

MAREK PIĄTKOWSKI*

CHEMICZNA MODYFIKACJA CHITOZANU W POLU PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO

CHEMICAL MODIFICATION OF CHITOSAN UNDER MICROWAVE IRRADIATION

Streszczenie

W artykule przedstawiono sposoby chemicznej modyfikacji chitozanu w polu promieniowania mikrofalowego. Metoda ta stanowi alternatywę dla konwencjonalnego ogrzewania, dając większą wydajność produktu i znacznie skracając czas syntezy. W Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych prowadzi się badania nad modyfikacją chitozanu z wykorzystaniem kwasu asparaginowego.

Słowa kluczowe: chitozan, kopolimeryzacja, modyfikacja, promieniowanie mikrofalowe

Abstract

Methods of chemical modification of chitosan under microwave irradiation are presented in article. This method is an alternative to conventional one, resulting in greater yield and shortening the reaction time. In the Department of Chemistry and Technology of Polymers researches on modification of chitosan with aspartic acid are carried on.

Keywords: chitosan, copolymerization, modification, microwave radiation

* Mgr inż. Marek Piątkowski, Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

Oznaczenia

| | |
|--------|--|
| DMF | – dimetyloformamid |
| DMSO | – dimetylosulfotlenek |
| GlcNAc | – grupa <i>N</i> -acetyloglukozaminowa |
| GlcN | – grupa glukozaminowa |
| KA | – kwas asparaginowy |
| NaKA | – asparaginian sodu |
| PHCS | – ftaloilochitozan |
| PKA | – poli(kwas asparaginowy) |
| PSI | – polisukcynimid, poli(imid kwasu bursztynowego) |

1. Wstęp

Rosnąca z roku na rok świadomość społeczeństwa w kwestii ochrony środowiska sprawia, że coraz większym powodzeniem zaczynają cieszyć się polimery biodegradowalne. Wynika to głównie z ich całkowitego rozkładu w trakcie kompostowania, co eliminuje problem składowania i utylizacji odpadów. Jednak badania prowadzone na szeroką skalę wskazują, że związki te mają bardzo ciekawe właściwości fizykochemiczne, dzięki którym z powodzeniem mogą zastępować stosowane dotychczas w przemyśle związki małowcząsteczkowe. Ponadto budowa chemiczna biopolimerów (zwłaszcza obecność grup funkcyjnych) pozwala na fizyczną bądź chemiczną modyfikację, przez co pochodne te znajdują praktycznie nieograniczone zastosowanie.

Jako biopolimer odpowiedni do tego celu wytypowano chitozan, który ze względu na swoją bioaktywność, nietoksyczność i biodegradowalność znajduje coraz szersze zastosowanie. Na skalę przemysłową chitozan produkowany jest w procesie chemicznej deacetylacji chityny. Podstawową wadą tego polimeru jest jego nierozpuszczalność w wodzie, co uniemożliwia uzyskanie homogenicznego środowiska w czasie kopolimeryzacji. Problem ten wyeliminowano przez dodanie organicznego kwasu do środowiska reakcji. Na masową skalę stosowany jest kwas octowy, który jednak jest związkiem szkodliwym dla żywych organizmów. Dlatego też podjęto próbę wykorzystania związków całkowicie nietoksycznych [1].

2. Właściwości i otrzymywanie chitozanu

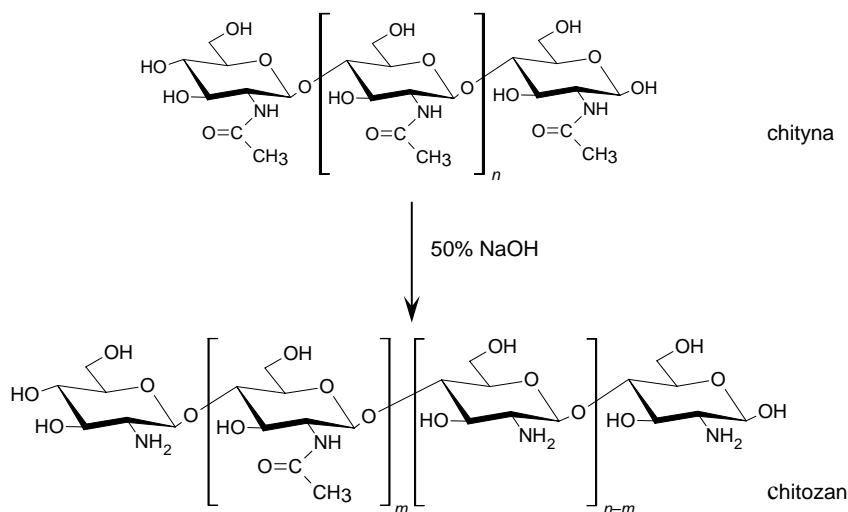
Chitozan jest polisacharydem otrzymywanym głównie w wyniku deacetylacji chityny, będącej jednym z najliczniejszych odnawialnych źródeł naturalnych (druga po celulozie wielkotonażowa roczna produkcja). Chityna występuje w morskich bezkręgowcach, takich jak skorupiaki i mięczaki oraz u owadów, gdzie jest głównym składnikiem egzoszkieletu, a także u pewnych gatunków grzybów, gdzie jest składnikiem ścian komórkowych jako główny polimer włóknisty.

