



POLITECHNIKA RZESZOWSKA
im. Ignacego Łukasiewicza
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Chemii Organicznej



PRACA DOKTORSKA

ZASTOSOWANIE CHITOZANU DO OTRZYMYWANIA POLIOLI I PIANEK POLIURETANOWYCH

Mgr inż. Anna Maria Strzałka

Opiekun naukowy:
Prof. dr hab. inż. Jacek Lubczak

Rzeszów, 2024

*Składam serdeczne podziękowania **Panu Prof. dr hab. inż. Jackowi Lubczakowi**, promotorowi niniejszej pracy, za opiekę nad jej przebiegiem, duże wsparcie merytoryczne i życzliwość w trakcie jej realizacji.*

*Szczególne podziękowania kieruję do **Pana Prof. dr hab. inż. Pawła Chmielarza** i **Pani Dr inż. Izabeli Zaborniak**, za pomoc w oznaczeniu mas cząsteczkowych polioli.*

Spis treści

STRESZCZENIE	6
ABSTRACT	9
1. WYKAZ NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	12
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	13
2.1. Wprowadzenie.....	13
2.2. Chityna i chitozan - otrzymanie, budowa, właściwości	14
2.3. Modyfikacje chitozanu	20
2.3.1. Alkilowe pochodne chitozanu.....	22
2.3.2. Reakcje acylowania.....	25
2.3.3. Reakcje karboksyalkilowania.....	29
2.3.4. Pochodne chitozanu zawierające fosfor	31
2.3.5. Siarczanowanie	33
2.3.6. Reakcje wprowadzania grupy tiolowej	35
2.3.7. Modyfikacja w wyniku kopolimeryzacji szczepionej.....	37
2.3.8. Wydłużenie łańcucha polimeru w wyniku reakcji sieciowania	41
2.3.9. Reakcje depolimeryzacji	44
2.4. Hydroksyalkilowanie chitozanu.....	45
2.5. Podsumowanie przeglądu literatury	51
3. CEL I ZAKRES PRACY	52
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	53
4.1. Surowce i odczynniki	53
4.2. Aparatura analityczno- pomiarowa	54
4.3. Syntezy	55
4.3.1 .Synteza polioli na bazie chitozanu rozpuszczalnego w wodzie CS _{RW}	55
4.1.1.1. Synteza polioli (CS _{RW} +H ₂ O+GL)+WE	55
4.1.1.2. Synteza polioli (CS _{RW} +GLIC+GL)+WE	55
4.1.1.3. Synteza polioli (CS _{RW} +GL)+WE.....	55

4.1.1.4. Synteza polioliu ($CS_{RW}+GL+WE$).....	55
4.3.2. Synteza polioli na bazie oligomeru chitozanu CS_O	56
4.3.2.1. Synteza polioliu ($CS_O+GLIC+GL$)+WE.....	56
4.3.2.2. Synteza polioliu (CS_O+GL)+WE	56
4.3.2.3. Synteza polioliu ($CS_O+GL+WE$)	56
4.3.3. Synteza polioli na bazie chitozanów o małej (CS_M), średniej (CS_S) i dużej (CS_D) masie cząsteczkowej.....	57
4.3.3.1. Synteza polioliu ($CS_{M/S/D}+GLIC+GL$)+WE	57
4.3.3.2. Synteza polioliu ($CS_{M/S/D}+GL+WE$).....	57
4.4. Metody analityczne	57
4.4.1. Oznaczanie stopnia deacetylacji i masy cząsteczkowej chitozanów	57
4.4.2. Oznaczanie masy cząsteczkowej polioli za pomocą chromatografii żelowej GPC.....	60
4.4.3. Oznaczanie liczby epoksydowej	61
4.4.4. Oznaczanie zawartości procentowej nieprzereagowanego węgla etylenu	61
4.4.5. Oznaczanie liczby hydroksylowej.....	62
4.4.6. Analiza elementarna.....	62
4.4.7. Widma IR	62
4.4.8. Widma 1H -NMR	62
4.4.9. Analiza MALDI-ToF	62
4.5. Badanie właściwości fizycznych polioli	63
4.5.1. Oznaczanie gęstości polioli.....	63
4.5.2. Oznaczanie lepkości polioli	63
4.5.3. Oznaczanie napięcia powierzchniowego polioli.....	64
4.6. Otrzymywanie pianek poliuretanowych	64
4.7. Badanie właściwości fizykochemicznych i termicznych pianek poliuretanowych	64
4.7.1. Gęstość pozorna	64

4.7.2. Chłonność wody	65
4.7.3. Stabilność wymiarów	65
4.7.4. Współczynnik przewodzenia ciepła	65
4.7.5. Badanie kształtu i wielkości porów	65
4.7.6. Badanie odporności termicznej metodą statyczną	66
4.7.7. Analiza termiczna- termograwimetria.....	66
4.7.8. Analiza termiczna- DSC	66
4.7.9. Wytrzymałość na ściskanie	66
4.8. Badanie biodegradacji pianek poliuretanowych i polioli.....	67
5. ANALIZA I OMÓWIENIE WYNIKÓW	69
5.1. Charakterystyka chitozanów	69
5.2. Otrzymywanie polioli	71
5.2.1. Poliole otrzymywane z chitozanu rozpuszczalnego w wodzie	71
5.2.2. Poliole otrzymywane z oligomeru chitozanu	75
5.2.3. Poliole otrzymane z chitozanów o małej, średniej i dużej masie cząsteczkowej.....	75
5.3. Charakterystyka polioli	77
5.4. Analiza przebiegu reakcji hydroksyalkilowania chitozanu.....	87
5.5. Właściwości fizyczne polioli	93
5.6. Otrzymywanie i właściwości pianek poliuretanowych.....	96
5.7. Właściwości pianek poliuretanowych.....	99
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	116
7. LITERATURA.....	117
ANEKS RYSUNKI.....	127
ANEKS TABELA	153
WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO.....	162

STRESZCZENIE

Pianki poliuretanowe to popularne materiały polimerowe otrzymywane w wyniku reakcji diizocyjanianu z poliiolem w obecności środka spieniającego. Wspomniane komponenty otrzymywane są głównie ze źródeł petrochemicznych. Kończące się zasoby paliw kopalnych oraz problem dużego zanieczyszczenia środowiska i zmian klimatycznych wymuszają na producentach takich materiałów szukania ekologicznych rozwiązań, które będą w jak najmniejszym stopniu ingerować w środowisko naturalne. Jednym z rozwiązań jest stosowanie do produkcji pianek poliuretanowych surowców pochodzenia biologicznego, np. olejów roślinnych lub popularnych polisacharydów takich jak skrobia i celuloza. Surowce te należą do źródeł odnawialnych, są stosunkowo tanie i powszechnie dostępne, a otrzymywane z nich pianki poliuretanowe mogą ulegać biodegradacji. Znany polimerem naturalnym, jest chitozan będący głównie składnikiem egzoszkieletów bezkręgowców morskich, pancerzy owadów i ścian komórkowych niektórych grzybów. Związek ten jest główną pochodną chityny otrzymywaną na drodze jej N-deacetylacji. Do tej pory w literaturze nie spotykano informacji na temat wykorzystania chitozanu do otrzymywania polioli, które następnie znalazłyby zastosowanie w produkcji pianek poliuretanowych.

W obecnej pracy przeprowadzono reakcje hydroksyalkilowania chitozanu glicydolem i węglanem etylenu w różnym środowisku (woda, glicerol), które pozwoliły otrzymać poliole. Wykorzystano 5 rodzajów chitozanów, różniących się masą cząsteczkową: chitozan rozpuszczalny w wodzie, oligomer chitozanu, chitozan o małej, średniej i dużej masie cząsteczkowej. Opracowano 4 metody syntezy polioli z chitozanu rozpuszczalnego w wodzie. W pierwszej prowadzono reakcje hydroksyalkilowania polimeru za pomocą glicydolu i węglanu etylenu w środowisku wodnym. W czasie reakcji glicydol reagował z wodą dając glicerol, w którym polimer się roztwarzał, dlatego też w drugiej metodzie od razu zastosowano dodatek tego związku. W kolejnej próbie zaobserwowano, że chitozan roztwarza się w samym glicydolu, dzięki czemu związek ten mógł pełnić zarówno rolę reagenta jak i rozpuszczalnika w pierwszym etapie reakcji hydroksyalkilowania. W ostatniej metodzie wszystkie składniki, tj. chitozan, glicydol i węglan etylenu bez dodatku katalizatora zmieszano razem, natomiast po całkowitym przereagowaniu glicydolu dodano węglan potasu, aby umożliwić zajście reakcji z udziałem węglanu etylenu. W przypadku oligomeru chitozanu zaproponowano 3 metody otrzymywania polioli, analogicznie jak w przypadku chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, pomijając metodę, w której stosowano wodę jako rozpuszczalnik. Chitozany o małej, średniej i dużej masie cząsteczkowej charakteryzowały się dużo większą masą cząsteczkową w porównaniu do chitozanu rozpuszczalnego w wodzie i oligomeru. Dlatego też ich dużą wadą

była mała rozpuszczalność. W związku z tym, nie wszystkie metody zaproponowane w przypadku dwóch poprzednich polimerów mogły zostać wykorzystane w tym przypadku. Stwierdzono, że chitozan preferuje rozpuszczalniki o dużej stałej dielektrycznej, np. glicerol i węglan etylenu. Zaproponowano 2 metody syntezy: pierwszą stanowiło hydroksyalkilowanie chitozanów glicydołem i węglanem etylenu w środowisku glicerolu, a drugą zmieszanie wszystkich składników razem, gdzie początkowo węglan etylenu pełnił rolę rozpuszczalnika. Zbadano przebieg reakcji hydroksyalkilowania chitozanu glicydołem i węglanem etylenu. Stwierdzono, że chitozan rozpuszczalny w wodzie charakteryzuje się większą reaktywnością niż oligomer chitozanu ze względu na większy stopień deacetylacji. Podczas reakcji hydroksyalkilowania chitozanu w środowisku glicerolu, glicydol reagował zarówno z polimerem jak i z glicerolem prowadząc do otrzymywania wielofunkcyjnych polioli. Środowisko glicerolu sprzyjało reakcji hydroksyalkilowania w porównaniu do środowiska wodnego, gdzie glicydol reagował głównie z wodą. W reakcji prowadzonej bez udziału rozpuszczalników stwierdzono niewielki udział reakcji oligomeryzacji glicydolu. W przypadku, gdy jako rozpuszczalnik zastosowano węglan etylenu bez dodatku katalizatora, chitozan reagował głównie z glicydołem.

Otrzymane polirole miały postać ciemnych, wolno przelewających się żywic, dobrze mieszalnych z polimerycznym diizocyjanianem 4,4'-difenylometanu. Zbadano ich właściwości fizyczne: gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe oraz zmiany tych właściwości w funkcji temperatury. Oznaczono masę cząsteczkową polioli za pomocą techniki GPC oraz wykonano analizę spektralną za pomocą widm IR, ¹H-NMR i MALDI-ToF. Za pomocą tej ostatniej techniki stwierdzono obecność produktów powstałych głównie na drodze homopolimeryzacji glicydolu oraz reakcji hydroksyalkilowania glicerolu glicydołem. Polirole poddano spienianiu stosując wodę, polimeryczny diizocyjanian 4,4'-difenylometanu, katalizator trietyloaminę i środek powierzchniowo czynny. Opracowano optymalne składy kompozycji, otrzymując dla każdego polioliu dwa rodzaje pianek poliuretanowych z 2% i 3% wody. Pianki poddano badaniu właściwości użytkowych: gęstości pozornej, chłonności wody, współczynnika przewodzenia ciepła, stabilności wymiarów w podwyższonej temperaturze. Zbadano także kształt i wielkość porów, odporność termiczną metodą statyczną i dynamiczną oraz wytrzymałość na ścislenie i biodegradowalność pianek. Gęstość pianek poliuretanowych zawierała się w przedziale 50 do 80 kg/m³. W strukturze pianek przeważały pory zamknięte, o czym świadczyła mała chłonność wody, która w większości przypadków wynosiła poniżej 4% po 24 godzinach badania. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu optycznego wykazały, że pianki charakteryzowały się eliptycznym kształtem porów, niekiedy zbliżonym do sfer.

rycznego, o grubości ścianek poniżej 20 μm . Pianki poliuretanowe, zwłaszcza te otrzymane z polioli o większych masach cząsteczkowych charakteryzowały się dobrymi właściwościami termoizolacyjnymi, uzyskując wartość współczynnika przewodzenia ciepła ok. 0,0250 W/mK. Pianki były odporne na działanie temperatury 150 °C, mierzone ubytkiem masy, a najmniejsze ubytki masy (poniżej 10%) wykazywały pianki z merami chitozanów o większej masie cząsteczkowej. Niektóre z pianek wykazywały również dobrą odporność termiczną w temperaturze 175 °C. Badania wykazały zatem, że dodatek chitozanu poprawia odporność termiczną pianek, podczas gdy tradycyjne sztywne pianki poliuretanowe tracą swoje właściwości użytkowe powyżej 90-100 °C. Wygrzewanie w temperaturze 150 °C pianek opartych na chitozanie zwiększa ich wytrzymałość na ściskanie, ze względu na proces dosieciowywania. W przypadku wyższej temperatury występuje degradacja, która powoduje obniżenie wytrzymałości na ściskanie niektórych pianek; jest ona jednak wciąż wyższa niż pianek sezonowanych w temperaturze pokojowej. W przypadku niektórych pianek otrzymanych z chitozanu o małej, dużej i średniej masie cząsteczkowej wartość wytrzymałości w temperaturze powyżej 150 °C osiągała nawet około 1 MPa, co wynikało z tworzenia się struktur grafitowych w piance.

Pianki poliuretanowe zawierające mery hydroksyalkilowanego chitozanu były częściowo biodegradowalne, osiągając stopień biodegradacji 28-54% po 28 dniach sezonowania w glebie. Zauważono, że zdolność do degradacji miała związek z zawartością chitozanu w polioli i rosła, wraz z większym udziałem polimeru naturalnego w piance poliuretanowej. Poliole były biodegradowalne w 100%.

ABSTRACT

Polyurethane foams are common polymeric materials obtained by reacting a diisocyanate with a polyol in the presence of a foaming agent. These components are mainly obtained from petrochemical sources. The finite supply of fossil fuels and the problem of high environmental pollution and climate change are forcing producers of such materials to look for ecological solutions that have the least possible impact on the environment. One solution is to use bio-based raw materials, such as vegetable oils or common polysaccharides such as starch and cellulose, in the production of polyurethane foams. These raw materials are renewable, relatively cheap and widely available, and polyurethane foams derived from them can be biodegradable. A well-known natural polymer, chitosan is mainly a component of the exoskeletons of marine invertebrates, insect carapaces and the cell walls of some fungi. This compound is the main chitin derivative, obtained by its N-deacetylation. To date, no information has been found in the literature on the use of chitosan to obtain polyols, which would then be used in the production of polyurethane foams.

In this work, hydroxyalkylation reactions of chitosan with glycidol and ethylene carbonate in different environments (water, glycerol) were carried out to obtain polyols. Five types of chitosan were used, differing in molecular weight: water-soluble chitosan, chitosan oligomer, low, medium and high molecular weight chitosan. Four methods were developed for the synthesis of polyols from water-soluble chitosan. In the first, hydroxyalkylation reactions of the polymer were carried out with glycidol and ethylene carbonate in an aqueous medium. During the reaction, glycidol reacted with water to give glycerol, in which the polymer dissolved, so in the second method the addition of this compound was used immediately. In a further attempt, chitosan was observed to dissolve in glycidol alone, allowing this compound to act as both reactant and solvent in the first step of the hydroxyalkylation reaction. In the last method, all the components, i.e. chitosan, glycidol and ethylene carbonate without the addition of a catalyst, were mixed together, while potassium carbonate was added after the glycidol had fully reacted, to allow the reaction to take place with ethylene carbonate. In the case of the chitosan oligomer, 3 methods were proposed for the preparation of polyols, analogous to the water-soluble chitosan, omitting the method in which water was used as a solvent. Low, medium and high molecular weight chitosans were characterised by a much higher molecular weight compared to water-soluble chitosan and oligomer. Therefore, their high disadvantage was their low solubility. Consequently, not all the methods proposed for the previous two polymers could be used in this case. Chitosan was found to prefer solvents with a high dielectric constant, such as glycerol and ethylene carbonate. Two synthesis methods were

proposed: the first was to hydroxyalkylate the chitosans with glycerol and ethylene carbonate in a glycerol environment, and the second was to mix all the components together, with ethylene carbonate initially acting as the solvent. The hydroxyalkylation reaction of chitosan with glycidol and ethylene carbonate was investigated. Water-soluble chitosan was found to be more reactive than the chitosan oligomer, due to a higher degree of deacetylation. During the hydroxyalkylation reaction of chitosan in a glycerol environment, glycidol reacted with both the polymer and glycerol, leading to multifunctional polyols. The glycerol environment favoured the hydroxyalkylation reaction compared to the aqueous environment, where glycidol reacted mainly with water. In the reaction carried out without solvents, a small proportion of the glycidol oligomerisation reaction was found. When ethylene carbonate was used as a solvent without the addition of a catalyst, chitosan reacted mainly with glycidol.

The obtained polyols were dark, slow-flowing resins, well miscible with the polymeric diisocyanate 4,4'-diphenylmethane. Their physical properties were investigated: density, viscosity and surface tension, as well as changes in these properties as a function of temperature. The molecular weight of the polyols was determined using the GPC technique and spectral analysis was performed using IR, ¹H-NMR and MALDI-ToF spectra. The presence of products formed mainly by the homopolymerisation of glycidol and the hydroxyalkylation reaction of glycerol with glycidol was detected. The polyols were foamed using water, the polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, the catalyst triethylamine and a surfactant. Optimal compositions were developed, obtaining two types of polyurethane foams with water content of 2 and 3% for each polyol. The foams were tested for their properties: apparent density, water absorption, thermal conductivity, dimensional stability at elevated temperatures. The shape and size of the pores, thermal resistance by static and dynamic methods, and compressive strength and biodegradability of the foams were also investigated. The density of the polyurethane foams ranged from 50 to 80 kg/m³. Closed pores predominated in the structure of the foams, as evidenced by the low water absorption, which in most cases was below 4% after 24 hours of testing. Optical microscope images showed, that the foams were characterised by an elliptical pore shape, sometimes close to spherical, with a wall thickness of less than 20 µm. Polyurethane foams, especially those obtained from higher molecular weight polyols, exhibited good thermal insulating properties, achieving a thermal conductivity value of approximately 0,0250 W/mK. The foams were resistant to temperatures of 150 °C, as measured by weight loss, and foams with higher molecular weight chitosan showed the least weight loss (less than 10%). Some of the foams also showed good heat resistance at 175 °C. The study therefore showed that the addition of chitosan improves the thermal resistance of the fo-

ams, whereas traditional rigid polyurethane foams lose their functional properties above 90-100 °C. Heating at 150 °C of chitosan-based foams increases their compressive strength, due to the cross-linking process. At higher temperatures, degradation occurs, which results in a reduction in the compressive strength of some foams; however, this is still higher than foams seasoned at room temperature. For some foams obtained from low, high and medium molecular weight chitosans, the strength value at temperatures above 150 °C even reached about 1 MPa, due to the formation of graphitic structures in the foam.

Polyurethane foams containing units of hydroxyalkylated chitosan were partially biodegradable, reaching a biodegradation rate of 28-54% after 28 days of seasoning in soil. It was observed that the degradability was related to the chitosan content of the polyol and increased with a higher proportion of the natural polymer in the polyurethane foam. The polyols were 100% biodegradable.

1. WYKAZ NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

CS_{RW} - chitozan rozpuszczalny w wodzie

CS_O - oligomer chitozanu

CS_M - chitozan o małej masie cząsteczkowej

CS_S - chitozan o średniej masie cząsteczkowej

CS_D - chitozan o dużej masie cząsteczkowej

DD – stopień deacetylacji

GL - glicydol

GLIC - gliceryna

WE - węgiel etylenu

pMDI - polimeryczny diizocyjanian 4,4'-difenylometanu

TEA – trietyloamina

Oznaczenia metod analitycznych

AE – analiza elementarna

LE - liczba epoksydowa

LOH - liczba hydroksylowa

¹H-NMR - spektroskopia magnetycznego rezonansu magnetycznego

IR - spektroskopia w podczerwieni

GPC - chromatografia żelowa

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Wprowadzenie

Zasoby naturalne wg definicji podanej w Encyklopedii PWN, są to wszelkie twory organiczne (czyli rośliny, zwierzęta, ekosystem) i nieorganiczne (wody, minerały) wykorzystywane przez człowieka w procesie produkcji i konsumpcji [1]. Najczęściej dzieli się je na zasoby niewyczerpywalne (odnawialne) i wyczerpywalne (nieodnawialne). Do tych pierwszych zalicza się, np. energię słoneczną, wodę, powietrze, drewno. Teoretycznie występują one w ilościach nieograniczonych, jednak ich duża eksploatacja i działalność człowieka wymuszają oszczędność w ich zużyciu. Wśród źródeł nieodnawialnych bardzo ważną grupę stanowią paliwa kopalne (ropa naftowa, gaz ziemny, węgiel kamienny i brunatny), będące źródłem energii oraz surowców dla przemysłu, np. motoryzacyjnego, chemicznego [2]. Wzrost populacji oraz rozwój gospodarczy powoduje zwiększone zużycie energetyczne, a co za tym idzie większą konsumpcję paliw kopalnych. Szacuje się, że przy utrzymaniu obecnego poziomu zużycia rezerwy ropy naftowej na Ziemi starczą na około 53 lata [3].

Ropa naftowa oprócz funkcji surowca energetycznego jest również głównym źródłem półproduktów wykorzystywanych w przemyśle chemicznym do otrzymywania polimerów syntetycznych. Do takich można zaliczyć pianki poliuretanowe otrzymywane w wyniku reakcji spieniania polioli diizocyjaniami w obecności środka spieniającego (np. wody), katalizatora i substancji pomocniczych. Jest to grupa materiałów o powszechnym zastosowaniu zarówno w gospodarstwie domowym jak i różnych gałęziach przemysłu. Charakteryzują się szeregiem właściwości, m.in. termo- oraz dźwiękoizolacyjnych, odpornością na ścieranie, działanie wilgoci i chemikaliów, dobrą wytrzymałością mechaniczną. Wyróżnia się sztywne i elastyczne pianki poliuretanowe. Struktura porów wpływa na ich późniejsze właściwości i zastosowania. W przemyśle najczęściej do produkcji tych materiałów wykorzystuje się polirole na bazie poli(tlenku etylenu) i poli(tlenku propylenu) [4]. Kończące się zasoby ropy naftowej oraz wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego sprawia, że coraz częściej poszukuje się alternatyw dla produktów pochodzenia petrochemicznego. W literaturze obecne są przykłady otrzymywania polioli na bazie surowców naturalnych, np. modyfikowanych olejów roślinnych, słonecznikowego, palmowego i innych. Modyfikacje mają na celu wprowadzenie grupy hydroksylowej do cząsteczki tłuszczu i mogą być realizowane na drodze, np. epoksydacji, transestryfikacji, ozonolizy [5]. Wśród innych surowców naturalnych wymienia się biomasę (ligninoceluloza, taniny) [6] i polisacharydy: skrobię i celulozę [7, 8]. Zaletą stosowania takich związków jest również ich biodegradowalność, co przyczynia się do zmniejszenia odpadów w środowisku naturalnym.

Chityna to związek powszechnie występujący w środowisku naturalnym. Z chityny otrzymywany jest chitozan. Szereg właściwości biologicznych chitozanu takich jak działanie antybakteryjne, antyoksydacyjne, antygrzybiczne, nietoksyczność, biokompatybilność, biodegradowalność i wiele innych sprawiają, że jest on chętnie wykorzystywany w dziedzinach medycyny, farmacji, kosmetologii, inżynierii tkankowej [9]. Dodatkowo obecność miejsc reaktywnych w łańcuchu chitozanu (grup aminowych i hydroksylowych) umożliwia otrzymywanie pochodnych, co jeszcze bardziej zwiększa zastosowanie tego polimeru. Wyzwaniem w wykorzystaniu i modyfikacji chitozanu jest przede wszystkim jego ograniczona rozpuszczalność [10]. Ze względu na swoje właściwości chitozan jest związkiem cieszącym się dużym zainteresowaniem naukowców, o czym świadczy mnogość reakcji modyfikacji przedstawionych w podrozdziale 2.3 obecnej pracy. Jedną z takich reakcji jest hydroksyalkilowanie, które w przypadku innych polisacharydów (wspomnianej wcześniej skrobi i celulozy) było wykorzystywane do otrzymywania polioli, a następnie sztywnych, biodegradowalnych pianek poliuretanowych [7, 8]. Jako czynniki hydroksyalkilujące zastosowano glicydol oraz nietoksyczny, przyjazny środowisku węglan etylenu. Według najlepszej wiedzy autora w literaturze nie spotyka się badań na temat otrzymywania polioli zawierających mery hydroksyalkilowanego chitozanu z wyjątkiem pracy [11], w której otrzymano oksypropylowany chitozan o potencjalnym zastosowaniu w produkcji poliestrów, poliuretanów i polieterów.

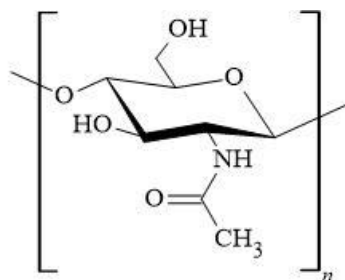
W związku z tym w obecnej pracy podjęto badania nad opracowaniem nowych metod syntezy biodegradowalnych polioli na drodze hydroksyalkilowania glicydołem i węglanem etylenu chitozanu o różnej masie cząsteczkowej.

2.2. Chityna i chitozan - otrzymywanie, budowa, właściwości

Chityna (I) to związek chemiczny powszechnie występujący w przyrodzie, zaliczany do grupy amino-polisacharydów liniowych. W przyrodzie związek ten ma funkcję strukturalną i ochronną, dlatego jego głównym źródłem występowania są: egzoszkielet skorupiaków (np. krewetek, krabów) i owadów, mięczaki morskie, np. kalmary oraz ściany komórkowe alg, niektórych grzybów (z gromady workowców i podstawczaków) i bakterii [10, 12, 13]. Pierwsze wzmianki na temat tego polimeru datuje się na początek XVII wieku, a jego odkrycie przypisuje się francuskiemu uczonemu Henriemu Braconnot. Roczna produkcja chityny wynosi ok. 1000 ton, z czego 70% stanowią źródła morskie [14].

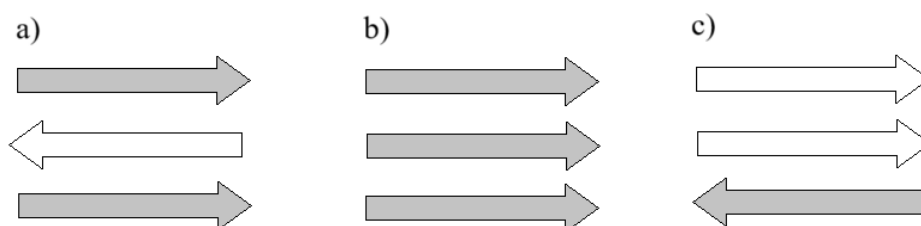
Pod względem chemicznym, struktura chityny składa się z jednostek N-acetylo-D-glukozoaminy połączonych wiązaniem β -1,4-O-glikozydowym, z niewielkim udziałem grup zdeacetylowanych. Idealną strukturę chityny przedstawia wzór I. Pod względem budowy chitynę często porównuje się do celulozy, z tą różnicą, że przy drugim atomie węgla zamiast

grupy hydroksylowej ma grupę acetamidową. Masa cząsteczkowa chityny wynosi ok. 1mln Da [15].



(I)

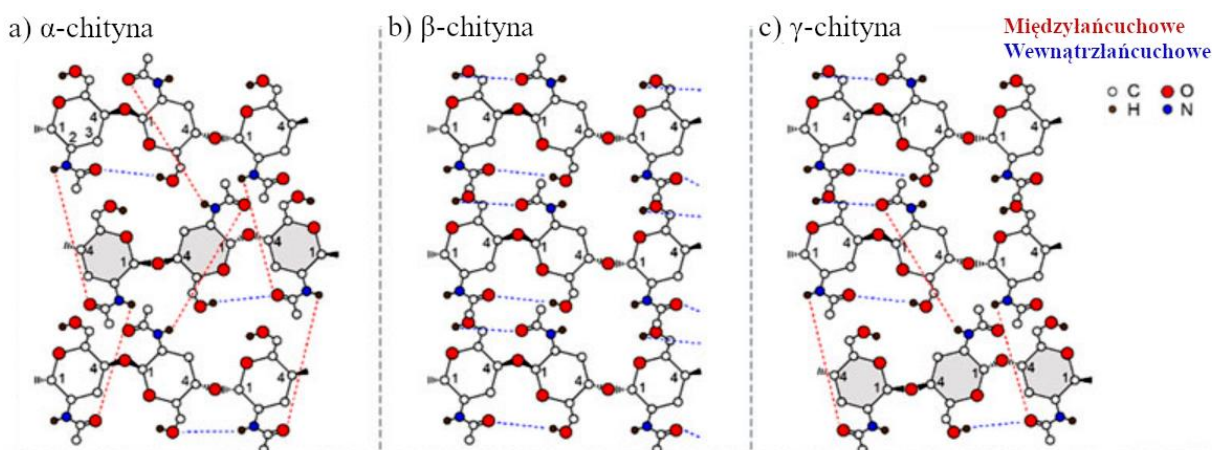
Chityna jest polimerem o dużym udziale fazy krystalicznej. Wyróżnia się trzy formy polimorficzne chityny: α , β i γ . Łańcuchy ułożone są warstwowo, jednak różnią się orientacją względem siebie w poszczególnych odmianach. W α -chitynie są one ułożone antyrównoległe, w β -chitynie równoległe, natomiast w ostatniej formie γ dwa łańcuchy są ułożone równoległe, natomiast trzeci jest w stosunku do nich antyrównoległy (rys. 1) [10, 13].



Rys.1. Schemat przedstawiający ułożenie łańcuchów chityny w formie a) α , b) β , c) γ

Najczęściej spotykaną w przyrodzie jest forma α . Uzyskuje się ją z pancerzy skorupiaków morskich, głównie krabów i krewetek. Orientacja łańcuchów w formie α warunkuje tworzenie się silnych wiązań wodorowych wewnątrz- i międzycząsteczkowych (rys. 2a) [20], dzięki czemu polimer charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością (głównie w agresywnych rozpuszczalnikach takich jak kwas metanosulfonowy, heksafluoroaceton, roztwory mocznika i tiomocznika, stężone roztwory kwasów chlorowodorowego i siarkowego(VI) i in.) [10, 16], dużą stabilnością termiczną oraz wykazuje małą podatność na biodegradację [14]. Tę formę uzyskuje się głównie z pancerzy skorupiaków. W przeciwieństwie do α -chityny, forma β charakteryzuje się występowaniem tylko wiązań wodorowych wewnątrzcząsteczkowych (rys. 2b), co skutkuje luźniejszym upakowaniem cząsteczek, a dzięki temu większą reaktywnością oraz podatnością na biodegradację (np. pod wpływem działania enzymu lizozymu [10]). Jest rzadziej spotykana niż forma α , a jej źródłem są ściany komórkowe okrzemek i elementy

szkieletu głównonogów [17]. Forma β rozpuszczalna jest w kwasie mrówkowym, a w środowisku wodnym ulega pęcznieniu [16]. Możliwa jest przemiana formy β w α , na drodze traktowania jej roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 50% i przemywania wodą [18]. Ze względu na powszechność występowania i rozpuszczalność forma α jest najczęściej wykorzystywaną formą chityny w celach przetwórczych, głównie w dziedzinach medycznych. Najmniej rozpowszechnioną odmianą krystaliczną jest γ -chityna, która pod względem właściwości stanowi formę pośrednią pomiędzy odmianą α i β (rys. 2c). Obecna jest m.in. w pancerzach chrząszczy z gatunku *Ptinus* [19].

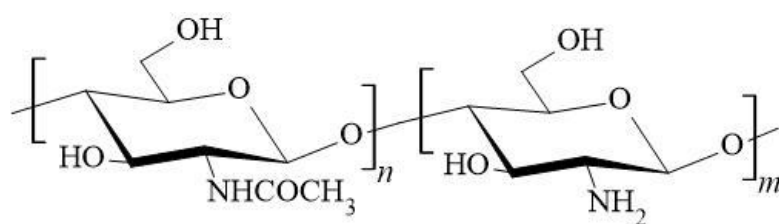


Rys. 2. Układ wiązań wodorowych w strukturach polimorficznych chityny

W literaturze opisana jest metoda uzyskiwania chityny z odpadów skorupiaków składająca się z trzech etapów: deprotonizacji, demineralizacji i dekoloryzacji [10, 14]. Pierwszy etap mający na celu usunięcie białek, przeprowadzany jest w środowisku alkalicznym (wodorotlenku sodu, potasu lub soli, np. węglanu lub siarczanu(IV) sodu) o stężeniu od 0,5 - 2,5 M, w temperaturze od 25 do 100 °C, a sam proces może trwać do 72 godzin. Możliwe jest również użycie enzymów, np. proteinazy [10]. W drugim etapie usuwa się związki nieorganiczne wchodzące w skład muszli i pancerzy, czyli węglany i fosforany wapnia przez działanie na materiał rozcieńczonym kwasem solnym (inne możliwości to kwas azotowy(V), kwas mrówkowy lub octowy). W zależności od użytego kwasu temperatura w tym etapie może wynosić od 25 do 100 °C, a czas trwania od 0,5 do 48 godzin. Muszle skorupiaków mogą być zabarwione w wyniku obecności w nich karotenoidów (do tej grupy związków zalicza się, np. β -karoten). Barwniki usuwa się na drodze ekstrakcji alkoholem etylowym, acetonem lub eterem dietylowym w temperaturze od 20 do 60 °C. Stosuje się również utleniacze, np. manganian(VII) potasu. Uzyskana chityna znajduje zastosowanie w przemyśle medycznym, rolniczym i ochronie środowiska [21], jednak ze względu na słabą rozpuszczalność jest ona poli-

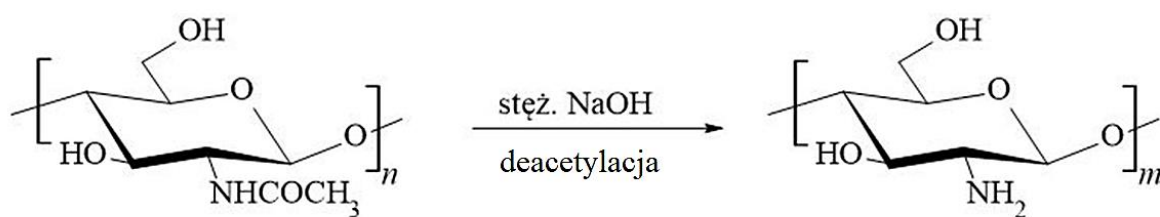
merem trudnym do przetwórstwa. Dlatego też większą uwagę poświęca się jej pochodnym, których głównym przedstawicielem jest chitozan.

Chitozan jest kopolimerem zbudowanym z dwóch grup: D-glukozoaminowej oraz nie-deacetylowanej grupy N-acetylo-D-glukozoaminowej (II), stanowiącej pozostałość po chitynie. Wzajemny stosunek obu grup określa się jako stopień deacetylacji (DD). Jest to ważny parametr charakteryzujący chitozan, a jego wartość wpływa na rozpuszczalność i reaktywność polimeru [10]. Stopień deacetylacji chitozanu wynosi zazwyczaj od 55 do 99%, jednak produkt o pożądanych właściwościach, np. dobrej rozpuszczalności, uzyskuje się przy wartości DD powyżej 85% [16]. Stopień deacetylacji można wyznaczyć za pomocą spektroskopii IR, UV-VIS, $^1\text{H-NMR}$ lub metod miareczkowych [22].



(II)

Chitozan otrzymywany jest w wyniku N-deacetylacji chityny (2.1). Ze względu na sposób prowadzenia reakcji można ją podzielić na homo- i heterogeniczną. Proces heterogeniczny (najczęściej stosowany w otrzymywaniu chitozanu komercyjnego) polega na działaniu na chitynę (w postaci stałej) stężonym roztworem zasady sodowej lub potasowej (40-50%) w podwyższonej temperaturze powyżej 100 °C [14].



(2.1)

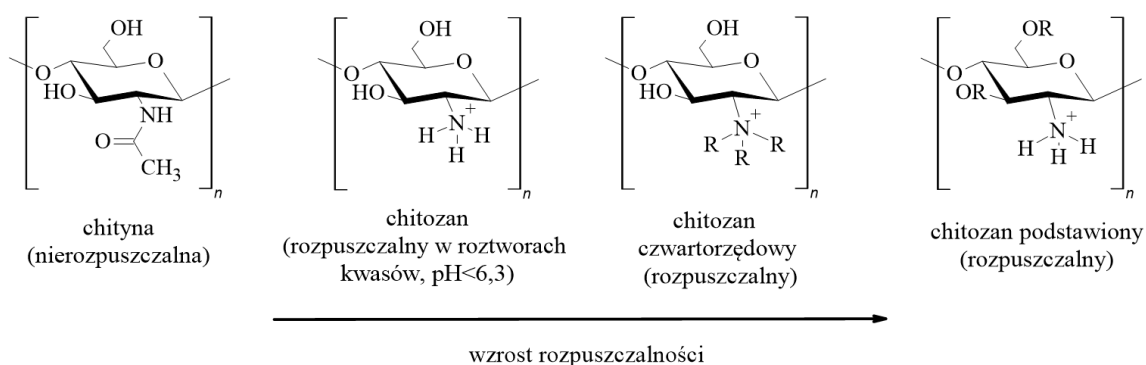
Stopień deacetylacji otrzymanego produktu, a co za tym idzie jego właściwości takie jak, np. rozpuszczalność i masa cząsteczkowa zależą od stężenia zasady i stosunku molowego substratów, temperatury i czasu prowadzenia reakcji. Zaleca się prowadzenie reakcji w atmosferze azotu ze względu na utleniające właściwości tlenu, które mogą powodować degradację łańcucha [10]. Forma α -chityny jest również trudniejsza w przetworzeniu niż odmiana β , jednak ze względu na powszechność występowania do produkcji najczęściej wykorzystywana

jest ta pierwsza, w postaci odpadów skorupiaków (deacetylacja stanowi kolejny etap po ich deprotonizacji, demineralizacji i dekoloryzacji) [10, 23]. Jak już wspomniano metoda heterogeniczna jest chętnie stosowana w przemyśle, ze względu na mały koszt i możliwość uzyskania chitozanów o dużym stopniu deacetylacji (powyżej 85%) i małej masie cząsteczkowej. Do wad zalicza się wykorzystywanie toksycznych, stężonych reagentów o właściwościach korozyjnych oraz stosowanie wysokiej temperatury, która może powodować depolimeryzację lub modyfikacje łańcucha polimeru (stąd jej zastosowanie do produkcji chitozanu o małej masie cząsteczkowej) [24, 25]. W metodzie homogenicznej, proces deacetylacji prowadzi się w roztworze chityny i stosuje się łagodniejsze warunki temperatury i stężenia wodorotlenku sodu. Uzyskuje się również polimer o mniejszym stopniu deacetylacji (70-80% dla procesu prowadzonego w temperaturze 80 °C i 30% NaOH) [24].

Alternatywą metody chemicznej są metody biologiczne. Można je podzielić na enzymatyczne i fermentacyjne. W pierwszej metodzie w etapach deprotonizacji i deacetylacji wykorzystuje się enzymy, odpowiednio proteinazy i deacetylazy, które obecne są m.in. w przewodzie pokarmowym niektórych gatunków ryb. Obecność enzymów wymaga stosowania łagodnych warunków, np. niższej temperatury od 25 do 60 °C. Jej wadą jest większy koszt oraz uzyskiwanie produktów o małym stopniu deacetylacji [23]. W metodzie fermentacyjnej wykorzystuje się mikroorganizmy, które podczas rozmnażania się wydzielają wspomniane wcześniej enzymy, co zmniejsza koszty produkcji. Niektóre szczepy bakterii wydzielają również kwas mlekowy, który zastępuje kwas solny, stosowany w metodzie chemicznej, w etapie demineralizacji. Tę metodę wykorzystuje się do otrzymywania chitozanu z odpadów homara. Wadą metody jest długi czas trwania fermentacji oraz konieczność usunięcia z produktu końcowego mlecza wapnia [23]. W literaturze wspomina się również o wykorzystywaniu ultra- lub mikrofal w środowisku wodorotlenku potasu, co pozwala na skrócenie czasu reakcji, uproszczenie całego procesu, zmniejszenie jego wpływu na środowisko oraz uzyskiwanie produktów o korzystnych właściwościach [23].

Chitozan charakteryzuje się lepszą, rozpuszczalnością niż chityna, jednak wciąż jest ona ograniczona. Wśród rozpuszczalników tego związku wymienia się rozcieńczone roztwory kwasów organicznych (mrówkowy, octowy, mlekowy, cytrynowy). Możliwe jest użycie rozcieńczonych roztworów kwasów nieorganicznych; wymaga to jednak zastosowania podwyższonej temperatury, co może się wiązać z degradacją łańcuchów polimeru. Ważny jest również odczyn takiego roztworu, w literaturze podaje się, że pH musi być mniejsze od 6,3 [10]. Rozpuszczalność chitozanu w rozcieńczonych roztworach kwasów wynika z obecności grup aminowych, które przy małym pH ulegają protonacji, a sam polimer występuje w formie po-

likationu. W roztworach o pH między 6,3, a 6,5 chitozan jest słabo protonowany, przez co wzrasta hydrofobowość jego łańcucha, co w konsekwencji powoduje, że polimer wykazuje tendencje do tworzenia agregatów, które mogą oddziaływać, np. z kwasami tłuszczowymi lub cholesterolem [26]. W roztworze jest on słabą zasadą o stałej dysocjacji pK_a wynoszącej 6,3 [14]. Dzięki obecności dodatnio naładowanych grup aminowych, chitozan może tworzyć kompleksy z ujemnie naładowanymi cząsteczkami, np. polimerami, białkami, barwnikami, DNA/RNA [10]. Chitozan jest polimerem nierozpuszczalnym w wodzie - istnieją jednak metody, które mogą tę rozpuszczalność poprawić, przez otrzymanie polimeru o małej masie cząsteczkowej i dużym stopniu deacetylacji. W pracy [27] otrzymano tak zwany chitozan rozpuszczalny w wodzie na drodze hydrolizy kwasowej wyjściowego polimeru (za pomocą 5% roztworu kwasu octowego w temperaturze 60 °C przez 1,5 godziny). Uzyskany związek (o masie cząsteczkowej 166,34 kDa i stopniu deacetylacji 92,92%) charakteryzował się rozpuszczalnością w wodzie na poziomie 53,66%. Inną metodą jest wykorzystanie hydrolizy enzymatycznej [28]. Rozpuszczalność chitozanu można również zwiększyć w wyniku funkcjonalizacji jego cząsteczki (rys. 3) [26].



gdzie R: grupa alkilowa

Rys. 3. Schemat ilustrujący wzrost rozpuszczalności chityny i jej pochodnych

Chitozan zbudowany jest z łańcuchów o różnej długości i masie. W związku z tym nie można dokładnie określić jego masy cząsteczkowej i wyraża się ją w postaci wartości uśrednionych, tj. liczbowo średniej masy cząsteczkowej (\bar{M}_n), wagowo średniej masy cząsteczkowej (\bar{M}_w) lub lepkościowo średniej masy cząsteczkowej (\bar{M}_v). Wprowadza się również pojęcie dyspersyjności, czyli rozrzutu masy cząsteczkowej, określającej niejednorodność polimeru (stosunek \bar{M}_w do \bar{M}_n). Masę cząsteczkową chitozanu można wyznaczyć za pomocą chromatografii HPLC-GPC, techniki dynamicznego rozpraszania światła, osmometrii, mikroskopii sił atomowych lub metody wiskozymetrycznej [29]. W tej ostatniej wykorzystuje się zależność między graniczną liczbą lepkościową polimeru $[\eta]$, a jego lepkościowo średnią masą

cząsteczkową \bar{M}_v , wynikającą z równania Marka Houwnika: $[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^\alpha$. Stałe K i α zależą od temperatury, rodzaju użytego układu polimer-rozpuszczalnik, pH, siły jonowej rozpuszczalnika oraz stopnia deacetylacji chitozanu [30]. Jako rozpuszczalników używa się, np. systemów: kwas octowy/octan amonu [31], mocznika, kwasu octowego, chlorku sodu [10]. Ze względu na wartość masy cząsteczkowej wyróżnia się oligomery chitozanu, chitozan o małej, średniej i dużej masie cząsteczkowej [15].

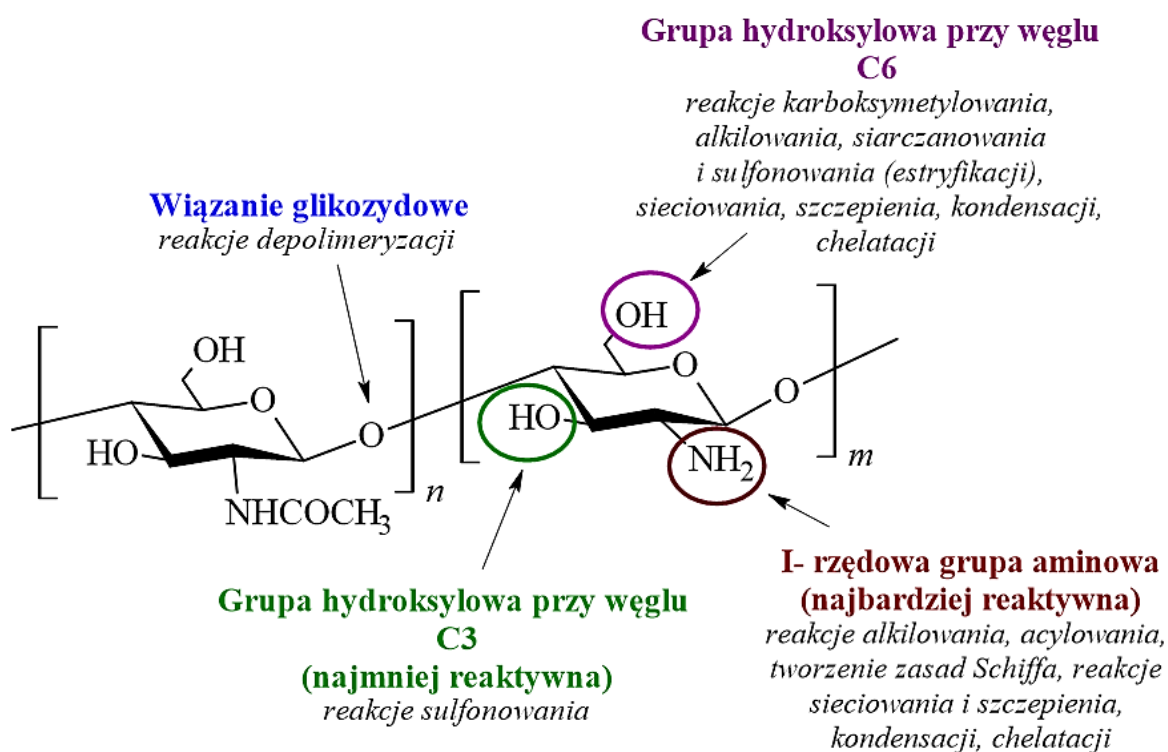
Zarówno masa cząsteczkowa jak i stopień deacetylacji wpływają na właściwości fizykochemiczne i biologiczne chitozanu. Stwierdzono, że im większy stopień deacetylacji i mniejsza masa cząsteczkowa chitozanu, tym zwiększa się jego rozpuszczalność i aktywność biologiczna (np. właściwości antybakteryjne, antyoksydacyjne). Zależność tę tłumaczy się modelem konfiguracji łańcucha [32]. Łańcuch polimeru przy małych wartościach masy cząsteczkowej jest rozluźniony, krótki, układa się liniowo, co powoduje łatwiejszy dostęp protonowanych grup aminowych, np. do ujemnie naładowanych patogenów. Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej polimer wykazuje tendencję do tworzenia cewek (łańcuchy polimeru ulegają splątaniu) i w konsekwencji następuje osłabienie interakcji z organizmami docelowymi (grupy aminowe są „schowane”). Co więcej wzrasta siła oddziaływań wodorowych wewnątrzcząsteczkowych, co zmniejsza reaktywność grup funkcyjnych. Chitozan jest polimerem biodegradowalnym i biokompatybilnym (dzięki czemu znajduje zastosowanie, np. w inżynierii tkankowej lub systemach dostarczania leków). Chitozan o mniejszej masie cząsteczkowej (obecność krótszych łańcuchów) i większym stopniu deacetylacji (spadek krystaliczności polimeru) ulega szybszemu rozkładowi. Większa zawartość grup aminowych w łańcuchu polimeru wpływa również na wzrost jego biokompatybilności [33].

Miejscami reaktywnymi w cząsteczce chitozanu są: grupa aminowa przy 2 atomie węgla oraz grupy hydroksylowe, odpowiednio przy trzecim i szóstym atomie węgla w pierścieniu (grupa C3-OH charakteryzuje się najmniejszą reaktywnością). W związku z tym chitozan może ulegać różnego rodzaju modyfikacjom, które zostały szczegółowo opisane w kolejnym rozdziale. Polimer ten znany jest z właściwości antybakteryjnych, antyoksydacyjnych, przeciwzapalnych, adsorpcyjnych, jest biodegradowalny, biokompatybilny i nietoksyczny. Wykorzystywany jest przede wszystkim w medycynie, inżynierii tkankowej oraz farmacji jako składnik systemów dostarczania leków. Polikationowe właściwości chitozanu wykorzystywane są również w procesach oczyszczania wód [30].

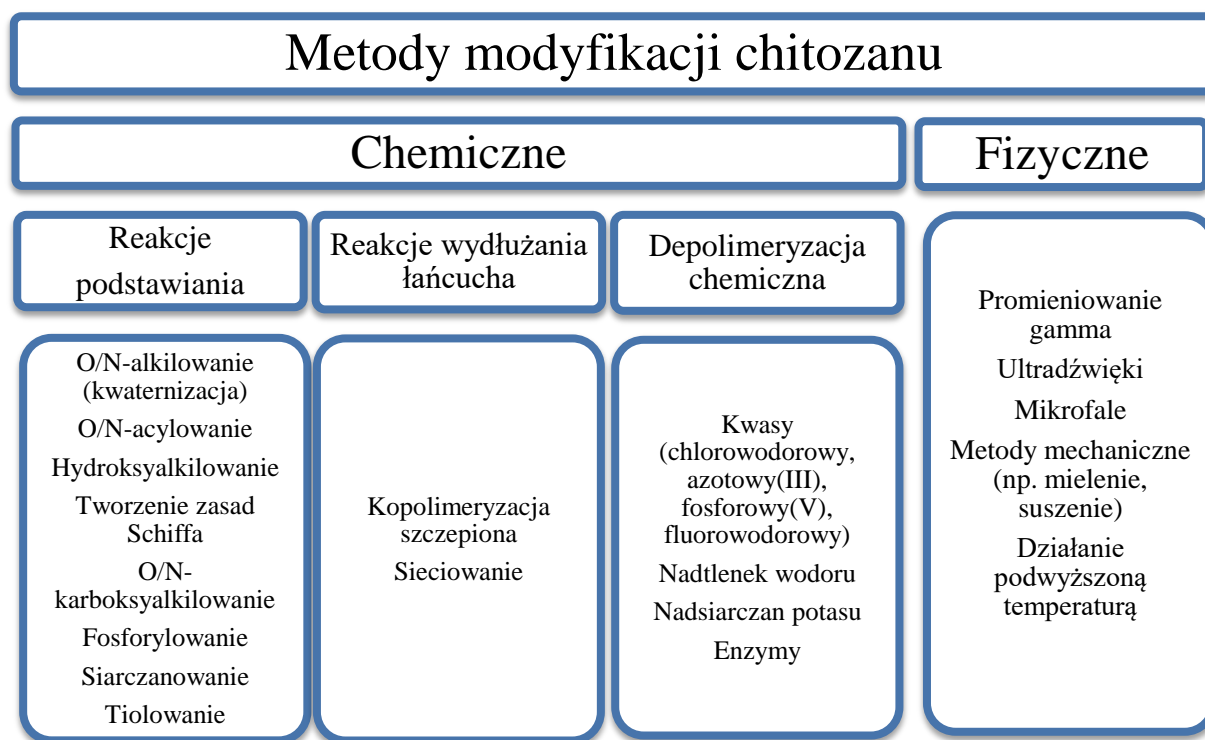
2.3. Modyfikacje chitozanu

W celu poprawy właściwości fizykochemicznych oraz zwiększenia jego aktywności biologicznej, biokompatybilności i biodegradowalności chitozan poddaje się modyfikacjom

[34]. Ze względu na sposób ich prowadzenia i stosowane metody można je podzielić na fizyczne i chemiczne. Metody fizyczne polegają na działaniu na polimer takimi czynnikami jak: ultradźwięki, energia cieplna, promieniowanie UV lub jonizujące, mikrofałe. W wyniku ich działania zachodzi przemiana w strukturze nadmolekularnej polimeru, dochodzi do depolimeryzacji [34]. Modyfikacja chemiczna polimerów prowadzi do zmiany w składzie chemicznym polimeru. Może być prowadzona na gotowym polimerze (reakcje podstawiania grupy funkcyjnej, cyklizacji, sieciowania, addycji do wiązań wielokrotnych rys. 4) lub w czasie jego syntezy (do układu wprowadza się dodatkowo jedno lub wielofunkcyjne związki chemiczne, które wbudowują się w łańcuch polimeru). W cząsteczce chitozanu obecne są: pierwszorzędowa grupa aminowa NH_2 , pierwszo- i drugorzędowe grupy hydroksylowe (odpowiednio przy 6 i 3 atomie węgla), grupa acetamidowa (pozostałość po niezdeacetylowanej chitynie) oraz wiązanie O-glikozydowe. Modyfikacja chemiczna tego polimeru odbywa się głównie w obrębie grupy NH_2 oraz grupy OH przy 6 atomie węgla; dostęp do grupy C3-OH jest utrudniony ze względu na zawadę przestrzenną, natomiast grupa acetamidowa jest trudna do modyfikacji (rys. 4). Wiązanie O-glikozydowe może ulegać rozerwaniu w wyniku depolimeryzacji [35]. Na rysunku 5 przedstawiono podział modyfikacji jakim ulega chitozan. W kolejnych podrozdziałach zostały omówione ważniejsze modyfikacje chitozanu.



Rys. 4. Struktura chitozanu z zaznaczonymi miejscami reaktywnymi



Rys. 5. Schemat przedstawiający możliwe modyfikacje chitozanu

2.3.1. Alkilowe pochodne chitozanu

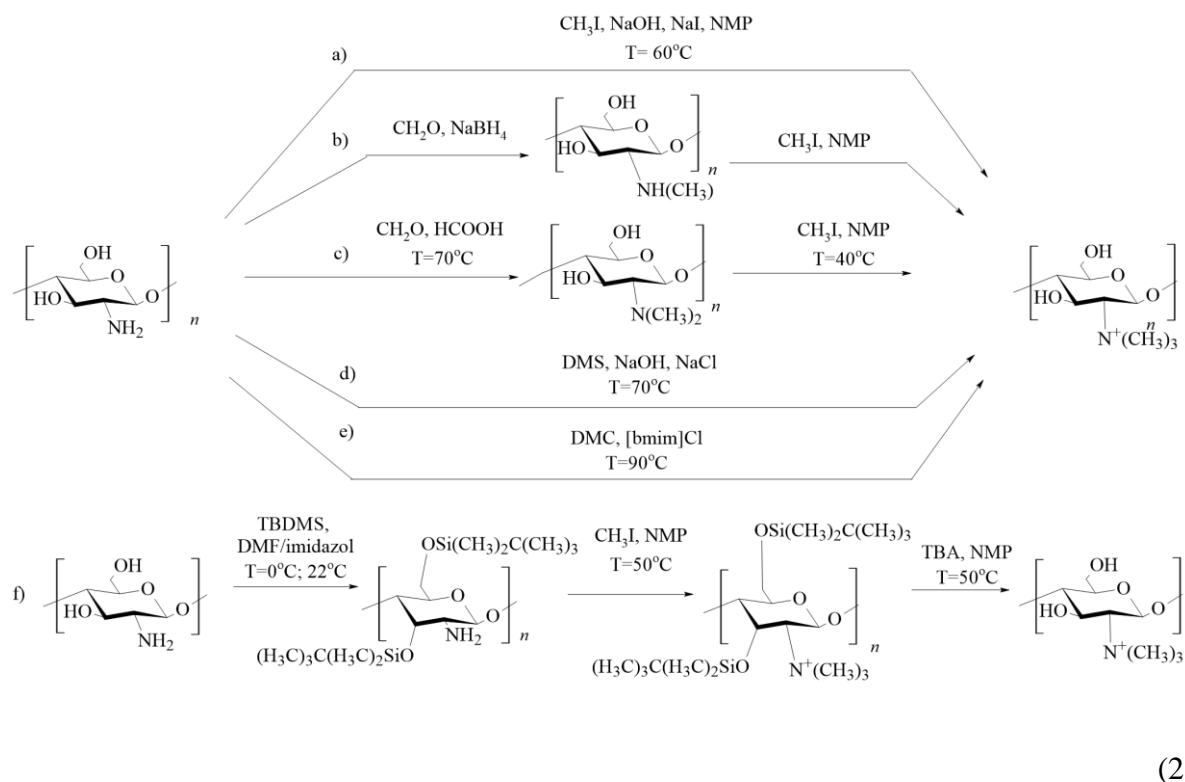
Alkilowanie chitozanu pozwala na uzyskanie O/N-pochodnych tego związku. Podstawienie atomów wodoru w grupach aminowej lub hydroksylowej osłabia wiązania wodorowe, co skutkuje poprawą rozpuszczalności takiego związku (jeśli wprowadzona grupa alkilowa, która ma charakter hydrofobowy nie ma zbyt długiego łańcucha węglowego). Większą popularnością cieszą się N-alkilowe pochodne chitozanu, grupa aminowa jest silniejszym nukleofilem, a przez to jest bardziej reaktywna niż hydroksylowa. N-alkilowanie chitozanu może być realizowane na różne sposoby; wśród głównych dróg syntezy wymienia się:

- Alkilowanie grup aminowych za pomocą halogenopochodnych;
- Reakcję pierwszorzędowej grupy aminowej z aldehydami lub ketonami, a następnie działanie na uzyskaną zasadę Schiffa borowodorkiem sodu (tzw. redukcyjne alkilowanie).

Często otrzymane w wyniku alkilowania związki są mieszaniną O- i N-podstawionych chitozanu, co wpływa na jakość końcową produktu (niejednorodność, mały stopień podstawienia). Rozwiązaniem jest wprowadzenie w czasie reakcji związku, który przyłączając się do danej grupy funkcyjnej, będzie blokował jej udział w dalszej reakcji alkilowania. Jako blokery grup hydroksylowych stosuje się, np. chlorek tert-butyldimetylosililu, natomiast aminowych - bezwodnik ftalowy [36].

Wśród głównych N-alkilowych pochodnych chitozanu często wymienia się chlorek N,N,N-trimetylochitozanu (TMC). Związek ten otrzymuje się w wyniku wspomnianego redukcyjnego metylowania (kwaternizacji) polimeru jodkiem metylu w obecności mocnej zasady (NaOH), jodku sodu oraz w środowisku rozpuszczalnika N-metylopirolidonu (NMP) w podwyższonej temperaturze 60 °C (2.2a). W celu wymiany jonu jodkowego na chlorkowy, produkt rozpuszcza się w 10% roztworze chlorku sodu. Agresywne warunki prowadzą jednak do degradacji łańcucha polimeru, jak i do metylowania grup hydroksylowych i reakcji ubocznych [37]. W innej metodzie metylowaniu za pomocą jodku metylu poddano N-metylo pochodną otrzymaną w reakcji chitozanu z formaldehydem i borowodorkiem sodu. Otrzymana pochodna charakteryzowała się ok. 60% stopniem podstawienia (2.2b) [38]. Modyfikację tej metody zaproponowali Verheul i in., gdzie chitozan poddano metylowaniu za pomocą formaldehydu w obecności kwasu mrówkowego, który pełnił również rolę rozpuszczalnika polimeru (reakcja Eschweiler–Clarke) otrzymując N,N-dimetylo pochodną polimeru. Następnie na półprodukt działano nadmiarem jodku metylu w NMP (w celu uniknięcia O-metylacji), a następnie przeprowadzono wymianę jonu jodkowego na chlorkowy za pomocą chlorku sodu (2.2c). Uzyskany produkt charakteryzował się stopniem podstawienia do 75%, a powyżej 33% łatwo rozpuszczał się w roztworach wodnych o pH = 7. Nie zawierał O-metylowych pochodnych, a w czasie prowadzenia reakcji nie doszło do degradacji łańcucha. Polepszeniu uległy również jego właściwości biologiczne [39]. Znane są badania, w których jodek metylu został zastąpiony sulfidem dimetylu (DMS). Metoda ta nie wymaga użycia rozpuszczalnika i uzyskiwany produkt jest hydrofilowy o dużym stopniu kwaternizacji (ok. 52%), jednak DMS jest związkiem o dużej toksyczności i nie wykazuje selektywności do grup aminowych, a powyżej temperatury pokojowej zachodzi również O-metylacja (która jest niekorzystna, ponieważ zmniejsza rozpuszczalność takiej pochodnej) (2.2d) [40, 41]. Alternatywą do wymienionych związków metylujących jest reakcja z węglanem dimetylu (DMC) prowadzona w temperaturze 90 °C, w obecności chlorku 1-butylo-3-metyloimidazolu ([bmim]Cl) i atmosferze azotu. DMC jest łagodnym, nietoksycznym środkiem, selektywnym wobec grup aminowych. Otrzymane pochodne charakteryzują się jednak małym stopniem kwaternizacji (6,7%) oraz słabszą rozpuszczalnością w wodzie w porównaniu do produktów otrzymanych tradycyjną metodą (2.2e) [42]. Aby uniknąć otrzymywania pochodnych O-metylowych można do chitozanu wprowadzić grupy ochronne. Do takich związków zalicza się chlorek tert-butyldimetylosililu (TBDMS). W reakcji tego związku z chitozaniem w obecności rozpuszczalnika DMF/imidazol lub pirydyny następuje zablokowanie grup hydroksylowych, dzięki czemu można przeprowadzić metylację grupy aminowej za pomocą

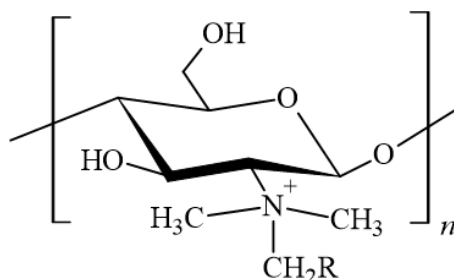
jodku metylu. Następnie grupy funkcyjne należy odblokować za pomocą fluorku tetrabutylamonium (TBA) (2.2f) [40-44].



TMC jest polimerem rozpuszczalnym w wodzie (nawet przy małym stopniu podstawienia, poniżej 10% jest rozpuszczalny w zakresie pH = 1-9 dając roztwory o stężeniu do 10%) o lepszych właściwościach mukoadhezyjnych i mniejszej cytotoksyczności niż wyjściowy chitozan [45]. Dzięki temu wykazuje lepsze wchłanianie przez błonę śluzową komórki, znajdując zastosowanie, np. jako nośnik leków [46, 47]. W badaniach [48] zasugerowano wykorzystanie tej pochodnej jako jednego ze składników systemu dostarczania amfoterycyny B (antybiotyku o działaniu przeciwgrzybiczym), który wzmacniałby przenikanie leku w wyniku doustnego podania. TMC wykorzystano w przygotowaniu nanocząstek insuliny, przeznaczonych do doustnego podawania. Charakteryzowały się one odpornością na działanie małego pH, co jest ważne w przypadku insuliny, która jest niestabilna w takich warunkach [49]. TMC często wykorzystywany jest również jako składnik pomocniczy w szczepionkach, który zwiększa odpowiedź immunologiczną, stanowiąc alternatywę do szczepionek zawierających związki glinu [50, 51]. Znajduje również zastosowanie w przemyśle spożywczym do produkcji opakowań o działaniu antygrzybiczym [40].

W literaturze znane są inne przykłady alkilowych pochodnych chitozanu. W pracy [52] otrzymano N-alkilowe pochodne w reakcji chitozanu o małej masie cząsteczkowej z aldehy-

dami od 4 do 8 atomów węgla w cząsteczce, a następnie redukcji borowodorkiem sodu. Uzyskane produkty poddano następnie metylowaniu za pomocą jodku metylu uzyskując N,N,N-dimetyloalkilowe polimery (III). Uzyskane związki wykazywały lepsze działanie niż chitozan przeciw patogenom chorobotwórczym roślin (grzybom *B. cinerea*, *F. oxysporum* i *P. debaryanum*) oraz antybakteryjne (*A. tumefaciens* i *E. carotovora*) stanowiąc ekologiczną alternatywę dla tradycyjnych pestycydów stosowanych w rolnictwie.



R- grupa alkilowa

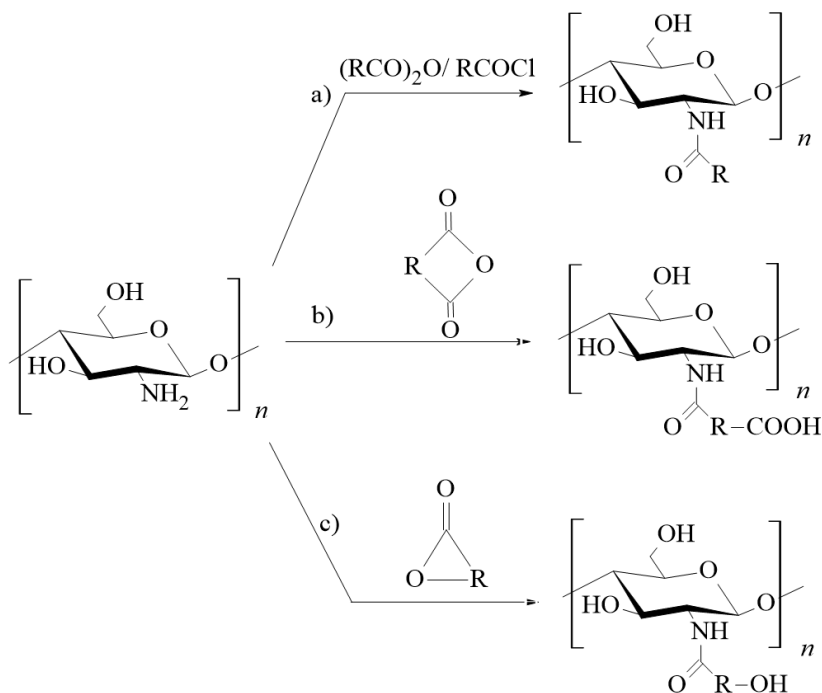
(III)

Podobne działanie antybakteryjne (tym razem przeciwko bakteriom *Escherichia coli*) wykazywał N-propylo-N,N-dimetylo- oraz N-furfurylo-N,N-dimetylochitozan otrzymany w podobny sposób jak poprzednio omówione związki [53]. W badaniach [54] zaproponowano użycie alkilowych pochodnych chitozanu otrzymywanych z długołańcuchowych aldehydów do powlekania papieru, ze względu na właściwości wodoodporne.

2.3.2. Reakcje acylowania

N-acylowanie może być realizowane najczęściej w wyniku reakcji chitozanu z chlorkami i bezwodnikami kwasowymi (2.3a). Podobnie jak w omówionych w poprzednim podrozdziale reakcjach alkilowania, najczęściej otrzymuje się N-acylowe pochodne lub mieszaninę O/N pochodnych. Reakcje te są prowadzone w łagodnej temperaturze (najczęściej pokojowej) w środowisku kwasu octowego, metanolu, pirydyny oraz w mieszaninach kwas octowy/metanol, pirydyna/chloroform, kwas trichlorooctowy/dichloroetan, w systemie DMA/LiCl, etanolu/metanolu i innych [55-57]. Jako czynniki acylujące wykorzystuje się związki małowcząstkowe, np. bezwodniki: octowy, propanowy, butanowy, pentanowy, heksanowy [58], chlorek heksanoilu, p- nitrobenzoilu [56, 59], ale również pochodne wyższych kwasów karboksylowych: chlorki lauroilu, oleilu w środowisku kwasu octowego [60], mirystoilu [56, 61]. Reakcje acylowania bezwodnikami kwasowymi prowadzą do otrzymywania karboksylowych pochodnych chitozanu (2.3b). Stosuje się, np. bezwodnik maleinowy [62]; bursztynowy [63] glutarowy [64]. W literaturze wspomina się również o możliwości otrzymywania

hydroksyacylowych pochodnych chitozanu w wyniku reakcji tego polimeru z laktonami, np. β -butyrolaktonem w dimetylosulfotlenku w podwyższonej temperaturze 100 °C (2.3c) [65].

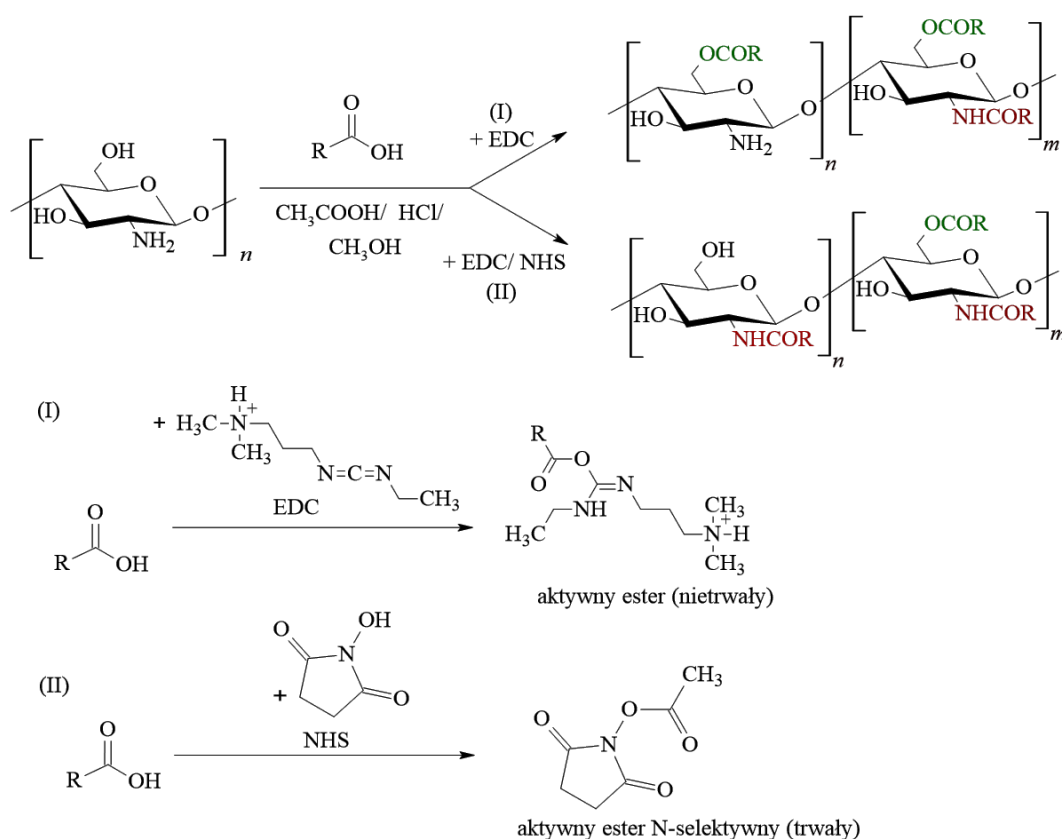


(2.3)

Jest to słaby czynnik acylujący, dlatego też wymagane jest użycie związku sprzęgającego, dzięki któremu powstaje bardziej aktywny ester, mogący później reagować z grupami hydroksylowymi i aminowymi chitozanu [66]. Do takich substancji zalicza się chlorowodorek 1-etylo-3-(3-dimetyloaminopropyl)-1-karbodiimidu (EDC) oraz mieszanina EDC z N-hydroksysukcynimidem (NHS) [67]. Dodatek NHS powoduje powstanie bardziej stabilnego estru, który wykazuje większą selektywność w przypadku grup aminowych (2.4). Przykładowo, prowadzono reakcję chitozanu z kwasem linolowym w środowisku kwasu octowego, kwasu chlorowodorowego i w mieszaninie tych dwóch związków oraz stosując dodatek EDC lub EDC/NHS [67]. W każdym przypadku otrzymano N,O-acylowe pochodne chitozanu, jednak zastosowanie dodatku NHS powodowało uzyskanie pochodnej o większym udziale podstawionych grup aminowych niż hydroksylowych. Reakcji N-acylowania sprzyjało również środowisko kwasu octowego, który jest mniej zjonizowany niż kwas chlorowodorowy (przez to HCl może silniej oddziaływać z protonowanymi grupami aminowymi blokując do nich dostęp czynnika acylującego). Na rodzaj uzyskanych produktów wpływ ma również użyty kwas karboksylowy (czynnik acylujący) i jego stała dysocjacji.

