

AGNIESZKA KARASZEWSKA^{1)*}, JADWIGA BUCHEŃSKA²⁾

Antybakteryjne włókna poliestrowe zawierające jony srebra

Cz. I. MODYFIKACJA WŁÓKIEN

Streszczenie — Opracowano dwuetapową metodę modyfikacji włókien poliestrowych z poli(tereftalanu etylenu) (PET), w wyniku której otrzymano włókna o właściwościach antybakteryjnych przeznaczonych na nici chirurgiczne do zastosowań medycznych. Na pierwszym etapie modyfikacji do makrocząsteczek powierzchniowej warstwy polimeru wprowadzano grupy karboksylowe na drodze szczepienia PET kwasem metakrylowym lub akrylowym. Na drugim etapie zaszczipione włókna napawano roztworem biocydu nasycając je jonami srebra (AgNO_3). Metodą grawimetryczną, na podstawie określonych badaniami stopni szczepienia (X), wyznaczono teoretyczną ilość grup COOH , a następnie analitycznie zweryfikowano poprawność obliczeń. Oceniono, że stopień napawania włókien biocydem (Z_{Ag}) rośnie wraz ze stopniem szczepienia, zależy więc od ilości wprowadzonych do łańcucha polimeru grup karboksylowych a także od stężenia roztworu AgNO_3 .

Słowa kluczowe: włókna poliestrowe, poli(tereftalan etylenu), szczepienie, kwas akrylowy, napawanie biocydem, właściwości antybakteryjne.

ANTIMICROBIAL POLYESTER FIBERS CONTAINING SILVER IONS. PART I. FIBERS MODIFICATION

Summary — A two-stage modification method of polyester fibers, derived from poly(ethylene terephthalate), possessing antimicrobial properties and designated for use as surgical thread and for other medical applications has been presented. In the first stage, carboxylic groups were introduced into the macromolecules of the polymer surface layer by grafting PET with methacrylic or acrylic acid. In the second stage, the grafted fibers were padded with biocide solution with the purpose of depositing silver ions (AgNO_3) on them. The theoretical amount of COOH groups was determined based on the studies of their degree of grafting (X , Table 1) performed by gravimetric methods, and the obtained values verified by analytical methods (Figs. 1, 2). It was observed that the concentration of padded biocide (Z_{Ag} , Table 3) increases with an increase in the degree of carboxylic groups grafted into the polymer chain and also on the concentration of the padding $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ solution (Table 4).

Key words: polyester fibers, poly(ethylene terephthalate), grafting, acrylic acid, padding with biocide, antimicrobial properties.

Do grupy biomateriałów implantowanych do organizmu zalicza się m.in. nici chirurgiczne, będące jednymi z najbardziej rozpowszechnionych wszczepów przeznaczonych do bezpośredniego czasowego albo trwałego kontaktu z tkankami żywego organizmu [1]. Idealne nici chirurgiczne powinny być odpowiednio wytrzymałe, nietoksyczne i niedrażniące, poręczne dla chirurga, łatwe do sterylizacji. Nie mogą wywoływać odczynu tkankowego,

wykazywać kapilarności, nie powinny też być zbyt kosztowne [2]. Trudności z opracowaniem idealnej nici chirurgicznej wynikają z faktu, że stawiane wymagania przynajmniej częściowo się wykluczają, w tym przypadku dążenie do ideału to przede wszystkim poszukiwanie nici wywołującej minimalny odczyn tkanek.

Środowisko wewnętrzne szpitala sprzyja zakażeniom bardzo często występującym w miejscach gojenia się ran pooperacyjnych. Zakażenie rany na ogół wywołują gronkowce *Staphylococcus aureus* i *Staphylococcus epidermidis*, rzadziej *E. coli*. Źródłem zakażeń może być własna flora bakteryjna chorego albo innych pacjentów przenoszona drogą kropelkową lub bezpośrednio poprzez przedmioty bądź personel.

