degradacją termiczną głównego materiału, włókniny z polilaktydu. Nie stwierdzono występowania odrębnych fragmentów termogramu odpowiadających za rozpad poszczególnych warstw. Wprowadzone modyfikatory wpływają więc na charakterystykę rozkładu PLA, nie pozostawiając odrębnych śladów termicznych. Niemodyfikowany polilaktyd, z którego zbudowane są włókniny serii 1 i 2 charakteryzuje się kształtem krzywej termicznej bardzo zbliżonym do danych literaturowych (Bergaliyeva et al., 2023; Majka, 2024; Oksiuta et al., 2020). W pracach (Bergaliyeva et al., 2023; Oksiuta et al., 2020) badano PLA w warunkach obojętnych, natomiast praca (Majka, 2024) pokazuje termogramy wykonane w atmosferze utleniającej. We wszystkich przypadkach szybkość ogrzewania wynosiła 10 °C/min. Charakter rozkładu termicznego PLA jest zawsze jednoetapowy, natomiast poszczególne przebiegi mogą w pewnym zakresie różnić się od siebie, co może być spowodowane czynnikami związanymi z pomiarem (rodzaj atmosfery, szybkość ogrzewania, dokładność aparatu), bądź zmiennymi materiałowymi (średnia masa cząsteczkowa, polidispersja czy też postać materiału – granulata, włókno, folia, itp.). Można więc stwierdzić, iż dla bazowego polilaktydu uzyskano termogramy zgodne z danymi literaturowymi. Natomiast wprowadzanie do materiału PLA dodatków w postaci warstw, jak to ma miejsce w niniejszej pracy, w pewnym stopniu przesuwa moment rozkładu termicznego włókniny w kierunku niższych temperatur. Jest to związane z łatwiejszym utlenianiem polilaktydu spowodowanym rozpoczęciem rozkładu grup bocznych w warstwie PDMAEMA, który następuje w zakresie temperatur 200 – 350 °C (Stawski & Nowak, 2019). Widać również, że próbki z dwoma warstwami przesuwają krzywą termiczną w różnym zakresie.

Oznacza to, że kompleksowanie poszczególnymi metalami wpływa na kinetykę rozkładu polimeru PDMAEMA. Jest to ciekawa obserwacja nie opisana dotychczas w literaturze. Z praktycznego punktu widzenia oznacza, że wybór metalu do układu kompleksującego pozwala kontrolować kinetykę rozkładu termicznego układu metal – polimer, a co za tym idzie wpływać na charakterystykę termiczną modyfikowanego układu włókninowego.

Ciekawe obserwacje można zauważyć analizując termogramy próbek serii 3 (Rysunek 66-67),



Rysunek 66. Wybrane termogramy próbek serii 3: próbka 3 – kolor czarny, 3a – czerwony, 3b – zielony, 3c – jasnoniebieski, 3d – czarny przerywany, 3e – niebieski, 3f – pomarańczowy.



Rysunek 67. Wybrane termogramy próbek serii 3: próbka 3 – kolor czarny, 3a – czerwony, 3b – zielony, 3c – jasnoniebieski, 3d – czarny przerywany, 3e – niebieski, 3f – pomarańczowy.

Bazowy polipropylen będący tworzywem włókniny nr 3 degraduje w zakresie temperaturowym 250 – 376°C, co jest zgodne z obserwacjami literaturowymi (Stawski et al.,

2012). W przypadku serii 3 zaobserwowano odwrotną tendencję niż dla serii 1 i 2. Dla włókniwy polipropylenowej z naniesionymi warstwami degradacja termiczna następuje później niż dla niemodyfikowanej. Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi opisującymi wpływ cienkich warstw modyfikatorów na odporność termiczną włókniwy z PP (Połowiński & Stawski, 2007; Stawski, 2009; Stawski et al., 2012). W tym przypadku mamy do czynienia z efektem opóźniającym proces. Skala tego przesunięcia mierzona zmianą temperatury połówkowego rozkładu wynosi w niniejszej pracy do 25°C. Dane literaturowe (Stawski et al., 2012) opisujące analizę termiczną włókniwy polipropylenowych modyfikowanych nanowarstwami polielektrolitów pokazują, że przy naniesieniu dwóch warstw $T_{50\%}$ PP zmienia się w zakresie 20 – 32°C. Przesunięcie uzyskane w pracy mieści się więc w spodziewanym zakresie. Istnieje jednak znacząca różnica w grubości naniesionych warstw. W niniejszej pracy wprowadza się grube, istotne rozmiarowo warstwy, natomiast w pracy (Stawski et al., 2012) mamy do czynienia z cienkimi, makrocząsteczkowymi naniesieniami w skali nano. Oznacza to, że grubość warstwy nie jest czynnikiem istotnie wpływającym na efekt termiczny, ważniejsza jest ilość naniesionych warstw.

Istotną konkluzją z przeprowadzonych analiz termicznych jest fakt różnego wpływu naniesienia na włókniwy polilaktydowe i polipropylenowe. Dla PLA wykazano efekt przyspieszający rozkład, a dla PP opóźniający. Najprawdopodobniej jest to związane z większą reaktywnością grup estrowych od stosunkowo nieaktywnych chemicznie poliolefin. W obecności tlenu procesy rozkładu termicznego PDMAEMA inicjują wcześniejszy rozpad polilaktydu, natomiast obojętny polipropylen degraduje nieco później, gdyż przez pewien okres dostęp energii termicznej jest opóźniany fizycznie przez osłonę z naniesionych warstw.

Podsumowując można stwierdzić, że dla wszystkich rodzajów włókniwy badanych w niniejszej dysertacji stwierdzono wpływ modyfikatorów na proces degradacji termicznej materiału. Możliwe jest więc kontrolowanie temperatur charakterystycznych degradacji termicznej poprzez wprowadzanie odpowiedniego rodzaju modyfikatorów.

4.6 Ocena trwałości naniesionych kompleksów

Kompleksy wytworzone na włókninach PLA oceniono w pod kątem trwałości. Celem badania było określenie stabilności naniesionych warstw w środowisku wodnym oraz ocena ich odporności na degradację i wymywanie składników.

W tabeli 15 przedstawiono wyniki badań trwałości uzyskanych kompleksów. Włókniny namaczano 24 godziny w wodzie destylowanej wykonując analizę wagową przed oraz po inkubacji.

Tabela 15. Wyniki analizy grawimetrycznej trwałości naniesionych warstw

Próbka	Masa przed [g]	Masa po [g]	Ubytek masy [g]	Ubytek masy [%]
1	0,1038	0,1035	0,0003	0,29
1a	0,0828	0,0821	0,0007	0,85
1b	0,0784	0,0784	0	0,00
1c	0,0793	0,0789	0,0004	0,50
1d	0,1247	0,1243	0,0004	0,32
1e	0,04	0,0395	0,0005	1,25
1f	0,0488	0,0484	0,0004	0,82
2	0,1337	0,1334	0,0003	0,22
2a	0,222	0,2201	0,0019	0,86
2b	0,1518	0,1512	0,0006	0,40
2c	0,1859	0,1848	0,0011	0,59
2d	0,2469	0,2466	0,0003	0,12
2e	0,0872	0,0865	0,0007	0,80
2f	0,0979	0,0973	0,0006	0,61

Włókniny polilaktydowe (PLA) niemodyfikowane charakteryzowały się ubytkiem masy na poziomie: 1- 0,22% i 2 0,29%. Ubytek ten można przypisać wymywaniu wolnych włókien, które nie zostały włączone w strukturę włókniny.

Dla włókien PLA modyfikowanych polimerem PDMAEMA (1a i 2a) wykazano znacznie większy ubytek masy. Ubytek masy dla tych włókien wyniósł odpowiednio 0,85–0,86%. Wynik ten można tłumaczyć rozpuszczalnością PDMAEMA w wodzie, co znajduje potwierdzenie w literaturze (Burillo et al., 2007; Stawski, 2023). Naniesienie polimeru na włókniny PLA określono na poziomie około 1,4%, co sugeruje, że część polimeru pozostała na

powierzchni wyrobów włókienniczych. Nerozpuszczony polimer związany jest najprawdopodobniej z frakcją usieciowaną samoistnie promieniowaniem UV, co jest zgodne z literaturą dotyczącą podobnych polimerów metakrylanowych (Bazbouz et al., 2018; Dorota Zielińska, 2018). Analiza trwałości przeprowadzona została po około 2 latach od naniesienia modyfikatora, co dodatkowo mogło wpłynąć na utrwalenie sieci. Mechanizm ten wymaga jednak dalszych badań eksperymentalnych.

Kompleksy osadzone na włókninach PLA wykazały wyższą trwałość w porównaniu z samą warstwą PDMAEMA. Ubytek masy był w ich przypadku zależny od zastosowanego metalu, ale zawsze niższy niż w próbkach zawierających tylko PDMAEMA (z wyjątkiem próbki 1e – kompleksowanej $ZnSO_4 \times 7H_2O$).

Świadczy to o uzyskaniu trwałych kompleksów polimer-metal oraz ich nierozpuszczalności w środowisku wodnym. Zakłada się, że ubytki masy mogły być związane z wymywaniem niezwiązanych jonów metali podczas badania.

Przeprowadzona analiza trwałości potwierdziła obecność trwałych kompleksów polimer-metal na funkcjonalizowanych włókninach polilaktydowych. Trwałe kompleksy polimer-metal na włókninach PLA mogą znaleźć zastosowanie w materiałach, gdzie wysoka odporność na wymywanie i stabilność w środowisku wodnym są kluczowe dla zapewnienia długotrwałej funkcjonalności.

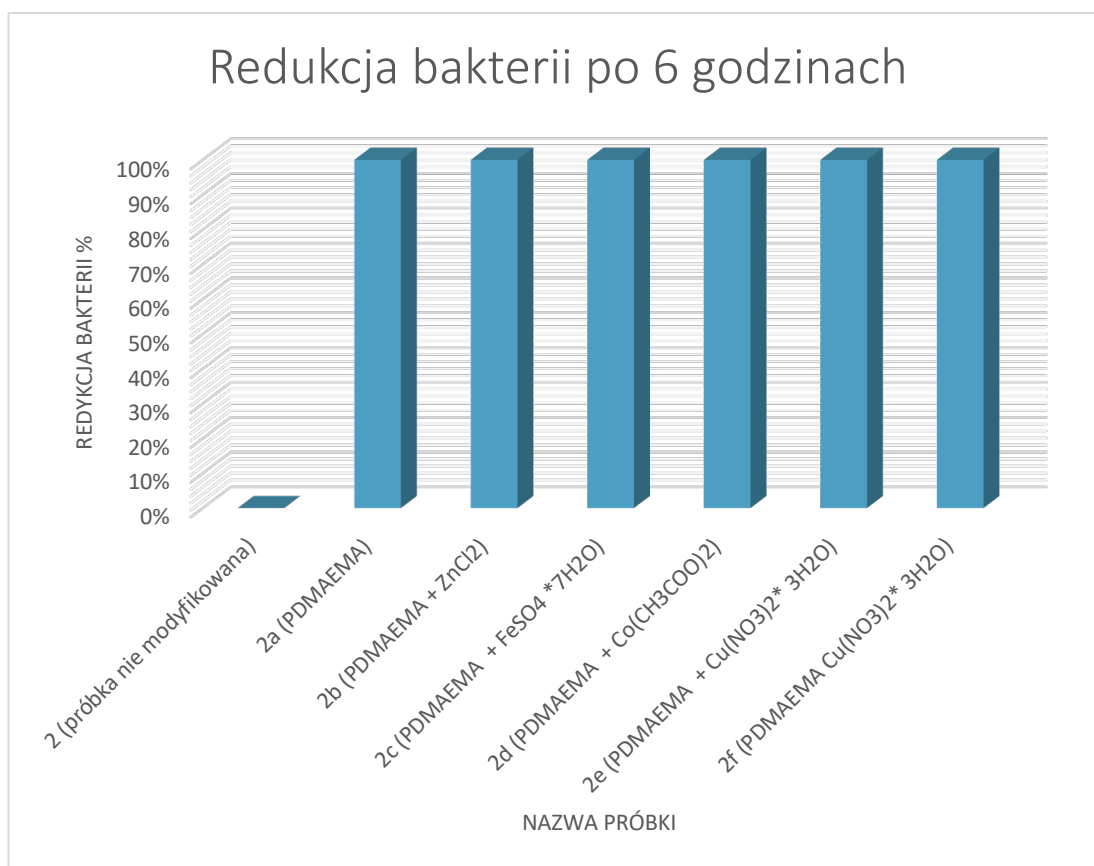
4.7 Ocena właściwości bioaktywnych wybranych włókien

4.7.1 Badania aktywności antybakteryjnej włókien polilaktydowych

Badania aktywności antybakteryjnej włókien poddanych kompleksowaniu *in situ* przeorowadzano w oparciu o Normę ASTM E2149-10 zgodnie z opisem zamieszczonym w podrozdziale 3.5.II.1. Do badań wytypowano włókniny polilaktydowe o masie powierzchniowej $120 \frac{g}{m^2}$, które zostały poddane kompleksowaniu za pomocą każdego z możliwych układów, opisanych w powyższej pracy. Wybór ten uzasadniono optymalną strukturą wytworzonych kompleksów.

Tabela 16. Wyniki testów antybakteryjnych modyfikowanych włókien - Mikroorganizm testowy E. coli (DSM 1576). Określenie aktywności przeciwdrobnoustrojowej unieruchomionych środków przeciwdrobnoustrojowych w dynamicznych warunkach kontaktu (Metoda ASTM E2149). Badania zostały przeprowadzone w Narodowym Instytucie Zdrowia, Środowiska i Żywności w Mariborze (Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano, Maribor, Słowenia)

	CFU/ml			
Przedział czasowy	t0	t1	Redukcja %	Log10 Redukcja bakterii
Culture only (DK)	1,83E+05	1,73E+05	-	-
2	/	7,06E+05	0	-
2a	/	0,00E+00	100	4
2b	/	0,00E+00	100	4
2c	/	0,00E+00	100	4
2d	/	0,00E+00	100	4
2e	/	0,00E+00	100	4
2f	/	0,00E+00	100	4



Rysunek 68. Wyniki procentowej redukcji bakterii dla *Escherichia Coli* (DSM 1576) zgodnie z Normą ASTM E2149-10.