Selektywne O-acylowanie chitozanu możliwe jest dzięki ochronie grup aminowych. Jest ona realizowana za pomocą reakcji ftalowania chitozanu w N,N-dimetyloformamidzie,

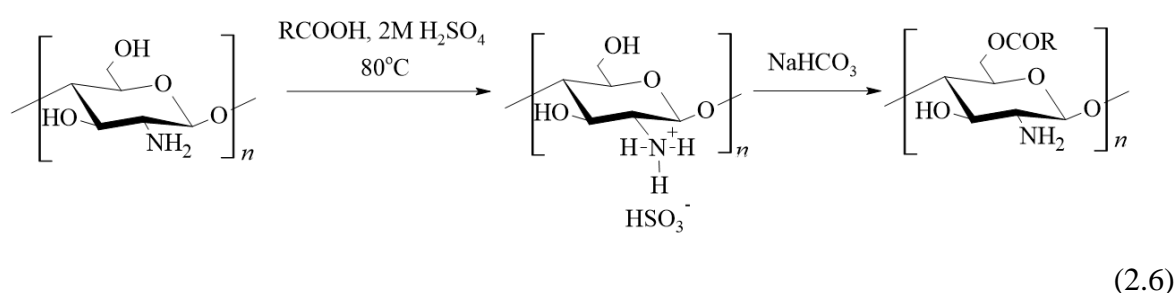
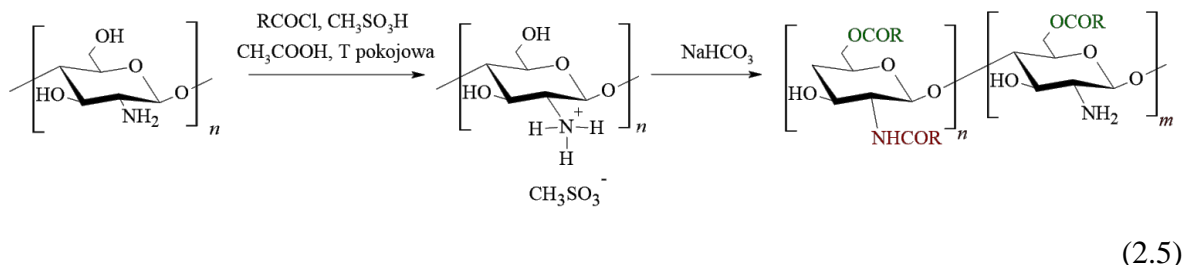
prowadząc do uzyskania O,N-ftalowych pochodnych chitozanu. Grupa OH może w dalszych etapach zostać odblokowana za pomocą metod wprowadzania i usuwania grupy tritylowej, hydrolizy lub alkoholizy [68]. W pracy [69] wykazano, że prowadzenie reakcji w środowisku DMF/5% mas. wody prowadzi do chemoselektywnej N-ftalacji chitozanu. Reakcję ftalowania wykorzystano również do otrzymania O-(sukcynylo)- i O,O-didekanoilochitozanu. Proces przeprowadzono w trzech etapach: ochrona grupy aminowej za pomocą bezwodnika ftalowego, O-acylowanie chitozanu, a następnie usunięcie grupy ochronnej za pomocą hydratu hydrazyny [70, 71].



(2.4)

Wieloetapowość reakcji sprawia, że proces O-acylowania wymienionymi metodami jest pracochłonny i skomplikowany, często prowadząc do uzyskania mieszaniny O,N-podstawionych pochodnych. W pracy [72] zaproponowano otrzymywanie O,N-acylowych pochodnych chitozanu z przewagą podstawionych grup hydroksylowych w obecności kwasu metanosulfonowego jako protektora grup aminowych. Jako czynnik acylujący zastosowano chlorek acetylu, a reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej, na koniec neutralizując produkt za pomocą wodorowęglanu sodu. (2.5). W pracy [73] zaproponowano prostą, jednoetapową metodę otrzymywania O-acylowej pochodnej chitozanu w reakcji tego polimeru z kwasem kar-

boksylowym w obecności 2 M kwasu siarkowego(VI) jako katalizatora w temperaturze 80 °C przez 4 godziny, a następnie zobojętnienia uzyskanego produktu przez dodatek wodorowęglanu sodu (2.6).



N-acylowe pochodne chitozanu wykorzystywane są m. in. w systemach dostarczania leków. W pracy [74] opisano nanocząstki acylowanego chitozanu jako nośnik witaminy C, która była uwalniana w sposób kontrolowany przy pH 1,6 do 7,4. Szybkość uwalniania związku zależała od długości łańcucha bocznego, i zmniejszała się wraz z jego wydłużaniem. Związki otrzymane w reakcji acylowania chitozanu z pochodnymi kwasu oktanowego, laurynowego i palmitynowego charakteryzujące się dobrymi właściwościami mukoadhezyjnymi, również zostały wykorzystane w samoemulgujących systemach dostarczania leków [75]. W badaniach *in vivo* i *in vitro* wykazano, że pochodna acylova chitozanu zawierająca grupę oleilową (C₁₈) charakteryzuje się lepszą mukoadhezyjnością, przepuszczalnością i większą odpornością na degradację przez enzymy żołądkowe niż pochodna z grupą zbudowaną z 8 atomów węgla, stanowiąc lepszy wybór na składnik w systemach dostarczania leków peptydowych [76]. Takie związki (np. produkty chitozanu z chlorkami heksanoilu, lauroilu i oleoilu) wykorzystywane są jako nośniki leków hydrofobowych, np. insuliny [60]. Pochodna chitozanu otrzymana w reakcji z bezwodnikiem bursztynowym, w której został zimmobilizowany lizozym, dzięki swoim właściwościom antybakteryjnym została zastosowana jako środek konserwujący, pozwalający na zachowanie świeżości produktów spożywczych [77]. Wspomniana aktywność biologiczna N-sukcynylochitozanu pozwala również na wykorzystanie nanocząstek tego związku w opatrunkach na rany [78].

2.3.3. Reakcje karboksyalkilowania

Reakcje karboksyalkilowania prowadzą do powstania amorficznego polielektrolitu zawierającego zarówno zasadowe grupy aminowe jak i kwasowe grupy karboksylowe. Najpopularniejszą pochodną otrzymywaną w tej grupie reakcji jest N-karboksymetylowy chitozan (NCMC). NCMC można otrzymać w dwuetapowej reakcji chitozanu z kwasem glioksalowym. Pierwszy etap polega na wytworzeniu zasady Schiffa i prowadzony jest w temperaturze pokojowej w środowisku 1% kwasu octowego. Następnie przeprowadza się redukcję za pomocą borowodoru sodu, również w temperaturze pokojowej, uzyskując odpowiedni produkt (2.7a). W czasie procesu regulowano wartość pH przez dodatek NaOH (wynosiło 4,5 w czasie pierwszego etapu i zostało podwyższone do 10 przed rozpoczęciem etapu 2) [79]. Zastosowanie równomolowych ilości kwasu glioksalowego i grup aminowych prowadzi do uzyskania mieszaniny N-monokarboksylowanego, N,N-dikarboksymetylowanego i N-acetylowanego chitozanu, a ich wzajemny stosunek zależy od rodzaju użytego chitozanu [80].

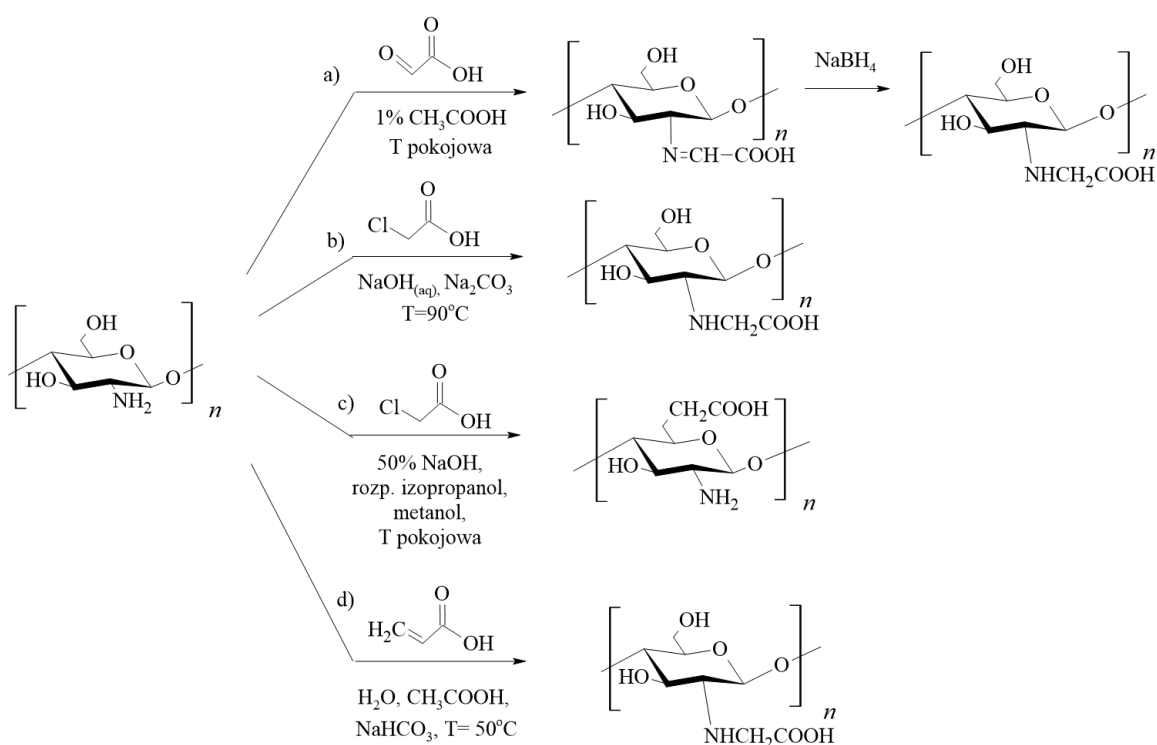
Song i in. [81] podjęli próbę otrzymania NCMC w reakcji bezpośredniego alkirowania chitozanu kwasem chlorooctowym (w stosunku 1:5 w/w) w środowisku wodnym z dodatkiem NaOH (2.7b). Reakcję prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 90 °C, utrzymując pH = 7 przez dodawanie węgla sodu, który absorbował chlorowódor powstający w czasie reakcji. Dzięki temu reakcja była selektywna wobec grup aminowych, ponieważ w środowisku o odczynie obojętnym grupy NH₂ wykazują większą reaktywność niż grupy hydroksylowe, co umożliwia otrzymanie N-podstawionych pochodnych chitozanu.

Reakcję z kwasem chlorooctowym wykorzystano również do otrzymania O-karboksymetylowego chitozanu. Do roztworu polimeru w alkoholu izopropylowym i wodzie dodano silnie alkaliczny roztwór NaOH (pH = 14), a następnie roztwór kwasu chlorooctowego. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 12 godzin i zakończono ją dodatkiem metanolu oraz zobojętniono roztworem kwasu chlorowodorowego (2.7c) [82, 83].

Uzyskanie innych karboksyalkilowych pochodnych chitozanu możliwe jest na drodze addycji Michaela nienasyconych związków karbonylowych. W przepisie podanym przez Sashiwę i in. [84] chitozan rozpuszczono w wodnym roztworze kwasu octowego, a następnie dodano nienasycony kwas karboksylowy, np. akrylowy, po czym całość mieszano w temperaturze 50 °C. Na zakończenie reakcji dodano wodorowęglan sodu w celu uzyskania odczynu zasadowego mieszaniny poreakcyjnej (pH = 8-9) (2.7d). W innej metodzie, opisanej w pracy [85] otrzymano N-karboksylową i N,N-dwukarboksylową pochodną chitozanu w wyniku prowadzenia reakcji w żelu. Mieszaninę chitozanu, kwasu akrylowego lub krotonowego oraz wody trzymano w temperaturze pokojowej do momentu uzyskania konsystencji żelu,

a następnie ogrzewano w temperaturze 70 °C przez 12 godzin, po czym do oziębionej mieszaniny dodano 28% roztwór wodorotlenku potasu otrzymując wspomniane wcześniej produkty.

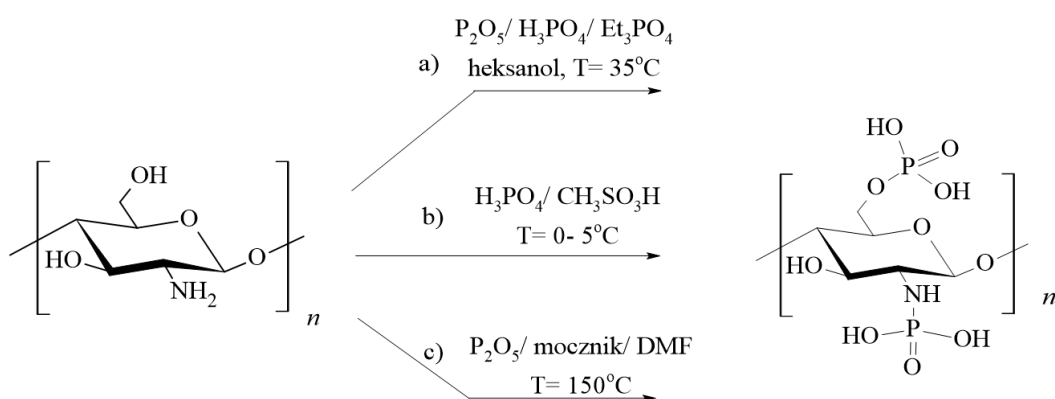
Karbosymetylowy chitozan wykazuje właściwości antybakteryjne, antygrzybiczne, antyoksydacyjne [86] i znajduje zastosowanie m.in. jako składnik kosmetyków, np. nanokompozyty złożone z kwaternizowanego CMC oraz montmorylonitu wykazują silne właściwości nawilżające oraz ochronę przed promieniowaniem UV [87]. Częściowo mirystylowany chitozan tworzy micelle polimerowe, a w połączeniu z dekan-1,2-diolem i glabrydyną może być składnikiem emulsji kosmetycznych nie zawierających surfaktantów [88]. System kompozytowy składający się z kwasu hialuronowego i CMC, może mieć zastosowanie jako nośnik leków do oczu oraz umożliwiać bioobrazowanie tkanek oczu [89]. Karboksymetylowy chitozan może również służyć jako składnik hydrożeli wytworzonych na drodze sieciowania utlenionej gumy gellan z CMS jako nośnik sulfadiazyny srebra i chlorowodorku tetracykliny, czyli substancji o działaniu przeciwbakteryjnym [90]. Karboksymetylowe pochodne chitozanu znajdują również zastosowanie w inżynierii tkankowej, np. jako skafoldy utworzone z kompleksu CMS/polikaprolaktanu o zastosowaniu w procesach regeneracji kości [91].



(2.7)

2.3.4. Pochodne chitozanu zawierające fosfor

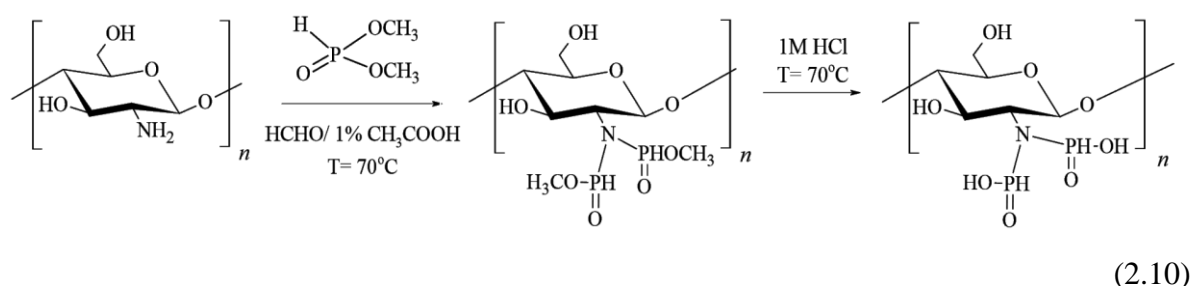
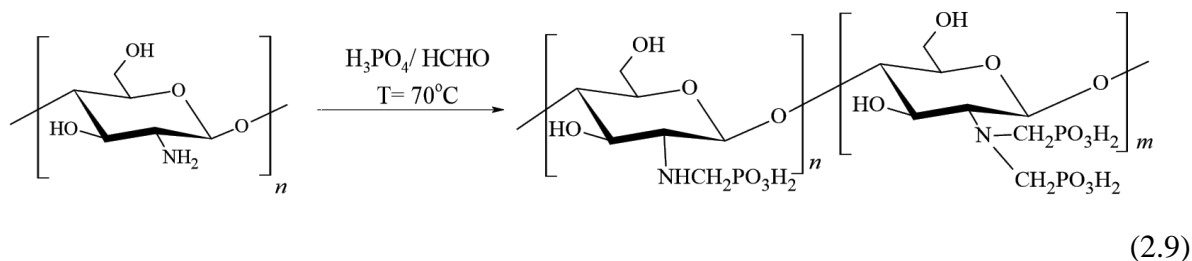
Wprowadzenie grup z atomami fosforu do chitozanu można przeprowadzić na drodze reakcji tego polimeru np. z tlenkiem fosforu(V). Do układu zawierającego chitozan i heksanol dodano mieszaninę tlenku fosforu(V), kwasu fosforowego(V) i fosforanu trietylu. Reakcję prowadzono w temperaturze 35 °C przez 72 godziny uzyskując O,N-fosforylowany chitozan o dużym stopniu podstawienia grup aminowych i hydroksylowych [92] (2.8a). Reakcję z tlenkiem fosforu(V) można również prowadzić w środowisku kwasu metanosulfonowego, który pełni rolę zarówno rozpuszczalnika, jak i katalizatora reakcji estryfikacji (2.8b). Otrzymane produkty charakteryzują się dużym stopniem podstawienia grup funkcyjnych i małą masą cząsteczkową (spowodowaną zastosowaniem mocnego kwasu) [92, 93]. Wśród innych metod wymienia się reakcję chitozanu z kwasem ortofosforowym w środowisku mocznika i siarczku dimetylu (2.8c) [92].



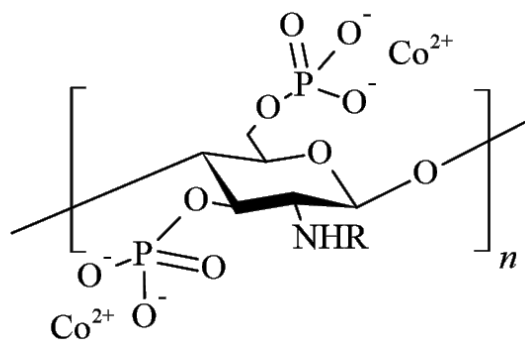
N- lub N,N-metylenofosfonowany chitozan można otrzymać w wyniku reakcji z kwasem fosforowym(V) i formaldehydem w środowisku kwasu octowego (rozpuszczalnik chitozanu) prowadzonej przez 24 godziny w temperaturze 70 °C (reakcja Moedritzer–Irani) (2.9) [94]. W wymienionych badaniach autorzy wykorzystali pochodną do otrzymania aerożeli sieciowanych rozgałęzioną poli(etylenoaminą). Otrzymane produkty znajdowały zastosowanie jak adsorbenty kationów metali ciężkich, miedzi i ołowiu.

Fosfonowany chitozan otrzymano na drodze reakcji Kobachnika-Fieldsa. W pierwszym etapie na chitozan rozpuszczony w 1% kwasie octowym działano mieszaniną fosforanu(III) dimetylu i formaldehydu w temperaturze 70 °C. Następnie półprodukt poddano hydrolizie kwasowej z 1 M (2.10) [95]. Otrzymany produkt badano pod kątem wykorzystania jako inhibitora osadzania kamienia kotłowego, o możliwym zastosowaniu w procesach bazujących na wykorzystaniu wody. Stwierdzono, że wykazuje on równie skuteczne działanie w hamowaniu

wytrącania się jonów wapnia, jak dostępne komercyjnie inhibitory. Fosfonowany chitozan jest pochodną dobrze rozpuszczalną w wodzie o właściwościach antybakteryjnych [96]. Wykazuje również właściwości chelatujące.



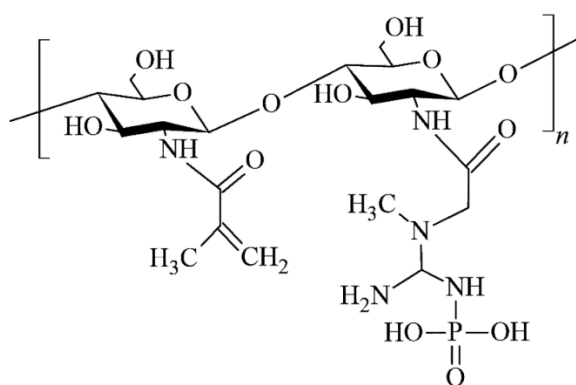
W pracy [97] kompleks fosforylowanego chitozanu i kobaltu badano pod kątem zastosowania jako środka uniepalniającego do poli(kwasu mlekowego). Grupy fosforanowe wprowadzono do chitozanu na drodze reakcji z tlenkiem fosforu(V) w kwasie metanosulfonowym, a następnie dodano chlorek kobaltu(II) uzyskując produkt (IV), który następnie zmieszano i sprasowano z poli(kwasem mlekowym) w podwyższonej temperaturze uzyskując polimerowe matryce. Dodatek pochodnej chitozanu z atomami fosforu przyczyniał się do zwiększenia odporności termicznej takiej matrycy wskutek tworzenia się na jej powierzchni zwartej, zwęglonej warstwy. Jony Co^{2+} tworzyły silne wiązanie koordynacyjne z grupami funkcyjnymi chitozanu, wykazując katalityczne działanie na degradację tego polimeru.



(IV)

Kompleks fosforylowanego chitozanu/ CoFe_2O_4 w właściwościach magnetycznych wykorzystano również jako adsorbent jonów ołowiu(II) i kadmu(II) [98].

Adsorbujące właściwości fosforylowanego chitozanu wykorzystywane są również do usuwania anionowych barwników z wody na zasadzie oddziaływań elektrostatycznych [99]. Pochodne także często wykorzystywane są w inżynierii tkankowej. Liu i in. [100] zastosowali chitozan zawierający grupy fosforowe do otrzymania hydrożeli o potencjalnym zastosowaniu w procesie różnicowania osteogennego, prowadzącego do wytworzenia komórek (osteoblastów) odpowiedzialnych za regenerację tkanki kostnej. W przedstawionych badaniach chitozan został zmodyfikowany fosfokeratyną oraz metakryloamidem (V). Dodatek grup z atomami fosforu zwiększył zdolność hydrożeli do adsorpcji białek związanych z osteogennością i osadzania się jonów wapnia. Pochodną chitozanu użyto również jako dodatek do kostnych cementów mineralnych, dzięki czemu poprawie uległy ich właściwości fizykochemiczne oraz wytrzymałość na ściskanie [101]. W pracy [102] opisano nanokompozyt składający się z fosforylowanego chitozanu i hydroksyapatytu, który przyspieszał proces odbudowy kości. Wykorzystano go jako nośnik związku z grupy gingeroli o działaniu hamującym rozwój nowotworu kości.

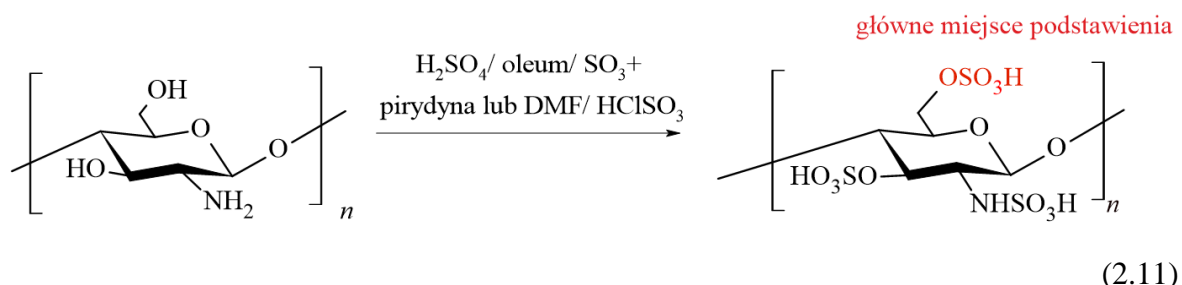


(V)

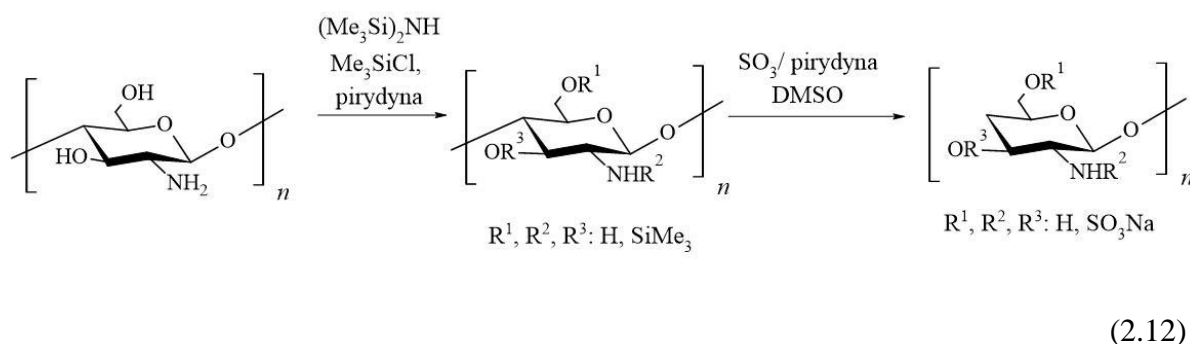
2.3.5. Siarczanowanie

Siarczanowanie ma na celu wprowadzenie grup $-\text{SO}_3\text{H}$ do chitozanu. Odbywa się to w wyniku reakcji polimeru z następującymi związkami: stężonym kwasem siarkowym(VI), kompleksem tlenku siarki(VI) z pirydyną lub DMF, oleum lub kwasem chlorosulfonowym w środowisku rozpuszczalników organicznych jak DMF, DMSO, pirydyna, formamid [34, 55, 103]. Stosowanie agresywnych reagentów takich jak kwas siarkowy(VI) lub oleum prowadzi do występowania degradacji łańcucha polimeru. W wyniku reakcji siarczanowania otrzymuje się N,O-podstawione pochodne, jednak najczęściej preferowanym kierunkiem jest

grupa hydroksylowa przy szóstym atomie węgla (2.11) [104]. Siarczanowanie może być prowadzone w środowisku hetero- lub homogenicznym. Chitozan jest słabo rozpuszczalny we wspomnianych rozpuszczalnikach, ulega pęcznieniu, co skutkuje utrudnionym dostępem do grup funkcyjnych i otrzymywaniem produktów o małym stopniu podstawienia.



Rozwiązaniem problemu może być dodatek do środowiska reakcji kwasu, np. mrówkowego. Reakcje homogeniczne wymagają większej ilości etapów są jednak prowadzone w łagodniejszych warunkach i uzyskuje się produkty o większym stopniu podstawienia i większej wydajności. W pracy [105] autorzy przeprowadzili reakcję siarczanowania chitozanu kwasem chlorosulfonowym dwiema metodami, różniącymi się zastosowanym środowiskiem reakcji: (I) DMF, (II) DMF z dodatkiem kwasu mrówkowego. Dodatek kwasu pozwalał na rozpuszczenie chitozanu w środowisku reakcji ze względu na protonowanie grup aminowych. W obu przypadkach uzyskano produkt z podstawionymi grupami, aminową i hydroksylową (przy 6 atomie węgla), przy czym w metodzie homogenicznej produkt charakteryzował się lepszą wydajnością, rozpuszczalnością w wodzie oraz stabilnością termiczną. Yang i in. [106] zaproponowali homogeniczną metodę otrzymania siarczanowej pochodnej poprzedzonej reakcją silylowania (2.12).



N-podstawioną pochodną chitozanu uzyskano w reakcji tego polimeru z kwasem 5-formylo-2-furanosulfonowym w łagodnych warunkach, na drodze tworzenia zasady Schiffa, co pozwoliło uniknąć degradacji łańcucha polimeru [107]. Reakcję selektywnego siarczano-

wania grupy hydroksylowej, można przeprowadzić po uprzednim N-alkilowaniu chitozanu [108]. Uzyskany produkt charakteryzował się małą stabilnością termiczną w porównaniu do wyjściowego chitozanu.

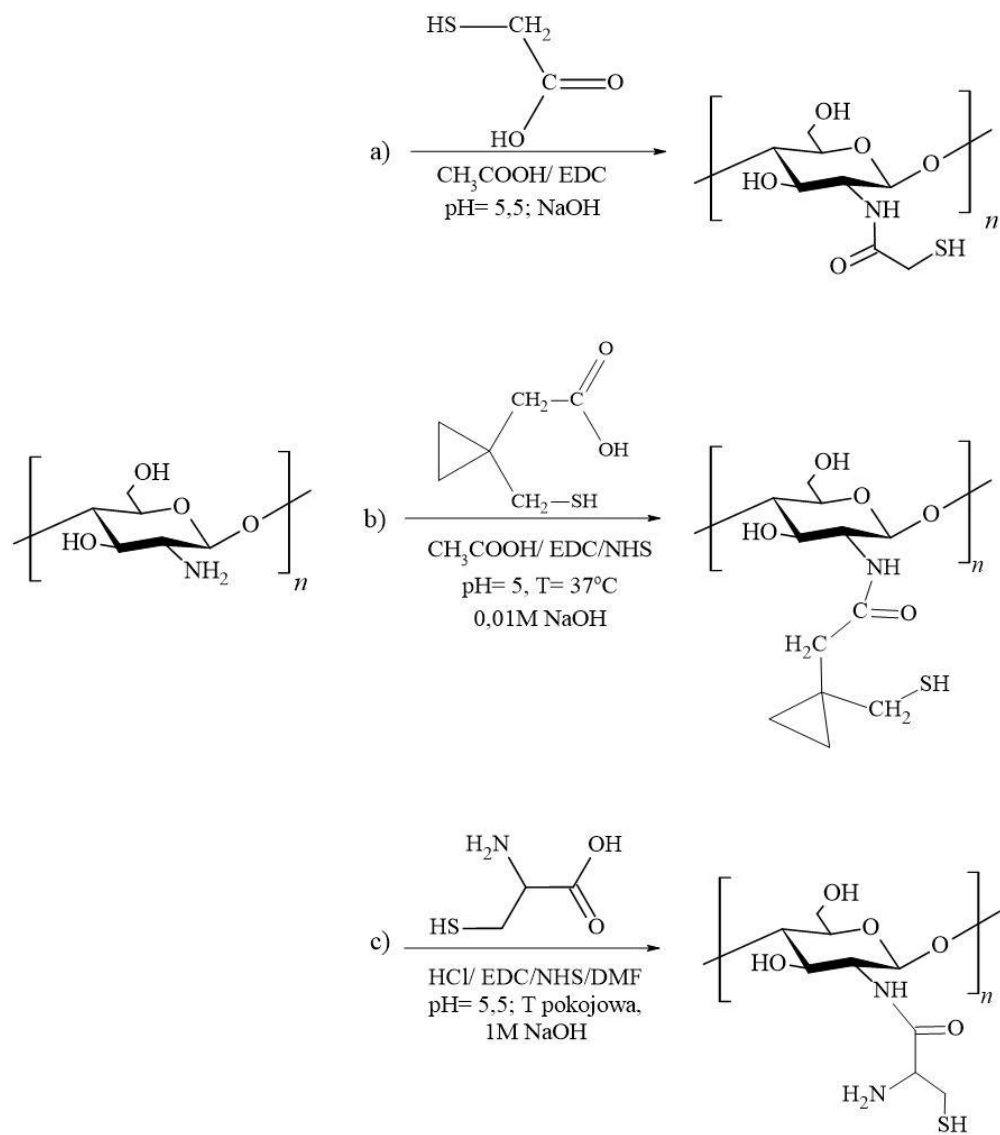
Siarczany chitozanu znane są głównie ze swoich właściwości antykoagulacyjnych wynikających z ich podobieństwa do heparyny [109]. W pracy [110] opisano reakcję chitozanu z bezwodnikiem cyklicznym kwasu 2-sulfobenzoesowego w środowisku kwasu octowego i metanolu. Uzyskaną pochodną siarczanową funkcjonalizowano chlorkiem lauroilu, otrzymując produkt o właściwościach hemokompatybilnych. Hydrożele otrzymane z siarczanowego chitozanu i kolagenu wykazywały pozytywne działanie w przypadku trudno gojących się ran (np. w przypadku cukrzycy) [111].

2.3.6. Reakcje wprowadzania grupy tiolowej

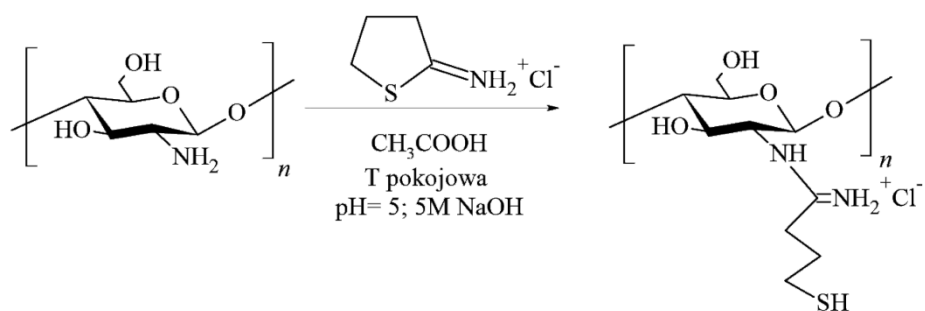
Tiolowany chitozan otrzymuje się w reakcji sprzęgania grup aminowych polimeru z grupą związków karboksylowych zawierających również grupę sulfohydrylową. Do przebiegu reakcji niezbędna jest obecność karbodiimidu, np. wspomnianych wcześniej chlorowodoru 1-etylo-3-(3-dimetylo-aminopropyl)-1-karbodiimidu (EDC) oraz N-hydroksysukcynimidu (NHS). Środowisko reakcji powinno mieć lekko kwaśny odczyn ($\text{pH} = 5$), w celu uniknięcia tworzenia się mostków siarczkowych S-S w wyniku utleniania grupy tiolowej. Reakcje najczęściej prowadzone są w łagodnych warunkach. Do reagentów zawierających grupę tiolową zaliczany jest kwas tioglikolowy. W pracy [112] prowadzono reakcję tego związku z chitozaniem rozpuszczonym w kwasie octowym, w obecności EDC, utrzymując odpowiednie pH w wyniku dodatku wodorotlenku sodu (2.13a). W podobny sposób przeprowadzono reakcję chitozanu z kwasem [1-(sulfanylometylo)cyklopropano]octowym. Jako rozpuszczalnik chitozanu zastosowano 0,33% roztwór kwasu octowego; środek sprzęgający stanowiła mieszanina EDC z NHS, $\text{pH} = 5$ utrzymywano za pomocą dodatku 0,01 M NaOH (2.13b) [113]. Związkiem wykorzystywanym w otrzymywaniu tiolowanego chitozanu jest również cysteina (2.13c) [114].

Reakcje chitozanu z wymienionymi wcześniej reagentami prowadzą do wytworzenia pochodnej polimeru z wiązaniem amidowym. W wyniku modyfikacji polimeru chlorowodorkiem 2-iminotiolanu następuje wprowadzenie dodatnio naładowanej podstruktury amidynowej (2.14), dzięki czemu następuje wzrost właściwości polikationowych takiej pochodnej. Dodatkowo taka struktura produktu chroni grupę tiolową przed utlenianiem [115]. Uzyskane pochodne są interesujące ze względu na bardzo dobre właściwości mukoadhezyjne, dzięki czemu mogą stanowić nośniki w systemach kontrolowanego dostarczenia leków. Wadą jest jednak mała trwałość uzyskanego produktu - zachodzi reakcja uboczna, w wyniku której

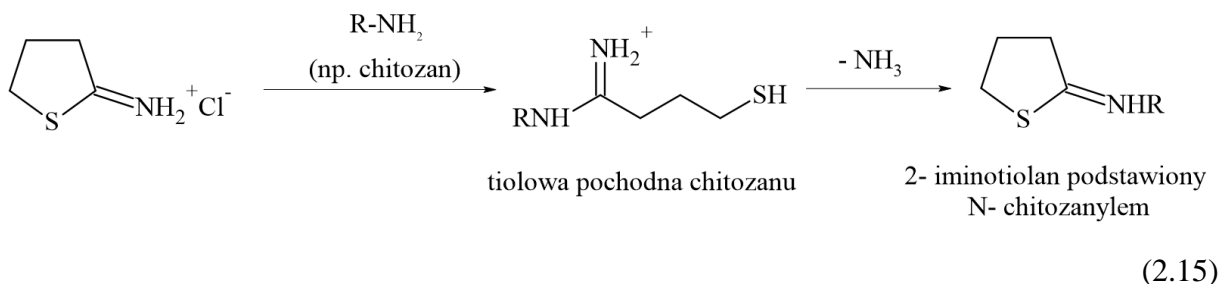
z uzyskanej pochodnej następuje uwolnienie cząsteczki amoniaku i ponowna cyklizacja prowadząca do powstania N-podstawionego 2-iminotiolanu (2.15) [55].



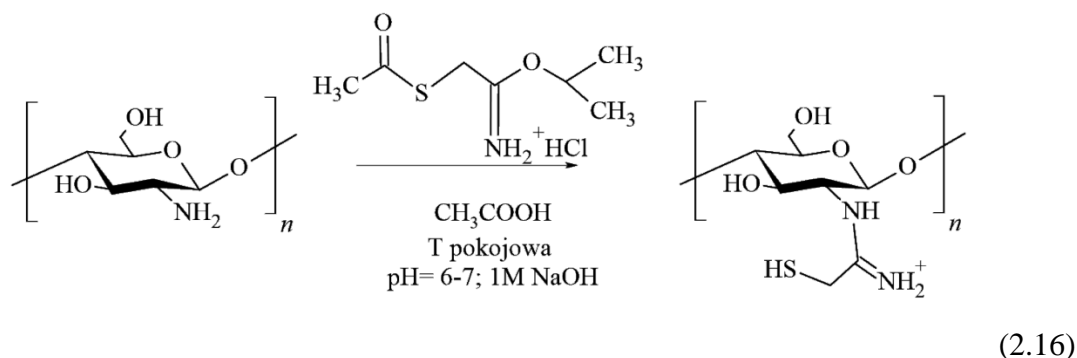
(2.13)



(2.14)

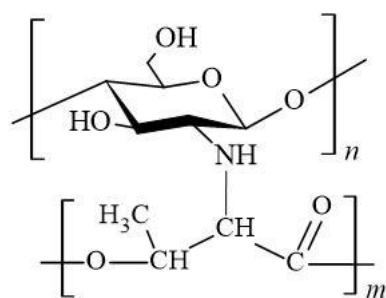


Alternatywą do przedstawionego produktu jest tioetyloamidynowa pochodna chitozanu, uzyskana w wyniku reakcji (2.16) [55]. Podobnie jak omówiona wcześniej pochodna, wykazywała ona dobre właściwości mukoadhezyjne i możliwość zastosowania jako nośnik leków.



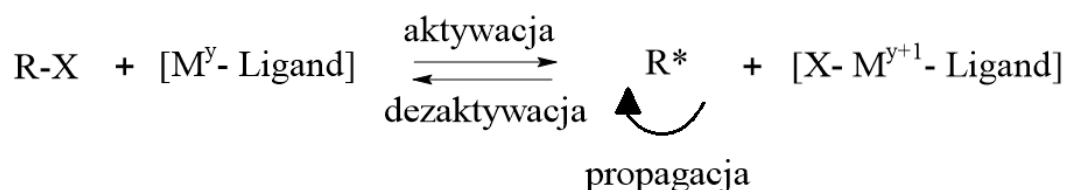
2.3.7. Modyfikacja w wyniku kopolimeryzacji szczepionej

W wyniku reakcji szczepienia następuje dołączenie do głównego łańcucha chitozanu łańcuchów bocznych w postaci innych polimerów. Jest to popularna metoda modyfikacji, dzięki której chitozan zyskuje nowe właściwości fizykochemiczne, które zależą od charakteru chemicznego wprowadzanego monomeru i budowy jego łańcucha. Jako monomery wykorzystuje się kwas akrylowy, kwas metakrylowy, akryloamid, akrylonitryl, styren, anilinę, kwas mlekowy i wiele innych [34]. Wyróżnia się kilka sposobów prowadzenia reakcji szczepienia, jedną z nich jest wytworzenie rodników w strukturze chitozanu, które następnie będą atakować monomery. Inicjowanie takiej reakcji może przebiegać za pomocą czynników fizycznych, np. promieniowania gamma lub chemicznych (odczynnika Fentona, jonów ceru(IV), nadsiarczanu potasu, boranu tributylu) [34]. W pracy [116] otrzymano chitozan szczepiony poli(3-hydroksymaślanem). W wyniku działania na oba polimery promieniowaniem gamma ^{60}Co na obu polimerach uzyskano struktury rodnikowe (głównie na grupie aminowej chitozanu oraz na atomie węgla w grupie metylenowej poliestru), które następnie połączyły się w reakcji terminacji, dając produkt (VI).



(VI)

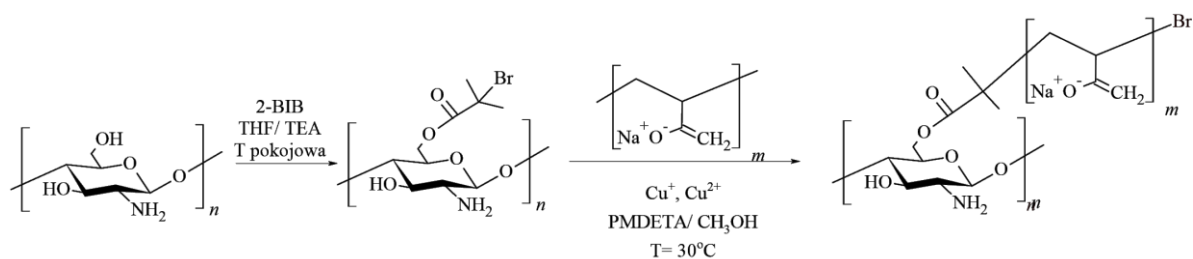
Wadą konwencjonalnej metody kopolimeryzacji rodnikowej jest brak kontroli nad strukturą otrzymywanego produktu. Rozwiązaniem może być polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATPR). Mechanizm metody ATPR obejmuje reakcję rozszczepienia wiązania między węglem, a atomem halogenu w cząsteczce halogenku alkilowego R-X (R to grupa alkilowa, a X atom halogenu) w wyniku dodatku kompleksu metalu przejściowego czemu towarzyszy jego utlenienie. Powstałe rodniki alkilowe mogą ulegać reakcji propagacji lub przechodzić w stan uśpienia. Rolą metalu przejściowego jest utrzymywanie równowagi pomiędzy narastającymi strukturami rodnikowymi, a rodnikami w stanie uśpienia, co daje kontrolę nad reakcją terminacji (2.17) [117].



R- polimer
 X- atom halogenu
 M- metal przejściowy
 R*- rodnik
 y- stopień utlenienia metalu

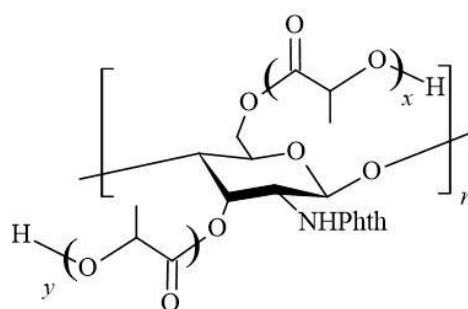
(2.17)

Wspomnianą metodę wykorzystano w pracy [118] syntezując kopolimer chitozanu z kwasem poliakrylowym. Chitozan z jonem halogenku otrzymano w wyniku reakcji tego związku z bromkiem 2-bromoizobutyrylu (2-BIB). Następnie przeprowadzono proces kopolimeryzacji rodnikowej w wyniku dodania poliakrylanu sodu oraz soli miedzi(I) oraz miedzi(II). Jako rozpuszczalnik zastosowano N,N,N',N'',N'''-pentametylodietylenotriaminę (PMDETA) z metanolem (2.18).



(2.18)

Reakcje szczepienia mogą zachodzić również w wyniku polikondensacji - chitozan może reagować w taki sposób, np. z kwasem mlekowym. Feng i in. zaproponowali metodę w której na N-ftalowany chitozan działano L-kwasem mlekowym w obecności katalizatora 4-dimetyloaminopirydyny (DMAP) w rozpuszczalniku DMSO i temperaturze 120 °C. Uzyskano produkt, w którym łańcuch boczny poli(L-laktydu) (PLLA) został przyłączony do grup hydroksylowych chitozanu (VII) [119].

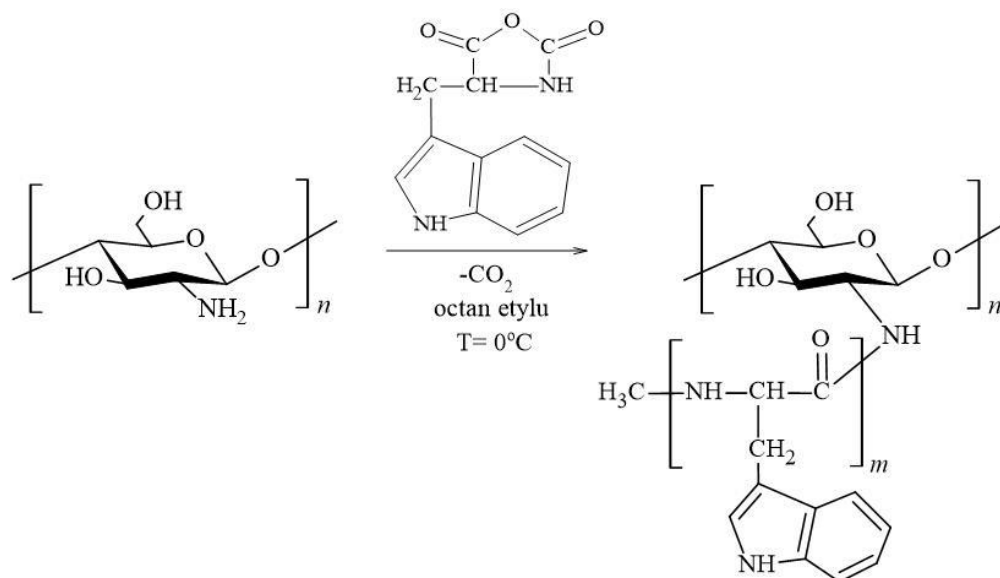


(VII)

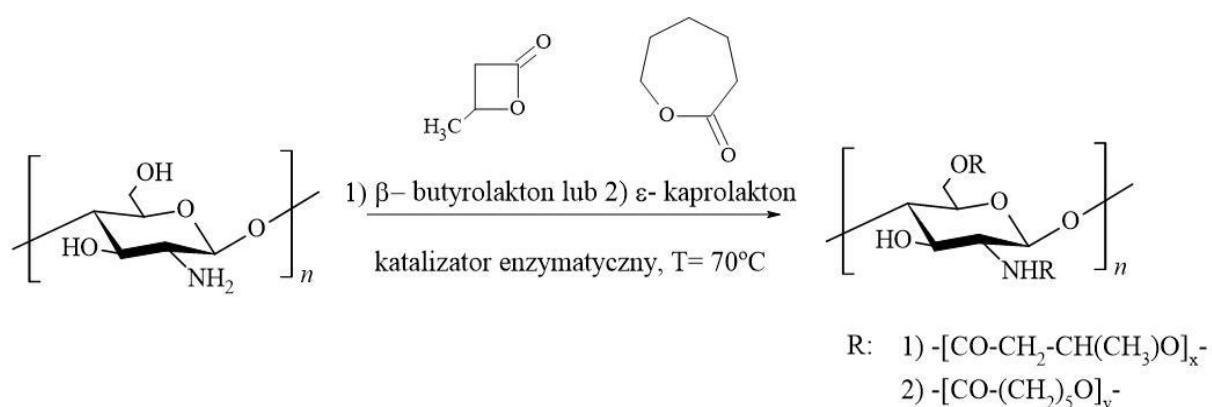
Kolejną możliwością jest reakcja kopolimeryzacji chitozanu ze związkami cyklicznymi, której towarzyszy otwarcie pierścienia. Do takich związków zalicza się N-karboksyłowe bezwodniki α -aminokwasów (NCA), laktony, epoksydy, lub 2-alkilooksazolidynony [55]. Przykładem NCA jest, np. N-karboksyłowy bezwodnik L-tryptofanu. W pracy [120] roztwór wspomnianego związku rozpuszczonego w octanie etylu mieszano z chitozaniem w temperaturze 0 °C przez 2 godziny, uzyskując pochodną z bocznym łańcuchem glikopolipeptydowym (2.19) [55].

W wyniku reakcji z laktonami, np. β -butyrolaktonem lub ϵ -kaprolaktonem otrzymuje się chitozan szczepiony alifatycznymi grupami poliestrowymi. Badania ze wspomnianymi związkami opisano w pracy [121]. Reakcję kopolimeryzacji prowadzono w atmosferze argonu, w temperaturze 70 °C, w obecności enzymu lipazy trzustkowej, która katalizuje regioselektywną polimeryzację z otwarciem pierścienia (2.20). Uzyskane produkty charakteryzowały

się małym stopniem podstawienia i polimeryzacji oraz były nierozpuszczalne w typowych rozpuszczalnikach organicznych, np. chloroformie i DMSO.



(2.19)

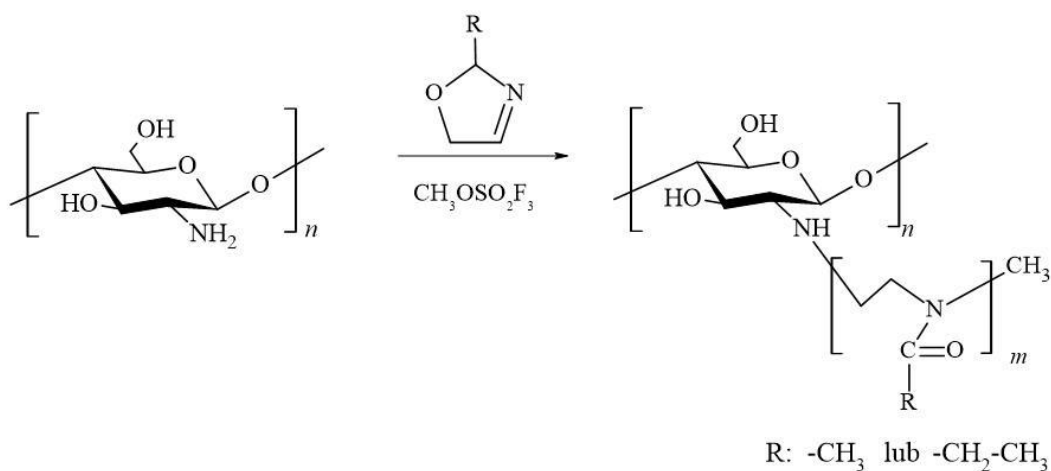


(2.20)

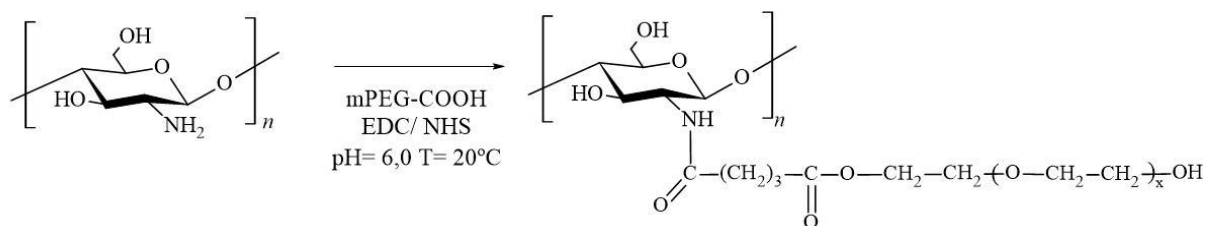
Związki z grupy oksazolin charakteryzują się pięciocząłowym heterocyklicznym pierścieniem z wiązaniem podwójnym. Mogą one ulegać kationowej polimeryzacji żyjącej, w wyniku której następuje otwarcie pierścienia i utworzenie poli(2-alkilooksazolin) (w obecności odpowiedniego inicjatora, np. trifluorometanosulfonianu $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}_3$) [55]. Aoi i in. przeprowadzili reakcję szczepienia na grupach aminowych chityny (o stopniu deacetylacji wynoszącym 50%) poli(2-metylo-2-oksazolin) i poli(2-etylo-2-oksazolin) w DMSO w temperaturze 27°C (2.21) [122].

Znanymi kopolimerami chitozanu są jego połączenia z poli(glikolem etylenowym) (PEG) lub m-PEG (PEG zakończonym z jednej strony grupa metoksyową; modyfikacja została wprowadzona w celu uniknięcia reakcji sieciowania). Aby umożliwić zajście kopolime-

ryzacji z PEG/mPEG należy w pierwszej kolejności przeprowadzić aktywację grupy hydroksylowej polimeru. Do czynników aktywujących zalicza się aldehydy, epoksydy, bezwodniki kwasowe, związki z grupą tosyłową, jodkową, węglan p-nitrofenylu i inne [123]. Aktywowany PEG reaguje z grupą aminową chitozanu na zasadzie reakcji alkilowania lub z wytworzeniem wiązań amidowych lub karbamidowych [124]. Poniżej przedstawiono przykładową syntezę kopolimeru mPEG-g-chitozan, w której mPEG funkcjonalizowano aldehydem glutarowym (2.22) [124]. Modyfikowane w ten sposób chitozany charakteryzowały się rozpuszczalnością w wodnych roztworach w szerokim zakresie pH, od 2,0 do 9,6 oraz polepszoną cytotoxycnością i przepuszczalnością.



(2.21)

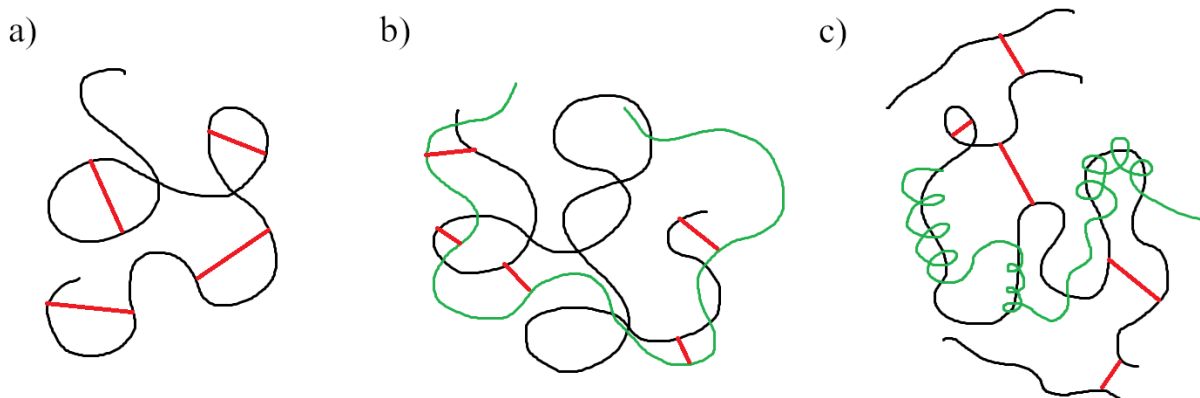


(2.22)

2.3.8. Wydłużenie łańcucha polimeru w wyniku reakcji sieciowania

Sieci polimerowe powstają w wyniku wytworzenia się wiązań fizycznych (np. wodorowych) lub chemicznych (kowalencyjnych i jonowych) między łańcuchem polimeru (chitozaniem), a wielofunkcyjnym związkiem sieciującym. Autorzy pracy [34] zaproponowali trzy rodzaje kowalencyjnych sieci polimerowych: pierwszy rodzaj powstaje w wyniku wiązania kowalencyjnego między łańcuchem polimeru, a środkiem sieciującym (rys. 6a), drugą sieć tworzą dwa różne polimery połączone związkiem sieciującym (rys. 6b), natomiast w trzecim

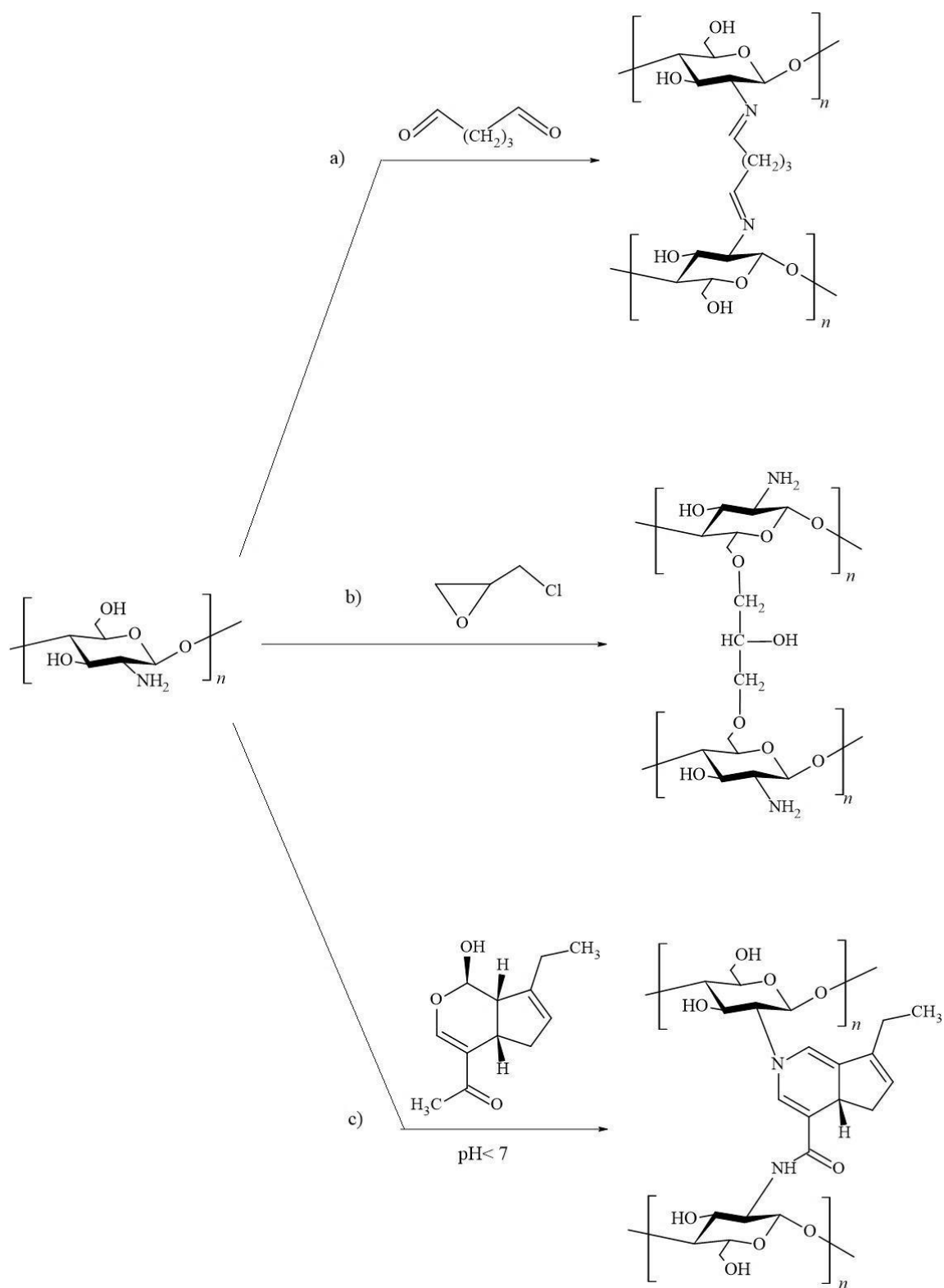
przypadku sieci polimerowe dwóch różnych polimerów przenikają się wzajemnie, a jeden z nich usieciowany jest związkiem sieciującym (rys. 6c).



Rys. 6. Sieci polimerowe (linia czarna- łańcuch chitozanu; linia zielona- łańcuch innego polimeru; linia czerwona- niejonowy czynnik sieciujący)

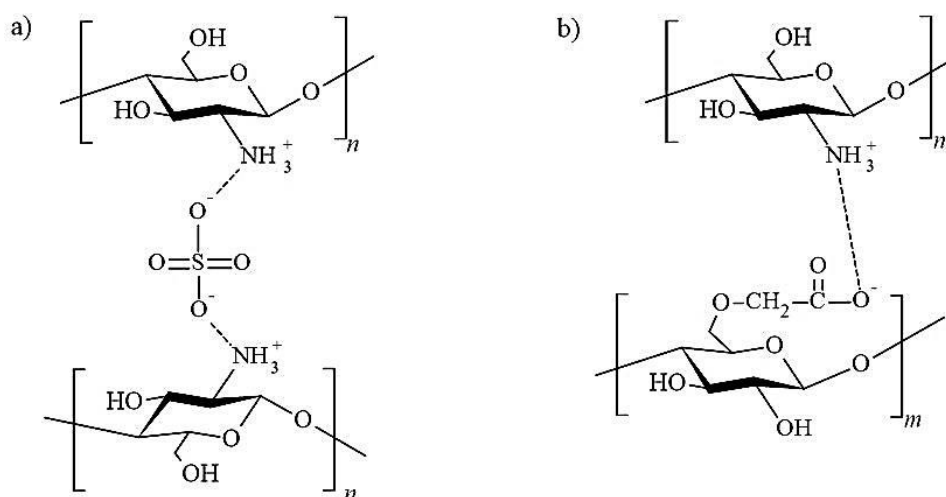
Jako związki sieciujące można zastosować dwualdehydy, np. aldehyd glutarowy [125] lub glioksal, gdzie wiązaniem sieciującym jest wiązanie iminowe (2.23a) [126]. Innym czynnikiem sieciującym może być epichlorohydryna; wówczas w reakcji uczestniczą grupy hydroksylowe chitozanu znajdujące się przy szóstym atomie węgla. Podczas sieciowania następuje otwarcie pierścienia epichlorohydryny, w wyniku czego produkt końcowy zawiera dodatkowe grupy hydroksylowe (2.23b) [34, 127]. W reakcji sieciowania wykorzystuje się również genipinę. Jest to związek naturalny należący do aglikonów, uzyskiwany z owoców gardenii jaśminowatej (*Gardenia jasmonides*). W porównaniu do innych środków sieciujących charakteryzuje się małą toksycznością, a ze względu na swoje właściwości biologiczne może znajdować zastosowanie w medycynie i farmacji [128]. W środowisku kwaśnym i neutralnym uzyskuje się produkt reakcji (2.23c), natomiast w środowisku zasadowym dochodzi do homopolimeryzacji genipiny, co skutkuje wydłużeniem się łańcuchów mostków sieciujących [129].

Możliwe jest również tworzenie sieci polimerowych na zasadzie oddziaływań jonowych. Chitozan w roztworach o $\text{pH} < 6,3$ występuje w postaci polikationu, dlatego też może tworzyć wiązania ze związkami małowładczkowymi lub polimerami o ładunku ujemnym [34]. Wśród związków małowładczkowych wyróżnia się kwas siarkowy(VI) i jego sole [130], jony metali przejściowych [131], kwas sulfobursztynowy [132]. Jako związki polianionowe stosuje się: polisacharydy (sole alginianu, karboksymetylocelulozę, pektynę [133-135]), polimery syntetyczne (poli(kwas akrylowy), poli(kwas fosforowy), polifosforany [136-138]), DNA i białka [139, 140]. Przykłady jonowych sieci chitozanu przedstawiono na rysunku 7.



(2.23)

W literaturze obecne są również informacje na temat otrzymywania hydrożeli stanowiących hybrydy zarówno sieci jonowych jak i kowalencyjnych [141, 142]. Uzyskane produkty charakteryzują się zwiększoną wytrzymałością mechaniczną.



Rys. 7. Jonowa sieć polimerowa chitozanu i a) związku małowcząsteczkowego, H_2SO_4 ;
b) polianionu, karboksymetylocelulozy

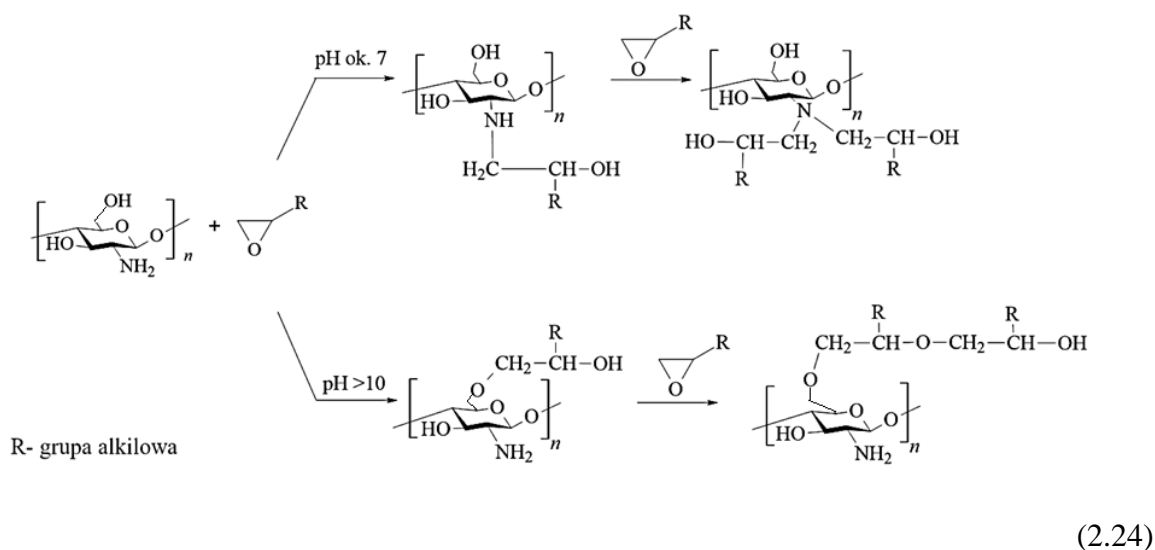
2.3.9. Reakcje depolimeryzacji

Depolimeryzacja łańcuchów chitozanu prowadzi do uzyskania produktów o małej masie cząsteczkowej, tzn. oligomerów i monomerów. Chitozan o małej masie cząsteczkowej ze względu na korzystne właściwości fizykochemiczne jest bardziej preferowany do zastosowań w medycynie lub farmacji niż polimer o większej masie cząsteczkowej [34]. Ze względu na rodzaj czynników powodujących degradację struktury polimeru, depolimeryzację można podzielić na fizyczną i chemiczną. Depolimeryzacja fizyczna może zachodzić, np. w wyniku mielenia surowca (pancerzy krewetek) zawierającego chitynę/chitozan, połączone z suszeniem chitozanu metodą tzw. „szoku termicznego” (5 minut w temperaturze 100 °C i 5 minut w temperaturze pokojowej) [143]. Wśród innych czynników wyróżnia się ultradźwięki [144], promieniowanie gamma i beta [145, 146], działanie na próbkę wiązką elektronów [147] oraz mikrofalami (wspomagane dodatkiem tlenku grafenu) [148]. Depolimeryzację chemiczną przeprowadza się za pomocą: kwasów nieorganicznych (solnego, azotowego(V)), nadtlenu wodoru, nadsiarczanu potasu [34]. Wadą depolimeryzacji za pomocą kwasów jest używanie roztworów stężonych, o działaniu korozyjnym i konieczność ich późniejszego usunięcia z końcowych produktów [149]. Oprócz rozpadu wiązań glikozydowych dochodzi również do hydrolizy grupy N-acetyloamidowej, w wyniku czego otrzymane produkty charakteryzują się mniejszą masą cząsteczkową i stopniem acetylacji [149]. Nadtlenek wodoru często używany jest w połączeniu z innymi metodami depolimeryzacji, np. za pomocą promieniowania gamma [150] czy mikrofal [151], ponieważ stosowany samodzielnie jest nieefektywny (długi czas reakcji, mała wydajność uzyskanych oligomerów) [150]. Wyróżnia się również depolimeryzację enzymatyczną - jest to metoda specyficzna depolimeryzacji, jej wadą jest jednak

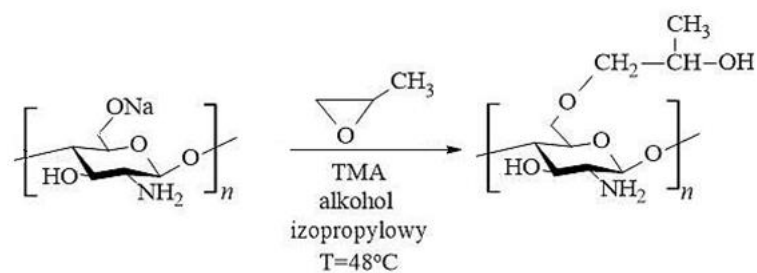
duży koszt. Stosuje się enzymy specyficzne takie jak chitanaza lub niespecyficzne: pepsyna, papaina, lipaza [34].

