

Biomasa jako źródło funkcjonalnych materiałów polimerowych^{*)}

Danuta Ciechańska^{1),**)}, Justyna Wietecha¹⁾, Magdalena Kucharska¹⁾,
Krystyna Wrześniewska-Tosik¹⁾, Ewa Kopania¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.383](https://doi.org/10.14314/polimery.2014.383)

Streszczenie: Artykuł jest przeglądem dorobku pracowników IBWCH i partnerów projektów w zakresie zawartej w tytule tematyki. Wskazano możliwy zakres zastosowań biomasy, niesłusznie często uznawanej za produkt odpadowy, mający wartość jedynie energetyczną. Do materiałów najczęściej pozyskiwanych z biomasy należą: celuloza ze słomy zbóż, liści i łodyg kukurydzy czy łupin orzechów, keratyna z ptasich piór, chityna i chitozan z pancerzy skorupiaków. Te naturalne polimery służą jako dodatek do bazowych polimerów, np. PE, PP, zwiększający wytrzymałość (celuloza), ognioodporność i izolacyjność akustyczną (keratyna) lub też chłonność i bakteriostatyczność (chitozan, chityna) biokompozytów wytworzonych z ich udziałem.

Słowa kluczowe: biomasa, włókna celulozowe, galaktoglukomannany, keratyna, chitozan.

Biomass as a source of functional polymeric materials

Abstract: The article is a summary of a lecture presented at the Conference „Polymeric Materials — Pomorania-Plast 2013”, 4–7.06.2013, Międzyzdroje, Poland, which gave an overview of the achievements of researchers associated with the Institute of Biopolymers and Chemical Fibres as well as their projects partners, related to the topic. The article does not describe the issue in a comprehensive manner, but merely indicates the possible applications of biomass, often mistakenly recognized as a waste having only fuel value. Cellulose is the most widely investigated polymer derived from plant biomass. Plants that are most often used in the production of cellulose fibres include: cotton, jute, agave, flax and hemp. Current research indicate the possibility for extraction of natural cellulose fibres with properties suitable for textile and paper industries, as a component of composite materials as well as for other industrial applications from cereal straws, banana and pineapple leaves, coconut shells, corn stalks and husks or from nettle. Keratin is an example of a polymer derived from animal biomass. Chicken feathers are the cheapest raw material for obtaining that protein due to their high keratin content (about 90–95 %) and high availability. Suitable processed feathers can be successfully used as a filler in composite materials with improved properties of acoustic and thermal insulation. Keratin has fire-retardant properties and the composition of its exhaust gases is similar to that produced by combustion of fuels belonging to the biomass group. Another interesting polymers derived from renewable sources are chitin and chitosan. The most common source of these polymers are marine crustaceans. They are also produced by fungi or bacteria in the course of microbial fermentation. Chitosan can be applied in waste water treatment, cosmetics, pharmaceuticals or for the production of haemostatic medical dressings, accelerating wound healing process.

Keywords: biomass, cellulose fibres, galactoglucomannans, keratin, chitosan.

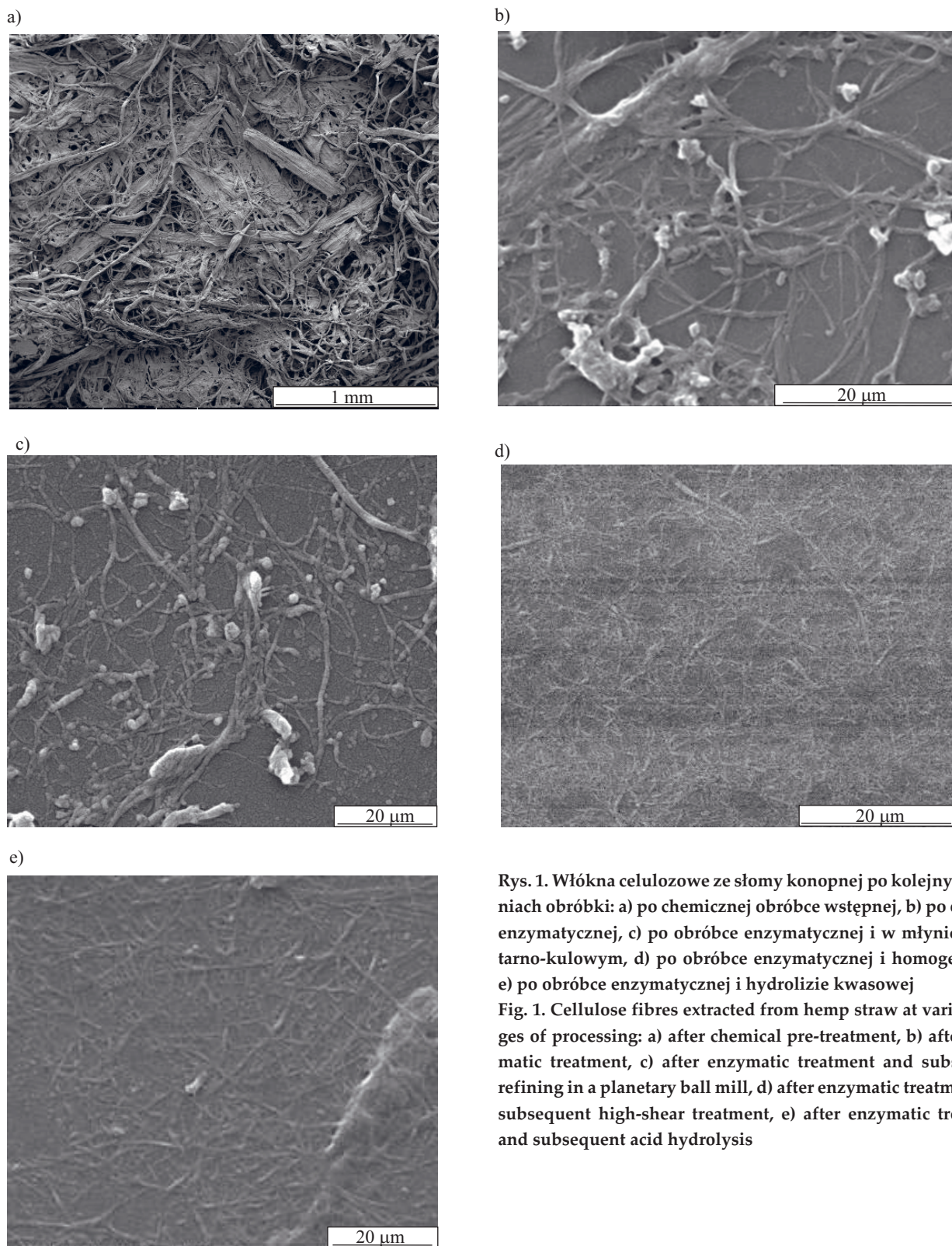
Kluczowe znaczenie dla gospodarki światowej ma obecnie ropa naftowa i produkty ropopochodne jako surowce m.in. dla przemysłu chemicznego, do produkcji polimerów i włókien syntetycznych. Zmniejszające się

zasoby, a w konsekwencji rosnąca cena ropy naftowej, przyczyniają się do poszukiwania surowców alternatywnych. Duże zainteresowanie budzi możliwość wykorzystania biomasy w charakterze łatwo dostępnego surowca odnawialnego. Według definicji Unii Europejskiej [1] biomasa obejmuje ulegającą biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego, z rolnictwa (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych z nimi działów przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, a także ulegającą biodegradacji część odpadów przemysłowych i miejskich. Biomase możemy podzielić na roślinną (fito-

¹⁾ Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych, ul. M. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź.