Analizując wyniki badań aktywności antybakteryjnej modyfikowanych włókien stwierdzono, że wszystkie włókniny wykazały 100 % aktywność bakteriobójczą wobec bakterii *Echerichia Coli*, osiągając redukcję 4Log₁₀ (Tabela 16). Redukcja bakterii nastąpiła po 6 godzinach ekspozycji.

Właściwości przeciwbakteryjne trzeciorzędowego PDMAEMA zostały dokładnie zbadane i opisane przez Rawlinson (Rawlinson et al., 2010). W szeregu analiz wykazano, że PDMAEMA skutecznie hamuje wzrost bakterii Gram-ujemnych, takich jak *E. coli*, natomiast jego działanie wobec bakterii Gram-dodatnich jest zmienne.

Analiza literatury (Huang et al., 2007b; Sahnoun et al., 2005) wskazuje, że czas ekspozycji, stopień zaszczepienia oraz masa cząsteczkowa polimeru mają istotny wpływ na skuteczność antybakteryjną. Wyższa masa cząsteczkowa PDMAEMA zwiększa jego działanie przeciwdrobnoustrojowe, co znalazło potwierdzenie także w niniejszej pracy.

W badaniach Gutarowskiej i współautorów (Gutarowska et al., 2015) modyfikowano włókniny PLA przy użyciu PDMAEMA oraz jego kompleksów z miedzią (PDMAEMA-Cu). Próbkki zawierające 1,1% PDMAEMA wykazywały redukcję bakterii na poziomie około 40%

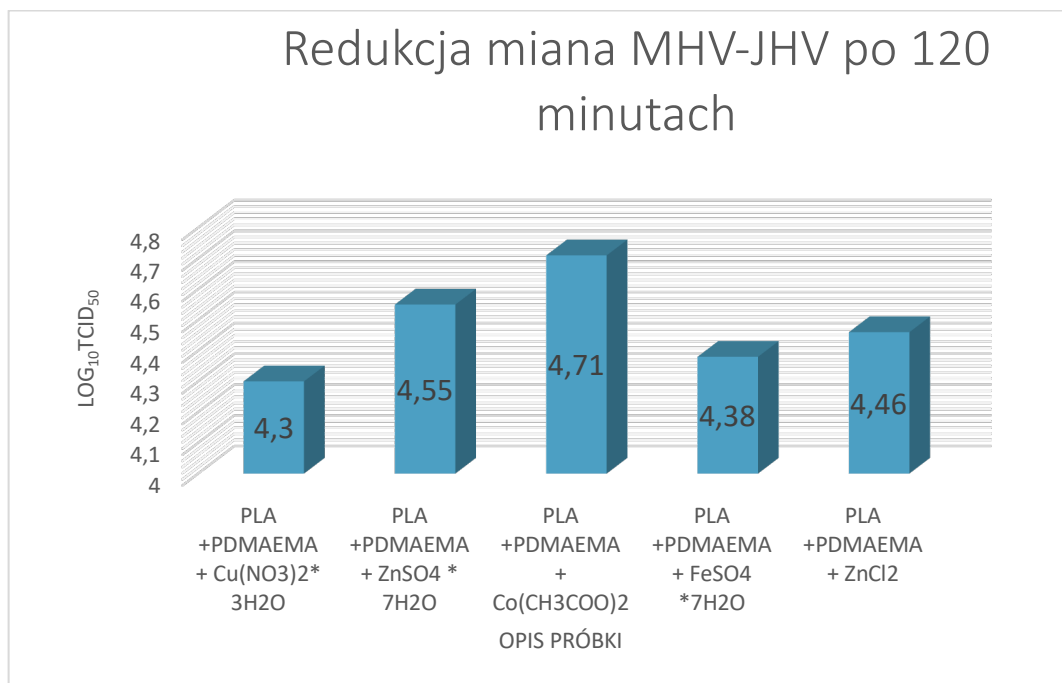
po 8 godzinach ekspozycji. Zwiększenie naniesienia polimeru do 2,7% spowodowało wzrost redukcji bakterii do 80%. Natomiast kompleksowanie PDMAEMA za pomocą miedzi zapewniło 100% redukcję bakterii po 8 godzinach.

Wyniki badań wskazują, że ilość naniesionej PDMAEMA istotnie poprawia jego właściwości antybakteryjne, co pozwala na pełną eliminację bakterii w odpowiednio zmodyfikowanych próbkach.

W niniejszej pracy PDMAEMA poddano czwartorzędowaniu w celu poprawy jego właściwości przeciwdrobnoustrojowych. Jednakże nie zaobserwowano istotnych różnic w aktywności antybakteryjnej próbek kompleksowanych różnymi metalami, ponieważ wszystkie modyfikowane włókniny charakteryzowały się 100% redukcją bakterii (Rysunek 68).

4.7.2 Badania aktywności antywirusowej włóknin polilaktydowych

Badania aktywności przeciwwirusowej włóknin poddanych kompleksowaniu in situ przeprowadzono zgodnie z normą ISO 18184:2019, wedle opisu, który zamieszczono w podrozdziale 3.5.11.2.



Rysunek 69. Własności wirusobójcze określone WG NORMY ISO 18184: 2019. Badania przeprowadzone przez Wojskowy Instytut Higieny i Epidemiologii im. gen. Karola Kaczkowskiego w Warszawie.

Wszystkie badane materiały wykazały bardzo dobrą aktywność przeciwwirusową wobec mysiego koronawirusa (MHV), osiągając redukcję ≥ 3 log (przy założeniu ogólnym: redukcja ≥ 2 log (dobra) bądź ≥ 3 log (bardzo dobra)) (Rysunek 69).

Tabela 17. Czynniki redukcji miana wirusa i odpowiedni procent inaktywacji

Układ kompleksowy	Redukcja logarytmiczna (\log_{10})	Czynnik redukcji	Procent inaktywacji wirusa
PDMAEMA+ Cu (NO ₃) ₂ *3H ₂ O	4,3	19 952,62	99,99455 %
PDMAEMA + ZnSO ₄ * 7H ₂ O	4,55	35 481,34	99,99718 %
PDMAEMA + Co (CH ₃ COO) ₂	4,71	51 286,14	99,99805 %
PDMAEMA + ZnSO ₄ * 7H ₂ O	4,38	23 988,33	99,99583 %
PDMAEMA + ZnCl ₂	4,46	28 840,32	99,99653 %

Czynnik redukcji miana wirusa i odpowiadające mu dane procentowe (Tabela 17) opracowano na podstawie danych literaturowych (Jacinto et al., 2024), aby w pełni zobrazować wysoką aktywność przeciwwirusową modyfikowanych tekstyliów.

Poziom redukcji ≥ 3 log spełnia kryteria bardzo dobrej aktywności przeciwwirusowej określone w literaturze oraz normie ISO 18184:2019. Do tej pory brak jest opublikowanych badań dotyczących właściwości przeciwwirusowych tekstyliów modyfikowanych kompleksami PDMAEMA-metal, co czyni powyższe wyniki istotnym uzupełnieniem literatury badawczej.

W literaturze przebadano igłowane włókniny wiskozowe oraz tkaniny poliestrowe i bawełniane na których osadzono warstwę miedzi za pomocą napyłania w polu magnetycznym. Badacze dowiedli, że włóknina igłowana nie wykazała aktywności przeciwko koronawirusowi (MHV). Tkaniny poliestrowe oraz bawełniane z osadzoną warstwą miedzi charakteryzowały się niską aktywnością przeciwwirusową (redukcja 1 log) wobec mysiego koronawirusa (MHV)(Cieślak et al., 2022, 2023)

W pracy (Cieślak et al., 2023) podkreślano istotność podłoża poddanego modyfikacji w uzyskaniu aktywności antywirusowej. Efekt przeciwwirusowy zależy nie tylko od zawartości modyfikatora, ale również od struktury materiału tekstylnego. Zaznaczono, że różne materiały tekstylne modyfikowane w ten sam sposób mogą wykazywać różną aktywność przeciwko tym

samym wirusom. Projektowanie materiałów tekstylnych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych powinno zatem uwzględniać strukturę materiałów włókienniczych (Cieślak et al., 2023)

Istotnym badaniem w kontekście niniejszej rozprawy jest również publikacja traktująca o kompleksach polietylenoiminy (PEI) (polimer kationowy zawierający cząsteczki NH_3^+) z dwuwartościową solą miedzi. Badacze modyfikowali włókniny polipropylenowe za pomocą w.w kompleksu. Powłoka PEI/ Cu^{2+} wykazała wyższą zdolność do redukcji miana mysiego koronawirusa (4log) niż próbka PP-PEI (2log) po 120 minutach ekspozycji na koronawirusa. Podkreślono istotność tworzenia kompleksu z jonami miedzi w celu uzyskania bardzo dobrej aktywności antywirusowej (Calais et al., 2023).

Dokonując przeglądu literaturowego na potrzeby niniejszej rozprawy doktorskiej, zauważono, że badania bezpośrednio dotyczące testowania tekstyliów przeciwko MHV są ograniczone. Jednak opisane wyżej publikacje (Calais et al., 2023; Cieślak et al., 2022, 2023; Jacinto et al., 2024) dostarczyły cennych informacji porównawczych na temat potencjalnych strategii stosowania metali oraz ich kompleksów wobec MHV.

Warto podkreślić, że wyniki uzyskane w niniejszej rozprawie wykazują wyraźną przewagę modyfikowanych włókien PDMAEMA-metal nad materiałami opisywanymi w literaturze, pod względem skuteczności przeciwwirusowej (wobec mysiego koronawirusa MHV).

Dodatkowo komórki testowe w trakcie badań były obserwowane pod mikroskopem, aby sprawdzić, czy nie posiadają oznak uszkodzenia, które nie jest spowodowane przez wirusa, a przez materiał testowy.

Badania wykazały, że wszystkie włókniny modyfikowane wykazały umiarkowaną toksyczność w badaniu *in vitro*. Wynik ten może wskazywać na obecność substancji umiarkowanie toksycznych, pochodzących z badanej włókniny, które oddziałują na komórki wykorzystywane w badaniu. Umiarkowana toksyczność oznacza, że substancja wykazuje negatywny wpływ na komórki, jednak mieści się on w tolerowanych granicach dla eksperymentalnych dawek terapeutycznych.

PDMAEMA, będąc polimerem polikationowym, wykazuje umiarkowaną cytotoksyczność, zależną od jego struktury molekularnej, stopnia modyfikacji (np. czwartorzędowania), rodzaju komórek oraz warunków eksperymentalnych (Jones et al., 2004; Yancheva et al., 2007).

Natomiast kompleksy z metalami wykazują zróżnicowaną cytotoksyczność w zależności od rodzaju metalu (Kontoghiorghes, 2020; Nakamura et al., 2017; Sodhi & Paul, 2019).

Stosowanie wyrobów włókienniczych, które są potencjalnie toksyczne, wynika z ich unikalnych właściwości, które w wielu zastosowaniach przewyższają ryzyko związane z ich toksycznością. Kluczową rolę odgrywa tutaj kontrola dawki, formy chemicznej i sposobu aplikacji, które minimalizują ryzyko dla zdrowia człowieka.

Badania wykazały, że modyfikacja tekstyliów kompleksami PDMAEMA-metal oferuje obiecujące właściwości przeciwwirusowe, nie wykazując znaczącej toksyczności. Wyniki badań wskazują na potencjalne zastosowanie modyfikowanych tekstyliów w biomedycynie oraz ochronie zdrowia, gdzie wysoka skuteczność przeciwwirusowa i akceptowalny poziom toksyczności są kluczowymi czynnikami.

5 Podsumowanie i wnioski

Niniejsza praca skupia się na znalezieniu drogi rozwiązania rzeczywistego problemu, polegającego na poszukiwaniu odpowiedzi na rosnącą odporność mikroorganizmów na środki służące ich zwalczaniu. Aktualnie stosowane środki biobójcze skupiają się najczęściej na oddziaływaniu na wybrany rodzaj lub grupę drobnoustrojów. Tymczasem rozwiązanie opracowane w niniejszej dysertacji proponuje materiał bazujący na biodegradowalnym polilaktydzie, który ma oferować szeroką aktywność biologiczną łączącą działanie (I) bioaktywnego polimeru z azotem trzeciorzędowym, (II) wybranych metali, oraz (III) czwartorzędowych soli amoniowych.

Opracowano schemat modyfikacji bazowych włókien, który polega na nakładaniu warstw etapowo, metodą natryskiwania, stosując popularne i tanie rozpuszczalniki – wodę i etanol. Zaproponowany sposób jest łatwy i tani z praktycznego punktu widzenia, nie wymaga projektowania nowych urządzeń, ani opracowywania specjalistycznej aparatury.

Do potwierdzenia struktury otrzymanych materiałów zastosowano nowoczesne techniki analityczne służące do badania struktury warstw zewnętrznych – spektroskopię odbiciową w podczerwieni (FTIR), mikroskopię elektronową SEM, analizę elementarną przy wykorzystaniu mikroanalizy rentgenowskiej EDX, oraz atomową spektrometrię absorpcyjną (ASA). Przy wykorzystaniu powyższych technik potwierdzono istnienie trwałej struktury polimerowo – metalicznej na powierzchni włókniny polilaktydowej.

Wykazano istnienie wpływu ilości i rodzaju naniesionych warstw na właściwości termiczne materiału z PLA. Zastosowane modyfikacje pozwalają wpływać na temperatury charakterystyczne rozkładu termicznego włókniny w zakresie do 25°C w stosunku do niemodyfikowanej włókniny.

W kolejnej części pracy przeprowadzono badania aktywności biologicznej materiału po wprowadzeniu warstw aktywnych. W wyniku tych analiz otrzymano wyniki potwierdzające efekt biobójczy modyfikatorów w stosunku do bakterii *Escherichia Coli* oraz koronawirusa mysiego (MHV – JHM).