2.4. Hydroksyalkilowanie chitozanu

W literaturze przedmiotowej spotyka się niewiele informacji na temat hydroksyalkilowania chitozanu. Realizowane jest ono za pomocą oksiranów (np. tlenku etylenu i propylenu) oraz glicydotu, a reakcji mogą ulegać zarówno grupy hydroksylowe jak i aminowe polimeru [55]. Oksirany charakteryzują się dużą reaktywnością, są jednak związkami toksycznymi o działaniu rakotwórczym, niskiej temperaturze wrzenia oraz zdolności do tworzenia mieszanin wybuchowych z powietrzem. W zależności od warunków prowadzenia reakcji, tj. temperatury lub katalizatora (NaOH, HCl) otrzymuje się N-, O- lub N,O-podstawione pochodne chitozanu. Brak katalizatora powoduje otrzymanie wyłącznie pochodnych N-hydroksyalkilowych, w środowisku kwaśnym uzyskuje się mieszaninę N- i O-podstawionych pochodnych, natomiast przy pH zasadowym i temperaturze powyżej 40 °C obserwuje się przewagę O-hydroksyalkilowanego chitozanu (2.24) [55].

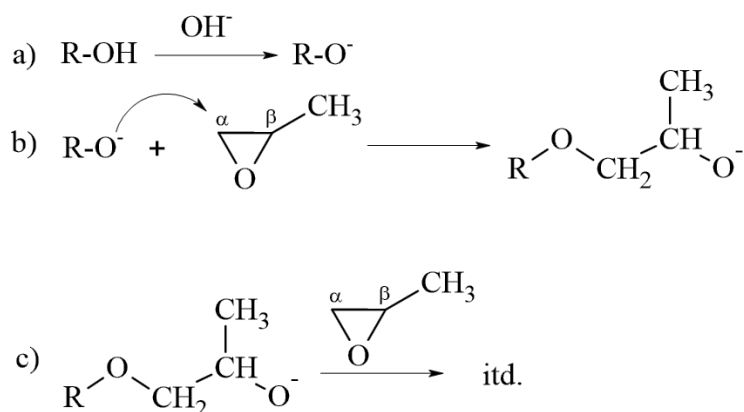


W literaturze można znaleźć najwięcej informacji na temat hydroksypropylowanego chitozanu (HPCS). Metoda syntezy tej pochodnej opiera się na alkilowaniu chitozanu w obecności stężonego roztworu NaOH (około 50%; temperatura (-18 °C), a następnie przeprowadzeniu reakcji hydroksypropylowania w środowisku alkoholu izopropylowego z dodatkiem 25% roztworu wodorotlenku tetrametyloamonium (TMA) (temperatura 48 °C) (2.25). Uzyskany produkt szczepiony był peptydami (kolagenem i nizyną) w obecności katalizatora biologicznego, co poprawiło jego właściwości nawilżające i przeciwutleniające; był on dobrym promotorem wzrostu komórek [152, 153].



(2.25)

Na rysunku 8 przedstawiono mechanizm tej reakcji. W pierwszym etapie następuje aktywacja grup hydroksylowych substratu za pomocą katalizatora zasadowego (rys. 8a). Powstała grupa alkoholowa RO^- atakuje węgiel α w pierścieniu oksiranu (ze względu na mniejszą przeszkodę przestrzenną jest on bardziej preferowany niż węgiel β) w wyniku czego następuje jego otwarcie i przyłączenie się łańcucha węglowego zakończonego anionem (rys. 8b), co umożliwia przyłączanie kolejnych cząsteczek tlenku propylenu i jego homopolimeryzację (rys. 8c) [154].



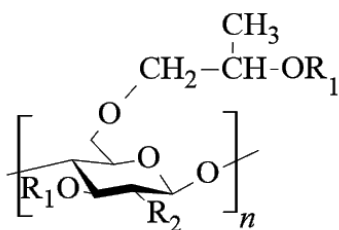
gdzie R: grupa alkilowa

Rys. 8. Mechanizm reakcji hydroksypropylowania

W pracy [155] jako katalizator reakcji hydroksypropylowania zastosowano kompleks z metalami ziem rzadkich (itr, lantan, prazeodym, neodym, erb). W pierwszym etapie przygotowano kompleks chitozan-metal przez dodatek halogenku metalu do roztworu chitozanu w kwasie octowym. Następnie prowadzono reakcję w atmosferze azotu, do której użyto otrzymany kompleks, $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ oraz toluen jako rozpuszczalnik uzyskując system katalityczny. Reakcję prowadzono w temperaturze 60 °C przez 2 godziny. W ostatnim etapie dodano tlenek propylenu w temperaturze 70 °C, w wyniku czego nastąpiła polimeryzacja z otwarciem pierścienia. Spośród użytych metali najlepsze wyniki uzyskano w obecności itru, który wyka-

zywał największą aktywność katalityczną oraz stereoselektywność. Uzyskane produkty charakteryzowały się dużą masą cząsteczkową.

Autorzy pracy [156] poddali HPCS modyfikacji za pomocą reakcji acylowania, co doprowadziło do otrzymania N,O-karboksymetylo(hydroksypropylo)chitozanu (VIII), który charakteryzował się bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie. HPCS otrzymano za pomocą reakcji chitozanu z tlenkiem propylenu w środowisku alkoholu izopropylowego z dodatkiem 15% roztworu wodorotlenku sodu i 9% roztworu wodorotlenku tetrametyloamonium, uzyskując pochodną o stopniu podstawienia większym od 0,8. Następnie prowadzono reakcję acylowania za pomocą kwasu chlorooctowego, w obecności katalizatora zasadowego (stopień podstawienia produktu mieścił się w zakresie od 0,42 do 1,38). Analiza spektralna wykazała, że reakcja hydroksyalkilowania zachodziła głównie na grupach hydroksylowych przy szóstym atomie węgla, natomiast karboksymetylacja zarówno na grupach hydroksylowych jak i aminowych.

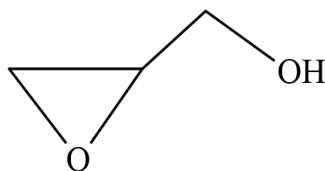


R_1 : H; CH_2COOH

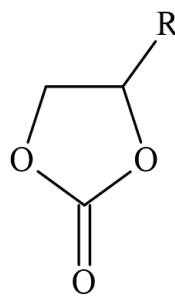
R_2 : $NHCOCH_3$; NH_2 ; $NHCH_2COOH$; $N(CH_2COOH)_2$

(VIII)

Do czynników hydroksyalkilujących można również zaliczyć glicydol (IX) i węglany alkilenowe (X). Te drugie, w przeciwieństwie do oksiranów należą do związków bezpiecznych i nietoksycznych.

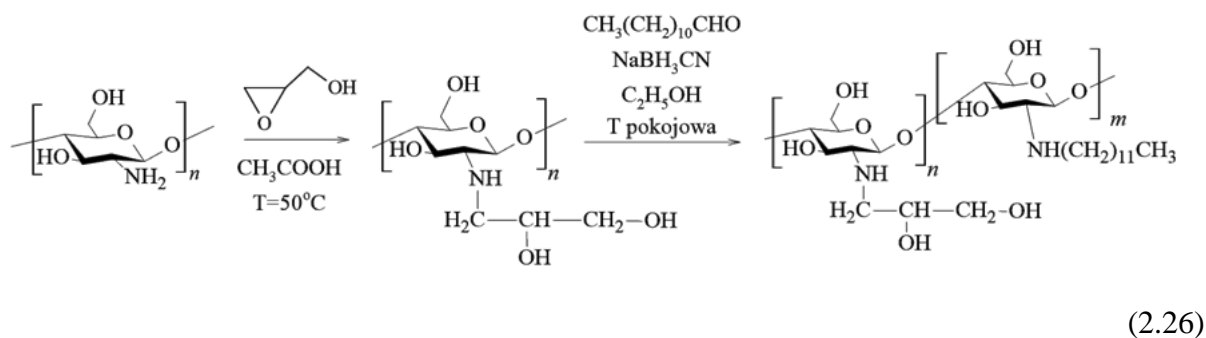


(IX)



(X)

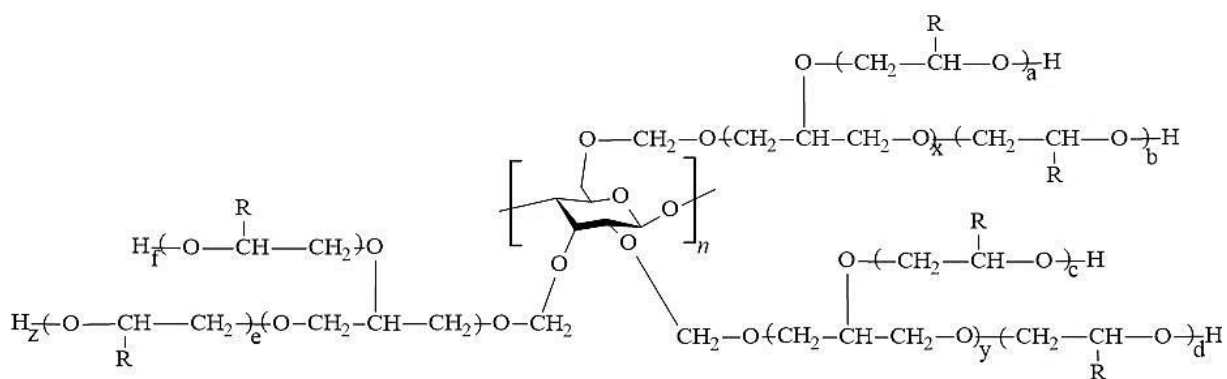
W literaturze nie spotyka się wielu informacji na temat wykorzystania glicydołu w reakcjach hydroksyalkilowania chitozanu. Autorzy pracy [157] otrzymali amfifilową pochodną chitozanu, a jednym z etapów była reakcja polimeru z glicydołem. Chitozan rozpuszczono w kwasie octowym, dodano glicydoł i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 50 °C przez 24 godziny. Nastąpiło podstawienie nukleofilowe wodoru grupy aminowej glicydołem, a wprowadzony łańcuch boczny zawierał dodatkowe dwie grupy hydroksylowe. N-podstawiona pochodna charakteryzowała się dużą hydrofilowością, wykazując rozpuszczalność w roztworach o pH powyżej 6,2. Otrzymaną pochodną następnie modyfikowano aldehydem dodecyłowym i zredukowano za pomocą cyjanoborowodoru sodu w środowisku etanolu (2.26). Ostateczny produkt zawierał zarówno grupy hydrofilowe pochodzące od glicydołu, jak i hydrofobowe od aldehydu dodecyłowego, co pozwalało wykorzystać go w systemie dostarczania leków, np. kwercetyny.



W wymienionych wcześniej badaniach hydroksyalkilowe pochodne były syntezowane głównie pod kątem zastosowań medycznych. Fernandes i in. [11] zaproponowali wykorzystanie hydroksypropyloowanej chityny/chitozanu jako polioli do otrzymywania poliestrów, poliesterów i poliuretanów, które byłyby „zieloną alternatywą” dla komercyjnie stosowanych związków o pochodzeniu petrochemicznym. W stalowym autoklawie, w atmosferze azotu aktywowano próbkę zawierającą chitynę i chitozan wodorotlenkiem potasu. Następnie aktywowany substrat mieszało z tlenkiem propylenu w temperaturze 140 °C. Zastosowano nadmiar oksiranu ze względu na pęcznienie substratu. Reakcję hydroksypropyloowania prowadzono zwiększając temperaturę do 220 °C i utrzymując ciśnienie na poziomie 15 bar. Po zakończeniu reakcji stwierdzono zawartość nieprzereagowanego chitozanu/chityny w końcowym produkcie, dlatego proces przeprowadzono jeszcze raz. Analiza ostatecznego, końcowego produktu wykazała, że zawierał on także homopolimer tlenku propylenu. W celu jego usunięcia produkt przemyto heksanem, jednak autorzy zapewniają, że proces oczyszczania nie jest konieczny i nie wpływa na końcową jakość mieszaniny polioli.

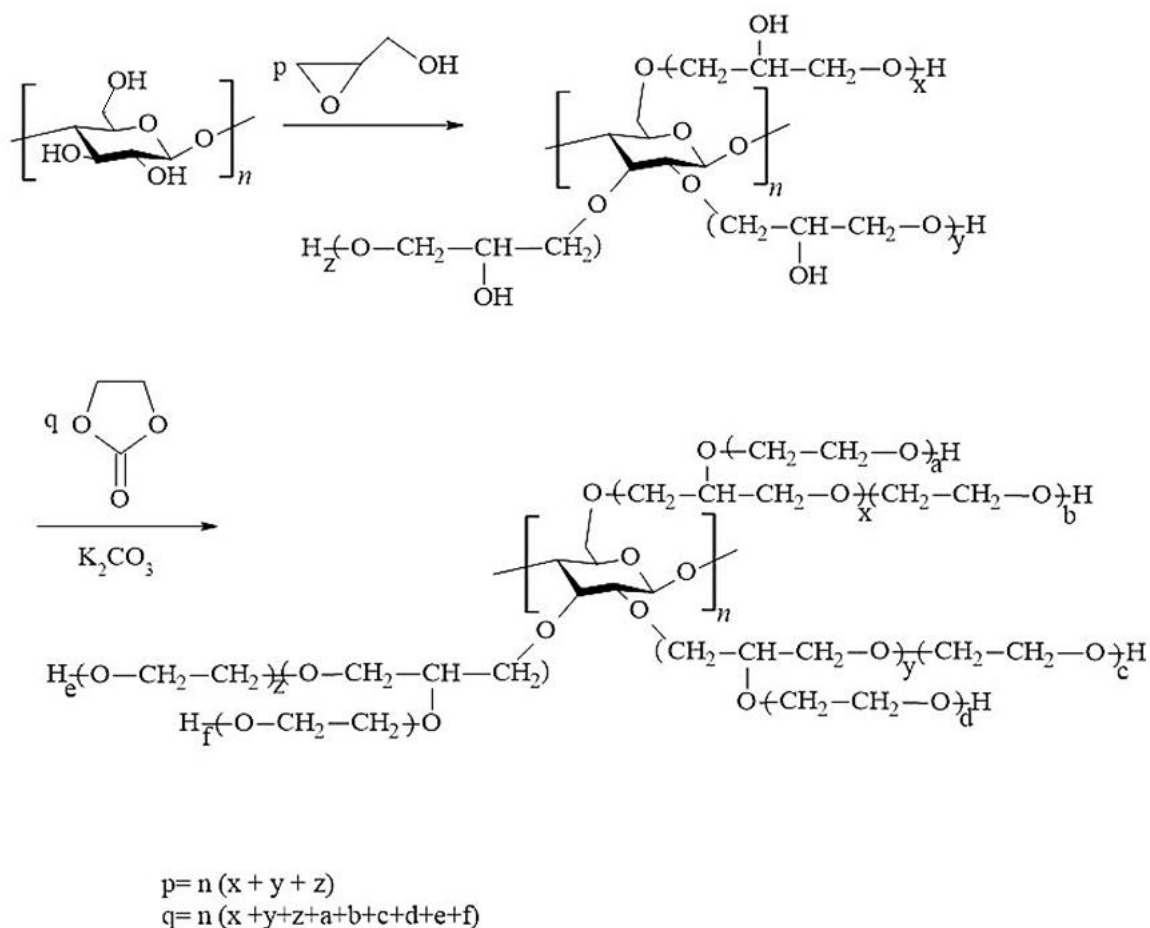
Z wyjątkiem wspomnianej pracy [11] w literaturze nie spotyka się informacji na temat wykorzystania chitozanu, a konkretnie jego hydroksyalkilowych pochodnych jako polioli do produkcji pianek poliuretanowych oraz przykładów otrzymania takich materiałów. Nie znaczy to, że wcześniej nie otrzymywano pianek poliuretanowych z chitozanem, pełnił on jednak zazwyczaj rolę napełniacza. Pianki poliuretanowe modyfikowane tym polimerem znajdowały zastosowanie jako biomateriały [158] lub produkty o właściwościach adsorbujących [159, 160]. W pracy [161] wytworzono powłokę z chitozanu i lignosulfonianu, która nałożona na powierzchnię elastycznych pianek poliuretanowych poprawiała ich odporność na ogień i wytrzymałość termiczną. Autorzy pracy [162] uzyskali kompozyty w wyniku liofilizacji chitozanu, alginianu sodu i pianki poliuretanowej o potencjalnym zastosowaniu jako skafoldy w inżynierii tkankowej dla wzrostu tkanki kostnej.

W literaturze znane są przykłady hydroksyalkilowania innych polisacharydów, np. skrobi lub celulozy w wyniku czego otrzymuje się ciekłe poliole przydatne do uzyskania sztywnych pianek poliuretanowych [7, 8]. W Katedrze Chemii Organicznej PRz prowadzono reakcję hydroksyalkilowania skrobi [163]. Podobnie jak chitozan, jest to polimer o ograniczonej rozpuszczalności, dlatego do reakcji zastosowano skrobię rozpuszczalną w wodzie, która charakteryzowała się małą masą cząsteczkową. Reakcje hydroksyalkilowania prowadzono za pomocą formaldehydu i glicydolu. W pierwszym etapie polimer rozpuszczono w 36% roztworze formaliny ogrzewając w temperaturze 80 °C, co pozwoliło uzyskać O-hydroksymetylową pochodną. Następnie na półprodukt działano glicydołem w obecności trietyloaminy w temperaturze ok. 100 °C. Ostatecznie, w celu uzyskania polioliu zastosowano dodatek węgla etylenu i propylenu w obecności jako katalizatora węgla potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 160 °C, uzyskując produkt (XI). Otrzymany produkt był ciemnobrązową żywicą. Poliole uzyskano również w wyniku reakcji skrobi z węglanami alkilenowymi i/lub glicydołem w środowisku wodnym [7, 164].



(XI)

Podobne reakcje prowadzono w przypadku otrzymywania polioli zawierających hydroksyalkilowaną celulozę (2.27) [8]. Tym razem polimer rozpuszczono w mieszaninie wody i glicydotu, całość ogrzewano do temperatury 180 °C. Następnie układ schłodzono i wprowadzono węglan etylenu oraz katalizator, węglan potasu, prowadząc dalej reakcję w temperaturze 180 °C. Uzyskane polioli posłużyły do otrzymania sztywnych pianek poliuretanowych, których właściwości użytkowe były zbliżone do konwencjonalnych sztywnych pianek poliuretanowych z wyjątkiem zwiększonej wytrzymałości termicznej do 150 °C oraz zwiększonej wytrzymałości na ściskanie w wyniku ogrzewania. Zarówno polioli jak i pianki poliuretanowe otrzymane ze skrobi i celulozy wykazywały zdolność do biodegradacji.



(2.27)

2.5. Podsumowanie przeglądu literatury

Intensywna eksploatacja złóż paliw kopalnych oraz duże zanieczyszczenie środowiska wymuszają poszukiwanie alternatywnych, ekologicznych źródeł związków chemicznych stosowanych w przemyśle chemicznym, np. do produkcji polioli używanych do otrzymywania pianek poliuretanowych. Do takich związków można zaliczyć otrzymywany z chityny polisacharyd, chitozan.

Ze względu na swoje korzystne właściwości użytkowe chitozan jest polimerem naturalnym cieszącym się dużym zainteresowaniem. Poddawany jest licznym modyfikacjom, które są możliwe dzięki obecności w jego strukturze grup funkcyjnych, w szczególności grupy aminowej przy drugim atomie węgla i grupy hydroksylowej przy szóstym atomie węgla w pierścieniu. Uzyskiwane pochodne charakteryzują się polepszoną rozpuszczalnością w wodzie, znajdując zastosowanie przede wszystkim w dziedzinach medycyny i inżynierii tkankowej.

Wśród wielu modyfikacji chemicznych chitozanu wyróżnia się reakcje hydroksyalkilowania. Taka możliwość istnieje dzięki obecności grupy aminowej i grup hydroksylowych w merze chitozanu. Najczęściej opisywaną pochodną jest otrzymywany w wyniku reakcji z tlenkiem propylenu hydroksypropylowany chitozan, który szczepiono na kolagenie lub niżynie w celu uzyskania materiałów o właściwościach sorpcyjnych do zastosowań w farmacji i medycynie. Możliwość nadmiarowego hydroksyalkilowania chitozanu powinna prowadzić do otrzymania polioli nadających się do produkcji pianek poliuretanowych, podobnie jak ma to miejsce w odniesieniu do skrobi i celulozy, których poliole i pianki poliuretanowe zostały opisane. Dotychczas jednak w literaturze brak było informacji na temat otrzymywania takich polioli w wyniku hydroksyalkilowania chitozanu, ze względu na jego ograniczoną rozpuszczalność. Chitozan daje możliwość zastąpienia stosowanych do tej pory surowców petrochemicznych do otrzymywania wspomnianych polioli surowcem pochodzenia naturalnego. Ponadto jako materiał biodegradowalny stwarza duże prawdopodobieństwo, że otrzymane poliole i pianki poliuretanowe będą przyjazne dla środowiska i również biodegradowalne, stąd też wydawało się zasadne podjęcie badań na ten temat.

3. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy doktorskiej były badania nad zastosowaniem chitozanu jako nowego, naturalnego i przyjaznego ekologicznie surowca do otrzymywania polioli i sztywnych pianek poliuretanowych o korzystnych właściwościach użytkowych, m.in. zwiększonej odporności termicznej i łatwości do biodegradacji.

Zakres pracy obejmował:

1. Rozeznanie literaturowe
2. Syntezę polioli z wykorzystaniem chitozanu o różnych masach cząsteczkowych
3. Analizę budowy i właściwości otrzymanych polioli
4. Opracowanie warunków otrzymywania pianek poliuretanowych
5. Badanie właściwości fizycznych i użytkowych otrzymanych pianek poliuretanowych, w tym ich biodegradacji
6. Analizę wyników

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Surowce i odczynniki

- 1,4-dioksan (cz. POCH S.A., Polska)
- Bezwodnik octowy (cz.d.a. POCH S.A., Polska)
- Błękit anilinowy, wsk. (CHEMPUR, Polska)
- Chitozan o dużej masie cząsteczkowej (Biosynth-Carbosynth, Szwajcaria)
- Chitozan o małej masie cząsteczkowej (Biosynth-Carbosynth, Szwajcaria)
- Chitozan o średniej masie cząsteczkowej (Biosynth-Carbosynth, Szwajcaria)
- Oligomer chitozanu (Biosynth-Carbosynth, Szwajcaria)
- Chitozan rozpuszczalny w wodzie (Biosynth-Carbosynth, Szwajcaria)
- Cykloheksanon (cz.d.a., POCH, Polska)
- Czerwień *o*-krezolowa, wsk. (POCH S.A., Polska)
- Fenoloftaleina, wsk. (POCH S.A., Polska)
- Glicerol (cz. 99.5–100%, POCH S.A., Polska)
- Glicydol (cz. 98%, Sigma-Aldrich, Niemcy)
- Kwas octowy 0,2 M (CHEMPUR, Polska)
- Kwas solny 0,1 M (cz.d.a., CHEMPUR, Polska)
- Metanol (cz.d.a., CHEMPUR, Polska)
- N,N-dimetyloformamid (cz.d.a., CHEMPUR, Polska)
- Octan sodu 0,1 M (CHEMPUR, Polska)
- Oranż metylowy, wsk. (CHEMPUR, Polska)
- Polimeryczny diizocyjanian 4,4'- difenylometanu (Merck, Niemcy)
- Silikon L-6900 (cz., Momentive, USA)
- Toluen (cz.d.a., POCH S.A., Polska)
- Trietyloamina (cz.d.a. $\geq 99\%$, Fluka, Szwajcaria)
- Tymoloftaleina, wsk. (POCH S.A., Polska)
- Węglan etylenu (czysty $\geq 99\%$, Fluka, Szwajcaria)
- Węglan potasu (cz.d.a 100%, POCH S.A., Polska)
- Wodorotlenek baru 0,15 M (cz.d.a., POCH S.A., Polska)
- Wodorotlenek sodu 0,1 M (cz.d.a., CHEMPUR, Polska)

4.2. Aparatura analityczno- pomiarowa

- Chromatograf żelowy LC-40-RDI 20A z oprogramowaniem LabSolutions (Shimadzu, Japonia)
- Derywatograf Thermobalance TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, Szwajcaria)
- Wiskozymetr Höpplera (typ BHZ, Prüfgeratewerk, Niemcy)
- Mikroskop optyczny Panthera z obiektywem 4×0,13 oraz 10×0,30 (Motic, Niemcy)
- Analizator elementarny Vario EL III C, H, N, S i O (Carlo-Erba, Włochy)
- Aparat do badania przewodnictwa cieplnego Izomet 2114 (Applied Precision, Słowacja)
- Maszyna wytrzymałościowa z głowicą elektroniczną, typ FT 100 (HECKERT, Niemcy)
- Piknometr o objętości 10 cm³
- Aparat OxiTop Control S6 (WTW-Xylem, Rye Brook, USA)
- Spektrometr ¹H-NMR, Avance II 500 z elektromagnesem ULTRASHIELD 500 MHz PLUS (Bruker, Niemcy)
- Spektrometr Alpha FT-IR (Bruker, Niemcy)
- Spektrometr mas MALDI ToF (Voyager-Elite Perspective Biosystems, USA)
- Suszarka laboratoryjna z wymuszonym obiegiem ciepła, typ SML-42/250/TMPB (Zakłady Aparatury Laboratoryjno-Medycznej Spółdzielnia pracy „ZALMED”, Polska)
- Suszarka laboratoryjna z wymuszonym obiegiem ciepła, typ SUP-65 W (Wytwórnia aparatury medycznej WAMEP, Polska)
- Suszarka laboratoryjna, typ KBC G-65/250 (PREMED, Polska)
- Typowe szkło laboratoryjne
- Ultratermostat uniwersalny, typ UTU – 2 77 (WAT, Polska)
- Waga analityczna elektroniczna, typ E42 (Zakład Mechaniki Precyzyjnej Radwag, Polska)
- Waga techniczna, typ WS-23 (Zakłady Mechaniki Precyzyjnej MERA-WAG, Polska)
- Waga torsyjna, typ WTW (Spółdzielnia Zrzeszenia Metalowców Techniport, Polska)

4.3. Syntezy

4.3.1 .Synteza polioli na bazie chitozanu rozpuszczalnego w wodzie CS_{RW}

4.1.1.1. Synteza poliolu ($CS_{RW}+H_2O+GL$)+WE

Do okrągłodennej kolby trójzszyjnej, o pojemności 250 cm³, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i termometr odważono 6 g CS_{RW} , 60 g GL i 45 g wody. Całość ogrzewano, intensywnie mieszając w temperaturze 105-110 °C do momentu całkowitego przereagowania GL (oznaczono liczbę epoksydową). Po zakończeniu reakcji wodę oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem ($p = 30$ mm Hg, do temperatury 150 °C), otrzymując jasną, galaretowatą ciecz (półprodukt $CS_{RW}+H_2O+GL$). Do otrzymanego półproduktu dodano 75 g WE oraz 0,5 g węglanu potasu jako katalizatora. Całość ponownie ogrzewano do temperatury 160 °C i utrzymywano w tym stanie do momentu przereagowania WE.

4.1.1.2. Synteza poliolu ($CS_{RW}+GLIC+GL$)+WE

Do okrągłodennej kolby trójzszyjnej podobnie jak poprzednio odważono 6 g CS_{RW} , 45 g GL i 60 g GLIC. Całość ogrzewano, intensywnie mieszając do temperatury 160 °C i utrzymywano w tym stanie do momentu całkowitego przereagowania GL. Do otrzymanego półproduktu ($CS_{RW}+GLIC+GL$) dodano 105 g WE oraz 0,5 g węglanu potasu jako katalizatora. Całość ponownie ogrzewano do temperatury 180 °C i utrzymywano w tej temperaturze do momentu przereagowania WE.

4.1.1.3. Synteza poliolu ($CS_{RW}+GL$)+WE

Do okrągłodennej kolby trójzszyjnej podobnie jak poprzednio odważono 6 g CS_{RW} i 90 g GL. Całość ogrzewano, intensywnie mieszając do temperatury 190 °C i utrzymywano w tym stanie do momentu całkowitego przereagowania GL. Do otrzymanego półproduktu ($CS_{RW}+GL$) dodano 135 g WE oraz 0,5 g węglanu potasu jako katalizatora. Reakcję prowadzono w temperaturze 170 °C.

4.1.1.4. Synteza poliolu ($CS_{RW}+GL+WE$)

Do okrągłodennej kolby trójzszyjnej podobnie jak poprzednio odważono 6 g CS_{RW} , 75 g GL oraz 90 g WE. Całość ogrzewano do temperatury ok. 140-145 °C, w której następuje powolne roztwarzanie chitozanu. Wówczas temperaturę reakcji podnosi się powoli do ok. 160 °C, w której jest ona ograniczana temperaturą wrzenia GL. W miarę jak przereagowuje GL, temperatura powoli wzrasta do 190 °C i w tej temperaturze utrzymuje się mieszaninę

przez 0,5 godziny, aby GL całkowicie przereagował. Następnie obniża się temperaturę do 140 °C, dodaje 1 g węglanu potasu (katalizator) i utrzymuje się w tym stanie do momentu przereagowania WE.

4.3.2. Synteza polioli na bazie oligomeru chitozanu CS₀

4.3.2.1. Synteza polioli (CS₀+GLIC+GL)+WE

Do okrągłodennej kolby trójściennej o pojemności 250 cm³, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i termometr odważono 8 g CS₀, 80 g GL, 60 g GLIC. Całość ogrzewano, intensywnie mieszając do temperatury 155 °C, w której występujący efekt egzotermiczny utrzymywał ją w ciągu 15 minut. Po jego zakończeniu, mieszaninę ogrzewano do temperatury 190 °C i utrzymywano w tym stanie do momentu całkowitego przereagowania GL. Do otrzymanego półproduktu (CS₀+GLIC+GL) dodano 160 g WE oraz 1,0 g węglanu potasu jako katalizatora. Całość ponownie ogrzewano do temperatury 180-185 °C i utrzymywano w tym stanie do momentu przereagowania WE (ok. 14 h).

4.3.2.2. Synteza polioli (CS₀+GL)+WE

Do okrągłodennej kolby trójściennej podobnie jak poprzednio odważono 12 g CS₀ i 45 g GL. Całość ogrzewano powoli, intensywnie mieszając do temperatury 190 °C i utrzymywano w tym stanie do momentu całkowitego przereagowania GL. Do otrzymanego półproduktu (CS₀+GL), po oziębieniu do temperatury 80 °C dodano 120 g WE oraz 1,5 g węglanu potasu jako katalizatora. Całość ponownie ogrzewano do temperatury 180 °C i utrzymywano w tym stanie do momentu przereagowania WE (ok. 14 h).

4.3.2.3. Synteza polioli (CS₀+GL+WE)

Do okrągłodennej kolby trójściennej podobnie jak poprzednio odważono 20 g CS₀, 75 g GL oraz 200 g WE i ogrzewano do temperatury 140-145 °C, w której następuje powolne roztworzenie chitozanu. Wówczas temperaturę reakcji podnoszono powoli do ok. 160 °C, w której jest ona ograniczona temperaturą wrzenia GL. W miarę jak przereagowywał GL, temperatura powoli wzrastała do 190 °C i w tej temperatury utrzymywano mieszaninę przez 0,5 h, aby GL całkowicie przereagował. Następnie obniżono temperaturę do 80 °C, dodano 4 g węglanu potasu i ogrzewano do temperatury 180 °C, utrzymując w tym stanie do momentu przereagowania WE (ok. 6 h).

4.3.3. Synteza polioli na bazie chitozanów o małej (CS_M), średniej (CS_S) i dużej (CS_D) masie cząsteczkowej

4.3.3.1. Synteza polioli ($CS_{M/S/D}+GLIC+GL$)+WE

Do okrągłodennej kolby trój szyjnej o pojemności 500 cm³, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i termometr odważono 8 g CS_M , CS_S , lub CS_D , 80 g GL i 80 g GLIC. Całość ogrzewano, intensywnie mieszając do temperatury 120-140 °C, w której występuje żelatynizacja mieszaniny oraz efekt egzotermiczny powodujący wzrost temperatury. Mieszaninę chłodzono, nie dopuszczając do przekroczenia temperatury 190 °C i utrzymywano w tym stanie do momentu całkowitego przereagowania GL. Po oziębieniu układu do temperatury 80 °C, do otrzymanego półproduktu ($CS+GLIC +GL$) dodano 150 g WE oraz 1,0 g węglanu potasu jako katalizatora. Całość ponownie ogrzewano do temperatury 180 °C i utrzymywano w tym stanie do momentu przereagowania WE (ok. 14 h).

4.3.3.2. Synteza polioli ($CS_{M/S/D}+GL+WE$)

Do okrągłodennej kolby trój szyjnej, podobnie jak poprzednio, odważono 8 g CS_M , CS_S lub CS_D , oraz 100 g GL i 160 g WE (w wypadku stosowania CS_D odpowiednio 140 g GL i 240 g WE). Całość ogrzewano do temperatury 135-140 °C, w której następuje powolne roztworzenie chitozanów, a występujący efekt egzotermiczny powoduje, że temperatura utrzymuje się na tym samym poziomie lub nieznacznie wzrasta i układ nie wymaga dodatkowego ogrzewania. Po zakończeniu efektu egzotermicznego mieszaninę ogrzewano do temperatury 190 °C i utrzymywano na tym poziomie do zakończenia reakcji z GL (ok. 2 h). Następnie obniżono temperaturę do 80 °C, dodano 1,0 g węglanu potasu i ogrzewano do temperatury 180 °C, utrzymując w tym stanie do momentu przereagowania WE (ok. 6 h).

4.4. Metody analityczne

4.4.1. Oznaczanie stopnia deacetylacji i masy cząsteczkowej chitozanów

Stopień deacetylacji (DD) chitozanów badano metodą miareczkowania [165] oraz na podstawie analizy elementarnej [166]. W celu oznaczenia stopnia deacetylacji metodą miareczkowania, do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odważano 0,3 g chitozanu z dokładnością 0,0001 g i rozpuszczano w 30 cm³ 0,1 M kwasu solnego. Jako wskaźnik zastosowano mieszaninę oranżu metylowego i błękitu anilinowego. Roztwór pozostawiano na 0,5 h, a następnie miareczkowano 0,1 M roztworem wodorotlenku sodu do zmiany barwy na niebieskozieloną. Procent grup aminowych (-NH₂) obliczano na podstawie wzoru:

$$(-NH_2)\% = \frac{0,016 \cdot (C_1V_1 - C_2V_2)}{m} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

gdzie: C_1V_1 i C_2V_2 - stężenie molowe i objętość odpowiednio mianowanego roztworu kwasu solnego i wodorotlenku sodu, m - masa próbki chitozanu [g].

Stopień deacetylacji obliczano na podstawie wzoru:

$$DD\% = \frac{203 \cdot (NH_2\%)}{16 + 42 \cdot (NH_2\%)} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Przy obliczaniu stopnia deacetylacji na podstawie analizy elementarnej (AE) chitozánów korzystano ze wzoru:

$$DD\% = 100\% \cdot \left(1 - \frac{C/N - 5,145}{6,861 - 5,145} \right) \quad (4.3)$$

gdzie: C/N - stosunek wagowy węgiel-azot znaleziony na podstawie analizy elementarnej chitozanu. C/N waha się od 5,145 w odniesieniu do całkowicie zdeacetylowanego chitozanu (jednostka powtarzalna $C_6H_{11}O_4N$) do 6,861 w odniesieniu do chityny ($C_8H_{13}O_5N$) [166].

Lepkościowo średnią masę cząsteczkową chitozánów M_v obliczano ze wzoru Marka-Houvinka:

$$[\eta] = k \cdot M_v^\alpha \quad (4.4)$$

gdzie: $[\eta]$ - graniczna liczba lepkościowa; k, α - stałe, charakterystyczne dla danej temperatury i układu polimer-rozpuszczalnik, powiązane są ze stopniem deacetylacji następującymi wzorami [167]:

$$k = (1,64 \cdot 10^{-30}) \cdot (DD^{14}) [cm^3/g] \quad (4.5)$$

$$\alpha = -(1,02 \cdot 10^{-2}) \cdot (DD) + 1,82 \quad (4.6)$$

Stałe k i α obliczono w oparciu o stopień deacetylacji wyznaczony z analizy elementarnej. Lepkość roztworów chitozánów badano w zakresie 0,02-0,8 g/100 cm³ roztworu o stężeniu 0,2 M kwas octowy/0,1M octan sodu w temperaturze 30±0,1 °C w wiskozymetrze Ubbelohdego. Mierzono czas wypływu roztworu i czystego rozpuszczalnika. Do obliczeń brano

średnią z 10 pomiarów. Mierzono lepkość względną η_{wzg} jako stosunek czasu wypływu roz-
tworu polimeru (t) do czasu wypływu czystego rozpuszczalnika (t_0):

$$\eta_{wzg} = \frac{t}{t_0} \quad (4.7)$$

Następnie obliczano lepkość właściwą jako:

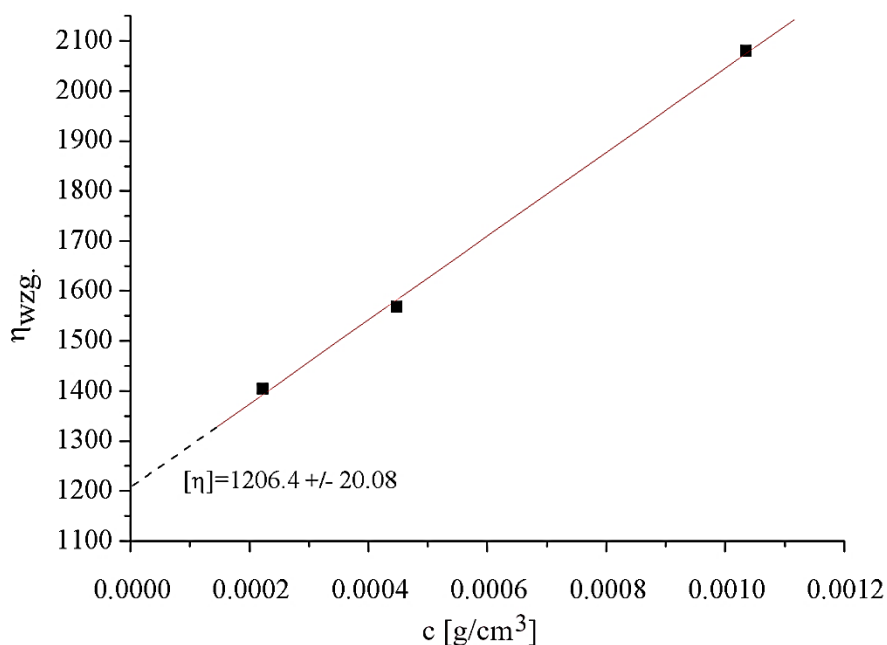
$$\eta_{wl} = \eta_{wzg} - 1 \quad (4.8)$$

i lepkość zredukowaną:

$$\eta_r = \frac{\eta_{wl}}{c} \quad (4.9)$$

gdzie: c - stężenie polimeru wyrażone w g/cm^3 rozpuszczalnika.

Z wykresu $\frac{\eta_{wl}}{c} = f(c)$ wyznaczono graniczną liczbę lepkościową jako $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\frac{\eta_{wl}}{c})$. Przykładowy wykres takiej zależności przedstawiono na rysunku 9. W tabeli 1 podano przykładowe wyniki pomiarów, uzyskane dla chitozanu o dużej masie cząsteczkowej, CS_D .



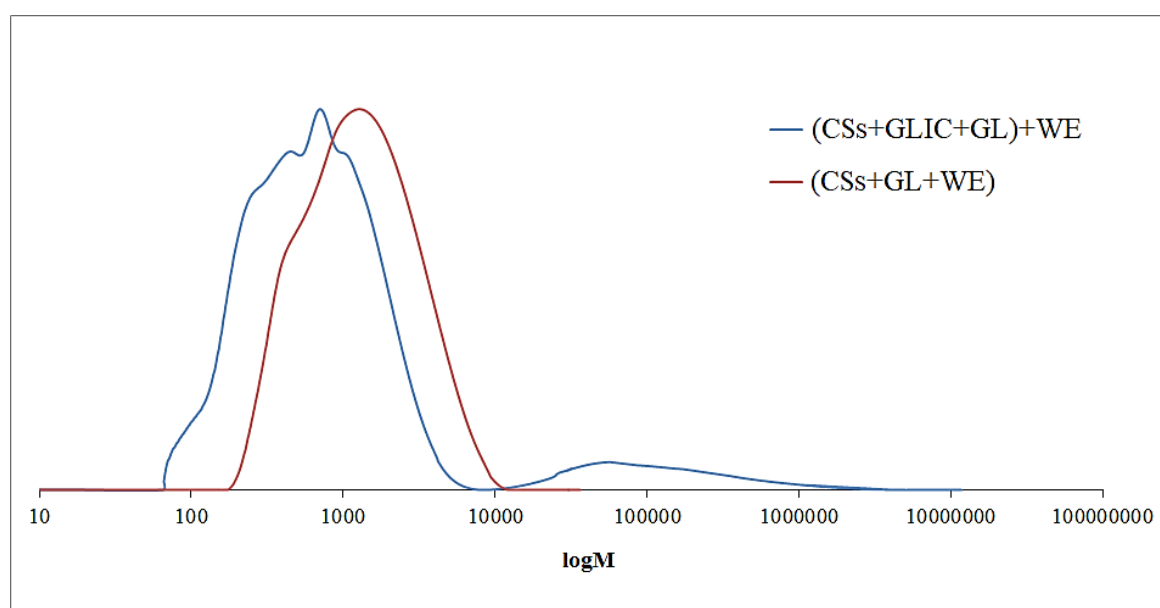
Rys.9. Wykres $\frac{\eta_{wl}}{c} = f(c)$ z zaznaczoną wartością granicznej liczby lepkościowej $[\eta]$ wyznaczonej dla CS_D

Tabela 1. Wyniki oznaczeń stopnia deacetylacji i masy cząsteczkowej CS_D

c [g/cm ³]	η_{wzg}	η_r	[η]	AE [%]		DD [%] oznaczony metodą		k	α	M_v
				C	N	AE	miarecz.			
$2,23 \cdot 10^{-4}$	1,3131	1404,0	1206,4 $\pm 20,8$	42,19	7,44	68,00	69,50	$7,413 \cdot 10^{-5}$	1,1264	2511886
$4,48 \cdot 10^{-4}$	1,7022	1567,4								
$10,36 \cdot 10^{-4}$	3,1541	2079,3								

4.4.2. Oznaczanie masy cząsteczkowej polioli za pomocą chromatografii żelowej GPC

Masy cząsteczkowe i rozkłady mas cząsteczkowych polioli określano metodą chromatografii żelowej (GPC), przy użyciu modułowego systemu Shimadzu (Kyoto, Japonia) wyposażonego w kontroler systemu CBM-40, automatyczny wtryskiwacz SIL-20AHT, różnicowy detektor RID-20A, detektor współczynnika załamania światła i zestaw kolumn kombinowanych PSS GRAM wykonanych ze stali nierdzewnej (V4A) składający się z jednej kolumny wstępnej, jednej kolumny 100 Å i dwóch kolumn 3000 Å. Temperatura kolumn była utrzymywana na poziomie 35 °C przy użyciu pieca CTO-20A, eluentem był N,N-dimetyloformamid (klasy HPLC, z 0,01 M LiCl), a natężenie przepływu utrzymywano na poziomie 1 cm³/min przy użyciu pompy LC-40. Krzywą kalibracji masy cząsteczkowej wytworzono przy użyciu komercyjnych wzorców polistyrenu o wąskim rozkładzie masy cząsteczkowej (PSS Polymer Standards Service, Mainz, Niemcy). W wyniku przeprowadzonej analizy otrzymano wykresy rozkładu mas cząsteczkowych badanych polioli, wartości liczbowo średniej masy cząsteczkowej (M_n), wagowo średniej masy cząsteczkowej (M_w) oraz rozrzut masy cząsteczkowej definiowany jako M_w/M_n . Przykładowe wyniki uzyskane dla polioli otrzymanych z chitozanu o średniej masie cząsteczkowej, CS_S przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 10. Rozkład mas cząsteczkowych polioli uzyskanych z CS_S

4.4.3. Oznaczanie liczby epoksydowej

Liczbę epoksydową wyznaczano za pomocą metody chlorowodorowej w dioksanie [169]. Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odważano 0,5-1,0 g próbki (z dokładnością 0,0001 g), dodawano 25 cm³ roztworu kwasu solnego w dioksanie (1,6 cm³ HCl cz.d.a. w 100 cm³ dioksanu). Kolbę zatykano korkiem, a jej zawartość wytrząsano do momentu całkowitego rozpuszczenia próbki. Następnie pozostawiano na 30 minut, a po upływie tego czasu nadmiar kwasu solnego odmiareczkowywano 0,1 M roztworem NaOH wobec czerwieni *o*-krezolowej, do momentu uzyskania fioletowego zabarwienia. Równocześnie sporządzano ślepą próbę. Liczbę epoksydową obliczano ze wzoru:

$$LE = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c}{10 \cdot m} \quad [\text{mol}/100 \text{ g}] \quad (4.10)$$

gdzie: V_1 - objętość 0,1M roztworu NaOH, potrzebna do zmiareczkowania ślepej próby [cm³];
 V_2 - objętość 0,1M roztworu NaOH, potrzebna do zmiareczkowania badanej próbki [cm³];
 c - stężenie molowe roztworu NaOH [mol/ dm³]; m - masa próbki [g].

4.4.4. Oznaczanie zawartości procentowej nieprzereagowanego węglanu etylenu

Stożek przereagowania węglanu etylenu oznaczano według metody podanej w pracy [170]. Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odważano 0,1-0,2 g próbki (z dokładnością 0,0001 g), dodawano 10 cm³ wody destylowanej, 3-4 krople 0,2% alkoholowego roztworu tymoloftaleiny oraz 2,5 cm³ 0,15 M roztworu wodorotlenku baru. Kolby zamykano szczelnie za pomocą korka, po czym wytrząsano do momentu całkowitego rozpuszczenia się próbki. Następnie pozostawiano je na 25 minut, po czym nadmiar wodorotlenku baru odmiareczkowywano za pomocą 0,1 M roztworu kwasu chlorowodorowego. Procentową zawartość nieprzereagowanego węglanu etylenu (wyrażoną w procentach) obliczano ze wzoru:

$$p_{\%WE} = \frac{n \cdot (V_1 - V_2)}{m} \quad (4.11)$$

gdzie: V_1 - objętość 0,1 M roztworu NaOH, potrzebna do zmiareczkowania ślepej próby [cm³]; V_2 - objętość 0,1 M roztworu NaOH, potrzebna do zmiareczkowania badanej próbki [cm³]; n - stała wynosząca dla WE 0,44 [mol/ dm³]; m - masa próbki [g].

4.4.5. Oznaczanie liczby hydroksylowej

Liczbę hydroksylową (LOH) oznaczano metodą acylowania bezwodnikiem octowym [171]. Do jednoszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm³ odważano 1,0 g próbki (z dokładnością do 0,0001 g), dodawano 20 cm³ mieszaniny acetylującej (23 cm³ bezwodnika octowego, 77 cm³ N,N-dimetyloformamidu). Mieszaninę acetylującą przygotowywano minimum dwie godziny przed wykonaniem oznaczenia oraz przechowywano ją w butelce z ciemnego szkła. Następnie mieszaninę ogrzewano przez godzinę we wrzącej łaźni wodnej. Po zakończeniu ogrzewania do układu wprowadzano 25 cm³ toluenu przez chłodnicę zwrotną, po czym uzyskaną mieszaninę miareczkowano 1,5 M roztworem NaOH w metanolu wobec 0,5 cm³ fenoloftaleiny do uzyskania trwałego malinowego zabarwienia. Równocześnie sporządzano ślepą próbę. Liczbę hydroksylową obliczono ze wzoru:

$$LOH = \frac{56,1 \cdot (V_1 - V_2) \cdot c}{m} \text{ [mg KOH/g]} \quad (4.12)$$

gdzie: V_1 - objętość 0,1 M roztworu NaOH potrzebna na zmiareczkowanie ślepej próby [cm³];
 V_2 - objętość 0,1 M roztworu NaOH potrzebna na zmiareczkowanie próbki [cm³]; c - stężenie molowe roztworu NaOH [mol/ dm³]; m - masa próbki [g].

4.4.6. Analiza elementarna

Zawartość procentową węgla, wodoru i azotu oznaczano za pomocą analizatora elementarnego CHNS EA 1108 (produkcja Carlo-Erba, Włochy).

4.4.7. Widma IR

Widma IR oznaczano za pomocą spektrometru ALPHA FT-IR BRUKER techniką ATR lub w pastylce KBr.

4.4.8. Widma ¹H-NMR

Widma ¹H-NMR wykonano za pomocą spektrometru Bruker UltraShield przy częstotliwości 500 MHz, w rozpuszczalniku DMSO-d₆ z heksametylodisiloksanem jako wzorcem wewnętrznym.

4.4.9. Analiza MALDI-ToF

Widma MALDI-ToF polioli zarejestrowano za pomocą spektrometru masowego Voyager-Elite Perceptive Biosystems (US) pracującego w trybie liniowym z opóźnioną ekstrakcją jonów, wyposażonym w laser azotowy (przy długości fali 352 nm) oraz analizator czasu prze-

lotu. Zastosowano metodę desorpcji laserowej z nanocząstek złota (AuNPET LDI MS). Próbkę rozcieńczano metanolem do $0,5 \text{ mg/cm}^3$ oraz dodawano acetonowy roztwór NaI o stężeniu 10 mg/cm^3 . Na widmie rejestrowano piki odpowiadające jonom molekularnym powiększonym o masy atomowe kationów K^+ (z katalizatora), Na^+ oraz masę cząsteczkową metanolu.

4.5. Badanie właściwości fizycznych polioli

4.5.1. Oznaczanie gęstości polioli

Gęstość polioli oznaczano za pomocą piknometru. Czysty piknometr ważono na wadze analitycznej (z dokładnością $0,0001 \text{ g}$) po czym wypełniano badanym poliolem i zamykano korkiem ze szlifem z wtopioną rurką kapilarną. Następnie całość termostatowano w temperaturze $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Podczas badania obserwowano wypływanie badanej próbki przez otwór w korku. Badanie kończono, gdy polioli przestawał wypływać, po czym całość ponownie ważono na wadze analitycznej. Pomiar gęstości wykonywano w zakresie temperatury $20\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ [172]. Gęstość polioliu w danej temperaturze obliczano ze wzoru:

$$d = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (4.13)$$

gdzie: m_1 - masa piknometru z próbka [g]; m_0 - masa pustego piknometru [g]; V - objętość piknometru [cm^3].

4.5.2. Oznaczanie lepkości polioli

Lepkość polioli oznaczano za pomocą wiskozymetru Höpplera [173]. Rurkę pomiarową wypełniano poliolem i termostatowano w temperaturze pomiaru (badania prowadzono w zakresie temperatury $20\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$). Następnie wrzucano kulkę o odpowiedniej masie, mierząc czas jej przepływu między zaznaczonym na urządzeniu górnym i dolnym poziomem. Pomiar w danej temperaturze powtarzano 3 razy. Lepkość obliczano ze wzoru:

$$\eta = t \cdot (d_1 - d_2) \cdot k \quad [\text{mPa} \cdot \text{s}] \quad (4.14)$$

gdzie: d_1 - gęstość kulki [g/cm^3]; d_2 - gęstość badanego polioliu [g/cm^3]; t - czas przepływu kulki [s]; k - stała danej kulki [$\text{mPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$].

4.5.3. Oznaczanie napięcia powierzchniowego polioli

Napięcie powierzchniowe polioli oznaczano za pomocą metody odrywania pierścienia za pomocą wagi torsyjnej w zakresie temperatury 20-80 °C [174]. Jego wartość obliczano za pomocą wzoru:

$$\gamma = K \cdot (F_2 - F_1) \cdot 10^{-3} \text{ [mN/m]} \quad (4.15)$$

gdzie: K - stała pierścienia; F_1 - ciężar pierścienia wraz z zawieszeniem [mG]; F_2 - siła odrywania pierścienia [mG].

4.6. Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Spienianie polioli przeprowadzano w kubkach o pojemności 500 cm³, w temperaturze pokojowej. W tym celu mieszano 10 g polioliu, środek powierzchniowo czynny (Silikon-L-6900) w ilości 2,9-5,8 g, katalizator (TEA) (0,5-2,7 g) oraz środek spieniający (wodę) w ilości 2 lub 3% w stosunku do masy polioliu. Całość dokładnie mieszano, po czym dodawano polimeryczny diizocyjanian 4,4'-difenylometanu zawierający 30% trójfunkcyjnych izocyjanianów (110-230 g). Zawartość kubka ponownie energicznie mieszano do momentu rozpoczęcia kremowania. Mierzono czas kremowania t_k (czas od zmieszania komponentów do momentu pojawienia się konsystencji kremu), czas wzrostu t_w (od rozpoczęcia ekspansji objętościowej do momentu uzyskania maksymalnej objętości) oraz czas schnięcia t_s (czas od momentu uzyskania maksymalnej objętości do momentu, gdy do powierzchni pianki nie będą przylegać substancje sproszkowane). Otrzymane pianki sezonowano przez 3 dni w temperaturze pokojowej, po czym poddano je badaniom właściwości użytkowych.

4.7. Badanie właściwości fizykochemicznych i termicznych pianek poliuretanowych

4.7.1. Gęstość pozorna

Próbki w kształcie sześcianów o wymiarach boku 100 mm przygotowywano zgodnie z normą [175]. Kształtki ważono na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g oraz mierzo ich wymiary za pomocą suwmiarki. Gęstość pozorną obliczano zgodnie ze wzorem:

$$d = \frac{m}{V} \text{ [kg/m}^3\text{]} \quad (4.16)$$

gdzie: m - masa próbki [kg]; V - objętość próbki [m³] ($V = abc$, gdzie a, b, c to wymiary próbki).

4.7.2. Chłonność wody

Próbki w kształcie sześciianu o wymiarach boku 15 mm, przygotowywane zgodnie z normą [176] ważono na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g, po czym zanurzano je w naczyniu wypełnionym wodą na głębokość 3 cm. Próbki ważono ponownie po upływie 5 minut, 3 i 24 godzin. Chłonność objętościową wody obliczano ze wzoru:

$$N = \frac{m_1 - m_2}{V \cdot d} \cdot 100\% \quad [\% \text{ obj.}] \quad (4.17)$$

gdzie: m_1 - masa próbki przed ekspozycją w wodzie [g]; m_2 - masa próbki po ekspozycji w wodzie [g]; V - objętość próbki [cm^3]; d - gęstość wody [g/cm^3].

4.7.3. Stabilność wymiarów

Próbki o wymiarach 100×100×25 mm przygotowywano zgodnie z normą [177]. Mierzono wymiary próbek, tj. długość, szerokość i wysokość za pomocą suwmiarki. Następnie próbki poddawano ekspozycji w temperaturze 150 °C, mierząc zmiany wymiarów liniowych po 20 i 40 godzinach. Procentową zmianę wymiarów obliczano ze wzoru:

$$\Delta l = \frac{l_t - l_0}{l_0} \quad [\%] \quad (4.18)$$

gdzie: l_0 - średnie początkowe wymiary próbki [mm]; l_t - średnie wymiary próbki po 20 i 40 godzinach ekspozycji w temperaturze 150 °C [mm].

4.7.4. Współczynnik przewodzenia ciepła

Badanie współczynnika przewodzenia ciepła wykonano za pomocą aparatu IZOMET 2114 firmy Applied Precision, wprowadzając igłę pomiarową na głębokość 8 cm do próbek w kształcie walca o średnicy 8 cm i długości 9 cm. Pomiar wykonano w temperaturze 20 °C po 72 godzinach sezonowania.

4.7.5. Badanie kształtu i wielkości porów

Obrazy porów pianek wykonywano i analizowano za pomocą mikroskopu Panthera (prod. Motic, Wetzlar, Niemcy) przy zastosowaniu obiektywów: 4×0,13 oraz 10×0,30. Następnie opracowywano je za pomocą oprogramowania Motic Multi-Focus Professional 1.0, umożliwiającego łączenie i manipulowanie obrazami z regulowanymi płaszczyznami soczewkowania.

4.7.6. Badanie odporności termicznej metodą statyczną

Próbki o wymiarach 100×100×100 mm ważono z dokładnością do 0,0001 g, a następnie wkładano je do suszarki, gdzie przez 30 dni były wystawiane na działanie podwyższonej temperatury 150 i 175 °C. Procentowy ubytek masy obliczano ze wzoru:

$$u = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad [\%] \quad (4.19)$$

gdzie: m_1 - masa próbki przed ekspozycją w podwyższonej temperaturze [g]; m_2 - masa próbki po ekspozycji w podwyższonej temperaturze [g].

4.7.7. Analiza termiczna- termograwimetria

Analizę termiczną metodą dynamiczną próbek o masie 100 mg prowadzono w ceramicznym tyglu w zakresie temperatury 20-600 °C, w atmosferze azotu za pomocą derywatografu (Thermobalance TGA/DSC 1, Mettler) z szybkością ogrzewania 10°C/min.

4.7.8. Analiza termiczna- DSC

Badanie DSC wykonano za pomocą aparatu Thermobalance TGA/DSC 1, Mettler, na próbkach o masie 20 mg, w zakresie temperatury -40 do 220°C z szybkością ogrzewania 10,00 K/min, w atmosferze azotu.

4.7.9. Wytrzymałość na ściskanie

Badanie wykonano zgodnie z normą [178] za pomocą maszyny wytrzymałościowej typu B1, firmy Cometech. Kształtki ułożono tak, aby ich grubość była równoległa do osi wzrostu pianki i działano na nie siłą ściskającą, która wzrastała ze stałą prędkością w kierunku osiowym do ich płaszczyzny czołowej. Badania wykonywano na próbkach przed i po ekspozycji w temperaturze 150 i 175 °C. Wytrzymałość na ściskanie pianek poliuretanowych jest wyrażona jako iloraz pola przekroju porzecznego i maksymalnej siły ściskającej przy 10% odkształceniu względnym próbki:

$$\sigma = \frac{F_z}{S_z} \quad [MPa] \quad (4.20)$$

gdzie: F_z - siła nacisku [N]; S_z - powierzchnia pianki [m²].

4.8. Badanie biodegradacji pianek poliuretanowych i polioli

Biodegradacja polioli i pianek poliuretanowych została zbadana przy użyciu aparatu OxiTop Control S6(WTW-Xylem, Rye Brook, NY, USA). Wykorzystano metodę respirometryczną do pomiaru zapotrzebowania na tlen, niezbędny do tlenowej biodegradacji materiałów polimerowych w glebie. Pomiar zużytego tlenu przedstawiano za pomocą wartości biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT), która jest liczbą miligramów wychwyconego tlenu na jednostkę masy badanego materiału poliuretanowego. Urządzenie składało się z sześciu szklanych butelek o pojemności 510 cm³, wyposażonych w gumowe głowice pomiarowe, które służyły do pomiaru BZT. Umożliwiały one pomiar ciśnienia w zakresie od 500 do 1350 hPa z dokładnością 1% w temperaturze od 5 do 50°C. Komunikacja pomiędzy głowicami pomiarowymi, a użytkownikiem odbywała się za pomocą oprogramowania komputerowego Achat OC (WTW-Xylem, Rye Brook, NY, USA), które służyło do interpretacji uzyskanych wyników pomiarów.

Testy biodegradacji przeprowadzono zgodnie z normą [179]. Do testu biodegradacji użyto przesianej i wysuszonej gleby ogrodniczej o następujących parametrach: 5% wilgotności (zgodnie z ISO 11274-2019 [180]), pH = 6 (zgodnie z ISO 10390-2005 [181]), średnica cząstek < 2 nm. Pomiar przeprowadzono w układzie składającym się z 200 mg badanej próbki (poliolu lub pianki), 200 g gleby i 100 g wody destylowanej. Próbkę homogenizowano w butelkowanych, gumowych kołczanach zawierających 2 pastylki stałego NaOH, uszczelnionych głowicami pomiarowymi dla sześciu próbek. Zestaw inkubowano w temperaturze 20 ± 0,2°C przez 28 dni. Bieżące zużycie tlenu określano w odstępach 2-3 dniowych dla próbek i dwóch próbek referencyjnych: pozytywnej i negatywnej oraz ślepej próby, którą stanowiła tylko gleba i woda. Skrobia została użyta jako próbka pozytywna, podczas gdy polietylen był próbką negatywną. BZT_S określono dla każdej próbki, biorąc pod uwagę BZT_X badanego systemu pomniejszone o BZT gleby i stężenie badanego związku w glebie przy użyciu następującego wzoru:

$$BZT_S = \frac{BZT_x - BZT_g}{c} \quad [mg/dm^3] \quad (4.21)$$

gdzie: *S* - liczba pomiarów [dni]; *BZT_S* - biochemiczne zapotrzebowanie na tlen analizowanej próbki w ciągu *S* dni [mg/dm³]; *BZT_x* - biochemiczne zapotrzebowanie na tlen systemu pomiarowego (butelka z próbką i glebą) (mg/dm³); *BZT_g* - biochemiczne zapotrzebowanie na tlen gleby bez próbki (mg/dm³); *c* - stężenie próbki w badanym układzie (mg/dm³).

Stożenie biodegradacji polioli lub pianek określano za pomocą wzoru:

$$D_t = \frac{BZT_s}{TZT} \cdot 100\% \quad [\%] \quad (4.22)$$

gdzie: D_t - stopień biodegradacji próbki [%]; TZT - teoretyczne zapotrzebowanie na tlen (mg/dm^3).

Teoretyczne zapotrzebowanie na tlen obliczano za pomocą wzoru podanego w normie ISO17556-2019 [179]. Założono, że w warunkach tlenowych węgiel jest przekształcany w CO_2 , wodór w H_2O , a azot w NH_3 . Dla związku o znanej zawartości procentowej C, H, N, O oraz całkowitej masie próbki, wartość TZT można obliczyć z następującego równania:

$$TZT = \frac{16 \cdot [2C + 0,5 \cdot (H - 3N) - O]}{m} \quad (4.23)$$

gdzie: C, H, N, O - ułamki masowe pierwiastków w próbce; m - masa próbki [g].

5. ANALIZA I OMÓWIENIE WYNIKÓW

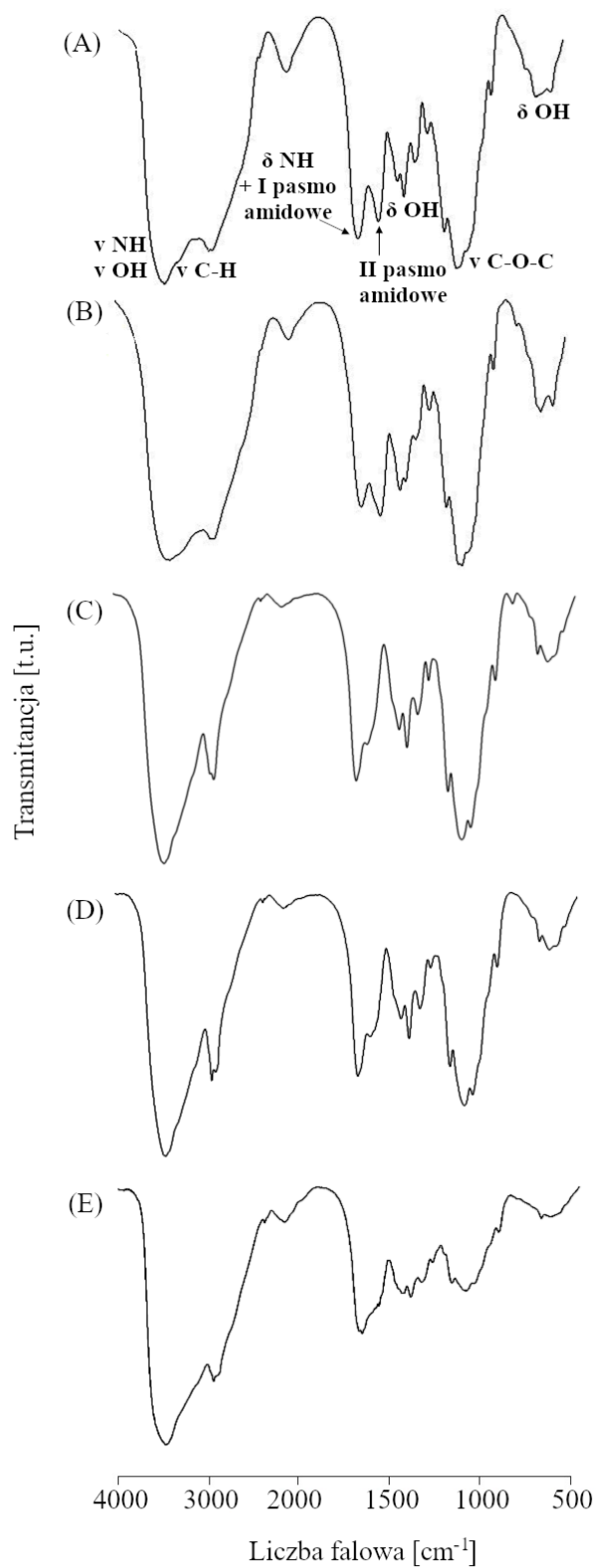
5.1. Charakterystyka chitozanów

Do badań zastosowano dostępne na rynku chitozany o różnych masach cząsteczkowych, tj. chitozan rozpuszczalny w wodzie (CS_{RW}), oligomer chitozanu (CS_O), chitozan o małej (CS_M), średniej (CS_S) oraz dużej masie cząsteczkowej (CS_D), w których oznaczono stopień deacetylacji metodą analizy elementarnej (DD_{AE}) [165] i potwierdzono metodą miareczkowania (DD_M) [166] oraz masę cząsteczkową (M_v) za pomocą metody wiskozymetrycznej. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2. Masa cząsteczkowa użytych chitozanów zawierała się w granicach 8700- 2 512 000 u, a stopień deacetylacji 66,5-85%. Największym stopniem deacetylacji (85%), charakteryzował się chitozan CS_{RW} , natomiast najmniejszą masą cząsteczkową CS_O , dzięki czemu te dwa chitozany wykazywały najlepszą rozpuszczalność ze wszystkich zastosowanych rodzajów chitozanów w warunkach prowadzonych reakcji i w wodzie.

Tabela 2. Masa cząsteczkowa i stopień deacetylacji chitozanów użytych w pracy

Rodzaj chitozanu	DD_{AE} [% mas.]	DD_M [% mas.]	M_v [u]
CS_{RW}	85%	-	141 250
CS_O	68%	68%	8700
CS_M	74,0	71,0	857 000
CS_S	66,5	66,5	1 660 000
CS_D	68,0	69,5	2 512 000

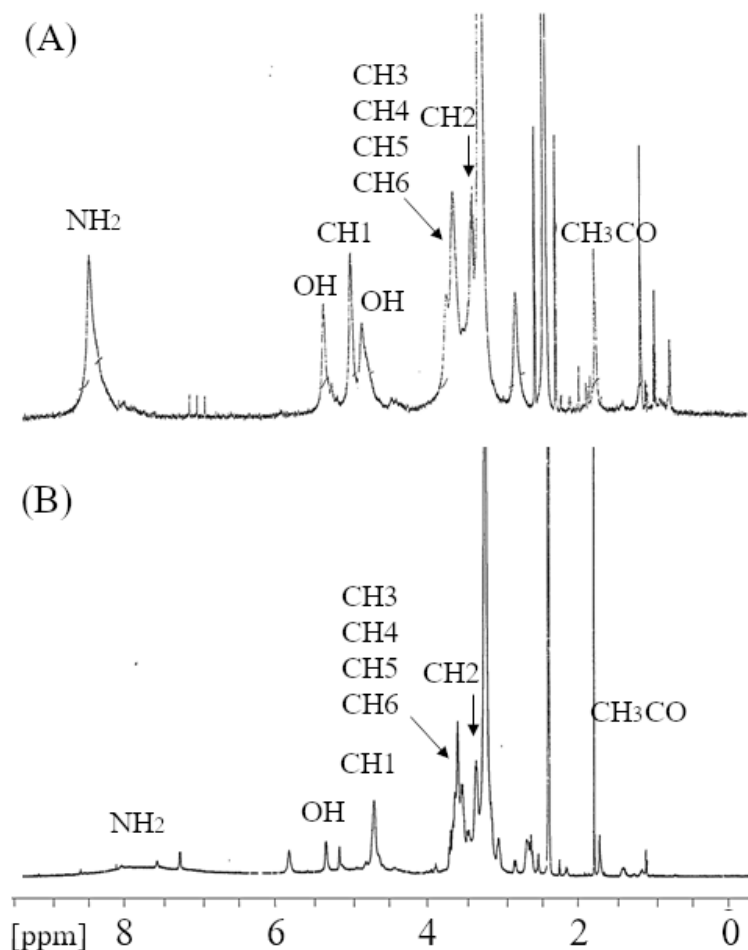
Wymienione chitozany poddano analizie spektralnej uzyskując widma IR oraz 1H -NMR. Na rysunku 11 przedstawiono widma IR użytych w badaniach chitozanów. Mają one zbliżony kształt. Na widmach obserwuje się szerokie pasma przy ok. 3400 cm^{-1} odpowiadające drganiom walencyjnym grup aminowych i hydroksylowych. Pasma od drgań deformacyjnych grup hydroksylowych pojawiają się przy ok. $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Na widmach CS_{RW} oraz CS_O wyraźnie obserwuje się obecność pasm amidowych wskazujących na obecność niezdeacetylowanych jednostek w chitozanie. I pasmo amidowe występuje przy ok. 1630 cm^{-1} , a II pasmo amidowe przy ok. 1520 cm^{-1} ; nakładają się one na pasmo drgań deformacyjnych grup aminowych. W przypadku chitozanów o większych masach cząsteczkowych, tj. CS_M , CS_S , CS_D pasma amidowe są mniej rozdzielone i nakładają się na siebie. Charakterystycznym pasmem, występującym na każdym z przedstawionych widm jest pasmo odpowiadające drganiom walencyjnym wiązania eterowego C-O-C, znajdujące się przy ok. 1070 cm^{-1} . Widmo CS_D charakteryzuje się najmniejszą intensywnością opisanych pasm.



Rys. 11. Widma IR chitozanów: CS_{RW} (A), CS_O (B), CS_M (C), CS_S (D), CS_D (E)

Na rysunku 12 przedstawiono widma $^1\text{H-NMR}$ CS_{RW} i CS_O , ze względu na trudność w rozpuszczeniu pozostałych rodzajów chitozanów w DMSO-d_6 . Na widmach $^1\text{H-NMR}$ chitozanów obserwuje się sygnał przy około 1,8 ppm pochodzący od protonów grupy metylowej, charakterystyczny dla niezdeacetylowanej jednostki obecnej w polimerze. Dalej pojawia się

grupa sygnałów w zakresie od 3 do 4 ppm, odpowiadająca protonom obecnym w pierścieniu chitozanu, przy węglach C2-C6. Sygnał od protonu znajdującego się przy atomie węgla C1 w pierścieniu znajduje się nieco dalej, przy ok. 5 ppm, w grupie sygnałów pochodzących od protonów hydroksylowych (4,5-5,5 ppm). Sygnały te zanikają po dodaniu do układu D₂O. Sygnał pochodzący od grupy aminowej widoczny jest przy 8,2 ppm. Na widmie CS_O sygnał ten jest bardziej rozmyty i obserwuje się go w zakresie 7,2-9,0 ppm.