^{*)} Artykuł stanowi streszczenie wykładu prezentowanego podczas konferencji „Materiały Polimerowe — Pomorania-Plast 2013”, która odbyła się w dniach 4–7 czerwca 2013 r. w Międzyzdrojach.

^{**)} Autor do korespondencji; e-mail: dciechan@ibwch.lodz.pl



Rys. 1. Włókna celulozowe ze słomy konopnej po kolejnych stopniach obróbki: a) po chemicznej obróbce wstępnej, b) po obróbce enzymatycznej, c) po obróbce enzymatycznej i w młynie planetarno-kulowym, d) po obróbce enzymatycznej i homogenizacji, e) po obróbce enzymatycznej i hydrolizie kwasowej

Fig. 1. Cellulose fibres extracted from hemp straw at various stages of processing: a) after chemical pre-treatment, b) after enzymatic treatment, c) after enzymatic treatment and subsequent refining in a planetary ball mill, d) after enzymatic treatment and subsequent high-shear treatment, e) after enzymatic treatment and subsequent acid hydrolysis

masa), zwierzęcą (zoomasa) i mikrobiologiczną. Główne badania dotyczą wykorzystania biomasy roślinnej, tj.: drewna i odpadów drzewnych, odpadów z produkcji i przetwórstwa roślin oraz roślin uprawianych do pozyskiwania energii, produkcji olejów roślinnych i alkoholi. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie surowcami odnawialnymi również innych gałęzi przemysłu. Biomasa to m.in. cenne źródło tworzyw polimerowych.

FITOMASA JAKO ŹRÓDŁO MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Nanowłókna celulozowe

Celuloza jest najbardziej rozpowszechnionym w świecie polimerem, mimo to w światowej produkcji wykorzystywanych jest obecnie zaledwie kilka rodzajów

roślin włóknodajnych. Bogatym źródłem dobrej jakości polimeru mogą być jednak również odpadowe masy roślinne, stanowiące pozostałość po produkcji żywności. Prowadzone badania wskazują na możliwość uzyskania naturalnych włókien celulozowych o właściwościach spełniających wymagania przemysłu włókienniczego i papierniczego, m.in. ze słomy pszenicy [2], słomy ryżowej [3], łodyg lub łusek kukurydzy [4, 5], łodyg sorgo [6], liści ananasa [7], łusek kokosa [8], trzciny cukrowej [9] a nawet pokrzywy [10].

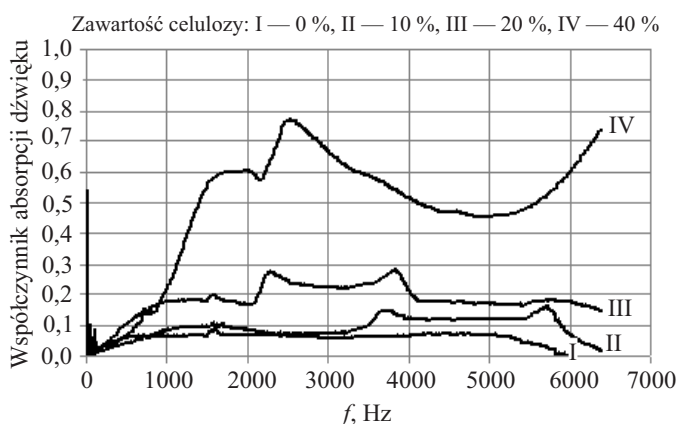
W Polsce włókna naturalne są pozyskiwane głównie z roślin łykowych – lnu i konopii. Prowadzone w kraju badania, obejmujące wykorzystywanie surowców odpadowych, dotyczyć powinny surowców dostępnych lokalnie, czyli np. słomy pszenicy, żyta czy rzepaku. Zbiory słomy w Polsce przewyższają zapotrzebowanie wynikające z produkcji zwierzęcej (pasza, ściółka). Produkcja słomy zbóż wynosi średnio 25 mln t/r., przy nadwyżkach średnio 10–12 mln t [11]. Do zagospodarowania są również pozostałości z produkcji warzyw oraz siano. Zgodnie ze wspomnianymi założeniami w Instytucie Biopolimerów i Włókien Chemicznych (IBWCh) jest obecnie realizowany projekt POIG 01.01.02.-10-123: „Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku”, akronim BIOMASA, we współpracy z Politechniką Łódzką (lider projektu), Uniwersytetem Rolniczym w Krakowie, Głównym Instytutem Górniczym w Katowicach i Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi. W ramach projektu prowadzone są badania dotyczące izolowania włókien celulozowych ze słomy (pszenica, żyto, rzepak, konopie, len), naci marchewki oraz odpadów włókienniczych, tzw. niedoprzędu lnianego. Pierwszym etapem procesu izolowania włókien jest obróbka termiczno-chemiczno-mechaniczna, mająca na celu usunięcie składników niecelulozowych [12]. Kolejny etap to poddawanie włókien celulozowych działaniu enzymów celulolitycz-

nych, zarówno dostępnych w handlu, jak i opracowanych w ramach realizacji wspomnianego projektu, w celu ułatwienia fibrylizacji. Proces fibrylizacji jest realizowany z zastosowaniem metod biotechnologicznych i mechanicznych [13], a otrzymane nano- i mikrowłókna (rys. 1) – przekazywane partnerom projektu – służą do wytwarzania innowacyjnych materiałów kompozytowych, m.in. wkładów odzieżowych chłonących pot czy hybrydowych kompozytów termoplastycznych tłumiących fale akustyczne (rys. 2) [14, 15].

Funkcjonalne galaktoglukomannany

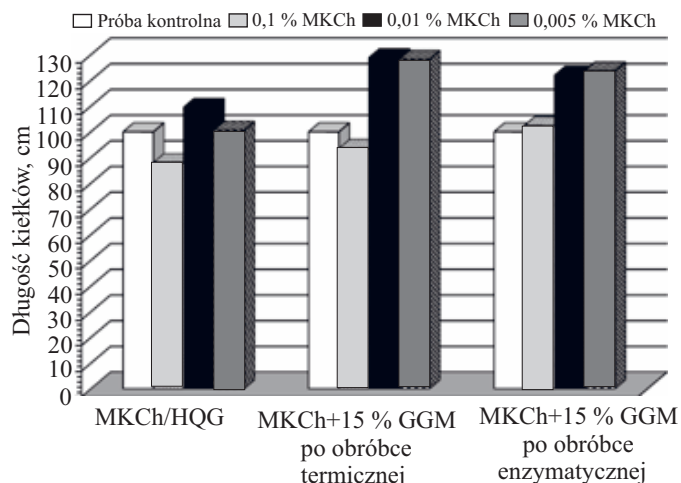
Do naturalnych składników surowców roślinnych, stanowiących produkt uboczny w wielu gałęziach przemysłu, można zaliczyć galaktoglukomannany (GGM) zawarte w hemicelulozie. GGM są naturalnym, w pełni biodegradowalnym składnikiem drewna, a o ich przydatności decyduje przede wszystkim wzajemny stosunek liczby reszt galaktozy, glukozy i mannozy oraz wartość średniego ciężaru cząsteczkowego. Drewno iglaste zawiera największą ilość naturalnych GGM (10–20 %), przy czym ich skład i budowa zależą od rodzaju surowca roślinnego. GGM to polisacharydy, których łańcuch główny może być złożony z jednostek D-mannopiranozy i D-glukopiranozy, połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. W łańcuchu bocznym GGM obecna jest natomiast galaktoza połączona z łańcuchem głównym wiązaniem α -glikozydowym. Taki typ heteropolimerów określa się mianem glukomannanów [16]. GGM mogą być w pełni wykorzystywane jako substancje bioaktywne, np. w połączeniu z chitozaniem do modyfikacji materiałów opatrunkowych oraz do modyfikacji środków stymulujących wzrost roślin. Same GGM mogą być zastosowane jako środki poprawiające barierowe właściwości papierniczych mas włóknistych względem wody i powietrza [17–20].