Chityna została po raz pierwszy odkryta w 1811 r. przez Branconnota jako alkalioporna frakcja z wyższych grzybów. W 1823 r. Odier wyizolował nierozpuszczalną pozostałość, którą nazwał chityną (po grecku *chitin* oznacza tunikę lub okrycie). Pierwsze

doniesienia o chitozanie pojawiły się w 1859 r. od Rougeta, który otrzymał rozpuszczalną w kwasie frakcję chityny podczas gotowania w stężonym roztworze wodorotlenku potasu. Wcześniej chitozan używany był w krajach Wschodu do opatrywania otarć skóry oraz w Ameryce do leczenia ran ciętych. Polimer ten występuje naturalnie u niektórych grzybów, jednak jego zawartość jest znacznie mniejsza niż chityny.

Głównym procesem otrzymywania chitozanu jest *N*-deacetylacja chityny. Wiązania amidowe są trudniejsze do rozszczepienia w zwykłych warunkach w porównaniu z grupami estrowymi, a zatem konieczne jest zastosowanie drastycznych warunków reakcji w celu usunięcia grup *N*-acetamidowych. Jednak grupy acetamidowe sąsiadujące z *trans* grupami hydroksylowymi są znacznie bardziej odporne na *N*-deacetylację niż *cis*-powiązane analogi. Chityna wykazuje ułożenie podstawników 2,3-*trans* w jednostce monosacharydu i dlatego jest bardzo stabilna dla większości reagentów, włączając wodne roztwory zasad.

Zazwyczaj chitozan produkowany jest przez traktowanie oczyszczonej chityny stężonym roztworem zasady (KOH lub NaOH o stężeniu 40–50% wag.), zwykle w temperaturze 100°C lub wyższej (rys. 1).



Rys. 1. Schemat otrzymywania chitozanu z chityny

Fig. 1. Schema of chitosan from chitin production

Traktowanie chityny czynnikami zawierającymi stężone roztwory wodorotlenku sodu w obecności organicznego rozpuszczalnika, takiego jak 2-propanol, 2-metylo-2-propanol lub aceton, stanowi alternatywną metodę deacetylacji chityny. Jednak wydajność procesu deacetylacji (niski *DD*, wyższy \overline{M}_v) jest niższa niż z zastosowaniem czystego wodnego roztworu NaOH. Odkąd dla otrzymania rozpuszczalnego produktu konieczne stało się wydłużenie procesu deacetylacji, atrakcyjną techniką wydaje się być użycie enzymów, takich jak deacetylazy grzybowe i bakteryjne. Handlowa produkcja chityny i chitozanu jest dodatkowo ograniczona ceną reagentów, możliwością ich recyklingu, kosztem odpadów nienadających się do sprzedaży i opłatami za ich usunięcie.

Typowy przemysłowy proces produkcji chitozanu oferuje prawie całkowitą przemianę odpadów muszli w towary rynkowe oraz odzysk białek, octanu sodu, pigmentów karotenoidowych i tlenku wapnia lub węglanu wapnia jako produktów ubocznych, stosując wodorotlenek sodu w roli środka deacetylującego o stężeniu 30–50% wag. w temperaturze 120–150°C. Ekstrakcję białek prowadzi się przed deacetylacją za pomocą rozcieńczonego NaOH otrzymanego po myciu deacetylowanej i dekarbonizowanej chityny. Pozostałości mineralne są przekształcane w wodorotlenek wapnia i następnie w węglan wapnia w trakcie procesu deacetylacji. Jednak proces ma kilka wad, wliczając pochłanianie znacznej ilości energii, przez co nie jest przyjazny dla środowiska naturalnego i jest trudny w kontroli z powodu chemicznej deacetylacji prowadzącej do powstania szerokiej i niejednorodnej gamy produktów. Użycie deacetylazy chitynowej do produkcji oligomerów i polimerów chitozanowych daje możliwość opracowania procesów enzymatycznych, które mogą potencjalnie niwelować większość tych wad. Enzymatyczna deacetylacja chityny i jej oligomerów prowadzi do otrzymania polimerów blokowych, podczas gdy chemiczna deacetylacja zwykle powoduje przypadkowe rozmieszczenie reszt GlcNAc i GlcN. Dlatego też enzymatyczna deacetylacja umożliwia otrzymanie specjalnych polimerów chitozanowych. Wadami są wysoka cena enzymu oraz konieczność użycia wstępnie przetworzonej krystalicznej chityny, by ułatwić dostęp enzymu do reszt acetylowych. Zalety enzymatycznej deacetylacji są bardziej widoczne przy obróbce oligomerów chitynowych, które są rozpuszczalne w wodnym środowisku reakcji i dlatego bardziej podatne na działanie enzymów [2].