Powyżej opisana seria modyfikacji i eksperymentów doprowadziła do sformułowania następujących wniosków:

1. Zastosowanie standardowych technik modyfikacji w postaci natryskiwania pozwala na otrzymanie trwałej struktury polimerowo – metalicznej [poli(metakrylan-N,N-dimetyloaminoetylu) – metal dwuwartościowy, taki jak cynk, żelazo, miedź, czy

kobalt] na powierzchni włókniny polilaktydowej. Struktura tego rodzaju warstwy podwójnej jest możliwa do analizy i kontroli przy zastosowaniu instrumentalnych technik badania warstwy wierzchniej materiałów (FITR, EDX, SEM, ASA).

2. W pracy wykazano, iż tworzenie struktur polimerowo – metalicznych jest możliwe na włókninach polilaktydowych produkowanych technologią spunbond o różnych masach powierzchniowych. Jednakże wprowadzanie tego rodzaju układów jest możliwe także na innych płaskich materiałach włókienniczych, co potwierdzono modyfikując igłowaną włókninę polipropylenową.
3. Właściwości termiczne włókien PLA i PP zmodyfikowanych według procedury zaproponowanej w pracy mogą być kontrolowane w zakresie zmian temperatury połówkowego rozkładu na poziomie do 25°C w stosunku do materiału niemodyfikowanego. Skala ostatecznego efektu termicznego a także jego kierunek zależą od wprowadzonego układu polimer modyfikujący – metal, a także od struktury chemicznej bazowego tworzywa włókniny. Należy, jednakże zwrócić uwagę, iż sposób rozkładu termicznego głównego materiału nie ulega zmianie, ale modyfikacja powoduje przesunięcia temperatur charakterystycznych.
4. Testy rozpuszczalności opracowanych układów potwierdzają, iż otrzymuje się na powierzchni włókien we włókninie nierozpuszczalny kompleks polimerowo – metaliczny, który może być wykorzystany jako trwały modyfikator do płaskich wyrobów włókienniczych bez konieczności wytwarzania oddziaływań chemicznych bądź fizycznych pomiędzy włóknem a modyfikatorem.
5. Wytworzone w pracy struktury: włóknina biodegradowalna – polimer bioaktywny – metal, wykazują oddziaływania biobójcze w stosunku do bakterii *Escherichia Coli* oraz wirusa MHV – JHM (koronawirusa mysiego). Następuje tutaj połączone oddziaływanie trzech czynników: azotu trzeciorzędowego z grupy bocznej poli(metakrylanu-N, N-dimetyloaminoetylu), czwartorzędowej soli amoniowej wytworzonej na tym azocie, oraz metalu z wybranej grupy.

Można więc stwierdzić, że w pracy wykazano możliwość wytworzenia włókien funkcjonalizowanych układami kompleksowymi poli(metakrylanu-N, N-dimetyloaminoetylowego) z metalami dwuwartościowymi o właściwościach biologicznie aktywnych, skutecznie hamujących wzrost szkodliwych bakterii oraz wirusów, założona hipoteza badawcza została więc potwierdzona.

Uzyskane wyniki badań stały się podstawą uzyskanego patentu pt. *Sposób wytwarzania płaskich wyrobów włókienniczych o właściwościach antybakteryjnych i przeciwwirusowych*. Patent na otrzymany wynalazek potwierdza potencjał aplikacyjny opracowanego rozwiązania w dziedzinie biomateriałów o wysokiej skuteczności bioaktywnej.

Bibliografia

Poniższa bibliografia zawiera 205 pozycji literatury naukowej.

- Abney, S. E., Ijaz, M. K., McKinney, J., & Gerba, C. P. (2021). Laundry Hygiene and Odor Control: State of the Science. *Applied and Environmental Microbiology*, 87(14), 1–12. <https://doi.org/10.1128/AEM.03002-20>
- Ajaya Bhattarai. (2020). A Review on Polyelectrolytes (PES) and Polyelectrolyte Complexes (PECs). *International Journal of Engineering Research And*, V9(08). <https://doi.org/10.17577/IJERTV9IS080112>
- Albrecht, W., Fuchs, Hilmar., Kittelmann, Walter., & Lünenschloss, J. (2003). *Nonwoven fabrics*. Wiley-VCH.
- Ali, A., Baheti, V., Militky, J., Khan, Z., Tunakova, V., & Naeem, S. (2018). *Copper coated multifunctional cotton fabrics*. 48(2), 448–464. <https://doi.org/10.1177/1528083717732076>
- Aljarrah, M. T., Al-Harashsheh, M. S., Mayyas, M., & Alrebaki, M. (2018). In situ synthesis of quaternary ammonium on silica-coated magnetic nanoparticles and its application for the removal of uranium (VI) from aqueous media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 5662–5669. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.08.070>
- Almehizia, A. A., Alkahtani, H. M., Al-Omar, M. A., Obaidullah, A. J., Bhat, M. A., Alrasheed, L. S., Naglah, A. M., Younes, A. A. O., Alsuhaibani, A. M., Refat, M. S., Adam, A. M. A., El-Sayed, M. Y., & Asla, K. A. (2023). Synthesis, Spectroscopic Characterization and Thermal Studies of Polymer-Metal Complexes Derived from Modified Poly Styrene-Alt-(Maleic Anhydride) as a Prospects for Biomedical Applications. *Crystals*, 13(5), 728. <https://doi.org/10.3390/CRYST13050728/S1>
- Alsabri, A., Tahir, F., & Al-Ghamdi, S. G. (2022). Environmental impacts of polypropylene (PP) production and prospects of its recycling in the GCC region. *Materials Today: Proceedings*, 56, 2245–2251. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.11.574>
- Ambrosch, A., Wahrburg, K., & Klawonn, F. (2019). Bacterial load and pathogenic species on healthcare personnel attire: implications of alcohol hand-rub use, profession, and time of duty. *The Journal of Hospital Infection*, 101(4), 414–421. <https://doi.org/10.1016/J.JHIN.2018.10.017>

- Andreeva, L. N., Bushin, S. V., Bezrukova, M. A., Nekrasova, T. N., Imanbaev, R. T., Pautov, V. D., Nazarova, O. V., Zolotova, Y. I., & Panarin, E. F. (2012). Conformation properties of poly(-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) macromolecules in various solvents. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85(3), 417–425. <https://doi.org/10.1134/S1070427212030172/METRICS>
- Arkaban, H., Barani, M., Akbarizadeh, M. R., Chauhan, N. P. S., Jadoun, S., Soltani, M. D., & Zarrintaj, P. (2022). Polyacrylic Acid Nanoplatfoms: Antimicrobial, Tissue Engineering, and Cancer Theranostic Applications. *Polymers 2022, Vol. 14, Page 1259*, 14(6), 1259. <https://doi.org/10.3390/POLYM14061259>
- ASTM E2149-10. (2013). Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions. In *ASTM International: West Conshohocken*. <https://doi.org/10.1520/E2149-10>
- Asyraf, M. R. M., Ishak, M. R., Syamsir, A., Amir, A. L., Nurazzi, N. M., Norrahim, M. N. F., Asrofi, M., Rafidah, M., Ilyas, R. A., Rashid, M. Z. A., & Razman, M. R. (2023). Filament-wound glass-fibre reinforced polymer composites: Potential applications for cross arm structure in transmission towers. *Polymer Bulletin*, 80(2), 1059–1084. <https://doi.org/10.1007/S00289-022-04114-4/METRICS>
- Attwa, M., Tantawy, H., & Elbasuney, S. (2024). Customized Green Energetic Tetra(Imidazole)Copper(II) Nitrate (Cu-Im) Complex/Ammonium Nitrate Co-crystal: A Novel Reactive Halogen-Free Oxidizer with Superior Stability and Decomposition Kinetics. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. <https://doi.org/10.1007/S10904-024-03139-8>
- Bache, S. E., MacLean, M., Gettinby, G., Anderson, J. G., MacGregor, S. J., & Taggart, I. (2013). Quantifying bacterial transfer from patients to staff during burns dressing and bed changes: implications for infection control. *Burns : Journal of the International Society for Burn Injuries*, 39(2), 220–228. <https://doi.org/10.1016/J.BURNS.2012.12.005>
- Bahojb Noruzi, E., Kheirkhahi, M., Shaabani, B., Geremia, S., Hickey, N., Asaro, F., Nitti, P., & Kafil, H. S. (2019). Design of a Thiosemicarbazide-Functionalized Calix[4]arene Ligand and Related Transition Metal Complexes: Synthesis, Characterization, and Biological Studies. *Frontiers in Chemistry*, 7. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2019.00663>
- Barbracki, A., Czajka, R., Józwiak, K., & Kachlicki, T. (2007). Mikroskopia elektronowa. *Mikroskopia Elektronowa*, 7–12. <https://w.bibliotece.pl/1616905/Mikroskopia+elektronowa>

- Bazbouz, M. B., Liang, H., & Tronci, G. (2018). A UV-cured nanofibrous membrane of vinylbenzylated gelatin-poly(ϵ -caprolactone) dimethacrylate co-network by scalable free surface electrospinning. *Materials Science and Engineering: C*, *91*, 541–555. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2018.05.076>
- Bergaliyeva, S., Sales, D. L., Jiménez Cabello, J. M., Burgos Pintos, P., Fernández Delgado, N., Marzo Gago, P., Zammit, A., & Molina, S. I. (2023). Thermal and Mechanical Properties of Reprocessed Polylactide/Titanium Dioxide Nanocomposites for Material Extrusion Additive Manufacturing. *Polymers*, *15*(16). <https://doi.org/10.3390/polym15163458>
- Berktold, M., Mayr, A., Obwegeser, A., Lass-Flörl, C., Kreidl, P., & Orth-Höller, D. (2018). Long-sleeved medical workers' coats and their microbiota. *American Journal of Infection Control*, *46*(12), 1408–1410. <https://doi.org/10.1016/J.AJIC.2018.04.230>
- Bhat, G., & Parikh, D. V. (2010). Biodegradable materials for nonwovens. *Applications of Nonwovens in Technical Textiles*, 46–62. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-437-1.50003-3>
- Bielawski, C. W., & Grubbs, R. H. (2007). Living ring-opening metathesis polymerization. *Progress in Polymer Science*, *32*(1), 1–29. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2006.08.006>
- Blackburn, R. S. (2005). Biodegradable and sustainable fibres. In *Biodegradable and Sustainable Fibres: A Volume in Woodhead Publishing Series in Textiles*. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845690991>
- Bockmühl, D. P., Schages, J., & Rehberg, L. (2019). Laundry and textile hygiene in healthcare and beyond. *Microbial Cell*, *6*(7), 299. <https://doi.org/10.15698/MIC2019.07.682>
- Bonkovoski, L. C., Martins, A. F., Bellettini, I. C., Garcia, F. P., Nakamura, C. V., Rubira, A. F., & Muniz, E. C. (2014). Polyelectrolyte complexes of poly[(2-dimethylamino) ethyl methacrylate]/chondroitin sulfate obtained at different pHs: I. Preparation, characterization, cytotoxicity and controlled release of chondroitin sulfate. *International Journal of Pharmaceutics*, *477*(1–2), 197–207. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2014.10.017>
- Borsukiewicz, J., & Zieliński, R. (2011). *ZASTOSOWANIE MODYFIKOWANYCH NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH DO OBNIŻANIA TWARDOSCI WODY*.
- Brycki, B., Koziróg, A., Kowalczyk, I., Pospieszny, T., Materna, P., & Marciniak, J. (2017). Synthesis, Structure, Surface and Antimicrobial Properties of New Oligomeric Quaternary

- Ammonium Salts with Aromatic Spacers. *Molecules* 2017, Vol. 22, Page 1810, 22(11), 1810. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES22111810>
- Buffet-Bataillon, S., Tattevin, P., Bonnaure-Mallet, M., & Jolivet-Gougeon, A. (2012). Emergence of resistance to antibacterial agents: the role of quaternary ammonium compounds--a critical review. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 39(5), 381–389. <https://doi.org/10.1016/J.IJANTIMICAG.2012.01.011>
- Burillo, G., Bucio, E., Arenas, E., & Lopez, G. P. (2007). Temperature and pH-Sensitive Swelling Behavior of Binary DMAEMA/4VP Grafts on Poly(propylene) Films. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(2), 214–219. <https://doi.org/10.1002/MAME.200600394>
- Bütün, V., Armes, S. P., & Billingham, N. C. (2001). Synthesis and aqueous solution properties of near-monodisperse tertiary amine methacrylate homopolymers and diblock copolymers. *Polymer*, 42(14), 5993–6008. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00066-0)
- Calais, G. B., Rocha Neto, J. B. M., Bataglioli, R. A., Chevalier, P., Tsukamoto, J., Arns, C. W., Mantovani, D., & Beppu, M. M. (2023). Bioactive textile coatings for improved viral protection: A study of polypropylene masks coated with copper salt and organic antimicrobial agents. *Applied Surface Science*, 638, 158112. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2023.158112>
- Chan, V. W. M., So, S. Y. C., Chen, J. H. K., Yip, C. C. Y., Chan, K. H., Chu, H., Chung, T. W. H., Sridhar, S., To, K. K. W., Chan, J. F. W., Hung, I. F. N., Ho, P. L., & Yuen, K. Y. (2020). Air and environmental sampling for SARS-CoV-2 around hospitalized patients with coronavirus disease 2019 (COVID-19). *Infection Control & Hospital Epidemiology*, 41(11), 1258–1265. <https://doi.org/10.1017/ICE.2020.282>
- Chen, X., Xu, C., Xiang, Q., Wang, S., Li, J., & Hua, Y. (2023). The effect of the zinc salt on the electrochemical behaviors of Zn in ChCl-urea deep eutectic solvent. *Ionics*, 29(3), 1255–1265. <https://doi.org/10.1007/s11581-023-04879-2>
- Cheng, C., Dai, J., Li, Z., & Feng, W. (2020). Preparation and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Oriented Fiber Arrays by Electrospinning. *Materials* 2020, Vol. 13, Page 3860, 13(17), 3860. <https://doi.org/10.3390/MA13173860>
- Cheng, Z., Zhu, X., Shi, Z. L., Neoh, K. G., & Kang, E. T. (2005). Polymer Microspheres with Permanent Antibacterial Surface from Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(18), 7098–7104. <https://doi.org/10.1021/IE050225O>

