

MAGDALENA GIERSZEWSKA-DRUŻYŃSKA, JADWIGA OSTROWSKA-CZUBENKO^{*)}

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Wydział Chemii

ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

^{*)} e-mail: jocz@chem.uni.torun.pl

Synteza i właściwości membran hydrożelowych na podstawie chitozanu oraz alginianu sodu

Streszczenie — Badaniom poddano membrany hydrożelowe formowane z kompleksów polielektrolitowych (PEC) otrzymanych w wyniku reakcji chitozanu z alginianem sodu. Tworzenie kompleksów potwierdzono techniką FTIR. Tak zwany stan wody (*state of water*) w membranach o różnej całkowitej zawartości wody (W_c) scharakteryzowano z zastosowaniem metody skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Wyróżniono trzy różne typy wody w membranach hydrożelowych: wodę wolną, wodę związaną z polimerem ulegającą wymrożeniu i wodę związaną z polimerem nieulegającą wymrożeniu. Określono zawartość wody ulegającej wymrożeniu (W_f) i nieulegającej wymrożeniu (W_{nf}) w membranach o różnej wartości W_c oraz ciepło topnienia wody ulegającej wymrożeniu (ΔH_m). Na podstawie przebiegu krzywych DSC wyciągnięto wnioski dotyczące mikroheterogenicznej struktury membran formowanych z badanych PEC. Ustalono, że ciężar cząsteczkowy chitozanu wywiera niewielki tylko wpływ na stan wody w badanych membranach.

Słowa kluczowe: kompleksy polielektrolitowe, membrany hydrożelowe, chitozan, alginian sodu, stan wody, metoda DSC.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HYDROGEL MEMBRANES BASED ON CHITOSAN AND SODIUM ALGINATE

Summary — Hydrogel membranes formed from polyelectrolyte complexes (PEC) obtained in the reactions of chitosan with sodium alginate (Scheme A) were investigated. The formation of complexes has been confirmed by FTIR method (Fig. 1). So called state of water in the membranes of different total water content (W_c) was characterized by differential scanning calorimetry (DSC) (Fig. 2 and 3). Three various types of water in the membranes were distinguished: free water, freezing water and non-freezing water. The contents of freezing (W_f) and non-freezing water (W_{nf}) in the membranes of various W_c (Fig. 5 and 6) as well as heat of fusion of freezing bound water (ΔH_m) (Fig. 4) were determined. The courses of DSC curves let come to the conclusions concerning microheterogenic structures of membranes formed from PEC investigated. It was found that molecular weight of chitosan very slightly influenced the state of water in the membranes tested.

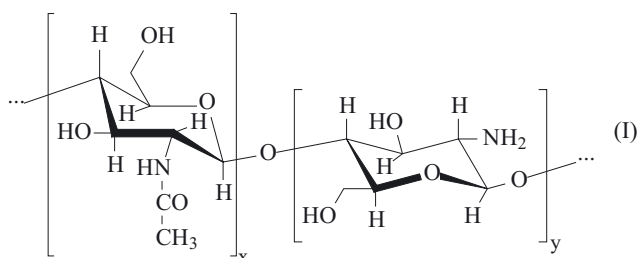
Key words: polyelectrolyte complexes, hydrogel membranes, chitosan, sodium alginate, state of water, DSC method.

W ostatnich latach duże zainteresowanie wzbudza grupa materiałów polimerowych zwanych hydrożelami. Definiuje się je jako trójwymiarowe sieci hydrofilowych łańcuchów polimerowych, pomiędzy którymi występują wiązania kowalencyjne lub oddziaływania międzycząsteczkowe o charakterze wiązań wodorowych i jonowych. Hydrożele wykazują zdolność do sorpcji znacznych ilości wody, płynów fizjologicznych, roztworów soli itp., nie ulegając jednocześnie procesowi rozpuszczenia. Użyteczność hydrożeli i związane z tym wielostronne zastosowanie wynika z podobieństwa ich właściwości fizycznych (np. zawartości wody, konsystencji, napięcia powierzchniowego na granicy faz z wodą) do właściwości, jakie wykazują żywe tkanki [1, 2].

CHITOZAN, ALGINIAN SODU I ICH KOMPLEKSY — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

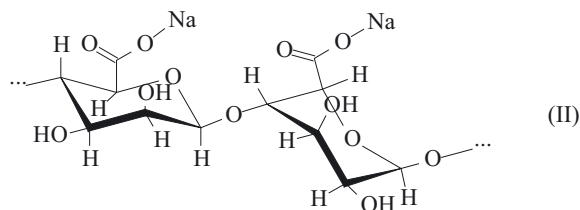
Dużego znaczenia nabierają obecnie hydrożele na podstawie kompleksów polielektrolitowych (PEC) [2]. Kompleksy takie są wykorzystywane m.in. jako materiały do kapsułkowania różnego typu substancji, matryce polimerowe w systemach kontrolowanego uwalniania leków, membrany w procesach oczyszczania wody itp. PEC powstają w roztworze wodnym w wyniku oddziaływania dwóch przeciwnie naładowanych polielektrolitów [3—5]. Do tej grupy należą także hydrożele otrzymywane z chitozanu (polielektrolitu kationowego) i alginianu sodu (polielektrolitu anionowego), będące przedmiotem niniejszego opracowania.

