

Kompozyty poliuretanu zawierającego poli([R,S]-3-hidroksymaślan) z chitozanem^{*)}

Joanna Brzeska^{1, **)}, Aleksandra Heimowska¹⁾, Magda Morawska¹⁾, Amina Niepsuj¹⁾, Wanda Sikorska²⁾, Marek Kowalczyk²⁾, Maria Rutkowska¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.391](https://doi.org/10.14314/polimery.2015.391)

Streszczenie: Na podstawie poliuretanów (PUR) zsyntezowanych z biokompatybilnych substratów wytworzono kompozyty z udziałem 2,5 lub 5,0 % mas. chitozanu. Segment sztywny poliuretanów otrzymano z alifatycznego 4,4'-diizocyjanianu dicykloheksylometanu i 1,4-butanodiolu, a segment giętki z polikaprolaktonodiolu i syntetycznego poli([R,S]-3-hidroksymaślanu), w stosunku masowym 90:10 lub 80:20. Twardość poliuretanów i ich kompozytów była typowa dla elastomerów stosowanych w medycynie. Na podstawie termogramów DSC stwierdzono, że wytworzone polimery były semikrystaliczne, a powierzchnia obserwowana pod mikroskopem optycznym wskazywała na strukturę heterogeniczną. Dodatek chitozanu do wytworzonych poliuretanów powodował zmniejszenie przepuszczalności pary wodnej, wpływając jednocześnie na zwiększenie sorpcji wody, natomiast nie zmienił sorpcji oleju.

Słowa kluczowe: poliuretany, syntetyczny poli([R,S]-3-hidroksymaślan), chitozan, przepuszczalność pary wodnej, sorpcja wody.

Composites of polyurethanes based on poly([R,S]-3-hydroxybutyrate) with chitosan

Abstract: Polyurethanes synthesized from biocompatible components were used to produce composites with 5 and 10 wt % chitosan content. The hard segments of polyurethanes were obtained from aliphatic 4,4'-methylene dicyclohexyl diisocyanate and 1,4-butanediol, while the soft segments were derived from polycaprolactonediol and synthetic poly([R,S]-3-hydroxybutyrate) in a weight ratio of 90:10 or 80:20. The hardness of polyurethanes and their composites with chitosan was typical for elastomers used in medicine. DSC thermograms showed that the investigated polymers were semicrystalline. The morphology of their surface observed under optical microscope was heterogeneous. The presence of chitosan in the composites reduced their water vapour permeability, resulting at the same time in an increased water sorption, while not influencing the oil sorption of polymer samples.

Keywords: polyurethane, synthetic poly([R,S]-3-hydroxybutyrate), chitosan, water vapour permeability, water sorption.

Właściwości materiałów poliuretanowych (PUR) można zaprogramować w wyniku odpowiedniego doboru substratów do ich syntezy. Na etapie projektowania materiału do konkretnych zastosowań wybiera się oligomerole, izocyjaniany i przedłużacze łańcuchów w taki sposób, aby otrzymać produkt o założonych właściwościach. W pierwotnych wykorzystaniach poliuretanów (zarówno przemysłowych, jak i medycznych) było ważne, by materiał wykazywał wytrzymałość mechaniczną i

odporność na działanie czynników środowiskowych. W obecnie rozwijających się dziedzinach implantologii, farmakologii i kosmetyki zastosowanie znajdują materiały biokompatybilne i podatne na degradację w określonych warunkach organizmu żywego.

Jedną z metod zwiększenia biokompatybilności poliuretanów (materiałów wykazujących dużą hemokompatybilność, dzięki zachowanej równowadze hydrofilowo-hydrofobowej na swojej powierzchni) jest wprowadzenie do ich struktury substratów naturalnych lub syntetycznych, rozpoznawanych przez organizm jako naturalne. Tradycyjne izocyjaniany zastępuje się np. pochodnymi aminokwasów takich jak lizyna (np. diizocyjanian estru metylowego lizyny LDI) [1] lub olejów roślinnych [2].

Szerokie możliwości ukierunkowania właściwości poliuretanów o potencjalnym zastosowaniu medycznym daje użycie do syntezy segmentów giętkich odpowiednio dobranych substratów. Materiał biodegradowalny moż-

¹⁾ Akademia Morska, Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa, Katedra Chemii i Towaroznawstwa Przemysłowego, ul. Morska 83, 81-225 Gdynia.

²⁾ Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. Marii Curie-Skłodowskiej 34, 41-800 Zabrze.

^{*)} Materiał zawarty w artykule był prezentowany na konferencji POLYMAT60, 30 czerwca – 1 lipca 2014 r., Zabrze, Polska.

^{**)} Autor do korespondencji; e-mail: j.brzeska@wpit.am.gdynia.pl

na otrzymać na drodze wprowadzenia do struktury segmentów giętkich — oligoestrów {np. poli([R,S]-3-hydroksymaślanu) i polikaprolaktonu}, których produkty degradacji są nietoksyczne i biorą udział w naturalnych procesach metabolicznych komórek żywych.