Rys. 12. Widmo ¹H-NMR chitozanów: CS_{RW} (A), CS_O (B)

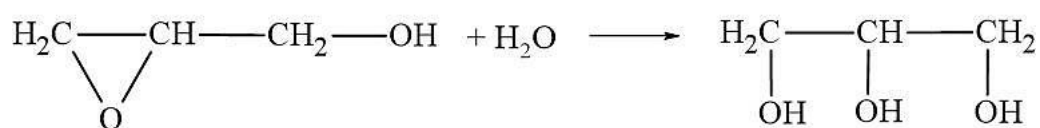
5.2. Otrzymywanie polioli

5.2.1. Polirole otrzymywane z chitozanu rozpuszczalnego w wodzie

W rozdziale CZĘŚĆ LITERATUROWA przedstawiono sposoby hydroksyalkilowania chitozanu. Produkty hydroksyalkilowania uzyskiwano w reakcjach z oksiranami (głównie z tlenkiem propylenu), a chitozan, który jest polimerem trudno rozpuszczalnym wymagał w pierwszym etapie spęcznienia alkoholowym roztworem zasady. Opisanie w literaturze metody hydroksyalkilowania chitozanu są w praktyce trudne do zrealizowania, gdyż tlenki alki-

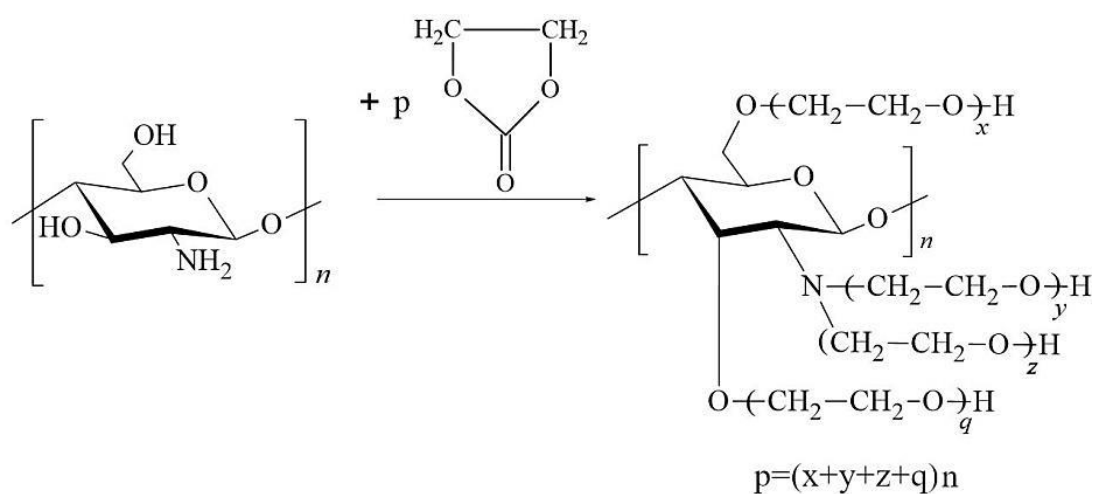
lenowe są związkami toksycznymi, o działaniu kancerogennym, są łatwopalne, a ich niska temperatura wrzenia oraz możliwość tworzenia z powietrzem mieszanin wybuchowych wymaga stosowania reaktorów ciśnieniowych. Uzyskany produkt jest często zanieczyszczony aktywatorem, co wpływa na pogorszenie właściwości pianek poliuretanowych.

Ograniczona rozpuszczalność chitozanu w rozpuszczalnikach organicznych i wodzie stanowi wyzwanie w przeprowadzeniu reakcji hydroksyalkilowania, których celem jest uzyskanie ciekłych polioli, mieszalnych z diizocyjanianem. We wcześniejszych latach w Katedrze Chemii Organicznej PRz opracowano metody hydroksyalkilowania innych trudno rozpuszczalnych polimerów, tj. skrobi i celulozy za pomocą glicydotu, który stanowił zarówno czynnik hydroksyalkilujący jak i rozpuszczalnik dla tych polimerów. W pierwszym etapie wspomniane polimery roztwarzano w mieszaninie glicydotu z wodą w podwyższonej temperaturze, co pozwoliło uzyskać półprodukty o polepszonej rozpuszczalności. Następnie wprowadzone do polimeru łańcuchy węglowe wydłużano za pomocą reakcji z węglanem etylenu, otrzymując właściwe produkty. Podobny sposób postępowania postanowiono zastosować wstępnie w wypadku chitozanu. Dlatego spośród dostępnych na rynku chitozanów, jako pierwszy do badań wybrano chitozan tzw. rozpuszczalny w wodzie (CS_{RW}), o masie cząsteczkowej 141 250 u. Przyczyną rozpuszczalności tego chitozanu w wodzie jest duży stopień zdeacetylowania chityny podczas jego otrzymywania, wynoszący 85 %. Przypuszczano, że CS_{RW} będzie łatwiej ulegał reakcji hydroksyalkilowania niż chitozany o większej masie cząsteczkowej. Mieszaninę chitozanu, wody i glicydotu delikatnie ogrzewano w celu rozpuszczenia polimeru (temperatura ok. 40 °C). Następnie temperaturę reakcji podwyższano do ok 100 °C, w której mieszanina zaczynała delikatnie wrzeć. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą oznaczania liczby epoksydowej. Po zakończeniu reakcji z glicydołem, z układu oddestylowano nieprzereagowaną wodę, która stanowiła 26,4% masy mieszaniny wyjściowej. Obliczona ilość oddestylowanej wody w stosunku do masy wyjściowej mieszaniny, w przypadku całkowitego przereagowania glicydotu z wodą powinna wynosić 27,4%, co jest zbliżone do wymienionej wcześniej rzeczywistej ilości (26,4%). Oznacza to, że glicydol reagował głównie z wodą tworząc glicerol, a nie jak pierwotnie zakładano, z chitozanem (5.1).



(5.1)

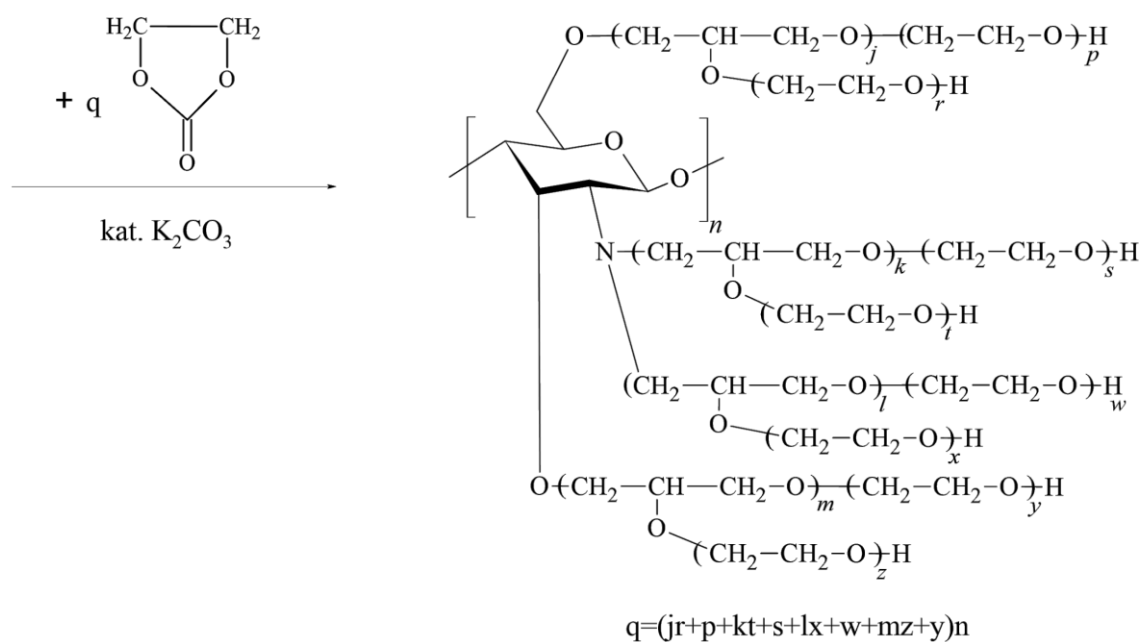
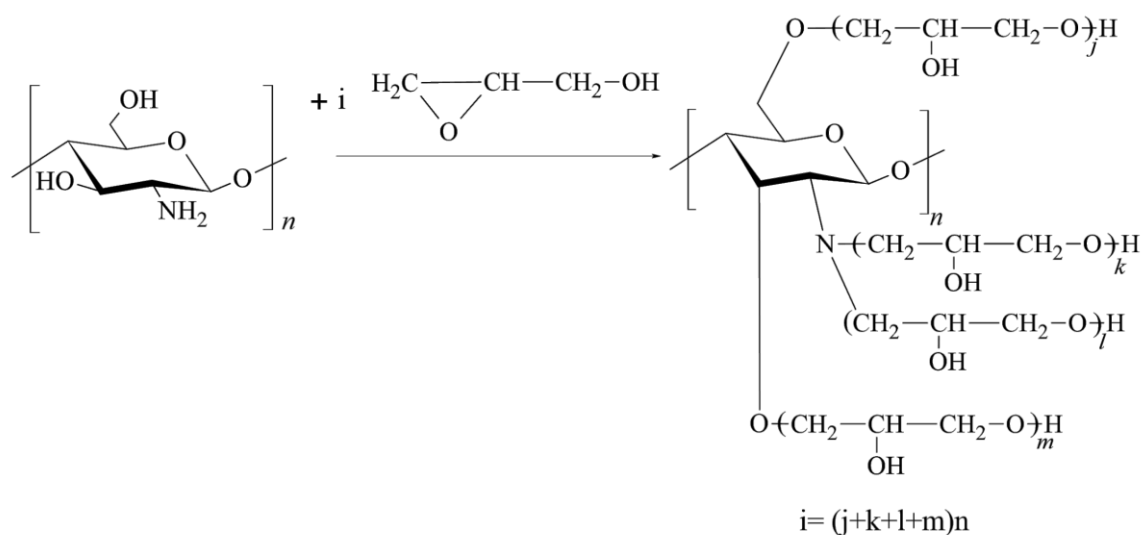
W wyniku przeprowadzonej reakcji uzyskano jasną, galaretowatą ciecz, co sugeruje, że chitozan rozpuścił się w glicerolu zawartym w mieszaninie poreakcyjnej. Obecność glicerolu po oddestylowaniu z mieszaniny poreakcyjnej została potwierdzona na podstawie współczynnika załamania światła i widma IR oraz analizy widma MALDI-ToF polioliu (por. rozdział „Charakterystyka polioli”). Prowadzi to do wniosku, że w mieszaninie poreakcyjnej pozostaje rozpuszczony, nieprzereagowany CS_{RW}. Uzyskany produkt nie mieszał się z polimerycznym diizocyjanianem 4,4'-difenylometanu (pMDI), dlatego należało go upłynnić na drodze reakcji z węglanem etylenu (WE) w obecności katalizatora węglanu potasu (5.2). Zastosowano minimalną ilość węglanu, tj. taką, aby jako produkt otrzymać polioli o lepkości pozwalającej na wymieszanie z pMDI.



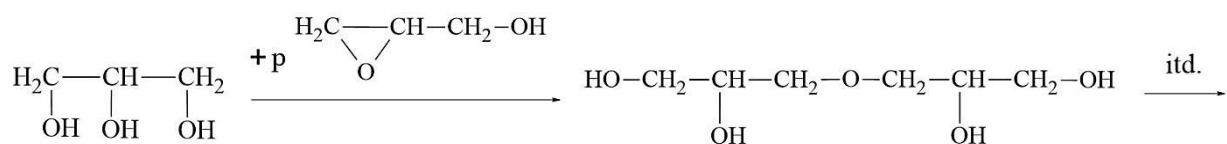
(5.2)

Przeprowadzono również próbę, podczas której pominięto dodatek glicydolu i wody, działając na chitozan bezpośrednio węglanem etylenu w obecności katalizatora węglanu potasu w temperaturze 180 °C. Próba dała negatywny wynik - polimer nie reagował, a podczas długotrwałego ogrzewania ulegał zwęgleniu. W kolejnych badaniach postanowiono uprościć syntezę stosując od razu dodatek glicerolu (GLIC) jako rozpuszczalnika chitozanu zamiast wody. Pozwoliło to na rezygnację z etapu oddestylowywania wody, co skutkowało skróceniem czasu reakcji (5.3). Uzyskano ciekły polioli zawierający w swoim składzie także produkty hydroksyalkilowania glicerolu glicydołem (5.4)

Na podstawie kolejnych badań stwierdzono, że reakcję hydroksyalkilowania chitozanu można jeszcze bardziej uprościć i prowadzić bezpośrednio za pomocą użytego w nadmiarze glicydolu, pomijając dodatek glicerolu, a następnie do hydroksyalkilowania zastosować węglan etylenu w obecności węglanu potasu jako katalizatora w celu uzyskania odpowiedniego produktu.



(5.3)



(5.4)

Wg pracy [182] dodatek katalizatora jest niezbędny, aby mogła zajść reakcja z węglanem etylenu. W celu dalszego uproszczenia procesu postanowiono wykorzystać fakt, że CS_{RW} nie reaguje bezpośrednio z węglanem etylenu bez udziału węglanu potasu i prowadzić proces otrzymywania poliolu w jednym naczyniu wprowadzając do układu jednocześnie CS_{RW}, GL

i WE. Brak katalizatora powodował, że węglan etylenu stanowił początkowo rozpuszczalnik w reakcjach chitozanu z glicydołem. Dopiero po stwierdzeniu całkowitego przereagowania glicydolu, do układu reakcyjnego dodano K_2CO_3 , dzięki czemu półprodukt ulegał hydroksyalkilowaniu za pomocą węglanu etylenu. Przedstawione wyżej 4 metody pozwoliły na uzyskanie ciekłych polioli mieszalnych z pMDI, tj. $(CS_{RW}+H_2O+GL)+WE$, $(CS_{RW}+GLIC+GL)+WE$, $(CS_{RW}+GL)+WE$ i $(CS_{RW}+GL+WE)$.

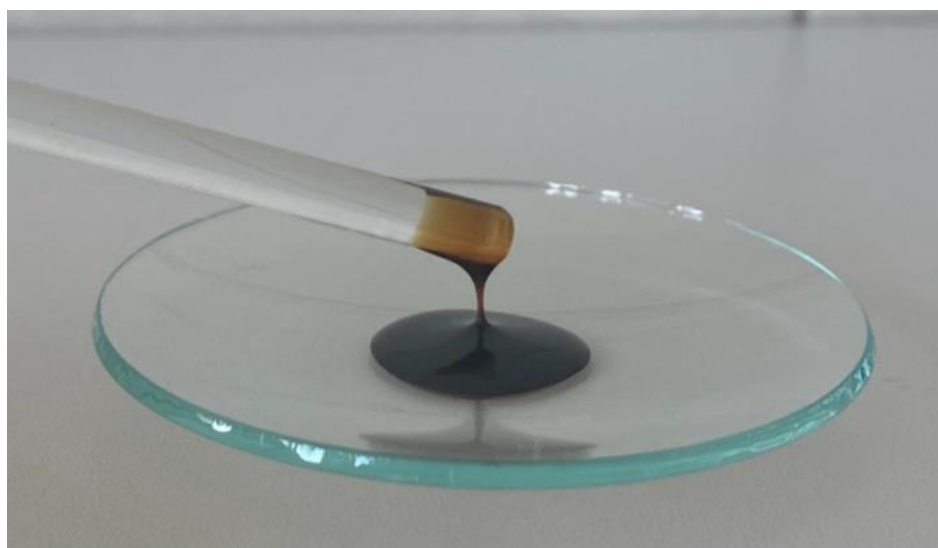
5.2.2. Poliole otrzymywane z oligomeru chitozanu

Kolejnym chitozanem stosowanym do hydroksyalkilowania był jego oligomer. Oznaczona lepkościowo średnia masa cząsteczkowa tego polimeru oraz stopień deacetylacji wynosiły odpowiednio 8710 u i 68%, tak więc były to mniejsze wartości niż w przypadku CS_{RW} ($M_v=141\ 250$ u, $DD=85\%$). Dużo mniejszy stopień deacetylacji pogarszał rozpuszczalność polimeru, z drugiej strony związek charakteryzował się małą masą cząsteczkową, co sugerowało możliwość jego hydroksyalkilowania za pomocą GL podobnie, jak to zaproponowano w wypadku CS_{RW} . Postanowiono przeprowadzić podobne warianty reakcji. W pierwszej metodzie CS_O ogrzewano z GLIC, obserwowano jednak tylko częściowe rozpuszczanie się polimeru. Po dodaniu GL, podczas ogrzewania zaobserwowano efekt egzotermiczny, który pozwalał prowadzić reakcję w temperaturze 155 °C bez dodatkowego ogrzewania. Po całkowitym przereagowaniu GL półprodukt poddawano reakcji z WE w obecności węglanu potasu jako katalizatora. Schemat reakcji jest podobny do otrzymywania polioli z CS_{RW} (5.3). W polioliu znajdowały się również produkty hydroksyalkilowania glicerolu z glicydołem (5.4), co zostało potwierdzone za pomocą widma MALDI-ToF omówionego w dalszej części pracy. W drugiej metodzie prowadzono bezpośrednio reakcję CS_O z GL, a po jego całkowitym przereagowaniu półprodukt hydroksyalkilowano WE. W trzecim wariantcie wszystkie składniki, tj. CS_O , GL i WE zmieszano w jednym naczyniu reakcyjnym. WE początkowo pełnił rolę rozpuszczalnika, a po przereagowaniu CS_O z GL i wprowadzeniu katalizatora K_2CO_3 reagował z półproduktem dając właściwy produkt. W odniesieniu do CS_O zaproponowano zatem trzy metody, w wyniku których otrzymano ciekłe, wolno przelewające się poliole $(CS_O+GLIC+GL)+WE$, $(CS_O+GL)+WE$ i $(CS_O+GL+WE)$.

5.2.3. Poliole otrzymane z chitozanów o małej, średniej i dużej masie cząsteczkowej

W kolejnych badaniach do otrzymywania polioli zastosowano chitozany o małej (CS_M), średniej (CS_S) i dużej masie cząsteczkowej (CS_D). Ich masy cząsteczkowe oznaczone metodą wiskozymetryczną mieściły się w zakresie 857 000-2 512 000 u, a stopień deacetylacji wynosił 66-75% (tabela 2). W opisanych do tej pory sposobach otrzymywania polioli do rozpusz-

czenia CS_{RW} i CS_O stosowano takie związki jak woda, glicerol i węglan etylenu, charakteryzujące się dużą stałą dielektryczną ($\epsilon_{H_2O} = 80,0$; $\epsilon_{GLIC} = 46,5$, $\epsilon_{WE} = 90$). Przypuszczano więc, że chitozany o większych masach cząsteczkowych będzie można podobnie hydroksyalkilować w środowiskach o dużej stałej dielektrycznej, czyli w glicerolu, prowadząc jednocześnie roztwarzanie z użyciem glicydolu. Jednak nie wszystkie metody zaproponowane w odniesieniu do CS_{RW} i CS_O nadawały się do otrzymywania polioli z chitozanów o większych masach cząsteczkowych. Z opisanych wcześniej metod postanowiono zaadoptować dwie, pomijając metodę $(CS+GL)+WE$, ze względu na brak rozpuszczalności wspomnianych chitozanów w glicydolu. W pierwszej syntezie prowadzono reakcję CS_M, CS_S lub CS_D z GL w środowisku GLIC, a następnie kontynuowano hydroksyalkilowanie za pomocą WE w obecności węgla potasu jako katalizatora, otrzymując poliole $(CS+GLIC+GL)+WE$. W drugiej metodzie reakcję chitozanów z GL prowadzono w środowisku WE (charakteryzującego się jeszcze większą stałą dielektryczną niż GLIC), a po całkowitym przereagowaniu GL do układu dodawano katalizator, aby umożliwić dalszą reakcję hydroksyalilowania półproduktu za pomocą WE. W przypadku CS_D zastosowano większą ilość zarówno GL jak i WE niż w przypadku pozostałych chitozanów ze względu na jego trudność w roztwarzaniu. Produktami opisanych reakcji (podobnie jak w przypadku pozostałych chitozanów) były ciemne, wolno przelewające się żywice mieszalne z pMDI: $(CS_{M/S/D}+GLIC+GL)+WE$, $(CS_{M/S/D}+GL+WE)$ (rys. 13)



Rys. 13. Polioli ($CS_M+GL+WE$)

5.3. Charakterystyka polioli

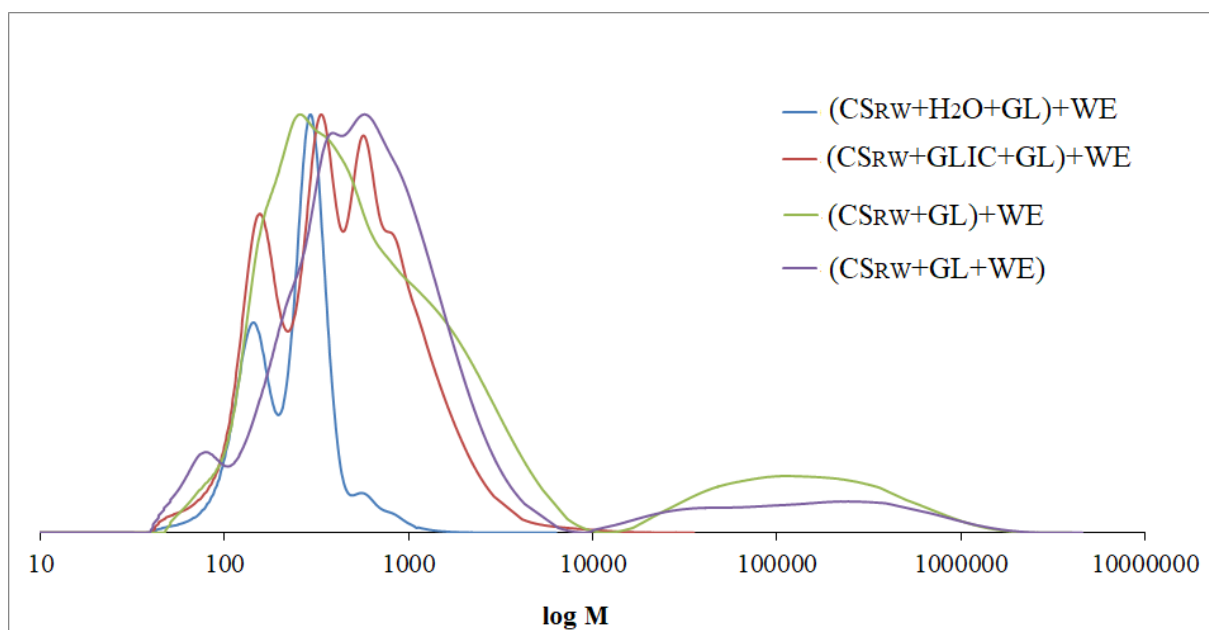
Masy cząsteczkowe uzyskanych polioli wyznaczono za pomocą chromatografii żelowej (GPC), a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Masy cząsteczkowe polioli

Poliol	Liczba frakcji	M_n	M_w	M_w/M_n	Udział frakcji [%]
(CS _{RW} +H ₂ O+GL)+WE	1	211	278	1,32	100,00
(CS _{RW} +GLIC+GL)+WE	1	338	768	2,27	100,00
(CS _{RW} +GL)+WE	1	74934	188177	2,51	19,39
	2	383	1072	2,80	80,61
(CS _{RW} +GL+WE)	1	57663	206649	3,58	14,58
	2	399	911	2,28	85,42
(CS _O +GLIC+GL)+WE	1	526	2039	3,90	100,00
(CS _O +GL)+WE	1	826	4971	6,00	100,00
(CS _O +GL+WE)	1	594	7010	11,80	100,00
(CS _M +GLIC+GL)+WE	1	20090	25478	1,27	3,57
	2	304	686	2,26	96,43
(CS _M +GL+WE)	1	911	1778	1,95	100,00
(CS _S +GLIC+GL)+WE	1	55950	164047	2,93	11,30
	2	462	996	2,16	88,70
(CS _S +GL+WE)	1	1041	2004	1,93	100,00
(CS _D +GLIC+GL)+WE	1	68400	308456	4,51	13,59
	2	357	820	2,30	86,41
(CS _D +GL+WE)	1	964	1935	2,00	100,00

Na rysunku 14 przedstawiono przykładowy wykres rozrzutu masy cząsteczkowej polioli otrzymanych z CS_{RW}. W przypadku polioli (CS_{RW}+GL)+WE i (CS_{RW}+GL+WE) obserwuje się występowanie dwóch frakcji. Podobne wyniki uzyskano odnośnie polioli otrzymanych w reakcjach chitozanów o większych masach cząsteczkowych w środowisku glicerolu (CS_{M/S/D}+GLIC+GL)+WE (tabela 3). Jedna z frakcji pojawia się przy mniejszych masach cząsteczkowych (w zakresie 211-462 u). W jej skład mogą wchodzić małowcząsteczkowe produkty otrzymane w wyniku reakcji hydroksyalkilowania glicerolu glicydołem oraz homopolimeryzacji glicydolu (co wykazano później za pomocą analizy MALDI-ToF). Jej stopień dyspersji wynosi 2,16-2,80. Drugą frakcję, o znacznie mniejszym udziale, stanowią produkty o liczbowo średniej masie cząsteczkowej w zakresie 20 090-74 934 u. Stopień dyspersji tej frakcji wynosi od 1,27-4,51. Odpowiada ona produktom otrzymywanym w wyniku reakcji hydroksyalkilowania polimeru. W wypadku polioli otrzymanych z chitozanów o większych masach cząsteczkowych, M_n polioli rośnie wraz ze wzrostem masy użytego polimeru, ale jest mniejsza od związku wyjściowego. W odniesieniu do pozostałych polioli analiza chromato-

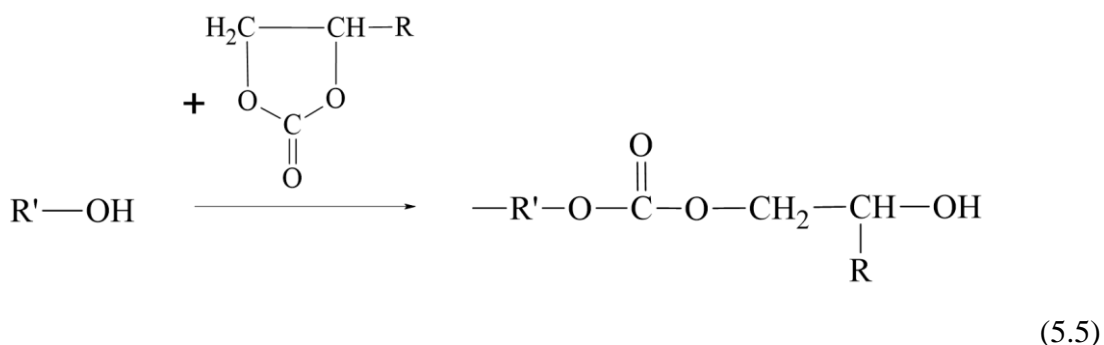
graficzna wykazała obecność jednej frakcji (np. $(CS_{RW}+H_2O+GL)+WE$ lub $(CS_{RW}+GLIC+GL)+WE$, rys. 14), na którą składały się mieszaniny otrzymanego polioliu jak i oligomerów. Liczbowo średnia masa cząsteczkowa oznaczona dla tej frakcji zawiera się w zakresie 211-1041 u, a jej rozrzut wynosi od 1,31 do 11,8. Wykresy rozkładu masy cząsteczkowej pozostałych polioli umieszczono na rys. 10 (podrozdział 4.4.2.) oraz w ANEKSIE (rys. A-1).



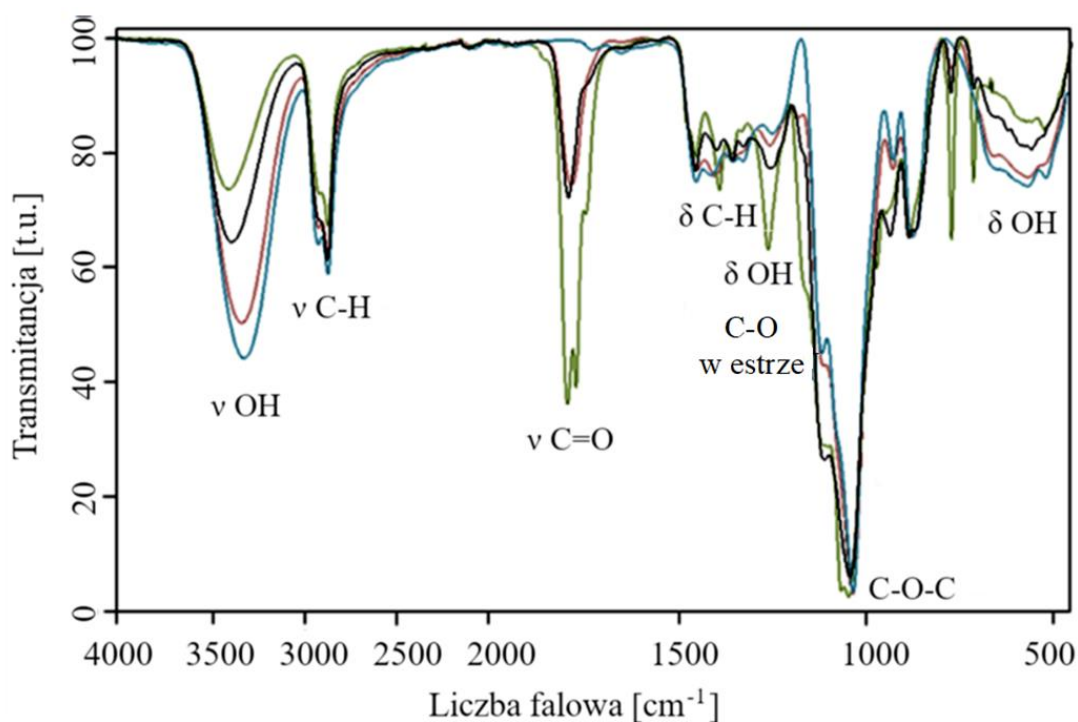
Rys. 14. Rozkład masy cząsteczkowej polioli otrzymanych z CS_{RW}

Uzyskane produkty poddano analizie za pomocą widm IR, 1H -NMR oraz MALDI-ToF. Na rysunkach 15-17 przedstawiono widma IR wszystkich otrzymanych polioli. Wszystkie widma są bardzo podobne, co wynika z obecności w ich budowie podobnych fragmentów strukturalnych. W porównaniu do widm IR wyjściowych chitozanów (rys. 11) obserwuje się wzrost intensywności pasm odpowiadających drganiom grup metinowych i metylenowych występujących przy 2800 cm^{-1} względem pasm odpowiadających drganiom walencyjnym grup hydroksylowych. Powstają one w wyniku otwarcia pierścieni glicydolu i węglanu etylenu i wprowadzeniu tych fragmentów strukturalnych do polioli. Potwierdza to również wzrost natężenia pasma przy 1100 cm^{-1} , spowodowanego powstaniem kolejnych wiązań eterowych, w wyniku otwarcia pierścienia epoksydowego glicydolu i pierścienia węglanu etylenu. Na widmie IR polioli, zwłaszcza tych otrzymanych z CS_{RW} , pojawia się nowe pasmo przy 1750 cm^{-1} , świadczące o występowaniu drgań walencyjnych grupy karbonylowej (rys. 15). Wskazuje ono na możliwość wbudowywania się wiązań estrowych do polioli podczas otwierania

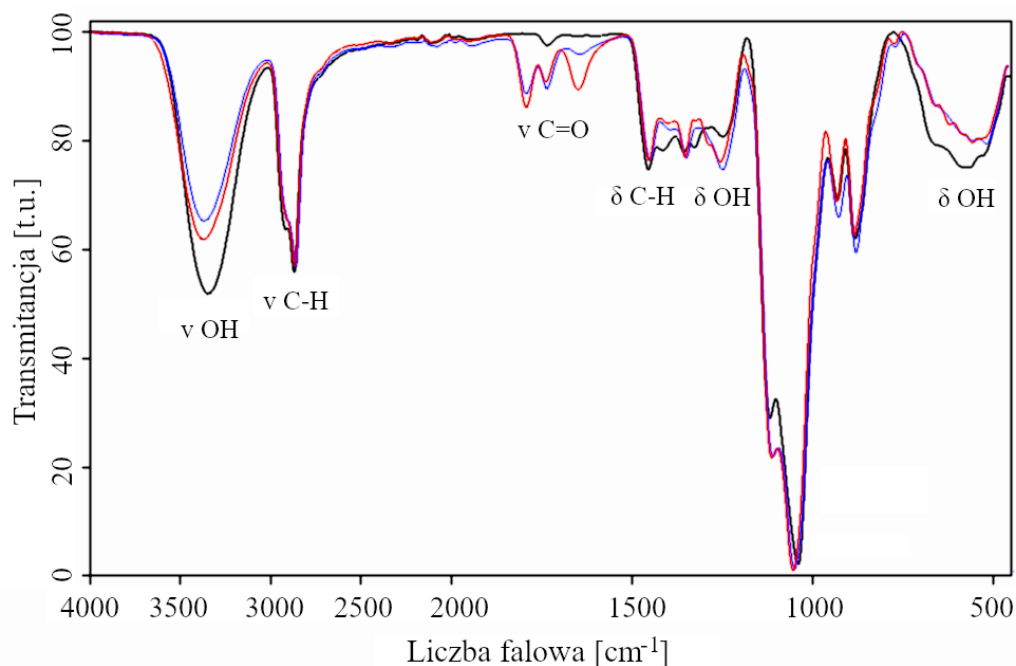
pierścienia węglanu etylenu (5.5), co potwierdza również obecność pasma grupy C-O w estrze przy 1250 cm^{-1} .



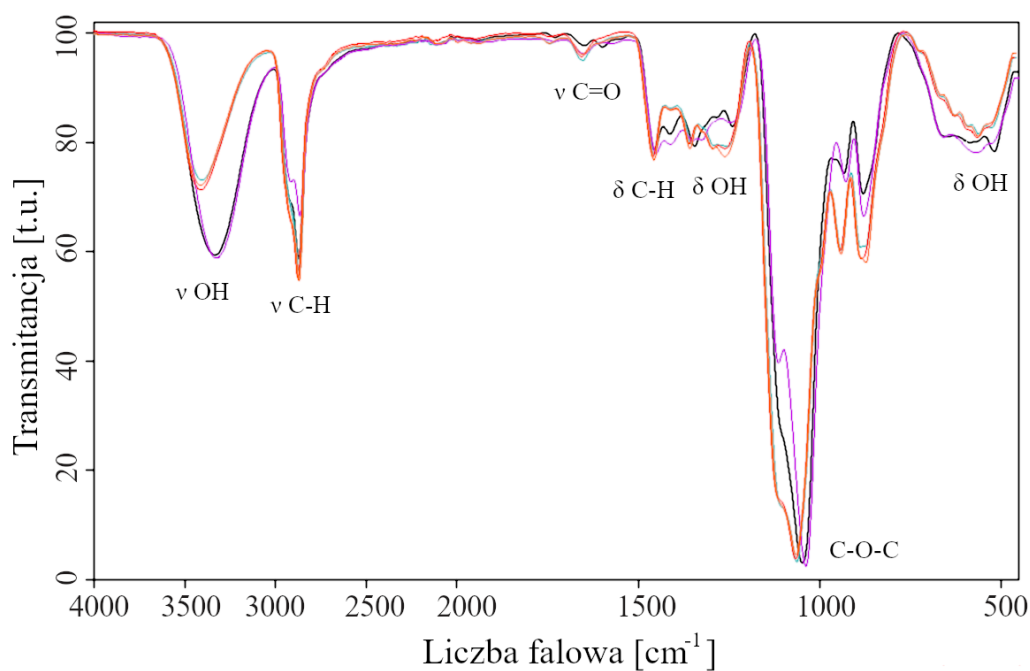
Jest ono widoczne głównie na widmach polioli, których reakcje z nadmiarem węglanu etylenu zachodziły w niższej temperaturze niż $180\text{ }^\circ\text{C}$, ponieważ w tych warunkach istnieje możliwość wbudowywania się grup estrowych w strukturę polioliu [182]. Na widmach pozostałych polioli otrzymanych z CS_O (rys. 16) i $\text{CS}_{\text{M/S/D}}$ (rys. 17) pasmo C=O ma małe natężenie, co może być spowodowane prowadzeniem reakcji hydroksyalkilowania z WE w wyższej temperaturze niż w przypadku CS_{RW} . Ponadto w widmach polioli występują pasma pochodzące od drgań walencyjnych przy 3400 cm^{-1} i deformacyjnych grup hydroksylowych (przy 1260 cm^{-1} oraz w zakresie $770\text{-}650\text{ cm}^{-1}$).



Rys.15. Widma IR polioli ($\text{CS}_{\text{RW}} + \text{H}_2\text{O} + \text{GL}$) + WE (linia czerwona), ($\text{CS}_{\text{RW}} + \text{GLIC} + \text{GL}$) + WE (linia niebieska), ($\text{CS}_{\text{RW}} + \text{GL}$) + WE (linia zielona); ($\text{CS}_{\text{RW}} + \text{GL} + \text{WE}$) (linia czarna)

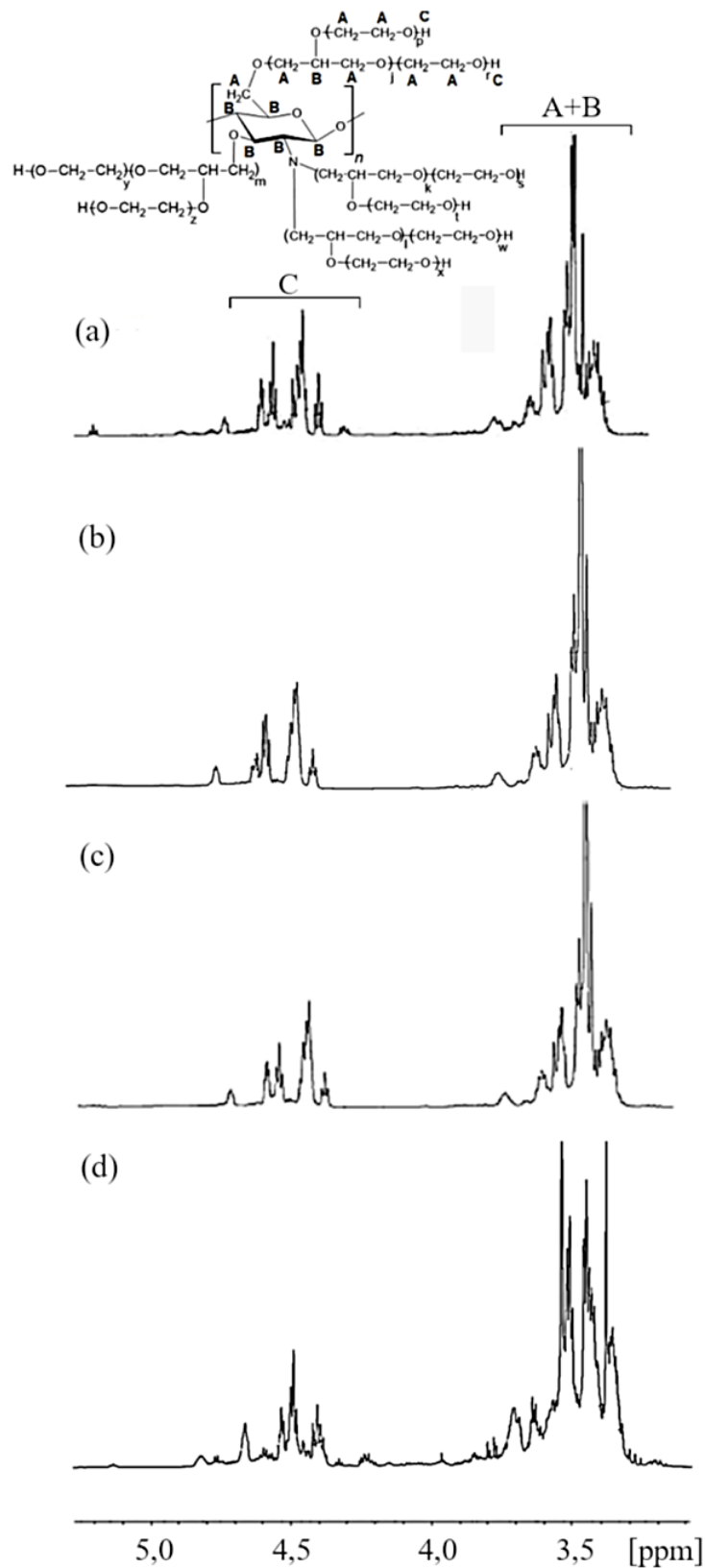


Rys. 16. Widmo IR polioli: ($CS_O+GLIC+GL$)+WE (linia czarna), (CS_O+GL)+WE (linia niebieska) oraz ($CS_O+GL+WE$) (linia czerwona)



Rys.17. Widmo IR polioli: ($CS_M+GLIC+GL$)+WE (linia czarna), ($CS_M+GL+WE$) (linia niebieska), ($CS_S+GLIC+GL$)+WE (linia fioletowa), ($CS_S+GL+WE$) (linia czerwona), ($CS_D+GLIC+GL$)+WE (linia zielona) i ($CS_D+GL+WE$) (linia pomarańczowa)

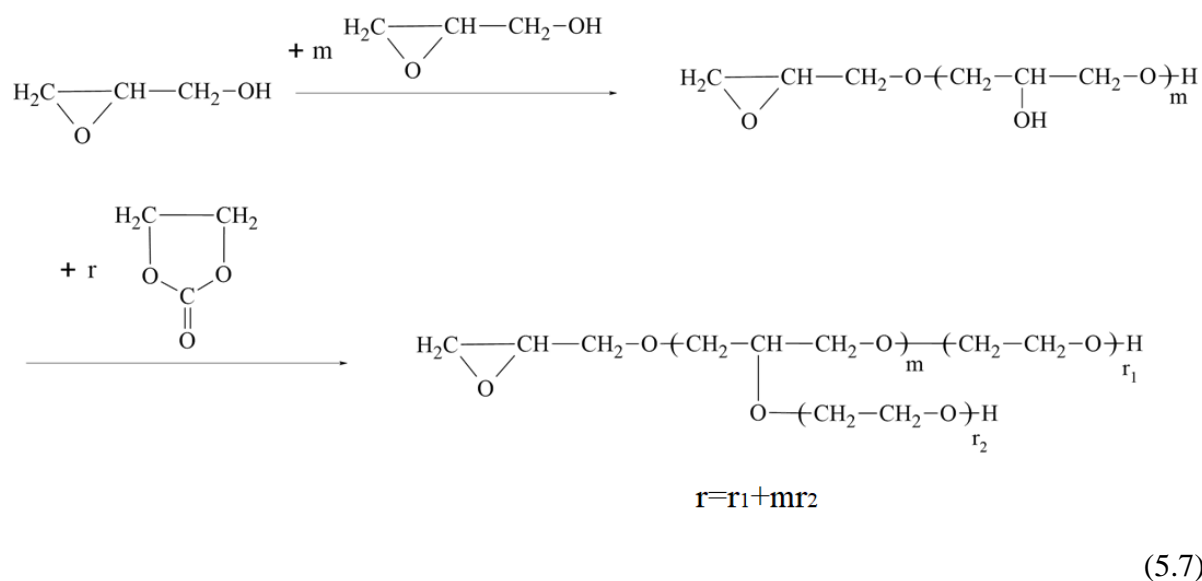
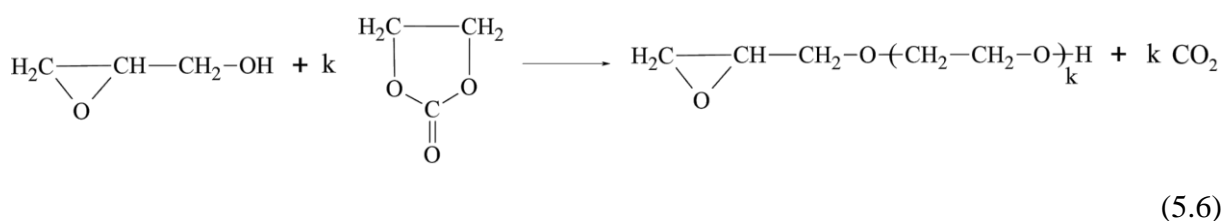
Również widma 1H -NMR wskazują na podobieństwo struktur polioli otrzymanych z CS_{RW} (rys. 18), CS_O (rys. 19) i chitozanów o większych masach cząsteczkowych (rys. 20). Na każdym z nich obserwuje się zagęszczenie sygnałów w obszarze 3,2-3,6 ppm (w porów-

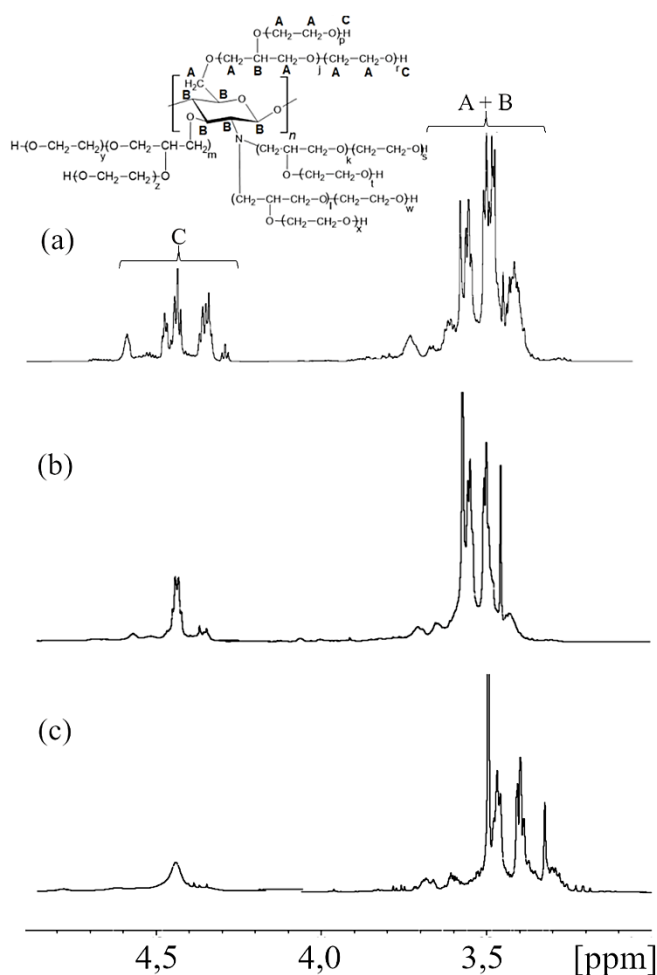


Rys. 18. Widma $^1\text{H-NMR}$ polioli: $(\text{CS}_{\text{RW}}+\text{H}_2\text{O}+\text{GL})+\text{WE}$ (a), $(\text{CS}_{\text{RW}}+\text{GLIC}+\text{GL})+\text{WE}$ (b), $(\text{CS}_{\text{RW}}+\text{GL})+\text{WE}$ (c), $(\text{CS}_{\text{RW}}+\text{GL}+\text{WE})$ (d)

naniu do widm $^1\text{H-NMR}$ chitozanów, rys. 12), wskutek obecności w produktach dodatkowych grup metylenowych i metinowych, wprowadzanych na drodze reakcji z glicydolem i węglanem etylenu. Widoczne na widmach $^1\text{H-NMR}$ CS_{RW} i CS_{O} sygnały od grup hydroksylowych przy ok. 4,8 i 5,5 ppm zanikają wskutek reakcji, a w zakresie 4,3-4,7 pojawiają się sygnały od grup hydroksylowych pochodzących z rozpadu pierścienia glicydolu i węglanu etylenu. Wspomniane sygnały obserwuje się również na widmach polioli otrzymanych z $\text{CS}_{\text{M/S/D}}$ (rys. 20). O przebiegu reakcji hydroksyalkilowania z udziałem chitozanów świadczy zanikanie sygnałów od grup aminowych, obecnych na widmach CS_{RW} i CS_{O} odpowiednio przy 8,2 ppm i w zakresie 7,2-9,0 ppm.

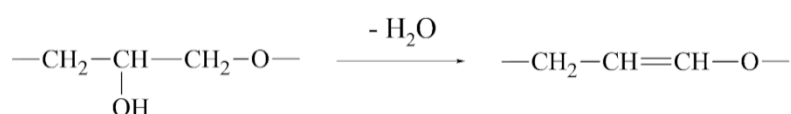
Aby określić skład polioli oraz strukturę obecnych w nich produktów oligomerycznych wykonano analizę MALDI-ToF. Na widmie polioli ($\text{CS}_{\text{RW}}+\text{H}_2\text{O}+\text{GL}$)+WE (tabela 4) i ($\text{CS}_{\text{RW}}+\text{GL}$)+WE (tabela 5) obserwuje się piki pochodzące od nieprzeragowanego glicydolu, znajdujące się przy małych wartościach m/z (tab. 4: pkt 1, tab. 5: pkt 1, 2). Oprócz tego obecne są piki produktów hydroksyalkilowania glicydolu i jego oligomerów węglanem etylenu z eliminacją CO_2 (5.6, 5.7) - największa ilość tego rodzaju struktur występuje w polioli ($\text{CS}_{\text{RW}}+\text{GL}$)+WE (tab. 5: pkt 4, 5, 7-9, 11, 12, 14, 18, 19).



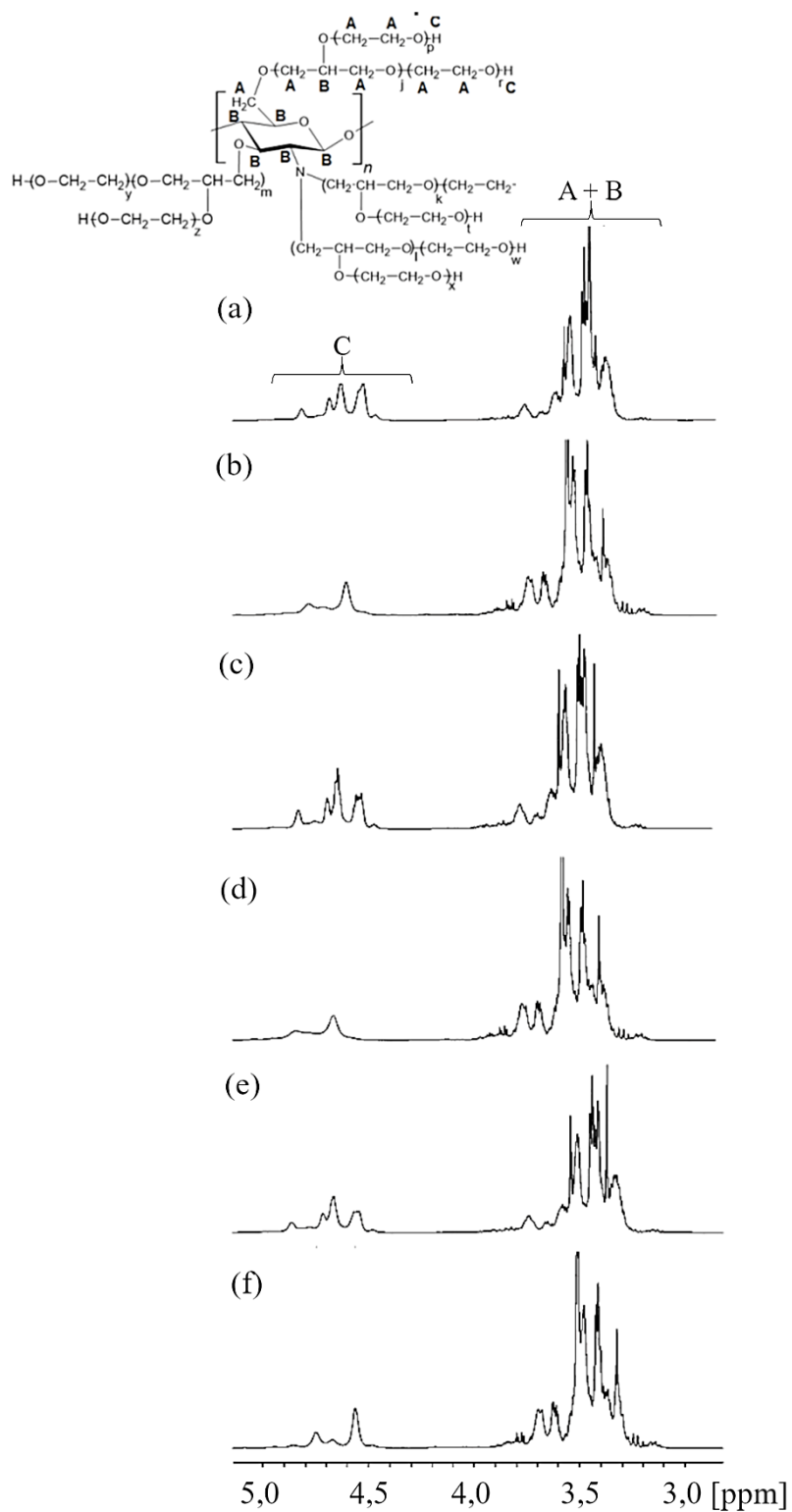


Rys. 19. Widma $^1\text{H-NMR}$ polioli: $(\text{CS}_O+\text{GLIC}+\text{GL})+\text{WE}$ (a), $(\text{CS}_O+\text{GL})+\text{WE}$ (b), $(\text{CS}_O+\text{GL}+\text{WE})$ (c)

W przypadku widma $(\text{CS}_{\text{RW}}+\text{H}_2\text{O}+\text{GL})+\text{WE}$ obserwuje się pojawienie piku molekularnego pochodzącego od glicerolu (tab. 4: pkt 5). Stanowi to potwierdzenie założenia, że podczas hydroksyalkilowania chitozanu w środowisku wodnym dochodzi do powstania glicerolu na drodze reakcji glicydolu z wodą. W dalszej kolejności glicerol może ulegać reakcji hydroksyalkilowania za pomocą glicydolu i jego oligomerów (tab. 4: pkt 9, 13, 14, 21, 26), a następnie powstałe produkty reagują z węglanem etylenu (tab. 4: pkt 11, 15-18, 20, 23, 24, 27, 29). W przypadku każdego z widm polioli spotyka się również produkty powstałe w wyniku dehydratacji, zachodzącej w podwyższonej temperaturze (5.8) (tab. 4: pkt 2, 6, 10, 12, 19, 25, tab. 5: pkt 10, 15-17, 20).



(5.8)



Rys.20. Widma $^1\text{H-NMR}$ polioli: $(\text{CS}_M + \text{GLIC} + \text{GL}) + \text{WE}$ (a), $(\text{CS}_M + \text{GL} + \text{WE})$ (b), $(\text{CS}_S + \text{GLIC} + \text{GL}) + \text{WE}$ (c), $(\text{CS}_S + \text{GL} + \text{WE})$ (d), $(\text{CS}_D + \text{GLIC} + \text{GL}) + \text{WE}$ (e), $(\text{CS}_D + \text{GL} + \text{WE})$ (f)

Podobny skład produktów ubocznych obserwuje się w odniesieniu do pozostałych polioli (ANEKS tabela A-1 do A-10). W wypadku polioli otrzymanych z CS_O obecność glicerolu stwierdzono również w produktach, w których nie stosowano jego dodatku, np. w (CS_O+GL+WE) (ANEKS, tabela A-4: pkt 4). Obecność tego związku może wynikać z reakcji glicydolu z wodą, która powstaje w wyniku dehydratacji tworzących się produktów, zachodzącej w wysokiej temperaturze (tabela A-4: pkt 2, 10, 14, 17). Możliwe są również reakcje hydroksyalkilowania glicerolu glicydolem, a w następnej kolejności reakcje z węglanem etylenu (5.9) (tabela A-4: pkt 9, 12, 13, 15). Podobne zależności obserwuje się na widmach pozostałych polioli otrzymanych z chitozanów o różnych masach cząsteczkowych (ANEKS, np. tab. A-5: pkt 7, 9, 10, 11, 13, 17, 19, 21, 23, 24, 27; tab A-7: pkt 6-9, 11, 16-18, 21, 24, 27).

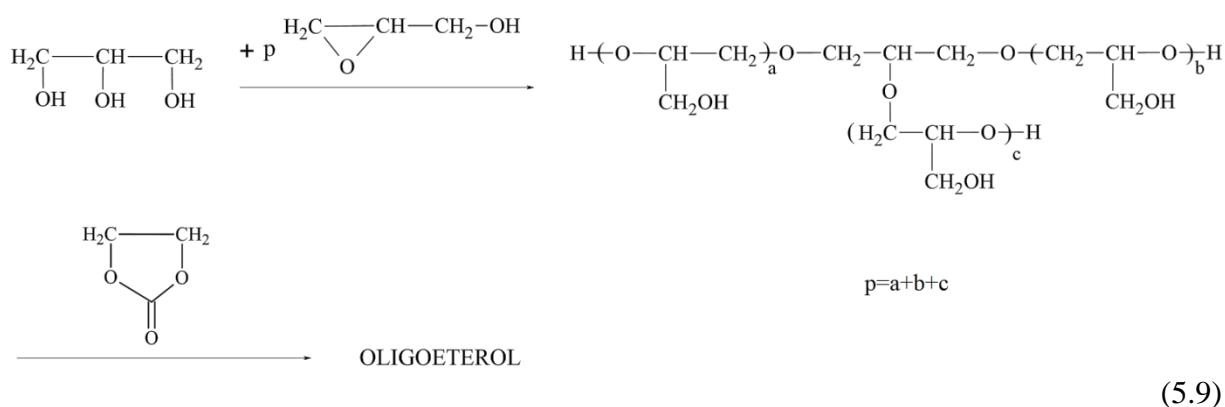


Tabela 4. Analiza MALDI-ToF polioliu (CS_{RW}+H₂O+GL)+WE

Nr	m/z	Intensywność sygnału [%]	Struktura jonu molekularnego	Obliczona masa cząst. [g/mol]
1	96,912	13,60	GL+Na ⁺	97,027
2	101,080	6,77	GL+OE-H ₂ O+H ⁺	101,060
3	108,899	13,69	GL+CH ₃ OH+H ⁺	107,071
4	112,900	26,55	GL+K ⁺	113,000
5	114,877	15,43	GLIC+Na ⁺	115,037
6	144,010	7,41	GL+2OE - H ₂ O	144,079
7	156,861	9,66	GL+OE+K ⁺	157,027
8	186,206	11,18	2GL+K ⁺	187,037
9	196,971	35,24	GLIC+GL+CH ₃ OH	198,110
10	205,068	29,28	3GL-H ₂ O+H ⁺	205,108
11	233,106	32,64	GLIC+GL+OE+Na ⁺	233,100
12	249,080	100,00	3GL+OE - H ₂ O+H ⁺	249,133
13	263,077	20,49	GLIC+2GL+Na ⁺	263,111
14	279,067	25,71	GLIC+2GL+ K ⁺	279,0845
15	293,107	99,16	GLIC+GL+2OE+ K ⁺	293,100
16	307,140	25,74	GLIC+2GL+OE+Na ⁺	307,137

c.d. Tabela 4. Analiza MALDI-ToF poliolu ($CS_{RW}+H_2O+GL$)+WE

17	323,114	40,40	GLIC+2GL+OE+K ⁺	323,111
18	351,163	16,91	GLIC+2GL+2OE+ Na ⁺	351,163
19	367,139	30,35	4GL+2OE-H ₂ O+H ⁺	367,197
20	397,183	14,63	GLIC+3GL+OE+K ⁺	397,148
21	411,169	21,71	GLIC+4GL+Na ⁺	411,184
22	425,201	15,63	GLIC+3GL+2OE+Na ⁺	425,200
23	441,154	13,31	GLIC+3GL+2OE+K ⁺	441,174
24	455,203	12,60	GLIC+4GL+OE+Na ⁺	455,210
25	471,164	9,66	6GL+OE-H ₂ O+H ⁺	471,244
26	485,200	11,57	GLIC+5GL+Na ⁺	485,221
27	515,211	12,60	GLIC+4GL+2OE+K ⁺	515,211
28	521,314	11,08	GLIC+4GL+3OE+H ⁺	521,281
29	590,906	20,07	GLIC+5GL+2OE+K ⁺	589,247

GL - glicydol, GLIC - glicerol, OE - grupa oksyetylenowa pochodząca od WE, H₂O - woda, K⁺ - jon potasu pochodzący od katalizatora K₂CO₃, Na⁺ - jon sodu, CH₃OH – metanol

Tabela 5. Wyniki MALDI-ToF dla poliolu ($CS_{RW}+GL$)+WE

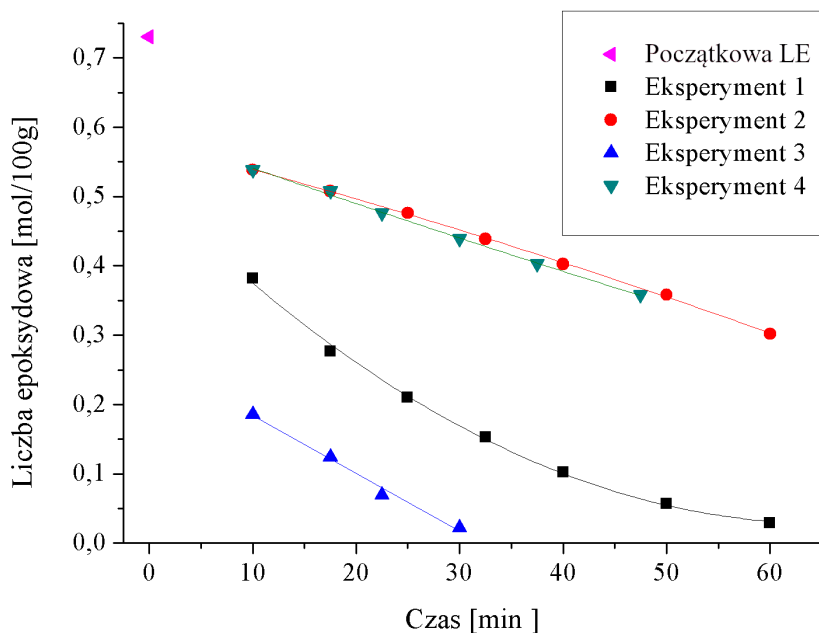
Nr	m/z	Intensywność sygnалу [%]	Struktura jonu molekularnego	Obliczona masa cząst. [g/mol]
1	96,929	43,84	GL+Na ⁺	97,027
2	112,895	100,00	GL+K ⁺	113,000
3	114,898	44,54	GL+H ₂ O+Na ⁺	115,037
4	119,934	11,95	GL+OE+H ⁺	119,071
5	196,334	30,58	GL+2OE+CH ₃ OH	194,115
6	210,700	4,12	2GL+H ₂ O+OE	210,110
7	230,217	6,74	2GL+OE+K ⁺	231,063
8	257,024	9,33	2GL+2OE+Na ⁺	259,116
9	274,287	7,92	2GL+2OE+K ⁺	275,090
10	287,078	8,44	3GL+OE-H ₂ O+K ⁺	287,090
11	305,108	15,14	3GL+OE+K ⁺	305,100
12	333,149	11,86	3GL+2OE+Na ⁺	333,153
13	349,134	23,33	H ₂ O+3GL+2OE+Na ⁺	351,163
14	363,142	13,82	4GL+OE+Na ⁺	363,163
15	393,992	16,36	2GL+6OE-H ₂ O	394,220
16	473,184	9,06	6GL+OE-H ₂ O+H ⁺	471,244
17	590,878	16,40	7GL+2OE-H ₂ O+H ⁺	589,307
18	627,395	4,04	7GL+2OE+Na ⁺	629,300
19	671,165	3,40	7GL+3OE+Na ⁺	673,326
20	707,320	3,34	8GL+3OE-H ₂ O+H ⁺	707,370

GL - glicydol, OE - grupa oksyetylenowa pochodząca od WE, H₂O - woda, K⁺ - jon potasu pochodzący od katalizatora K₂CO₃, Na⁺ - jon sodu, CH₃OH - metanol

5.4. Analiza przebiegu reakcji hydroksyalkilowania chitozanu

Jak wspomniano w CZĘŚCI LITERATUROWEJ, reakcje hydroksyalkilowania chitozanu za pomocą glicydotu i węgla etylenu nie były do tej pory opisywane w literaturze. Ponieważ uzyskane w tych reakcjach poliole mogą znaleźć zastosowanie do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych (co przedstawiono w dalszej części pracy), dlatego szczególnie zbadano wspomniane reakcje, zachowując proporcje (stosunek masowy) substratów analogicznie jak w syntezach polioli. Reakcje w środowisku glicerolu prowadzono z użyciem 1,2 g CS_O, 9 g GLIC oraz 12 g GL (eksperyment 1). Mieszaninę ogrzewano w ciągu 10 minut, do temperatury 160 °C, w celu całkowitego rozpuszczenia CS_O, po czym obniżano temperaturę reakcji do 130 °C, w której można było w sposób kontrolowany badać ubytek glicydotu. Wykonano również próbę, w której zastosowano te same ilości reagentów jak i warunki reakcji, z tym, że chitozan zastępowano substancją inertną - cykloheksanonem (eksperyment 2). Przebieg obu reakcji monitorowano za pomocą liczby epoksydowej, a rezultat badań przedstawiono na rysunku 21 w postaci wykresu zależności liczby epoksydowej od czasu reakcji. Oznaczona na samym początku liczba epoksydowa wynosiła 0,7305 mol/100 g. Po 10 minutach reakcji zarówno w wypadku eksperymentu 1 jak i 2 zaobserwowano znaczący spadek liczby epoksydowej, przy czym był on większy w eksperymencie 1, gdzie zastosowano CS_O (LE=0,3817 mol/100 g, co stanowiło 47,7% przereagowanego glicydotu), niż w eksperymencie 2 (LE=0,5385 mol/100 g, 26,3% przereagowanego glicydotu). Reakcja hydroksyalkilowania chitozanu (eksperyment 1) zakończyła się po 60 minutach (LE=0,0291 mol/100 g), natomiast po tym samym czasie w eksperymencie 2 przereagowało 58,9% glicydotu (LE=0,3020 mol/100g). Oznacza to, że podczas prowadzonej reakcji hydroksyalkilowania CS_O, glicydol reagował zarówno z polimerem, jak i glicerolem, co potwierdzają także omówione wcześniej wyniki uzyskane techniką MALDI-ToF (ANEKS: tabela A-2). Dla porównania przy takim samym składzie mieszaniny reakcyjnej zbadano przebieg reakcji CS_{RW} z glicydołem w środowisku glicerolu (rys. 21, eksperymenty 3 i 4). W tym wypadku zawartość glicydotu po rozpuszczeniu CS_{RW} i doprowadzeniu układu do 130 °C (10 minut) maleje do wartości 0,1858 mol/100 g, co odpowiadało 74,6% przereagowanego glicydotu, natomiast w przypadku eksperymentu 4 (gdzie zastosowano cykloheksanon) stopień przereagowania wynosił podobnie jak w przypadku eksperymentu 2 26,3% (LE=0,5385 mol/100 g). Reakcja CS_{RW} w środowisku glicerolu zachodzi w ciągu ok. 30 minut w temperaturze 130 °C, w tym czasie w obecności substancji inertnej wprowadzonej w miejsce chitozanu glicydol przereagowuje z glicydołem w 40% (LE=0,4388 mol/100 g). Z przeprowadzonych badań wynika, że

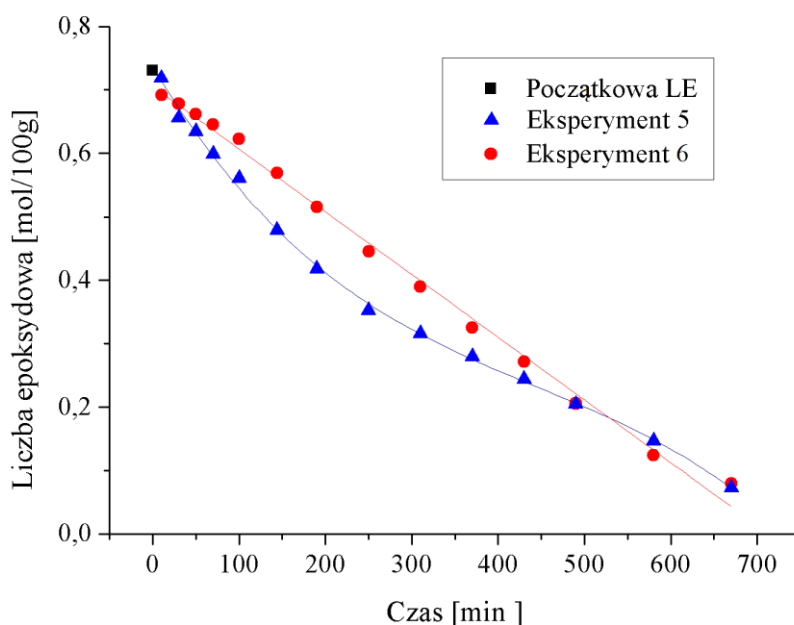
CS_{RW} jest bardziej reaktywny z glicydołem niż CS_O , co jest spowodowane większym stopniem deacetylacji CS_{RW} (85%) niż CS_O (68%).



Rys. 21. Zmiana LE w funkcji czasu w reakcji: $CS_O+GLIC+GL$ (eksperyment 1), cykloheksanon+ $GLIC+GL$ (eksperyment 2), $CS_{RW}+GLIC+GL$ (eksperyment 3), cykloheksanon+ $GLIC+GL$ (eksperyment 4) w temperaturze 130 °C

Inaczej przebiega reakcja CS_{RW} z glicydołem, jeśli środowiskiem reakcji jest woda. Po rozpuszczeniu 1,2 g CS_{RW} w 9 g H_2O i dodaniu 12 g GL ogrzewano całość przez 10 minut do temperatury 90 °C. W tej temperaturze dokonywano pierwszego pomiaru liczby epoksydowej, a następnie badano zmiany zawartości glicydołu w czasie (rys. 22, eksperyment 5). Analogiczne pomiary wykonano w eksperymencie 6, z tą różnicą, że chitozan zastąpiono taką samą ilością inertyjnej substancji niereagującej z glicydołem, jakim był dioksan. Zobserwowano, że w przypadku środowiska wodnego następuje szybszy ubytek glicydołu. W podrozdziale 5.2.1. wspomniano, że ilość oddestylowanej wody jest mniejsza od ilości wprowadzonej do układu, co sugeruje, że następuje reakcja glicydołu z wodą. Przyczyną może być obecność grup aminowych w cząsteczce chitozanu. Znany jest fakt, że aminy mogą katalizować reakcje hydroksyalkilowania z udziałem grup epoksydowych [183]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że stosowanie glicerolu sprzyja większemu udziałowi reakcji hydroksyalkilowania chitozanu niż środowisko wodne: w tym ostatnim wypadku CS_{RW} pozostaje rozpuszczony w glicerolu powstającym po reakcji glicydołu z wodą. Hydroksyalkilowanie chitozanu ma miejsce dopiero w następnym etapie w wyniku dodania do układu węglanu etylenu

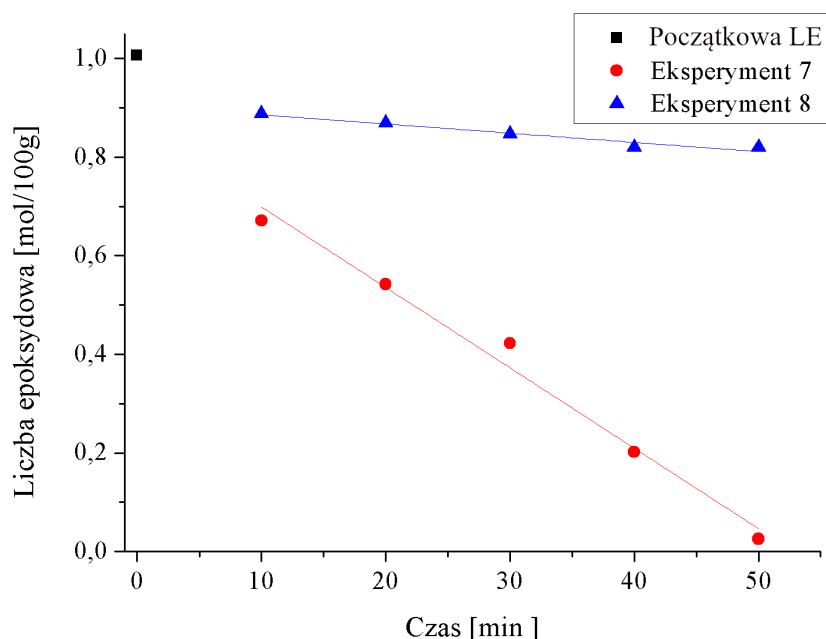
i katalizatora węglanu potasu. Przyczyną większego udziału hydroksyalkilowania chitozanu w środowisku glicerolu jest przypuszczalnie mniejszy udział glicerolu (0,13 mol) niż wody (0,5 mol) w mieszaninie reakcyjnej, nawet jeśli uwzględnimy obecność 3 grup hydroksylowych w GLIC (0,39 mol).