Wysokiej jakości chitozan do zastosowań kosmetycznych można otrzymać z odpadów z krewetek powstających w trakcie konwencjonalnego otrzymywania biopolimeru. Proces polega na hydrolizie odpadów z użyciem enzymu zwanego alkalazą [3].

3. Modyfikacja chitozanu z wykorzystaniem techniki mikrofalowej

W ostatnich latach przeprowadzono badania nad wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego w syntezie pochodnych chitozanu ze względu na jego dobrą biodegradowalność, biokompatybilność oraz bioaktywność [4–6].

Interesujące wyniki dała hydroliza chitozanu z pancerzy krewetek do oligosacharydów z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego w obecności soli nieorganicznych, takich jak: chlorek sodu, chlorek potasu oraz chlorek wapnia [7]. Reakcje prowadzono w zwykłej kuchence mikrofalowej, bez żadnych modyfikacji, w kolbie Erlenmayera zawierającej 100 ml roztworu chitozanu w HCl (2% wag.) lub kwasie octowym (2% wag.) z dodatkiem nieorganicznej soli (0,15 mol/l). Mieszaninę napromieniowano do temperatury ok. 100°C przez okres 0,5 do 25 min promieniowaniem mikrofalowym o mocy 480–800 W. Stwierdzono, że ciężar cząsteczkowy chitozanu degradowanego w polu promieniowania mikrofalowego był znacznie mniejszy niż w przypadku degradacji z zastosowaniem konwencjonalnego ogrzewania (2 h) (tab. 1).

Wyniki wskazują na to, że wpływ na degradację chitozanu, zarówno w warunkach promieniowania mikrofalowego, jak i przy konwencjonalnym ogrzewaniu, ma również dodatek nieorganicznej soli. Jako przykład można podać, że ciężar cząsteczkowy chitozanu degradowanego w polu promieniowania mikrofalowego w ciągu 25 min wynosił ok. 10×10^4 g/mol bez dodatku soli nieorganicznej, podczas gdy w obecności soli wynosił ok. 3×10^4 g/mol. Promieniowanie mikrofalowe znacząco przyspiesza proces degradacji

chitozanu w porównaniu z konwencjonalnym ogrzewaniem, gdzie ciężar cząsteczkowy polimeru wynosił ok. 51×10^4 g/mol. Co więcej, degradacja z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego w obecności soli nieorganicznych nie wpływa na strukturę pierścieni piranozowych otrzymywanych oligosacharydów [9].

Tabela 1

Ciężar cząsteczkowy chitozanu po ogrzewaniu konwencjonalnym oraz promieniowaniem mikrofalowym [8]

| Próbka | Siła jonowa (I) | Ciężar cząsteczkowy ($\times 10^4$) | | |
|--------|-------------------|---------------------------------------|------|-------------------|
| | | NaCl | KCl | CaCl ₂ |
| 1 | 0 | 10,5 | – | – |
| 2 | 0,01 | 3,52 | 2,79 | 3,09 |
| 3 | 0,01 ^a | 51,5 | 50,7 | 51,0 |

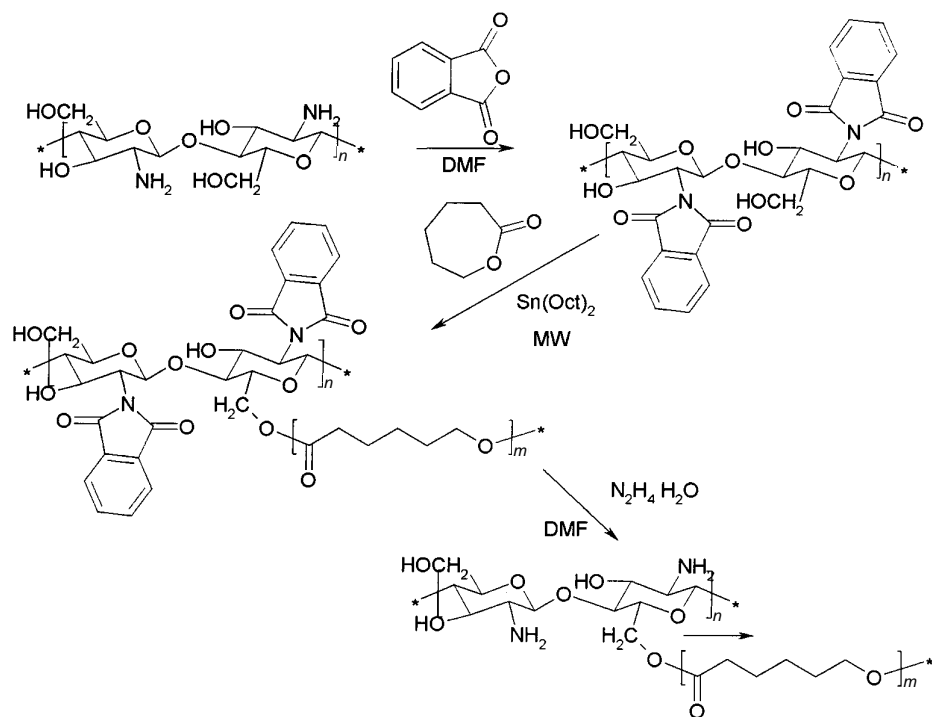
^a Przy zmianie promieniowania mikrofalowego na konwencjonalne ogrzewanie przez 2 h dla tej samej objętości reakcyjnej.