W IBWCh wyodrębniano galaktoglukomannany (GGM) z drewna iglastego. Surowcem były trociny uzyskane z drewna świerkowego (*Picea bies*) i modrzewiowego (*Larix decidua*). W procesie wyodrębniania GGM zastosowano dwie metody obróbki: termiczną oraz termiczną i enzymatyczną z udziałem wyselekcjonowanych enzymów z grupy celulaz i hemicelulaz. Z roztworu otrzymanego zarówno po obróbce termicznej, jak i enzymatycznej, za pomocą alkoholu etylowego wytrącano osad GGM [21]. W badaniach składu ilościowego i jakościowego uzyskanych GGM wykorzystano techniki chromatograficzne GC/MS i SEC. W zależności od metody wyodrębniania otrzymane GGM charakteryzowały się zróżnicowanym składem pod względem zawartości poszczególnych cukrów prostych – glukozy, galaktozy i mannozy – oraz wartością średniego ciężaru cząsteczkowego. Przeprowadzono badania, mające na celu określenie wpływu dodatku wyodrębnionych GGM do biopolimerów, na ich właściwości ochronne i stymulujące wzrost wybranych roślin. Przygotowano kompozyty



Rys. 2. Współczynniki absorpcji dźwięku kompozytów PP o różnej zawartości celulozy w postaci mikro- i nanowłókien [14]

Fig. 2. Sound absorption coefficient for PP composites containing different amounts of cellulose in the form of micro- and nanofibres

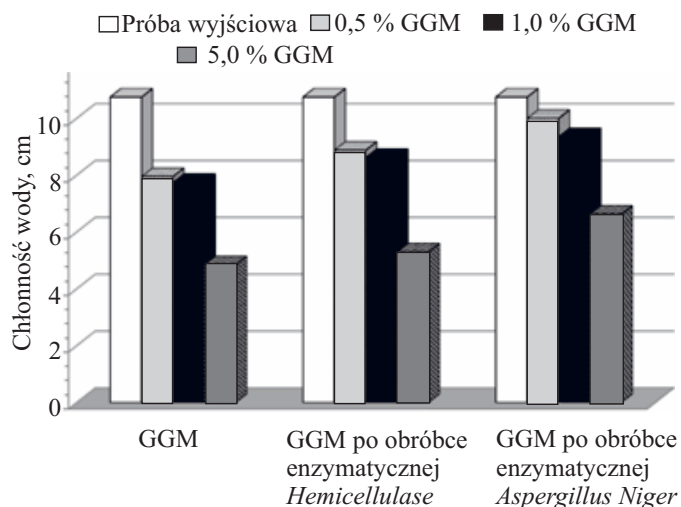


Rys. 3. Ocena właściwości biologicznych kompozycji biopolimerowych – test kiełkowania [22]

Fig. 3. Evaluation of biological properties of biopolymer compositions – germination test

biopolimerowe na bazie polimerów naturalnych (mikrokrystalicznego chitozanu, MKCh) z dodatkiem GGM, wyodrębnionych z trocin drewna iglastego. Wstępną ocenę aktywności biologicznej wytworzonych kompozytów przeprowadzono na podstawie testów szalkowych siły kiełkowania nasion rośliny testowej na podłożu badanych biokompozytów. Stwierdzono, że w porównaniu z krystalicznym chitozaniem zastosowane kompozycje MKCh/GGM stymulują kiełkowanie nasion (rys. 3) [22].

Potwierdzono także korzystny wpływ GGM na właściwości barierowe celulozowych wyrobów włóknistych. Dodatek określonych ilości GGM bezpośrednio do papierniczej masy włóknistej, korzystnie ograniczył wchłanianie wody przez wytworzony z niej papier (rys. 4).



Rys. 4. Ocena właściwości barierowych celulozowej masy włóknistej z dodatkiem GGM – test chłonności wody [22]

Fig. 4. Evaluation of barrier properties of GGM-containing cellulose pulp – water absorption test [22]

ZOOMASA JAKO ŹRÓDŁO MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Keratyna

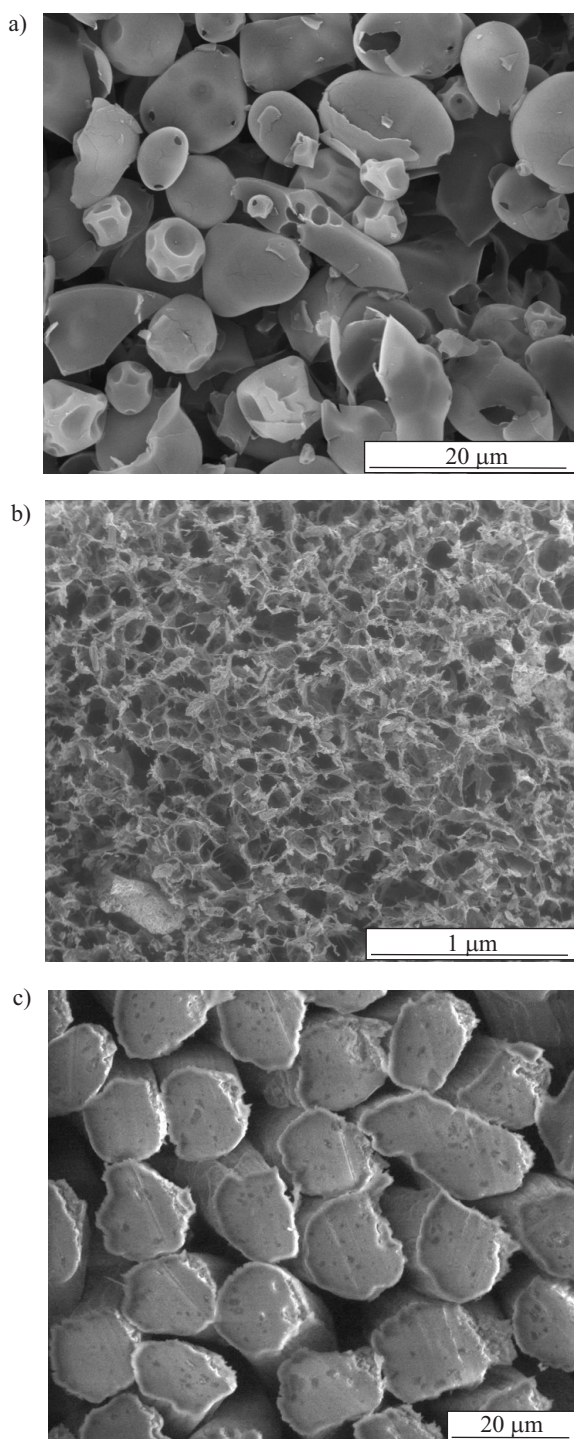
Każdego roku na świecie przemysł drobiarski generuje kilka milionów ton uciążliwego dla środowiska, niebiodegradowalnego odpadu białkowego w postaci piór. Pióra drobiowe składające się głównie z keratyny (ok. 95 %) są najtańszym surowcem do pozyskiwania tego białka, zagospodarowanie tych odpadów jest więc korzystne dla gospodarki i ochrony środowiska [23]. Wielopoziomowa, zwarta struktura keratyny jest utrzymywana przez mostki disiarczkowe cystyny i wiązania wodorowe. Taka budowa jest przyczyną dużej odporności keratyny z piór na działanie czynników chemicznych i fizycznych. Włókna zawierające to białko wykazują wytrzymałość zbliżoną do wytrzymałości nylonu, jednak mają znacznie mniejszą średnicę niż np. włókna drzewne. Dzięki swoim zaletom włókna z piór drobiowych z powodzeniem mogą być wykorzystywane jako wypełniacz w materiałach kompozytowych. Unikatywny kształt włókien z piór drobiowych (każde ma wiele rozgałęzień) predestynuje je do zastosowania w kompozytach wytwarzanych metodami zapewniającymi nieuporządkowane rozmieszczenie włókna – na przykład w procesie formowania wtryskowego [24, 25]. Odpowiednio przetworzone pióra mogą być użyte jako wypełniacz w materiałach kompozytowych na osnowie termoplastycznej lub termoutwardzalnej i umożliwić uzyskanie materiałów o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych, fizycznych oraz dźwięko- i termoizolacyjnych [23, 26, 27].