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

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

Według danych z 2002 roku, w USA nici chirurgiczne wywołały infekcje u ponad 1 mln pacjentów generując wydatek 2,5 miliarda dolarów [3].

W Katedrze Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej opracowano metodę dwuetapowej modyfikacji włókien poliestrowych przeznaczonych na nici chirurgiczne [4–11]. W wyniku szczepienia włókien kwasem akrylowym lub metakrylowym (pierwszy etap modyfikacji) uzyskano włókna o zmieniającym się w szerokim zakresie stopniu szczepienia (X). Na drugim etapie procesu, w celu nadania antybakteryjnych właściwości, do tak modyfikowanego materiału wprowadzano roztwór biocydu. Założoną aktywność antybakteryjną modyfikowanych włókien uzyskano stosując jako biocyd antybiotyki z grupy amikoglikozydów (amikacynę) lub pochodną penicylin (amoksycylinę) [12] bądź też inne leki [11]. Ze względu na zwiększającą się oporność bakterii na antybiotyki i antyseptyki, skuteczną alternatywę takiego sposobu przeciwdziałania infekcji mogą stanowić powłoki srebrne. Skuteczność antybakteryjna jonów srebra wynika z ich wielopłaszczyznowego oddziaływania na komórkę bakterii, mianowicie:

- atakują jądro bakterii — wiążą się z ich DNA i uszkadzają w ten sposób replikację komórek bakterii;
- zaburzając przemieszczanie się elektronów ograniczają proces wytwarzania przez bakterie energii, tym samym proliferacja (rozwrost) bakterii zostaje zahamowana;
- łączą się z błoną komórkową bakterii, zakłócając jej funkcje;
- blokują enzymy powodując przerwanie procesów fizjologicznych [13].

Jak wynika z doniesień literaturowych [14–16] jony srebra wprowadzone do uszkodzonej tkanki organizmu (rany ostrej i/lub przewlekłej) wykazują działanie zarówno bakteriobójcze, jak i regenerujące, niejednokrotnie efektywniejsze niż antybiotyki. Modyfikowane wyroby zawierające srebro nie działają toksycznie na ustrój biorcy a ponadto zmniejszają podatność ustroju do miejscowych zakażeń ran. Należy jednak podkreślić, że mimo licznych publikacji na ten temat problem praktycznego wykorzystania wyrobów modyfikowanych srebrem w dalszym ciągu jest nierozstrzygnięty i nadal szeroko dyskutowany [17–21].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badania przeprowadzono na jedwabiu poliestrowym z poli(tereftalanu etyleny) (PET) wielowłóknowym, nieskręconym (Elana SA, Toruń).

W modyfikacji użyto następujących odczynników:

- kwas akrylowy (KA) (Fluka) cz., stabilizowany 0,02-proc. eterem metylowym hydrochinonu, oczyszczony na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, w atmosferze odtlenionego azotu, w obecności metalicznej miedzi;

– kwas metakrylowy (KMA) (Fluka) cz., stabilizowany 0,025-proc. eterem metylowym hydrochinonu, oczyszczony na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze odtlenionego azotu, w obecności metalicznej miedzi;

– dyspergator NNO (mieszanina soli skondensowanych wielordzeniowych sulfokwasów aromatycznych) (POCh, Gliwice);

– difenyl (DF) — $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ cz. (POCh, Gliwice);

– nadtlenek benzoilu (NB) (Merck Schuchardt), suszony nad P_2O_5 ;

– hydrochinon $C_6H_6(OH)_2$ cz., inhibitor (Merck Darmstadt);

– azotan srebra $AgNO_3$ cz.d.a. (POCh, Gliwice).