Promieniowanie mikrofalowe jest także wykorzystywane do utleniającej degradacji chitozanu z użyciem H₂O₂. Otrzymuje się w ten sposób leczniczą glukozaminę o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym rzędu 900–1000. Wydajność oraz właściwości powstających oligosacharydów zależą od czasu trwania reakcji oraz stężenia nadtlenu wodoru [10]. Degradację wspomaga także dodatek nieorganicznej soli [11].

Prowadzone są również badania nad polimeryzacją szczepioną ϵ -kaprolaktonu na łańcuchach chitozanu (stopień deacetylacji 1,0) w polu promieniowania mikrofalowego [12]. Reakcje kopolimeryzacji prowadzono w obecności ftaloilochitozanu (PHCS) jako prekursora oraz oktanianu cyny jako katalizatora (rys. 2).

Reakcje prowadzono w zwykłej kuchence mikrofalowej, w której umieszczono szklany reaktor, dodano PHCS (1 g), a następnie określoną ilość mieszaniny ϵ -kaprolaktonu z oktaniem cyny. Atmosferę powietrza w reaktorze zastąpiono azotem wysokiej czystości (99,999%) i całość pozostawiono na noc przy ciągłym mieszaniu. Następnie mieszaninę napromieniowano przez 15 min promieniowaniem o mocy 450 W. Tak otrzymany ftaloilo-zabezpieczony kopolimer szczepiony (1 g) zmieszano z 20 ml wody i ogrzewano w temperaturze 100°C przez 2 h w atmosferze azotu. W celu odblokowania grup ftaloilowych dodano wodzian hydrazyny. Mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej w celu wytrącenia kopolimeru. Pochodne kwasu ftalowego zostały usunięte z mieszaniny reakcyjnej, dzięki czemu grupy aminowe zostały zregenerowane i otrzymano kopolimer chitozan-g-polikaprolakton o wysokim stopniu podstawienia (tab. 2). Produkt stanowił amfoteryczną hybrydę z dużą liczbą wolnych grup aminowych i hydrofobowych łańcuchów bocznych polikaprolaktonu.

Wyniki kopolimeryzacji z różną ilością ϵ -kaprolaktonu wskazują na to, że zarówno wydajność, jaki i stopień podstawienia polikaprolaktonu zwiększały się wraz ze wzrostem ilości monomeru w mieszaninie reakcyjnej. Kopolimery szczepione o wysokim stopniu podstawienia rzędu 120% i 230% otrzymano przy mocy promieniowania mikrofalowego wynoszącej 450 W. W przypadku większej mocy szybkość kopolimeryzacji wzrastała, jednak obserwowano odbarwienie kopolimeru. Dla porównania, podobne wyniki otrzymano po co najmniej 20 h ogrzewania konwencjonalnego [12, 13].



Rys. 2. Reakcje kopolimeryzacji z ftaloilchitozaniem jako prekursorem oraz oktaniem cyny jako katalizatorem [8]

Fig. 2. The copolymerization reactions with phtaloilchitosan (PHCS) as a precursor and stannous octoate as a catalyst [8]

Tabela 2

**Synteza kopolimeru chitozan-g-polikaprolakton
w polu promieniowania mikrofalowego [8]**

| Próbka ^a | ε-kaprolakton [g] | Chitozan-g-polikaprolakton | |
|---------------------|----------------------|----------------------------|---|
| | | wydajność [g] | stopień podstawienia ^b [% wag.] |
| 1 | 0,6 | 0,6 | 10,0 |
| 2 | 1,0 | 0,7 | 25,8 |
| 3 | 1,6 | 0,9 | 41,8 |
| 4 | 2,0 | 1,0 | 120 |
| 5 | 3,0 | 1,1 | 232 |

^a Ilość wprowadzonego PHCS – 1 g. Promieniowanie mikrofalowe – 450 W przez 15 min.

^b Stopień podstawienia polikaprolaktonu = [(masa wprowadzonych odgałęzień polikaprolaktonu)/(masa głównego łańcucha chitozanu)] × 100, obliczane z widm ¹H NMR.