Chitozan, polimer otrzymywany w procesie *N*-dezacetylacji naturalnej chityny, zbudowany jest z liniowo połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi cząsteczek *D*-glukozoaminy i *N*-acetylo-*D*-glukozoaminy.



Strukturę chemiczną tego związku przedstawia wzór (I). Duże zainteresowanie chitozaniem i jego wykorzystanie np. w przemyśle, farmacji bądź biotechnologii wynika ze szczególnych właściwości: biokompatybilności i nietoksyczności, podatności na biodegradację, reaktywności, zdolności do wiązania wody i jonów a także do tworzenia błon oraz żeli [1, 6—8].

Alginate sodu jest również polimerem naturalnym. W jego skład wchodzi jednostki kwasu α -*L*-guluronowego i β -*D*-mannuronowego, połączone wiązaniem β -1,4-glikozydowym [wzór (II)]. Stanowi on składnik



brunatnych glonów lub bakterii [9, 10]. Jedną z ważniejszych cech alginianu jest zdolność do wiązania wielowartościowych kationów, czego następstwem jest utworzenie żelu. Polielektrolitowy charakter alginianu sprawia, że może on oddziaływać elektrostatycznie z polielektrolitami o przeciwnym ładunku. Ze względu na swe właściwości, alginian znalazł zastosowanie w przemyśle medycznym, farmaceutycznym i spożywczym [12].

Podczas wzajemnego oddziaływania polielektrolitów o przeciwnych ładunkach, np. alginianu sodu z chitozaniem, zachodzi reakcja żelowania bądź wytrącania osadu. Możliwość wystąpienia obu procesów zależy od stężenia reagentów, siły jonowej i pH mieszanych roztworów [12]. Zastosowane w naszych doświadczeniach warunki syntezy kompleksów chitozan/alginate sprzyjają reakcji żelowania, a tym samym tworzeniu się hydrożelu [11].

Wspomniane już możliwości wykorzystania PEC chitozan/alginate sprawiają, że kompleksy te są przedmiotem zainteresowania wielu badaczy [4, 5, 13]. Istotne z punktu widzenia przemysłowego i biomedycznego zastosowania, fizykochemiczne właściwości gotowych

membran hydrożelowych (w tym także formowanych z PEC chitozan/alginate sodu) są w dużym stopniu zależne od zawartości i „stanu wody” (*state of water*) w trójwymiarowej sieci. Niestety, w dostępnej literaturze brak informacji dotyczących charakterystyki stanu wody (tj. określenia zawartości poszczególnych jej typów) w tego rodzaju membranach.

Wyniki badań wodnych roztworów polimerów i polimerów spęcznionych w wodzie prowadzonych różnymi metodami [np. skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), spektrometrii NMR, spektroskopii FTIR lub spektrometrii Ramana] wskazują, że stan wody w tych układach jest różny od stanu normalnej wody ciekłej (*bulk water*) [14—16].

Opierając się na wynikach badań DSC definiuje się trzy typy wody występujące w polimerach, więc i w hydrożelach. Są to: woda wolna ulegająca wymrożeniu (*freezing free water*), woda związana z polimerem ulegająca wymrożeniu (*freezing bound water*) i woda związana nieulegająca wymrożeniu (*non-freezing bound water*). Mianowicie, woda wolna wykazuje na termogramie przejście fazowe charakterystyczne dla naturalnej wody, woda silnie związana z polimerem nie ulega procesowi wymrażania i nie wykazuje przejścia fazowego I-rzędu, natomiast na termogramie DSC wody związanej z polimerem, lecz ulegającej wymrożeniu, widoczne jest przejście fazowe I-rzędu, ale w temperaturze niższej niż w przypadku naturalnej czystej wody [15].

Celem naszych badań było opracowanie warunków syntezy kompleksów polielektrolitowych na podstawie polimerów naturalnych — chitozanu i alginianu sodu — zdolnych do formowania membran, a także charakterystyka wybranych właściwości fizykochemicznych otrzymanych kompleksów, istotnych z punktu widzenia zastosowania wytworzonych membran w różnego typu procesach rozdzielczych. Dużo uwagi poświęciliśmy zwłaszcza charakterystyce stanu wody w uzyskanych hydrożelach, badanego z zastosowaniem metody DSC.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do wytwarzania PEC wykorzystano:

- chitozan [otrzymywany w procesie dezacetylacji chityny pochodzącej z pancerzy krabów, o średnim (chitozan M) bądź dużym ciężarze cząsteczkowym (chitozan H)] firmy Sigma-Aldrich;
- alginate sodu (NaAlg) firmy Sigma-Aldrich;
- stężony (99,5-proc.) kwas octowy cz.d.a. firmy POCh.