Rys. 22. Zmiana LE w czasie reakcji $CS_{RW}+H_2O+GL$ (eksperyment 5), $dioksan+H_2O+GL$ (eksperyment 6) w temperaturze $90\text{ }^{\circ}C$

Zbadano przebieg bezpośredniej reakcji CS_O z GL bez stosowania rozpuszczalnika, wzorując się na syntezie polioliu $(CS_O+GL)+WE$ (podrozdział 4.3.2.2.). Zachowując proporcje masowe reagentów takie, jakie były użyte podczas syntezy polioliu, zmieszano 4 g CS_O z 15 g GL i ogrzewano do $130\text{ }^{\circ}C$ w celu rozpuszczenia chitozanu, a po upływie 10 min. rozpoczęto badanie przebiegu reakcji za pomocą oznaczania liczby epoksydowej (rys. 23, eksperyment 7). W analogicznej próbie chitozan zastąpiono substancją inertną, cykloheksanonem (eksperyment 8), badając w ten sposób możliwości oligomeryzacji samego glicydołu (rys.23). Po zmieszaniu reagentów CS_O+GL liczba epoksydowa wynosiła $1,0067\text{ mol}/100\text{ g}$, a po osiągnięciu temperatury $130\text{ }^{\circ}C$ zmniejszyła się do $0,6711\text{ mol}/100\text{ g}$, czyli w tych warunkach stopień przereagowania glicydołu wynosił 33,4%. Całkowity stopień przereagowania glicydołu z CS_O uzyskano po 50 minutach. W tym czasie próbka odniesienia (z cykloheksanonem) wykazała wartość liczby epoksydowej po 10 i 50 minutach odpowiednio $0,8879$ i $0,8195\text{ mol}/100\text{ g}$, co w przeliczeniu na stopień przereagowania glicydołu wynosi 11,8% i 18,6%. Oznacza to, że równoległe z reakcją hydroksyalkilowania CS_O zachodziła w niewielkim stopniu

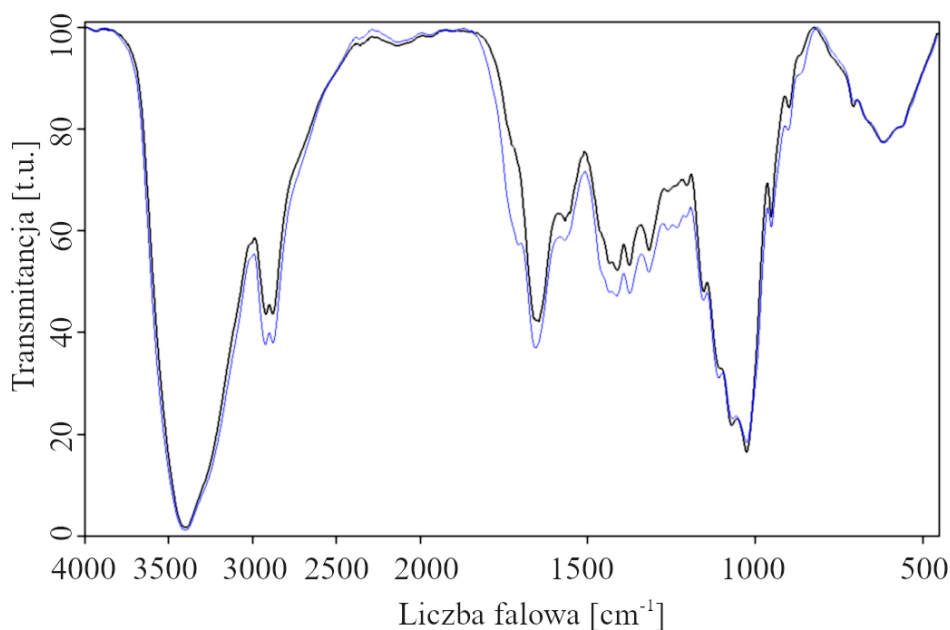
niu oligomeryzacja samego glicydotu (por. rys. 5.7), co potwierdzono za pomocą widma MALDI-ToF (ANEKS tabela A-3).



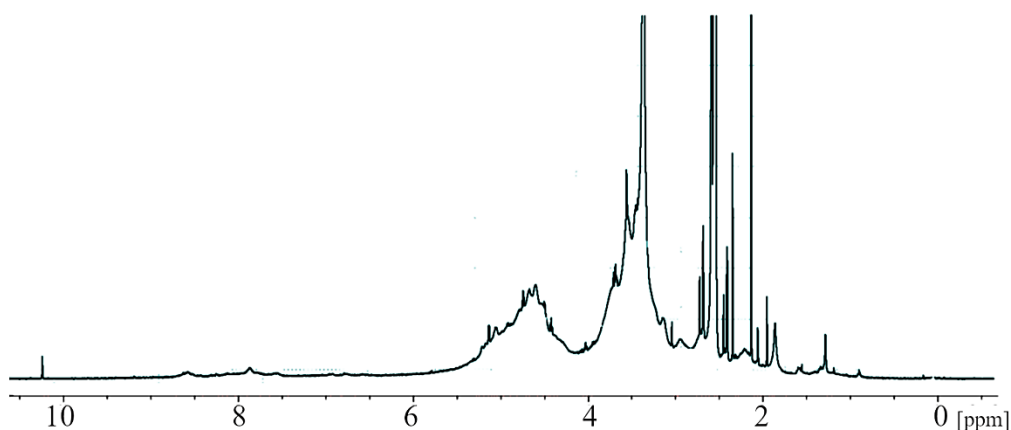
Rys. 23. Zmiana LE w czasie reakcji CS_O+GL (eksperyment 7) i cykloheksanon+GL (eksperyment 8) w temperaturze 130 °C

Przebieg reakcji CS_O z glicydotem badano również analizując widma IR i ^1H-NMR produktu reakcji 1 mola merów CS_O z 1 i 2 molami glicydotu. Ponieważ istniały trudności z wymieszaniem stałego CS_O z tak małą ilością ciekłego glicydotu (GL jedynie zwilżał CS_O), reakcję prowadzono w DMSO w temperaturze 130 °C, a po jej zakończeniu otrzymany produkt wytrącono acetonem i analizowano za pomocą wspomnianych widm. Na widmie IR półproduktu reakcji 1 mola merów CS_O z 1 molem GL ($CS_O:GL=1:1$) (rys. 24) w porównaniu do widma IR CS_O (rys. 11) można zaobserwować zmianę kształtu pasm przy 3400 cm^{-1} odpowiadających drganiom walencyjnym grup aminowych i hydroksylowych. Wyraźnie maleje pasmo pochodzące od drgań deformacyjnych grupy aminowej przy 1520 cm^{-1} , co jednoznacznie wskazuje na reakcję glicydotu z grupami aminowymi. Na widmie IR kolejnego półproduktu $CS_O:GL=1:2$ nie obserwuje się zasadniczych różnic w stosunku do widma $CS_O:GL=1:1$. Można zatem sądzić, że dalsza reakcja następuje głównie z udziałem nieprze-reagowanych grup substratu i półproduktu. Potwierdzeniem takiego przebiegu reakcji jest widmo ^1H-NMR (rys. 25) półproduktu $CS_O:GL=1:1$. Następuje zanik szerokiego, rozmytego sygnału przy 7,0 do 9,0 ppm widocznego na widmie CS_O (rys. 12), pochodzącego od protonów grup aminowych, co wskazuje na reakcję tych grup z GL. Podobnie znikają widoczne na

widmie CS_O sygnały od grup hydroksylowych widoczne w zakresie 5-6 ppm i pojawia się nowy, szeroki sygnał przy 4,1-5,1 ppm w wyniku powstawania nowych grup hydroksylowych w reakcji chitozanu z glicydołem. Sygnały te zanikają po dodaniu ciężkiej wody (ANEKS, rys. A-2).

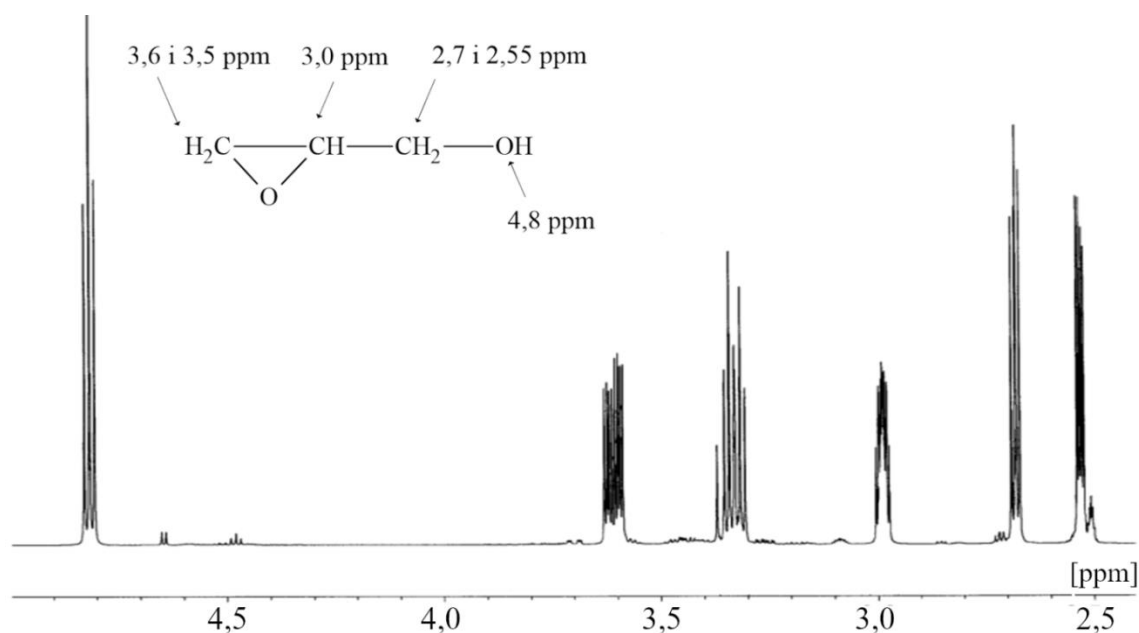


Rys. 24. Widmo IR półproduktów reakcji $CS_O:GL=1:1$ (linia czarna) i $1:2$ (linia niebieska)



Rys. 25. Widmo 1H -NMR produktu reakcji $CS_O:GL=1:1$

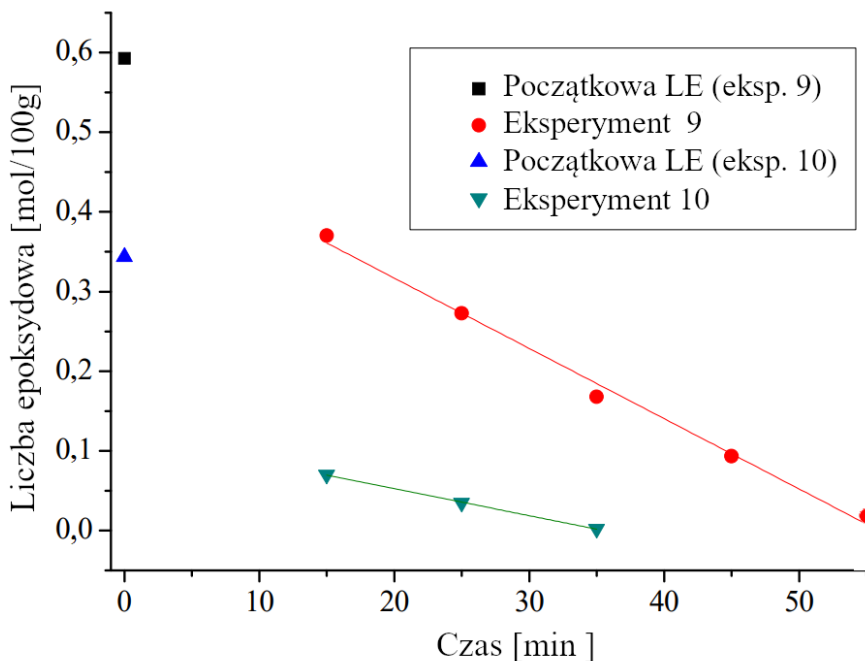
Następuje również zagęszczenie sygnałów w rejonie 3,2-3,5 ppm wskutek powstawania nowych grup metinowych i metylowych w wyniku pęknięcia pierścienia glicydołu. Na rysunku 26 przedstawiono widmo 1H -NMR glicydołu, na którym występuje sygnał przy wartości 3,0 ppm. Na widmie 1H -NMR półproduktu reakcji $CS_O:GL=1:1$ nie spotyka się tego sygnału, co świadczy o reakcji glicydołu z chitozanem.



Rys. 26. Widmo $^1\text{H-NMR}$ glicydolu

Przebieg reakcji CS z GL w środowisku WE (do układu wprowadzono wszystkie składniki razem (CS+GL+WE)) zbadano na chitozanie CS_{RW} i CS_{O} . Nie dodawano węgla potasu, a więc węgiel etylenowy pełnił funkcję rozpuszczalnika w reakcji hydroksyalkilowania chitozanu glicydolem. Reagenty zmieszano w stosunku wagowym zgodnym z ilościami podanymi w syntezie 4.1.1.4 oraz 4.3.2.3., czyli 1,2 g CS_{WS} , 15 g GL i 18 g WE (rys. 27 eksperyment 9) lub 1,2 g CS_{O} , 4,5 g GL, 12 g WE (rys. 27, eksperyment 10). Każdą z mieszanin ogrzewano do $190\text{ }^\circ\text{C}$, w ciągu 15 minut, w celu rozpuszczenia chitozanu, po czym oznaczano liczbę epoksydową. Początkowa liczba epoksydowa układu zawierającego CS_{RW} i CS_{O} wynosiła odpowiednio $0,5927\text{ mol}/100\text{ g}$ i $0,3436\text{ mol}/100\text{ g}$. Po rozpuszczeniu chitozanu (15 minut ogrzewania) stwierdzono, że w eksperymencie 9 przereagowało 37,5% GL ($\text{LE}=0,3704\text{ mol}/100\text{ g}$), a w eksperymencie 10 79,6% GL ($\text{LE}=0,0701\text{ mol}/100\text{ g}$). Większy stopień przereagowania glicydolu zanotowano w przypadku CS_{O} , co może wynikać z jego mniejszej masy cząsteczkowej w porównaniu do CS_{RW} , a w konsekwencji mniejszej lepkości mieszaniny reakcyjnej. W układzie o mniejszej lepkości występuje większe prawdopodobieństwo zderzeń cząsteczek, ze względu na ich większą ruchliwość. Po zakończeniu reakcji z glicydolem zbadano zawartość węgla etylenowego w mieszaninie reakcyjnej, aby ocenić, czy bez dodatku katalizatora związek ten będzie brał udział w reakcji hydroksyalkilowania. Badania wykazały, że w odniesieniu do CS_{RW} zawartość węgla etylenowego maleje z wartości 52,6% po zmieszaniu składników do 48,5% po całkowitym przereagowaniu glicydolu. W wypadku CS_{O} te wyniki maleją z 67,8% do 63,2%, zatem w obu przypadkach występują w pewnym, niewielkim stop-

niu reakcje hydroksyalkilowania węglanem etylenu. Aby je przyspieszyć, po zakończeniu reakcji z glicydołem dodaje się węglan potasu.



Rys. 27. Zmiany LE w czasie reakcji ($CS_{RW}+GL+WE$) (eksperyment 9) i ($CS_O+GL+WE$) (eksperyment 10) w temperaturze 190 °C

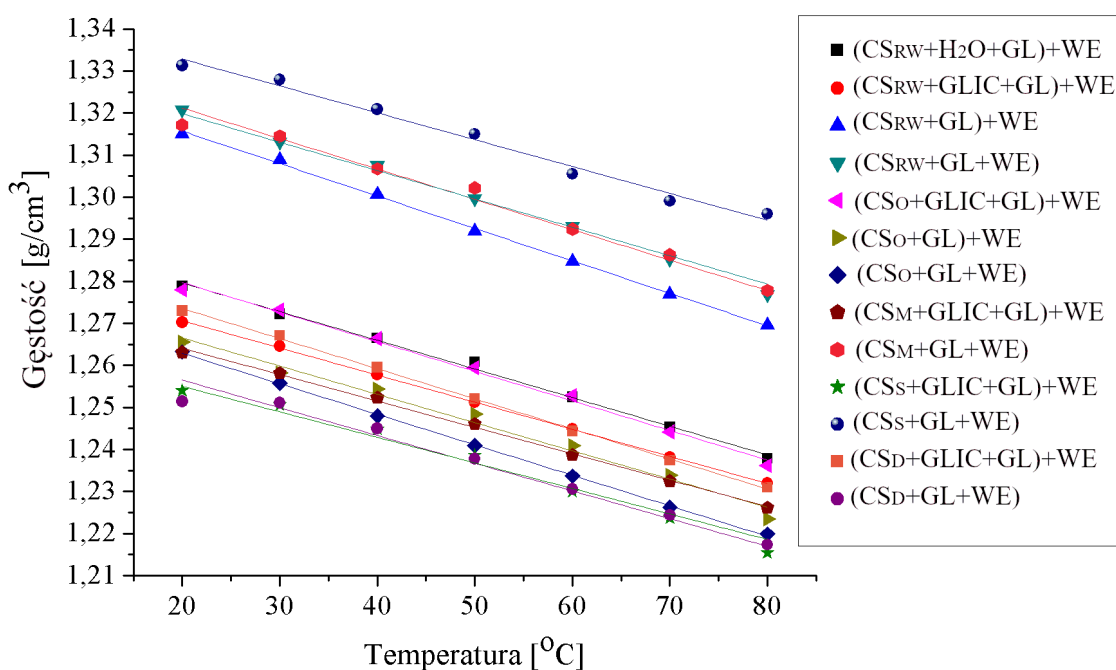
5.5. Właściwości fizyczne polioli

Produkty uzyskane w wyniku reakcji hydroksyalkilowania chitozanów o różnych masach cząsteczkowych poddano badaniom podstawowych właściwości fizycznych: gęstości, lepkości i napięcia powierzchniowego. Oznaczono również ich liczbę hydroksylową. Wartości wymienionych wielkości oznaczonych w temperaturze 20 °C zebrano w tabeli nr 6. Gęstość polioli zawiera się w zakresie 1,2514-1,3313 g/cm³ (tabela 6, rys. 28, ANEKS rys. A-3). Zarówno w wypadku polioli uzyskanych z CS_{RW} jak i chitozanów o większych masach cząsteczkowych (rys. 28) obserwuje się, że większą gęstość wykazują najczęściej poliole ($CS+GL$)+ WE oraz ($CS+GL+WE$) otrzymane w wyniku reakcji hydroksyalkilowania wyłącznie glicydołem i węglanem etylenu. Powodem większej gęstości może być brak pozostałych substancji, tj. glicerolu lub wody, które dodatkowo rozcieńczają układ. Wyjątkiem w przypadku polioli na bazie chitozanów $CS_{M/S/D}$ jest polioli otrzymywany z chitozanu o dużej masie cząsteczkowej ($CS_D+GL+WE$), jednak tutaj zastosowano inne proporcje GL i WE niż w przypadku CS_M oraz CS_S . Odmianą zależność obserwuje się również w przypadku oligomeru chitozanu (rys. 28), gdzie poliole (CS_O+GL)+ WE i ($CS_O+GL+WE$) wykazują mniejszą gęstość niż polioli ($CS_O+GLIC+GL$)+ WE . Być może jest to spowodowane większą ilością wę-

glanu etylenu, użytą do otrzymania tych polioli. Związek ten powoduje wydłużenie łańcuchów węglowych polioli, co przyczynia się do zmniejszenia udziału wiązań wodorowych i w konsekwencji powoduje spadek gęstości ostatecznego produktu.

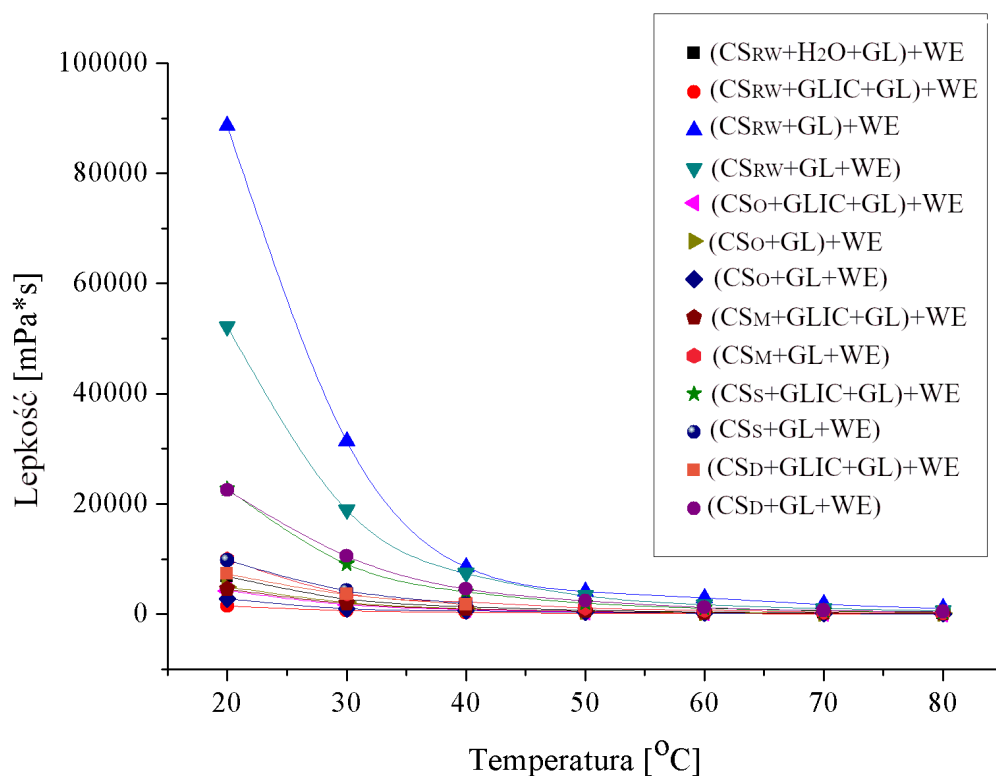
Tabela. 6. Właściwości fizyczne polioli w temperaturze 20 °C

Rodzaj polioliu	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość [mPa·s]	Napięcie powierzchniowe [mN/m]	Liczba hydroksylowa [mg KOH/g]
(CS _{RW} +GL+H ₂ O)+WE	1,2789	6847	41,0	654
(CS _{RW} +GLIC+GL)+WE	1,2702	1475	37,9	560
(CS _{RW} +GL)+WE	1,3150	88612	44,2	409
(CS _{RW} +GL+WE)	1,3208	52176	41,0	493
(CS _O +GLIC+GL)+WE	1,2780	4268	38,6	548
(CS _O +GL)+WE	1,2655	4986	38,6	482
(CS _O +GL+WE)	1,2632	2807	38,1	510
(CS _M +GLIC+GL)+WE	1,2631	4555	38,4	712
(CS _M +GL+WE)	1,3172	9932	34,6	447
(CS _S +GLIC+GL)+WE	1,2540	22717	34,0	677
(CS _S +GL+WE)	1,3313	9755	38,4	428
(CS _D +GLIC+GL)+WE	1,2730	22484	37,0	718
(CS _D +GL+WE)	1,2514	7287	33,8	444



Rys.28. Zmiana gęstości otrzymanych polioli w funkcji temperatury

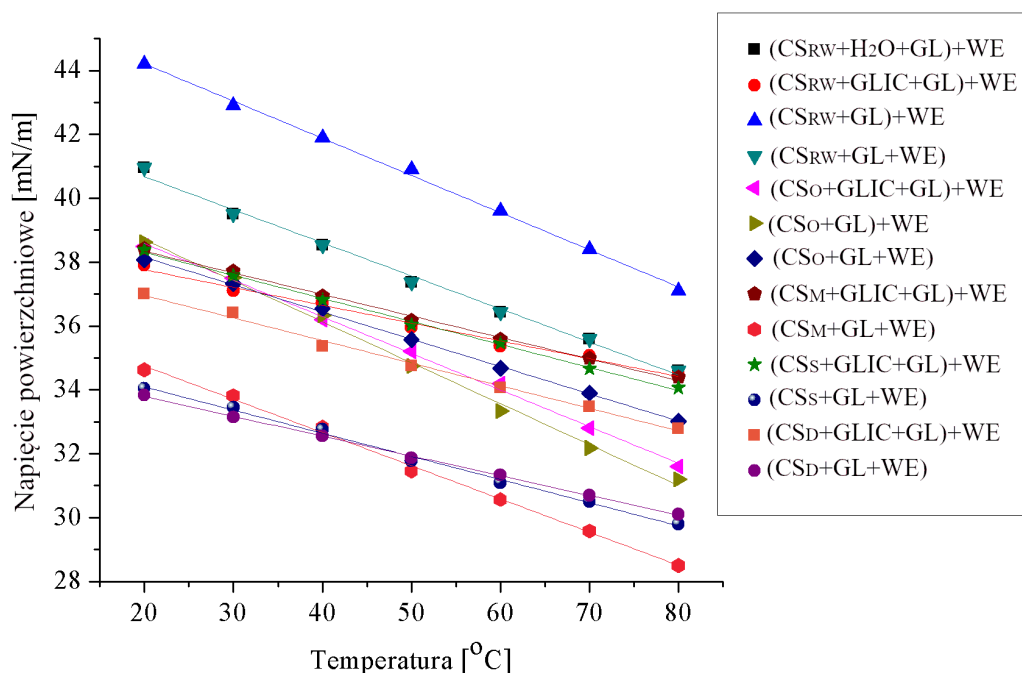
Lepkość polioli zawiera się w zakresie 1475-88612 mPa·s (tabela 6). Na podstawie wykresu (rys. 29, ANEKS rys. A-4), można dostrzec podobną zależność jak w przypadku gęstości.



Rys.29. Zmiana lepkości otrzymanych polioli w funkcji temperatury

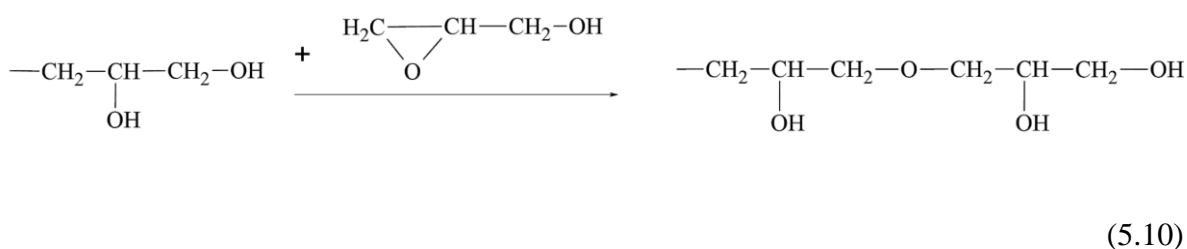
Rozcieńczenie przez dodatek do układu reakcyjnego glicerolu lub wody przyczynia się do obniżenia lepkości produktu, co obserwuje się chociażby w przypadku polioli otrzymanych z CS_{RW} . W wypadku CS_O najmniejszą lepkość wykazywał polioli ($CS_O+GL+WE$), co mogło wynikać z krótszego czasu reakcji, niż w przypadku innych polioli otrzymanych z tego chitozanu. Dłuższy czas reakcji może sprzyjać kondensacji grup hydroksylowych, co skutkuje wzrostem lepkości. W podobny sposób można zinterpretować wartości lepkości polioli o większych masach cząsteczkowych. Reakcje, w których zastosowano dodatek glicerolu, prowadzono dłużej niż te, w których stosowano wyłącznie dodatek glicydołu i węgla etylenowego, stąd też zwiększona lepkość produktów ($CS+GLIC+GL$)+WE.

Wartości napięcia powierzchniowego w zależności od użytego chitozanu i zastosowanej metody mieściły się w zakresie 33,8-44,2 mN/m (tabela 6, rys. 30, ANEKS rys. A-5). Najmniejszymi wartościami napięcia powierzchniowego charakteryzują się polioli ($CS+GL+WE$) otrzymane z CS_M , CS_S i CS_D . Największą wartość uzyskał natomiast polioli ($CS_{RW}+GL$)+WE. Mniejsza wartość napięcia powierzchniowego polioli ułatwia ich spienianie oraz zmniejsza zużycie środka powierzchniowo czynnego w kompozycji. Na przedstawionych wykresach (rys. 28-30) obserwuje się typowe zmiany wspomnianych właściwości fizycznych polioli w funkcji temperatury.



Rys.30. Zmiana napięcia powierzchniowego otrzymanych polioli w funkcji temperatury

Wyznaczono również liczby hydroksylowe otrzymanych polioli. Ich wartości mieściły się w zakresie 409-718 mg KOH/g (tabela 6), co wskazuje na możliwość ich zastosowania do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych. W każdej grupie polioli, tj. otrzymanych z CS_{RW}, CS_O oraz CS_{M/S/D} największą liczbą hydroksylową charakteryzowały się produkty, w których zastosowano trójfunkcyjny glicerol. Duża funkcyjność produktów wynikała również z zastosowania jako czynnika hydroksyalkilującego glicydołu, ponieważ przyłączenie jednej cząsteczki tego związku do łańcucha chitozanu lub półproduktu, skutkowało wprowadzeniem do jego struktury kolejnej grupy hydroksylowej (5.10).



5.6. Otrzymywanie i właściwości pianek poliuretanowych

Uzyskane poliole poddano spienianiu w celu otrzymania z nich sztywnych pianek poliuretanowych. Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu rodzaju polioliu, ilości izocyjanianu, katalizatora, środka powierzchniowo czynnego i czynnika spieniającego na przebieg spieniania. Spienianie prowadzono z udziałem pMDI, stosując dodatek wody, która

była niezbędna do wytworzenia w czasie reakcji dwutlenku węgla, czyli właściwego środka spieniającego. Jako katalizator zastosowano trietyloaminę (TEA). Środkiem powierzchniowo czynnym był Silikon L-6900. Proporcje składników użytych w kompozycjach spienianych oraz przebieg procesu spieniania przedstawiono w tabeli 7. W celu opracowania optymalnego składu kompozycji spienianych przeprowadzono kilka wariantów spieniania, z czego jeden z nich przyjmowano za optymalny (pianka sztywna, małe, równomierne pory). Dla każdego polioliu otrzymano dwa rodzaje pianek poliuretanowych, różniących się zawartością procentową wody, tj. 2 i 3 % w odniesieniu do masy polioliu. Zastosowanie wody poniżej 2% sprawiło, że pianki poliuretanowe charakteryzowały się małym stopniem spienienia, natomiast użycie zbyt dużej ilości wody prowadziło do uzyskania pianek półsztywnych o dużych porach. Ważnym parametrem charakteryzującym piankę poliuretanową jest indeks izocyjanianowy (I_{NCO}), czyli stosunek grup izocyjanianowych do grup hydroksylowych. Wartości I_{NCO} w zależności od polioliu zawierały się zazwyczaj w granicach 1,0-1,3. Wyższe wartości I_{NCO} uzyskano w niektórych kompozycjach spienianych zawierających chitozany o średniej i dużej masie cząsteczkowej, np. w kompozycjach z poliiolem ($CS_S+GL+WE$) zarówno z 2 jak i 3% wody $I_{NCO} = 1,9$, a w przypadku ($CS_D+GLIC+GL$)+WE 2% $I_{NCO} = 1,6$. Wyjątek stanowiła również kompozycja otrzymana z polioliu ($CS_{RW}+GL+WE$) 3%, gdzie I_{NCO} był większy niż w przypadku pozostałych polioliu uzyskanych z chitozanu rozpuszczalnego w wodzie i wynosił 1,5. Zwiększony indeks izocyjanianowy może sugerować zachodzenie reakcji trimeryzacji izocyjanianu katalizowanej przez TEA, w wyniku czego tworzą się pierścienie izocyjanurowe [184]. W dalszej części pracy przedstawiono widmo IR pianki poliuretanowej (rys. 38) otrzymanej z polioliu ($CS_D+GL+WE$) z 3%:wody, na którym można zaobserwować pasma pochodzące od drgań deformacyjnych grup NH i C=O pierścienia izocyjanurowego odpowiednio przy 510 i 770 cm^{-1} . W zaproponowanych kompozycjach spienianych ilość środka powierzchniowo czynnego zawierała się od 3,0 do 5,8 g/100g polioliu, a w odniesieniu do katalizatora TEA od 0,5 do 2,5 g/100 g polioliu. Najmniejszą ilość katalizatora zastosowano w kompozycjach z udziałem polioliu ($CS_{RW}+GL$)+WE spienianego 3% wody oraz ($CS_O+GL+WE$) spienianego 2% wody na 100 g polioliu, których liczba hydroksylowa wynosiła odpowiednio 409 i 510 mg KOH/g polioliu. Zastosowanie mniejszej ilości katalizatora w stosunku do ilości podanej dla optymalnego składu sprawiło, że pianka miała nieregularne, duże pory i była niedotwardzona. Zwiększenie powodowało szybką ekspansję pianki z ograniczeniem jej wzrostu, co wiązało się z obniżeniem jej stopnia spienienia i zwiększeniem gęstości pozornej. Wydawało się, że poliiole o dużej funkcyjności powinny wymagać zastosowania mniejszej ilości TEA. Jednak analizując podane w tabeli 7 składy kompozycji opracowane na

Tabela 7. Optymalny skład kompozycji spienianych

Pianka otrzymana z polioliu	Kompozycja spieniana [g/100 g polioliu]				I _{NCO}	Przebieg procesu spieniania		
	pMDI	Woda	Silikon L-6900	TEA		t _k [s]	t _w [s]	t _s [s]
(CS _{RW} +H ₂ O+GL)+WE	180	2	3,0	2,0	1,1	28	22	5
	190	3	3,9	1,7	1,2	33	46	4
(CS _{RW} +GLIC+GL)+WE	178	2	3,0	0,8	1,3	55	54	5
	180	3	3,0	0,8	1,3	59	56	5
(CS _{RW} +GL)+WE	110	2	3,9	0,9	1,1	40	43	14
	120	3	3,9	0,5	1,1	72	59	26
(CS _{RW} +GL+WE)	150	2	3,9	2,7	1,2	24	20	11
	185	3	3,9	2,2	1,5	21	30	14
(CS _O +GLIC+GL)+WE	175	2	2,9	1,3	1,3	44	30	1
	180	3	3,9	1,2	1,3	44	43	8
(CS _O +GL)+WE	135	2	5,8	0,7	1,1	41	33	10
	155	3	4,8	0,9	1,2	43	39	10
	165	4	4,8	0,9	1,0	40	39	10
(CS _O +GL+WE)	155	2	5,8	0,5	1,0	38	30	9
	160	3	5,8	1,2	1,0	31	34	5
(CS _M +GLIC+GL)+WE	150	2	5,0	0,8	0,9	33	64	1
	195	3	5,0	0,8	1,1	54	44	1
(CS _M +GL+WE)	210	2	4,0	1,6	1,3	21	22	1
	210	3	4,0	1,5	1,4	19	24	1
(CS _S +GLIC+GL)+WE	210	2	4,0	1,8	1,2	40	27	1
	230	3	4,0	1,8	1,3	42	37	1
(CS _S +GL+WE)	170	2	4,0	2,0	1,9	20	14	1
	195	3	4,0	2,0	1,9	23	24	1
(CS _D +GLIC+GL)+WE	210	2	5,0	1,6	1,6	46	26	1
	230	3	4,0	1,3	1,3	22	23	1
(CS _D +GL+WE)	180	2	5,0	1,3	1,3	22	21	1
	190	3	5,0	1,3	1,3	21	19	1

gdzie: t_k- czas kremowania, t_w- czas wzrostu, t_s- czas schnięcia

poliolach o liczbie hydroksylowej powyżej 550 mg KOH/g (a więc głównie na tych, które zawierały w swoim składzie glicerol) można dostrzec niezgodność tej zależności, np. polioli (CS_S+GLIC+GL)+WE (LOH = 677 mg KOH/g) i (CS_D+GLIC+GL)+WE (LOH = 718 mg KOH/g) wymagają użycia 1,6 g TEA/100 g polioliu, podczas gdy najlepsze pianki z polioliu (CS_{RW}+GLIC+GL)+WE (LOH = 560 mg KOH/g) uzyskuje się przy zastosowaniu 0,8 g TEA/100 g polioliu. Może to wynikać z dużej lepkości polioliu uzyskiwanych z chitozanów o większych masach cząsteczkowych i małej ruchliwości ich cząsteczek, nie jest to jednak regułą, ponieważ w przypadku polioliu (CS_M+GLIC+GL)+WE (LOH = 712 mg KOH/g) rów-

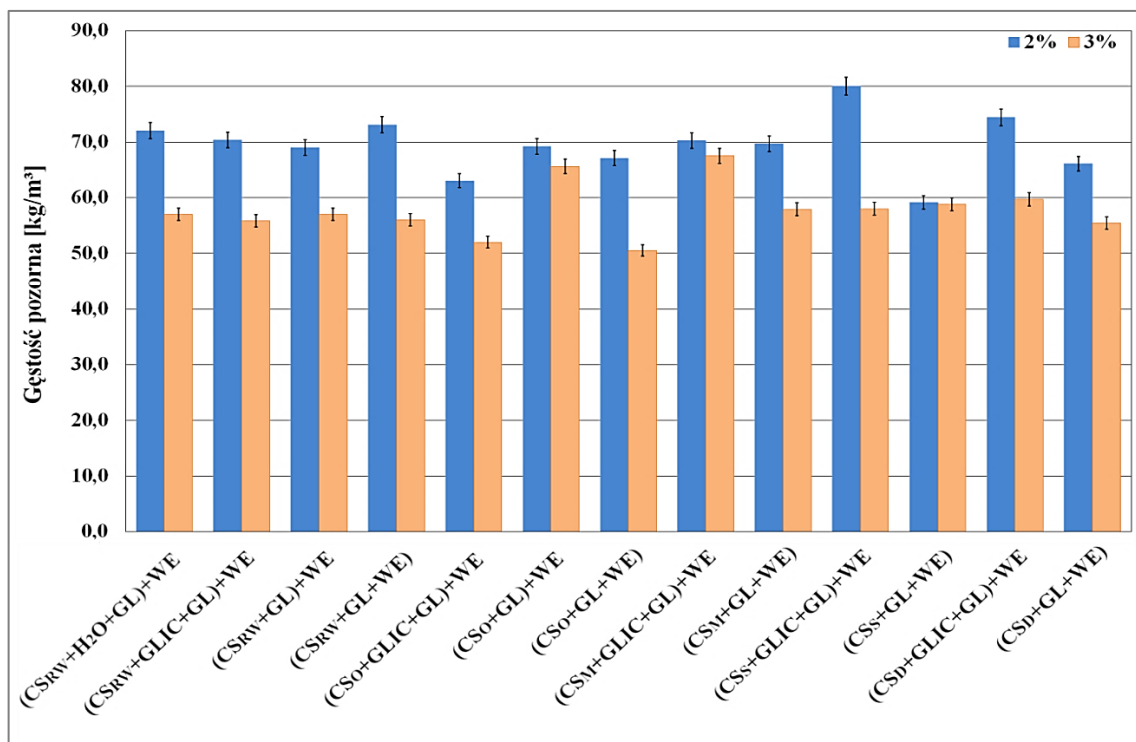
niez stosuje się 0,8 g TEA/100 g polioliu. Przytoczone przykłady wskazują na mały wpływ liczby hydroksylowej polioliu na ilość użytego katalizatora.

Przebieg procesu spieniania badano mierząc czasy kremowania, wzrostu i spieniania kompozycji. Czasy kremowania malały wraz ze wzrostem ilości katalizatora w kompozycjach spienianych - $t_k = 20-33$ s uzyskiwano przy zawartości TEA w kompozycji 1,2-2,7 g/100 g polioliu. Podobną zależność obserwowano w przypadku czasów wzrostu. Pianki, do których użyto polioli o dużej liczbie hydroksylowej, charakteryzują się natychmiastowym czasem schnięcia. Wynika to z obecności dużej liczby grup hydroksylowych w polioliu i wskutek tego jego zwiększonej reaktywności.

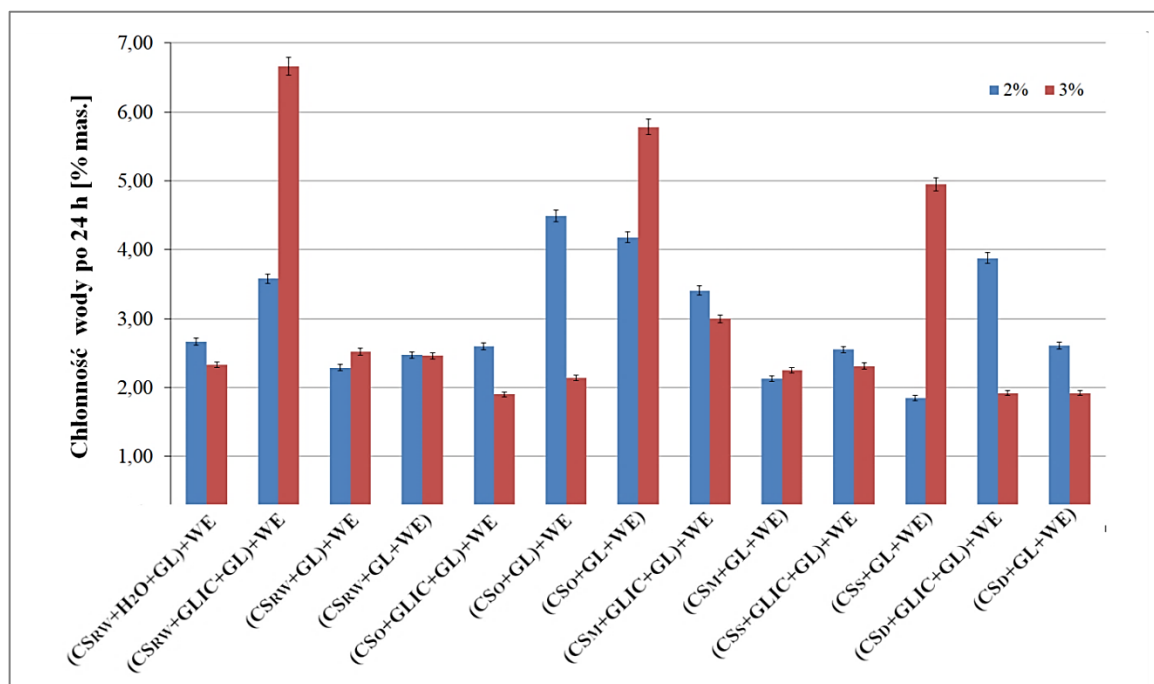
5.7. Właściwości pianek poliuretanowych

Otrzymane pianki poliuretanowe poddano badaniom podstawowych właściwości fizycznych takich jak: gęstość pozorna, chłonność wody, stabilność wymiarów w podwyższonej temperaturze, współczynnik przewodzenia ciepła, odporność termiczna w temperaturze 150 i 175 °C oraz określono wielkość ich porów. Gęstość uzyskanych pianek zależała od rodzaju zastosowanego polioliu i ilości użytej w kompozycji spienianej wody (rys. 31, tabela 8). Gęstość pozorna ma wpływ na szereg późniejszych właściwości pianek poliuretanowych. Pianki o małej gęstości (poniżej 30 kg/m³) są korzystne ze względów ekonomicznych, jednak cechują się pogorszoną stabilnością wymiarów oraz właściwościami termoizolacyjnymi [185]. Wartości gęstości pozornej pianek otrzymanych z chitozanu zawierały się w przedziale od 50,5 kg/m³ (pianka z polioliu (CS_O+GL+WE) 3% H₂O) do 80,0 kg/m³ (pianka z polioliu (CS_M+GLIC+GL)+WE, 2% H₂O). W literaturze [185] podaje się, że typowe sztywne pianki poliuretanowe charakteryzują się (w zależności od metody wytwarzania) gęstością ok. 28-60 kg/m³ lub 60-80 kg/m³ (w przypadku pianek otrzymywanych metodą natryskową). Pianki otrzymywane na bazie chitozanów, zawierające 2% wody, charakteryzowały się mniejszym stopniem spienienia, w związku z czym wykazywały większą gęstość pozorną w porównaniu do pianek otrzymanych z tego samego polioliu, ale z 3% wody. Gęstość pozorna na poziomie 30-60 kg/m³ jest charakterystyczna dla pianek o strukturze zamkniętokomórkowej [186]. Większość pianek wykazywała małą chłonność wody po upływie 24 h (poniżej 4%) (rys. 32, tabela 8.), co jest korzystne w przypadku ich późniejszego zastosowania jako materiałów termoizolacyjnych stosowanych na zewnątrz budynków, wystawionych na działanie czynników atmosferycznych i zmieniającej się wilgotności otoczenia. Wyjątek stanowiły pianki otrzymane z polioliu (CS_{RW}+GLIC+GL)+WE z 3% wody (6,66% po 24 h), (CS_O+GL+WE) z 3% wody (5,78 % po 24 h) oraz (CS_S+GL+WE) z 3% wody (ok. 5% po 24 h). Mała chłonność

wody wynikała z obecności porów zamkniętych w strukturze pianki, co potwierdzono za pomocą badań wykonanych mikroskopem optycznym.



Rys. 31. Gęstość pianek poliuretanowych otrzymanych z polioli opisanych pod wykresem (oznaczona z błędem 2,0%)



Rys. 32. Chłonność wody pianek poliuretanowych otrzymanych z polioli opisanych pod wykresem po 24 godzinach (oznaczona z błędem 1,9%)

Tabela 8. Niektóre właściwości fizyczne pianek poliuretanowych

Pianka otrzymana z poliolu	Woda [%]	Gęstość [kg/m ³]	Chłonność wody [% obj.]			Współczynnik przewodzenia ciepła [W/m·K]
			5 min	3 h	24 h	
(CS _{RW} +H ₂ O+GL)+WE	2	72,0	1,66	1,97	2,67	0,0243
	3	57,0	0,82	1,61	2,33	0,0329
(CS _{RW} +GLIC+GL)+WE	2	70,3	0,56	1,59	3,58	0,0231
	3	55,8	2,24	4,20	6,66	0,0245
(CS _{RW} +GL)+WE	2	69,0	0,80	1,30	2,29	0,0366
	3	57,0	0,59	1,59	2,52	0,0356
(CS _{RW} +GL+WE)	2	73,1	0,45	1,67	2,47	0,0226
	3	56,0	0,74	1,52	2,46	0,0345
(CS _O +GLIC+GL)+WE	2	63,0	1,82	2,24	2,60	0,0269
	3	52,0	1,34	1,68	1,90	0,0321
(CS _O +GL)+WE	2	69,2	1,34	2,88	4,49	0,0351
	3	65,6	1,58	2,04	2,14	0,0314
(CS _O +GL+WE)	2	67,1	0,89	2,79	4,18	0,0333
	3	50,5	1,67	3,75	5,78	0,0350
(CS _M +GLIC+GL)+WE	2	70,2	0,52	1,05	3,41	0,0310
	3	67,5	0,57	0,98	3,00	0,0241
(CS _M +GL+WE)	2	69,7	0,34	0,99	2,13	0,0235
	3	57,9	0,47	0,85	2,25	0,0272
(CS _S +GLIC+GL)+WE	2	80,0	0,60	1,44	2,55	0,0232
	3	58,0	0,50	1,25	2,31	0,0236
(CS _S +GL+WE)	2	59,1	0,40	0,93	1,85	0,0247
	3	58,8	0,41	2,00	4,95	0,0232
(CS _D +GLIC+GL)+WE	2	74,4	0,66	2,22	3,88	0,0285
	3	59,7	0,35	0,99	1,92	0,0223
(CS _D +GL+WE)	2	66,1	0,86	1,34	2,61	0,0240
	3	55,4	0,85	1,44	1,92	0,0277

Średnie wartości wielkości porów w otrzymanych piankach PU zamieszczono w tabeli 9. Ze względu na owalny kształt porów podawano wymiar dłuższej i krótszej średnicy. Zmierzone również średnią grubość ścianki komórek. W większości przypadków obserwowano, że zwiększenie ilości wody w kompozycji spienianej z 2 do 3% powoduje wydłużanie się komórek i zmniejszenie grubości ścianek porów, czego powodem może być większa ilość wydzielającego się gazu CO₂. Obserwuje się wyjątki, np. pianki otrzymane z poliolu (CS_O+GL+WE) i (CS_D+GLIC+GL)+WE z 3 % wody, charakteryzują się mniejszymi porami niż ich odpowiedniki z 2% H₂O. Może to wynikać z szybkiego przebiegu procesu sieciowania podczas

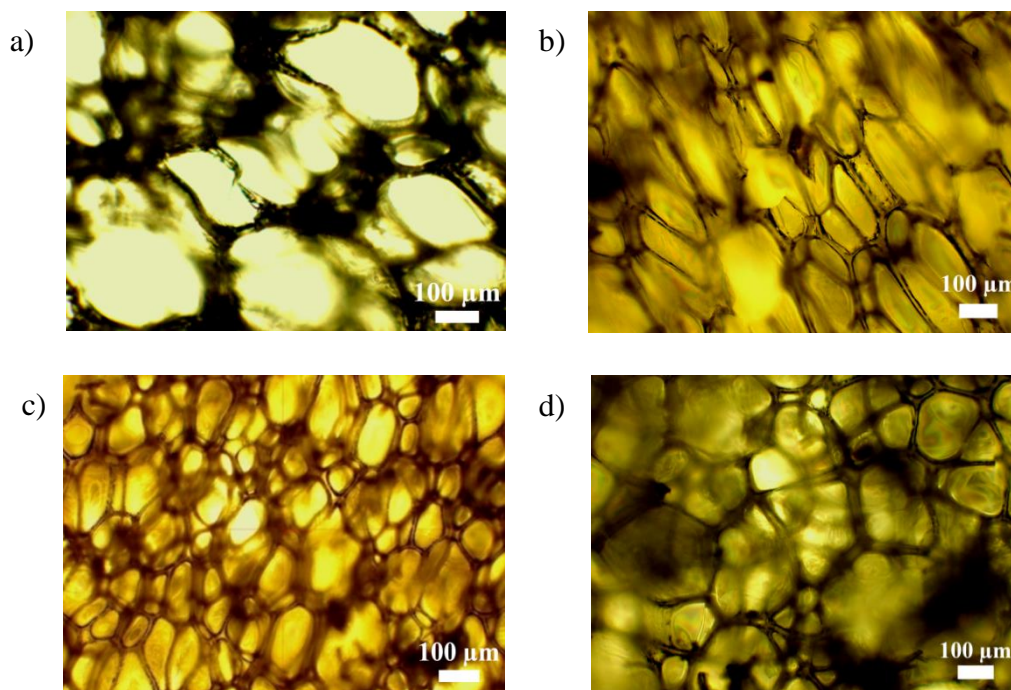
otrzymywania pianek, wynikającego z dużej liczby hydroksylowej tych polioli. Obserwowano, że pory miały głównie kształt eliptyczny, w niektórych przypadkach był on zbliżony do kształtu sferycznego, np. (CS_O+GL)+WE 2%, (CS_S+GLIC+GL)+WE 2% i (CS_S+GL+WE) 3%. Zdjęcia struktury komórkowej przedstawiono na rysunku 33 i w ANEKSIE (rys. A-6 do A-16).

Tabela 9. Wielkość porów otrzymanych pianek poliuretanowych

Pianka otrzymana z polioliu	Woda [%]	Dłuższa średnica [μm]	Krótsza średnica [μm]	Grubość ścianki komórkowej [μm]
(CS _{RW} +H ₂ O+GL)+WE	2	149±16	129±23	7±1
	3	237±35	85±35	15±2
(CS _{RW} +GLIC+GL)+WE	2	169±17	80±12	11±1
	3	261±36	149±12	26±7
(CS _{RW} +GL)+WE	2	209±17	152±23	20±2
	3	321±55	96±15	9±2
(CS _{RW} +GL+WE)	2	305±65	84±18	12±2
	3	230±24	146±30	10±1
(CS _O +GLIC+GL)+WE	2	129±16	95±12	15±3
	3	342±55	172±34	14±2
(CS _O +GL)+WE	2	148±23	123±20	19±4
	3	109±33	71±8	12±3
(CS _O +GL+WE)	2	265±53	115±25	18±3
	3	192±71	122±19	18±5
(CS _M +GLIC+GL)+WE	2	143±24	102±14	23±3
	3	164±30	127±19	15±2
(CS _M +GL+WE)	2	106±15	76±12	13±3
	3	146±25	130±20	10±2
(CS _S +GLIC+GL)+WE	2	71±18	76±18	8±1
	3	130±46	91±39	13±3
(CS _S +GL+WE)	2	91±19	65±11	12±2
	3	118±30	102±29	10±3
(CS _D +GLIC+GL)+WE	2	308±95	156±68	20±4
	3	142±24	101±35	9±2
(CS _D +GL+WE)	2	251±58	101±33	15±4
	3	133±24	96±16	14±3

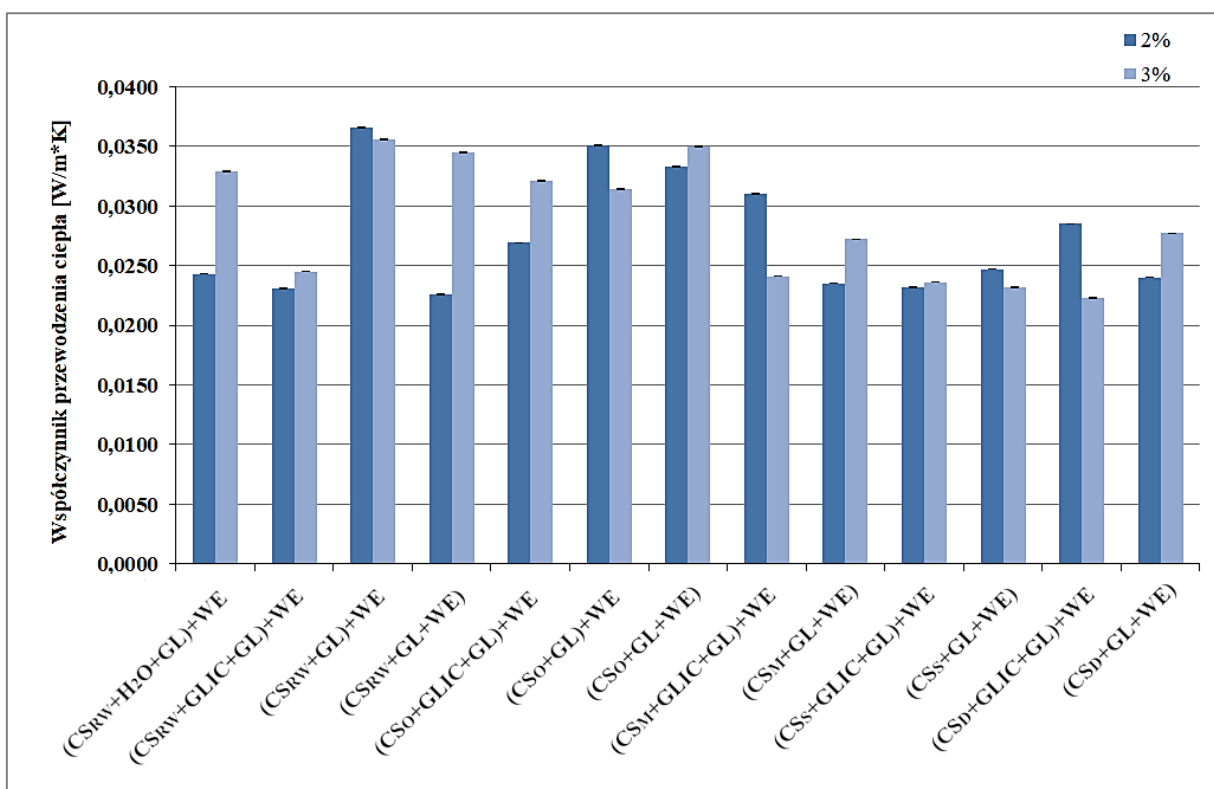
Średnie wielkości porów zawierały się od 71 do 321 μm, natomiast grubość ścianek mieściła się w zakresie 7-26 μm. Wielkość porów ma wpływ na chłonność wody. Pianki zawierające mniejsze pory charakteryzują się małą absorpcją wody (np. pianki otrzymane z polioliu (CS_S+GL+WE) 2%, (CS_D+GL+WE) 3% i (CS_D+GLIC+GL)+WE 3%), co jest korzystniejsze w przypadku sztywnych pianek poliuretanowych (tabela 8, rys. 32). Pianki z mniejszymi, bardziej owalnymi porami charakteryzowały się również większą wytrzymałością na

ściskanie, np. pianki z polioli ($CS_S+GLIC+GL$)+WE 2%, ($CS_M+GLIC+GL$)+WE 2% i ($CS_S+GLIC+GL$)+WE z 2 i 3% wody (tabela 11 w dalszej części pracy).



Rys.33. Zdjęcia struktury komórkowej pianek poliuretanowych uzyskanych z polioli: ($CS_{RW}+H_2O+GL$)+WE: 2% a) i 3% b) wody oraz ($CS_{RW}+GLIC+GL$)+WE: 2% c) i 3% d) wody

Omówione wcześniej wyniki gęstości pozornej, mała chłonność wody wskazująca na strukturę zmkniętokomórkową otrzymanych pianek oraz małe rozmiary porów świadczą o dobrych właściwościach termoizolacyjnych pianek poliuretanowych. Aby potwierdzić tę hipotezę oznaczono współczynnik przewodzenia ciepła λ (tabela 8, rys. 34). Typowa sztywna pianka poliuretanowa powinna charakteryzować się dobrymi właściwościami termoizolacyjnymi, a wartość współczynnika przewodzenia ciepła powinna wynosić około 0,0260 W/m·K [187]. Wyniki zbliżone do wspomnianej wartości λ obserwowano w większości otrzymanych pianek. W wypadku pianek zawierających mery oligomeru chitozanu oraz niektórych kompozycji otrzymanych z polioli ($CS_{RW}+H_2O+GL$)+WE 3%, ($CS_{RW}+GL$)+WE 2 i 3%, ($CS_{RW}+GL+WE$) 3% oraz ($CS_M+GLIC+GL$)+WE 2% obserwowano nieco większe wartości współczynnika wynoszące 0,0300-0,0360 W/m·K. Nadal są to jednak wartości mieszczące się w wynikach uzyskiwanych dla materiałów termoizolacyjnych [188]. Dobre właściwości termoizolacyjne uzyskanych pianek mogły również wynikać z zastosowania jako gazu spieniającego dwutlenku węgla, który charakteryzuje się małym współczynnikiem przewodzenia ciepła [185].



Rys. 34. Współczynnik przewodzenia ciepła pianek poliuretanowych otrzymanych z polioli opisanych pod wykresem (błąd pomiaru 0,2%)

Pianki poliuretanowe poddano badaniom stabilności wymiarów w temperaturze 150 °C. Zmiany wymiarów po 40 godzinach wygrzewania mieściły się w zakresie -5,56 do +3,02% (tabela 10). Obserwowano, że pod wpływem podwyższonej temperatury próbki kurczyły się lub wydłużały. W przypadku niektórych próbek obserwowano zmniejszenie wymiarów w jednym kierunku i wydłużenie w innym, np. w piankach otrzymanych z polioli (CS_{RW}+GLIC+GL)+WE 3% i (CS_O+GLIC+GL)+WE 2%. Podobne wyniki uzyskano w przypadku sztywnych pianek poliuretanowych otrzymywanych z innych surowców naturalnych, np. skrobi i celulozy [7, 8].

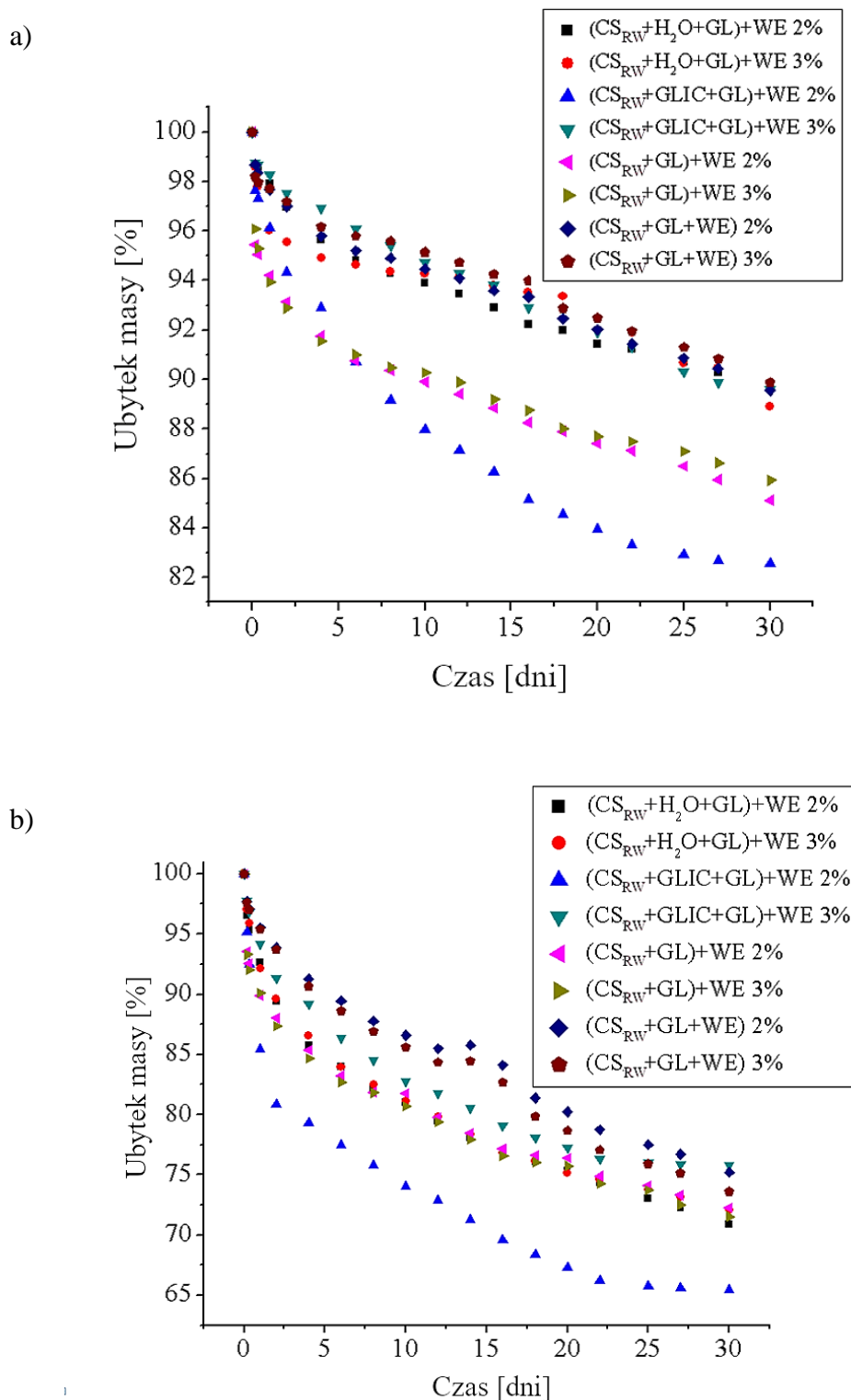
Wg literatury chitozan jest polimerem o dużej stabilności termicznej dochodzącej do 280°C [189], dlatego też przypuszczano, że pianki otrzymane z jego udziałem będą się charakteryzować dobrą odpornością na działanie podwyższonej temperatury. W tym celu wykonano badania, podczas których mierzono ubytek masy pianek w czasie ich miesięcznego wygrzewania w temperaturze 150 i 175 °C (rys. 35 a i b, ANEKS rys. A-17 i 18). Przebieg zależności ubytku masy w funkcji temperatury był podobny - największy ubytek masy obserwowano w początkowych dniach wygrzewania i był on spowodowany odparowywaniem z pianki katalizatora TEA, wilgoci, ewentualnie małocząsteczkowych produktów reakcji. W tabeli 11 zebrano wartości ubytku masy każdej badanej pianki po 30 dniach wygrzewania.

Tabela 10. Stabilność wymiarów otrzymanych pianek poliuretanowych w temperaturze 150 °C

Pianki otrzymane z polioliu	Woda [%]	Stabilność wymiarów w T=150 °C					
		Długość		Szerokość		Wysokość	
		20 h	40 h	20 h	40 h	20 h	40 h
(CS _{RW} +H ₂ O+GL)+WE	2	-2,27	-2,82	-1,14	-0,97	+2,95	+1,22
	3	-0,80	-0,67	-0,88	-1,38	-4,25	-2,30
(CS _{RW} +GLIC+GL)+WE	2	-0,28	-0,61	-0,92	-3,66	-0,19	-1,57
	3	-1,16	-1,08	+0,75	+0,56	-0,11	-2,67
(CS _{RW} +GL)+WE	2	+1,20	+0,29	+2,04	+1,47	+2,45	+1,76
	3	-1,66	-1,33	+1,38	-0,81	-2,41	-2,78
(CS _{RW} +GL+WE)	2	-1,00	-1,09	-1,09	-0,65	-1,18	-1,64
	3	-0,62	-0,62	-0,51	-0,55	-1,35	-0,90
(CS _O +GLIC+GL)+WE	2	-0,50	-0,60	+0,74	+1,15	-0,86	-2,82
	3	+0,85	+1,35	+1,36	+0,24	+0,76	+2,04
(CS _O +GL)+WE	2	-2,74	-3,33	-2,06	-3,12	-0,88	-1,86
	3	-0,42	-1,29	-1,83	-4,19	-1,44	-2,40
(CS _O +GL+WE)	2	-3,61	-3,90	-4,64	-5,56	+3,90	+1,66
	3	-2,94	-3,96	-3,59	-5,02	1,01	-2,59
(CS _M +GLIC+GL)+WE	2	-2,65	-2,63	-3,85	-3,97	-2,35	-2,52
	3	-3,52	-4,78	-4,77	-3,99	-3,10	-4,45
(CS _M +GL+WE)	2	-0,65	-0,59	-0,75	-0,41	+2,34	+3,02
	3	+0,71	+0,89	-0,20	+1,09	-0,07	+1,30
(CS _S +GLIC+GL)+WE	2	+0,31	+0,14	-1,22	-1,31	1,18	+0,54
	3	-0,98	+0,59	-4,54	-0,23	-8,32	+0,95
(CS _S +GL+WE)	2	+0,09	-0,11	-0,50	-0,68	-0,65	-0,19
	3	+0,28	-1,48	-0,95	-0,08	-1,14	-1,18
(CS _D +GLIC+GL)+WE	2	-0,59	+2,87	-0,99	-3,64	-2,94	-4,41
	3	-0,28	-0,09	-1,16	-0,89	-0,07	-0,07
(CS _D +GL+WE)	2	-0,63	-0,65	-1,16	-1,48	-1,90	-0,78
	3	-2,63	-0,75	-1,38	-0,68	-1,45	-0,75

W temperaturze 150 °C mieścił się on w zakresie 5,1-18,9% (tabela 11). W przypadku pianek otrzymanych z CS_{RW} w temperaturze 150 °C najmniejszy ubytek masy, wynoszący około 10-11% obserwowano w piankach otrzymanych z polioli (CS_{RW}+H₂O+GL)+WE oraz (CS_{RW}+GL+WE). Jeszcze mniejszy ubytek masy zanotowano w piankach zawierających polioli otrzymany z oligomeru chitozanu w środowisku glicerolu (CS_O+GLIC+GL)+WE, w zależności od zawartości wody w kompozycji wynosiły one 5,9% (2% wody) i 6,1% (3% wody). Większe wartości obserwowano w wypadku PUR otrzymanych z polioli na bazie oligomeru chitozanu (CS_O+GL)+WE (15,4% przy 2% wody oraz 12,0% przy 3% wody) i (CS_O+GL+WE) (17,7% i 18,9% odpowiednio przy udziale 2 i 3% wody). W przypadku pozostałych pianek uzyskiwanych z polioli syntezowanych z chitozanów o większych masach cząsteczkowych (CS_{M/S/D}), wartości ubytku były najczęściej poniżej 10%, a najlepszą odpor-

nością termiczną na poziomie 5,1-8,7% charakteryzowały się pianki otrzymane z polioli ($CS_{M/S/D}+GL+WE$) z 2 i 3% wody oraz ($CS_{S/D}+GLIC+GL$)+WE z 2 i 3% wody.