Podobne badania prowadzono nad szczepieniem poliakrylonitrylu na łańcuchach chitozanu w polu promieniowania mikrofalowego [14]. Roztwór akrylonitrylu (26×10^{-2} mol/l) oraz chitozanu (0,1 g) w 25 ml 5% kwasu mrówkowego umieszczony w 150 ml kolbie napromieniowano w kuchence mikrofalowej. Reakcje przeprowadzono dla różnych stężeń monomeru w zakresie od 10 do 28×10^{-2} mol/l. Poliakrylonitryl uległ szczepieniu na łańcuchach chitozanu w ciągu 1,5 min przy braku jakichkolwiek inicjatorów rodnikowych czy katalizatora, dając stopień podstawienia 170%. Stwierdzono, że w identycznych warunkach maksymalny stopień podstawienia wynoszący 105% można uzyskać z zastosowaniem systemu redox $K_2S_2O_8$ /kwas askorbinowy jako inicjatora rodnikowego w termostatowanej łaźni wodnej o temperaturze 35°C. Stopień podstawienia wzrastał wraz ze wzrostem stężenia monomeru w zakresie od 10 do 28×10^{-2} mol/l. Stopień podstawienia również wzrastał z zastosowaniem max 80% mocy promieniowania mikrofalowego, a następnie malał, co może być wynikiem większego udziału procesu homopolimeryzacji bądź częściowego rozkładu powstającego kopolimeru przy mocy promieniowania powyżej 80% [8, 15, 16].

Karboksymetylochitozan otrzymano w reakcji chitozanu z kwasem chlorooctowym w środowisku wodnym. Wykazano wpływ stosunku wagowego chitozan: kwas chlorooctowy, mocy promieniowania mikrofalowego oraz pH na stopień podstawienia oraz lepkość graniczną otrzymanych pochodnych [17].

Superabsorbent mogący pochłoniąć wodę w ilości 704-krotności swej masy powstał w wyniku kopolimeryzacji szczepionej kwasu akrylowego na chitozanie. Jako inicjatora zastosowano jony ceru, a jako czynnik sieciujący *N,N'*-metylenobisakryloamid. Wyniki pokazały, że zastosowanie promieniowania mikrofalowego może przyspieszyć reakcję ośmiokrotnie w porównaniu z metodą konwencjonalną [18].

4. Modyfikacja chitozanu z wykorzystaniem kwasu asparaginowego

Ze względu na interesujące właściwości kwasu asparaginowego i poli(kwasu asparaginowego) postanowiono zastosować je w modyfikacji chitozanu i otrzymania nowych, biodegradowalnych kopolimerów.

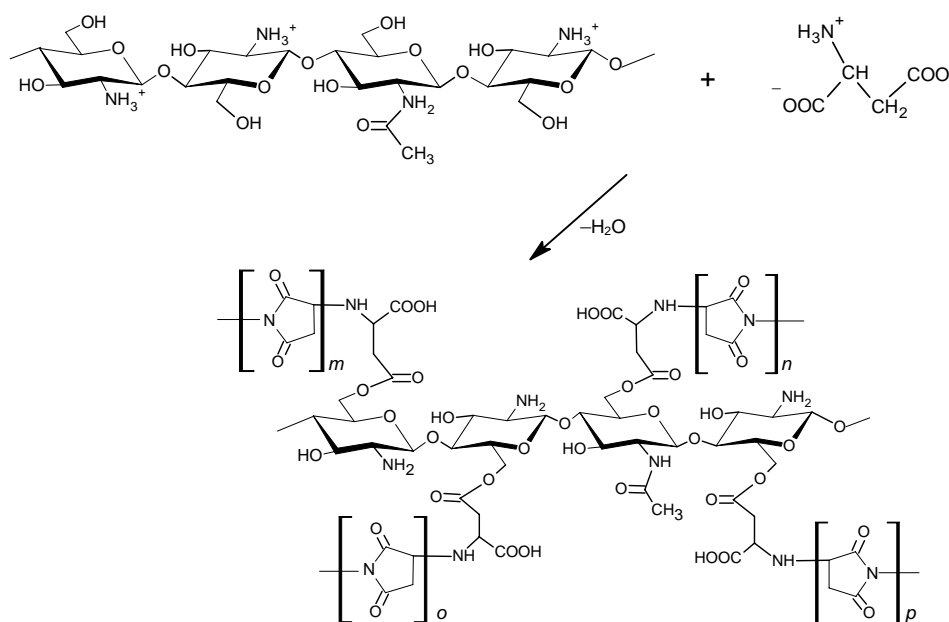
Pierwszą grupę kopolimerów stanowiły związki otrzymywane w reakcji chitozanu z kwasem asparaginowym. KA spełniał funkcję regulatora pH umożliwiającego rozpuszczenie chitozanu oraz monomeru ulegającego polimeryzacji z jednoczesnym szczepieniem na makrocząsteczkach biopolimeru. Proces prowadzono dla różnych stosunków molowych chitozan:KA, dobierając optymalne parametry reakcji. Wpływ tych czynników na wydajność procesu przedstawiono w tab. 3.

Dane przedstawione poniżej wskazują na wyraźne zależności między parametrami procesu a wydajnością reakcji. Zwiększanie ilości wody, będącej równocześnie rozpuszczalnikiem, powoduje, że należy odprowadzić w pierwszym etapie procesu większą jej ilość. W związku z tym dostarczana energia jest w znacznej mierze wykorzystywana na odparowanie H_2O , co powoduje utrzymywanie temperatury na poziomie 100°C, która jest zbyt niska, aby KA uległ polimeryzacji. Temperatura osiąga maksymalną wartość dopiero pod koniec procesu, czego efektem jest spadek wydajności reakcji. Jednak – z drugiej strony – działanie wysokiej temperatury przez zbyt długi okres powoduje całkowitą degradację produktu.