Otrzymywanie kompleksów polielektrolitowych i formowanie membran hydrożelowych

PEC chitozan/alginate sodu otrzymano w wyniku zmieszania 1-proc. (*w/v*) roztworu chitozanu w 2-proc.

(*w/v*) kwasie octowym z 1-proc. (*w/v*) wodnym roztworem alginianu sodu w stosunku objętościowym 3:1, utrzymując pH = 3,5. Membrany hydrożelowe z PEC formowano metodą wylewania roztworu i odparowywania rozpuszczalnika ($T_{\text{odparow.}} = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{susz.}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{susz.}} = 24\text{ h}$).

Metody badań

Stopień dezacetylacji chitozanu

Stopień *N*-dezacetylacji chitozanów H i M oceniano metodą miareczkowania potencjometrycznego, zgodnie z [17]. Oznaczone wartości wynoszą odpowiednio: chitozan M — 75,7 % ± 3,9 % i chitozan H — 79,5 % ± 1,5 %.

Średni ciężar cząsteczkowy składników PEC

Średni ciężar cząsteczkowy chitozanów wyznaczano metodą wiskozymetryczną wg [18]. Lepkość roztworów chitozanu w rozpuszczalniku stanowiącym układ 0,2 M octan sodu/2-proc. kwas octowy (*v/v* = 1/1) zbadano w temp. 25 °C w wiskozymetrze Ubbelohde'a. Określony tą metodą ciężar cząsteczkowy chitozanu M wynosi 4,98 · 10⁵ Da a chitozanu H — 6,69 · 10⁵ Da.

Średni ciężar cząsteczkowy alginianu sodu, równy 8,06 · 10³ Da, oznaczano także wiskozymetrycznie wg [19].

Budowa chemiczna PEC

Strukturę powstających PEC przedstawioną na schemacie A potwierdzono za pomocą analizy IR. Widma FTIR chitozanu, alginianu sodu i kompleksów chitozan/alginian sodu otrzymano techniką prasowania pastylek z KBr. Widma rejestrowano spektrofotometrem Perkin-Elmer 2000 FTIR w zakresie liczb falowych 400—4000 cm⁻¹ z rozdzielczością 4 cm⁻¹ i liczbą skanów 100.

Stan wody w membranach hydrożelowych

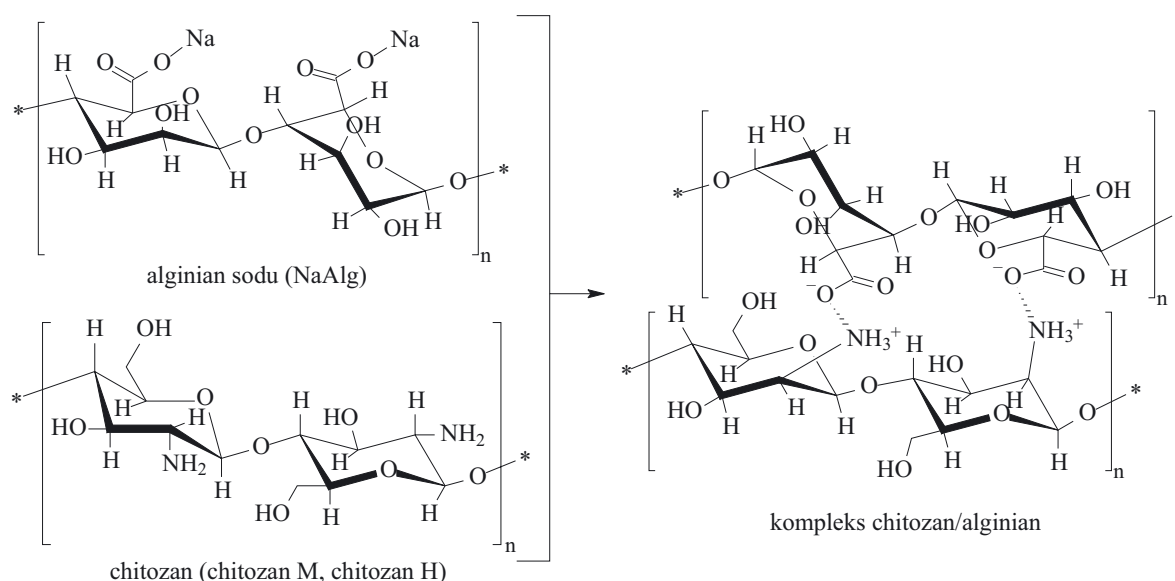
Termogramy DSC membran hydrożelowych rejestrowano za pomocą skaningowego kalorymetru różnicowego firmy Polymer Laboratories (Epsom, Wielka Brytania) wyposażonego w układ chłodzenia ciekłym azotem. Do kalibracji aparatu użyto wody redestylowanej i wzorcowego preparatu — indu.