Proces szczepienia

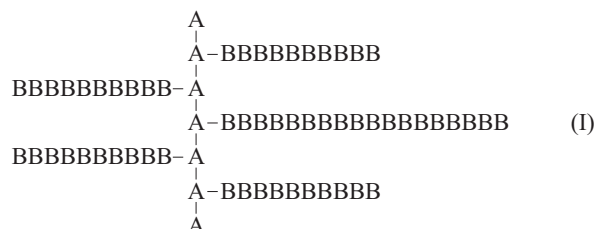
Szczepienie jedwabiu PET kwasem akrylowym lub kwasem metakrylowym prowadzono w reaktorze okrągłodennym w obecności równych części (0,4 % mas.) aktywatora DF i dyspergatora NNO. Próbkę jedwabiu mocowano na mieszadle łopatkowym, tak aby nie były naprężone, reaktor umieszczano w łaźni wodnej z płynną regulacją temperatury. Moduł kąpieli szczepiącej każdorazowo wynosił 1:50.

Wykonano trzy warianty szczepienia różniąc jeden z parametrów procesu:

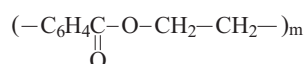
– w pierwszym wariantcie zmienna była temperatura reakcji w zakresie 353–368 K, stałe zaś stężenie monomeru: $C_{KMA} = 6,0\%$, $C_{KA} = 7,5\%$ i czas modyfikacji: $t_{KMA} = 30$ min, $t_{KA} = 60$ min;

– w drugim wariantcie zmienny był czas modyfikacji w zakresie 15–60 min; stałe natomiast stężenie monomeru $C_{KMA} = 6,0\%$, $C_{KA} = 7,5\%$ i stała temperatura $T = 368$ K;

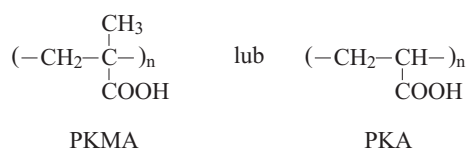
– w trzecim wariantcie zmienne było stężenie kwasu w kąpieli w przedziale, odpowiednio, $C_{KMA} = 2,5–7,5\%$, $C_{KA} = 2,5–10\%$, stała temperatura $T = 368$ K i stały czas reakcji $t_{KMA} = 30$ min, $t_{KA} = 60$ min.



gdzie: A — łańcuch PET



B — łańcuch dołączony w wyniku szczepienia



Schematycznie efekt szczepienia można przedstawić wzorem (I) [22].

Napawanie jonami srebra

W celu nadania antybakteryjnych właściwości do zaszczipionego jedwabiu PET o różnych stopniach szczepienia (KMA 18,38–60,13 %, w przypadku KA 18,11–52,27 %) wprowadzano jony srebra w postaci AgNO_3 , w warunkach stężenia biocydu w kąpeli $C_{\text{AgNO}_3} = 10$ %, temperatury napawania $T_N = 353$ K i czasu napawania $t_N = 60$ min. W odniesieniu do wybranych wariantów szczepienia jedwabiu PET określono wpływ czasu napawania (t) roztworem biocydu, stężenia roztworu (C_{AgNO_3}) i temperatury napawania (T) na stopień napawania srebrem (Z_{Ag}). Moduł kąpeli we wszystkich doświadczeniach wynosił 1:50.

Metodyka badań

– Stopień szczepienia (X) kwasem metakrylowym lub akrylowym powierzchni włókien jedwabiu PET oraz ilość tworzącego się homopolimeru (Y) wyznaczano grawimetrycznie według równania (1) i (2):

$$X = \frac{m_k - m_o}{m_o} \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdzie: m_k – masa próbki po szczepieniu (g), m_o – masa próbki przed szczepieniem (g), X – stopień szczepienia (%),

$$Y = \frac{H}{m_k} \cdot 100 \% \quad (2)$$

gdzie: $H = m_H + m_E$ – całkowita masa homopolimeru (g), m_H – masa homopolimeru znajdującego się w kąpeli preakcyjnej (g), m_E – masa homopolimeru wyekstrahowanego z włókien (g).