W IBWCH badania prowadzono w dwóch kierunkach, a ich celem było opracowanie nowoczesnych materiałów polimerowych zawierających keratynę z piór (zastosowanie keratyny jako modyfikatora różnych form włóknistych) i bezpośrednie wykorzystanie piór drobiowych jako natywnego źródła keratyny.

Materiały kompozytowe z keratyną

Opracowano oryginalny sposób otrzymywania włóknistych materiałów kompozytowych w postaci włókien i gąbek (rys. 5) [28]. Do wytwarzania kompozytów z keratyną wytypowano trzy włóknotwórcze biopolimery: alginian, celulozę i chitozan. Uzyskano kompozyty nietoksyczne, niewykazujące działania drażniącego i uczulającego, łatwo ulegające biodegradacji. Charakteryzowały się doskonałymi właściwościami sorpcyjnymi, a dzięki zawartości keratyny (białka siarkowego) – lepszymi właściwościami biostatycznymi. Z powodzeniem więc mogą być wykorzystane w produkcji środków higienicznych [19–31].

Interesującym rozwiązaniem jest zastosowanie do wytwarzania kompozytów zawierających keratynę – piór drobiowych. W tym celu, odpowiednio przygotowa-

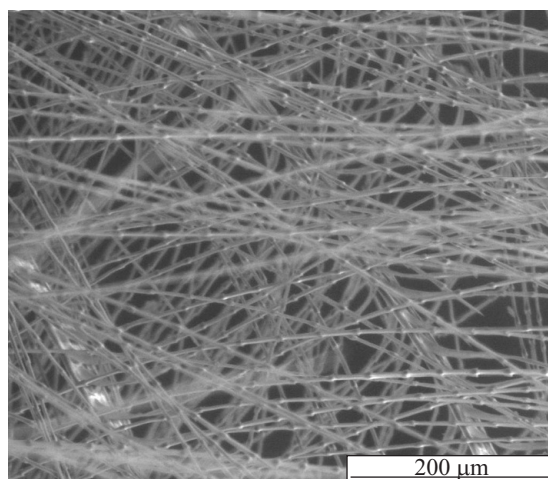


Rys. 5. Zdjęcia SEM: a) keratyny po ekstrakcji, b) gąbki keratyno-celulozowej, c) włókien celulozowo-keratynowych
 Fig. 5. SEM photographs of: a) keratin after extraction, b) cellulose/keratin sponge, c) cellulose/keratin fibres

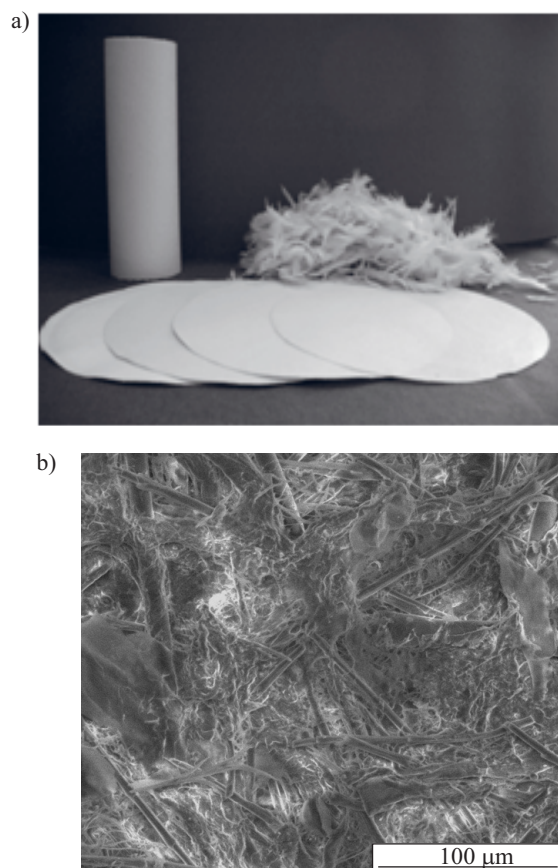
ne pióra (oczyszczone i odtłuszczone), poddawano procesowi rozdrobnienia do postaci włókienek (2–10 mm) bądź mączki (2–15 µm, rys. 6) [32, 33].

Papier keratynowy

W „papierze keratynowym” pióra w 50–60 % zastępują składnik celulozowy. W technologii wytwarzania



Rys. 6. Zdjęcie SEM pióra drobiowego
 Fig. 6. SEM photograph of chicken feather



Rys. 7. Papier keratynowy (a); zdjęcie SEM powierzchni papieru keratynowego (b)

Fig. 7. Keratin paper made of chicken feathers (a), SEM photograph of the paper surface (b)

tego specjalnego rodzaju papieru wykorzystuje się niewymagającą modyfikacji aparaturę do otrzymywania papieru z mas celulozowych. Papier keratynowy poddano ocenie w toku prac artystycznych wykorzystujących wodne techniki malarskie (akryl, gwasz, akwarela). Nie zaobserwowano negatywnej zmiany w zakresie odporności na wodę i elastyczności oraz wytrzymałości mecha-

nicznej po namoczeniu. Brak wygładzenia papieru z jednej strony jest elementem wzbogacającym dzieło pod względem faktury. Bardzo duża trwałość i możliwość uzyskania wysycenia barwnego to najważniejsze zalety nowego materiału (rys. 7) [34].