W celu uzyskania próbek hydrożelu o założonej zawartości wody [W_c (g_{woda}/g_{polimer})] do tygielka z wysuszonym żelem polimerowym (ok. 5 mg) dodawano, przy użyciu mikrostrzykawki, określoną ilość świeżej wody redestylowanej. Hermetycznie zamknięty tygielk umieszczano w ekzykatorze na 24 h w celu ustalenia się stanu równowagi. Próbkę schładzano następnie w kalorymetrze do $T = -140\text{ }^{\circ}\text{C}$ z szybkością 10 °C/min, pozostawiano w tej temperaturze w ciągu 10 min, po czym ogrzewano ją do $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ z prędkością 10 °C/min. Ciepło topnienia wody zawartej w próbce (ΔH_m) obliczano na podstawie pola powierzchni endotermy. Ilość wody ulegającej wymrożeniu (W_f) określano przyjmując, że ciepło topnienia lodu w układzie jest równe 333 J/g [20], a ilość wody nieulegającej wymrożeniu [W_{nf} (g_{woda}/g_{polimer})] wyznaczano z zależności: $W_{nf} = W_c - W_f$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

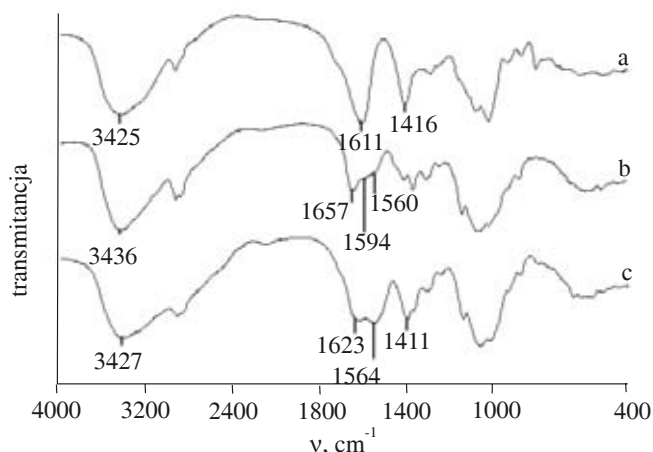
Budowa chemiczna

Zastosowane przez nas warunki syntezy polielektrolitowych kompleksów chitozan/alginian (rozcieńczone roztwory, pH = 3,5, nadmiar chitozanu) sprzyjają reakcji żelowania, a tym samym powstawaniu hydrożelu chitozan/alginian sodu [12]. Na tworzenie PEC chitozan/alginian wskazuje porównawcza analiza widm FTIR wyjś-



Schemat A. Tworzenie kompleksu polielektrolitowego chitozan/alginian sodu

Scheme A. Chitosan/sodium alginate polyelectrolyte complex formation



Rys. 1. Widma FTIR alginianu sodu (a), chitozanu (b) i PEC (c)

Fig. 1. FTIR spectra of sodium alginate (a), chitosan (b) and PEC (c)

ciowych polielektrolitów (chitozanu i alginianu sodu) oraz uzyskiwanych kompleksów (rys. 1).

W widmie FTIR alginianu sodu (rys. 1a) widoczne są dwa intensywne pasma absorpcyjne, odpowiadające symetrycznym (1611 cm^{-1}) i asymetrycznym (1416 cm^{-1}) drganiom walencyjnym C-O w jonie karboksylanowym [21, 22], natomiast w widmie chitozanu w tym zakresie ($\nu = 1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) występuje szereg silnie nakładających się pasm absorpcyjnych. W przypadku chitozanu H (rys. 1b) są to następujące pasma: pasmo 1657 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających C=O w grupie amidowej (pasma amidowe I), pasmo 1594 cm^{-1} odpowiadające drganiom kowalencyjnym N-H w grupie -NH_2 oraz pasmo 1560 cm^{-1} , które można przyporządkować drganiom zginającym N-H w grupie amidowej [22–25].