Parametry te nie pozwalają na jednoznaczną ocenę uzyskanych efektów procesu szczepienia dlatego też w ramach innych prac autorki [4, 12] analizę rozszerzono wyznaczając dodatkowo efektywność szczepienia (E), stopień przereagowania (K) oraz stosunek szczepienia (R) modyfikowanego jedwabiu.

– Analitycznie oznaczano, wg [22], ilość grup karboksylowych w szczepionym kwasem metakrylowym jedwabiu PET, w celu zweryfikowania teoretycznej liczby grup karboksylowych obliczonej na podstawie stopni szczepienia określonych grawimetrycznie.

Nawazkę wybranej próbki szczepionych włókien przetrzymywano przez 5 min w temp. 393 K, następnie podgrzane włókna umieszczano w roztworze sporządzonym z nasyconego roztworu KCl i 0,025 N roztworu KOH oczyszczonego od węglanów i mieszano w ciągu 20 min, po czym całość filtrowano na lejku Schotta. Następnie 100 cm^3 przesącza miareczkowano 0,1 N roztworem HCl w obecności wskaźnika (mieszaniny 1 cz. mas. roztworu 0,1 % błękitu tymolowego w alkoholu z 3 cz. mas. roztworu alkoholowego 0,1 % fenoloftaleiny), obserwując zmianę zabarwienia roztworu z fioletowego na żółte.

Wykonano także tzw. „ślepa” próbę: mieszaninę wodnego roztworu 0,025 N KOH i nasyconego roztworu KCl miareczkowano 0,1 N HCl z mikrobiurety w obecności wskaźnika. Pomiary każdorazowo przeprowadzano dwukrotnie. Ilość grup kwasowych obliczano wg równania (3):

$$K_{\text{COOH}} = \frac{(V_X - V_R) \cdot V_K \cdot N}{V_m \cdot 1000 \cdot a} \quad (3)$$

gdzie: K_{COOH} – ilość grup COOH we włóknie ($\text{mol} \cdot 10^{-3}/\text{g}$), V_X, V_R – ilość kwasu użyta do zmiareczkowania, odpowiednio, „ślepej” próby i roztworu po zasadowej obróbce polimeru (cm^3), V_K – objętość kolby miarowej (200 cm^3), V_m – ilość roztworu zasady użytej do napawania polimeru (20 cm^3), N – stężenie HCl w gramorównoważnikach/ dm^3 (0,1), a – nawazka włókien (g).

Stopień napawania (Z_{Ag}) wyznaczono grawimetrycznie wykorzystując równanie (4):

$$Z = \frac{m_{mk} - m_{mo}}{m_{mo}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

gdzie: m_{mk} – masa włókna po napawaniu azotanem srebra (g), m_{mo} – masa suchego wyrobu przed napawaniem (g).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na pierwszym etapie modyfikacji otrzymano kopolimery szczepione. Wartości stopnia szczepienia (X) jedwabiu PET kwasem metakrylowym lub kwasem akrylowym przedstawia tabela 1.

T a b e l a 1. Wartości stopnia szczepienia X i ilości powstającego homopolimeru Y w reakcji szczepienia kwasem akrylowym lub kwasem metakrylowym włókien PET

T a b l e 1. Values of the degree of grafting X and the amount of homopolymer generated Y in the PET fiber grafting reaction with acrylic (KA) or methacrylic acid (KMA)

Nr próbki	Parametr kąpeli szczepiącej		Włókna szczepione KMA		Włókna szczepione KA	
	stały	zmienny	X, %	Y, %	X, %	Y, %
1	KMA:	T, K 353	18,38	0,00	18,11	0,00
2	$t = 30$ min,	358	35,59	3,66	14,21	0,45
3	$C = 6,0$ %, KA: $t = 60$ min,	363	43,21	5,35	18,11	1,16
4	$C = 7,5$ %	368	60,13	13,17	35,60	3,06
5	KMA:	t , min 15	23,80	2,68	19,28	1,71
6	$T = 368$ K,	30	61,13	13,29	22,30	2,57
7	$C = 6,0$ %, KA: $T = 368$ K,	45	70,78	14,76	35,60	3,06
8	$C = 7,5$ %	60	127,8	11,13	45,43	4,22
9	KMA:	C , % 2,5	19,22	0,00	9,34	0,00
10	$T = 368$ K,	5,0	50,85	0,00	18,83	1,63
11	$t = 30$ min,	6,0	61,13	13,29	45,43	4,22
12	KA: $T = 368$ K, $t = 60$ min	7,5	90,03	17,34	52,27	9,59