Mata włóknista do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych

Wycieki oleju ze statków i rurociągów są główną przyczyną zanieczyszczenia środowiska wodnego. Mata włóknista przeznaczona do usuwania ropopochodnych zanieczyszczeń składa się z aktywnej warstwy rozdrobionych piór drobiowych poddanych obróbce wstępnej, umieszczonej między dwiema jednakowymi warstwami włókniny — hydrofobowego materiału z polipropylenu, polietylenu lub poliestru. Mata wykazuje doskonałą sorpcję szerokiej gamy hydrofobowych substancji ropopochodnych, selektywność (sorpcję cieczy niemieszających się z wodą) oraz niezatapialność, nawet w przypadku najwyższego stopnia nasycenia maty [35–37].

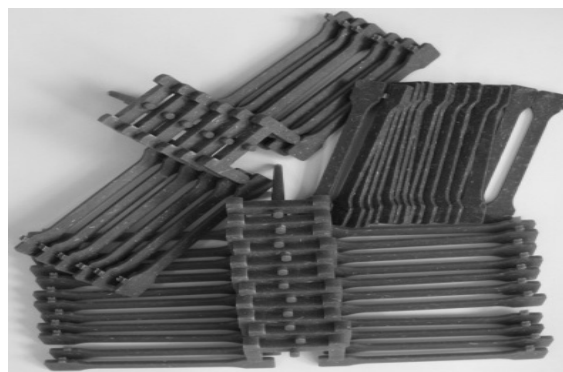


Rys. 8. Mata włóknista do usuwania substancji ropopochodnych
Fig. 8. Feather-containing fibrous mat for removal of petroleum spills

Mata może być umieszczana w każdych warunkach pogodowych bezpośrednio na powierzchni wody, a także na innych powierzchniach, np. betonu czy asfaltu. Jest lekka, łatwa w przechowywaniu i użytkowaniu oraz tania (rys. 8).

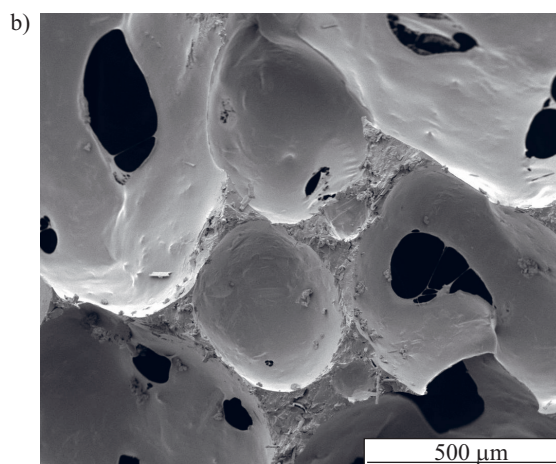
Tworzywa polimerowe o zmniejszonej palności zawierające keratynę

Modyfikacja polegająca na połączeniu tworzywa polimerowego — pierwotnego lub pochodzącego z recyklingu — z antypirenem w postaci piór, jest najtańszą dotychczas niestosowaną metodą uniepalniania PE i PP. Ze względu na możliwość wyeliminowania obecnie używanych antypirenow — chlorowcopochodnych związków



Rys. 9. Tworzywo PE modyfikowane keratyną piór
Fig. 9. Mouldings of PE modified with feather keratin

organicznych, zaliczanych do substancji szczególnie niebezpiecznych dla człowieka i środowiska — wspomniana metoda może stanowić jedno z najważniejszych zastosowań odpadów keratyny. W krajach członkowskich UE dąży się do ograniczenia użycia uniepalniaczy opartych na związkach chloru i bromu na rzecz związków addy-



Rys. 10. Pianki PUR modyfikowane keratyną (a), zdjęcie SEM przekroju poprzecznego pianki PUR modyfikowanej keratyną (b)
Fig. 10. PUR foams modified with keratin (a), SEM photograph of the cross-section of the foam (b)

tywnych. W wyniku modyfikacji PE i PP za pomocą odpowiednio przygotowanych odpadowych piór drobiowych otrzymano nowy rodzaj tworzywa polimerowego o zmniejszonej palności (12–15,5 mm/min) i małej nasiąkliwości (1,5–7,5 %), ale o zachowanych dobrych właściwościach wytrzymałościowych [38].

Podobnym rozwiązaniem jest wykorzystanie mączki keratynowej w celu nadania ognioodporności piankom poliuretanowym (rys. 9, 10) [39].

Chitozan

Polimerami o interesujących właściwościach, pochodzącymi ze źródeł odnawialnych są chitozan i chityna, stanowiące podstawowy budulec pancerzy skorupiaków morskich, ale produkowane również przez niektóre gatunki grzybów lub bakterii na drodze fermentacji mikrobiologicznej. Biomateriały wytworzone z udziałem wspomnianych polisacharydów, w znacznym stopniu spełniają wymagania stawiane nowoczesnym opatrunkom medycznym. Dzięki specyficznym właściwościom biologicznym (przyspieszają proces krzepnięcia krwi, ziarninowania i epitelizacji) stanowią idealny materiał do konstrukcji implantów oraz opatrunków przeznaczonych do leczenia ran we wszystkich fazach gojenia [40].

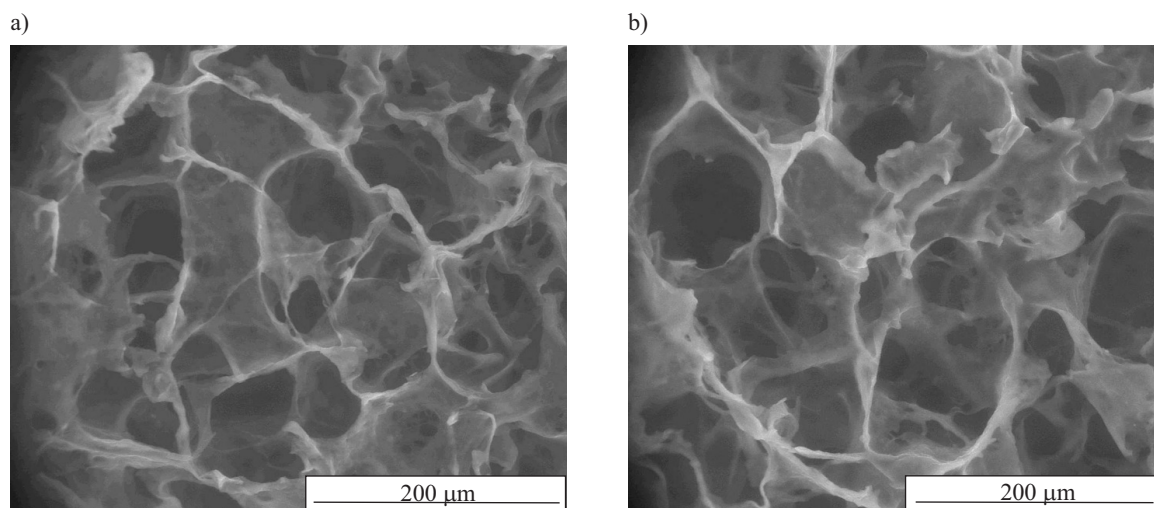
Na rynku medycznym istnieje obecnie cała gama materiałów opatrunkowych wytworzonych z udziałem chi-

z ciężkimi oparzeniami II i III stopnia [41]. Amerykański koncern 3M oferuje chitozanowy preparat w postaci żelu (Tegasorb[®]) lub hydrokoloidu (Tegaderm[®]), przeznaczony do leczenia rozległych ran wewnętrznych [42]. Istnieje również cała gama materiałów opatrunkowych opartych na chitozanie, przyspieszających proces krzepnięcia krwi. Do tej grupy opatrunków należą: HemCon (Hem-Con Medical Technologies, Inc.) – gąbka wytworzona z soli chitozanu, RDH (Marine Polimer Technologies, Danvers, MA) – gąbka chitynowa, czy Syvek Patch (Marine Polimer Technologies) – modyfikowana chitozaniem włóknina celulozowa [43, 44].