- Chetia, J. R., Maullick, M., Dutta, A., & Dass, N. N. (2004). Role of poly(2-dimethylaminoethylmethacrylate) salt as solid state ionics. *Materials Science and Engineering: B*, *107*(2), 134–138. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2003.10.113>
- Chin, A. W. H., Chu, J. T. S., Perera, M. R. A., Hui, K. P. Y., Yen, H. L., Chan, M. C. W., Peiris, M., & Poon, L. L. M. (2020). Stability of SARS-CoV-2 in different environmental conditions. *The Lancet Microbe*, *1*(1), e10. [https://doi.org/10.1016/S2666-5247\(20\)30003-3](https://doi.org/10.1016/S2666-5247(20)30003-3)
- Chircov, C., Bejenaru, I. T., Nicoară, A. I., Bîrcă, A. C., Oprea, O. C., & Tihăuan, B. (2022). Chitosan-Dextran-Glycerol Hydrogels Loaded with Iron Oxide Nanoparticles for Wound Dressing Applications. *Pharmaceutics*, *14*(12), 2620. <https://doi.org/10.3390/PHARMACEUTICS14122620/S1>
- Cieślak, M., Kowalczyk, D., Baranowska-Korczyk, A., Kamińska, I., Krzyżowska, M., Janicka, M., & Kubacki, J. (2023). Viscose nonwoven fabric with copper and its multifunctional properties. *Cellulose*, *30*(15), 9843–9859. <https://doi.org/10.1007/S10570-023-05454-8/TABLES/7>
- Cieślak, M., Kowalczyk, D., Krzyżowska, M., Janicka, M., Witczak, E., & Kamińska, I. (2022). Effect of Cu Modified Textile Structures on Antibacterial and Antiviral Protection. *Materials 2022, Vol. 15, Page 6164*, *15*(17), 6164. <https://doi.org/10.3390/MA15176164>
- Creutz, S., Teyssié, P., & Jérôme, R. (1997). Living Anionic Homopolymerization and Block Copolymerization of (Dimethylamino)ethyl Methacrylate. *Macromolecules*, *30*(1), 6–9. <https://doi.org/10.1021/MA961009H>
- Cubas, A. L. V., Moecke, E. H. S., Provin, A. P., Dutra, A. R. A., Machado, M. M., & Gouveia, I. C. (2023). The Impacts of Plastic Waste from Personal Protective Equipment Used during the COVID-19 Pandemic. *Polymers 2023, Vol. 15, Page 3151*, *15*(15), 3151. <https://doi.org/10.3390/POLYM15153151>
- Das, I., Lambert, P., Hill, D., Noy, M., Bion, J., & Elliott, T. (2002). Carbapenem-resistant Acinetobacter and role of curtains in an outbreak in intensive care units. *Journal of Hospital Infection*, *50*(2), 110–114. <https://doi.org/10.1053/jhin.2001.1127>
- Dejene, B. K. (2024). Biosynthesized ZnO nanoparticle-functionalized fabrics for antibacterial and biocompatibility evaluations in medical applications: A critical review. *Materials Today Chemistry*, *42*, 102421. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2024.102421>
- Determining the molecular weight of a polymer from intrinsic viscosity measurements | PHYWE.* (n.d.). Retrieved 4 November 2024, from <https://www.phywe.com/experiments->

sets/university-experiments/determining-the-molecular-weight-of-a-polymer-from-intrinsic-viscosity-measurements_11003_12036/

- Dhanaraj, C. J., & Nair, M. S. (2014). Synthesis and characterization of cobalt(II) and zinc(II) complexes of poly(3-nitrobenzylidene-1-naphthylamine-co-succinic anhydride). *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 479–485. <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2011.10.006>
- Dixit, S., Varshney, S., Gupta, D., & Sharma, S. (2023). Textiles as fomites in the healthcare system. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 107(12), 3887–3897. <https://doi.org/10.1007/S00253-023-12569-2>
- Djukić-Vuković, A., Mladenović, D., Ivanović, J., Pejin, J., & Mojović, L. (2019). Towards sustainability of lactic acid and poly-lactic acid polymers production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 108, 238–252. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.03.050>
- Dorota Zielińska. (2018). *Zastosowanie poli(metakrylanu-N,N-dimetyloaminoetylenowego) do otrzymania włóknin* [Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej]. <https://doi.org/10.34658/tex.2018.74.87-103>
- Drewry, J. A., & Gunning, P. T. (2011). Recent advances in biosensory and medicinal therapeutic applications of zinc(II) and copper(II) coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(3–4), 459–472. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2010.10.018>
- Dyer, C., Hutt, L. P., Burky, R., & Joshi, L. T. (2019). Biocide Resistance and Transmission of *Clostridium difficile* Spores Spiked onto Clinical Surfaces from an American Health Care Facility. *Applied and Environmental Microbiology*, 85(17). <https://doi.org/10.1128/AEM.01090-19>
- Efimova, D. Y., Shibalovich, V. G., & Nikolaev, A. F. (2001). Study of Polymerization of Ammonium Salts of N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate by Differential Scanning Calorimetry. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74(1), 127–130. <https://doi.org/10.1023/A:1012720722405/METRICS>
- Eisenberg, A., & Rinaudo, M. (1990). Polyelectrolytes and ionomers. In *Polymer Bulletin* (Vol. 24, Issue 6). Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/BF00300165/METRICS>
- El-Sonbati, A. Z., Diab, M. A., & El-Bindary, A. A. (2012). Stoichiometry of Polymer Complexes. In Alessio Innocenti (Ed.), *Stoichiometry and Research: The Importance of Quantity in Biomedicine* (pp. 147–148). www.intechopen.com
- Ezzayani, K., Ben Khelifa, A., Ben Taheur, F., Guergueb, M., Mansour, A., Daran, J. C., & Nasri, H. (2021). Building-up novel coordination polymer with magnesium porphyrin: Synthesis, molecular structure, photophysical properties and spectroscopic

- characterization. Potential application as antibacterial agent. *Inorganica Chimica Acta*, 514, 119960. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2020.119960>
- Fanini, L., & Guittard, A. (2021). On single use plastic straws: Pre-ban findings on touristic beaches in Crete. *Marine Pollution Bulletin*, 171, 112790. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2021.112790>
- Flieger, J., Pasieczna-Patkowska, S., Żuk, N., Panek, R., Korona-Głowniak, I., Suśniak, K., Pizoń, M., & Franus, W. (2024). Characteristics and Antimicrobial Activities of Iron Oxide Nanoparticles Obtained via Mixed-Mode Chemical/Biogenic Synthesis Using Spent Hop (*Humulus lupulus* L.) Extracts. *Antibiotics* 2024, Vol. 13, Page 111, 13(2), 111. <https://doi.org/10.3390/ANTIBIOTICS13020111>
- Fournier, D., Hoogenboom, R., Thijs, H. M. L., Paulus, R. M., & Schubert, U. S. (2007). Tunable pH- and temperature-sensitive copolymer libraries by reversible addition-fragmentation chain transfer copolymerizations of methacrylates. *Macromolecules*, 40(4), 915–920. <https://doi.org/10.1021/MA062199R/ASSET/IMAGES/MEDIUM/MA062199RN00001.GIF>
- Galvin, J., Almatroudi, A., Vickery, K., Deva, A., Lopes, L. K. O., Costa, D. de M., & Hu, H. (2016). Patient shoe covers: Transferring bacteria from the floor onto surgical bedsheets. *American Journal of Infection Control*, 44(11), 1417–1419. <https://doi.org/10.1016/J.AJIC.2016.03.020>
- Gan, Y. X., Yu, C., Panahi, N., Gan, J. B., & Cheng, W. (2019). Processing Iron Oxide Nanoparticle-Loaded Composite Carbon Fiber and the Photosensitivity Characterization. *Fibers* 2019, Vol. 7, Page 25, 7(3), 25. <https://doi.org/10.3390/FIB7030025>
- Gieldowska, M., Puchalski, M., Szparaga, G., & Krucińska, I. (2020). Investigation of the influence of PLA molecular and supramolecular structure on the kinetics of thermal-supported hydrolytic degradation of wet spinning fibres. *Materials*, 13(9). <https://doi.org/10.3390/MA13092111>
- Gilbert, P., & Moore, L. E. (2005). Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet. *Journal of Applied Microbiology*, 99(4), 703–715. <https://doi.org/10.1111/J.1365-2672.2005.02664.X>
- Goyal, S., Khot, S. C., Ramachandran, V., Shah, K. P., & Musher, D. M. (2019). Bacterial contamination of medical providers' white coats and surgical scrubs: A systematic review. *American Journal of Infection Control*, 47(8), 994–1001. <https://doi.org/10.1016/J.AJIC.2019.01.012>

- Gupta, K. C., Kumar Sutar, A., & Lin, C. C. (2009). Review. Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 13–14(253), 1926–1946. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2009.03.019>
- Gupta, P., Bairagi, N., Priyadarshini, R., Singh, A., Chauhan, D., & Gupta, D. (2017). Bacterial contamination of nurses' white coats after first and second shift. *American Journal of Infection Control*, 45(1), 86–88. <https://doi.org/10.1016/J.AJIC.2016.07.014>
- Gusev, A., Braga, E., Shul'gin, V., Lyssenko, K., Eremenko, I., Samsonova, L., Degtyarenko, K., Kopylova, T., & Linert, W. (2017). Luminescent Properties of Zn and Mg Complexes on N-(2-Carboxyphenyl)salicylideneimine Basis. *Materials 2017*, Vol. 10, Page 897, 10(8), 897. <https://doi.org/10.3390/MA10080897>
- Gutarowska, B., Stawski, D., Skóra, J., Herczyńska, L., Pielech-Przybylska, K., Połowiński, S., & Krucińska, I. (2015). PLA nonwovens modified with poly(dimethylaminoethyl methacrylate) as antimicrobial filter materials for workplaces. *Textile Research Journal*, 85(10), 1083–1094. <https://doi.org/10.1177/0040517514559581>
- Haktaniyan, M., & Bradley, M. (2022). Polymers showing intrinsic antimicrobial activity. *Chemical Society Reviews*, 51(20), 8584–8611. <https://doi.org/10.1039/D2CS00558A>
- Hassan, M. Z., Sturm-Ramirez, K., Rahman, M. Z., Hossain, K., Aleem, M. A., Bhuiyan, M. U., Islam, M. M., Rahman, M., & Gurley, E. S. (2019). Contamination of hospital surfaces with respiratory pathogens in Bangladesh. *PLOS ONE*, 14(10), e0224065. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0224065>
- Hawker, C. J., Bosman, A. W., & Harth, E. (2001). New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chemical Reviews*, 101(12), 3661–3688. <https://doi.org/10.1021/CR990119U>
- Herrera, S. E., Agazzi, M. L., Apuzzo, E., Cortez, M. L., Marmisollé, W. A., Tagliazucchi, M., & Azzaroni, O. (2023). Polyelectrolyte-multivalent molecule complexes: physicochemical properties and applications. *Soft Matter*, 19(11), 2013–2041. <https://doi.org/10.1039/D2SM01507B>
- Hosseini-Yazdi, S. A., Samadzadeh-Aghdam, P., Mirzaahmadi, A., Khandar, A. A., Mahmoudi, G., Ruck, M., Doert, T., Balula, S. S., & Cunha-Silva, L. (2014). Synthesis, crystal structures, spectroscopic and electrochemical studies on Cu(II) and Ni(II) complexes with compartmental nitrogen–oxygen mixed donor ligands. *Polyhedron*, 80, 41–46. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2014.01.015>
- Hsu, L. H., Kwaśniewska, D., Wang, S. C., Shen, T. L., Wieczorek, D., & Chen, Y. L. (2020). Gemini quaternary ammonium compound PMT12-BF₄ inhibits *Candida albicans* via

- regulating iron homeostasis. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/S41598-020-59750-5>
- Hu, X., Lin, X., Zhao, H., Chen, Z., Yang, J., Li, F., Liu, C., & Tian, F. (2016). Surface Functionalization of Polyethersulfone Membrane with Quaternary Ammonium Salts for Contact-Active Antibacterial and Anti-Biofouling Properties. *Materials 2016, Vol. 9, Page 376*, 9(5), 376. <https://doi.org/10.3390/MA9050376>
- Huang, J., Murata, H., Koepsel, R. R., Russell, A. J., & Matyjaszewski, K. (2007a). Antibacterial polypropylene via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Biomacromolecules*, 8(5), 1396–1399. https://doi.org/10.1021/BM061236J/SUPPL_FILE/BM061236JSI20070320_024615.PDF
- Huang, J., Murata, H., Koepsel, R. R., Russell, A. J., & Matyjaszewski, K. (2007b). Antibacterial polypropylene via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Biomacromolecules*, 8(5), 1396–1399. <https://doi.org/10.1021/BM061236J>
- Hunley, M. T., England, J. P., & Long, T. E. (2010). Influence of counteranion on the thermal and solution behavior of poly (2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-Based polyelectrolytes. *Macromolecules*, 43(23), 9998–10005. https://doi.org/10.1021/MA1017499/ASSET/IMAGES/MEDIUM/MA-2010-017499_0005.GIF
- Inspektorat Sanitarny, G. (2023). *Stan Sanitarny Kraju w 2023 roku*.
- Ishihara, M., Kishimoto, S., Nakamura, S., Sato, Y., & Hattori, H. (2019). Polyelectrolyte Complexes of Natural Polymers and Their Biomedical Applications. *Polymers 2019, Vol. 11, Page 672*, 11(4), 672. <https://doi.org/10.3390/POLYM11040672>
- Jacinto, G. S., Dias, L. F. G., Tsukamoto, J., Lisboa-Filho, P. N., Souza, M. T., de Moraes, A. P., & Arns, C. W. (2024). Insight into the role of copper-based materials against the coronaviruses MHV-3, a model for SARS-CoV-2, during the COVID-19 pandemic. *BioMetals*, 37(4), 923–941. <https://doi.org/10.1007/S10534-024-00585-2>
- Jevtovic, V. (2014). Anticancer Activity of Copper (II) Complexes with a Pyridoxal-Semicarbazone Ligand. *Research In Cancer and Tumor*, 3(1), 1–5. <https://doi.org/10.5923/J.RCT.20140301.01>
- Jones, R. A., Poniris, M. H., & Wilson, M. R. (2004a). pDMAEMA is internalised by endocytosis but does not physically disrupt endosomes. *Journal of Controlled Release*, 96(3), 379–391. <https://doi.org/10.1016/J.JCONREL.2004.02.011>