Jak wynika z analizy danych uzyskano zmodyfikowany jedwab o stopniu szczepienia zmieniającym się

T a b e l a 2. Ilość grup karboksylowych w jedwabiu PET szczepionym kwasem metakrylowym

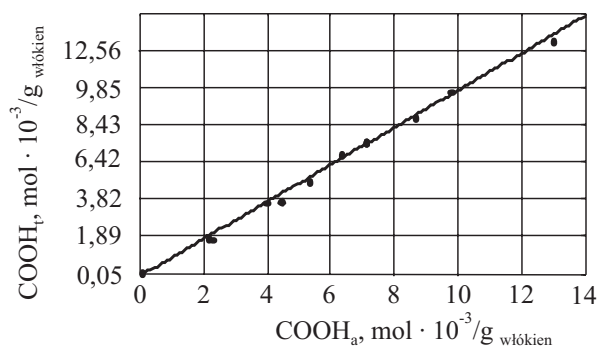
T a b l e 2. The amount of carboxylic groups from methacrylic acid grafted into PET fibers

Nr próbki	Parametr kąpieli szczepiącej		X, %	Teoretyczna ilość grup COOH_t $\text{mol} \cdot 10^{-3}/\text{g}_{\text{włókien}}$	Analitycznie oznaczana ilość grup COOH_a $\text{mol} \cdot 10^{-3}/\text{g}_{\text{włókien}}$
	stały	zmienny			
01	—	—	0,00	0,00	~0,05
13	$t = 30 \text{ min}$, $C_{\text{KMA}} = 6,0 \%$	T, K 353	19,65	2,22	1,89
14		358	33,90	3,94	3,82
15		363	45,20	5,29	5,02
16		368	60,89	7,08	7,12
17	$T = 368 \text{ K}$, $C_{\text{KMA}} = 6,0 \%$	t, min 15	37,90	4,40	3,96
18		30	60,89	7,08	7,12
19		45	74,43	8,65	8,43
20		60	111,87	13,00	12,56
21	$T = 368 \text{ K}$, $t = 30 \text{ min}$	$C_{\text{KMA}}, \%$ 2,5	18,30	2,12	1,97
22		5,0	54,20	6,30	6,42
23		6,0	60,89	7,08	7,12
24		7,5	84,00	9,76	9,85

w szerokim zakresie, zależnym od parametrów reakcji, tj. temperatury, czasu i stężenia monomeru w kąpieli. W przypadku zastosowania KMA stopnie szczepienia są wyższe niż w przypadku KA.

W tabeli 2 zestawiono ilości grup karboksylowych w szczepionym kwasem metakrylowym jedwabiu PET zarówno obliczone, jak i oznaczone analitycznie.

Oznaczona analitycznie ilość grup karboksylowych obejmowała zaszczipione na włóknie grupy końcowe i pochodzące od łańcuchów PET. W celu określenia ilości grup COOH wprowadzonych do jedwabiu odejmowano wyznaczoną analitycznie ilość grup $-\text{COOH}$ w nieszczepionej próbce ($4,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{wł}}$) od wyznaczonych analitycznie ilości grup w kolejnych próbkach szczepionego jedwabiu PET. Zależność między teoretyczną ilością grup karboksylowych COOH_t , a ilością wyznaczoną analitycznie COOH_a ilustruje rys. 1.