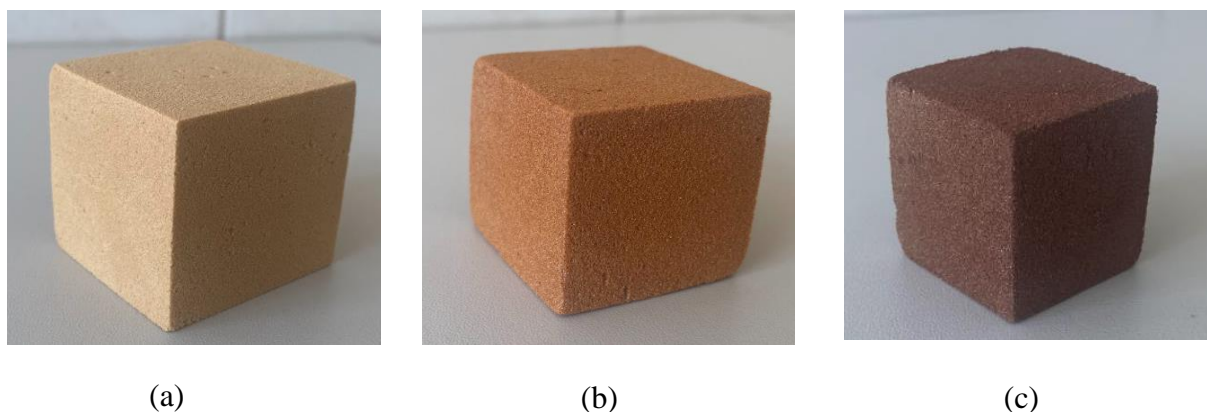
Rys. 35. Ubytek masy pianek poliuretanowych w temperaturze 150 °C a) i 175°C b) uzyskanych z polioli otrzymanych z CS_{RW} (w okienku podano nazwy polioli i ilość wody użytej do spienienia kompozycji)

Tabela.11. Odporność termiczna i wytrzymałość na ściskanie pianek poliuretanowych

Pianka otrzymana z polioliu	Woda [%]	Ubytek masy w temperaturze		Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		
		150 °C	175 °C	przed wygrzewaniem	po wygrzewaniu	
					150 °C	175 °C
(CS _{RW} +H ₂ O+GL)+WE	2	10,4	29,1	0,353	0,649	0,791
	3	11,1	27,9	0,337	0,510	0,283
(CS _{RW} +GLIC+GL)+WE	2	17,4	34,6	0,513	0,694	0,791
	3	10,4	24,2	0,337	0,510	0,238
(CS _{RW} +GL)+WE	2	14,9	27,7	0,119	0,271	0,373
	3	14,1	28,5	0,203	0,235	0,219
(CS _{RW} +GL+WE)	2	10,4	24,8	0,283	0,336	0,328
	3	10,1	26,4	0,227	0,249	0,248
(CS _O +GLIC+GL)+WE	2	5,9	22,6	0,403	0,435	0,463
	3	6,1	28,7	0,229	0,301	0,314
(CS _O +GL)+WE	2	15,4	34,6	0,241	0,340	0,387
	3	12,0	34,1	0,200	0,323	0,270
(CS _O +GL+WE)	2	17,7	34,9	0,233	0,300	0,267
	3	18,9	37,2	0,202	0,236	0,483
(CS _M +GLIC+GL)+WE	2	11,4	Def.	0,352	0,496	-
	3	12,6	28,1	0,185	0,362	0,304
(CS _M +GL+WE)	2	6,0	21,5	0,475	0,430	0,302
	3	5,1	19,6	0,209	0,284	0,474
(CS _S +GLIC+GL)+WE	2	6,5	27,8	0,578	0,944	0,908
	3	5,4	18,7	0,343	0,409	1,170
(CS _S +GL+WE)	2	7,2	27,6	0,278	0,490	0,908
	3	8,7	26,2	0,231	0,468	0,278
(CS _D +GLIC+GL)+WE	2	7,2	19,3	0,532	0,757	1,102
	3	6,6	19,2	0,381	0,516	1,233
(CS _D +GL+WE)	2	8,5	23,9	0,302	0,415	1,021
	3	8,5	22,6	0,316	0,420	0,421

Podobne wyniki uzyskiwano w przypadku termostabilnych pianek poliuretanowych otrzymywanych z polioli zawierających w swojej strukturze pierścienie azacykliczne (izocyjanurowe i purynowe) [190]. Wspomniane pianki charakteryzowały się również dobrą odpornością termiczną w temperaturze 175°C (18,7-28,1%). Duża odporność termiczna tych pianek może wynikać zarówno z obecności długich łańcuchów chitozanu o większych masach cząsteczkowych oraz dużej liczby hydroksylowej niektórych polioli (głównie tych zawierających w swoim składzie glicerol). Przyczyną dobrej odporności termicznej mogła być również odpowiednia zawartość chitozanu w niektórych kompozycjach, np. (CS_{RW}+H₂O+GL)+WE (5,1%), (CS_{RW}+GL+WE) (4,8%), (CS_M+GL+WE) i (CS_S+GL+WE) (4,25%). Warto również wspomnieć o możliwości występowania w otrzymanych piankach poliuretanowych pierścieni izocyjanurowych, które są stabilne w temperaturze 150-200 °C, dzięki czemu pianki charakte-

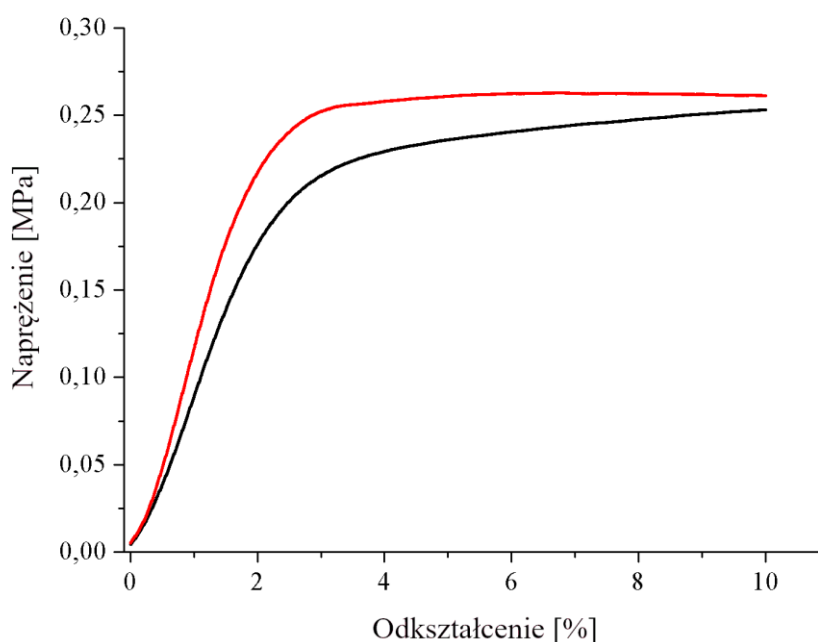
ryzują się polepszoną odpornością termiczną [184] w porównaniu do typowych sztywnych pianek poliuretanowych, które wykazują odporność termiczną do 90-100 °C, natomiast powyżej tej temperatury tracą swoje właściwości użytkowe [184, 185]. Pianki w wyniku ekspozycji w podwyższonej temperaturze zachowały swoją sztywną strukturę. Wygląd pianek niewygrzewanych i po miesięcznej ekspozycji w podwyższonej temperaturze przedstawiono na rysunku 36.



Rys. 36. Wygląd pianek poliuretanowych: niewygrzewanej (a), wygrzewanej w temperaturze: 150 °C (b), 175 °C (c)

Zbadano wytrzymałość na ściskanie otrzymanych pianek, zarówno sezonowanych w temperaturze pokojowej, jak i poddanych ekspozycji w podwyższonej temperaturze (tabela 11). Uzyskane wartości były typowe dla sztywnych pianek poliuretanowych i mieściły się w większości w zakresie 0,119-0,316 MPa. Większymi wartościami wytrzymałości, powyżej 0,330 MPa charakteryzowały się pianki uzyskane z polioliu otrzymanych z glicerolu i spienione w obecności 2% wody. Największą wytrzymałością charakteryzowała się pianka z polioliu (CS_S+GLIC+GL)+WE 2% (0,578 MPa). Obecność glicerolu zwiększała prawdopodobieństwo usieciowania takich materiałów wskutek jego reakcji z glicydołem i tworzenia wielowodorotlenowych produktów, na co wskazywała duża wartość liczby hydroksylowej. Pianki zawierające 2% wody wykazywały na ogół większą wytrzymałość na ściskanie, ze względu na większą gęstość pozorną w porównaniu do pianek spienianych 3% wody. Wytrzymałość na ściskanie zależy również od kształtu porów i grubości ich ścianek. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że pianki mające pory bardziej sferyczne jak i również te charakteryzujące się grubszą ścianką wykazują większą wytrzymałość na ściskanie, np. pianki z polioliu (CS_S+GLIC+GL)+WE 2%, (CS_M+GLIC+GL)+WE 2%, (CS_S+GLIC+GL)+WE z 2 i 3% wody oraz pianka z polioliu (CS_M+GL+WE) 2%.

Na rysunku 37 przedstawiono wykres zależności naprężenia od odkształcenia niewygrzewanych pianek otrzymanych z polioliu ($CS_{RW}+GL+WE$). W początkowym etapie pokazana na wykresie zależność jest liniowa, ale przy osiągnięciu ok. 3% odkształcenia pianka traci zdolność do przenoszenia obciążeń. Charakteryzuje się to dużym wzrostem odkształcenia przy małych zmianach naprężenia. Pianki zawierające 2% wody wymagają większego naprężenia, aby osiągnąć to samo odkształcenie co pianki z 3% wody, co może wynikać z różnic w ich gęstościach pozornych. Przy odkształceniu wynoszącym 10% następuje odczyt wartości wytrzymałości na ściskanie pianki.

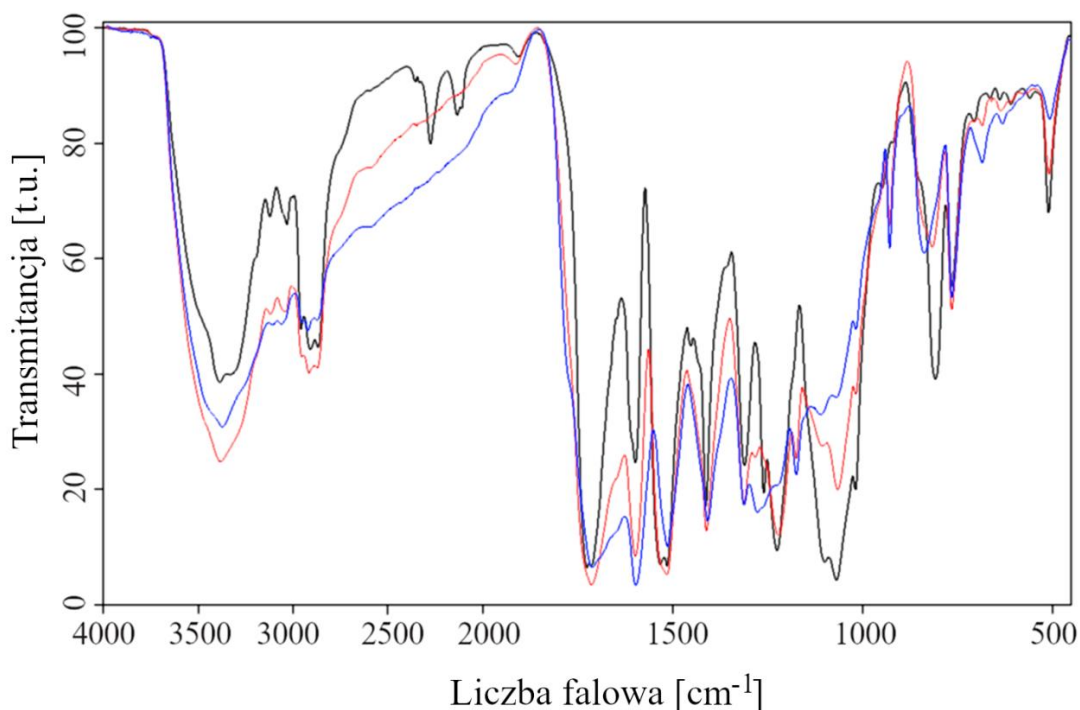


Rys. 37. Wykres zależności naprężenia od odkształcenia pianek otrzymanych z polioliu ($CS_{RW}+GL+WE$) z 2% (linia czerwona) i 3% (linia czarna) wody

W wyniku miesięcznej ekspozycji w temperaturze 150 °C, obserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie pianek poliuretanowych (tabela 11), co jest spowodowane ich końcowym dosięciowywaniem. Największy wzrost wytrzymałości, o około 128% w stosunku do wartości w temperaturze pokojowej zanotowano w piance otrzymanej z polioliu ($CS_{RW}+GL$)+WE 2%. Podczas wygrzewania pianek w temperaturze 175 °C tylko niektóre z nich zwiększały swoją wytrzymałość na ściskanie w porównaniu do wytrzymałości w 150 °C. Wynikało to z dwóch współistniejących w tej temperaturze procesów: dosięciowywania pianek oraz ich degradacji. W przypadku przewagi drugiego zjawiska pianki tracą swoją wytrzymałość, jednak wciąż były to najczęściej wartości większe w porównaniu do pianek niewygrzewanych. W przypadku chitozanów o większych masach cząsteczkowych wartość wy-

trzymałości wynosiła ok. 1 MPa (np. pianki otrzymane z polioliu ($CS_S+GLIC+GL$)+WE i ($CS_D+GLIC+GL$)+WE). Dużą rozbieżność pomiędzy wynikami odporności termicznej mierzonej ubytkami masy i wytrzymałości na ściskanie w temperaturze 175 °C obserwowano w piankach otrzymanych z polioliu zawierających mery oligomeru chitozanu. Uzyskane z tych polioliu pianki charakteryzowały się dużym ubytkiem masy, powyżej 34%, co świadczyło o ich degradacji. Z drugiej strony obserwowano zwykle niewielki wzrost wytrzymałości na ściskanie. Powodem mogła być grafityzacja występująca podczas degradacji termicznej, w wyniku której w piance powstawały wytrzymałe struktury węglowe.

Strukturę pianek poliuretanowych niewygrzewanych oraz poddanych działaniu podwyższonej temperatury przeanalizowano na przykładzie widma IR pianki otrzymanej z polioliu ($CS_D+GL+WE$) z 3% wody (rys. 38). Na widmie pianki niewygrzewanej zaobserwowano pasma pochodzące od grup izocyjanianowych i karboimidowych odpowiednio przy 2276 i 2136 cm^{-1} . W widmach pianek poddanych wygrzewaniu ulegają one stopniowemu zanikaniu. Stanowi to potwierdzenie reakcji sieciowania, która ma miejsce w temperaturze 150 °C. Z kolei potwierdzeniem wspomnianego wcześniej procesu grafityzacji zachodzącego w podwyższonej temperaturze jest pasmo przy ok 1610 cm^{-1} pochodzące od drgań walencyjnych tworzącego się w tych warunkach wiązania nienasyconego C=C.



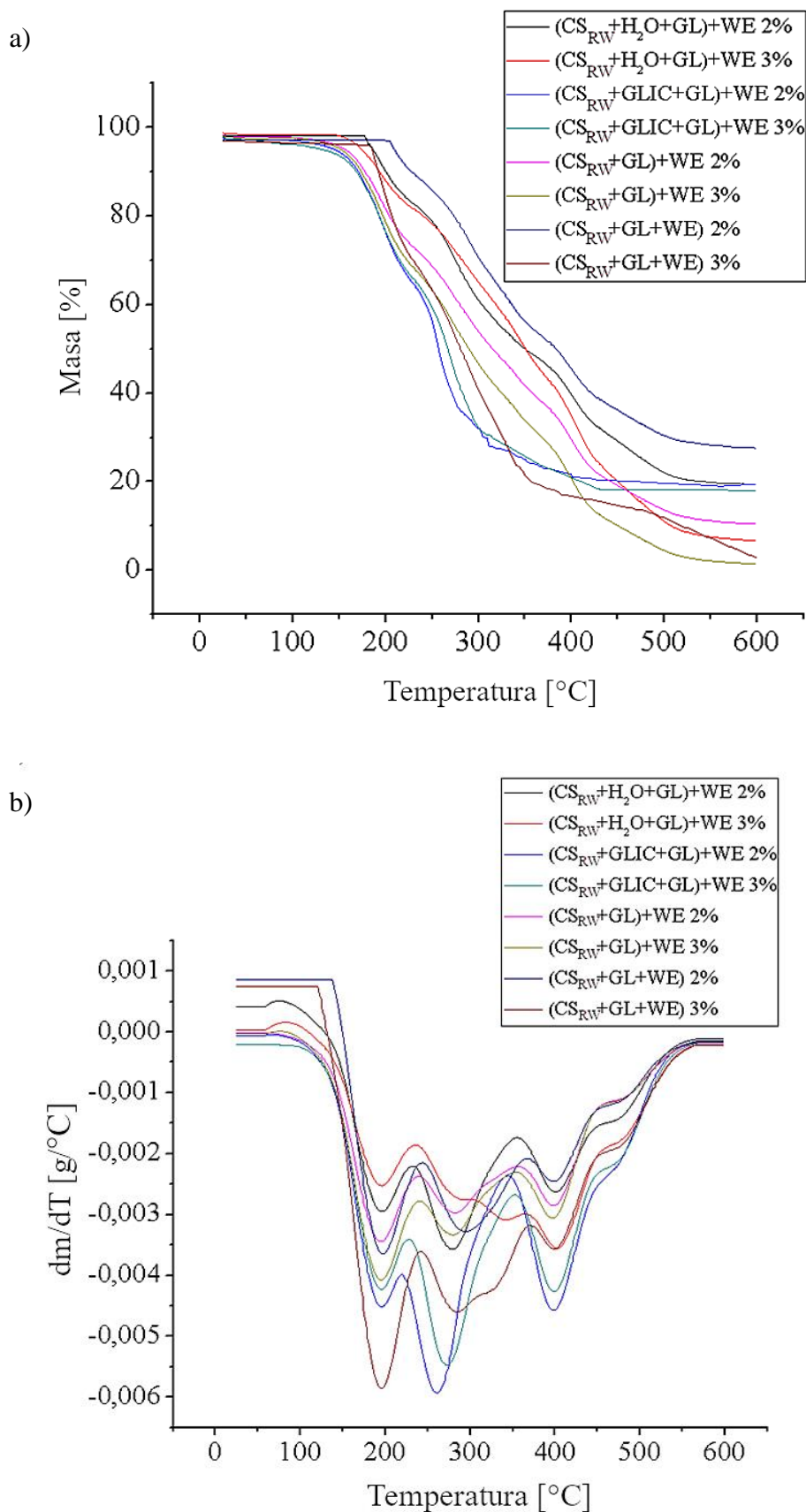
Rys. 38. Widmo IR pianki otrzymanej z polioliu ($CS_D+GL+WE$) 3%: niewygrzewanej (linia czarna), wygrzewanej w temperaturze 150 °C (linia czerwona) i 175 °C (linia niebieska)

Na widmach IR pianek wygrzewanych maleje intensywność pasma pochodzącego od wiązania eterowego C-O-C (1070 cm^{-1}) w wyniku procesów degradacji. W widmie IR pianki niewygrzewanej obserwuje się wspomniane wcześniej pasma przy 510 i 770 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań deformacyjnych wiązań NH i C=O pierścienia izocyjanurowego, powstającego w wyniku trimeryzacji izocyjanianów. Intensywność tych pasm maleje wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania.

Pianki poddano analizie termogravimetrycznej. Temperaturę w której nastąpił 5%, 10%, 25% i 50% ubytek masy pianki PU podano w tabeli 12 (rys. 39a, ANEKS rys. A-19a, A-20a). Najwyższą temperaturą (w granicach $181\text{-}265\text{ }^{\circ}\text{C}$), w której następował 5% ubytek masy charakteryzowały się pianki zawierające mery chitozanów o większych masach cząsteczkowych, tj. CS_M, CS_S, CS_D. Podobnie wysoką temperaturę ubytku masy T_{5%} zanotowano w piankach otrzymanych z polioliu (CS_O+GLIC +GL)+WE, (CS_{RW}+H₂O+GL)+WE oraz (CS_{RW}+GL+WE).

Tabela 12. Wyniki analizy termicznej przeprowadzonej metodą dynamiczną

Pianka otrzymana z polioliu	Woda [%]	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{25%} [°C]	T _{50%} [°C]	T _g [°C]
(CS _{RW} +H ₂ O+GL)+WE	2	186	200	263	349	143
	3	174	193	264	350	148
(CS _{RW} +GLIC+GL)+WE	2	144	171	202	256	111
	3	131	168	203	266	111
(CS _{RW} +GL)+WE	2	156	178	220	315	91
	3	152	175	208	289	82
(CS _{RW} +GL+WE)	2	210	229	288	382	-
	3	184	192	216	280	-
(CS _O +GLIC+GL)+WE	2	221	261	311	382	72
	3	247	266	317	385	73
(CS _O +GL)+WE	2	75	156	186	226	104
	3	75	172	208	284	113
(CS _O +GL+WE)	2	186	222	280	350	100
	3	87	203	263	328	100
(CS _M +GLIC+GL)+WE	2	181	204	263	352	62
	3	184	216	278	359	98
(CS _M +GL+WE)	2	264	293	328	383	-
	3	267	292	325	379	-
(CS _S +GLIC+GL)+WE	2	218	275	319	388	-
	3	255	280	320	389	-
(CS _S +GL+WE)	2	234	276	318	370	-
	3	265	288	329	385	-
(CS _D +GLIC+GL)+WE	2	92	199	271	349	-
	3	158	262	316	380	63
(CS _D +GL+WE)	2	252	284	320	368	-
	3	200	276	316	362	-



Rys. 39. Analiza termiczna pianek otrzymanych z CS_{RW}: zmiana masy w funkcji temperatury a), pochodna zmiany masy w funkcji temperatury b)

W przypadku niektórych pianek rozkład rozpoczynał się już w temperaturze 75-92 °C, np. w piankach otrzymanych z polioliu (CS_O+GL)+WE, (CS_O+GL+WE) 3% i (CS_D+GLIC+GL)+WE 2%. Niska temperatura rozkładu mogła być spowodowana obecnością w wymienionych piankach lotnych związków takich jak, np. katalizator, a głównie pochłonięta z powietrza para wodna. Przyczyną tego zjawiska może być obecność w tych piankach dużych, podłużnych porów, które na powierzchni są otwarte, co zwiększa absorpcję wody (tabela 9). Dane zawarte w tabeli 8, również potwierdzają, że wspomniane pianki wykazują większą chłonność wody.

Na wykresach dm/dt (rys. 39b, ANEKS rys. A-19b, A-20b) obserwowano 4 piki: pierwszy w zakresie temperatury 190-220 °C, który odpowiadał rozpadowi wiązań uretanowych i mocznikowych [184], drugi w temperaturze 280-340 °C, w której następował rozpad pierścienia chitozanu [189], trzeci w temperaturze 385-400 °C, gdzie obserwowany był rozpad poliuretanów do amin i dwutlenku węgla [184] oraz czwarty występujący w temperaturze 450-500 °C, za który odpowiada rozpad wiązania pierścienia aromatyczny-metylen pochodzący z użytego w kompozycji pMDI [191, 192]. Pozostałość po wygrzewaniu w temperaturze 600 °C stanowiła 3-30% początkowej masy pianki. Najmniejszy ubytek masy zanotowano w przypadku pianki otrzymanej z polioliu (CS_{RW}+GL+WE) z 2% wody (pozostałość stanowiła 27,63% wyjściowej masy), natomiast największej degradacji po zakończeniu ogrzewania do temperatury 600 °C uległy pianki zawierające mery oligomeru chitozanu z kompozycji: (CS_O+GL)+WE 2 i 3% wody (odpowiednio 3,3% i 0,6% masy początkowej), (CS_{RW}+GL)+WE 3% (1,5% masy wyjściowej) oraz (CS_{RW}+GL+WE) 3% (2,6%). Badanie odporności termicznej również wykazało, że wspomniane pianki wykazywały jedne z większych ubytków masy w temperaturze 175°C (tabela 11).

W celu oznaczenia temperatury zeszklenia T_g wykonano analizę DSC pianek poliuretanowych, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 12 oraz na wykresach (ANEKS A-21 do A-33). Analiza pianek niepoddanych ekspozycji temperaturowej wykazała dwa cykle ogrzewania. Wszystkie próbki w pierwszym cyklu ogrzewania wykazywały ubytek masy w zakresie 30-110 °C (pik endotermiczny) spowodowany ulatnianiem się małocząsteczkowych związków takich jak woda i TEA. W czasie drugiego ogrzewania nie obserwuje się występowania takiego piku, i możliwe jest wyznaczenie temperatury zeszklenia, która mieściła się w zakresie 62-143 °C, co klasyfikuje badane tworzywa do pianek sztywnych. W przypadku niektórych pianek, głównie tych otrzymanych z polioliu zawierających mery CS_M, CS_S oraz CS_D, temperatura zeszklenia miała wartość poza możliwym w badaniu zakresem temperatury, tj. powyżej 210 °C.

Jednym z celów pracy było otrzymanie pianek poliuretanowych, które w przeciwieństwie do tradycyjnych materiałów ulegałyby biodegradacji. Założono, że takie właściwości można uzyskać przez zastosowanie do syntezy polioli polimeru naturalnego jakim jest chitozan. W celu sprawdzenia tej hipotezy pianki poddano badaniom biodegradacji. Do badań wybrano pianki z każdego rodzaju chitozanu, do których użyte poliole miały jak największą zawartość chitozanu (poliole otrzymane w bezpośredniej syntezie chitozanu z glicydołem i węglanem etylenu). W celu obliczenia teoretycznego zapotrzebowania na tlen TZT, wykonano analizę elementarną każdej pianki poliuretanowej na obecność występujących w niej pierwiastków takich jak węgiel, tlen, wodór i azot (tabela 13). Następnie obliczono zapotrzebowanie na tlen analizowanych próbek po 28 dniach (BZT₂₈). Zarówno wartości TZT jak i BZT₂₈ wykorzystano do obliczenia stopnia biodegradacji Dt. Na podstawie uzyskanych wyników (tabela 14) można stwierdzić, że badanie prowadzone w ciągu 28 dni w środowisku glebowym wykazało, że pianki stosunkowo łatwo ulegają biodegradacji, która w tych warunkach mieści się w zakresie 28-54% w zależności od rodzaju pianki.

Tabela 13. Analiza elementarna wybranych pianek poliuretanowych

Pianka otrzymana z poliolu	Analiza elementarna			
	C	H	O	N
(CS _{RW} +GL+WE) 2%	0,6102	0,0577	0,2636	0,0685
(CS _O +GL)+WE 2%	0,6089	0,0617	0,2616	0,0678
(CS _O +GL+WE) 2%	0,6178	0,0600	0,2511	0,0711
(CS _M +GL+WE) 2%	0,6318	0,0604	0,2318	0,0760
(CS _S +GL+WE) 2%	0,6335	0,0595	0,2332	0,0738
(CS _D +GL+WE) 2%	0,6455	0,0614	0,2185	0,0746

Tabela 14. Wyniki badania biodegradacji pianek poliuretanowych

Pianka otrzymana z poliolu	BZT _x [mg/dm ³]	BZT ₂₈ [mg/dm ³]	Masa próbki [g]	Licznik wzoru na TZT	TZT [mg/dm ³]	Dt [%]	% CS w poliolu
(CS _{RW} +GL+WE) 2%	45,1	36,6	0,20	14,1264	70,63	51,82	5,0
(CS _O +GL)+WE 2%	43,7	35,2	0,20	14,1656	70,83	49,70	10,7
(CS _O +GL+WE) 2%	47,9	39,4	0,20	14,5256	72,63	54,25	10,8
(CS _M +GL+WE) 2%	33,8	25,3	0,20	15,1680	75,84	33,36	4,5
(CS _S +GL+WE) 2%	49,3	40,8	0,20	15,2456	76,23	53,52	4,5
(CS _D +GL+WE) 2%	31,0	22,5	0,20	15,8608	79,30	28,37	3,1

BZT_g- 8,5 mg/dm³

Na ogół wzrost udziału chitozanu w danym polioliu zwiększa stopień ich degradacji. Wśród pianek poliuretanowych największym stopniem biodegradacji charakteryzowały się te, które zostały otrzymane z polioliu na bazie CS_{RW} , CS_O i pianki z CS_M , gdzie stopień biodegradacji wynosił około 50%. Najmniejszą biodegradowalnością charakteryzowała się pianka z polioliu ($CS_D+GL +WE$), około 28%. Wynikało to przypuszczalnie z małego udziału chitozanu w polioliu (3,1%) w porównaniu do pozostałych. Istotny wpływ na łatwość biodegradacji ma obecność w kompozycji spienianej całkowicie biodegradowalnych polioli, co wykazano w osobnym eksperymencie. W sumie, stanowi to bardzo dobry wynik z punktu widzenia właściwości ekologicznych uzyskanych produktów i stwarza możliwość otrzymywania biodegradowalnych pianek poliuretanowych. Warto również zauważyć, że otrzymane pianki w związku z obecnością w swojej strukturze polimeru naturalnego nie tracą na swoich właściwościach użytkowych, dorównując tradycyjnym piankom poliuretanowym, a nawet przewyższają je pod względem odporności termicznej.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Opracowano metody otrzymywania nowych polioli w reakcjach hydroksyalkilowania chitozanu glicydołem i węglanem etylenu w różnym środowisku (woda, glicerol). Do reakcji zastosowano 5 rodzajów chitozanów różniących się masą cząsteczkową, tj. chitozan rozpuszczalny w wodzie (4 metody), oligomer chitozanu (3 metody), chitozany o małej, średniej i dużej masie cząsteczkowej (2 metody).
2. Zbadano przebieg reakcji hydroksyalkilowania chitozanu glicydołem i węglanem etylenu. Stwierdzono, że w reakcjach uczestniczą grupy aminowe i hydroksylowe obecne w merach chitozanu. Ponadto wykazano powstawanie wielofunkcyjnych produktów zawierających w swoim składzie oligomery glicydolu i produkty hydroksyalkilowania glicerolu glicydołem. Uzyskane poliole były mieszalne z polimerycznym 4,4'-difenyloetanem, co pozwoliło zastosować je jako komponenty do otrzymywania pianek poliuretanowych.
3. Pianki poliuretanowe otrzymane z polioli zawierających mery hydroksyalkilowanego chitozanu charakteryzowały się zbliżonymi właściwościami użytkowymi do typowych sztywnych pianek poliuretanowych, tj. wykazywały gęstość pozorną w przedziale 50-80 kg/m³, małą chłonność wody, dobrą stabilność wymiarów w temperaturze 150 °C, współczynnik przewodzenia ciepła wynoszący w większości przypadków ok. 0,0250 W/m·K.
4. Otrzymane pianki poliuretanowe charakteryzowała również zwiększona odporność termiczną w porównaniu do tradycyjnych, sztywnych pianek poliuretanowych. Wykazywały one długotrwałą odporność na działanie temperatury 150 °C, a niektóre z nich na temperaturę 175 °C. Pianki wygrzewane w temperaturze 150°C, zwiększały swoją wytrzymałość na ściskanie. Wzrost wytrzymałości obserwowano również w przypadku niektórych pianek wygrzewanych w temperaturze 175 °C, co mogło być spowodowane ich grafityzacją.
5. Pianki poliuretanowe zawierające mery hydroksyalkilowanego chitozanu były biodegradowalne, osiągając stopień biodegradacji 28-54% po 28 dniach sezonowania w glebie. Zastosowanie polioli otrzymanych na bazie chitozanu daje więc możliwość uzyskiwania przyjaznych dla środowiska pianek poliuretanowych.

7. LITERATURA

- [1] <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/4000548/zasoby-naturalne.html> (data dostępu: 24.01.2024 r.).
- [2] Trzepacz P.: *Zrównoważony rozwój - wyzwania globalne: podręcznik dla uczestników studiów doktoranckich*. Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej UJ, Kraków 2012.
- [3] <https://mahb.stanford.edu/library-item/fossil-fuels-run/> (data dostępu: 24.01.2024 r.).
- [4] Malani R.S., Malshe V.C., Thorat B.N.: *J. Coat. Technol. Res.*, 19, 201 (2022).
- [5] Kaikade D.S., Sabnis A.S.: *Polym. Bull.*, 80, 2239 (2023).
- [6] Sardon H., Mecerreyes D., Basterretxea A., Avérous L., Jehanno C.: *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 9, 10664 (2021).
- [7] Lubczak R., Szczęch D., Broda D., Wojnarowska-Nowak R., Kus-Liśkiewicz M., Dębska B., Lubczak J.: *Polym. Test.*, 93, 106884 (2021).
- [8] Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J.: *Polym. Test.*, 100, 107250 (2021).
- [9] Sonia T.A., Sharma C.P.: *Chitosan and Its Derivatives for Drug Delivery Perspective*. Rozdział w monografii: Jayakumar R., Prabakaran M., Muzzarelli R. (eds): *Chitosan for Biomaterials I*. *Adv. Polym. Sci.*, Springer. Berlin. Heidelberg. 243 (2011).
- [10] Struszczyk H.: *Polimery*, 47(5), 316 (2002).
- [11] Fernandes S., Freire C.S.R., Neto C.P., Gandini. A.: *Green Chem.*, 10(1), 93 (2008).
- [12] <https://www.greelane.com/pl/nauka-tech-math/nauka/chitin-definition4774350> (data dostępu 24.01.2024 r.).
- [13] Joseph S.M., Krishnamoorthy S., Paranthaman R., Moses J.A., Anandharamakrishnan C.: *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.*, 2, 100036 (2021).
- [14] Jiménez-Gómez C.P., Cecilia. J.A.: *Molecules*, 25(17), 3981 (2020).
- [15] Román-Doval R., Torres-Arellanes S.P., Tenorio-Barajas A.Y., Gómez-Sánchez A., Valencia-Lazcano A.A.: *Polymers*, 15(13), 2867 (2023).
- [16] Skořucka-Szary K., Rieske P., Piaskowski. S.: *Chemik*, 70(2), 89 (2016).
- [17] Kaya M., Mujtaba M., Ehrlich H., Salaberria A.M., Baran T., Amemiya C.T., Galli R., Akyuz L., Sargin I., Labidi J.: *Carbohydr. Polym.*, 176, 177 (2017).
- [18] Noishiki Y., Takami H., Nishiyama Y., Wada M., Okada S., Kuga. S.: *Biomacromolecules*, 4(4), 896 (2003).
- [19] Ahmad S.I., Ahmad R., Khan M.S., Kant R., Shahid S., Gautam L., Hasan G.M., Hassan M.I.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 164, 526 (2020).
- [20] Fernando L.D., Dickwella Widanage M.C., Penfield J., Lipton A.S., Washton N., Latgé J.P., Wang P., Zhang L., Wang. T.: *Front. Mol. Biosci.*, 8, 727053 (2021).

- [21] Dave U., Somanader E., Baharlouei P., Pham L., Rahman M.A.: *J. Mar. Sci. Eng.*, 9(11), 1173 (2021).
- [22] Czechowska-Biskup R., Jarosińska D., Rokita B., Ulański P., Rosiak J.M.: *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, 17, 5 (2012).
- [23] Kou S.G., Peters L.M., Mucalo M.R.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 169, 85 (2021).
- [24] Vicente F.A., Bradić B., Novak U., Likozar B.: *Biopolymers*, 111(5), 23351 (2020).
- [25] Wardhono E.Y., Pinem M.P., Kustiningsih I., Effendy M., Clause D., Saleh K., Guénin E.: *Carbohydr. Polym.*, 267, 118180 (2021).
- [26] Kumirska J., Weinhold M.X., Thöming J., Stepnowski. P.: *Polymers*, 3(4), 1875 (2011).
- [27] Santoso J., Adiputra K.C., Soedirga L.C., Tarman K.: Effect of acetic acid hydrolysis on the characteristics of water soluble chitosan. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing, 414(1), 12021 (2020).
- [28] Alfaro L., Chotiko A., Chouljenko A., Janes M., King J.M., Sathivel S.: *Food Control*, 85, 453 (2018).
- [29] Zhang H., Li Y., Zhang X., Liu B., Zhao H., Chen D.: *Front. Nanosci. Nanotechnol.*, 2(3), 123 (2016).
- [30] Aranaz I., Alcántara A.R., Civera M.C., Arias C., Elorza B., Heras Caballero A., Acosta N.: *Polymers*, 13(19), 3256 (2021).
- [31] Czechowska-Biskup R., Wach R.A., Rosiak J.M., Ulański P.: *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, 23, 45 (2018).
- [32] Kou S.G., Peters L., Mucalo M.: *Carbohydr. Polym.*, 282, 119132 (2022).
- [33] Matica A., Menghiu G., Ostafe V.: *New Front. Chem.*, 26(1), 75 (2017).
- [34] Ostrowska-Czubenko J., Pieróg M., Gierszewska M.: *Wiadomości chemiczne*, 70 (9-10), 657 (2016).
- [35] Wang W., Meng Q., Li Q., Liu J., Zhou M., Jin Z., Zhao K.: *Int. J. Mol. Sci.*, 21(2), 487 (2020).
- [36] Hajirasouliha F., Omid H., Jafary Omid N., Abedin Dorkoosh F.: *Z Phys Chem*, 237(6), 663 (2023).
- [37] Pardeshi C.V., Belgamwar V.S.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 82, 933 (2016).
- [38] Muzzarelli R.A., Tanfani F.: *Carbohydr. Polym.*, 5(4), 297 (1985).
- [39] Verheul R.J., Amidi M., van der Wal S., van Riet E., Jiskoot W., Hennink W.E.: *Bio-materials*, 29(27), 3642 (2008).
- [40] Wu M., Long Z., Xiao H., Dong C.: *Carbohydr. Res.*, 434, 27 (2016).
- [41] de Britto D., Assis O.B.: *Carbohydr. Polym.*, 69(2), 305 (2007).

- [42] Hemming E.B., Masters A.F., Perosa A., Selva M., Maschmeyer T.: *Molecules*, 24(21), 3986 (2019).
- [43] Benediktsdóttir B.E., Gaware V.S., Rúnarsson Ö.V., Jónsdóttir S., Jensen K.J., Mátsson M.: *Carbohydr. Polym.*, 86(4), 1451 (2011).
- [44] Rúnarsson Ö.V., Malainer C., Holappa J., Sigurdsson S.T., Mátsson M.: *Carbohydr. Res.*, 343(15), 2576 (2008).
- [45] Mourya.V.K., Inamdar N.N.: *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 20(5), 1057 (2009).
- [46] Vasquez-Martínez N., Guillen D., Moreno-Mendieta S.A., Sanchez S., Rodríguez-Sanoja R.: *Polymers*, 15(7), 1615 (2023).
- [47] Zhao J., Li J., Jiang Z., Tong R., Duan X., Bai L., Shi J.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 154, 339 (2020).
- [48] Kontogiannidou E., Meikopoulos T., Virgiliou C., Bouropoulos N., Gika H., Vizirianakis I. S., Müllertz A., Fatouros D.G.: *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, 56, 101524 (2020).
- [49] Mansourpour M., Mahjub R., Amini M., Ostad S.N., Shamsa E.S., Rafiee-Tehrani M., Dorkoosh F.A.: *AAPS PharmSciTech*, 16, 952 (2015).
- [50] Malik A., Gupta M., Gupta V., Gogoi H., Bhatnagar R.: *Int. J. Nanomedicine*, 7959 (2018).
- [51] Zhao J., Li J., Jiang Z., Tong R., Duan X., Bai L., Shi J.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 154, 339 (2020).
- [52] Badawy M.E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 117(2), 960 (2010).
- [53] Jia Z., Xu W.: *Carbohydr. Res.*, 333(1), 1 (2001).
- [54] Nicu R., Lupei M., Balan T., Bobu E.: *Cellul. Chem. Technol.*, 47(7-8), 623 (2013).
- [55] Mourya V.K., Inamdar N.N.: *React. Funct. Polym.*, 68(6), 1013 (2008).
- [56] Vasnev V.A., Tarasov A.I., Markova G.D., Vinogradova S.V., Garkusha O.G.: *Carbohydr. Polym.*, 64(2), 184 (2006).
- [57] Rodrigues M.R.: *J. Carbohydr. Chem.*, 24(1), 41 (2005).
- [58] Choi C.Y., Kim S.B., Pak P.K., Yoo D.I., Chung Y.S.: *Carbohydr. Polym.*, 68(1), 122 (2007).
- [59] Reis B., Gerlach N., Steinbach C., Haro Carrasco K., Oelmann M., Schwarz S., Müller M., Schwarz D.: *Mar. Drugs*, 19(7), 385 (2021).
- [60] Shelma R., Sharma C.P.: *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 21, 2133 (2010).
- [61] Hirano S., Yamaguchi Y., Kamiya M.: *Carbohydr. Polym.*, 48(2), 203 (2002).
- [62] de Araújo Braz E.M., e Silva S.C.C.C., da Silva D.A., de Amorim Carvalho F.A., Barreto H.M., Júnior L.D.S.S., da Silva Filho E.C.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 117, 640 (2018).

- [63] Golyshev A.A., Moskalenko Y.E., Skorik Y.A.: *Russ. Chem. Bull.*, 64, 1168 (2015).
- [64] Lei Z., Huang R., Li X., Fang Z., Sheng J., Song Y.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 138(10), 49988 (2021).
- [65] Kurita K., Nishimura S.I., Takeda T.: *Polym. J.*, 22(5), 429 (1990).
- [66] Piegat A., Żywicka A., Niemczyk A., Goszczyńska A.: *Polymers*, 13(1), 107 (2020).
- [67] Piegat A., Goszczyńska A., Idzik T., Niemczyk A.: *Molecules*, 24(17), 3047 (2019).
- [68] Kurita K., Ikeda H., Shimojoh M., Yang J.: *Polym. J.*, 39(9), 945 (2007).
- [69] Kurita K., Ikeda H., Yoshida Y., Shimojoh M., Harata M.: *Biomacromolecules*, 3(1), 1 (2002).
- [70] Nishimura S.I., Kohgo O., Kurita K., Vittavatvong C., Kuzuhara H.: *Chem. Lett.*, 2, 243 (1990).
- [71] Inoue K., Yoshizuka K., Ohto K., Nakagawa H.: *Chem. Lett.*, 30(7), 698 (2001).
- [72] Sashiwa H., Kawasaki N., Nakayama A., Muraki E., Yamamoto N., Aiba S.I.: *Biomacromolecules*, 3(5), 1126 (2002).
- [73] Badawy M.E., Rabea E.I., Rogge T.M., Stevens C.V., Steurbaut W., Höfte M., Smaghe G.: *Polym. Bull.*, 54, 279 (2005).
- [74] Cho Y., Kim J.T., Park H.J.: *Carbohydr. Polym.*, 88(3), 1087 (2012).
- [75] Efiana N.A., Mahmood A., Lam H. T., Zupančič O., Leonaviciute G., Bernkop-Schnürch A.: *Int. J. Pharm.*, 519(1-2), 206 (2017).
- [76] Sonia T.A., Rekha M.R., Sharma C.P.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 119(5), 2902 (2011).
- [77] Niu X., Zhu L., Xi L., Guo L., Wang H.: *Food Control*, 108, 106829 (2020).
- [78] Thao N.T., Wijerathna H.M.S.M., Kumar R.S., Choi D., Dananjaya S.H.S., Attanayake A.P.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 193, 1823 (2021).
- [79] Chang J., Liu W., Han B., Peng S., He B., Gu Z.: *Wound Repair Regen.*, 21(1), 113 (2013).
- [80] Muzzarelli R.A., Ilari P., Petrarulo M.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 16(4), 177 (1994).
- [81] Song Q., Zhang Z., Gao J., Ding C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 119(6), 3282 (2011).
- [82] Adnan S., Ranjha N.M., Hanif M., Asghar S.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 156, 531 (2020).
- [83] Zhu A.P., Fang N.: *Biomacromolecules*, 6(5), 2607 (2005).
- [84] Sashiwa H., Yamamori N., Ichinose Y., Sunamoto J., Aiba S.I.: *Biomacromolecules*, 4(5), 1250 (2003).
- [85] Skorik Y.A., Pestov A.V., Kodess M.I., Yatluk Y.G.: *Carbohydr. Polym.*, 90(2), 1176 (2012).
- [86] Shariatnia Z.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 120, 1406 (2018).

- [87] Chen K., Guo B., Luo J.: *Carbohydr. Polym.*, 173, 100 (2017).
- [88] Seino H., Kawaguchi N., Arai Y., Ozawa N., Hamada K., Nagao N.: *J. Cosmet. Dermatol.*, 20(7), 2332 (2021).
- [89] Wang L., Pan H., Gu D., Sun H., Chen K., Tan G., Pan W.: *Int. J. Mol. Sci.*, 22(18), 9934 (2021).
- [90] Zhang X., Pan Y., Li S., Xing L., Du S., Yuan G., Li J., Zhou T., Xiong D., Tan H., Ling Z., Chen Y., Hu X., Niu X.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 164, 2204 (2020).
- [91] Sharifi F., Atyabi S.M., Norouzi D., Zandi M., Irani S., Bakhshi H.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 115, 243 (2018).
- [92] Jayakumar R., Nagahama H., Furuike T., Tamura H.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 42(4), 335 (2008).
- [93] Jayakumar R., Selvamurugan N., Nair S.K.V., Tokura S., Tamura H.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 43(3), 221 (2008).
- [94] Liu T., Gou S., He Y., Fang S., Zhou L., Gou G., Liu L.: *Carbohydr. Polym.*, 269, 118355 (2021).
- [95] Mady M. F., Abdel-Azeim S., Kelland M.A.: *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 9(48), 16494 (2021).
- [96] Shanmugam A., Kathiresan K., Nayak L.: *Biotechnol. Rep.*, 9, 25 (2016).
- [97] Shi X., Jiang S., Hu Y., Peng X., Yang H., Qian X.: *Adv. Polym. Technol.*, 29(2), 860 (2018).
- [98] Wu D., Wang Y., Li Y., Wei Q., Hu L., Yan T., Feng R., Yan L., Du B.: *J. Mol. Liq.*, 277, 181 (2019).
- [99] Subramaniam S., Foo K.Y., Yusof E.M., Jawad A.H., Wilson L.D., Sabar S.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 193, 1716 (2021).
- [100] Liu L., Miao Y., Shi X., Gao H., Wang Y.: *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 6(3), 1500 (2020).
- [101] Noukrati H., Rey C., Coppel Y., Charvillat C., Barroug A., Combes C.: *Ceram. Int.*, 49(22), 34780 (2023).
- [102] Sumathra M., Rajan M., Munusamy M.A.: *New J. Chem.*, 42(15), 12457 (2018).
- [103] Höhne S., Breier A., Jäger M., Hanke T., Worch H., Simon F.: *Macromol. Symp.*, 346(1), 66 (2014).
- [104] Vikhoreva G., Bannikova G., Stolbushkina P., Panov A., Drozd N., Makarov V., Varlamov V., Gal'Braikh L.: *Carbohydr. Polym.*, 62(4), 327 (2005).
- [105] Pires N.R., Cunha P.L., Maciel J.S., Angelim A.L., Melo V.M., de Paula R.C., Feitosa J.P.: *Carbohydr. Polym.*, 91(1), 92 (2013).

- [106] Yang J., Luo K., Li D., Yu S., Cai J., Chen L., Du Y.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 52, 25 (2013).
- [107] Muzzarelli R.A.: *Carbohydr. Polym.*, 19(4), 231 (1992).
- [108] Lao S.B., Zhang Z.X., Xu H.H., Jiang G.B.: *Carbohydr. Polym.*, 82(4), 1136 (2010).
- [109] Vongchan P., Sajomsang W., Subyen D., Kongtawelert P.: *Carbohydr. Res.*, 337(13), 1239 (2002).
- [110] Shelma R., Sharma C.P.: *Colloids Surf. B.*, 84(2), 561 (2011).
- [111] Shen T. Dai K., Yu Y., Wang J. Liu C.: *Acta Biomater.*, 117, 192 (2020).
- [112] Habib R., Azad A.K., Akhlaq M., Al-Joufi F.A., Shahnaz G., Mohamed H.R.H., Naeem M., Almalki A.S.A., Asghar J., Jalil. A., Abdel-Daim M.: *Polymers*, 14(3), 415 (2022).
- [113] Luo Q., Han Q., Wang Y., Zhang H., Fei Z., Wang Y.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 139, 521 (2019).
- [114] Wibel R., Braun D.E., Hämmerle L., Jörgensen A.M., Knoll P., Salvenmoser W., Steinbring C., Bernkop-Schnürch A.: *Biomacromolecules*, 22(9), 3980 (2021).
- [115] Bernkop-Schnürch A., Hornof M., Zoidl T.: *Int. J. Pharm.*, 260(2), 229 (2003).
- [116] Torres M.G., Muñoz S.V., Rosales S.G.S., del Pilar Carreón-Castro M., Muñoz R.A.E., González R.O., González M.R.E., Talavera. R.R.: *Carbohydr. Polym.*, 133, 482 (2015).
- [117] Thakur V.K., Thakur M.K.: *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2(12), 2637 (2014).
- [118] Grande-Tovar C.D., Vallejo W., Zuluaga F.: *Molecules*, 23(9), 2218 (2018).
- [119] Feng H., Dong C.M.: *Carbohydr. Polym.*, 70(3), 258 (2007).
- [120] Xiang Y., Si J., Zhang Q., Liu Y., Guo H.: *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 47(3), 925 (2009).
- [121] Fujioka M., Okada H., Kusaka Y., Nishiyama S., Noguchi H., Ishii S., Yoshida Y.: *Macromol. Rapid Commun.*, 25(20), 1776 (2004).
- [122] Aoi K., Takasu A., Okada M.: *Macromol. Chem. Phys.*, 195(12), 3835 (1994).
- [123]] Szuster L., Wyrębska Ł., Gendaszewska D.: *Technologia i Jakość Wyrobów*, 63, 105 (2018).
- [124] Casettari L., Vllasaliu D., Mantovani G., Howdle S.M., Stolnik S., Illum L.: *Biomacromolecules*, 11(11), 2854 (2010).
- [125] Li B., Shan C.L., Zhou Q., Fang Y., Wang Y.L., Xu F., Han L.-R.; Ibrahim M.; Guo L.-B., Guan L.X., Sun G.C.: *Mar. Drugs*, 11(5), 1534 (2013).
- [126] Wang L., Stegemann J.P.: *Acta Biomater.*, 7(6), 2410 (2011).
- [127] Jawad A.H., Shazwani N., Mubarak A., Sabar S.: *Compos. Part B Eng.*, 75, 415 (2019).

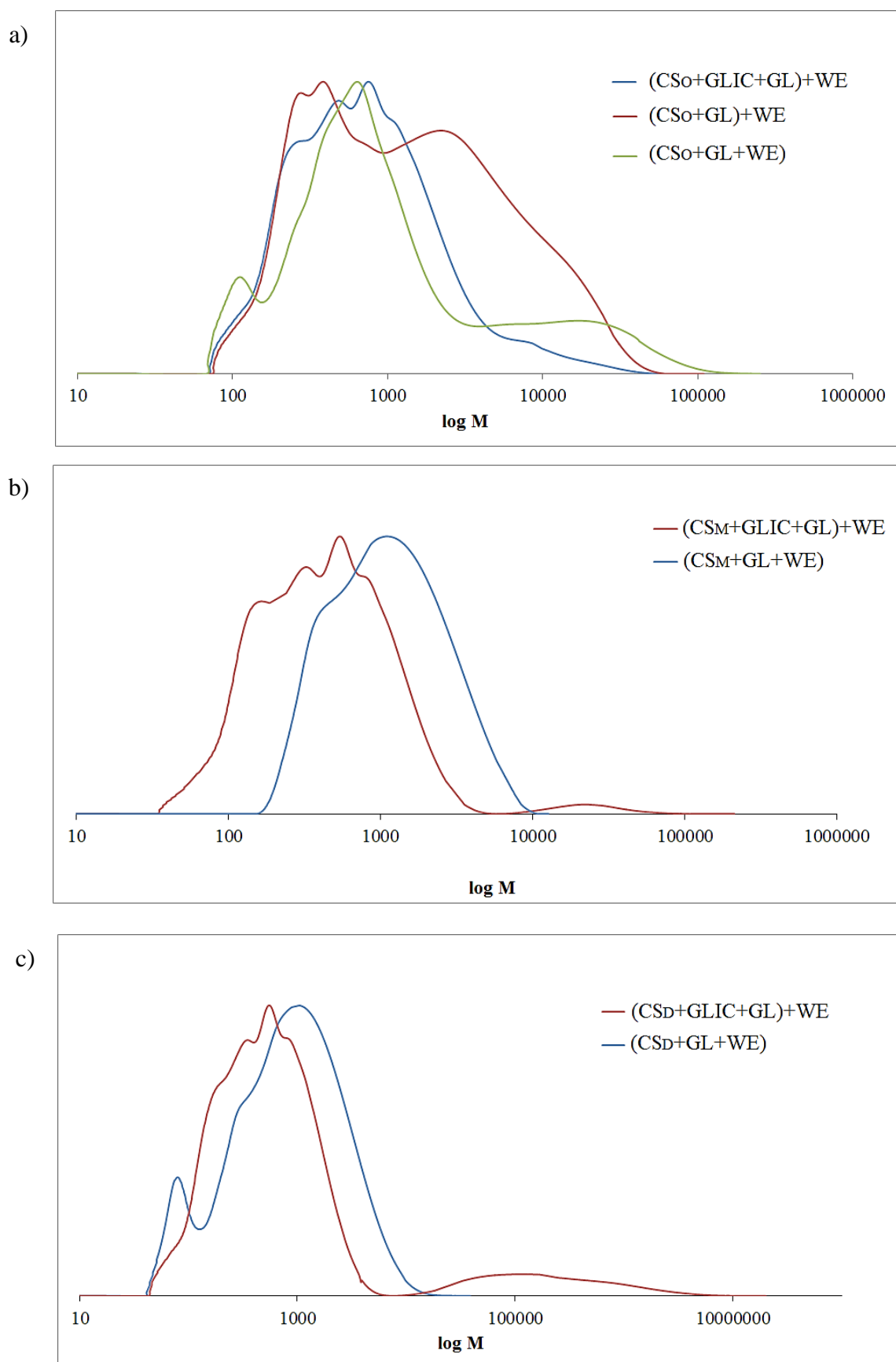
- [128] Muzzarelli R.A., El Mehtedi M., Bottegoni C., Aquili A., Gigante A.: *Mar. Drugs*, 13(12), 7314 (2015).
- [129] Mi F.L., Shyu S.S., Peng C.K.: *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 43(10), 1985 (2005).
- [130] Kamari A., Ngah W.W., Chong M.Y., Cheah. M.L.: *Desalination*, 249(3), 1180 (2009).
- [131] Martina K., Leonhardt S.E., Ondruschka B., Curini M., Binello A., Cravotto G.: *J. Mol. Catal. A Chem.*, 334(1-2), 60 (2011).
- [132] Yun Y.H., Lee C.M., Kim Y.S., Yoon S.D.: *Food Res. Int.*, 100, 377 (2017).
- [133] Baysal K., Aroguz A.Z., Adiguzel Z., Baysal B.M.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 59, 342 (2013).
- [134] Uyanga K.A., Daoud W.A.: *Cellulose*, 28(9), 5493 (2021).
- [135] Shitrit Y., Bianco-Peled H.: *Carbohydr. Polym.*, 269, 118274 (2021).
- [136] de la Torre P.M., Torrado S., Torrado S.: *Biomaterials*, 24(8), 1459 (2003).
- [137] Saeed R.M., Dmour I., Taha M.O.: *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 8, 4 (2020).
- [138] Abdelgawad A.M., Hudson. S.M.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 136, 133 (2019).
- [139] Morikawa K., Masubuchi Y., Shchipunov Y., Zinchenko A.: *ACS Appl. Bio Mater.*, 4(2), 1823 (2021).
- [140] Ding L., Huang Y., Cai X., Wang. S.: *Carbohydr. Polym.*, 208, 133 (2019).
- [141] Li S.N., Li B., Yu Z.R., Gong L.X., Xia Q.Q., Feng Y., Jia D., Zhou Y., Tang L.C.: *Compos. Sci. Technol.*, 195, 108173 (2020).
- [142] Yang Y., Wang X., Yang F., Wang L., Wu D.: *Adv. Mater.*, 30(18), 1707071 (2018).
- [143] Alves H.J., Vieceli M., Alves C., Muñiz G.I., de Oliveira C.L., Feroldi M., Arantes M.K.: *J. Polym. Environ.*, 26, 3913 (2018).
- [144] Fiamingo A., de Moura Delezuk J.A., Trombotto S., David L., Campana-Filho S.P.: *Ultrason. Sonochem.*, 32, 79 (2016).
- [145] Yue W.: *Carbohydr. Polym.*, 101, 857 (2014).
- [146] San Juan A., Montembault A., Gillet D., Say J.P., Rouif S., Bouet T., Royaud I., David. L.: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 31(1), 12007 (2012).
- [147] Vasilieva T., Sigarev A., Kosyakov D., Ul'Yanovskii N., Anikeenko E., Chuhchin D., Ladesov A., Hein A. M., Miasnikov V.: *Carbohydr. Polym.*, 163, 54 (2017).
- [148] Yan B., Yang H., Zhang N., Cheng J., Huang J., Zhao J., Zhang H., Chen W., Fan. D.: *Int. J. Biol. Macromol.*, 251, 126296 (2023).
- [149] Aljbour N.D., Beg M.D., Gimbin. J.: *Chem Eng Technol.*, 42(9), 1741 (2019).

- [150] Tabassum N., Ahmed S., Ittisaf M.M., Rakid-Ul-Haque M., Ali. M.A.: Cellulose, 30(14), 8769 (2023).
- [151] Doan V.K., Ly K.L., Tran N.M.-P., Ho T.P.-T., Ho M.H., Dang N.T.-N., Chang C.-C., Nguyen H.T.-T., Ha P.T., Tran Q.N., Vo T.V., Tran L.D.: Materials, 14, 4475 (2021).
- [152] Fan L., Zou S., Ge H., Xiao Y., Wen H., Feng H., Liu M., Nie M.: Int. J. Biol. Macromol., 93, 636 (2016).
- [153] Zhu C., Zou S., Rao Z., Min L., Liu M., Liu L., Fan L.: Int. J. Biol. Macromol., 105, 1017 (2017).
- [154] Fernandes S.C.: Novel materials based on chitosan. its derivatives and cellulose fibres. Ph. D. Thesis, University of Aveiro (2010).
- [155] Zeng X., Zhang Y., Shen Z.: J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 35(11), 2177 (1997).
- [156] Chen Q., Han X., Peng S., He J., Deng M., Zhao Y., Jiang B.: J. Appl. Polym. Sci., 131(13) (2014).
- [157] Pedro R.D.O., Pereira S., Goycoolea F.M., Schmitt C.C., Neumann M.G.: J. Appl. Polym. Sci., 135(2), 45678 (2018).
- [158] Qin H. Wang K.: Int. J. Biol. Macromol., 140, 877 (2019).
- [159] Piotrowska-Kirschling A., Olszewski A., Karczewski J., Piszczyk Ł., Brzeska. J.: Processes, 9(8), 1394 (2021).
- [160] da Rosa Schio R., da Rosa B.C., Gonçalves J.A., Pinto L.A.A., Mallmann E.S., Dotto G.L.: Int. J. Biol. Macromol., 121, 373 (2019).
- [161] Pan Y., Zhan J., Pan H., Wang. W., Tang G., Song L., Hu Y.: ACS Sustainable Chem. Eng., 4(3), 1431 (2016).
- [162] Yuvarani I., Senthilkumar S., Venkatesan J., Kim S., Al-Kheraif A.A., Anil S., Sudha P.N.: J. Biomater. Tissue Eng., 5(8), 665 (2015).
- [163] Lubczak R., Szczęch D.: J. Chem. Technol. Biotechnol., 94(1), 109 (2019).
- [164] Lubczak R., Szczęch D., Lubczak J.: Polym. Bull., 77, 5725 (2020).
- [165] Kasaai M.R., Arul J., Charlet G.: J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys., 38, 2591 (2000).
- [166] Lu S., Song X., Cao D., Chen Y., Yao K.: J. Appl. Polym. Sci., 91, 3497 (2004).
- [167] Wang W., Bo S.; Li S.,Qiin W.: Int. J. Biol. Macromol., 13, 281 (1991).
- [168] Kastierina T., Kalinina L.: Chemiczna analiza tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 1965.
- [169] Brojer Z; Hertz Z.; Penczek P.: Żywice epoksydowe, WNT, Warszawa 1972.
- [170] Kijowska D., Wołowicz S., Lubczak J.: J. Appl. Polym. Sci., 93, 294 (2004).

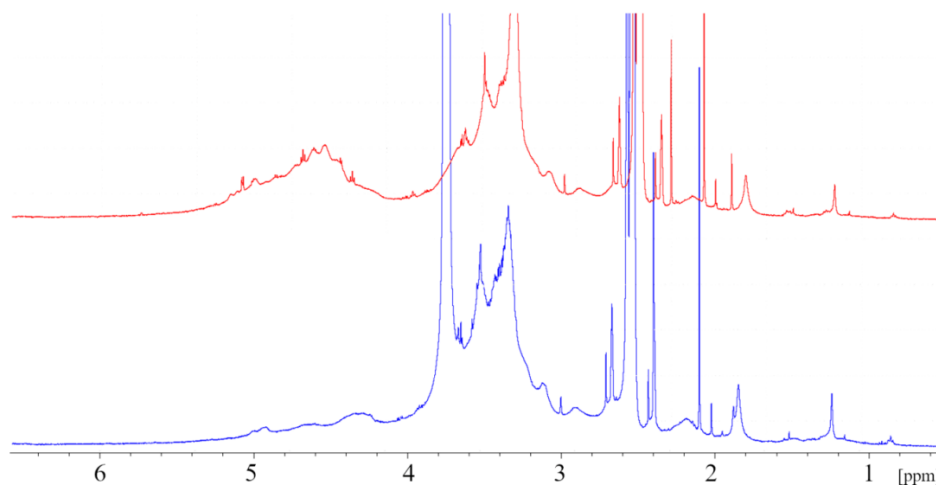
- [171] PN-93/C-89052.03: Polietyry do poliuretanów - Metody badań. Oznaczanie liczby hydroksylowej, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1993.
- [172] Broniewski W., Iwasiewicz A., Kapko J., Płaczek W.: Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 1970.
- [173] PN-EN ISO 12058-1: Tworzywa sztuczne - oznaczanie lepkości za pomocą lepkościomierza z opadającą kulką - Część 1: Metoda Hoepplera, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2005.
- [174] Dryński T.: Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki, PWN, Warszawa 1967.
- [175] PN-EN ISO 845:2000: Gumy i tworzywa sztuczne porowate - Oznaczanie gęstości pozornej, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2000.
- [176] PN-93/C-89084:1993 Tworzywa sztuczne porowate - Oznaczanie chłonności wody, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1993.
- [177] PN-EN 2796:1986: Szttywne tworzywa porowate - Badanie stabilności wymiarów, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1993.
- [178] PN-93/C-89071:1993: Tworzywa sztuczne porowate - Próba ściskania sztywnych tworzyw sztucznych, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1993.
- [179] ISO 17556:2019, Plastics - Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved, Technical Committee ISO/TC 61/SC 14.
- [180] ISO 11274:2019, Soil quality - Determination of the water-retention characteristic - Laboratory methods, Technical Committee ISO/TC 190/SC 3, Chemical and physical characterization, Hydrological properties of soils.
- [181] ISO 10390:2005, Soil quality - Determination of pH, Technical Committee ISO/TC 190/SC 3, Chemical characteristics of soils.
- [182] Clements J.H.: Ind. Eng. Chem. Res., 42(4), 663 (2003).
- [183] Lubczak J.: Open J. Phys. Chem., 2, 97 (2012).
- [184] Wirpsza Z.: Poliuretany: chemia, technologia, zastosowanie, WNT, Warszawa 1991.
- [185] Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J: Materiały poliuretanowe, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014.
- [186] <https://proximo-izolacje.pl/blog/gestosc-pianki-poliuretanowej-parametr-ktory-ma-znaczenie> (dostęp z dnia 15.04.2024).
- [187] Czupryński B.: Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2004.
- [188] <https://izosystems.pl/content/16-wspolczynniki-lambda> (dostęp z dnia 15.04.2024).

- [189] Diab M.A., El-Sonbati A.Z., Bader D.M.D.: *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 79, 105 (2011).
- [190] Lubczak J., Łukasiewicz B.: *Chemik*, 67, 4 (2013).
- [191] Jiao L., Xiao H., Wang Q., Sun J.: *Polym. Degrad. Stab.*, 98, 2687 (2013).
- [192] Ketata N., Sanglar C., Waton H., Alamercery S., Delolme F., Raffin G., Grenier-Loustalot M.F.: *Polym. Compos.*, 13, 1 (2005).