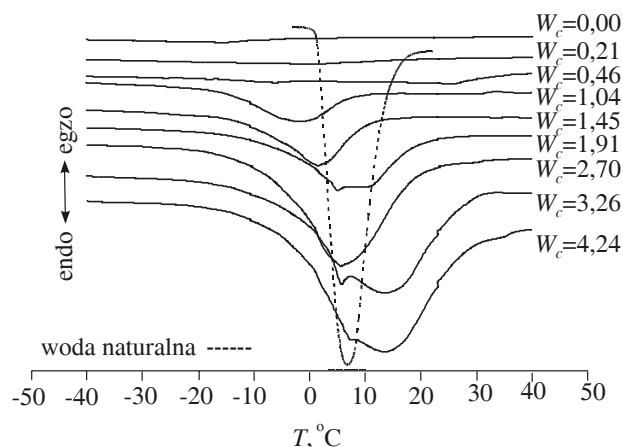
Kompleks chitozan/alginian charakteryzuje pojawiające się nowe pasmo absorpcyjne $\nu = 1623\text{ cm}^{-1}$ (rys. 1c), które przypisuje się deformacyjnym drganiom symetrycznym N-H w jonie -NH_3^+ [22, 24]. Obecność wymienionego pasma w widmie kompleksu wskazuje na występowanie w formowanych membranach polielektrolitowych wiązań jonowych $\sim\text{-NH}_3^+ \dots \text{-O(O)C}\sim$. W widmie chitozanu spęcznionego w środowisku kwaśnym autorzy [24] obserwowali pasmo $\nu = 1620\text{ cm}^{-1}$, odpowiadające drganiom $\delta_{\text{N-H}}$ w zjonizowanej grupie aminowej. Pasma absorpcyjne, widoczne w zakresie liczb falowych $1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ i wskazujące na tworzenie się wiązań jonowych pomiędzy grupami funkcyjnymi polielektrolitów anionowych i kationowych, zarejestrowano wcześniej w przypadku kompleksów PEC chitozan/alginian [23, 26, 27], chitozan/poli(kwas akryloy) [28] oraz chitozan/pektyny [29].

Tworzenie kompleksów polielektrolitowych chitozan/alginian pośrednio zostało potwierdzone również testem rozpuszczalności otrzymanych przez nas membran hydrożelowych. Mianowicie, membrany po zanurzeniu w wodzie nie rozpuszczały się, a zarówno czysty alginian sodu, jak i sprotonowany chitozan są związkami rozpuszczalnymi w wodzie.

W formowanych membranach hydrożelowych chitozan/alginian oprócz wiązań jonowych występują również wewnątrz- i międzyłańcuchowe wiązania wodorowe. Tworzą się one zarówno pomiędzy różnymi elementami struktury łańcuchów chitozanu [6, 11, 24], jak i pomiędzy chitozaniem oraz alginianem. Obecności wiązań wodorowych dowodzi analiza widm FTIR membran hydrożelowych w zakresie $\nu = 3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Występujące tu szerokie, asymetryczne i intensywne pasmo z maksimum przy ok. 3430 cm^{-1} wskazuje na obecność zasocjowanych poprzez wiązania wodorowe grup -OH , -NH_2 oraz -NHAc chitozanu i grup -OH alginianu [22].

Stan wody

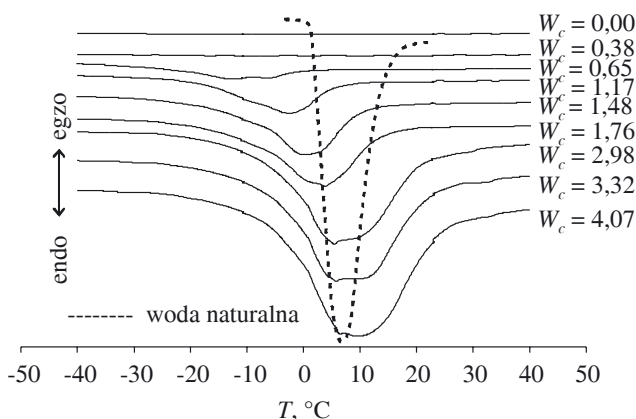
Wyniki badań stanu wody w PEC chitozan/alginian sodu przedstawione na rys. 2 i 3 wskazują, że w warunkach, gdy zawartość wody (W_c) w membranie spełnia zależność $W_c < W_{\text{nf},\text{maks.}}^*$ ($W_{\text{nf},\text{maks.}}$ kompleksu chitozan M/alginian sodu = 0,55 oraz $W_{\text{nf},\text{maks.}}$ kompleksu chitozan H/alginian sodu = 0,62) wówczas na termogramie nie obserwuje się pików topnienia wody w $T \approx 0^\circ\text{C}$, czyli pików charakterystycznych dla wody wolnej. Świadczy to o obecności w hydrożelach jedynie wody związanej z polimerem i nieulegającej wymrożeniu oraz silnie oddziaływującej z hydrożelem: tworzą się mianowicie wiązania wodorowe z grupami hydrofilowymi (aminowymi, N-acetyloaminowymi i hydroksylowymi chitozanu) oraz z grupami karboksylowymi alginianu.