Rys. 1. Zależność ilości grup COOH na powierzchni włókien PET-KMA, wyznaczonej grawimetrycznie (COOH_t) od ilości grup wyznaczonej analitycznie (COOH_a)Fig. 1. The relation between the amount of COOH groups grafted into the surface of PET-KMA fiber determined gravimetrically (COOH_t) and analytically (COOH_a)

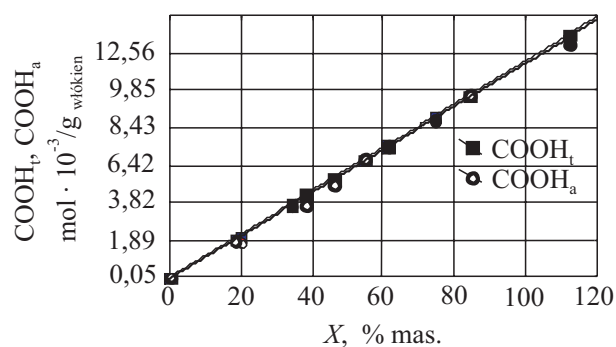
Jak widać badana zależność $\text{COOH}_t = f[\text{COOH}_a]$ jest liniowa a współczynnik estymacji jest bliski jedności (0,998 przy błędzie estymacji równym 0,001). Zależność tę można wyrazić równaniem (5):

$$\text{COOH}_t = -0,097 + 0,996 \cdot \text{COOH}_a \quad (5)$$

gdzie: COOH_t — teoretyczna (wyznaczona grawimetrycznie) ilość grup karboksylowych we włóknie, COOH_a — wyznaczona analitycznie ilość grup karboksylowych we włóknie.

Wartości analityczne i szacowane są bardzo zbliżone. Na poziomie ufności 95 % współczynnik korelacji jest bliski 1 (rys. 2).

Na drugim etapie modyfikacji do zaszczipionego jedwabiu PET wprowadzono jony srebra, wartości stopni napawania Z_{Ag} zebrano w tabeli 3.

Rys. 2. Ilość grup karboksylowych na włóknach PET-KMA oznaczona analitycznie (COOH_a) oraz grawimetrycznie (COOH_t) w funkcji stopnia szczepienia X ($\text{COOH}_t = -0,0154 + 0,1164 \cdot X$, $\text{COOH}_a = -0,1119 + 0,1159 \cdot X$)Fig. 2. The amount of carboxylic groups in the PET-KMA fibers determined analytically (COOH_a) and gravimetrically (COOH_t) as a function of the degree of grafting X ($\text{COOH}_t = -0,0154 + 0,1164 X$, $\text{COOH}_a = -0,1119 + 0,1159 X$)

T a b e l a 3. Wartości stopni napawania roztworem AgNO_3 (Z_{Ag}) szczepionych włókien PET-KMA lub PET-KA

T a b l e 3. Values of padding degree (Z_{Ag}) for the grafted PET-KMA and PET-KA fibers

Nr próbki	PET-KMA $X, \%$	$Z_{\text{Ag}}, \%$	Nr próbki	PET-KA $X, \%$	$Z_{\text{Ag}}, \%$
02	0	0,10	0	0	0,10
1	18,38	0,16	1	18,11	0,94
5	23,80	0,16	6	22,30	1,30
2	35,59	0,24	4	35,60	1,70
3	43,21	0,37	8	45,43	2,10
4	60,13	1,06	12	52,27	2,37

Można zauważyć, że stopień przyłączania jonów srebra do szczepionego jedwabiu PET jest uzależniony od rodzaju kwasu zastosowanego w procesie szczepienia. Włókna szczepione KA charakteryzują się znacznie większą wartością Z_{Ag} (w odniesieniu do podobnego stopnia szczepienia) niż włókna szczepione KMA, co jest wynikiem niejednakowych warunków kąpieli szczepiącej (stężenia kwasu, temperatury i czasu szczepienia). Stopień napawania azotanem srebra zwiększa się wraz ze wzrostem stopnia szczepienia, zatem zależy od ilości wprowadzonych grup karboksylowych.