- Jones, R. A., Poniris, M. H., & Wilson, M. R. (2004b). PDMAEMA is internalised by endocytosis but does not physically disrupt endosomes. *Journal of Controlled Release*, *96*(3), 379–391. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.02.011>
- Jose, A., Gizdavic-Nikolaidis, M., & Swift, S. (2023). Antimicrobial Coatings: Reviewing Options for Healthcare Applications. *Applied Microbiology 2023, Vol. 3, Pages 145-174*, *3*(1), 145–174. <https://doi.org/10.3390/APPLMICROBIOL3010012>
- Kampf, G., Brüggemann, Y., Kaba, H. E. J., Steinmann, J., Pfaender, S., Scheithauer, S., & Steinmann, E. (2020). Potential sources, modes of transmission and effectiveness of prevention measures against SARS-CoV-2. *Journal of Hospital Infection*, *106*(4), 678–697. <https://doi.org/10.1016/J.JHIN.2020.09.022>
- Kaneti, Y. V., Zhang, Z., Yue, J., Zakaria, Q. M. D., Chen, C., Jiang, X., & Yu, A. (2014). Crystal plane-dependent gas-sensing properties of zinc oxide nanostructures: Experimental and theoretical studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *16*(23), 11471–11480. <https://doi.org/10.1039/C4CP01279H>
- Kanwar, A., Thakur, M., Wazzan, M., Satyavada, S., Cadnum, J. L., Jencson, A. L., & Donskey, C. J. (2019). Clothing and shoes of personnel as potential vectors for transfer of health care-associated pathogens to the community. *American Journal of Infection Control*, *47*(5), 577–579. <https://doi.org/10.1016/J.AJIC.2019.01.028>
- Karnpakdee, K., Kracher, D., & Ludwig, R. (2024). Electron Transfer of Cellobiose Dehydrogenase in Polyethyleneimine Films. *ChemElectroChem*, *11*(8), e202300679. <https://doi.org/10.1002/CELC.202300679>
- Kasloff, S. B., Leung, A., Strong, J. E., Funk, D., & Cutts, T. (2021). Stability of SARS-CoV-2 on critical personal protective equipment. *Scientific Reports 2021 11:1*, *11*(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80098-3>
- Kim, J., Yoon, H. J., Kim, S., Wang, K., Ishii, T., Kim, Y. R., & Jang, W. D. (2009). Polymer–metal complex micelles for the combination of sustained drug releasing and photodynamic therapy. *Journal of Materials Chemistry*, *19*(26), 4627–4631. <https://doi.org/10.1039/B904224E>
- Kleščík, M., Bizubová, B., Zatroch, T., Balogová, A., Pedraza, L. A. R., Skalková, P., Krmelová, V., Krmela, J., Muks, E., & der Scheuren, L. V. (2020). Research and application of PLA fibres. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *776*(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/776/1/012091>
- Klevens, R. M., Edwards, J. R., Richards, C. L., Horan, T. C., Gaynes, R. P., Pollock, D. A., & Cardo, D. M. (2007). Estimating Health Care-Associated Infections and Deaths in U.S.

- Hospitals, 2002. [Http://Dx.Doi.Org/10.1177/003335490712200205](http://Dx.Doi.Org/10.1177/003335490712200205), 122(2), 160–166. <https://doi.org/10.1177/003335490712200205>
- Kontoghiorghes, G. J. (2020). Advances on Chelation and Chelator Metal Complexes in Medicine. *International Journal of Molecular Sciences* 2020, Vol. 21, Page 2499, 21(7), 2499. <https://doi.org/10.3390/IJMS21072499>
- Kopitar, D., Marasovic, P., & Vrsaljko, D. (2024). Impact of Polylactic Acid Fibers in Cellulose Nonwoven Mulch Blends on Biodegradability and Performance—An Open Field Study. *Polymers* 2024, Vol. 16, Page 222, 16(2), 222. <https://doi.org/10.3390/POLYM16020222>
- Krasnovskaya, O., Naumov, A., Guk, D., Gorelkin, P., Erofeev, A., Beloglazkina, E., & Majouga, A. (2020). Copper Coordination Compounds as Biologically Active Agents. *International Journal of Molecular Sciences* 2020, Vol. 21, Page 3965, 21(11), 3965. <https://doi.org/10.3390/IJMS21113965>
- Kudaibergenov, S. E., & Nuraje, N. (2018). Intra- and Interpolyelectrolyte Complexes of Polyampholytes. *Polymers* 2018, Vol. 10, Page 1146, 10(10), 1146. <https://doi.org/10.3390/POLYM10101146>
- Kühnert, I., Spörer, Y., Brünig, H., Tran, N. H. A., & Rudolph, N. (2017). Processing of Poly(lactic Acid). In *Advances in Polymer Science* (Vol. 282, pp. 1–33). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/12_2017_30
- Kumar, M. N., Gialleli, A. I., Masson, J. B., Kandyli, P., Bekatorou, A., Koutinas, A. A., & Kanellaki, M. (2014). Lactic acid fermentation by cells immobilised on various porous cellulosic materials and their alginate/poly-lactic acid composites. *Bioresource Technology*, 165(C), 332–335. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.02.110>
- Kumar, N., Roopa, Bhalla, V., & Kumar, M. (2021). Beyond zinc coordination: Bioimaging applications of Zn(II)-complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 427, 213550. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2020.213550>
- Kwaśniewska, D., Chen, Y. L., & Wieczorek, D. (2020). Biological Activity of Quaternary Ammonium Salts and Their Derivatives. *Pathogens*, 9(6), 1–12. <https://doi.org/10.3390/PATHOGENS9060459>
- Lee, S., Ahn, S., Lee, H., & Kim, J. (2022). Layer-by-layer coating of MIL-100(Fe) on a cotton fabric for purification of water-soluble dyes by the combined effect of adsorption and photocatalytic degradation. <https://doi.org/10.1039/d2ra02773a>
- Ling, D., & Hyeon, T. (2013). Chemical Design of Biocompatible Iron Oxide Nanoparticles for Medical Applications. *Small*, 9(9–10), 1450–1466. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201202111>

- Lipińska-Ojrzanowska, A., & Walusiak-Skorupa, J. (2014). Czwartorzędowe związki amoniowe – Nowe zagrożenie w środowisku pracy. *Medycyna Pracy*, 65(5), 675–682. <https://doi.org/10.13075/mp.5893.00056>
- Liu, Q., Yu, Z., & Ni, P. (2004). Micellization and applications of narrow-distribution poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]. *Colloid and Polymer Science*, 282(4), 387–393. <https://doi.org/10.1007/S00396-003-0956-4/METRICS>
- Loh, W., Ng, V. V., & Holton, J. (2000). Bacterial flora on the white coats of medical students. *The Journal of Hospital Infection*, 45(1), 65–68. <https://doi.org/10.1053/JHIN.1999.0702>
- Lopez, G. U., Gerba, C. P., Tamimi, A. H., Kitajima, M., Maxwell, S. L., & Rose, J. B. (2013). Transfer Efficiency of Bacteria and Viruses from Porous and Nonporous Fomites to Fingers under Different Relative Humidity Conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 79(18), 5728. <https://doi.org/10.1128/AEM.01030-13>
- Maassen, E. E. L., Heuts, J. P. A., & Sijbesma, R. P. (2021). Reversible crosslinking and fast stress relaxation in dynamic polymer networks via transalkylation using 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octane. *Polymer Chemistry*, 12(25), 3640–3649. <https://doi.org/10.1039/D1PY00292A>
- Madrid, J. F., Barsbay, M., Abad, L., & Güven, O. (2016). Grafting of N,N-dimethylaminoethyl methacrylate from PE/PP nonwoven fabric via radiation-induced RAFT polymerization and quaternization of the grafts. *Radiation Physics and Chemistry*, 124, 145–154. <https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSICHEM.2016.01.004>
- Majka, T. M. (2024). Effect of LbL Deposited Chitosan-Nanosilica Bilayers on Flammability and Thermal Properties of Polylactide Materials. *International Journal of Heat and Technology*, 42(4), 1257–1269. <https://doi.org/10.18280/ijht.420416>
- Malafatti, J. O. D., Ruellas, T. M. de O., Sciena, C. R., Paris, E. C., Malafatti, J. O. D., Ruellas, T. M. de O., Sciena, C. R., & Paris, E. C. (2023). PLA/starch biodegradable fibers obtained by the electrospinning method for micronutrient mineral release. *AIMS Materials Science* 2023 2:200, 10(2), 200–212. <https://doi.org/10.3934/MATERSCI.2023011>
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2009.06.018>
- Malinowski, J., Zych, D., Jacewicz, D., Gawdzik, B., & Drzeżdżon, J. (2020). Application of Coordination Compounds with Transition Metal Ions in the Chemical Industry—A Review. *International Journal of Molecular Sciences* 2020, Vol. 21, Page 5443, 21(15), 5443. <https://doi.org/10.3390/IJMS21155443>

- Matyjaszewski, K., & Xia, J. (2001). Atom transfer radical polymerization. *Chemical Reviews*, *101*(9), 2921–2990. <https://doi.org/10.1021/CR940534G>
- Menyhárd, A., Menczel, J. D., & Abraham, T. (2020). Polypropylene fibers. *Thermal Analysis of Textiles and Fibers*, 205–222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100572-9.00012-4>
- Mishra, S. K., Maharjan, S., Yadav, S. K., Sah, N. P., Sharma, S., Parajuli, K., & Sherchand, J. B. (2020). Bacteria on Medical Professionals' White Coats in a University Hospital. *The Canadian Journal of Infectious Diseases & Medical Microbiology = Journal Canadien Des Maladies Infectieuses et de La Microbiologie Medicale*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/5957284>
- Mitchell, A., Spencer, M., & Edmiston, C. (2015). Role of healthcare apparel and other healthcare textiles in the transmission of pathogens: a review of the literature. *The Journal of Hospital Infection*, *90*(4), 285–292. <https://doi.org/10.1016/J.JHIN.2015.02.017>
- Moreau, E., Domurado, M., Chapon, P., Vert, M., & Domurado, D. (2002). Biocompatibility of Polycations: In Vitro Agglutination and Lysis of Red Blood Cells And In Vivo Toxicity. *Journal of Drug Targeting*, *10*(2), 161–173. <https://doi.org/10.1080/10611860290016766>
- Morgan, D. J., Rogawski, E., Thom, K. A., Johnson, J. K., Perencevich, E. N., Shardell, M., Leekha, S., & Harris, A. D. (2012). Transfer of multidrug-resistant bacteria to healthcare workers' gloves and gowns after patient contact increases with environmental contamination. *Critical Care Medicine*, *40*(4), 1045–1051. <https://doi.org/10.1097/CCM.0B013E31823BC7C8>
- Nadagouda, M. N., Vijayarathy, P., Sin, A., Nam, H., Khan, S., M Parambath, J. B., Mohamed, A. A., Han, C., & Mohamed ahmohamed, A. A. (2022). Antimicrobial activity of quaternary ammonium salts: structure-activity relationship. *Medicinal Chemistry Research*, *31*, 1663–1678. <https://doi.org/10.1007/s00044-022-02924-9>
- Nakamura, T., Yoshida, E., Fujie, T., Ogata, F., Yamamoto, C., Kawasaki, N., & Kaji, T. (2017). Synergistic cytotoxicity caused by forming a complex of copper and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline in cultured vascular endothelial cells. *The Journal of Toxicological Sciences*, *42*(6), 683–687. <https://doi.org/10.2131/JTS.42.683>
- Nasrollahzadeh, M., Nezafat, Z., Bidgoli, N. S. S., & Shafiei, N. (2020). Recent progresses in polymer supported cobalt complexes/nanoparticles for sustainable and selective oxidation reactions. *Molecular Catalysis*, *484*, 110775. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2020.110775>
- Nica, I. C., Stan, M. S., Dinischiotu, A., Popa, M., Chifiriuc, M. C., Lazar, V., Pircalabioru, G. G., Bezirtzoglou, E., Iordache, O. G., Varzaru, E., Dumitrescu, I., Feder, M., Vasiliu, F.,