Opatrunki wielofunkcyjne

W IBWCh na bazie polisacharydów opracowano materiał opatrunkowy w postaci gąbek o strukturze quasi-włóknistej, przeznaczony do leczenia ran we wszystkich fazach gojenia. Do konstrukcji opatrunku wykorzystano mikrofibrydy chitozanowe i chitozanowo-alginianowe z dodatkiem wapnia [45, 47]. Gąbki otrzymywano metodą suszenia sublimacyjnego, z mieszaniny mikrofibryd chitozanowych lub chitozanowo-alginianowych, o zawartości polimeru 2,4–2,5 %, z plastyfikatorem (rys. 11).

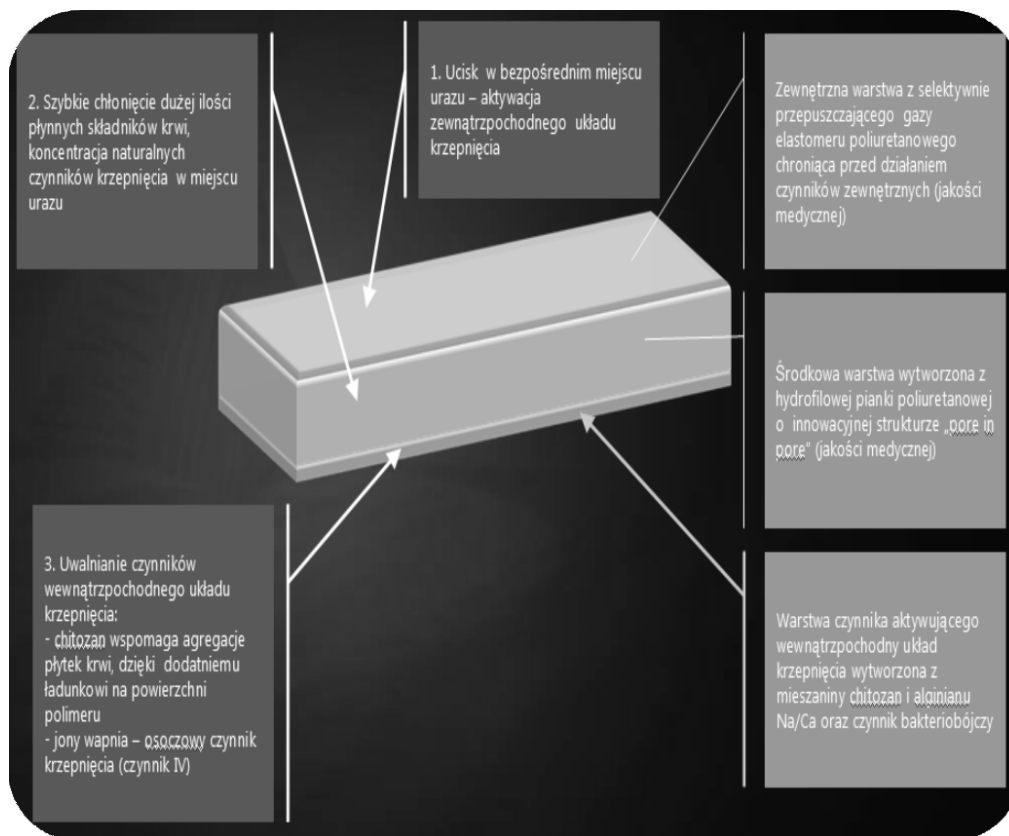
Badania wykazały, że gąbki spełniają podstawowe kryteria fizyko-mechaniczne i biologiczne, co pozwala na wykorzystanie ich w charakterze materiałów opatrunko-



Rys. 11. Powierzchnia gąbki wytworzonej z fibryd: (a) chitozanowych, (b) chitozanowo-alginianowych z dodatkiem Ca [47]
Fig. 11. SEM photographs of sponges made of: (a) chitosan fibrils, (b) chitosan/alginate fibrils with addition of calcium [47]

tyny lub chitozanu. Głównymi producentami tego typu opatrunków są Japonia i Stany Zjednoczone. Firma Eisai Co. produkuje opatrunki chitynowe w postaci gąbki (Chitopack S[®]) lub włókniny, wytworzonej z PET modyfikowanego chityną (Chitopack P[®]), a także włókniny bawełniano-chitozanowej (Chitopack C[®]). University of Medical Center (USA) proponuje chitozanowy materiał opatrunkowy przyspieszający regenerację skóry u osób

wych do leczenia ran. Gąbki wykazują dostateczną wytrzymałość oraz bardzo dobre właściwości sorpcyjne. Gąbki z mikrofibryd chitozanowo-alginianowych chłoną ok. 17-krotnie, a z fibryd chitozanowych 8-krotnie więcej wody niż wynosi ich masa początkowa. Opracowane materiały opatrunkowe nie wykazują działania cytotoksycznego, a gąbki z mikrofibryd chitozanowo-alginianowych z dodatkiem wapnia, w kontakcie in vitro z oso-



Rys. 12. Schemat działania opatrunku Tromboguard+® [49]
Fig. 12. Modus operandi of Tromboguard+® wound dressing [49]

czem cytrynianowym aktywują osoczowy układ krzepnięcia, skracając tym samym czas krzepnięcia układu wewnątrz- i zewnątrzpochodnego.

W ramach współpracy IBWCh z firmą medyczną TRICOMED SA w Łodzi opracowano opatrunek o nazwie handlowej TROMBOGUARD+® [48], przeznaczony do opatrywania ran urazowych. Jest to opatrunek dwuwarstwowy, składający się z hydrofilowej gąbki poliuretanowej stanowiącej warstwę chłonną, na którą naniesiono biologicznie aktywną warstwę zawierającą chitozan, alginian sodu/wapnia i sole srebra (rys. 12).

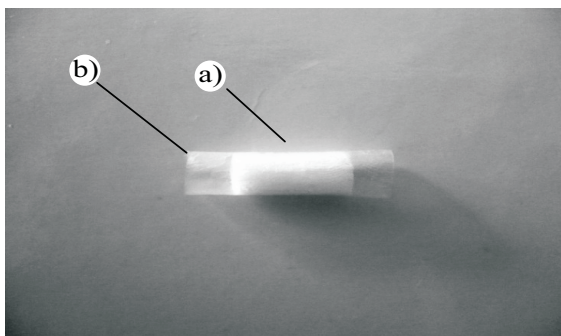
Przeprowadzone badania w warunkach *in vitro* i *in vivo* na zwierzętach wykazały, że opatrunek Tromboguard+® charakteryzuje się zdolnością hamowania krwawienia (działanie hemostatyczne). Wysoka aktywność przeciwkrwotoczna opatrunku została również potwierdzona w badaniach klinicznych. Opatrunek wykazuje pełną zgodność z normatywnymi wymaganiami, zharmonizowanymi z Dyrektywami: 98/79/WE, 2000/70/WE, 2001/104/WE, 2007/47/WE, rozporządzeniem 1882/2003 oraz Ustawą o Wyrobach Medycznych. Wdrożono go do produkcji w firmie TRICOMED SA.