Rys. 2. Termogramy DSC różniących się zawartością wody (W_c , $g_{\text{woda}}/g_{\text{polimer}}$) membran hydrożelowych chitozan M/alginian sodu

Fig. 2. DSC thermograms of hydrogel membranes chitosan M/sodium alginate, differing in water content (W_c , $g_{\text{water}}/g_{\text{polymer}}$)

*) Symbol $W_{\text{nf},\text{maks.}}$ oznacza tu maksymalną zawartość wody nieulegającej wymrożeniu.

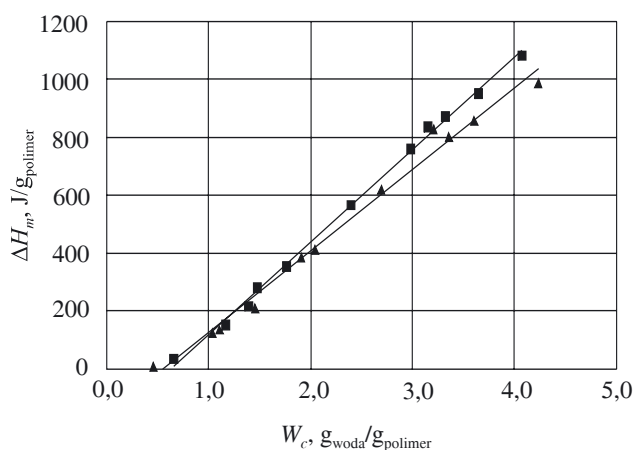


Rys. 3. Termogramy DSC różniących się zawartością wody (W_c , $g_{woda}/g_{polimer}$) membran hydrożelowych chitozan H/alginian sodu

Fig. 3. DSC thermograms of hydrogel membranes chitosan H/sodium alginate, differing in water content (W_c , $g_{water}/g_{polymer}$)

Określona zawartość wody w hydrożelu chitozan/alginian powoduje, że na termogramach DSC pojawia się szeroki, endotermiczny pik (rys. 2 — krzywa $W_c = 1,04$, rys. 3 — krzywa $W_c = 0,65$) odpowiadający topnieniu wody, która uległa wymrożeniu. Szerokość tego pikku zwiększa się wraz ze wzrostem W_c , a jego maksimum przesuwają w kierunku wyższych wartości temperatury. Zarówno duża szerokość pikku, jak i jego kształt (złożoność) wskazują na obecność w hydrożelu wody ulegającej wymrożeniu, lecz znajdującej się w różnym otoczeniu.

Obserwowana na termogramach kolejność pojawiania się pików odpowiadających poszczególnym typom



Rys. 4. Entalpia topnienia wody (ΔH_m) w różniących się zawartością wody (W_c) membranach hydrożelowych: \blacktriangle kompleks chitozan M/alginian sodu, \blacksquare kompleks chitozan H/alginian sodu

Fig. 4. Enthalpy of water melting (ΔH_m) of hydrogel membranes differing in water content (W_c): \blacktriangle chitosan M/sodium alginate complex, \blacksquare chitosan H/sodium alginate complex

wody wskazuje, że podczas postępującej sorpcji woda upakuje się w sieci polimerowej membrany w następującej kolejności: woda związana nieulegająca wymrożeniu, woda związana ulegająca wymrożeniu, woda wolna.

Jak dowodzą dane przedstawione na rys. 4, entalpia topnienia wody ulegającej wymrożeniu (ΔH_m) wzrasta wraz z całkowitą zawartością wody w hydrożelu, a obserwowane zależności $\Delta H_m = f(W_c)$ są prostoliniowe [obliczone współczynniki (R) korelacji są bliskie jedności], mianowicie:

kompleks chitozan M/alginian sodu:

$$\Delta H_m = 281,88 \cdot W_c - 156,31 \quad (R = 0,9893) \quad (1)$$

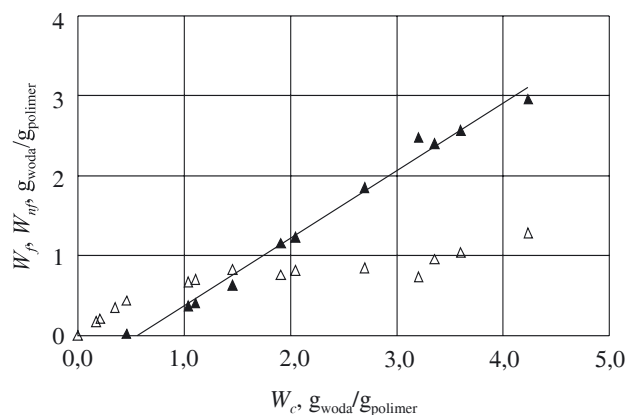
kompleks chitozan H/alginian sodu:

$$\Delta H_m = 319,17 \cdot W_c - 199,32 \quad (R = 0,9974) \quad (2)$$

Wyniki dotyczące wartości „średniej pozornej” entalpii topnienia wody w hydrożelach (ΔH_m) i określone nachyleniem prostych regresji (282 J/g i 319 J/g, por. rys. 4) wskazują, że ΔH_m topnienia wody w membranach polielektrolitowych chitozan/alginian sodu jest mniejsza od entalpii topnienia czystej wody ($\Delta H_{m,H_2O} = 333$ J/g).