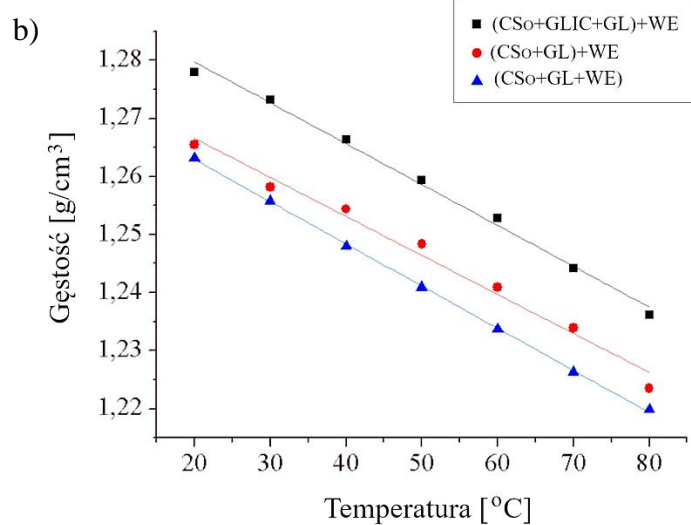
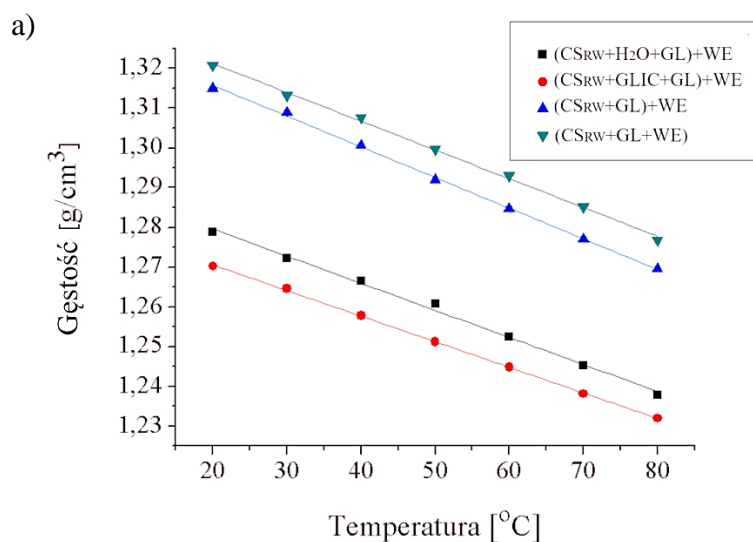
ANEKS RYSUNKI

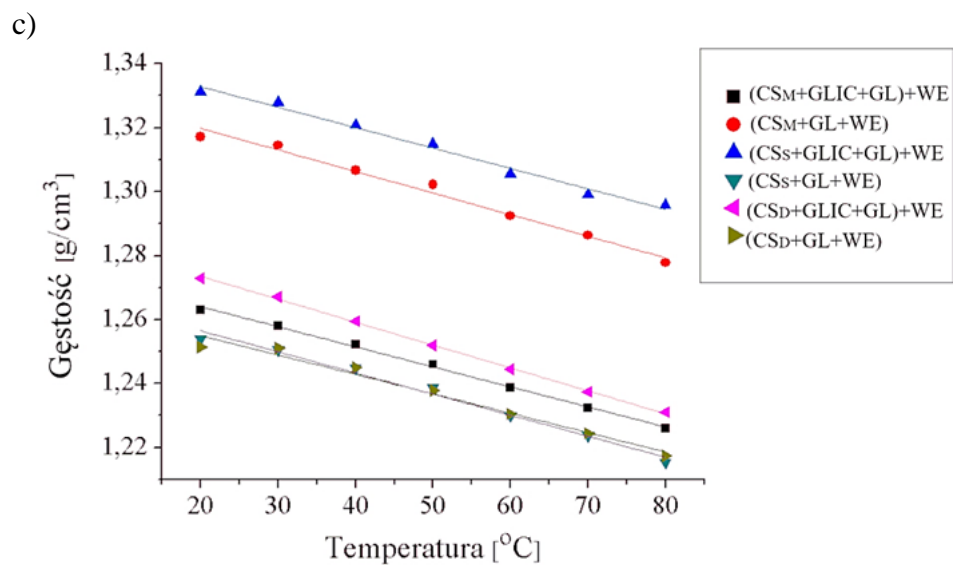


Rys. A-1. Rozkład mas cząsteczkowych polioli otrzymanych z CS₀ a), CS_M b), CS_D c)

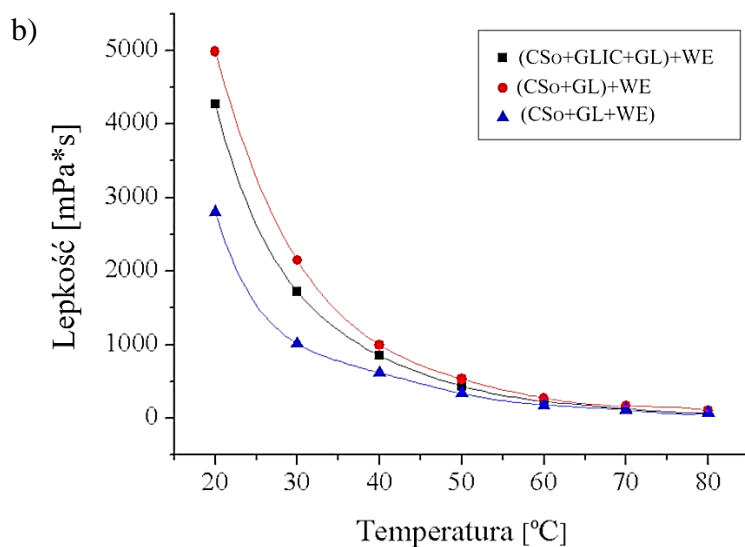
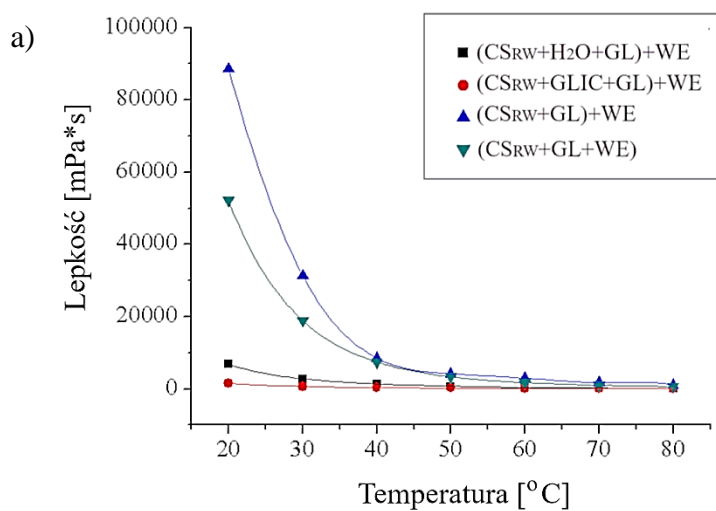


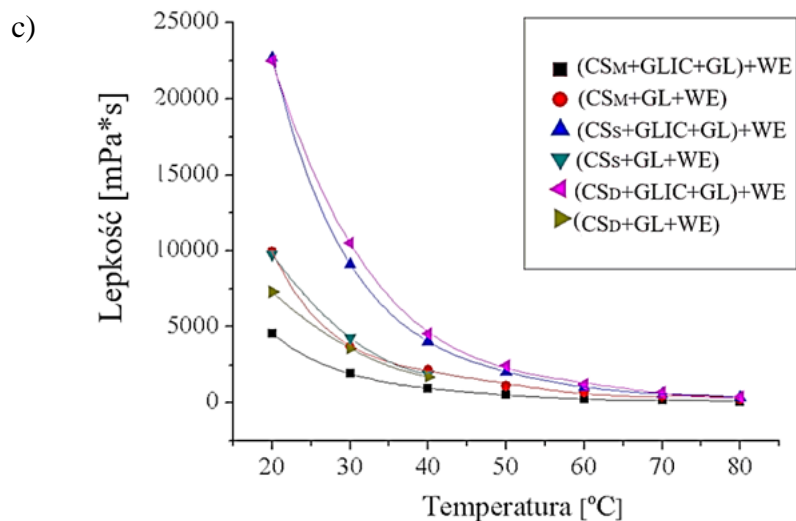
Rys. A-2. Porównanie widma $^1\text{H-NMR}$ półproduktu reakcji $\text{CS}_0:\text{GL}=1:1$ bez dodatku D_2O (linia czerwona) i z dodatkiem D_2O (linia niebieska)



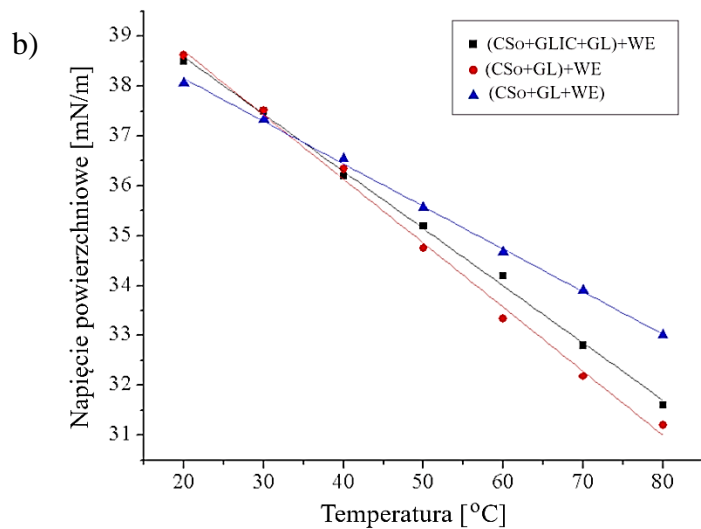
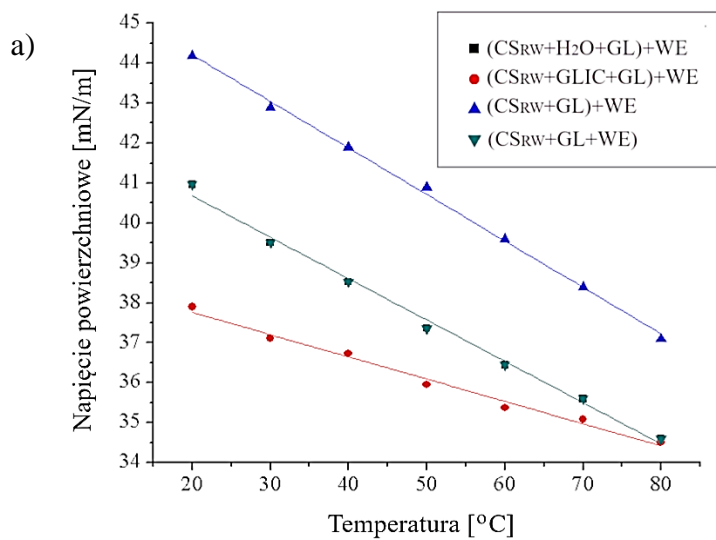


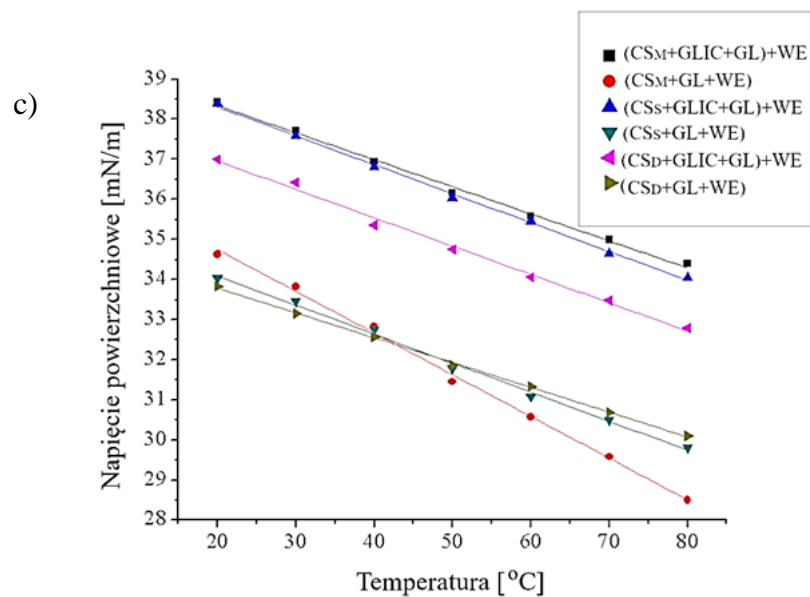
Rys. A-3. Zmiana gęstości w funkcji temperatury polioli otrzymanych z CS_{RW} a), CS_O b) i CS_{M/S/D} c)



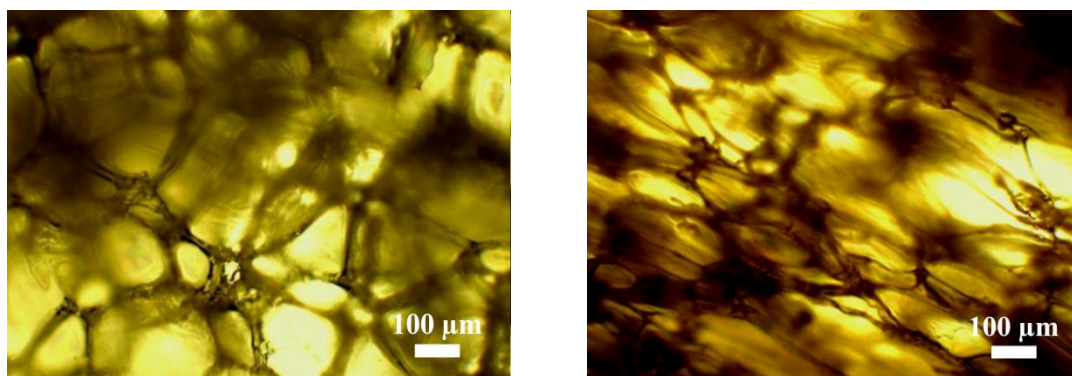


Rys.A-4. Zmiana lepkości w funkcji temperatury polioli otrzymanych z CS_{RW} a), CS_O b) i $CS_{M/S/D}$ c)

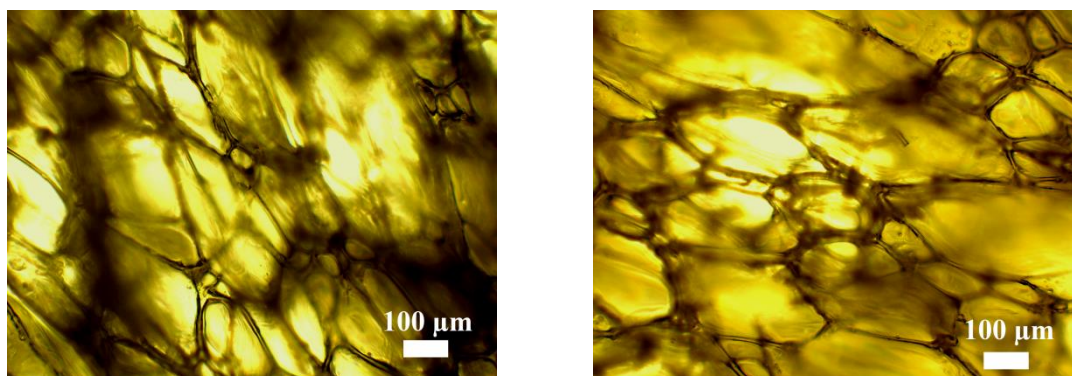




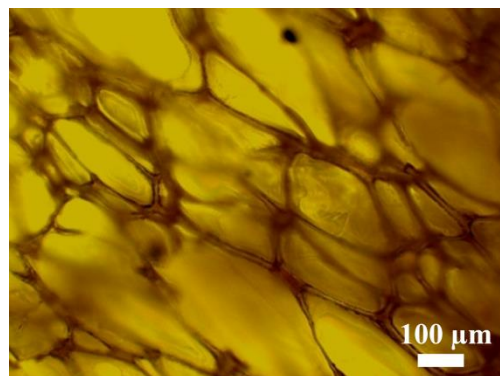
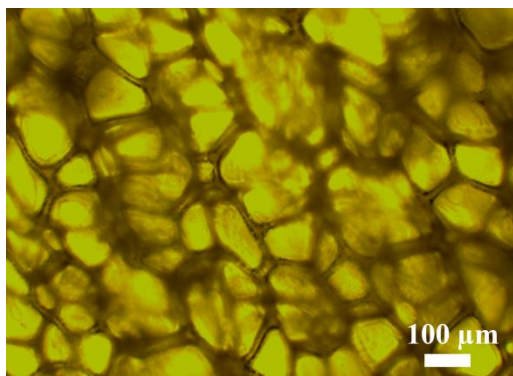
Rys.A-5. Zmiana napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury polioli otrzymanych z CS_{RW} a), CS_O b), $CS_{M/S/D}$ c)



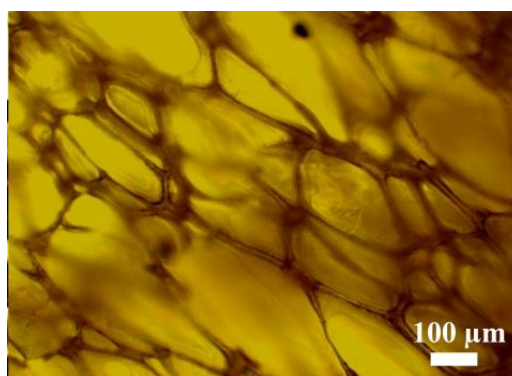
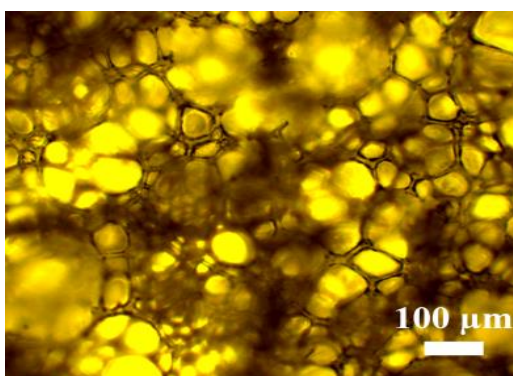
Rys. A-6. Zdjęcia struktury komórkowej pianek poliuretanowych uzyskanych z polioli: $(CS_{RW}+GL)+WE$: 2% (po lewej), 3% wody (po prawej)



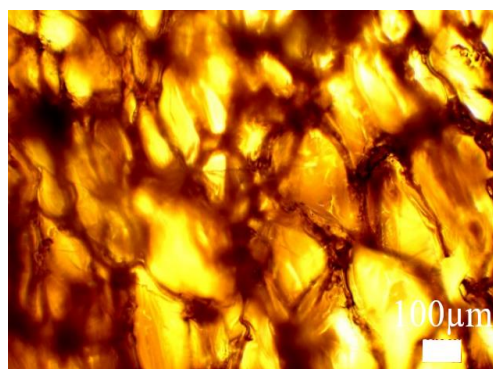
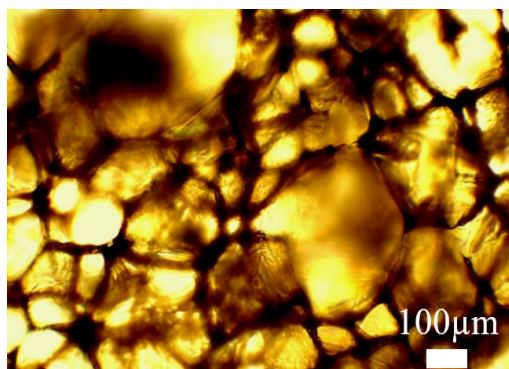
Rys. A-7. Zdjęcia struktury komórkowej pianek poliuretanowych uzyskanych z polioli: $(CS_{RW}+GL+WE)$: 2% (po lewej), 3% wody (po prawej)



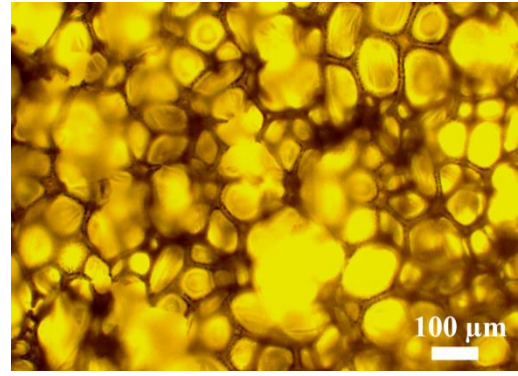
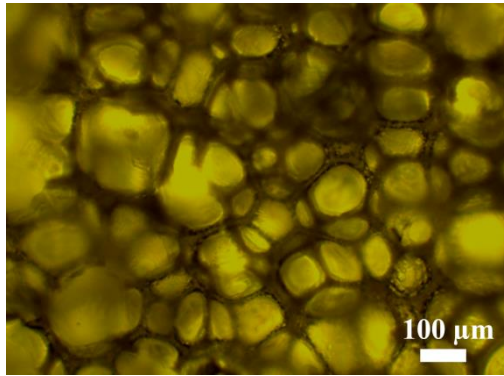
*Rys. A-8. Zdjęcia struktury komórkowej pianek poliuretanowych uzyskanych z poliolu:
(CS₀+GLIC+GL)+WE: 2% (po lewej), 3% wody (po prawej)*



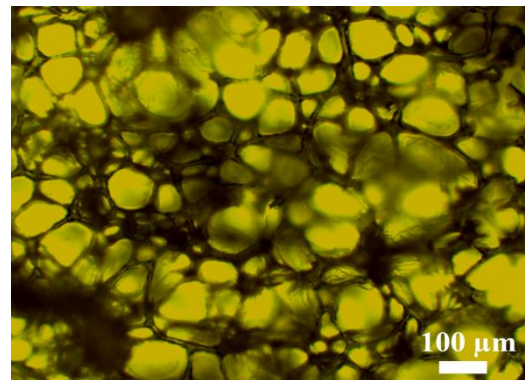
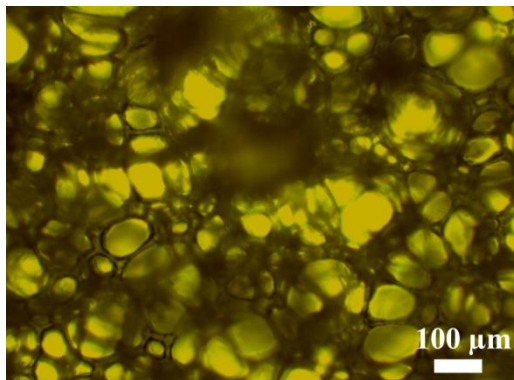
*Rys. A-9. Zdjęcia struktury komórkowej pianek poliuretanowych uzyskanych z poliolu:
(CS₀+GL)+WE: 2% (po lewej), 3% wody (po prawej)*



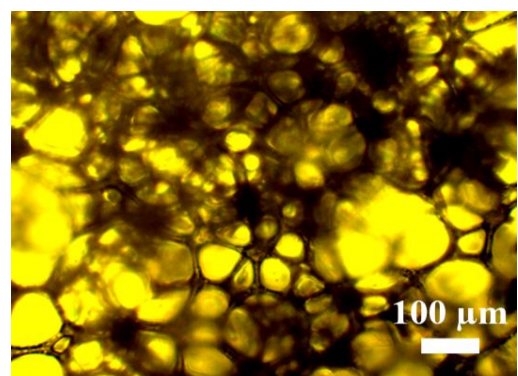
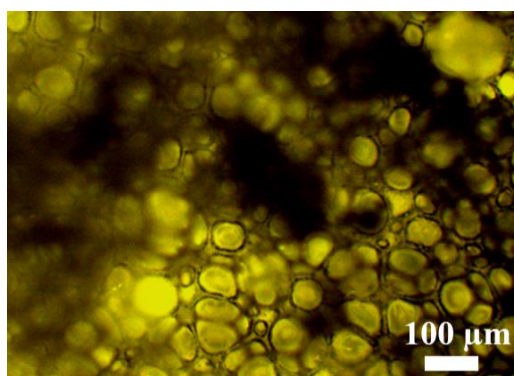
*Rys. A-10. Zdjęcia struktury komórkowej pianek poliuretanowych uzyskanych z poliolu:
(CS₀+GL+WE): 2% (po lewej), 3% wody (po prawej)*



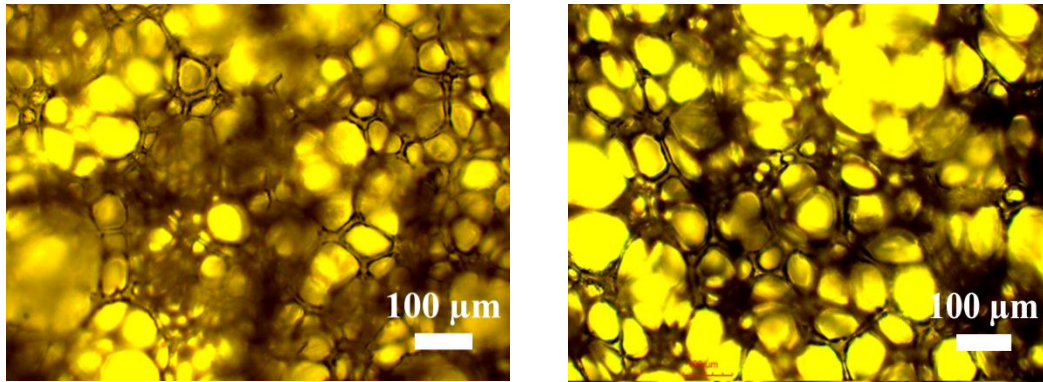
Rys. A-11. Zdjęcia struktury komórkowej pianek poliuretanowych uzyskanych z poliolu:
($CS_M+GLIC+GL$)+WE: 2% (po lewej), 3% wody (po prawej)



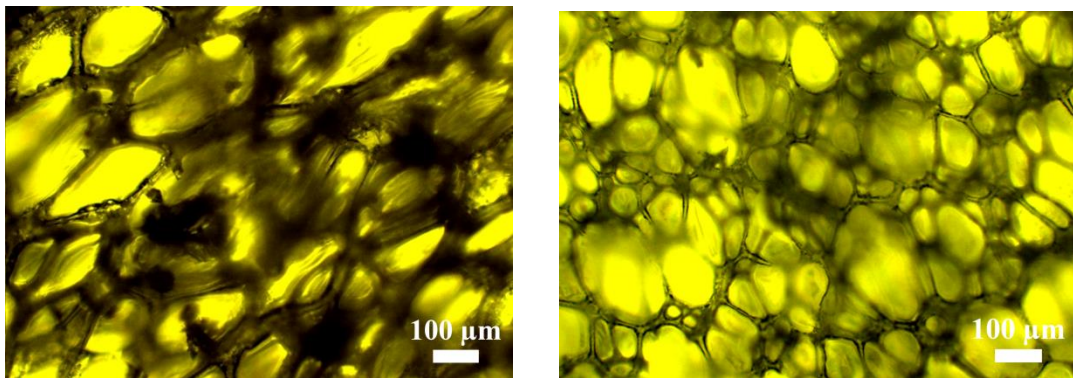
Rys. A-12. Zdjęcia struktury komórkowej pianek poliuretanowych uzyskanych z poliolu:
($CS_M+GL+WE$): 2% (po lewej), 3% wody (po prawej)



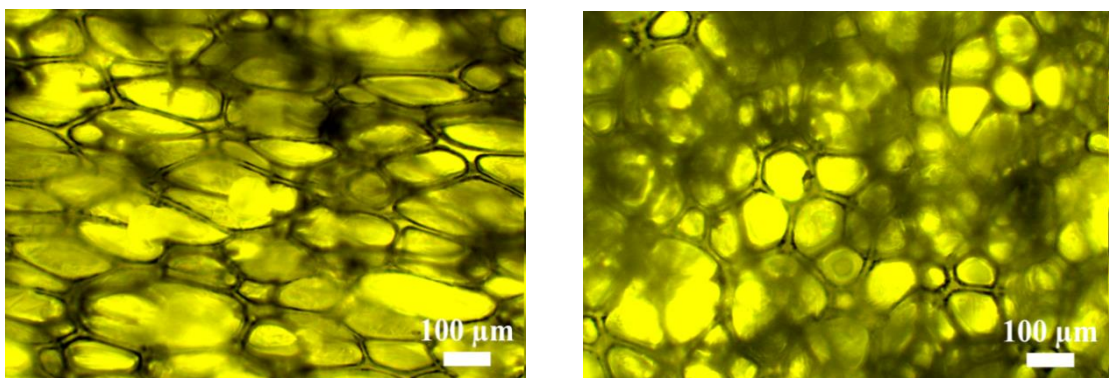
Rys. A-13. Zdjęcia struktury komórkowej pianek poliuretanowych uzyskanych z poliolu:
($CS_S+GLIC+GL$)+WE: 2% (po lewej), 3% wody (po prawej)



Rys. A-14. Zdjęcia struktury komórkowej pianek poliuretanowych uzyskanych z poliolu:
(CS_S+GL+WE): 2% (po lewej), 3% wody (po prawej)

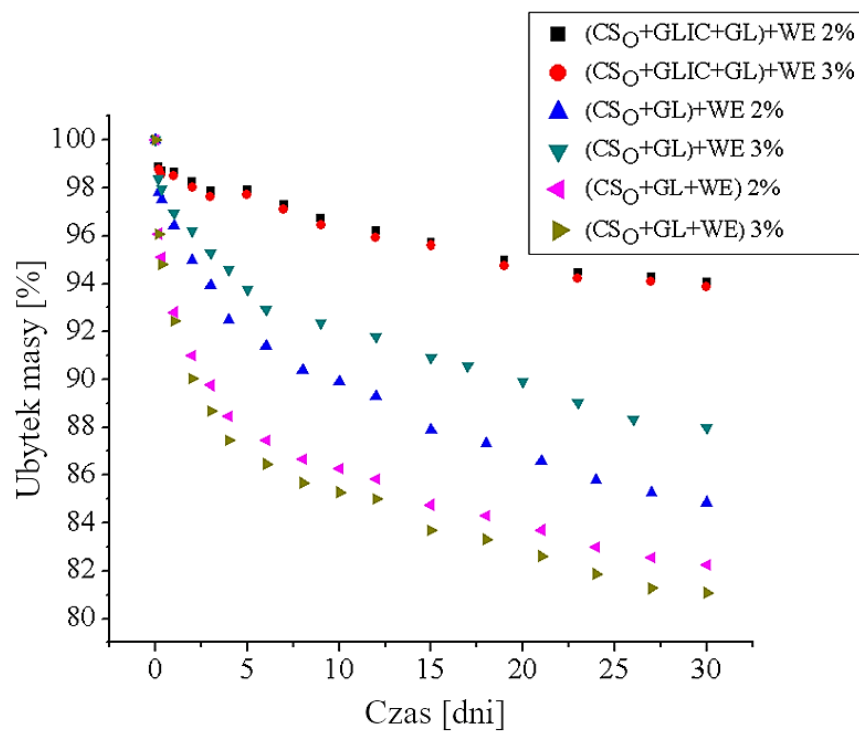


Rys. A-15. Zdjęcia struktury komórkowej pianek poliuretanowych uzyskanych z poliolu:
(CS_D+GLIC+GL)+WE: 2% (po lewej), 3% wody (po prawej)

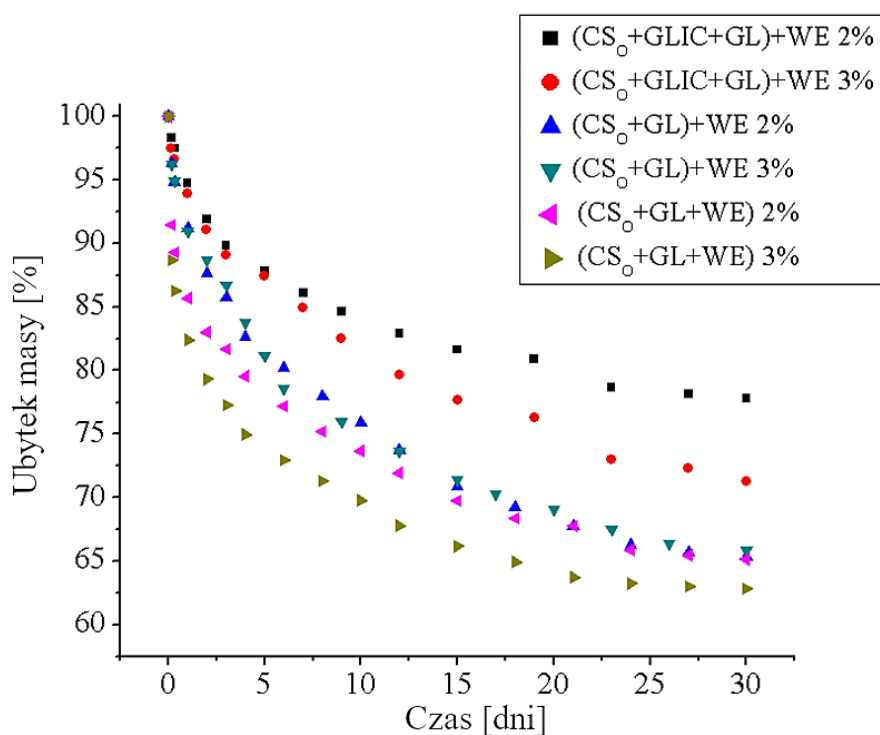


Rys. A-16. Zdjęcia struktury komórkowej pianek poliuretanowych uzyskanych z poliolu:
(CS_D+GL+WE): 2% (po lewej), 3% wody (po prawej)

a)

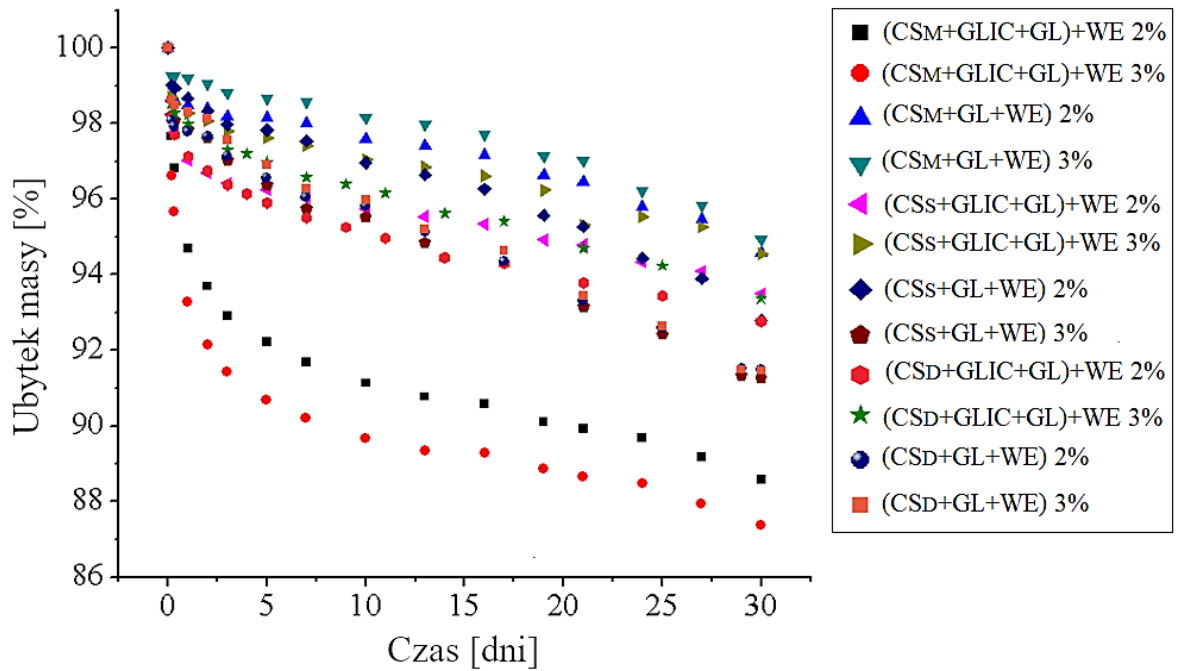


b)

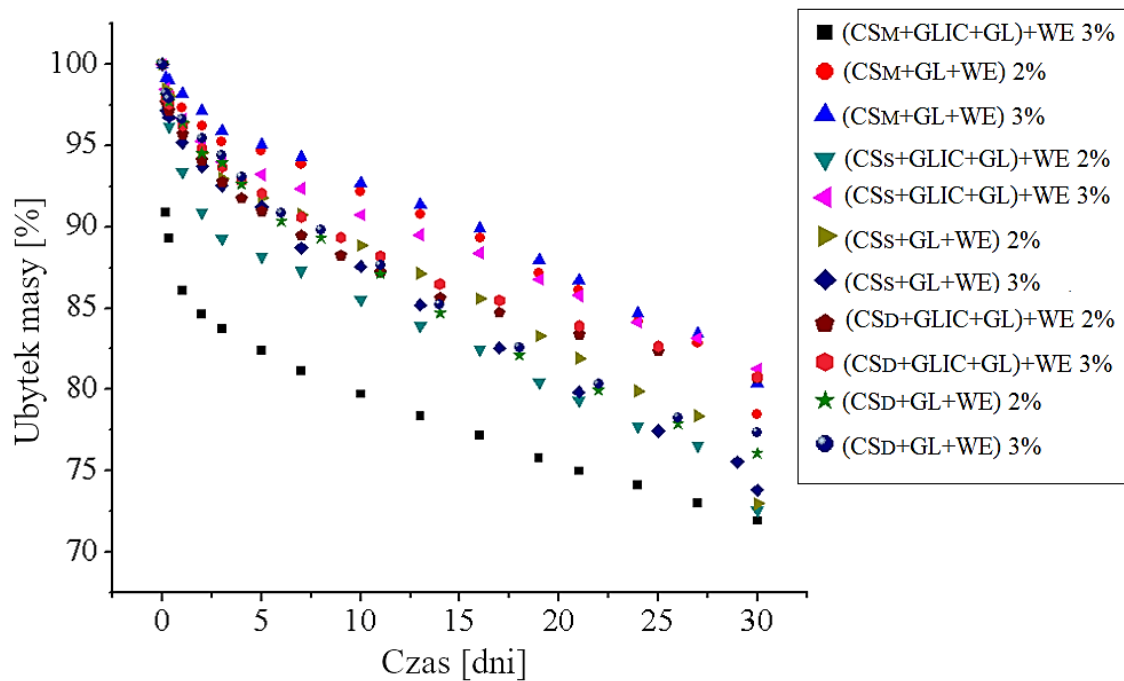


Rys. A-17. Ubytek masy pianek poliuretanowych w temperaturze 150 °C a) i 175°C b) uzyskanych z polioli otrzymanych z CS₀ (w okienku podano nazwy polioli i ilość wody użytej do spienienia kompozycji)

a)

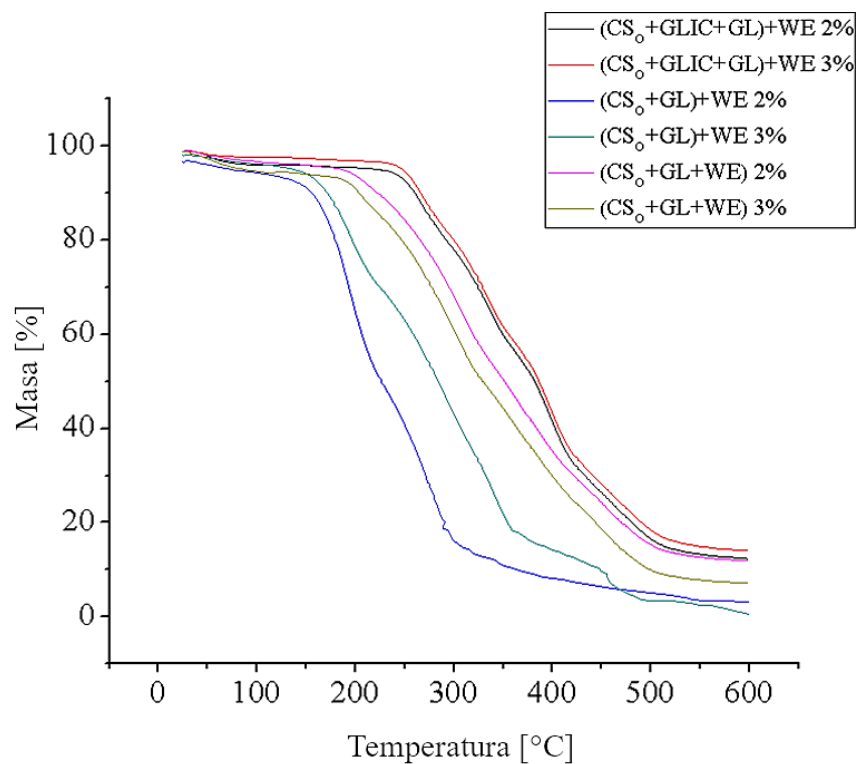


b)

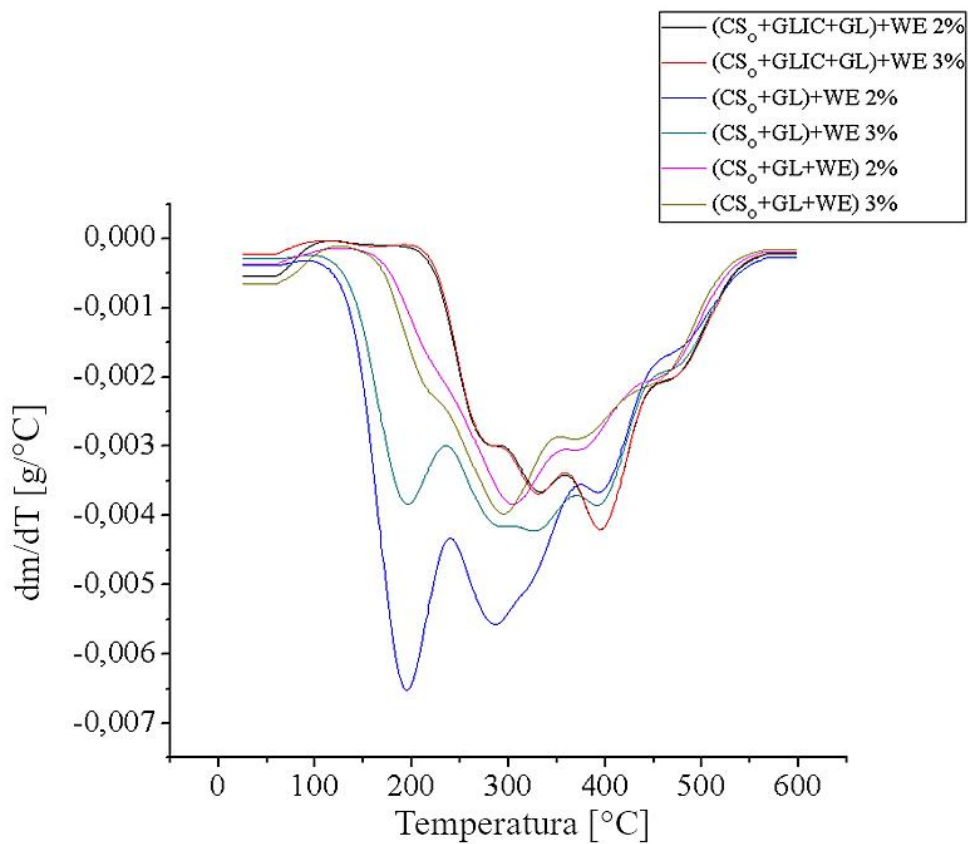


Rys. A-18. Ubytek masy pianek poliuretanowych w temperaturze 150 °C a) i 175 °C b) uzyskanych z polioli otrzymanych z $CS_{M/S/D}$ (w okienku podano nazwy polioli i ilość wody użytej do spienienia kompozycji)

a)

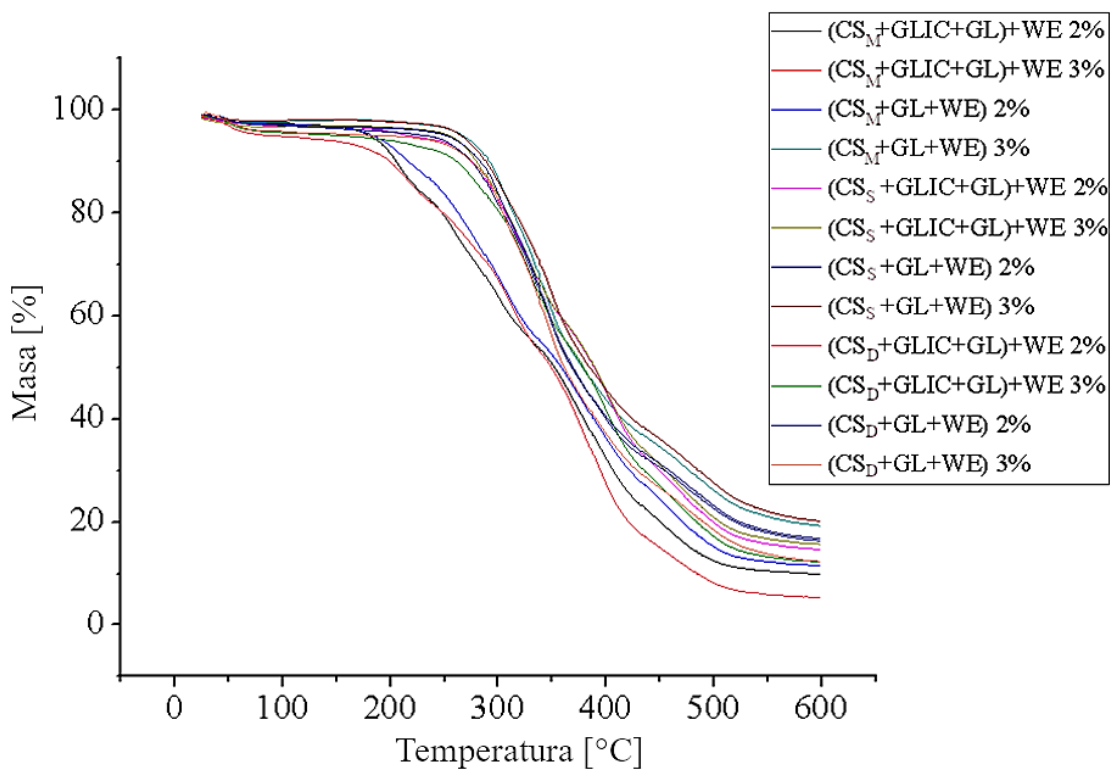


b)

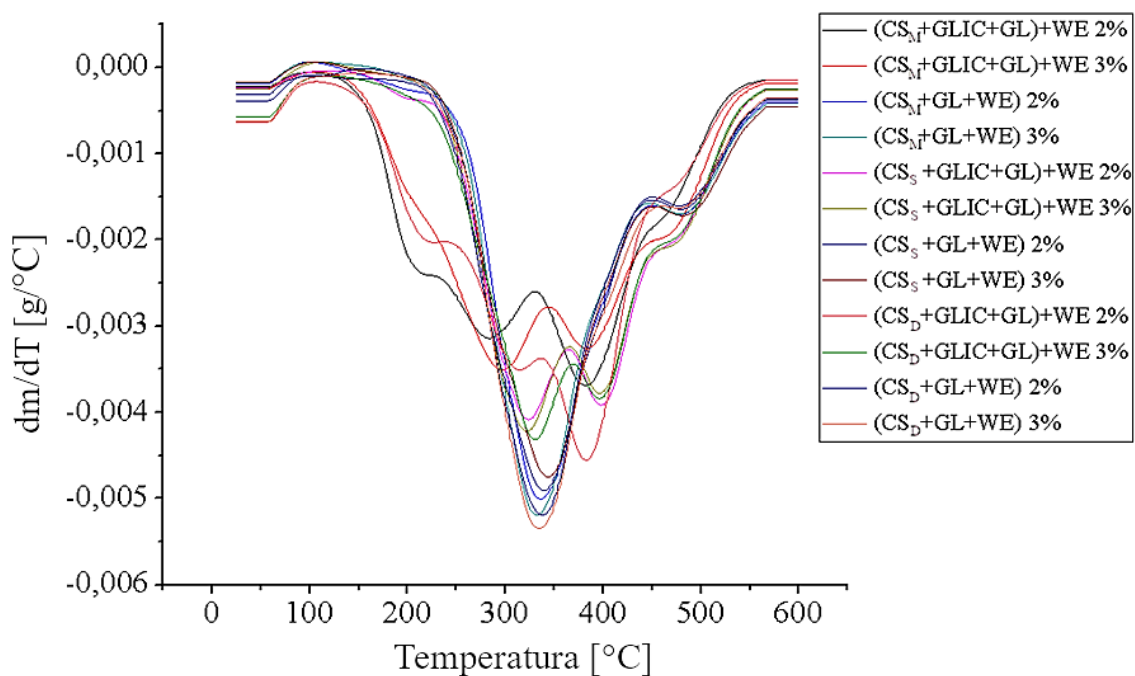


Rys. A-19. Analiza termiczna pianek otrzymanych z CS_o: zmiana masy w funkcji temperatury a), pochodna zmiany masy w funkcji temperatury b)

a)

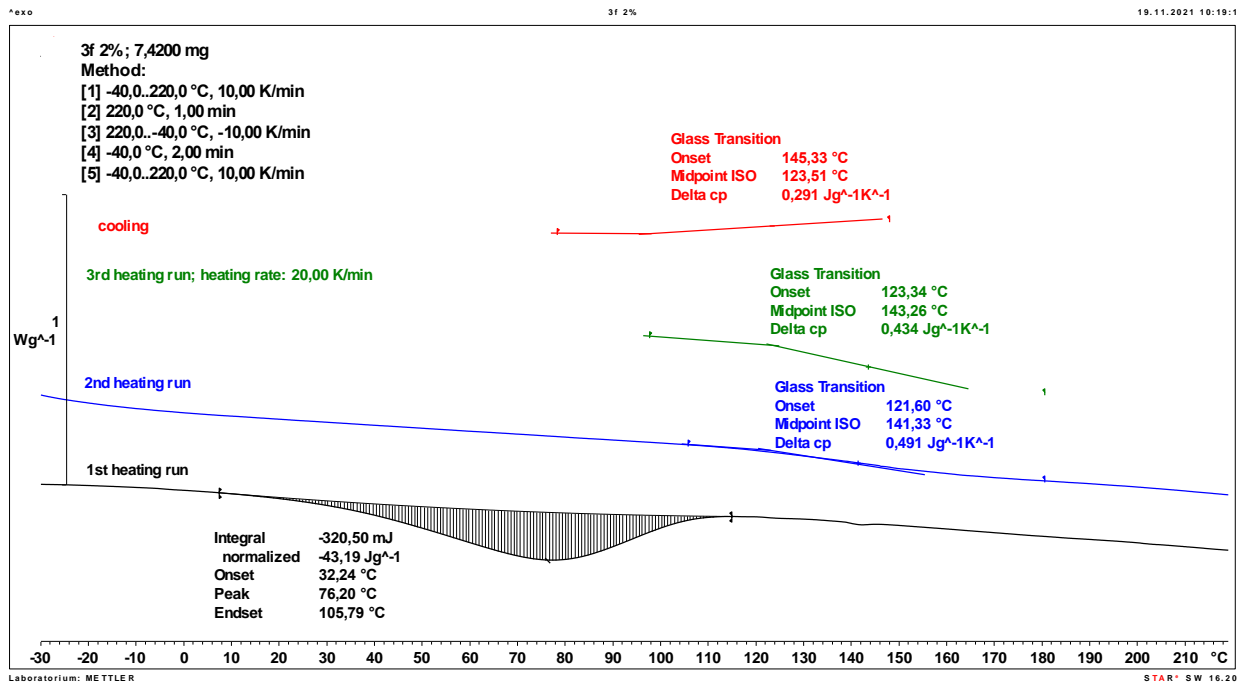


b)

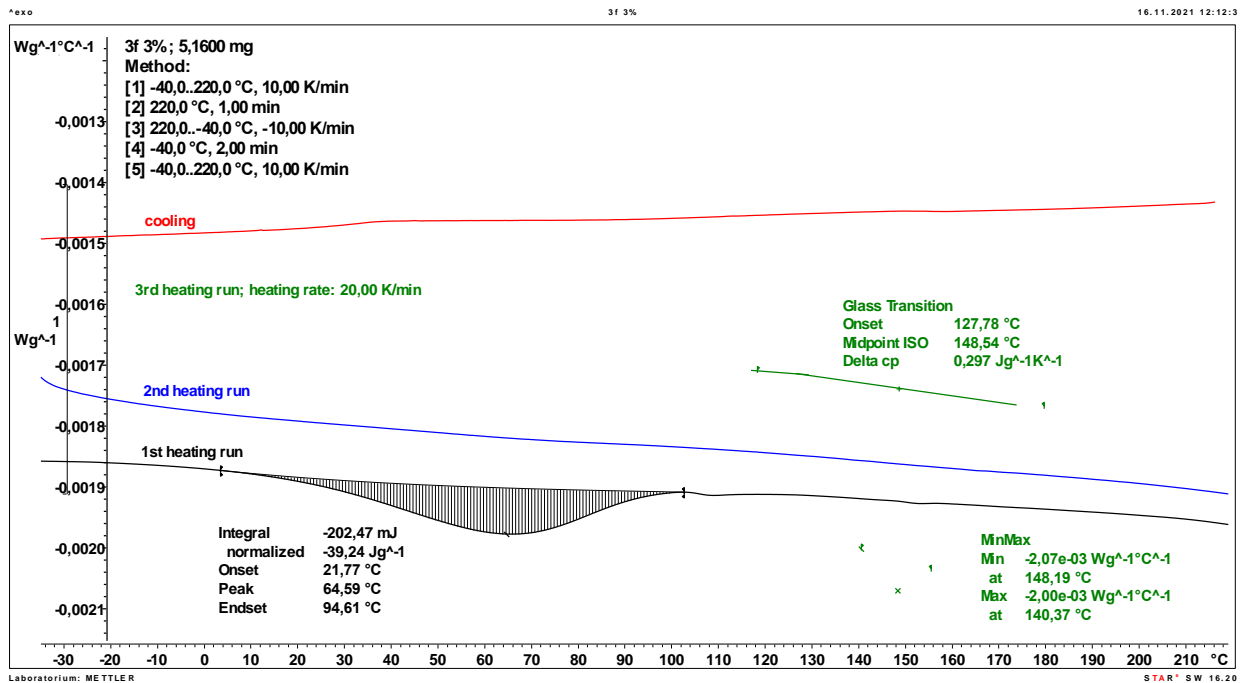


Rys. A-20. Analiza termiczna pianek otrzymanych z CS_{M/S/D}: zmiana masy w funkcji temperatury a), pochodna zmiany masy w funkcji temperatury b)

a)

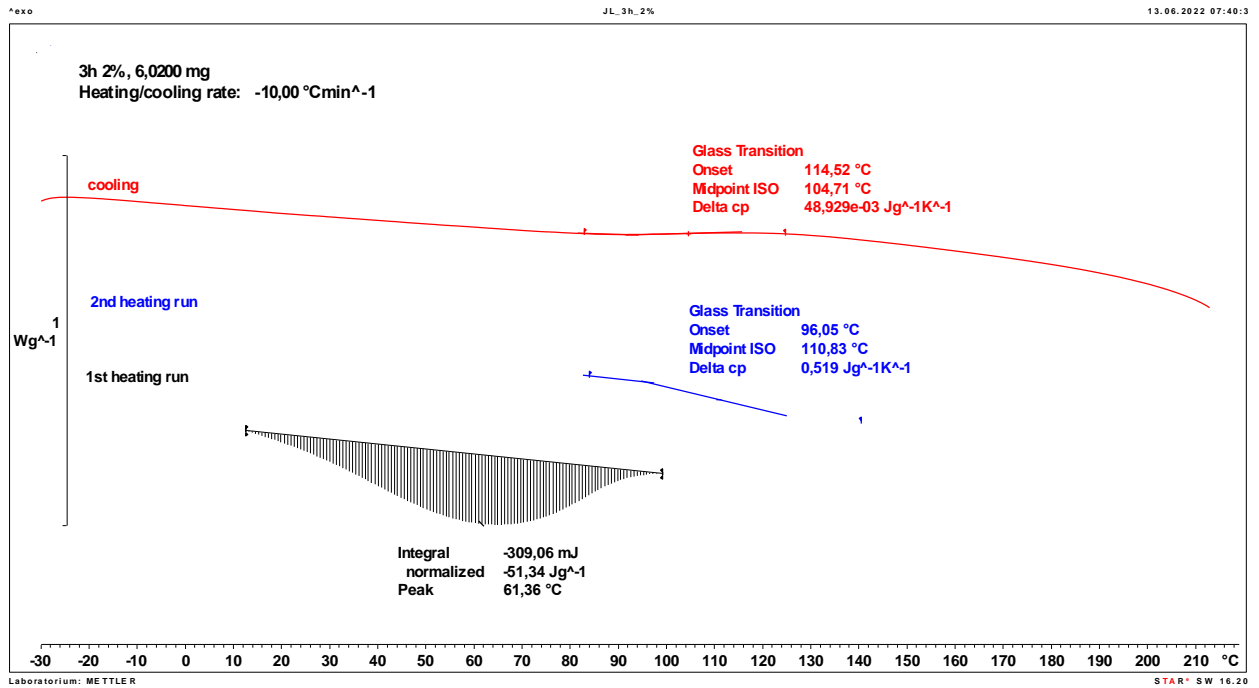


b)

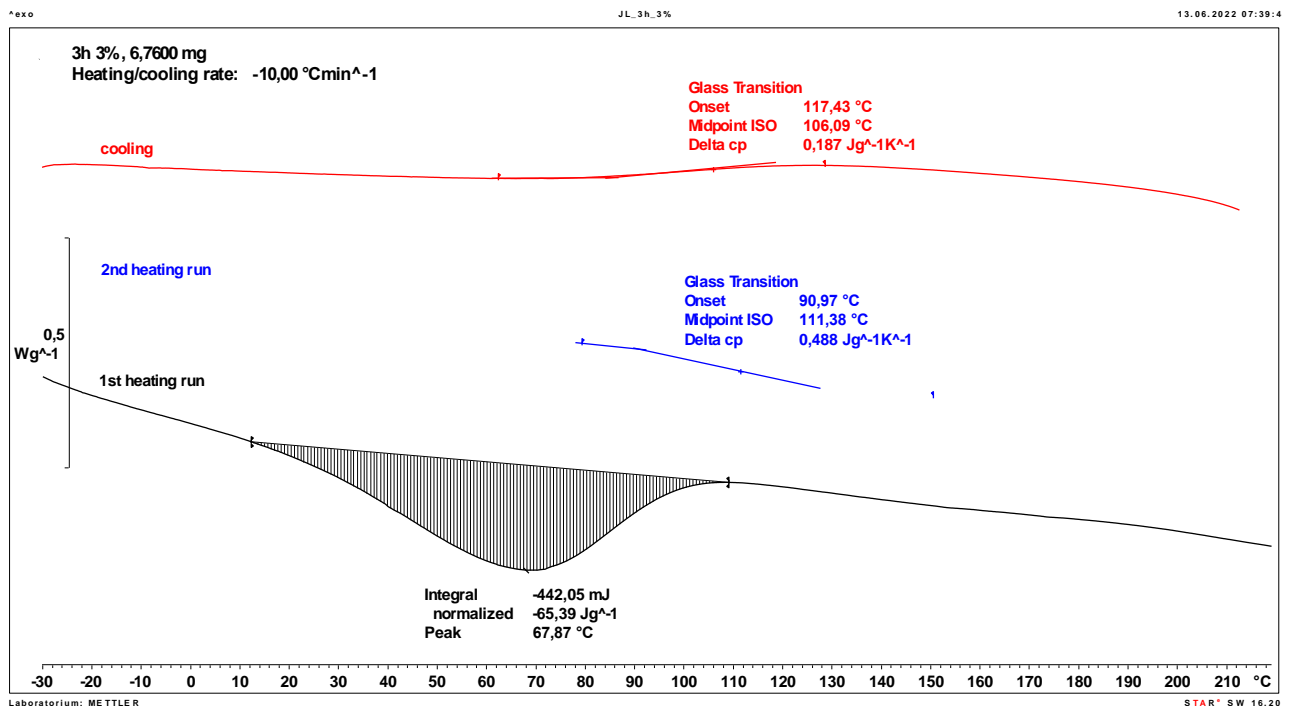


Rys. A-21. Analiza DSC pianki otrzymanej z polioliu (CS_{RW}+H₂O+GL)+WE: 2% a) i 3% b) wody

a)

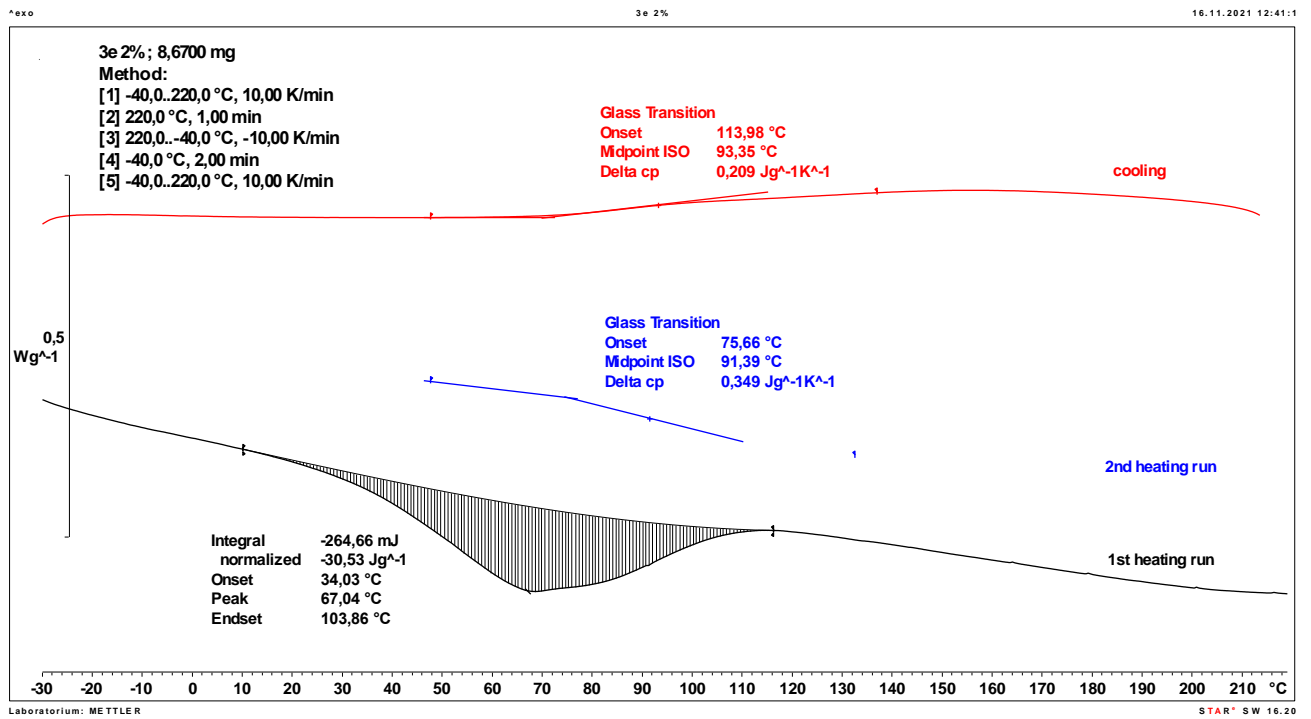


b)

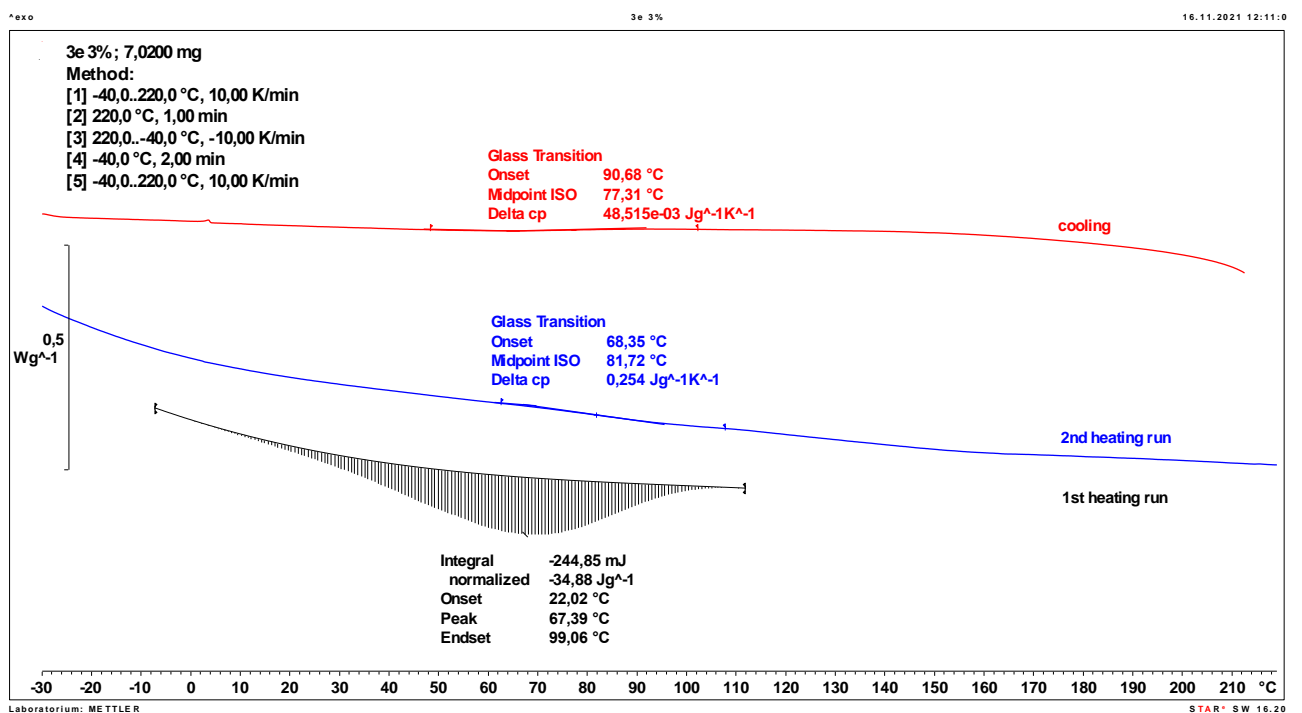


Rys. A-22. Analiza DSC pianki otrzymanej z poliolu ($CS_{RW}+GLIC+GL$)+WE: 2% a) i 3% b) wody

a)

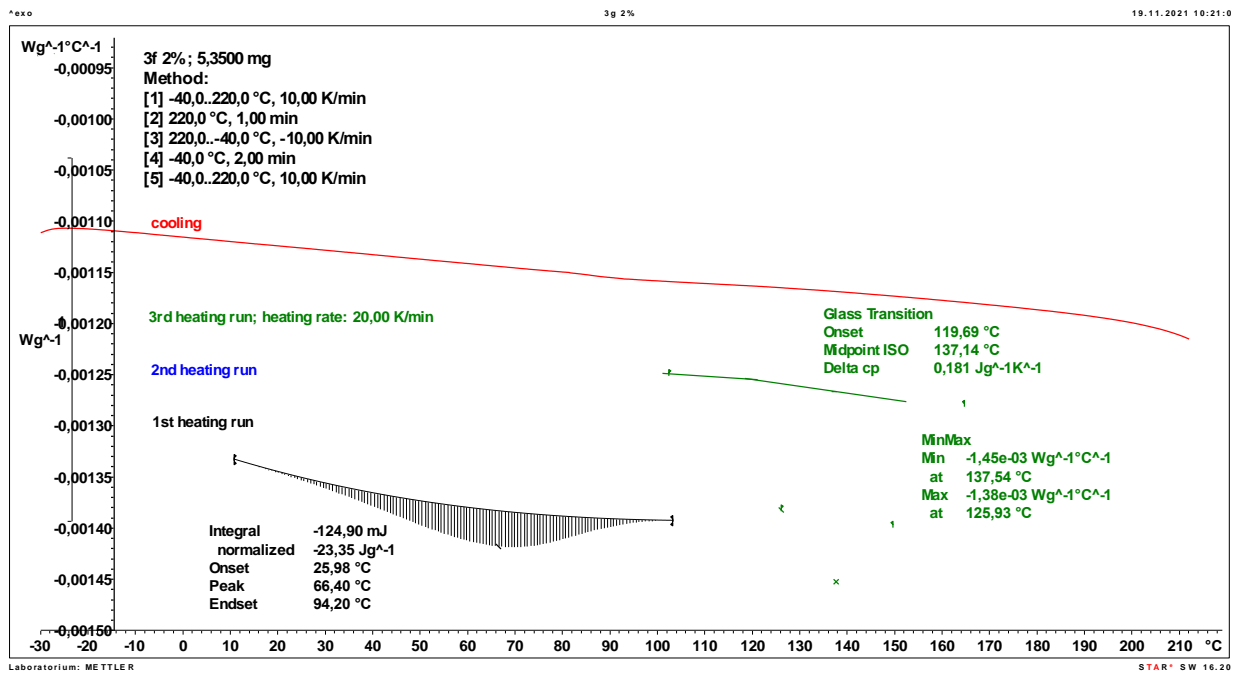


b)

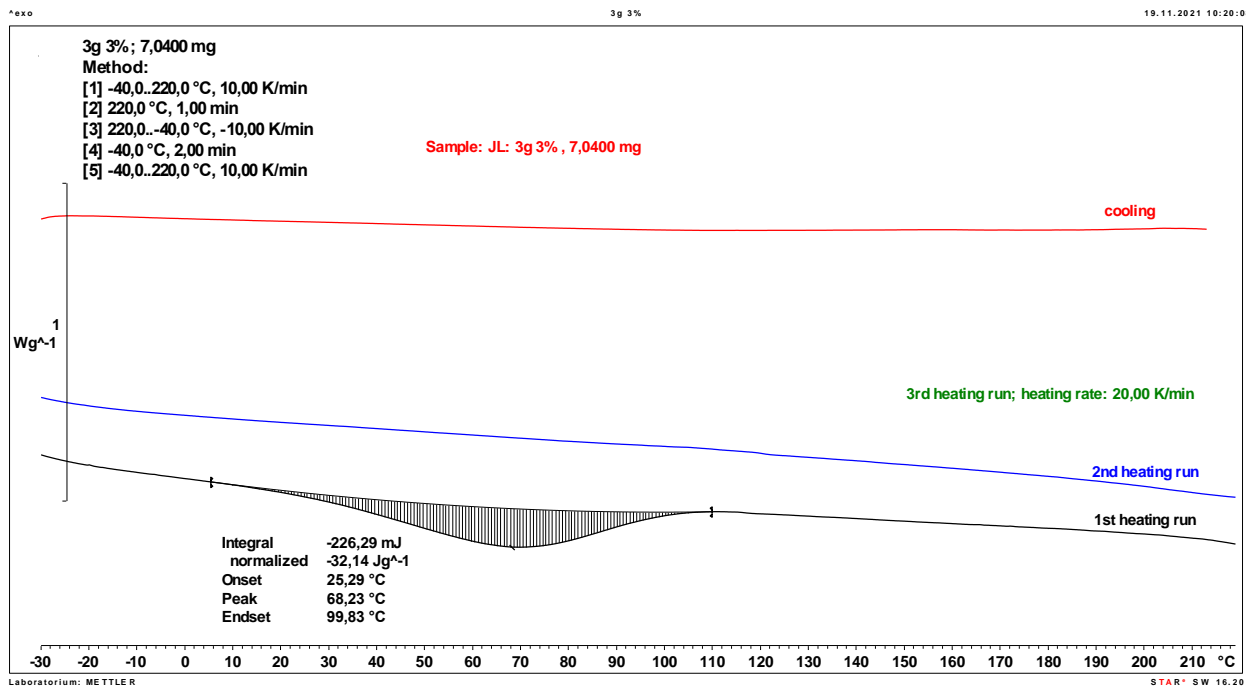


Rys. A-23. Analiza DSC pianki otrzymanej z poliolu (CS_{RW}+GL)+WE: 2% a) i 3% b) wody

a)

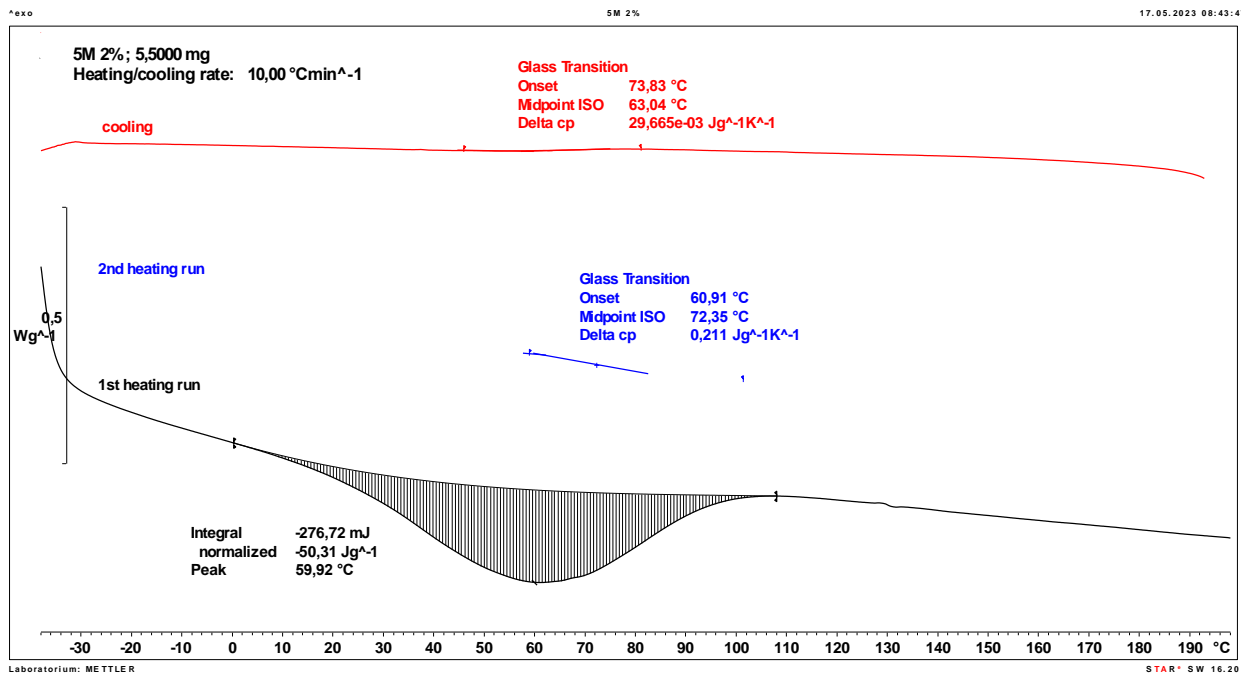


b)

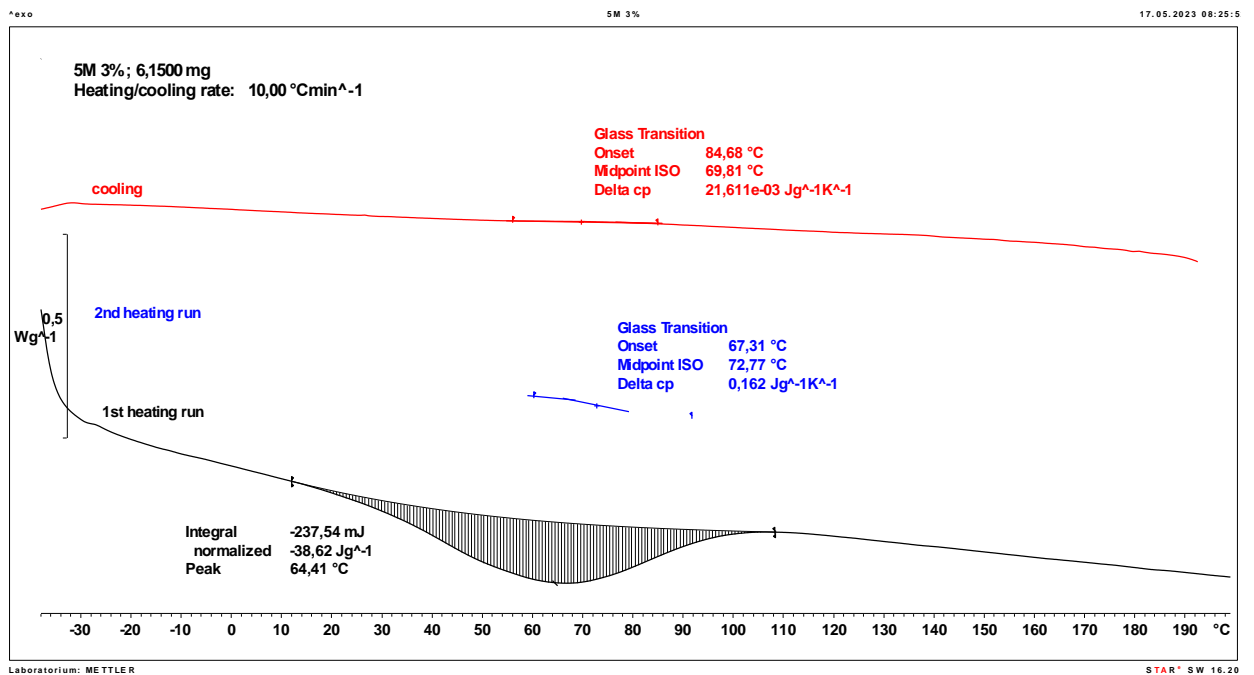


Rys. A-24. Analiza DSC pianki otrzymanej z poliolu ($CS_{RW}+GL+WE$): 2% a) i 3% b) wody

a)

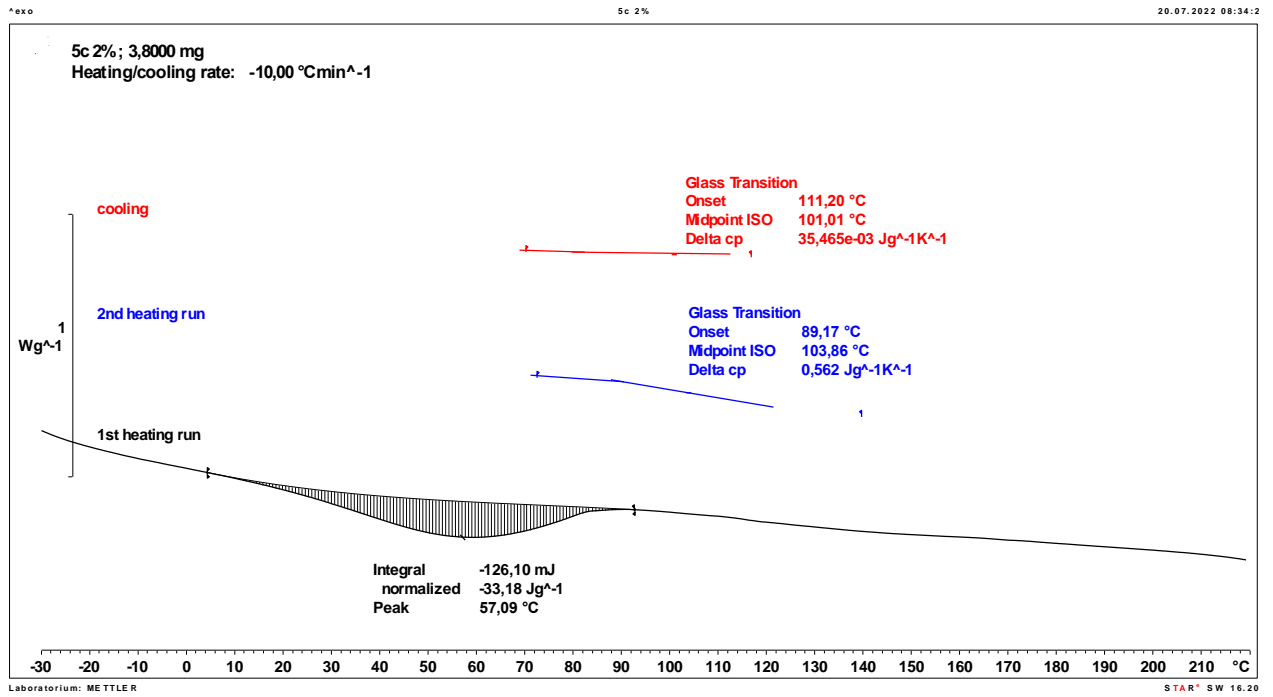


b)