Implanty – proteza nerwu obwodowego

Chitozan znajduje zastosowanie również do konstrukcji różnego typu implantów, przeznaczonych m.in. do pomostowania rozlegle uszkodzonych nerwów ob-

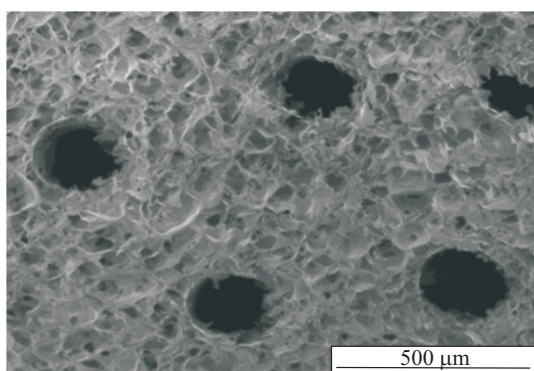
wodowych. Dotychczas do naprawy nerwów stosowano, z większym lub mniejszym powodzeniem, tunele pochodzenia naturalnego, skonstruowane z włókien resorbowalnego poli(kwasu glikolowego) [50], chitozanu lub alginianu [51–54] lub kompleksu hydroksyapatytowo-chitozanowego [55]. Badania na zwierzętach doświadczalnych wykazały, że chitozanowe rurki wywołują efektywną regenerację nerwów obwodowych i stopniowo ulegają resorpcji, nie wywołując reakcji zapalnej [56]. Obecnie w terapii ludzkiej stosowany jest tylko jeden rodzaj sztucznego nerwu o nazwie handlowej NeuraGen®. Implant ten w postaci pustej rurki wytworzono z kolagenu typu I, jest wykorzystywany jedynie do pomostowania krótkich (3–5 mm) ubytków nerwowych [50]. Liczne ośrodki naukowe pracują nad uzyskaniem innych, bardziej skutecznych rozwiązań.

W IBWCh prowadzono badania zmierzające do opracowania modelu protezy nerwu, obojętnej immunologicznie, biodegradowalnej i resorbowalnej, której wewnętrzna struktura umożliwi swobodny odrost równoległe ułożonych włókien nerwowych. Głównym celem badań było znalezienie optymalnej kombinacji składników protezy oraz zaprojektowanie jej struktury, sprzyjającej skutecznej regeneracji nerwu obwodowego. Opracowano kilka wariantów implantu nerwu obwodowego i sposobów jego wytwarzania [57]. Jeden z wariantów dotyczył protezy nerwu wytwarzanej z mikrokrystalicznego chitozanu, z wykorzystaniem metody liofilizacji (rys. 13). Rdzeń pro-



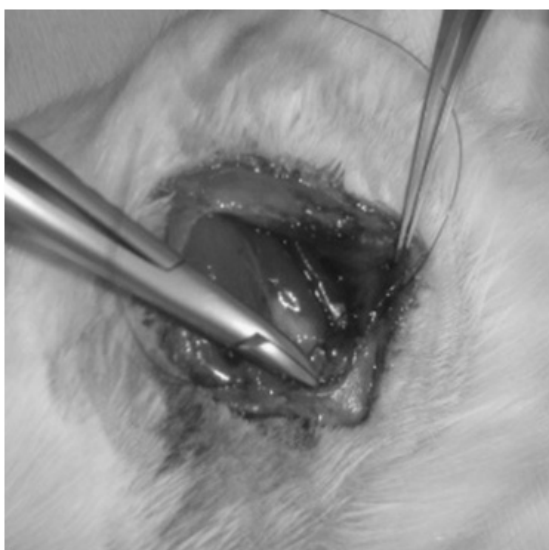
Rys. 13. Proteza nerwu obwodowego otrzymana metodą liofilizacji: a – rdzeń protezy, b – tuleja zewnętrzna [58]

Fig. 13. Peripheral nerve prosthesis made by freeze-drying method: a – core, b – outer shell [58]



Rys. 14. Przekrój poprzeczny rdzenia protezy nerwu obwodowego [58]

Fig. 14. Cross-section of peripheral nerve prosthesis core [58]



Rys. 15. Obraz pomostowania nerwu kulszowego protezą chitozanową [58]

Fig. 15. View of chitosan prosthesis implanted in sciatic nerve [58]

tezy stanowiła gąbka zawierająca 13 równoległych kanałów, których zadaniem było wytyczenie drogi wzrostu uszkodzonych nerwów i ich zespolenie (rys. 14).

Osłonki protezy w kształcie tulei, ułatwiające neurochirurgowi doszycie implantu do kikutów uszkodzonych nerwów wytworzono z kopolimeru D,L-laktydu i glikolidu typu Resomer RG 755S firmy Boehringer Ingelheim. Opracowany model protezy poddano badaniom biologicznym w warunkach *in vivo* na zwierzętach (szczury rasy Wistar C). Zastępowano protezą fragment nerwu kulszowego. Oceniano histologicznie wszczepioną protezę wraz z przylegającym fragmentem proksymalnym i dystalnym nerwu (rys. 15). Badania prowadzono na grupie obejmującej 9 osobników. Po wszczepieniu protezy u 89 % osobników z grupy operowanych zwierząt stwierdzono nasilony odrost włókien nerwowych, co najmniej 2 mm w głąb protezy. Zaobserwowano również niewielki stan zapalny w postaci nacieków limfocytarnych, jak również niewielki procent przypadków (15 %) nasilenia autotomii, będącej wykładnikiem bólu neuropatycznego, niezwykle opornego na stosowaną obecnie farmakoterapię i inne formy terapii, a więc istotnego z punktu widzenia medycyny klinicznej.

PODSUMOWANIE

W IBWCh od wielu lat trwają liczne prace dotyczące wykorzystania biopolimerów pozyskiwanych z odpadów. Oprócz polimerów takich jak PE i PP badano również pochodzące ze źródeł odnawialnych biopolimery termoplastyczne, np. PLA czy kopoliestry alifatyczne, stosowane do wytwarzania włókien, włóknin i folii wykorzystywanych z kolei do otrzymywania wielofunkcyjnych materiałów kompozytowych. W Instytucie realizuje się też prace związane z syntezą i aplikacją biopolimerów uzyskanych z biomasy mikrobiologicznej, jak np. bakteryjna celuloza modyfikowana chitozanem używana w funkcjonalnych biomateriałach do zastosowań w elektronice, medycynie i procesach filtracyjnych.