- Mercioniu, I., & Diamandescu, L. (2016). Innovative Self-Cleaning and Biocompatible Polyester Textiles Nano-Decorated with Fe–N-Doped Titanium Dioxide. *Nanomaterials* 2016, Vol. 6, Page 214, 6(11), 214. <https://doi.org/10.3390/NANO6110214>
- Nonwovens markets*. (n.d.). 2019. Retrieved 5 May 2024, from <https://www.edana.org/nw-related-industry/nonwovens-markets>
- Obląg, E., & Gamian, A. (2010). Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych (CSA)* The biological activity of quaternary ammonium salts (QASs). *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 64, 201–211. www.phmd.pl
- Okareh O.T. (2018). Bacterial pathogens from bed linen used in secondary and tertiary health facilities in Benin city, Nigeria. *Journal of Microbiology & Experimentation*, Volume 6(Issue 2). <https://doi.org/10.15406/JMEN.2018.06.00192>
- Oksiuta, Z., Jalbrzykowski, M., Mystkowska, J., Romanczuk, E., & Osiecki, T. (2020). Mechanical and thermal properties of polylactide (PLA) composites modified with Mg, Fe, and polyethylene (PE) additives. *Polymers*, 12(12), 1–14. <https://doi.org/10.3390/polym12122939>
- Ostrovskaya, L. A., Varfolomeev, S. D., Voronkov, M. G., Korman, D. B., Bluchterova, N. V., Fomina, M. M., Rikova, V. A., Goldberg, V. M., Abzaeva, K. A., Zhilitskaya, L. V., Snegur, L. V., Simenel, A. A., & Zykova, S. I. (2014). Metal polyacrylates, ferrocene derivatives, and polysuccinimide as potential antitumor drugs. *Russian Chemical Bulletin*, 63(5), 1211–1217. <https://doi.org/10.1007/S11172-014-0575-X/METRICS>
- Owen, L., Apps, L., Stanulewicz, N., Hall, A., & Laird, K. (2022). Health care worker knowledge and attitudes towards uniform laundering during the COVID-19 pandemic. *American Journal of Infection Control*, 50(5), 525–535. <https://doi.org/10.1016/j.ajic.2021.12.017>
- Owen, L., & Laird, K. (2020). The role of textiles as fomites in the healthcare environment: A review of the infection control risk. *PeerJ*, 8, e9790. <https://doi.org/10.7717/PEERJ.9790/TABLE-6>
- Patole, J., Dutta, S., Padhye, S., & Sinn, E. (2001). Tuning up superoxide dismutase activity of copper complex of salicylaldehyde semicarbazone by heterocyclic bases pyridine and N-methyl imidazole. *Inorganica Chimica Acta*, 318(1–2), 207–211. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00416-9](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00416-9)
- Pellei, M., Del Bello, F., Porchia, M., & Santini, C. (2021). Zinc coordination complexes as anticancer agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 445, 214088. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2021.214088>

- Pilonetto, M., Rosa, E. A. R., Brofman, P. R. S., Baggio, D., Calvário, F., Schelp, C., Nascimento, A., & Messias-Reason, I. (2004). Hospital gowns as a vehicle for bacterial dissemination in an intensive care unit. *The Brazilian Journal of Infectious Diseases : An Official Publication of the Brazilian Society of Infectious Diseases*, 8(3), 206–210. <https://doi.org/10.1590/S1413-86702004000300003>
- Piotrowska, A., Drzeżdżon, J., Jacewicz, D., & Chmurzyński, L. (2017). *WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNE, ANTYBAKTERYJNE I PRZECIWGRZYBICZE ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH MIEDZIIII ANTIOXIDANT, ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL PROPERTIES OF COMPLEX COMPOUNDS OF COPPERRIII*. 71, 3–4.
- Plamper, F. A., Ruppel, M., Schmalz, A., Borisov, O., Ballauff, M., & Müller, A. H. E. (2007). Tuning the thermoresponsive properties of weak poly electrolytes: Aqueous solutions of star-shaped and linear poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate). *Macromolecules*, 40(23), 8361–8366. https://doi.org/10.1021/MA071203B/SUPPL_FILE/MA071203B-FILE001.PDF
- Połowiński, S., & Stawski, D. (2007). Thermogravimetric Measurements of Poly(Propylene) Nonwovens Containing Deposited Layers of Polyelectrolytes and Colloidal Particles of Noble Metals. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol. 15(4 (63)).
- Potaufoux, J. E., Odent, J., Notta-Cuvier, D., Lauro, F., & Raquez, J. M. (2020). A comprehensive review of the structures and properties of ionic polymeric materials. *Polymer Chemistry*, 11(37), 5914–5936. <https://doi.org/10.1039/D0PY00770F>
- Pourmohammadi, A. (2013). Nonwoven materials and joining techniques. *Joining Textiles: Principles and Applications*, 565–581. <https://doi.org/10.1533/9780857093967.4.565>
- Prabhakar, P., Sen, R. K., Patel, M., Shruti, Dwivedi, N., Singh, S., Kumar, P., Chouhan, M., Yadav, A. K., Mondal, D. P., Solanki, P. R., Srivastava, A. K., & Dhand, C. (2022). Development of copper impregnated bio-inspired hydrophobic antibacterial nanocoatings for textiles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 220, 112913. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2022.112913>
- Qian, J., Pan, C., & Liang, C. (2017). Antimicrobial activity of Fe-loaded chitosan nanoparticles. *Engineering in Life Sciences*, 17(6), 629. <https://doi.org/10.1002/ELSC.201600172>
- Rahman, M. S., Mondal, M. I. H., Hasan, M. S., Alom, J., Ahmed, M. B., & Ahmed, F. (2021). Microorganisms, infection and the role of medical textiles. *Antimicrobial Textiles from Natural Resources*, 45–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821485-5.00004-4>

- Ranakoti, L., Gangil, B., Mishra, S. K., Singh, T., Sharma, S., Ilyas, R. A., & El-Khatib, S. (2022). Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites. *Materials 2022, Vol. 15, Page 4312, 15(12)*, 4312. <https://doi.org/10.3390/MA15124312>
- Rashid, S., Shen, C., Yang, J., Liu, J., & Li, J. (2018). Preparation and properties of chitosan–metal complex: Some factors influencing the adsorption capacity for dyes in aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*, *66*, 301–309. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2017.04.033>
- Rawlinson, L. A. B., Ryan, S. M., Mantovani, G., Syrett, J. A., Haddleton, D. M., & Brayden, D. J. (2010). Antibacterial effects of poly(2-(dimethylamino ethyl)methacrylate) against selected gram-positive and gram-negative bacteria. *Biomacromolecules*, *11(2)*, 443–453. https://doi.org/10.1021/BM901166Y/SUPPL_FILE/BM901166Y_SI_001.PDF
- Richaud, E., Fayolle, B., & Davies, P. (2018). Tensile properties of polypropylene fibers. *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*, 515–543. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101272-7.00014-6>
- Riddell, S., Goldie, S., Hill, A., Eagles, D., & Drew, T. W. (2020). The effect of temperature on persistence of SARS-CoV-2 on common surfaces. *Virology Journal*, *17(1)*, 1–7. <https://doi.org/10.1186/S12985-020-01418-7/FIGURES/2>
- Román, L. E., Villalva, C., Uribe, C., Paraguay-Delgado, F., Sousa, J., Vigo, J., Vera, C. M., Gómez, M. M., & Solís, J. L. (2022). Textiles Functionalized with Copper Oxides: A Sustainable Option for Prevention of COVID-19. *Polymers*, *14(15)*, 3066. <https://doi.org/10.3390/POLYM14153066>
- Roy, D., Knapp, J. S., Guthrie, J. T., & Perrier, S. (2008). Antibacterial cellulose fiber via RAFT surface graft polymerization. *Biomacromolecules*, *9(1)*, 91–99. https://doi.org/10.1021/BM700849J/ASSET/IMAGES/MEDIUM/BM-2007-00849J_0012.GIF
- Rudlong, A. M., Pillai, K. V., & Goddard, J. M. (2023). Synthesis of polymerizable quaternary ammonium bromides and their efficacy against pathogenic and food spoilage bacteria. *Food and Humanity*, *1*, 873–879. <https://doi.org/10.1016/J.FOOHUM.2023.07.023>
- Sadrumontazi, * A., & Fasihi, A. (2010). INFLUENCE OF POLYPROPYLENE FIBERS ON THE PERFORMANCE OF NANO-SIO₂-INCORPORATED MORTAR. *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B: Engineering*, *34(B4)*, 385–395.
- Saeed, S. E. S., Al-Harbi, T. M., Alhakimi, A. N., & Abd El-Hady, M. M. (2022). Synthesis and Characterization of Metal Complexes Based on Aniline Derivative Schiff Base for

- Antimicrobial Applications and UV Protection of a Modified Cotton Fabric. *Coatings* 2022, Vol. 12, Page 1181, 12(8), 1181. <https://doi.org/10.3390/COATINGS12081181>
- Sahnoun, M., Charreyre, M. T., Veron, L., Delair, T., & D'Agosto, F. (2005). Synthetic and characterization aspects of dimethylaminoethyl methacrylate reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 43(16), 3551–3565. <https://doi.org/10.1002/POLA.20813>
- Salehizozveh, M., Dehghani, P., & Mijakovic, I. (2024). Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Iron Oxide Nanoparticles (IONPs). *Journal of Functional Biomaterials* 2024, Vol. 15, Page 340, 15(11), 340. <https://doi.org/10.3390/JFB15110340>
- Santos, A. S., Ferreira, P. J. T., & Maloney, T. (2021). Bio-based materials for nonwovens. *Cellulose*, 28(14), 8939. <https://doi.org/10.1007/S10570-021-04125-W>
- Sato, K., Kajita, T., & Noro, A. (2023). Synthesis of a Cross-Linked Polymer Electrolyte Membrane with an Ultra-High Density of Sulfonic Acid Groups. *Cite This: ACS Appl. Polym. Mater*, 5, 3488. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00150>
- Sayed, F. N., & Polshettiwar, V. (2015). Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep09733>
- Schallon, A., Jérôme, V., Walther, A., Synatschke, C. V., Müller, A. H. E., & Freitag, R. (2010). Performance of three PDMAEMA-based polycation architectures as gene delivery agents in comparison to linear and branched PEI. *Reactive and Functional Polymers*, 70(1), 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2009.09.006>
- Selvi, C., & Nartop, D. (2012). Novel polymer anchored Cr(III) Schiff base complexes: synthesis, characterization and antimicrobial properties. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95, 165–171. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2012.04.079>
- Shaban, S. E., Ibrahim, N. M., El-Mongy, S. A., & Elshereafy, E. E. (2013). Validation of scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) and gamma spectrometry to verify source nuclear material for safeguards purposes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 296(3), 1219–1224. <https://doi.org/10.1007/S10967-012-2374-X/METRICS>
- Shamsuri, A. A., Nurul, S., Jamil, A. M., & Borges, E. (2021). Application of Quaternary Ammonium Compounds as Compatibilizers for Polymer Blends and Polymer Composites—A Concise Review. *Applied Sciences* 2021, Vol. 11, Page 3167, 11(7), 3167. <https://doi.org/10.3390/APP11073167>

- Sharma, R., Krishnamoorthi, S., Kumar, A., Biswal, M., & Koushal, V. (2022). Bacterial counts of hospital linen and effectiveness of laundry process. *Journal of Patient Safety and Infection Control*, *10*(1), 6–9. https://doi.org/10.4103/JPSIC.JPSIC_1_22
- Sodhi, R. K., & Paul, S. (2019). Canc Therapy & Oncol Int J Metal Complexes in Medicine: An Overview and Update from Drug Design Perspective Cancer Therapy & Oncology International Journal. *Canc Therapy & Oncol Int J*, *14*(2). <https://doi.org/10.19080/CTOIJ.2019.14.555883>
- Song, L. C., Feng, L., & Guo, Y. Q. (2019). Hydrophilic quaternary ammonium-group-containing [FeFe]H₂ase models prepared by quaternization of the pyridyl N atoms in pyridylazadiphosphine- and pyridylmethylazadiphosphine-bridged diiron complexes with various electrophiles. *Dalton Transactions*, *48*(4), 1443–1453. <https://doi.org/10.1039/C8DT04211J>
- Srivastava, V. K. (2021). Synthesis, characterization, and biological studies of some biometal complexes. *Future Journal of Pharmaceutical Sciences 2021 7:1*, *7*(1), 1–11. <https://doi.org/10.1186/S43094-021-00191-W>
- Stawski, D. (2009). The effect of sample weight in thermogravimetric analysis of low viscosity polypropylene in air atmosphere. *Polymer Testing*, *28*(2), 223–225. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.12.003>
- Stawski, D. (2023). Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) as a bioactive polyelectrolyte—production and properties. *Royal Society Open Science*, *10*(9). <https://doi.org/10.1098/RSOS.230188>
- Stawski, D., & Nowak, A. (2019). Thermal properties of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate). *PLOS ONE*, *14*(6), e0217441. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0217441>
- Stawski, D., Połowiński, S., Herczyńska, L., Sarna, E., & Rabiej, S. (2012). Thermal effect of polymer layers deposition on polypropylene nonwoven fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, *123*(3), 1340–1347. <https://doi.org/10.1002/app.34616>
- Stawski, D., Rolińska, K., Zielińska, D., Sahariah, P., Hjálmarsdóttir, M. A., & Másson, M. (2022). Antibacterial properties of poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) obtained at different initiator concentrations in solution polymerization. *Royal Society Open Science*, *9*(1). <https://doi.org/10.1098/rsos.211367>
- Stawski, D., Sarkar, A. K., Połowiński, S., Banerjee, A., Ranganath, A., Puchalski, M., & Stanczyk, K. (2013a). Antibacterial properties of polypropylene textiles modified by