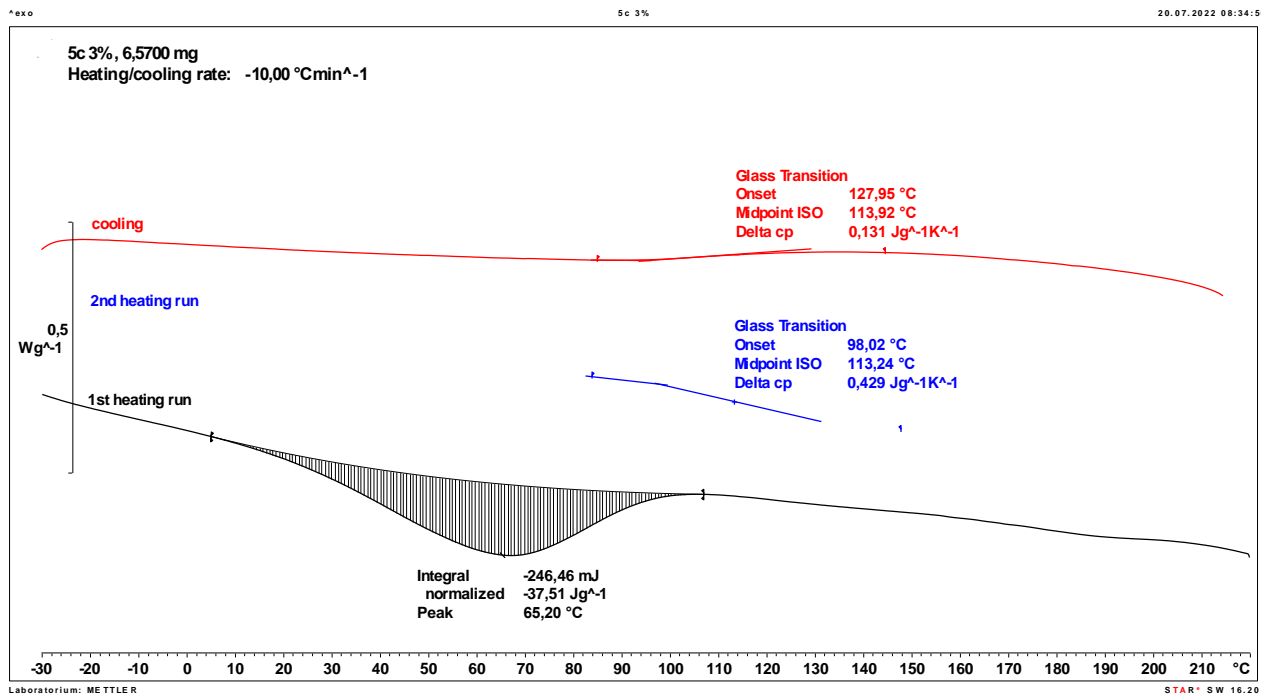


Rys. A-25. Analiza DSC pianki otrzymanej z poliolu ($CS_0+GLIC+GL$)+WE: 2% a) i 3% b)
wody

a)

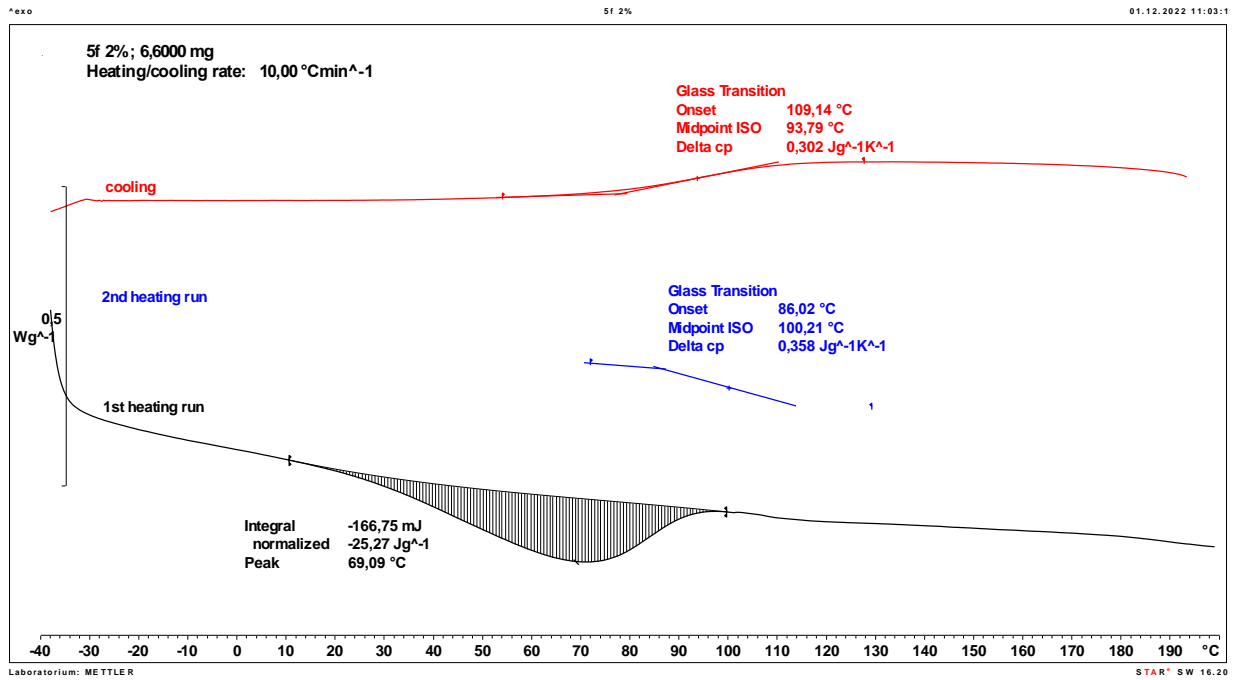


b)

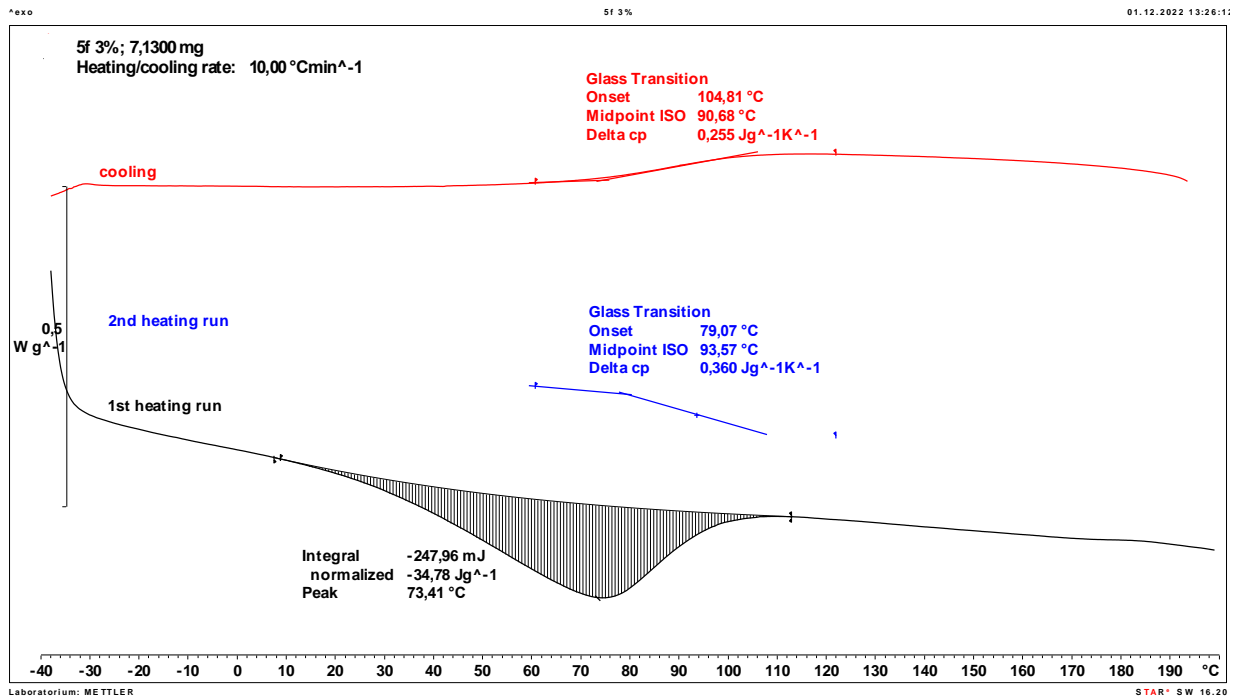


Rys. A-26. Analiza DSC pianki otrzymanej z poliolu (CS₀+GL)+WE: 2% a) i 3% b) wody

a)

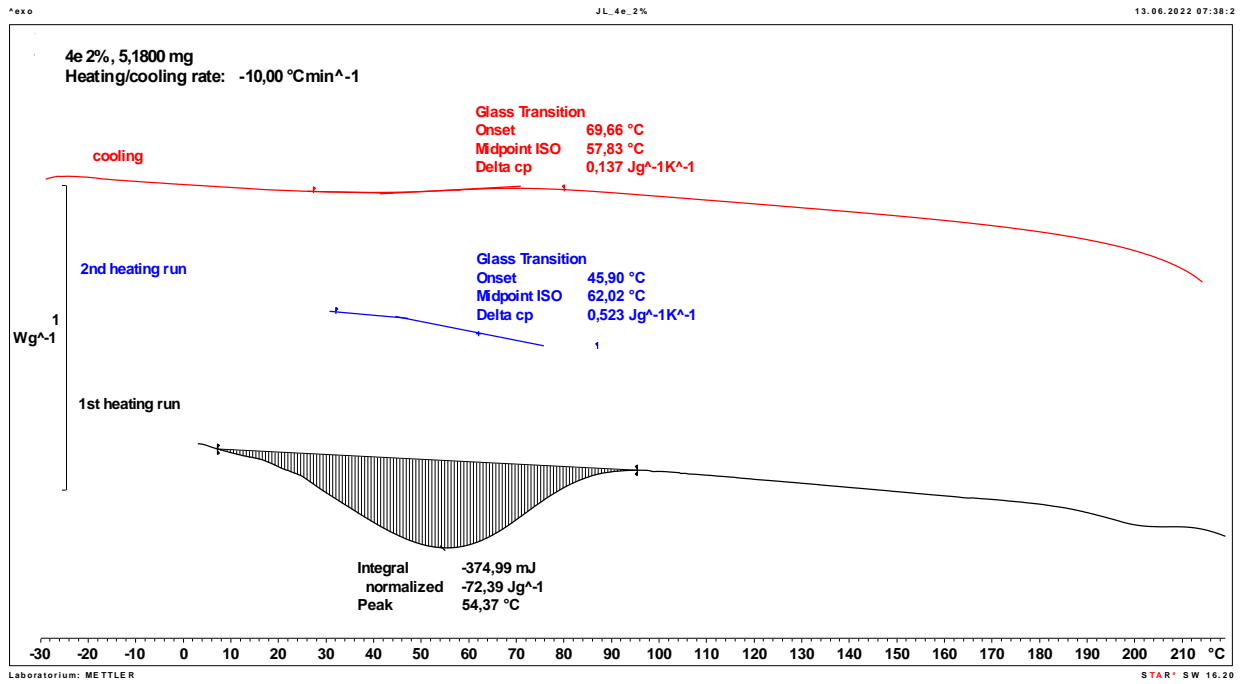


b)

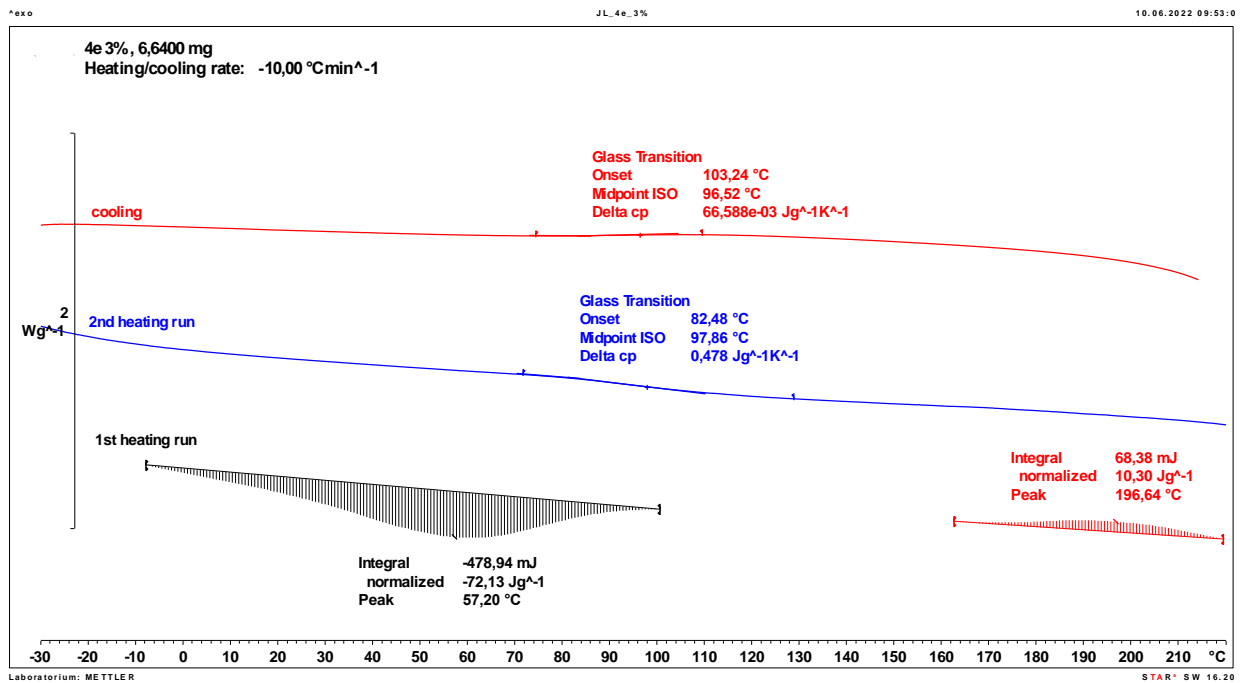


Rys. A-27. Analiza DSC pianki otrzymanej z poliolu (CS₀+GL+WE): 2% a) i 3% b) wody

a)

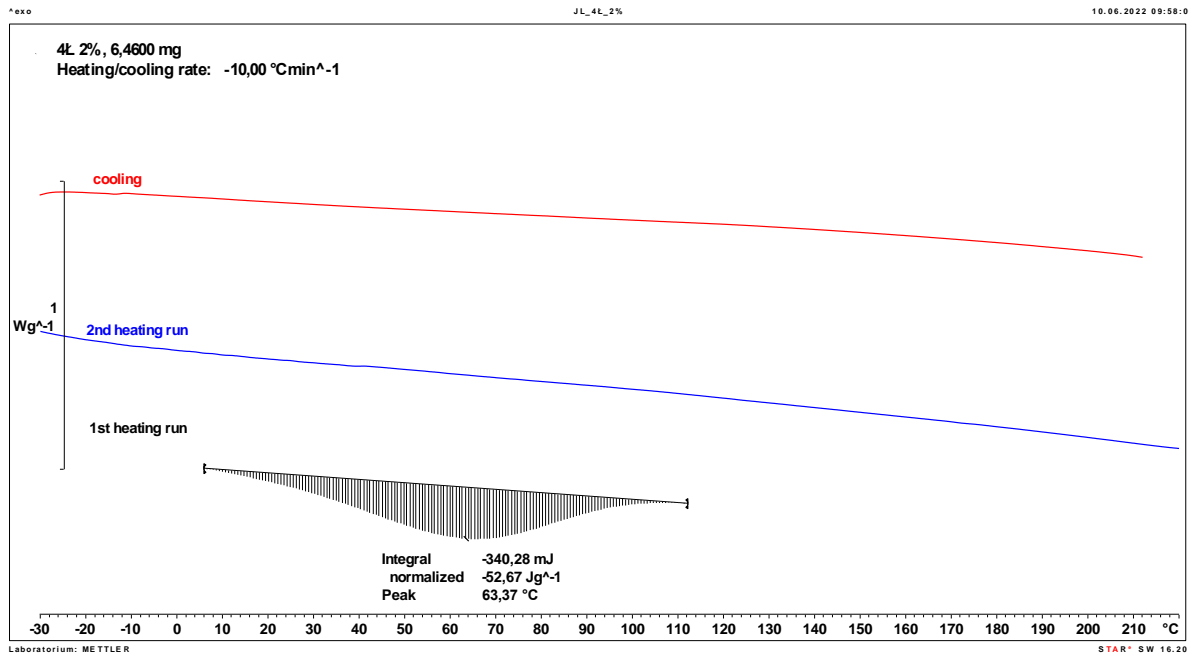


b)

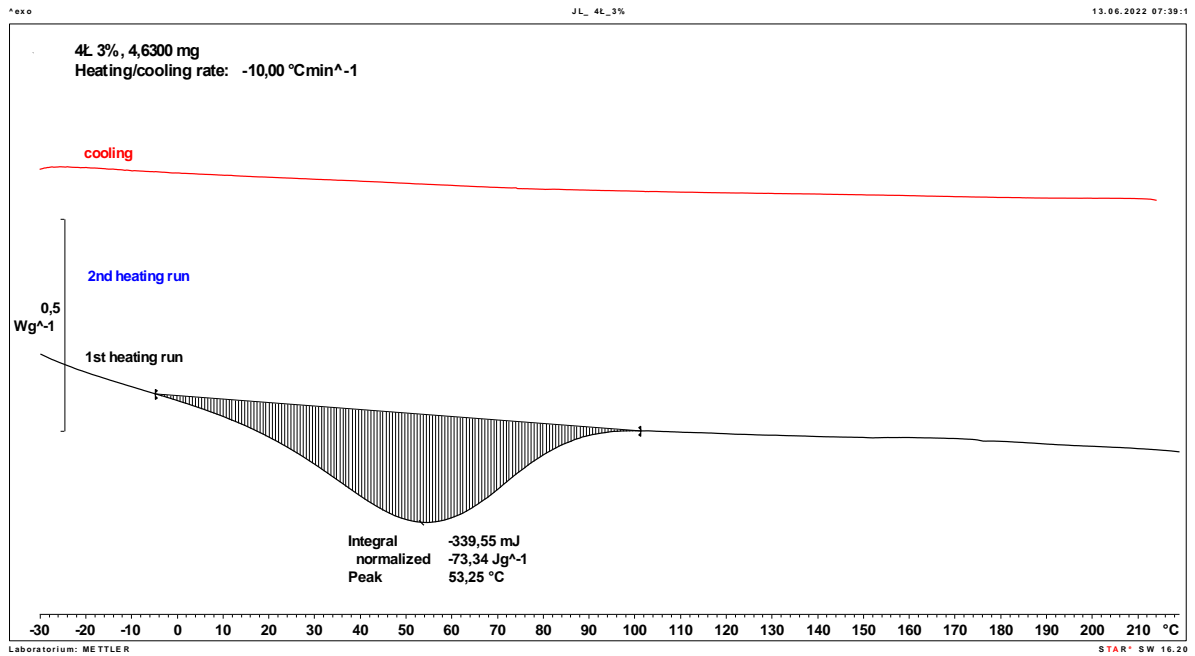


Rys. A-28. Analiza DSC pianki otrzymanej z poliolu ($CS_M + GLIC + GL$) + WE: 2% a) i 3% (b) wody

a)

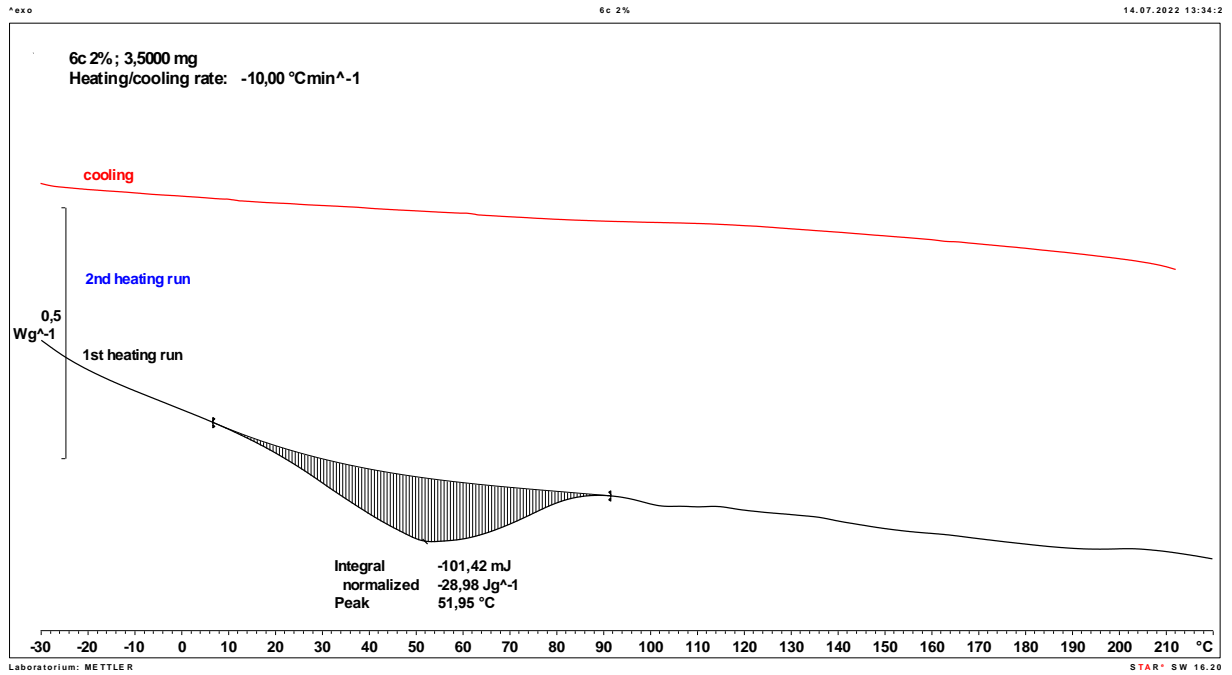


b)

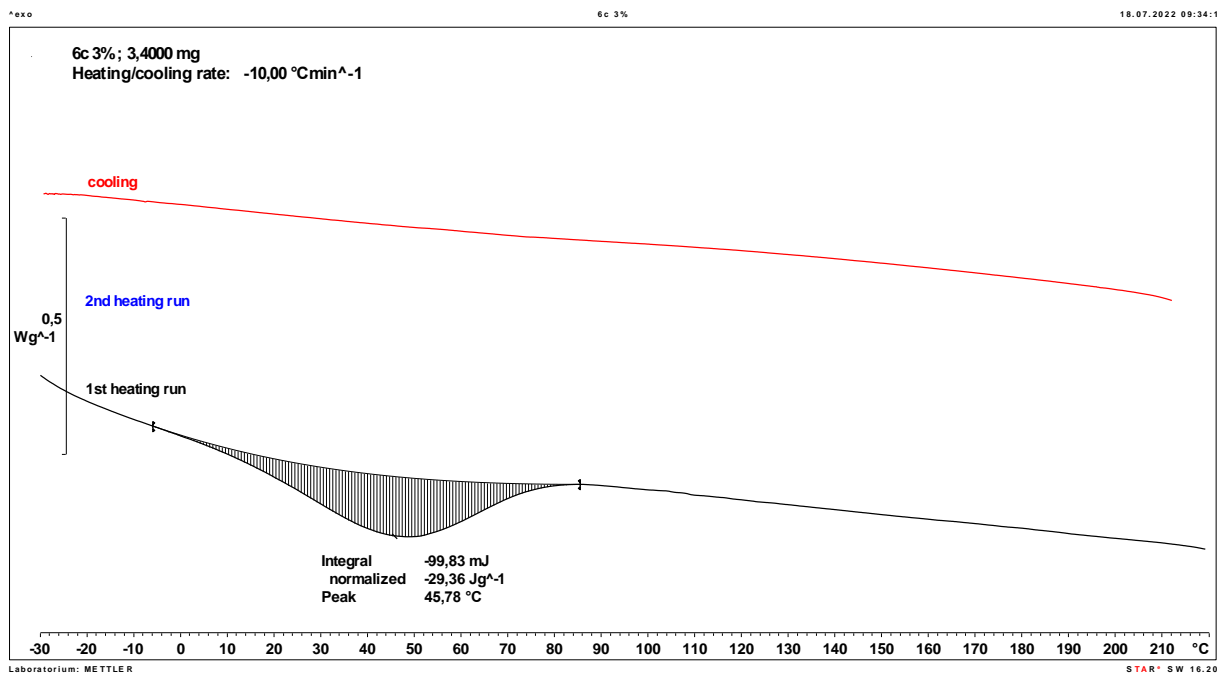


Rys. A-29. Analiza DSC pianki otrzymanej z poliolu ($CS_M+GL+WE$): 2% a) i 3% b) wody

a)

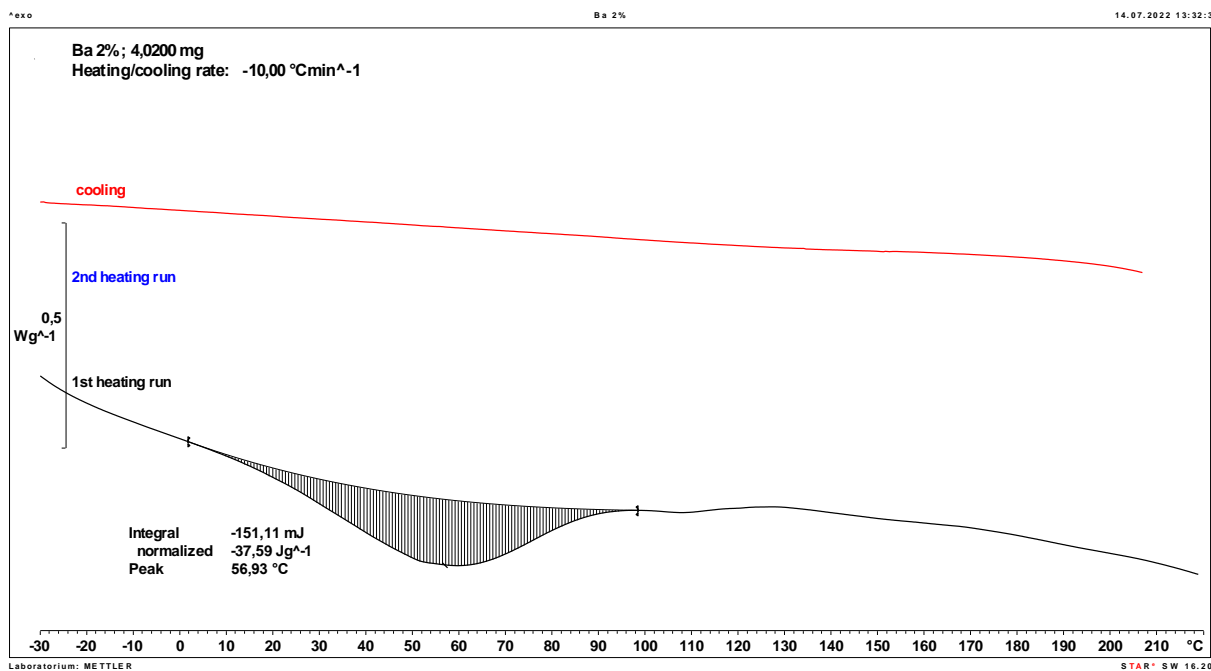


b)

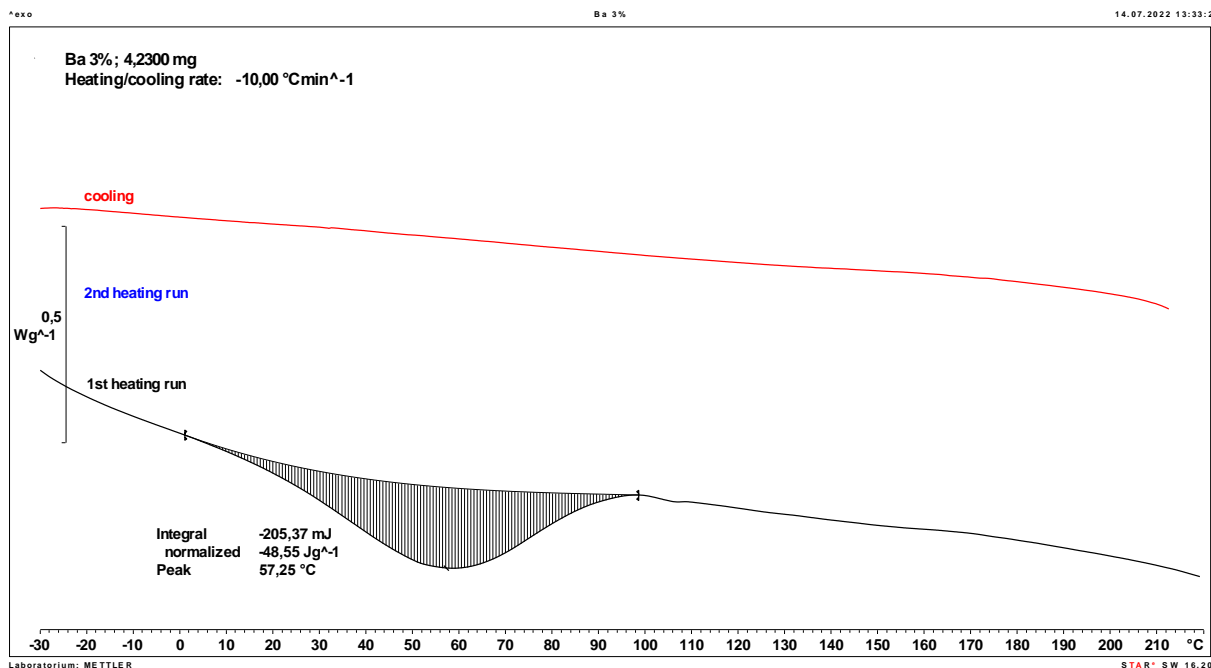


Rys. A-30. Analiza DSC pianki otrzymanej z poliolu ($CS_5+GLIC+GL$)+WE: 2% a) i 3% b)
wody

a)

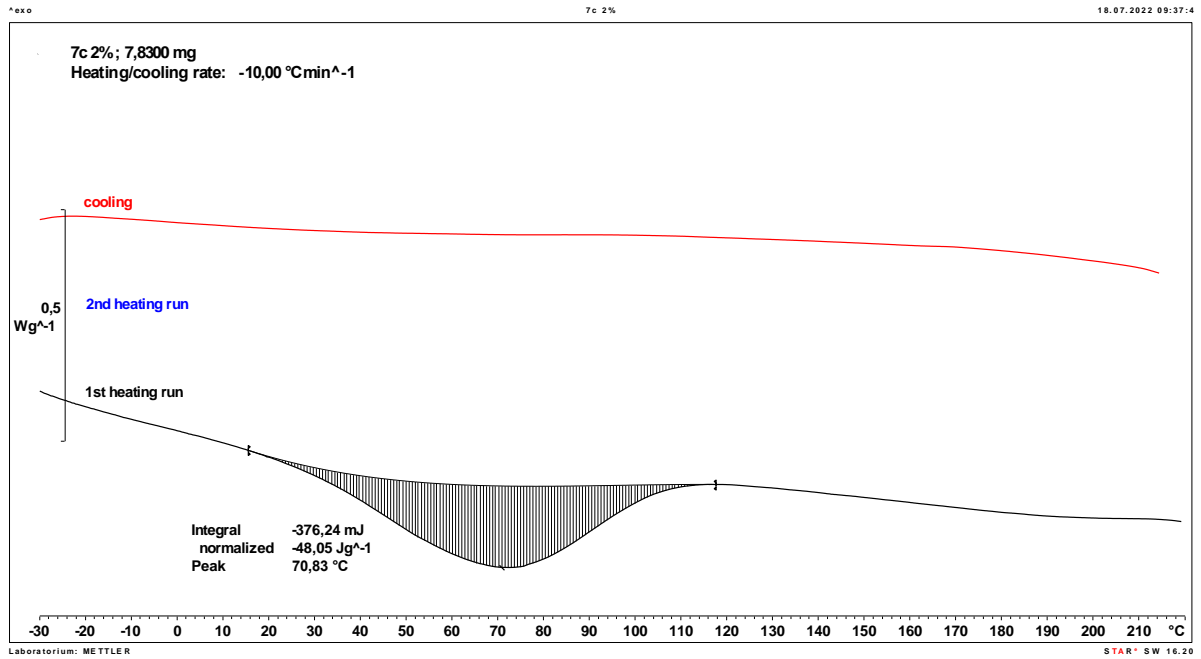


b)

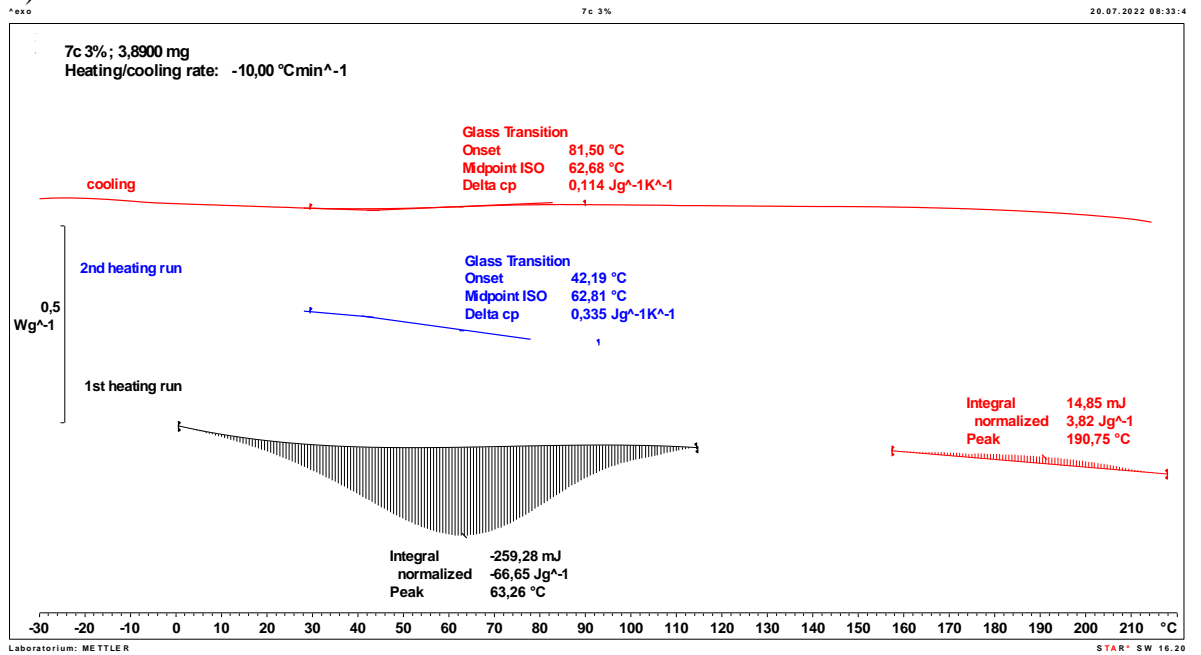


Rys. A-31. Analiza DSC pianki otrzymanej z poliolu (CS₅+GL+WE): 2% a) i 3% b) wody

a)

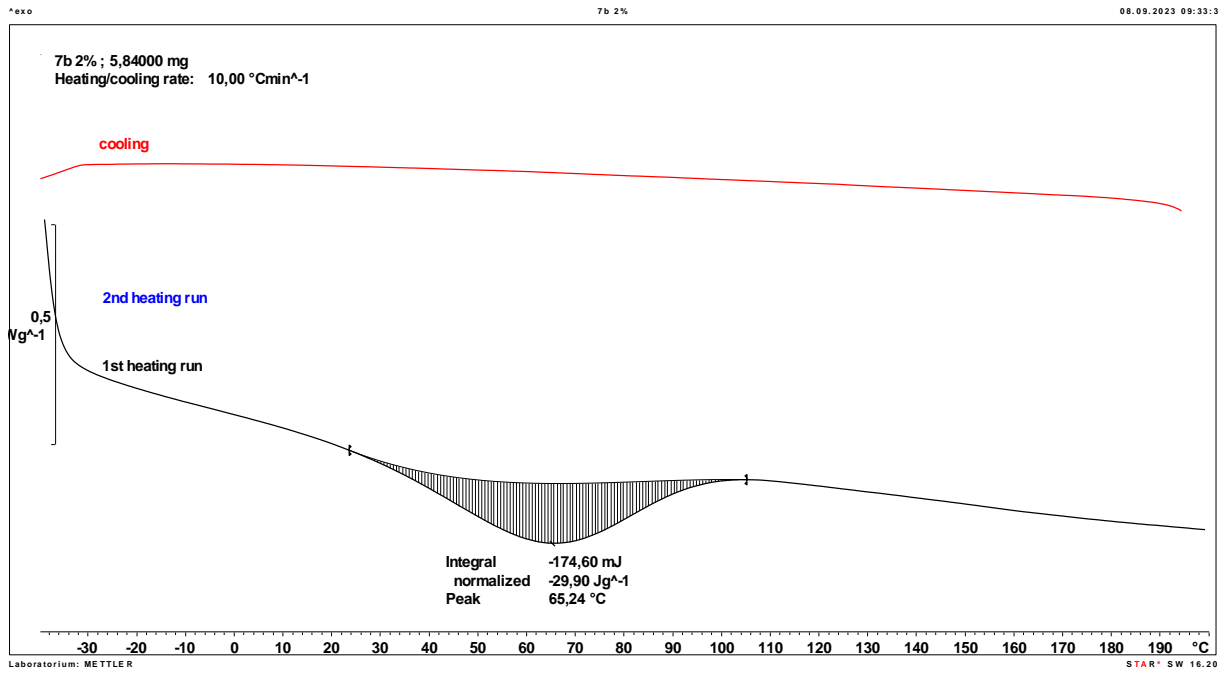


b)

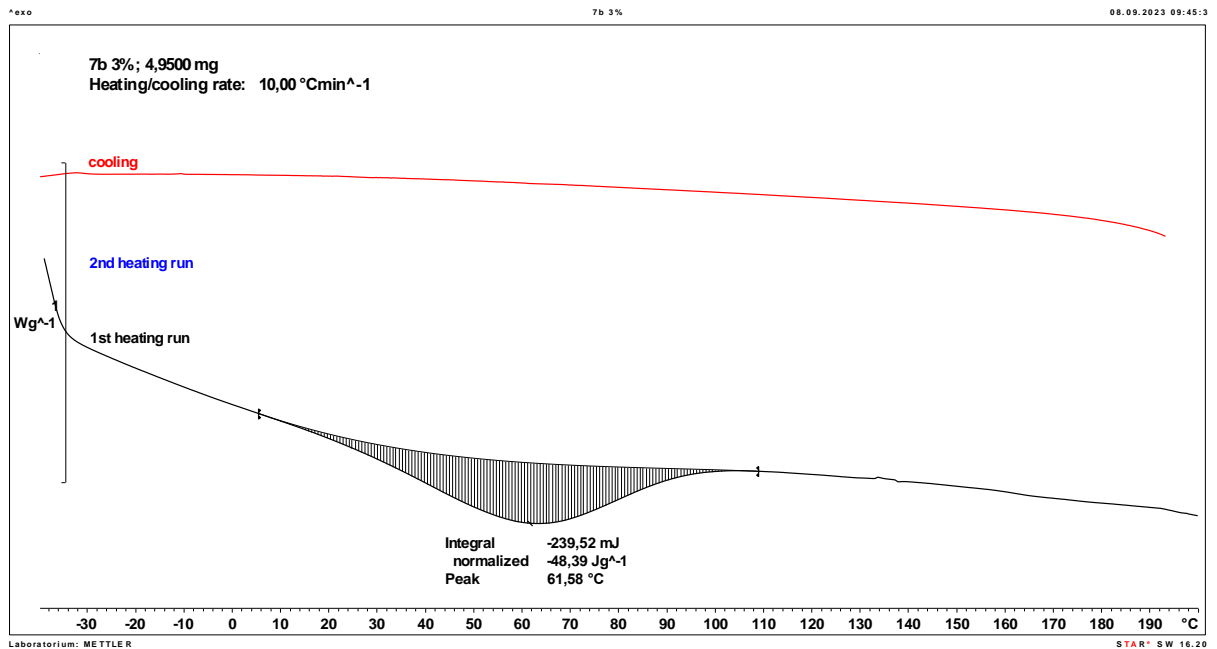


Rys. A-32. Analiza DSC pianki otrzymanej z poliolu ($CS_D+GLIC+GL$)+WE: 2% a) i 3% b) wody

a)



b)



Rys. A-33. Analiza DSC pianki otrzymanej z poliolu ($CS_D+GLIC+GL$)+WE: 2% a) i 3% b) wody

ANEKS TABELE

Tabela A-1. Analiza MALDI-ToF polioliu ($CS_{RW}+GLIC+GL$)+WE

Nr	m/z	Intensywność sygnału [%]	Struktura jonu molekularnego	Obliczona masa cząst. [g/mol]
1	96,930	6,08	GL+Na ⁺	97,026
2	101,063	14,40	GL+OE-H ₂ O+H ⁺	101,060
3	112,901	76,62	GL+K ⁺	113,000
4	114,902	24,69	GLIC+Na ⁺	115,037
5	120,936	15,39	GL+OE+H ⁺	119,071
6	140,902	14,34	GL+OE+Na ⁺	141,053
7	156,907	25,77	GL+OE+K ⁺	157,027
8	175,069	8,56	2GL+OE-H ₂ O+H ⁺	175,097
9	196,881	33,95	GLIC+GL+CH ₃ OH	198,110
10	205,073	39,21	3GL-H ₂ O+H ⁺	205,108
11	219,069	11,52	2GL+2OE-H ₂ O+H ⁺	219,123
12	249,074	96,62	3GL+OE-H ₂ O+H ⁺	249,134
13	263,063	6,15	GLIC+2GL+ Na ⁺	263,111
14	279,087	49,41	GLIC+2GL+ K ⁺	279,085
15	293,093	41,94	GLIC+GL+2OE+ K ⁺	293,100
16	323,097	52,76	GLIC+2GL+OE+ K ⁺	323,111
17	335,114	8,19	GLIC+2GL+2OE-H ₂ O+Na ⁺	333,153
18	353,106	20,29	5GL-H ₂ O+H ⁺	353,181
19	367,121	13,63	4GL+2OE-H ₂ O+H ⁺	367,197
20	393,975	100,00	GLIC+2GL+3OE+Na ⁺	395,189
21	397,159	15,38	GLIC+3GL+OE+K ⁺	397,148
22	411,143	8,06	GLIC+4GL+Na ⁺	411,184
23	427,144	10,43	5GL+OE-H ₂ O+CH ₃ OH	428,226
24	441,156	7,13	GLIC+3GL+2OE+K ⁺	441,174
25	471,167	8,45	6GL+OE-H ₂ O+H ⁺	471,244
26	515,197	7,26	GLIC+4GL+2OE+K ⁺	515,211
27	534,289	16,09	3GL+7OE-H ₂ O+Na ⁺	535,273
28	575,851	9,48	7GL+OE-H ₂ O+CH ₃ OH	576,299
29	590,888	58,08	7GL+2OE-H ₂ O+H ⁺	589,307

GL - glicydol, GLIC - glicerol, OE - grupa oksyetylenowa pochodząca od WE, H₂O - woda, K⁺ - jon potasu pochodzący od katalizatora K₂CO₃, Na⁺ - jon sodu, CH₃OH - metanol

Tabela A-2. Analiza MALDI-TOF poliolu (CS₀+GLIC+GL)+WE

Nr	m/z	Intensywność sygnału [%]	Struktura jonu molekularnego	Obliczona masa cząst. [g/mol]
1	101,030	9,55	GL+OE-H ₂ O+H ⁺	101,060
2	112,894	43,94	GL+K ⁺	113,000
3	114,873	27,36	GLIC+Na ⁺	115,037
4	120,931	8,05	GL+OE+H ⁺	119,071
5	140,940	3,97	GL+OE+Na ⁺	141,053
6	196,884	66,10	GLIC+GL+CH ₃ OH	198,110
7	249,102	7,78	3GL+OE-H ₂ O+H ⁺	249,134
8	293,124	9,67	GLIC+GL+2OE+K ⁺	293,100
9	323,133	3,79	GLIC+2GL+OE+K ⁺	323,111
10	367,196	10,48	4GL+2OE-H ₂ O+H ⁺	367,197
11	393,999	100,00	5GL+Na ⁺	393,174
12	411,176	13,76	GLIC+3GL+Na ⁺	411,184
13	441,177	8,28	GLIC+GL+2OE+K ⁺	441,174
14	590,816	12,02	GLIC+5GL+2OE+K ⁺ 7GL+2OE-H ₂ O+H ⁺	589,247 589,307

GL - glicydol, GLIC - glicerol, OE - grupa oksyetylenowa pochodząca od WE, H₂O - woda, K⁺ - jon potasu pochodzący od katalizatora K₂CO₃, Na⁺ - jon sodu, CH₃OH - metanol

Tabela A-3. Analiza MALDI-ToF poliolu (CS₀+GL)+WE

Nr	Wartość m/z	Intensywność sygnału [%]	Struktura jonu molekularnego	Obliczona masa cząst. [g/mol]
1	96,919	100,00	GL+Na ⁺	97,027
2	101,035	8,26	GL+OE-H ₂ O+H ⁺	101,060
3	112,950	40,31	GL+K ⁺	113,000
4	114,858	34,78	GLIC+Na ⁺	115,037
5	120,936	14,86	GL+OE+H ⁺	119,071
6	140,918	11,29	GL+OE+Na ⁺	141,053
7	156,923	31,38	GL+OE+K ⁺	157,027
8	197,006	78,74	GLIC+GL+CH ₃ OH	198,110
9	212,810	6,84	GLIC+GL+OE+H ⁺	211,118
10	236,938	5,69	GLIC+3OE-H ₂ O+ CH ₃ OH	238,142
11	263,080	6,38	GLIC+2GL+Na ⁺	263,111
12	293,085	97,34	GLIC+GL+2OE+K ⁺	293,100

c.d. Tabela A-3. Analiza MALDI-ToF poliolu (CS₀+GL)+WE

13	307,099	35,42	GLIC+2GL+OE+Na ⁺	307,137
14	321,115	17,96	4GL+EO-H ₂ O	322,163
15	351,158	22,93	GLIC+2GL+2OE+H ⁺	351,163
16	365,134	24,00	4GL+2OE+H ₂ O	366,189
17	393,937	89,83	2GL+6OE-H ₂ O	394,220

GL - glicydol, GLIC - glicerol, OE - grupa oksyetylenowa pochodząca od WE, H₂O - woda, K⁺ - jon potasu pochodzący od katalizatora K₂CO₃, Na⁺ - jon sodu, CH₃OH - metanol

Tabela A-4. Analiza MALDI-ToF poliolu (CS₀+GL+WE)

Nr	m/z	Intensywność sygnału [%]	Struktura jonu molekularnego	Obliczona masa cząst. [g/mol]
1	96,942	18,71	GL+Na ⁺	97,027
2	101,085	19,86	GL+OE-H ₂ O+H ⁺	101,060
3	112,861	29,61	GL+K ⁺	113,000
4	114,858	27,80	GLIC+Na ⁺	115,037
5	156,860	17,39	GL+OE+ K ⁺	157,027
6	263,100	5,17	GLIC+2GL+ Na ⁺	263,111
7	291,186	100,00	GLIC+GL+2OE+K ⁺	293,100
8	307,160	39,28	GLIC+2GL+OE+Na ⁺	307,137
9	337,125	23,62	3GL+3EO- H ₂ O+ H ⁺	337,186
10	351,139	80,22	GLIC+2GL+2OE+Na ⁺	351,163
11	365,170	25,95	4GL+2OE+H ₂ O	366,189
12	381,147	31,53	3GL+4EO- H ₂ O+ H ⁺	381,213
13	393,950	81,77	2GL+6OE-H ₂ O	394,220

GL - glicydol, GLIC - glicerol, OE - grupa oksyetylenowa pochodząca od WE, H₂O - woda, K⁺ - jon potasu pochodzący od katalizatora K₂CO₃, Na⁺ - jon sodu, CH₃OH - metanol

Tabela A-5. Analiza MALDI-TOF poliolu (CS_M+GLIC+GL)+WE

Nr	m/z	Intensywność sygnału [%]	Struktura jonu molekularnego	Obliczona masa cząst. [g/mol]
1	96,980	57,920	GL+Na ⁺	97,027
2	101,118	18,012	GL+OE-H ₂ O+H ⁺	101,060
3	112,925	100,000	GL+K ⁺	113,000
4	196,976	83,160	GLIC+GL+CH ₃ OH	198,110
5	249,106	35,056	3GL+OE-H ₂ O+H ⁺	249,134
6	263,099	39,445	GLIC+2GL+ Na ⁺	263,111
7	277,150	47,127	GLIC+GL+2OE+Na ⁺	277,126
8	279,064	18,196	GLIC+2GL+K ⁺	279,085

c.d. Tabela A-5. Analiza MALDI-TOF polioliu ($CS_M+GLIC+GL$)+WE

9	293,093	82,442	GLIC+GL+2OE+K ⁺	293,100
10	307,124	94,841	GLIC+2GL+OE+Na ⁺	307,137
11	323,102	65,455	GLIC+2GL+OE+ K ⁺	323,111
12	337,123	70,196	3GL+3EO-H ₂ O+H ⁺	337,186
13	351,178	48,655	GLIC+2GL+2OE+ Na ⁺	351,163
14	367,126	68,080	4GL+2OE-H ₂ O+H ⁺	367,197
15	381,157	73,446	3GL+4EO-H ₂ O+H ⁺	381,212
16	393,966	73,520	2GL+6EO-H ₂ O	394,220
17	397,132	51,696	GLIC+3GL+OE+ K ⁺	397,148
18	411,157	52,408	GLIC+4GL+Na ⁺	411,184
19	441,159	49,783	GLIC+3GL+2OE+ K ⁺	441,174
20	455,190	49,035	3GL+4OE+H ₂ O+ K ⁺	455,189
21	515,202	29,534	GLIC+4GL+2OE+ K ⁺	515,211
22	545,196	14,381	7GL+EO-H ₂ O+H ⁺	545,281
23	559,228	20,251	GLIC+4GL+3OE+ K ⁺	559,237
24	573,259	20,150	GLIC+5GL+2OE+ Na ⁺	573,273
25	590,879	51,545	5GL+5OE+H ⁺	591,323
26	633,268	12,006	6GL+3OE+H ₂ O+ K ⁺	633,274
27	647,299	11,712	2GLIC+5GL+2OE-H ₂ O +Na ⁺	647,310
28	677,308	6,678	6GL+4OE+H ₂ O+K ⁺	677,300
29	707,304	3,230	8GL+3EO-H ₂ O+H ⁺	706,362

GL - glicydol, GLIC - glicerol, OE - grupa oksyetylenowa pochodząca od WE, H₂O - woda, K⁺ - jon potasu pochodzący od katalizatora K₂CO₃, Na⁺- jon sodu, CH₃OH - metanol

Tabela A-6. Analiza MALDI-ToF polioliu ($CS_M+GL+WE$)

Nr	m/z	Intensywność sygnалу [%]	Struktura jonu molekularnego	Obliczona masa cząst. [g/mol]
1	97,057	21,442	GL+Na ⁺	97,027
2	112,992	85,946	GL+K ⁺	113,000
3	156,931	12,636	GL+OE+K ⁺	157,027
4	196,950	100,000	2GL+OE-H ₂ O+Na ⁺	197,079
5	212,876	14,236	2GL+OE-H ₂ O+K ⁺	213,053
6	236,959	11,689	2GL+2OE+H ⁺	237,134
7	274,926	21,484	2GL+2OE+K ⁺	275,090
8	307,115	61,146	3GL+OE+H ₂ O+Na ⁺	307,137
9	335,162	40,198	3GL+3OE-H ₂ O+H ⁺	337,186
10	351,134	83,306	3GL+2OE+H ₂ O+Na ⁺	351,163
11	365,168	33,626	4GL+2OE-H ₂ O	366,189
12	381,141	55,031	3GL+4OE-H ₂ O+H ⁺	381,212

c.d. Tabela A-6. Analiza MALDI-ToF poliolu ($CS_M+GL+WE$)

13	393,819	99,865	2GL+6OE-H ₂ O	394,220
14	421,192	21,148	GL+7OE+K ⁺	421,184
15	425,174	58,687	2GL+6OE-H ₂ O+CH ₃ OH	426,246
16	437,180	40,674	5GL+OE+Na ⁺	437,200
17	469,177	34,041	5GL+6OE+H ₂ O+K ⁺	469,205
18	481,197	30,934	5GL+2OE	481,226
19	511,205	23,378	4GL+4OE+K ⁺	511,216
20	523,235	25,962	5GL+3OE-H ₂ O+K ⁺	523,216
21	525,228	14,506	5GL+3OE+H ₂ O	525,252
22	590,888	46,019	7GL+2OE-H ₂ O+H ⁺	589,307
23	601,283	12,127	4GL+6OE+H ₂ O+Na ⁺	601,305
24	629,276	16,083	5GL+5OE+K ⁺	629,279
25	643,312	12,277	4GL+7OE+K ⁺	625,284
26	661,300	7,995	5GL+7OE-H ₂ O+H ⁺	661,365
27	673,306	9,086	5GL+6OE+K ⁺	673,305
28	703,318	5,709	6GL+5OE+K ⁺	703,315

GL - glicydol, OE - grupa oksyetylenowa pochodząca od WE, H₂O - woda, K⁺ - jon potasu pochodzący od katalizatora K₂CO₃, Na⁺ - jon sodu, CH₃OH - metanol

Tabela A-7. Analiza MALDI-ToF poliolu ($CS_S+GLIC+GL$)+WE

Nr	m/z	Intensywność sygnалу [%]	Struktura jonu molekularnego	Obliczona masa cząst. [g/mol]
1	97,008	40,752	GL+Na ⁺	97,027
2	112,965	64,872	GL+K ⁺	113,000
3	196,981	100,000	2GL+OE-H ₂ O+Na ⁺	197,079
4	233,099	61,230	GLIC+GL+Na ⁺	233,100
5	249,069	63,482	3GL+OE-H ₂ O+H ⁺	249,134
6	277,126	78,879	GLIC+GL+2OE+Na ⁺	277,126
7	293,093	88,787	GLIC+GL+2OE+K ⁺	293,100
8	307,122	85,868	GLIC+2GL+OE+Na ⁺	307,137
9	323,110	60,740	GLIC+2GL+OE+K ⁺	323,111
10	337,122	80,752	3GL+3OE-H ₂ O+H ⁺	337,186
11	351,150	83,841	GLIC+2GL+2OE+Na ⁺	351,163
12	367,125	82,108	4GL+2OE-H ₂ O+H ⁺	367,197
13	381,153	74,481	3GL+4EO-H ₂ O+H ⁺	381,212
14	411,154	36,141	GLIC+4GL+Na ⁺	411,184
15	425,184	57,426	2GL+6OE-H ₂ O+H ⁺	426,246
16	441,159	56,927	GLIC+3GL+2OE+K ⁺	441,174
17	455,182	50,109	GLIC+2GL+4OE+K ⁺	455,189

c.d. Tabela A-7. Analiza MALDI-ToF poliolu ($CS_S+GLIC+GL$)+WE

18	469,210	32,401	GLIC+GL+6OE+K ⁺	469,205
19	485,187	36,724	5GL+3OE-H ₂ O+H ⁺	485,260
20	499,000	41,652	4GL+5OE-H ₂ O+H ⁺	499,275
21	515,195	35,753	GLIC+4GL+2OE+K ⁺	515,211
22	529,223	32,824	5GL+4OE-H ₂ O+H ⁺	529,286
23	545,210	17,829	7GL+OE-H ₂ O+H ⁺	545,281
24	573,270	23,755	GLIC+5GL+2OE+Na ⁺	573,273
25	590,886	56,174	6GL+3OEH ₂ O+CH ₃ OH+H ⁺	591,323
26	617,289	14,407	4GL+6OE+ K ⁺ +H ₂ O	617,279
27	633,266	12,843	GLIC+5GL+3OE+K ⁺	633,274
28	647,299	15,655	2GLIC+5GL+2OE-H ₂ O+Na ⁺	647,310
29	707,303	4,210	8GL+3OE-H ₂ O+H ⁺	707,370
30	721,344	4,748	7GL+5OE-H ₂ O+H ⁺	721,386

GL - glicydol, GLIC - glicerol, OE – grupa oksyetylenowa pochodząca od WE, H₂O - woda, K⁺ - jon potasu pochodzący od katalizatora K₂CO₃, Na⁺ - jon sodu, CH₃OH - metanol

Tabela A-8. Analiza MALDI-ToF poliolu ($CS_S+GL+WE$)

Nr	m/z	Intensywność sygnalu [%]	Struktura jonu molekularnego	Obliczona masa cząst. [g/mol]
1	101,111	15,521	GL+OE-H ₂ O+H ⁺	101,060
2	112,916	6,340	GL+K ⁺	113,000
3	196,945	100,000	2GL+OE-H ₂ O+Na ⁺	197,079
4	236,943	19,989	2GL+2OE+H ⁺	237,134
5	263,101	3,243	3GL+H ₂ O+Na ⁺	263,111
6	291,127	14,391	3GL+2EO-H ₂ O	292,152
7	351,129	40,122	3GL+2OE+H ₂ O+Na ⁺	351,163
8	393,938	62,471	2GL+6OE-H ₂ O	394,220
9	409,167	47,427	4GL+3EO-H ₂ O	410,215
10	425,133	14,617	3GL+5OE-H ₂ O+H ⁺	425,239
11	437,155	21,028	5GL+OE+Na ⁺	437,200
12	469,180	18,780	2GL+6OE	469,205
13	481,190	1,610	5GL+2OE	481,226
14	543,237	9,050	4GL+6OE-H ₂ O+H ⁺	543,302
15	590,882	72,013	5GL+5OE+H ⁺	591,323
16	601,298	2,624	4GL+6OE+H ₂ O+Na ⁺	601,305
17	613,304	3,019	3GL+8OE+K ⁺	613,284
18	629,266	4,749	5GL+5OE+K ⁺	629,279
19	631,280	4,076	4GL+8OE-H ₂ O+H ⁺	631,354
20	661,300	3,511	5GL+7OE+-H ₂ O+H ⁺	661,365

c.d. Tabela A-8. Analiza MALDI-ToF poliolu ($CS_S+GL+WE$)

21	673,292	2,078	5GL+6OE+K ⁺	673,305
22	687,327	2,103	4GL+8OE K ⁺	687,321

GL - glicydol, OE - grupa oksyetylenowa pochodząca od WE, H₂O - woda, K⁺ - jon potasu pochodzący od katalizatora K₂CO₃, Na⁺ - jon sodu, CH₃OH - metanol

Tabela A-9. Analiza MALDI-ToF poliolu ($CS_D+GLIC+GL$)+WE

Nr	m/z	Intensywność sygnału [%]	Struktura jonu molekularnego	Obliczona masa cząst. [g/mol]
1	89,158	17,234	2OE+H ⁺	89,060
2	97,010	15,059	GL+Na ⁺	97,027
3	196,945	100,000	2GL+OE-H ₂ O+Na ⁺	197,079
4	233,107	35,559	GLIC+GL+Na ⁺	233,100
5	249,077	50,398	3GL+OE-H ₂ O+H ⁺	249,134
6	277,124	44,889	GLIC+GL+2OE+Na ⁺	277,126
7	293,095	71,168	GLIC+GL+2OE+K ⁺	293,100
8	307,126	35,219	GLIC+2GL+OE+Na ⁺	307,137
9	323,101	48,743	GLIC+2GL+OE+K ⁺	323,111
10	337,103	44,695	3GL+3OE-H ₂ O+H ⁺	337,186
11	351,152	41,767	GLIC+2GL+2OE+Na ⁺	351,163
12	381,152	38,871	5GL+2OE	381,212
13	411,149	42,057	GLIC+4GL+Na ⁺	411,184
14	425,183	30,188	3GL+5OE-H ₂ O+H ⁺	425,239
15	441,153	40,878	GLIC+3GL+2OE+K ⁺	441,184
16	455,181	28,270	GLIC+2GL+4OE+K ⁺	455,189
17	485,181	28,133	5GL+3OE-H ₂ O+H ⁺	485,260
18	499,199	15,765	4GL+5OE-H ₂ O+H ⁺	499,275
18	515,185	23,281	GLIC+4GL+2OE+K ⁺	515,211
19	590,882	86,784	5GL+5OE+H ⁺	591,323
20	617,279	6,105	4GL+6OE+K ⁺ +H ₂ O	617,279
21	633,252	8,371	GLIC+5GL+3OE+K ⁺	633,274
22	647,288	6,380	2GLIC+5GL+2OE-H ₂ O+Na ⁺	647,310
23	677,280	4,018	8GL+OE+H ₂ O+Na ⁺	677,321

GL - glicydol, GLIC - glicerol, OE – grupa oksyetylenowa pochodząca od WE, H₂O - woda, K⁺ - jon potasu pochodzący od katalizatora K₂CO₃, Na⁺ - jon sodu, CH₃OH - metanol

Tabela A-10. Analiza MALDI-ToF poliolu ($CS_D+GL+WE$)

Nr	m/z	Intensywność sygnału [%]	Struktura jonu molekularnego	Obliczona masa cząst, [g/mol]
1	156,077	5,220	GL+OE+K ⁺	157,027
2	196,966	48,914	2GL+OE-H ₂ O+Na ⁺	197,079
3	237,157	8,912	2GL+2OE+H ⁺	237,134
4	247,136	4,628	GL+3OE+K ⁺	245,079
5	263,94	10,836	3GL+H ₂ O+Na ⁺	263,111
6	291,159	29,133	3GL+2EO-H ₂ O	292,152
7	303,159	18,717	2GL+3OE+Na ⁺	303,142
8	335,186	39,706	3GL+3OE- H ₂ O+H ⁺	337,186
9	347,200	18,629	2GL+4OE+Na ⁺	347,168
10	365,291	25,213	4GL+2OE- H ₂ O+H ⁺	367,197
11	377,193	33,789	3GL+3OE+Na ⁺	377,179
12	393,934	100,000	2GL+6OE-H ₂ O	394,220
13	409,212	32,597	4GL+3EO-H ₂ O	410,215
14	421,235	28,849	GL+7OE+ K ⁺	421,184
15	453,241	32,561	3GL+4OE+H ₂ O+K ⁺	455,189
16	465,267	18,409	3GL+5OE+Na ⁺	465,231
17	483,248	18,225	5GL+3OE- H ₂ O	484,252
18	497,260	22,009	4GL+5OE- H ₂ O	498,268
19	509,262	9,808	6GL+OE- H ₂ O +K ⁺	509,200
20	527,276	23,169	5GL+4OE- H ₂ O	528,278
21	539,289	22,945	4GL+5OE+ Na ⁺	539,268
22	571,298	20,577	5GL+5OE- H ₂ O	572,304
23	590,896	40,322	5GL+5OE+H ⁺	591,323
24	613,304	12,853	3GL+8OE+K ⁺	613,284
25	657,311	8,660	5GL+6OE+Na ⁺	657,331
26	689,379	6,384	6GL+6OE-H ₂ O	690,367

GL - glicydol, OE – grupa oksyetylenowa pochodząca od WE, H₂O - woda, K⁺ - jon potasu pochodzący od katalizatora K₂CO₃, Na⁺ - jon sodu, CH₃OH - metanol

WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

Artykuły ze współczynnikiem wpływu (IF):

1. Strzałka A.M., Lubczak J.: Polyols and Polyurethane Foams Based on Water-Soluble Chitosan, *Polymers*, 15(6), 1488, 1-29 (2023).
2. Strzałka A., Lubczak R., Lubczak J.: Chitosan Oligomer as a Raw Material for Obtaining Polyurethane Foams, *Polymers*, 15(14), 3084, 1-27 (2023).
3. Strzałka A.M., Dębska B., Lubczak J.: Polyols and polyurethane foams based on chitosans of various molecular weights, *J. Appl. Polym. Sci.*, 141(20), 55393, 1-23 (2024).

Patenty:

1. Lubczak J., Strzałka A.M.: Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli z wykorzystaniem chitozanu, PL 243325, 07.08.2023.
2. Lubczak J., Strzałka A.M.: Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli, PL 243575, 11.09.2023.
3. Lubczak J., Strzałka A.M.: Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polioli z wykorzystaniem chitozanu”, PL 244750, 26.02.2024.

Artykuły w recenzowanych wydawnictwach naukowych:

1. Strzałka A.M., Lubczak J.: Pianki poliuretanowe otrzymywane z chitozanu, *Zagadnienia aktualnie poruszane przez Młodych Naukowców 20*, wyd. CREATIVETIME, Kraków 2022, str. 16-19.
2. Strzałka A.M., Lubczak J.: Polieterole otrzymywane z chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, *Zagadnienia aktualnie poruszane przez Młodych Naukowców 20*, wyd. CREATIVETIME, Kraków 2022, str. 20-26.
3. Strzałka A.M., Lubczak J.: Nowa metoda syntezy polieterolu z chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, *Zagadnienia aktualnie poruszane przez Młodych Naukowców 20*, wyd. CREATIVETIME, Kraków 2022, str. 27-32.
4. Strzałka A.M., Lubczak J.: Pianki poliuretanowe z merami chitozanu, *Zagadnienia aktualnie poruszane przez Młodych Naukowców 20*, wyd. CREATIVETIME, Kraków 2022, str. 33-37.

5. Strzałka A.M., Lubczak J.: Metody otrzymywania polioli z chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, *Postępy w naukach przyrodniczych: stan obecny i perspektywy*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin 2022, str. 73-83.
6. Strzałka A.M., Lubczak J.: Pianki poliuretanowe z merami chitozanu, *Postępy w naukach przyrodniczych: stan obecny i perspektywy*, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin 2022, str. 130-142.
7. Strzałka A.M., Lubczak J.: Możliwości syntezy polieteroli z wykorzystaniem chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, *Zagadnienia aktualnie poruszane przez Młodych Naukowców 22*, wyd. CREATIVETIME, Kraków 2023, str. 11-17.
8. Strzałka A.M., Lubczak J.: Porównanie właściwości pianek poliuretanowych otrzymanych z polioli opartych na chitozanie rozpuszczalnym w wodzie, *Zagadnienia aktualnie poruszane przez Młodych Naukowców 22*, wyd. CREATIVETIME, Kraków 2023, str. 18-24.
9. Strzałka A., Lubczak R., Lubczak J.: Polyols obtained from chitosan, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications*, Kraków 2023, 8(2), str. 233-246.
10. Strzałka A., Lubczak J.: Polyurethane foams with hydroxyalkylated chitosan units, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications*, Kraków 2023, 8(2), str. 247-250.
11. Strzałka A.M., Lubczak J.: Chitozan o różnej masie cząsteczkowej – nowe źródło polioli przydatnych do otrzymywania pianek poliuretanowych, *Zagadnienia aktualnie poruszane przez młodych naukowców - Materiały pokonferencyjne*, wyd. CREATIVETIME (artykuł w trakcie publikacji).
12. Strzałka A.M., Lubczak J.: Pianki poliuretanowe otrzymywane z wykorzystaniem polioli opartych na chitozanie, *Zagadnienia aktualnie poruszane przez młodych naukowców - Materiały pokonferencyjne*, wyd. CREATIVETIME (artykuł w trakcie publikacji).

Konferencje naukowe:

1. Strzałka A.M., Lubczak J.: Polieterol otrzymywany z chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, *Konferencja Ogólnopolska Młodych Naukowców: „Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki”*, Edycja IX, Gdańsk 2021 (poster, konferencja krajowa).
2. Strzałka A.M., Lubczak J.: Pianki poliuretanowe otrzymywane z udziałem chitozanu, *Konferencja Ogólnopolska Młodych Naukowców: „Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki”*, Edycja IX, Gdańsk 2021 (wystąpienie, konferencja krajowa).

3. Strzałka A.M., Lubczak J.: Nowa metoda syntezy polieterolu z chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, *Konferencja Ogólnopolska Młodych Naukowców: „Nowe Trendy w Badaniach Naukowych- Wystąpienie Młodego Naukowca”*, Edycja IV, Kraków 2021 (poster, konferencja krajowa).
4. Strzałka A.M., Lubczak J.: Pianki poliuretanowe z merami chitozanu, *Konferencja Ogólnopolska Młodych Naukowców: „Nowe Trendy w Badaniach Naukowych- Wystąpienie Młodego Naukowca”*, Edycja IV, Kraków 2021 (wystąpienie, konferencja krajowa).
5. Strzałka A.M., Lubczak J.: Metody otrzymywania polioli z chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, *XIV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL: „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”*, Lublin 2022 (poster, konferencja krajowa).
6. Strzałka A.M., Lubczak J.: Pianki poliuretanowe z merami chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, *XIV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL: „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”*, Lublin 2022 (wystąpienie, konferencja krajowa).
7. Strzałka A.M., Lubczak J.: Możliwości syntezy polieteroli z wykorzystaniem chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, *Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców: „Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki”*, Edycja XI, Katowice 2022 (poster, konferencja krajowa).
8. Strzałka A.M., Lubczak J.: Porównanie właściwości pianek poliuretanowych otrzymanych z polioli opartych na chitozanie rozpuszczalnym w wodzie, *Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców: „Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki”*, Edycja XI, Katowice 2022 (wystąpienie, konferencja krajowa).
9. Strzałka A., Lubczak R., Lubczak J.: Polyols obtained from chitosan, *8th International Seminar: „Modern Polymeric Materials for Environmental Applications”*, Kraków 2023 (poster, konferencja międzynarodowa).
10. Strzałka A., Lubczak J.: Polyurethane foams with hydroxyalkylated chitosan units, *8th International Seminar: „Modern Polymeric Materials for Environmental Applications”*, Kraków 2023 (poster, konferencja międzynarodowa).
11. Strzałka A.M., Lubczak J.: Chitozan o różnej masie cząsteczkowej - nowe źródło polioli przydatnych do otrzymywania pianek poliuretanowych, *Konferencja Ogólnopolska: „Nowe Trendy w Badaniach Naukowych - Wystąpienie Młodego Naukowca - Edycja VII”*, Kraków 2023 (poster, konferencja krajowa).
12. Strzałka A.M., Lubczak J.: Pianki poliuretanowe otrzymywane z wykorzystaniem polioli opartych na chitozanie, *Konferencja Ogólnopolska: „Nowe Trendy w Badaniach*

Naukowych - Wystąpienie Młodego Naukowca”, Edycja VII, Kraków 2023 (wystąpienie, konferencja krajowa).