LITERATURA

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych. [2] Yang-mei Chen, Jin-quan Wan, Ming-zhi Huang i in.: *Carbohydr. Polym.* **2011**, *85* (1), 759, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.041> [3] Chen X., Yu J., Zhang Z., Lu C.: *Carbohydr. Polym.* **2011**, *85* (1), 245. [4] Reddy N., Yang Y.: *Polymer* **2005**, *46*, 5494, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.073> [5] Yilmaz Nazire D.: *IJFTR* **2013**, *38*, 29. [6] Jing Zhong, Honghong Li, Jianliang Yu, Tianwei Tan: *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2011**, *50*, 1583. [7] Cherian B.M., Leão A.L., Ferreira de Souza S., Thomas S., Pothan L.A., Kottaisamy M.: *Carbohydr. Polym.* **2010**, *81*, 720, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.046> [8] Abraham E., Deepa B., Pothan L.A., Cintil J., Thomas S., John M.J., Anandjiwala R., Narine S.S.: *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 1477, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.05> [9] Costa S.M., Mazzola P.G., Silva J.C.A.R. i in.: *Ind. Crop.*

- Prod.* **2013**, 42, 189, <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.028> [10] Bodors E., Baley Ch.: *Mater. Lett.* **2008**, 62 (14), 2143, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.034>
- [11] Kwaśniewski D.: *Inżynieria Rolnicza* **2008**, 1104 (6), 113. [12] Kopania E., Wietecha J., Ciechańska D.: *Fibres. Text. East. Eur.* **2012**, 96 (6B), 167. [13] Kazimierczak J., Bloda A., Wietecha J., Ciechańska D., Antczak T.: *Fibres. Text. East. Eur.* **2012**, 96 (6B), 40. [14] Gliścińska E., Michalak M., Krucińska I. i in.: *J. Chem. Chem. Eng.* **2013**, 10 (7), 942. [15] *Zgłosz. pat. pol.* P-402 976 (2013). [16] Willför S., Sundberg K., Tenkanen M. i in.: *Carbohydr. Polym.* **2008**, 72, 197, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.006> [17] Carien E., Beneke M., Alvaro M., Viljoen J.H. i in.: *Molecules* **2009**, 14 (7), 2602, <http://dx.doi.org/10.3390/molecules14072602> [18] Alonso-Sande M., Teijeiro-Osorio D., Remuán-López C., Alonso M.J.: *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2009**, 72, 453, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpb.2008.02.005> [19] Ye X., Kennedy J.F., Li B., Xie B.J.: *Carbohydr. Polym.* **2006**, 64, 532, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.11.005> [20] Mikkonen K.S., Yadav M.P., Cooke P. i in.: *BioResources* **2008**, 3 (1), 178.
- [21] Ebringerova A., Hromadkova Z., Hribalova V., Xu Ch., Holmbom B., Sundberg A., Willför S.: *Int. J. Biol. Macromol.* **2008**, 42, 1, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2007.08.001> [22] Kopania E., Wiśniewska-Wrona M., Wietecha J.: *Fibres. Text. East. Eur.* w przygotowaniu. [23] Uzun M., Sancak E., Patel I., Usta I. i in.: *Mater. Sci. Eng.* **2011**, 52, 82. [24] Bullions T.A., Hoffman D., Gillespie R.A. i in.: *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 66, 102, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.03.017> [25] Cheng S., Lau K., Liu T., Zhao Y. i in.: *Composites: Part B* **2009**, 40, 650, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.04.011> [26] Reddy N., Yang Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116, 3668, <http://dx.doi.org/10.1002/app.31931> [27] Huda S., Yang Y.: *J. Polym. Environ.* **2009**, 17, 13, <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-009-0130-2> [28] *Zgłosz. pat. pol.* P-193 736 (2006). [29] Wrześniewska-Tosik K., Adamiec J.: *Fibres. Text. East. Eur.* 2007, 60 (1), 1106. [30] Wrześniewska-Tosik K., Kucharska M., Wawro D.: *Fibres. Text. East. Eur.* **2008**, 71 (6), 113.
- [31] Wawro D., Stęplewski W., Wrześniewska-Tosik K.: *Fibres. Text. East. Eur.* 2009, 75 (4), 37. [32] Wrześniewska-Tosik K., Marcinkowska M., Niekraszewicz A. i in.: *Fibres. Text. East. Eur.* **2011**, 89 (6), 118. [33] Marcinkowska M., Wrześniewska-Tosik K., Szadkowski M.: *Przegląd papierniczy* **2009**, 2, 79. [34] *Zgłosz. pat. pol.* P-386 554 (2012). [35] Wrześniewska-Tosik K., Szadkowski M., Marcinkowska M., Pałczyńska M.: *Fibres. Text. East. Eur.* **2012**, 96 (6B), 96. [36] *Zgłosz. pat. pol.* P-398 347 (2012). [37] Wrześniewska-Tosik K., Marchut-Mikołajczyk O., Mik T. i in.: *Fibres. Text. East. Eur.* **2012**, 96 (6B), 101. [38] *Zgłosz. pat. pol.* P-403 003 (2013). [39] *Zgłosz. pat. pol.* P-394 636 (2011). [40] Muzzarelli R.A.A.: *Carbohydrate Polym.* **1993**, 20, 7.
- [41] *Chem. In Britain* **1994**, 39 (6), 450. [42] Muzzarelli R.A.A.: *Euromed Communications* **2003**, 18. [43] <http://www.trends-in-medicine.com/Oct2003/Closure103p.pdf>, *MILITARY MEDICINE* **2005**, 170, 1:63. [44] Fischer T.H., Connolly R., Thatte H.S., Schwaitzberg S.S.: *Microsc. Res. Tech.* **2004**, 63 (3), 168, <http://dx.doi.org/10.1002/jemt.20017> [45] *Pat. PL* 214 380 (2008). [46] *Pat. PL* 214 381 (2008). [47] Kucharska M., Niekraszewicz A., Wiśniewska-Wrona M., Brzoza-Malczewska K.: *Fibres. Text. East. Eur.* **2008**, 68 (3), 109. [48] *Zgłosz. pat. pol.* P-390 253 (2010) (patent udzielony decyzją UP z dn. 11.09.2013). [49] Kucharska M., Struszczyk M.H., Niekraszewicz A. i in.: *Prog. Chem. Appl. Chitin Deriv.* **2011**, XVI, 121. [50] Battiston B., Geuna S., Ferrero M., Tos P.: *Microsurgery* **2005**, 25 (4), 258.
- [51] Suzuki Y., Tanihara M., Ohnishi K., Suzuki K. i in.: *Neurosci. Lett.* **1999**, 259 (2), 75, [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3940\(98\)00924-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3940(98)00924-0) [52] Rosales-Cortes M., Peregrina-Sandoval J., Banuelos-Pineda J. i in.: *J. Biomater Appl.* **2003**, 18 (1), 15, <http://dx.doi.org/10.1177/0885328203018001002> [53] Hashimoto T., Suzuki Y., Kitada M., Kataoka K. i in.: *Exp. Brain Res.* **2002**, 146 (3), 356, <http://dx.doi.org/10.1007/s00221-002-1173-y> [54] Qiang A.O., Wang A., Cao W. i in.: *Tsinghua Sci. Technol.* **2005**, 10 (4), 435. [55] Itoh S., Yamaguchi I., Suzuki M., Ichinose S. i in.: *Brain Res.* **2003**, 993, 111, <http://dx.doi.org/10.1016/j.brainres.2003.09.003> [56] Yamaguchi I., Itoh S., Suzuki M. i in.: *Biomaterials* **2003**, 24, 3285, [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00163-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00163-7) [57] *Zgłosz. pat. pol.* P-391 898 (2010). [58] Kucharska M., Niekraszewicz A., Kardas I. i in.: *Fibres. Text. East. Eur.* **2012**, 96 (6B), 115.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim, krótkie** (3–4 strony maszynopisu z podwójną interlinią i ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele) **prace oryginalne**, którym umożliwiamy szybką ścieżkę druku (ok. 4–5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez Redakcję). Artykuł należy przygotować wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.