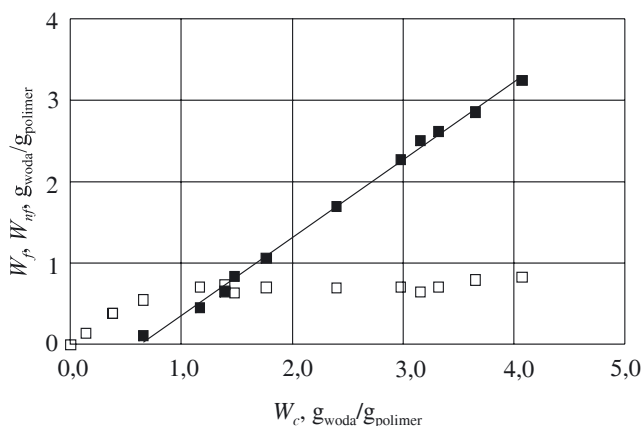
Złożony charakter endoterm topnienia wody i wartości entalpii jej topnienia sugerują mikroheterogeniczną strukturę formowanych z PEC membran hydrożelowych. Struktura taka wynika z obecności fazy krystalicznej chitozanu i niejednorodnego rozkładu stężeń grup funkcyjnych w membranie. Wnioski te są zgodne z prezentowanymi przez nas wcześniej danymi dotyczącymi membran hydrożelowych formowanych z samego chitozanu [30] oraz hydrożeli na podstawie polielektrolitów syntetycznych [31].

Wpływ zawartości wody w membranach hydrożelowych chitozan H/alginian i chitozan M/alginian na ilość wody zarówno nieulegającej (W_{nf}), jak i ulegającej (W_f) wymrożeniu przedstawiono na rys. 5 i 6. Uzyskane



Rys. 5. Zależność ilości wody ulegającej wymrożeniu (W_f , \blacktriangle) i wody nieulegającej wymrożeniu (W_{nf} , \triangle) od całkowitej zawartości wody (W_c) w membranach hydrożelowych chitozan M/alginian sodu

Fig. 5. Dependence of freezing water (W_f , \blacktriangle) and non-freezing water (W_{nf} , \triangle) amounts on total water content (W_c) in hydrogel membrane chitosan M/sodium alginate



Rys. 6. Zależność ilości wody ulegającej wymrożeniu (W_f , ■) i wody nieulegającej wymrożeniu (W_{nf} , □) od całkowitej zawartości wody (W_c) w membranach hydrożelowych chitozan H/alginian sodu

Fig. 6. Dependence of freezing water (W_f , ■) and non-freezing water (W_{nf} , □) amounts on total water content (W_c) in hydrogel membrane chitosan H/sodium alginate

krzywe $W_f = f(W_c)$ i $W_{nf} = f(W_c)$ wskazują, że w przypadku obu hydrożeli W_{nf} rośnie do określonej wartości wraz ze wzrostem W_c , a następnie utrzymuje się na względnie stałym poziomie wynoszącym ok. 0,8 g/g w przypadku membrany chitozan H/alginian i 1 g/g w przypadku membrany chitozan M/alginian. Zależności funkcyjne $W_f = f(W_c)$ mają charakter prostoliniowy, mianowicie

kompleks chitozan M/alginian sodu:

$$W_f = 0,8445 W_c - 0,4683 \quad (R = 0,9893) \quad (3)$$

kompleks chitozan H/alginian sodu:

$$W_f = 0,9562 W_c - 0,5972 \quad (R = 0,9974) \quad (4)$$

WNIOSKI

— Zastosowane warunki syntezy kompleksów chitozan/alginian sodu pozwalają na uzyskanie gęstych, nieporowatych membran hydrożelowych, których trwałość uwarunkowana jest tworzeniem wiązań jonowych $\sim\sim\sim\text{NH}_3^+ \dots \text{O}(\text{O})\text{C}\sim\sim\sim$ pomiędzy zdysocjowanymi grupami funkcyjnymi obydwu polielektrolitów oraz wewnątrz- i międzylańcuchowych wiązań wodorowych zarówno pomiędzy różnymi elementami struktury chitozanu, jak i pomiędzy chitozaniem oraz alginianem.