Wpływ parametrów reakcji na wydajność procesu kopolimeryzacji [1]

| Kopolimer | Stosunek molowy chitozan:KA | Objętość mieszaniny [ml] | Czas reakcji [min] | Temp. max [°C] | Wydajność [%] |
|-----------|-----------------------------|--------------------------|--------------------|----------------|---------------|
| KAchit01 | 1:12 | 220 | 45 | 230 | 20,4 |
| KAchit02 | 1:5 | 75 | 63 | | degradacja |
| KAchit03 | 1:5 | 50 | 74 | 180 | 55,2 |
| KAchit04 | 1:5 | 60 | 74 | | 40,0 |
| KAchit05 | 1:1 | 50 | 74 | | 63,7 |
| KAchit06 | 1:1 | 50 | 48 | | 63,7 |
| KAchit07 | 1:2 | 50 | 74 | | 66,2 |
| KAchit08 | 1:2 | 35 | 48 | | 75,2 |

Zmniejszenie ilości monomeru przy niezmiennych pozostałych parametrach powoduje wzrost wydajności reakcji (próbki KAchit03 i KAchit05). Tłumaczyć to można powstawaniem PSI o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, co zmniejsza efekt zawady sferycznej, ułatwiając szczyplenie na makrocząsteczkach chitozanu (rys. 3).



Rys. 3. Proponowany przebieg reakcji syntezy kopolimeru PKA/chitozan z KA

Fig. 3. Schema of synthesis of PAA/chitosan copolymer from AA

Do drugiej grupy kopolimerów zaliczyć można kopolimery otrzymane w wyniku reakcji chitozanu z solą sodową kwasu asparaginowego. W reakcji zastosowano sól mono- i disodową KA. Konieczny był jednak dodatek czystego KA, gdyż pH mieszaniny było zbyt wysokie, co uniemożliwiało całkowite rozpuszczenie chitozanu. Proces prowadzono wg wcześniej zoptymalizowanego programu: czas trwania reakcji 48 min, temperatura 80–180°C, moc promieniowania mikrofalowego 230–370 W. Wpływ warunków reakcji na wydajność produktu przedstawiono w tab. 4.

Tabela 4

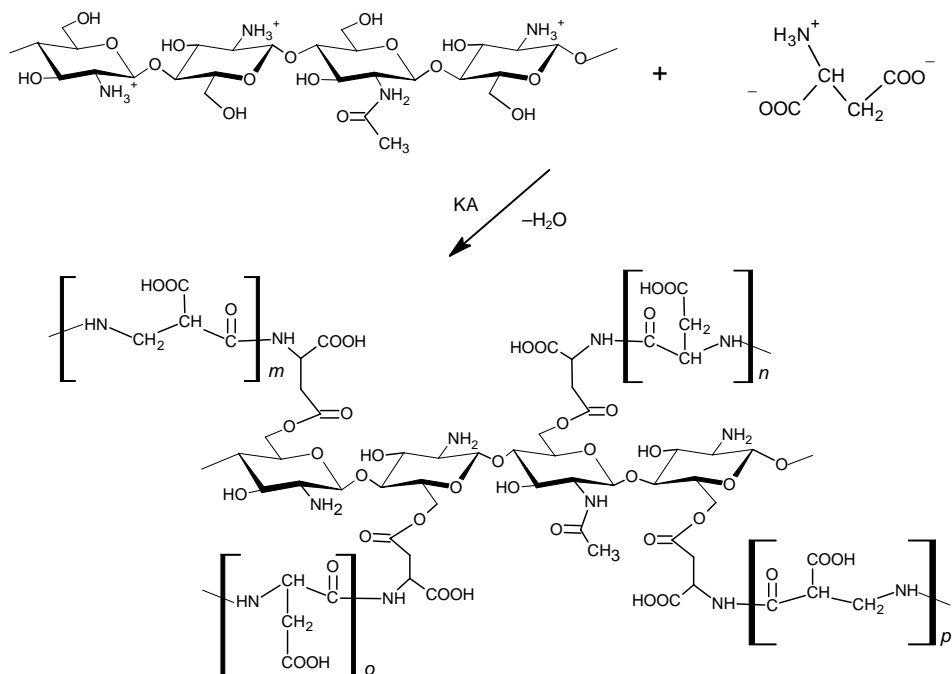
Wpływ składu mieszaniny reakcyjnej na wydajność reakcji kopolimeryzacji [1]

| Kopolimer | Stosunek molowy chitozan:KA | Stosunek molowy chitozan:NaKA | Stosunek molowy NaOH:KA | Wydajność [%] |
|-----------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------|
| KAchit09 | 1:2 | 1:1,8 | 2:1 | 33,5 |
| KAchit10 | 1:1 | 1:1,7 | 1:1 | 44,8 |

Stosunkowo mała wydajność jest spowodowana rozpuszczeniem części polimeru w wodzie podczas jego wydzielania i oczyszczania. Wskazuje to na powstawanie w reakcji, oprócz kopolimeru PKA/chitozan, także czystego PKA. Ponadto wydajność reakcji jest odwrotnie proporcjonalna do ilości NaOH w układzie. Wnioskować zatem można, że współczynnik reaktywności soli sodowej KA jest większy od jedności, co ułatwia homopolimeryzację z utworzeniem PKA. Dla czystego kwasu asparaginowego współczynnik reaktywności jest mniejszy od jedności, gdyż nie obserwuje się powstawania wolnego PSI, przez co możliwe jest przyłączanie łańcuchów PKA do makrocząsteczek chitozanu, w wyniku czego powstaje kopolimer szczepiony (rys. 4).