Na kolejnym etapie badań określono wpływ czasu napawania roztworem azotanu srebra (t), stężenia roztworu (C_{AgNO_3}) i temperatury napawania (T) na stopień napawania (Z_{Ag}). Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

T a b e l a 4. Wpływ parametrów procesu napawania roztworem AgNO_3 na stopień napawania (Z_{Ag}) szczepionych włókien PET-KA

T a b l e 4. Influence of parameters of padding with AgNO_3 solution process on the degree of padding (Z_{Ag}) for PET-KA fibers

Parametr kąpieli napawającej		$X, \%$	$Z_{\text{Ag}}, \%$
stały	zmienny		
$t = 60 \text{ min}$, $C_{\text{AgNO}_3} = 10 \%$	$T, \text{ K } 333$	45,43	1,62
	343		1,85
	353		2,10
$T = 353 \text{ K}$, $C_{\text{AgNO}_3} = 10 \%$	$t, \text{ min } 60$		2,10
	120		2,45
	180		2,80
$T = 353 \text{ K}$, $t = 60 \text{ min}$	$C_{\text{AgNO}_3} 2,5$		0,56
	5,0		1,06
	10,0		2,10

Jak można zauważyć, 60 min napawania włókien PET-KA roztworem azotanu srebra o stężeniu 10 % jest wystarczające do przyłączenia jonów srebra i utworzenia trwałych wiązań chemicznych. Przedłużanie tego czasu do 120 min powoduje jedynie niewielki wzrost wartości

Z_{Ag} . Napawanie szczepionych włókien 10 % roztworem AgNO_3 w ciągu 60 min jest najefektywniejsze w temp. 353 K.

PODSUMOWANIE

— Szczepienie włókien PET kwasem metakrylowym lub kwasem akrylowym pozwoliło na otrzymanie kopolimerów szczepionych, zawierających w swojej budowie ugrupowanie karboksylowe $-\text{COOH}$.

— Teoretyczną ilość grup karboksylowych wprowadzonych do włókna obliczoną na podstawie oznaczonych metodą grawimetryczną stopni szczepienia (X) potwierdzono analitycznie, a uzyskane wyniki wskazują na zależność liniową.

— Stopień napawania biocydem (Z_{Ag}) zależy zarówno od ilości wprowadzonych na powierzchnię włókien PET grup karboksylowych, jak i od stężenia roztworu AgNO_3 , mianowicie zwiększa się wraz ze wzrostem X i C_{AgNO_3} .

W drugiej części artykułu przedstawione zostaną wyniki badania uwalniania jonów srebra z modyfikowanego jedwabiu a także wytrzymałości na rozciąganie oraz mikrobiologicznej aktywności szczepionych włókien PET zawierających jony Ag^+ .

W publikacji wykorzystano fragmenty Rozprawy Doktorkiej A. Karaszewskiej „Antybakteryjne i atrombogenne włókna poliestrowe” wykonanej w Katedrze Włókien Sztucznych PŁ pod kierunkiem dr hab. inż. Jadwigi Bucheńskiej, prof. PŁ. Badania były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu promotorskiego 3 T08E 072 27.

LITERATURA

1. Nałęcz M., Błazewicz S., Stoch L.: „Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000 — Biomateriały”, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003, str. 292—295.
2. Solski L.: *Wiedza i Życie* 2000, 5, 12.
3. King M. W.: „The Performance of Resorbable Coatings on Braided Surgical Sutures”, Word Textile Conference 2nd AUTEX Conference, Bruges, Belgium, 1—3 lipca 2002.
4. Bucheńska J.: *Zeszyty naukowe PŁ*, Łódź 1996, 768.
5. *Pat. pol.* 187 392 (2004).
6. Bucheńska J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 80, 1914.
7. *Pat. pol.* 196 213 (2007).
8. Bucheńska J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 83, 2295.
9. Bucheńska J., Karaszewska A.: „Antybakteryjne właściwości włókien poliestrowych (PET) zawierających srebro”, V Konferencja Naukowa Wydziału Inżynierii i Marketingu Tekstyliów, Łódź 2002, mat. konf., str. 7—8.
10. Bucheńska J., Karaszewska A., Urbaniak-Domagała W.: „Antibacterial and Electric Properties of Polyester Fibres Containing Silver”, IV International Conference Science MEDTEX'2002, Polish Textile Association, Łódź 2002, mat. konf., str. 53—59.