— W membranach formowanych z kompleksów polielektrolitowych chitozan/alginian sodu metodą wylewania i odparowania rozpuszczalnika występują trzy różne typy wody: woda wolna, woda związana ulegająca wymrożeniu oraz woda związana nieulegająca wymrożeniu. Podczas postępującej sorpcji woda w membranie lokuje się w sieci polimerowej w kolejności analogicznej jak prezentowana przez nas wcześniej dotycząca membran hydrożelowych formowanych z chitozanu oraz hydrożeli na podstawie polielektrolitów syntetycznych, tj. nieulegająca wymrożeniu, ulegająca wymrożeniu i wolna.

— Złożony charakter endoterm topnienia wody ulegającej wymrożeniu i wyznaczone wartości entalpii topnienia wskazują na mikroheterogeniczną strukturę badanych membran hydrożelowych, podobnie jak zaobserwowaliśmy w przypadku membran formowanych z samego chitozanu.

— Stan wody w formowanych membranach hydrożelowych w niewielkim tylko stopniu zależy od ciężaru cząsteczkowego chitozanu obecnego w kompleksach polielektrolitowych chitozan/alginian sodu.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa: „Polymeric Biomaterials” (red. Dumitriu S.), Marcel Dekker, New York 2002.
2. Dumitriu S., Chornet E.: *Adv. Drug Deliv. Rev.* 1998, **31**, 223.
3. Berger J., Reist M., Mayer J. M., Felt O., Gurny R.: *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2004, **57**, 35.
4. Bartkowiak A., Hunkeler D.: *Chem. Mater.* 1999, **11**, 2486.
5. Bartkowiak A., Brylak W.: *Polimery* 2006, **51**, 547.
6. Struszczyk M. H.: *Polimery* 2002, **47**, 316.
7. Struszczyk M. H.: *Polimery* 2002, **47**, 396.
8. Hehn Z., Gawdzik A., Sajewicz J.: *Polimery* 2005, **50**, 463.
9. Khotimchenko Yu. S., Kovalev V. V., Savchenko O. V., Ziganshina O. A.: *Rus. J. Marine Biol.* 2001, **27**, S53.
10. Ertesvåg H., Valla S.: *Polymer Degrad. Stab.* 1998, **59**, 85.
11. Praca zbiorowa: „Biopolymers. Polysaccharides II”, t. 6 (red. De Baets S., Vandamme E. J., Steinbüchel A.), Wiley-VCH, Weinheim 2002, str. 215—245.
12. Simsek-Ege F. A., Bond G. M., Stringer J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 346.
13. Sarmiento B., Ferreira D., Veiga F., Ribeiro A.: *Carbohydr. Polym.* 2006, **66**, 1 i prace w niej cytowane.
14. Corkhill P. H., Jolly A. M., Ng Ch. O., Tighe B. J.: *Polymer* 1987, **28**, 1758.
15. Hodge R. M., Edward G. H., Simon G. P.: *Polymer* 1996, **37**, 1371.
16. Ping Z. H., Nguyen Q. T., Chen S. M., Zhou J. Q., Ding Y. D.: *Polymer* 2001, **42**, 8461.
17. Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A., Vincendon M., Vottero P.: *Polymer* 2000, **41**, 2463.
18. Il'ina A. V., Varlamov V. P.: *Appl. Biochem. Microbiol.* 2004, **40**, 300.
19. DeRamos C. M., Irwin A. E., Nauss J. L., Stout B. E.: *Inorg. Chim. Acta.* 1997, **256**, 69.
20. Praca zbiorowa: „Handbook of Chemistry and Physics” (red. Lide D. R.), CRC Press 2004, str. 6.
21. Sartori C., Finch D. S., Ralph B.: *Polymer* 1997, **38**, 43.
22. Rao C. N. R.: „Chemical Application of Infrared Spectroscopy”, Academic Press, Nowy Jork, Londyn 1963.
23. Smitha B., Sridhar S., Khan A. A.: *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 1859.

24. Pearson F. G., Marchessault R. H., Liang C. Y.: *J. Polym. Sci.* 1960, **43**, 101.
25. Pawlak A., Mucha M.: *Thermochim. Acta* 2003, **396**, 153.
26. Kim S.-G., Lim G.-T., Jegal J., Lee K.-H.: *J. Membr. Sci.* 2000, **174**, 1.
27. Kim S.-G., Kim Y.-I., Jegal J., Lim G.-T., Lee K.-H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **85**, 714.
28. Wang H., Li W., Lu Y., Wang Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **67**, 1445.
29. Yao K. D., Tu H., Cheng F., Zhang J. W., Liu J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1997, **245**, 63.
30. Ostrowska-Czubenko J., Modrzejewska Z., Ostrowska-Gumkowska B.: „6th International Polymer Seminar”, Gliwice 2005, materiały, str. 24.
31. Ostrowska-Czubenko J., Ostrowska-Gumkowska B.: „Polymers for the 21st Century — Proceedings of the 5th International Polymer Seminar Gliwice 2003” (red. Trzebicka B.), Fundacja im. Świątosławskiego, Gliwice 2003, materiały, str. 381—385.