Produktem degradacji syntetycznego poli([R,S]-3-hydroksymaślanu) (a-PHB) jest kwas 3-hydroksymaśłowy, naturalny składnik ciał ketonowych komórek stosowany w leczeniu cukrzycy i epilepsji [3, 4]. Wzrost ilości ciał ketonowych we krwi, będący wskaźnikiem chorób układu trawienia, pozwala ograniczyć katabolizm białek i zmniejszyć łaknienie.

Wcześniej przeprowadzone badania wskazują, że wprowadzenie a-PHB do struktury poliuretanów umożliwia otrzymanie materiałów wykazujących dużą biokompatybilność [5, 6]. Oligomerodiele polikaprolaktonu (PCL) od lat są stosowane do wytwarzania poliuretanów biomedycznych. W wyniku rozkładu PCL powstaje kwas 6-hydroksyheksanowy, który jest ostatecznie metabolizowany w cyklu Krebsa [7].

Inną metodą modyfikacji poliuretanów, prowadzącą do zwiększenia biokompatybilności, może być ich fizyczne zmieszanie z naturalnymi polimerami, np. białkami lub cukrami. Interesujące także jest wytwarzanie kompozytów poliuretanowych z chitozaniem — naturalnym aminopolisacharydem wykazującym wyjątkowe właściwości. Chitozan jest materiałem nietoksycznym, biokompatybilnym, biodegradowalnym i przeciwdrobnoustrojowym [8]. Ma zdolność do tworzenia związków chelatowych i żeli. Otrzymuje się go na drodze deacetylacji chityny zaliczanej do grupy biopolimerów najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie. Chityna występuje w skorupach krabów, krewetek, kryli i innych skorupiaków, a także w algach i drożdżach. Chitozan, w wyniku połączenia z kwasem żółciowym, obniża poziom cholesterolu we krwi. Stosuje się go również jako substancję wspomagającą odchudzanie [9]. Prowadzone są intensywne badania nad polepszeniem jego właściwości umożliwiających zastosowanie, jako nośnika leków i enzymów, materiału przeciwbakteryjnego i opatrunkowego, a także w inżynierii tkankowej w regeneracji kości, chrząstki, skóry i wątroby oraz jako membrany do separacji białek osocza [8–10]. Chitozan w postaci nanocząstek jest już wykorzystywany lub badany w kierunku zastosowania jako składnik dezodorantów, odżywek do włosów, szamponów i balsamów do ciała [11].

W pracy wytworzono kompozyty z udziałem chitozanu na podstawie dwóch alifatycznych poliuretanów zsyntetyzowanych z biokompatybilnych substratów, różniących się między sobą zawartością a-PHB w strukturze segmentów giętkich. Kompozyty uformowano w postaci folii i oznaczono wybrane właściwości predestynujące te materiały do zastosowań medycznych, takich jak opatrunki używane w leczeniu ran w wilgotnym środowisku — strukturę powierzchni, twardość, właściwości termiczne, sorpcję oleju, wody i przepuszczalność pary wodnej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Syntezę poliuretanów prowadzono dwuetapowo, zgodnie z procedurą opisaną w publikacji [12]. Prepolimer otrzymano w reakcji oligomerodiolu z 4,4'-diizocyjanianem dicykloheksylometanu (H_{12} MDI, Alfa Aesar, oczyszczany na drodze destylacji próżniowej), wobec katalizatora — oktianu cyny (OSn, Akra Chem, użyty bez oczyszczania). W syntezie wykorzystano oligomerodiele suszone bezpośrednio przed syntezą w temp. 60 °C przez 3 h, pod obniżonym ciśnieniem: syntetyczny poli([R,S]-3-hydroksymaślan) (a-PHB, $\bar{M}_n = 1800$, [13]) i polikaprolaktonodiol (PCL, $\bar{M}_n = 1900$, Aldrich) w stosunku masowym 10:90 lub 20:80. Stosunek molowy grup NCO:OH wyniósł 2:1. Łańcuchy prepolimeru przedłużono 1,4-butanodiolem (1,4-BD, Aldrich, odwadniany azeotropowo z benzenem, pod zmniejszonym ciśnieniem), w wyniku czego uzyskano równomolowy stosunek grup NCO:OH.

Otrzymane poliuretany rozpuszczono w *N,N*-dimetyloformamidzie (Alfa Aesar, oczyszczany przez destylację z P_2O_5 pod zmniejszonym ciśnieniem), zmieszano z chitozaniem (Ch o stopniu deacetylacji 97 %, $\bar{M}_n = 171\ 000$, Morski Instytut Rybacki, Gdynia [14]) i ponownie uformowano w postaci folii o grubości 0,4–2 mm.

Metody badań

— Twardość (metodą Shore'a w skali A) uzyskanych poliuretanów i ich kompozytów, wyznaczono za pomocą twardościomierza Zwick-Roell HPE, wg PN-EN ISO 868:2005.

— Właściwości termiczne polimerów określono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przy użyciu analizatora Setaram, z szybkością ogrzewania 10 °C/min, w atmosferze azotu. Aparat kalibrowano z zastosowaniem indu i ołowiu. Naważka badanego polimeru wynosiła ok. 20 mg. Próbkę umieszczano w aluminiowych tygielkach i ogrzewano w zakresie temperatury 20–200 °C.