Ostatnią grupę kopolimerów stanowią kopolimery otrzymywane w reakcji chitozanu z kwasem asparaginowym w środowisku glikolu etylenowego. GE posłużył nie tylko jako rozpuszczalnik wysokowrzący umożliwiający przebieg kopolimeryzacji w roztworze, ale również jako modyfikator chemiczny. Proces prowadzono dla różnych stosunków molowych chitozan:KA, dobierając optymalne warunki reakcji. Wpływ tych czynników na wydajność procesu przedstawiono w tab. 5.

Mała wydajność dla próbek KAchit11 i KAchit12 spowodowana jest tym, że w podwyższonej temperaturze zachodzi reakcja glikolizy. Dlatego też skrócenie czasu reakcji oraz zmniejszenie temperatury zapobiega temu niekorzystnemu procesowi. Znaczący wpływ na wydajność ma także początkowa ilość KA. Związane to jest prawdopodobnie z przestrzenną budową powstających kopolimerów złożonych z makrocząsteczek chitozanu sieciowanych estrami kwasu asparaginowego i glikolu etylenowego. Zwiększenie ilości KA prowadzi prawdopodobnie do otrzymania polimeru o wyższym stopniu usieciowania, w wyniku czego powstają produkty o właściwościach hydrożelu, zdolne do cyklicznego absorbowania i uwalniania cząsteczek wody (rys. 5).



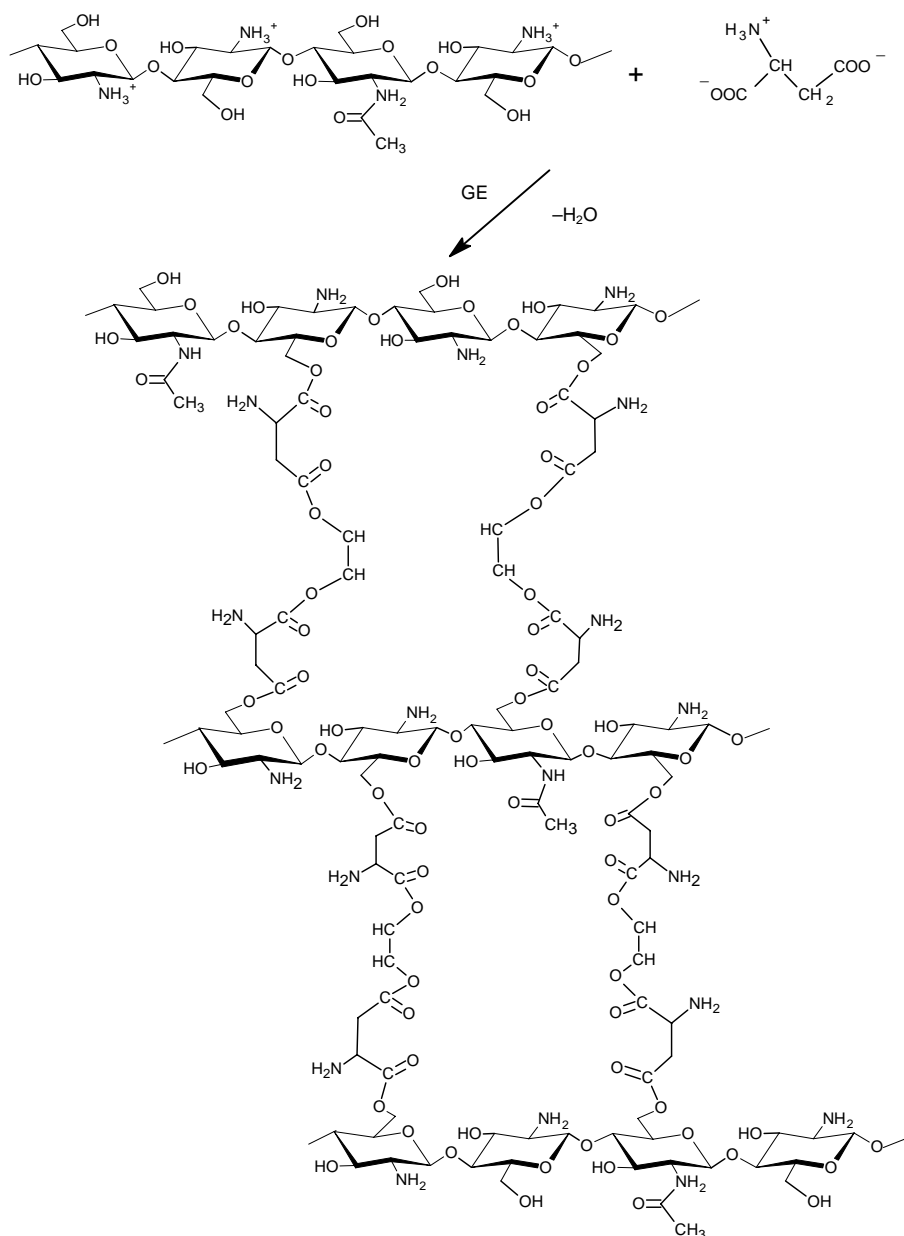
Rys. 4. Proponowany przebieg reakcji syntezy kopolimeru PKA/chitozan z NaKA