- poly(2-(N,N-dimethyloamino ethyl) methacrylate). *Journal of the Textile Institute*, 104(8), 883–891. <https://doi.org/10.1080/00405000.2013.764753>
- Stawski, D., Sarkar, A. K., Połowiński, S., Banerjee, A., Ranganath, A., Puchalski, M., & Stanczyk, K. (2013b). Antibacterial properties of polypropylene textiles modified by poly(2-(N,N-dimethyloamino ethyl) methacrylate). *Journal of the Textile Institute*, 104(8), 883–891. <https://doi.org/10.1080/00405000.2013.764753>
- Sun Hang Cho, M. S. J., & Soon Hong Yuk, H. B. L. (1997). Temperature-induced phase transition of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate-co-alkyl acrylamide) . *Journal of Polymer Science*, 35, 595–598.
- Sun, Y., Ma, J., Ahmad, F., Xiao, Y., Guan, J., Shu, T., & Zhang, X. (2024). Bimetallic Coordination Polymers: Synthesis and Applications in Biosensing and Biomedicine. *Biosensors 2024, Vol. 14, Page 117, 14(3)*, 117. <https://doi.org/10.3390/BIOS14030117>
- Tabasi, H., Babaei, M., Abnous, K., Taghdisi, S. M., Saljooghi, A. S., Ramezani, M., & Alibolandi, M. (2021). Metal–polymer-coordinated complexes as potential nanovehicles for drug delivery. *Journal of Nanostructure in Chemistry 2021 11:4, 11(4)*, 501–526. <https://doi.org/10.1007/S40097-021-00432-7>
- Tarrant, J., Jenkins, R. O., & Laird, K. T. (2018). From ward to washer: The survival of *Clostridium difficile* spores on hospital bed sheets through a commercial UK NHS healthcare laundry process. *Infection Control and Hospital Epidemiology*, 39(12), 1406–1411. <https://doi.org/10.1017/ICE.2018.255>
- Tavares, A. F. N., Nobre, L. S., & Saraiva, L. M. (2012). A role for reactive oxygen species in the antibacterial properties of carbon monoxide-releasing molecules. *FEMS Microbiology Letters*, 336(1), 1–10. <https://doi.org/10.1111/J.1574-6968.2012.02633.X>
- Telaretti Leggieri, M. R., Kaldéus, T., Johansson, M., & Malmström, E. (2023). PDMAEMA from α to ω chain ends: tools for elucidating the structure of poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate). *Polymer Chemistry*, 14(11), 1241–1253. <https://doi.org/10.1039/D2PY01604D>
- Tischer, M., Pradel, G., Ohlsen, K., & Holzgrabe, U. (2012). Quaternary ammonium salts and their antimicrobial potential: targets or nonspecific interactions? *ChemMedChem*, 7(1), 22–31. <https://doi.org/10.1002/CMDC.201100404>
- Tran, P. L., Hamood, A. N., De Souza, A., Schultz, G., Liesenfeld, B., Mehta, D., & Reid, T. W. (2015). A study on the ability of quaternary ammonium groups attached to a polyurethane foam wound dressing to inhibit bacterial attachment and biofilm formation. *Wound Repair*

- and Regeneration : Official Publication of the Wound Healing Society [and] the European Tissue Repair Society*, 23(1), 74–81. <https://doi.org/10.1111/WRR.12244>
- Twarowska-Schmidt, K. (2006). Biodegradowalne włókna syntetyczne. *Recykling*, nr 6, 22–24.
- van Doremalen, N., Bushmaker, T., Morris, D. H., Holbrook, M. G., Gamble, A., Williamson, B. N., Tamin, A., Harcourt, J. L., Thornburg, N. J., Gerber, S. I., Lloyd-Smith, J. O., de Wit, E., & Munster, V. J. (2020). Aerosol and Surface Stability of SARS-CoV-2 as Compared with SARS-CoV-1. *New England Journal of Medicine*, 382(16), 1564–1567. https://doi.org/10.1056/NEJMC2004973/SUPPL_FILE/NEJMC2004973_DISCLOSURES.PDF
- Varshney, S., Pandey, P., Gupta, D., & Sharma, S. (2019). Role of fabric properties, moisture and friction in transfer of bacteria from fabric to fabric. <https://doi.org/10.1177/0040517519866956>, 90(3–4), 478–485. <https://doi.org/10.1177/0040517519866956>
- Varshney, S., Sharma, S., & Gupta, D. (2022). Surveillance of bacterial load and multi-drug resistant bacteria on bedsheets in a primary health care unit. *International Journal of Environmental Health Research*, 32(9), 2040–2051. <https://doi.org/10.1080/09603123.2021.1935780>
- Vassilev, K., & Turmanova, S. (2008). Complexes of poly(2-N,N-dimethylaminoethyl) methacrylate with heavy metals I. Preparation and properties. *Polymer Bulletin*, 60(2–3), 243–250. <https://doi.org/10.1007/S00289-007-0864-8/METRICS>
- Wang, C., He, W., Wang, F., Yong, H., Bo, T., Yao, D., Zhao, Y., Pan, C., Cao, Q., Zhang, S., & Li, M. (2024). Recent progress of non-linear topological structure polymers: synthesis, and gene delivery. *Journal of Nanobiotechnology* 2024 22:1, 22(1), 1–20. <https://doi.org/10.1186/S12951-024-02299-6>
- Wang, H., Wang, L., Zhang, P., Yuan, L., Yu, Q., & Chen, H. (2011). High antibacterial efficiency of pDMAEMA modified silicon nanowire arrays. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83(2), 355–359. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2010.12.009>
- Wang, W., Zhu, J., Huang, Q., Zhu, L., Wang, D., Li, W., & Yu, W. (2024). DFT Exploration of Metal Ion–Ligand Binding: Toward Rational Design of Chelating Agent in Semiconductor Manufacturing. *Molecules*, 29(2), 308. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES29020308/S1>
- Whitehead, K., Eppinger, J., Srinivasan, V., Ijaz, M. K., Nims, R. W., & McKinney, J. (2022). Potential for Microbial Cross Contamination of Laundry from Public Washing Machines.

- Microbiology Research* 2022, Vol. 13, Pages 995-1006, 13(4), 995–1006.
<https://doi.org/10.3390/MICROBIOLRES13040072>
- Wiersinga, W. J., Rhodes, A., Cheng, A. C., Peacock, S. J., & Prescott, H. C. (2020). Pathophysiology, Transmission, Diagnosis, and Treatment of Coronavirus Disease 2019 (COVID-19): A Review. *JAMA*, 324(8), 782–793.
<https://doi.org/10.1001/JAMA.2020.12839>
- Winstead, A. J., Fleming, N., Hart, K., & Toney, D. (2008). Microwave Synthesis of Quaternary Ammonium Salts. *Molecules* 2008, Vol. 13, Pages 2107-2113, 13(9), 2107–2113.
<https://doi.org/10.3390/MOLECULES13092107>
- Winstead, A. J., Nyambura, G., Matthews, R., Toney, D., & Oyaghire, S. (2013). Synthesis of Quaternary Heterocyclic Salts. *Molecules* 2013, Vol. 18, Pages 14306-14319, 18(11), 14306–14319. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES181114306>
- Wu, S., Wang, Y., Jin, X., Tian, J., Liu, J., & Mao, Y. (2020). Environmental contamination by SARS-CoV-2 in a designated hospital for coronavirus disease 2019. *American Journal of Infection Control*, 48(8), 910–914. <https://doi.org/10.1016/j.ajic.2020.05.003>
- Wu, W., Yu, L., Pu, Y., Yao, H., Chen, Y., & Shi, J. (2020). Copper-Enriched Prussian Blue Nanomedicine for In Situ Disulfiram Toxicification and Photothermal Antitumor Amplification. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 32(17). <https://doi.org/10.1002/ADMA.202000542>
- Yan, Y., Zhang, J., Ren, L., & Tang, C. (2016). Metal-containing and related polymers for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 45(19), 5232–5263.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00026F>
- Yancheva, E., Paneva, D., Danchev, D., Mespouille, L., Dubois, P., Manolova, N., & Rashkov, I. (2007a). Polyelectrolyte Complexes Based on (Quaternized) Poly[(2-dimethylamino)ethyl methacrylate]: Behavior in Contact with Blood. *Macromolecular Bioscience*, 7(7), 940–954. <https://doi.org/10.1002/MABI.200700056>
- Yancheva, E., Paneva, D., Danchev, D., Mespouille, L., Dubois, P., Manolova, N., & Rashkov, I. (2007b). Polyelectrolyte Complexes Based on (Quaternized) Poly[(2-dimethylamino)ethyl methacrylate]: Behavior in Contact with Blood. *Macromolecular Bioscience*, 7(7), 940–954. <https://doi.org/10.1002/MABI.200700056>
- Yang, F., Zeng, J., Long, H., Xiao, J., Luo, Y., Gu, J., Zhou, W., Wei, Y., & Dong, X. (2020). Micrometer Copper-Zinc Alloy Particles-Reinforced Wood Plastic Composites with High Gloss and Antibacterial Properties for 3D Printing. *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 621, 12(3), 621. <https://doi.org/10.3390/POLYM12030621>

- Zahradníková, E., Pichon, C., Duhayon, C., Sutter, J. P., Halaš, P., & Drahoš, B. (2024). Synthesis, structural and magnetic properties of cobalt(II) complexes with pyridine-based macrocyclic ligand containing two pyridine pendant arms. *RSC Advances*, 14(38), 28138–28147. <https://doi.org/10.1039/D4RA02387K>
- Zbigniew Florjańczyk, & Stanisław Penczek. (1998). *Chemia polimerów tom III. Polimery naturalne i polimery o specjalnych właściwościach*. Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- Zhang, M., Xiong, Q., Wang, Y., Zhang, Z., Shen, W., Liu, L., Wang, Q., & Zhang, Q. (2014). A well-defined coil–comb polycationic brush with “star polymers” as side chains for gene delivery. *Polymer Chemistry*, 5(16), 4670–4678. <https://doi.org/10.1039/C4PY00311J>
- Zhang, W., Ye, G., Liao, D., Chen, X., Lu, C., Nezamzadeh-Ejhieh, A., Khan, M. S., Liu, J., Pan, Y., & Dai, Z. (2022). Recent Advances of Silver-Based Coordination Polymers on Antibacterial Applications. *Molecules* 2022, Vol. 27, Page 7166, 27(21), 7166. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES27217166>
- Zhou, Y., Cui, Y., & Qu, X. (2019). Exopolysaccharides of lactic acid bacteria: Structure, bioactivity and associations: A review. *Carbohydrate Polymers*, 207, 317–332. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2018.11.093>
- Zhou, Z., Zhou, C., Liu, J., Yuan, Y., Yao, C., Liu, M., Deng, L., Sun, J., Chen, Z., Wang, L., & Wang, Z. (2024). Tumor specific in situ synthesis of therapeutic agent for precision cancer therapy. *Journal of Nanobiotechnology*, 22(1), 612. <https://doi.org/10.1186/S12951-024-02825-6>
- Zielińska, D., Stawski, D., & Komisarzczyk, A. (2016). Producing a poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) nonwoven by using the blowing out method. *Textile Research Journal*, 86(17), 1837–1846. <https://doi.org/10.1177/0040517515617420>
- Zieliński, R. (2005). *Czwartorzędowe sole amoniowe*.
- Zwierzynski A. (2015). Biopolimery – uwarunkowania wtrysku. *Mechanik*, 4, 271–276. <https://doi.org/10.17814/MECHANIK.2015.4.157>
- Zywicka, A., Fijałkowski, K., Junka, A. F., Grzesiak, J., & El Fray, M. (2018). Modification of Bacterial Cellulose with Quaternary Ammonium Compounds Based on Fatty Acids and Amino Acids and the Effect on Antimicrobial Activity. *Biomacromolecules*, 19(5), 1528–1538. <https://doi.org/10.1021/ACS.BIOMAC.8B00183>

Spis rysunków

Rysunek 1. Struktura czwartorzędowych soli amoniowych (Kwaśniewska et al., 2020)	21
Rysunek 2. Schemat czwartorzędowania N-metylodietanoloaminy chlorkiem benzylu w celu wytworzenia chlorku benzylobis(2-hydroksyetylo) metyloamoniowego (Shamsuri et al., 2021)	24
Rysunek 3. Schemat kompleksu polimerowego PDMAEMA z przykładowym metalem dwuwartościowym. Grafika opracowana na podstawie: (Gutarowska et al., 2015)	27
Rysunek 4. Wzór strukturalny poli(metakrylanu-N, N-dimetyloaminoetylu).Opracowanie własne.	29
Rysunek 5. Schemat syntezy szczotek polimerowych z gwiazdnymi łańcuchami bocznymi PDMAEMA za pomocą polimeryzacji ATRP. Obraz przedstawia etapy syntezy, począwszy od polimeru blokowego PEG-b-PCD poprzez esteryfikację do PEG-b-P(CD-Br), a następnie polimeryzację ATRP z monomerem DMAEMA, aby otrzymać końcową strukturę szczotki polimerowej PEG-b-P(CD-g-PDMA) (M. Zhang et al., 2014)	31
Rysunek 6. Przykładowa reakcja czwartorzędowania PDMAEMA. R może być alkilowym lub fenylowym mono-halogenkiem, X- jest ujemnym przeciwjonem (Stawski, 2023)	33
Rysunek 7. Wykres przedstawiający zużycie poszczególnych surowców do produkcji włóknin na przestrzeni lat 1991-200 (źródło danych: EDANA)	37
Rysunek 8. Podział polimerów biodegradowalnych (Zwierzyński A., 2015)	40
Rysunek 9. Prognozowany globalny rynek PLA w latach 2019-2030 (Fanini & Guittard, 2021)	42
Rysunek 10. Rozkład zastosowań PLA w 2021 roku (Fanini & Guittard, 2021)	42
Rysunek 11. Zgłaszalność ognisk zakażeń szpitalnych w latach 2006-2023. (Inspektorat Sanitarny, 2023)	46
Rysunek 12. Zestawienie ogólne wszystkich zakażeń zarejestrowanych w podmiotach leczniczych w latach 2020-2023 w porównaniu z ogniskami SARS-CoV-2 (Inspektorat Sanitarny, 2023)	46
Rysunek 13. Czynniki etiologiczne zakażeń w podmiotach leczniczych w wyłączeniu wirusa SARS-CoV-2 w roku 2023. (Inspektorat Sanitarny, 2023)	47