11. Bucheńska J., Słomkowski S., Tazbir W. J., Sobolewska E.: *Fibres Text. East. Eur.* 2003, **1**, 41.
12. Karaszewska A.: „Antybakteryjne i atrombogenne włókna poliestrowe”, Praca doktorska, Łódź 2007.
13. Bugla-Płoskońska G., Oleszkiewicz A.: *Kosmos — Problemy nauk biologicznych* 2007, **56**, 115.
14. Wenfler E., Meister F., Montigny R., Wagener M.: *Fibres Text.* 2007, **41**, 5.
15. *Medical Textiles* 1990, **1**, 8.
16. *Medical Textiles* 1992, **4**, 5.
17. Demling R. H.: „The beneficial effects of silver on the burn wound (basic concepts)”, „The Role of Silver in Burn Wound Management”, „Official Satellite Symposium of the 9th Congress of the European Burns Association”, Lyon 13–15 września 2001.
18. Hickerson B.: „The versatility of Actiocoat — a new silver delivery system”, „The Role of Silver in Burn Wound Management”, w [17].
19. De Santi L.: „Clinical uses and benefits of Acticota — a new silver delivery system for burn”, w [17].
20. Kaźmierski M., Puchała J., Mańkowski P., Chrapusta-Klimczek A., Jankowski A., Harasymczuk J., Kaźmierska M.: *Zakażenia* 2006, **4**, 123.
21. Schierholz J. M., Lucas L. J., Rump A., Pulverer A.: *J. Hospital Infection* 1998, **4**, 257.
22. Połowiński S.: „Chemia Fizyczna Polimerów”, WPL, Łódź 1994.
23. Cegoli A. S., Kvasa N. M.: „Analiticeskij Kontrol Proizводства Sinteticeskich Volokon”, Moskwa 1982.

Otrzymano 17 VIII 2009 r.

W kolejnym zeszycie ukazać się m.in. następujące artykuły:

- P. Rejewski, J. Kijeński — Zużyte polimery — dostępne i perspektywiczne źródła surowcowe dla procesów recyklingu
- S. Kuciel, A. Liber-Kneć, S. Zajchowski — Kompozyty z włóknami naturalnymi na osnowie recyklatu polipropylenu
- M. Kozłowski, A. Kozłowska, S. Frąckowiak — Materiały polimerowe o strukturze komórkowej
- J. Ryszkowska, K. Sałasińska — Kompozyty z folii oksybiodegradowalnej z recyklingu napelniane drewnem
- R. Jeziórska, B. Świerż-Motysia, A. Szadkowska — Modyfikatory do recyklingu tworzyw polimerowych otrzymywanie, właściwości i zastosowanie
- J. Pielichowski, A. Prociak, S. Michałowski, D. Bogdał — Możliwości wykorzystania odpadów wybranych polimerów w produkcji spienionych tworzyw poliuretanowych
- T. Spychaj, K. Kowalczyk, G. Krala — Termoplastyczna skrobia modyfikowana montmorylonitem i odpadową pianką poliuretanową
- J. Zieliński, E. Gurdzińska, B. Osowiecka, B. Liszyńska, T. Brzozowska, W. Ciesińska — Zagospodarowanie odpadów tworzyw termoplastycznych w środowisku bitumów naftowych
- J. Walendziewski — Frakcje węglowodorowe z krakingu termicznego odpadów poliolefinowych — otrzymywanie, uszlachetnianie i zastosowanie