Fig. 4. Schema of synthesis of PAA/chitosan copolymer from NaAA

Tabela 5

Wpływ parametrów reakcji na wydajność procesu kopolimeryzacji [1]

| Kopolimer | Stosunek molowy chitozan:KA | Czas reakcji [min] | Temp. max [°C] | Wydajność [%] |
|-----------|-----------------------------|--------------------|----------------|---------------|
| KAchit11 | 1:1 | 48 | 180 | 26,2 |
| KAchit12 | 1:2 | | | 39,1 |
| KAchit13 | 1:1 | 35 | 140 | 60,4 |
| Kachit14 | 1:2 | | | 83,1 |



Rys. 5. Proponowany przebieg reakcji syntezy kopolimeru PKA/chitozan z KA w środowisku glikolu etylenowego

Fig. 5. Schema of synthesis of PAA/chitosan copolymer from AA in propylene glycol solution

5. Podsumowanie

W artykule przedstawiono różne metody chemicznej modyfikacji chitozanu w polu promieniowania mikrofalowego. Zastosowanie tej metody pozwala na znaczne skrócenie czasu syntezy, jednocześnie zwiększając wydajność w porównaniu z konwencjonalnym ogrzewaniem. Reakcje prowadzone są głównie w roztworach kwasów organicznych, co uniemożliwia wykorzystanie powstającego produktu w medycynie i farmacji ze względu na problemy z uzyskaniem dużej czystości.

W Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki Krakowskiej opracowano syntezę pochodnych chitozanu z wykorzystaniem kwasu asparaginowego jako monomeru oraz regulatora pH umożliwiającego uzyskanie roztworu homogenicznego. Dzięki zastosowaniu promieniowania mikrofalowego wyeliminowano inicjatory i katalizatory z reakcji, zaś monomer jest związkami całkowicie nietoksycznym.

Zastosowanie glikolu etylenowego jako rozpuszczalnika wysokowrzącego oraz modyfikatora struktury kopolimeru dało rezultat w postaci otrzymania hydrożelu, który może być stosowany w medycynie i farmacji.

Literatura

- [1] Piątkowski M., *Synteza kopolimeru poli(kwas asparaginowy)/chitozan w warunkach promieniowania mikrofalowego*, praca magisterska, Politechnika Krakowska, Kraków 2007.
- [2] Struszczyk M.H., *Polimery*, 47, 2002, 316.
- [3] Gildberg A., Stenberg E., *Process Biochemistry*, 36, 2001, 809.
- [4] Kumar M.N.V.R., *React. Funct. Polym.*, 46, 2000, 1.
- [5] Kurita K., *Prog. Polym. Sci.*, 26, 2001, 1921.
- [6] Roberts G.A.F., *Chitin chemistry*, MacMillan, London 1992.
- [7] Xing R., Liu S., Zu H., Guo Y., Wang P., Li C., Li Y., Li P., *Carbohydr Res.*, 340, 2005, 2150.
- [8] Bogdał D., Prociak A., *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology*, Australia 2007.
- [9] Liu L., Li Y., Fang Y., Chen L., *Carbohydrate Polymers*, 60, 2005, 351.
- [10] Shao J., Yang Y., Zhong Q., *Polymer Degradation and Stability*, 82, 2003, 395.
- [11] Xing R., Liu S., Yu H., Zhang Q., Li Z., Li P., *Carbohydr. Res.*, 339, 2004, 2515.
- [12] Kurita K., Ikeda H., Yoshida Y., Shimojoh M., Harata M., *Biomacromolecules*, 3, 2002, 1.
- [13] Yoksan R., Akashi M., Biramontri S., Chirachanchai S., *Biomacromolecules*, 2, 2001, 1038.
- [14] Singh V., Tripathi D.N., Tiwari A., Sanghi R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 95, 2005, 820.
- [15] Singh V., Tiwari A., Tripathi D.N., Sanghi R., *Polymer*, 47, 2006, 254.

- [16] Singh V., Tripathi D.N., Tiwari A., Sanghi R., Carbohydrate Polymers, 65, 2006, 35.
- [17] Ge H.C., Luo D.K., Carbohydrate Research, 340, 2005, 1351.
- [18] Huacai G., Wan P., Dengke L., Carbohydrate Polymers, 66, 2006, 372.