Rysunek 14. Procentowy udział biologicznych czynników chorobotwórczych wywołujących ogniska epidemiczne w 2023 roku(Inspektorat Sanitarny, 2023).....	47
Rysunek 15. Aktualne strategie kontroli zakażeń szpitalnych, wyzwania z nimi związane i zakres ulepszeń (Dixit et al., 2023).	51
Rysunek 16. Kompleksowanie PDMAEMA z solami metali dwuwartościowych	58
Rysunek 17. Proces przeprowadzonej modyfikacji. Opracowanie własne	59
Rysunek 18. Stanowisko do pomiaru lepkości roztworu polimeru (Determining the Molecular Weight of a Polymer from Intrinsic Viscosity Measurements PHYWE, n.d.).....	70
Rysunek 19. Zależność n_{wt}/c od stężenia roztworu (c) dla PDMAEMA	70
Rysunek 20. Widmo Spektrometrii magnetycznego rezonansu jądrowego 1H PDMAEMA	71
Rysunek 21. Widmo Spektroskopii w podczerwieni dla PDMAEMA	72
Rysunek 22. Obrazy SEM oraz rozkład średnic włókien dla: (1) włókniny polilaktydowej 40 gm^2 , (2) polilaktydowej 120 gm^2 , (3), polipropylenowej 65 gm^2	74
Rysunek 23. Średnia grubość włókniny z odchyleniem standardowym.	76
Rysunek 24. Przykładowe widma (fragmenty) ATR FTIR dla próbek: 1- Włóknina PLA 1, (kolor czarny), PDMAEMA (kolor niebieski), 1a - próbka PLA 1 - PDMAEMA (kolor czerwony)	79
Rysunek 25. Przykładowe widma (fragmenty) ATR FTIR dla próbek: 2 - Włóknina PLA 2, (kolor czarny), PDMAEMA (kolor niebieski), 2a - próbka PLA 2 - PDMAEMA (kolor czerwony).....	79
Rysunek 26. Przykładowe widma (fragmenty) ATR FTIR dla próbek: 1. Włóknina PLA 1, (kolor czarny), PDMAEMA (kolor niebieski), 1a, próbka PLA 1 - PDMAEMA (kolor czerwony).....	80
Rysunek 27. Widmo ATR FTIR dla próbek: 3 - Włóknina PP, (kolor czarny), PDMAEMA (kolor niebieski), 3a - próbka PP - PDMAEMA (kolor czerwony)	81
Rysunek 28. Fragment widma ATR FTIR dla próbek: 3 - Włóknina PP, (kolor czarny), PDMAEMA (kolor niebieski), 3a - próbka PP - PDMAEMA (kolor czerwony)	81
Rysunek 29. Obrazy SEM włókien niemodyfikowanych 1 – Włóknina PLA, 2 – Włóknina PLA 2, 3 – Włóknina PP 3 oraz obrazy włókien modyfikowanych polimerem PDMAEMA, powiększenie 1000x. 1a – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA, 2b - Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA, 3a - Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA	83

Rysunek 30. Wyniki EDX: A) Intensywności sygnału charakterystyczne dla włókniny 1 polilaktydowej oraz 1a polilaktydowej modyfikowanej PDMAEMA. B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,N,O w próbce 1 polilaktydowej oraz 1a polilaktydowej modyfikowanej PDMAEMA	84
Rysunek 31. Wyniki EDX: A) Intensywności sygnału charakterystyczne dla włókniny 2 polilaktydowej oraz 2a polilaktydowej modyfikowanej PDMAEMA. B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,N,O w próbce 2 polilaktydowej oraz 2a polilaktydowej modyfikowanej PDMAEMA	85
Rysunek 32. Wyniki EDX: A) Intensywności sygnału charakterystyczne dla włókniny 3a polipropylenowej modyfikowanej PDMAEMA. B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,N,O w próbce 3 polipropylenowej oraz polipropylenowej 3a modyfikowanej PDMAEMA.	85
Rysunek 33. Graficzne przedstawienie kompleksowania polimer-metal dla układu PDMAEMA-Miedź ²⁺ . Źródło: opracowanie własne.....	89
Rysunek 34. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu (układ PDMAEMA+ ZnCl ₂), powiększenie 1000x 1b1 – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + ZnCl ₂ , 2b2 - Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + ZnCl ₂ , 3b3 - Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA+ ZnCl ₂	91
Rysunek 35. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu, 3b 4 oraz 5 – Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA + ZnCl ₂ , powiększenie 2000x oraz 3000x	92
Rysunek 36. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu (układ PDMAEMA+ ZnSO ₄ *7H ₂ O), powiększenie 1000x 1e6 – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + ZnSO ₄ *7H ₂ O, 2e7 - Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + Zn SO ₄ *7H ₂ O, 3e8 - Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA+ ZnSO ₄ *7H ₂ O	93
Rysunek 37. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu – 3e 9 oraz 10 Włóknina PP (układ PDMAEMA + ZnSO ₄ *7H ₂ O), powiększenie 2000x.....	94
Rysunek 38. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Zn (włóknina PLA 1b - układ kompleksowy PDMAEMA + ZnCl ₂). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Zn w próbce 1b	96
Rysunek 39. Wyniki EDX: A) Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Zn (włóknina PLA 2b - układ kompleksowy PDMAEMA + ZnCl ₂). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Zn w próbce 2b	96

Rysunek 40. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Zn (włóknina PLA **1e** - układ kompleksowy PDMAEMA + ZnSO₄ * 7H₂O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Zn w próbce **1e**..... 97

Rysunek 41. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Zn (włóknina PLA **2e** - układ kompleksowy PDMAEMA + ZnSO₄ * 7H₂O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Zn w próbce **2e**..... 97

Rysunek 42. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Zn (włóknina PP **3b** - układ kompleksowy PDMAEMA + ZnCl₂). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Zn w próbce **3b**..... 97

Rysunek 43. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Zn (włóknina PP **3e** - układ kompleksowy PDMAEMA + ZnSO₄ * 7H₂O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Zn w próbce **3e** 98

Rysunek 44. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu (układ PDMAEMA+ FeSO₄ * 7H₂O), powiększenie 1000x **1c** – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + FeSO₄ * 7H₂O, **2c** - Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + FeSO₄ * 7H₂O, **3c** - Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA+ FeSO₄ * 7H₂O..... 101

Rysunek 45. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu **2c** - Włóknina PLA (układ PDMAEMA + FeSO₄ * 7H₂O), powiększenie 2000x..... 102

Rysunek 46. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu **3c** Włóknina PLA (układ PDMAEMA + FeSO₄ * 7H₂O), powiększenie 2000x..... 103

Rysunek 47. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Fe (włóknina PLA **1c** - układ kompleksowy PDMAEMA + FeSO₄ * 7H₂O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Fe w próbce **1c** 105

Rysunek 48. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Fe (włóknina PLA **2c** - układ kompleksowy PDMAEMA + FeSO₄ * 7H₂O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Fe w próbce **2c** 105

Rysunek 49. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Fe (włóknina PP **3c** - układ kompleksowy

PDMAEMA + FeSO ₄ * 7H ₂ O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Fe w próbce 3c	106
Rysunek 50. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu (układ PDMAEMA+ Co(CH ₃ COO) ₂), powiększenie 1000x 1d – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + Co(CH ₃ COO) ₂ . 2d - Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA+ Co(CH ₃ COO) ₂ 3d - Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA+ Co(CH ₃ COO) ₂	108
Rysunek 51. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu Włóknina PP 3d (układ PDMAEMA + Co(CH ₃ COO) ₂), powiększenie 2000x.....	109
Rysunek 52. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Co (włóknina PLA 1d - układ kompleksowy PDMAEMA + Co(CH ₃ COO) ₂). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Co w próbce 1d	111
Rysunek 53. Wyniki EDX: Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Co (włóknina PLA 2d - układ kompleksowy PDMAEMA + Co(CH ₃ COO) ₂). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Co w próbce 2d	111
Rysunek 54. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Co (włóknina PP 3d - układ kompleksowy PDMAEMA + Co(CH ₃ COO) ₂). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Co w próbce 3d	112
Rysunek 55. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu (układ PDMAEMA+ Cu (NO ₃) ₂ x 3H ₂ O), powiększenie 1000x 1f – Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA + Cu (NO ₃) ₂ x 3H ₂ O. 2f - Włóknina PLA modyfikowana PDMAEMA+ Cu(NO ₃) ₂ x 3H ₂ O 3f - Włóknina PP modyfikowana PDMAEMA+ Cu (NO ₃) ₂ x 3H ₂ O.....	114
Rysunek 56. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu - Włóknina PLA 1f (układ PDMAEMA + Cu (NO ₃) ₂ x 3H ₂ O), powiększenie 2000x.....	115
Rysunek 57. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu - Włóknina PLA 2f (układ PDMAEMA + Cu (NO ₃) ₂ x 3H ₂ O), powiększenie 2000x.....	116
Rysunek 58. Obrazy SEM włókien poddanych kompleksowaniu - Włóknina PLA 3f (układ PDMAEMA + Cu (NO ₃) ₂ x 3H ₂ O), powiększenie 2000x.....	117
Rysunek 59. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Cu (włóknina PLA 1f - układ kompleksowy PDMAEMA + Cu(NO ₃) ₂ * 3H ₂ O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Cu w próbce 1f	120

Rysunek 60. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Cu (włóknina PLA 2f - układ kompleksowy PDMAEMA + Cu (NO ₃) ₂ * 3H ₂ O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Cu w próbce 2f	120
Rysunek 61. Wyniki EDX: A) Widmo energii promieniowania rentgenowskiego – sygnały charakterystyczne dla pierwiastków C,O,N,Cu (włóknina PP 3f - układ kompleksowy PDMAEMA + Cu (NO ₃) ₂ * 3H ₂ O). B) Analiza ilościowa. Zawartość wagowa pierwiastków C,O,N,Cu w próbce 3f	121
Rysunek 62. Wybrane termogramy próbek serii 1: próbka 1 – kolor czarny, 1a – czerwony, 1b – zielony, 1c – jasnoniebieski, 1d – czarny przerywany, 1e – niebieski, 1f – pomarańczowy.....	124
Rysunek 63. Wybrane termogramy próbek serii 1: próbka 1 – kolor czarny, 1a – czerwony, 1b – zielony, 1c – jasnoniebieski, 1d – czarny przerywany, 1e – niebieski, 1f – pomarańczowy.....	124
Rysunek 64. Wybrane termogramy próbek serii 2: próbka 2 – kolor czarny, 2a – czerwony, 2b – zielony, 2c – jasnoniebieski, 2d – czarny przerywany, 2e – niebieski, 2f – pomarańczowy	125
Rysunek 65. Wybrane termogramy próbek serii 2: próbka 2 – kolor czarny, 2a – czerwony, 2b – zielony, 2c – jasnoniebieski, 2d – czarny przerywany, 2e – niebieski, 2f – pomarańczowy	125
Rysunek 66. Wybrane termogramy próbek serii 3: próbka 3 – kolor czarny, 3a – czerwony, 3b – zielony, 3c – jasnoniebieski, 3d – czarny przerywany, 3e – niebieski, 3f – pomarańczowy.....	127
Rysunek 67. Wybrane termogramy próbek serii 3: próbka 3 – kolor czarny, 3a – czerwony, 3b – zielony, 3c – jasnoniebieski, 3d – czarny przerywany, 3e – niebieski, 3f – pomarańczowy.....	127
Rysunek 68. Wyniki procentowej redukcji bakterii dla Escherichia Coli (DSM 1576) zgodnie z Normą ASTM E2149-10.....	132
Rysunek 69. Własności wirusobójcze określone WG NORMY ISO 18184: 2019. Badania przeprowadzone przez Wojskowy Instytut Higieny i Epidemiologii im. gen. Karola Kaczkowskiego w Warszawie.	133

Spis tabel

Tabela 1. Przykłady polielektrolitów i ich zastosowanie	20
Tabela 2. Właściwości Poli (metakrylanu- N,N-dimetyloaminoetylu)	31
Tabela 3. Zastosowanie wyrobów włókninowych (Pourmohammadi, 2013)	36
Tabela 4. Zużycie włókien w przemyśle włókninowym na przestrzeni ostatnich lat (dane w tysiącach ton). Dane dotyczą zastosowania włókien (w tym włókien celulozowych) oraz granulatów polimerowych przetworzonych na włókna, a także w znikomej części folii z tworzyw syntetycznych (źródło danych: EDANA)	38
Tabela 5. Porównanie właściwości, włókien polilaktydowych z włóknami polipropylenowymi (Alsabri et al., 2022; Menyhárd et al., 2020; Richaud et al., 2018; Sadrmomtazi & Fasihi, 2010; Twarowska-Schmidt, 2006)	44
Tabela 6. Mikroorganizmy oznaczone na różnych rodzajach wyrobów włókienniczych stosowanych w placówkach służby zdrowia.	49
Tabela 7. Masa powierzchniowa włóknin poddanych modyfikacji.	57
Tabela 8. Rzeczywista ilość PDMAEMA wprowadzona na włókniny	57
Tabela 9. Oznaczenia poszczególnych modyfikowanych wyrobów włókienniczych..	60
Tabela 10. Wyniki analizy grubości włóknin przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN ISO 9073-2 2002	75
Tabela 11. Średnia masa powierzchniowa włóknin.....	77
Tabela 12. Rzeczywista ilość polimeru PDMAEMA zaaplikowanego na włókniny ...	78
Tabela 13. Właściwości elektrokinetyczne włóknin niemodyfikowanych oraz modyfikowanych.....	87
Tabela 14. Zawartość miedzi w próbkach włóknin poddanych kompleksowaniu in situ	122
Tabela 15. Wyniki analizy grawimetrycznej trwałości naniesionych warstw	129
Tabela 16. Wyniki testów antybakteryjnych modyfikowanych włóknin - Mikroorganizm testowy E. coli (DSM 1576). Określenie aktywności przeciwdrobnoustrojowej unieruchomionych środków przeciwdrobnoustrojowych w dynamicznych warunkach kontaktu (Metoda ASTM E2149). Badania zostały przeprowadzone w Narodowym Instytucie Zdrowia, Środowiska i Żywności w Mariborze (Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano, Maribor, Słowenia).....	131
Tabela 17. Czynniki redukcji miana wirusa i odpowiedni procent inaktywacji.....	134

Spis Równań

Równanie 1. Ładunek powierzchniowy	59
Równanie 2. Masa powierzchniowa	59
Równanie 3. Aktywność przeciwdrobnoustrojowa	62
Równanie 4. 50% Tissue Culture Infectious Dose została- ilość wirusa zdolnego do zakażenia 50% komórek obliczane za pomocą wzoru Spearmana-Karbera	64
Równanie 5. Redukcja miana wirusa	64
Równanie 6. Graniczna liczba lepkościowa.....	66