— Strukturę powierzchni próbek poliuretanów i ich kompozytów obserwowano pod mikroskopem optycznym Nikon Alphaphot-2 YS2. Fotografie wykonano bez polaryzatora w świetle odbitym, aparatem cyfrowym Casio QV-2900UX, w powiększeniu 1:300.

— Sorpcję wody oznaczono na podstawie zmiany masy próbek polimerów po 1, 2, 3, 7 i 14 dniach inkubacji w wodzie dejonizowanej w temp. 37 °C [15], natomiast sorpcję oleju roślinnego — po 24 h inkubacji w oleju słonecznikowym w temp. 37 °C [16]. Określono procentowy przyrost masy próbek ważonych bezpośrednio po odcisnięciu wody lub oleju między płatkami bibuły. Wyniki oznaczeń są średnią arytmetyczną z trzech pomiarów.

— Przepuszczalność pary wodnej określono przy użyciu wagosuszarki firmy Radwag MAX 60/1/NH, zao-

patrzonej w próbnik do oznaczania przepuszczalności. Badanie przeprowadzono zgodnie z procedurą podaną przez producenta, zmierzono ilość odparowanej w ciągu 1 h w temp. 40 °C wody. Wyniki podano jako stosunek ilości pary wodnej przepuszczonej przez materiał do ilości pary wodnej przepuszczonej bez materiału badanego.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Otrzymano dwa rodzaje poliuretanów, różniące się zawartością a-PHB w strukturze segmentów giętkich. Zmieszano je w ilości 2,5 i 5 % mas. z chitozaniem. Skład poliuretanów i ich kompozytów podano w tabeli 1.

W tabeli 2 przedstawiono właściwości termiczne i twardość wytworzonych polimerów.

Tabela 1. Skład poliuretanów i ich kompozytów

Table 1. Composition of polyurethanes and their composites

Polimer	Substraty użyte w syntezie segmentów giętkich	Substraty użyte w syntezie segmentów sztywnych	Ilość chitozanu w kompozycie
PUR _{10a-PHB}	10 % a-PHB + 90 % PCL		—
PUR _{10a-PHB} + 2,5 Ch		H ₁₂ MDI + 1,4 BD	2,5 %
PUR _{20a-PHB}	20 % a-PHB + 80 % PCL		—
PUR _{20a-PHB} + 2,5 Ch			2,5 %
PUR _{20a-PHB} + 5 Ch			5 %

Tabela 2. Właściwości termiczne i twardość Shore A poliuretanów i ich kompozytów

Table 2. The thermal properties and Shore A hardness of polyurethanes and their composites

Polimer	Twardość Shore A	T _{m1} °C	ΔH ₁ J/g	T _{m2} °C	ΔH ₂ J/g
PUR _{10a-PHB}	88	58,9	42,6	147,3; 154,6	9,7
PUR _{10a-PHB} + 2,5 Ch	86	58,9	55,3	145,1	9,9
PUR _{20a-PHB}	83	58,6	48,9	146,3	5,6
PUR _{20a-PHB} + 2,5 Ch	81	58,2	50,8	148,4	8,1
PUR _{20a-PHB} + 5 Ch	91	56,4	56,2	145,1	5,2

Wartość twardości otrzymanych poliuretanów i ich kompozytów jest porównywalna z wartościami twardości poliuretanowych elastomerów stosowanych w medycynie (70–84 °Sh'A) [17].

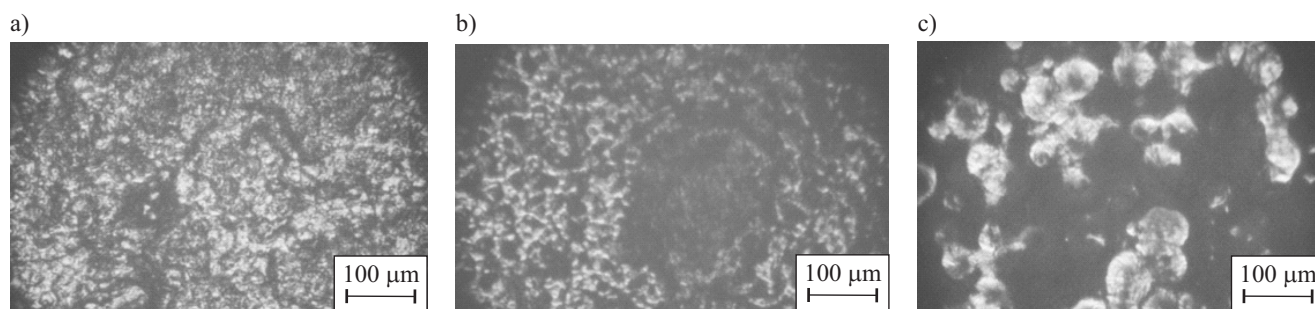
Przebieg termogramów DSC badanych poliuretanów i ich kompozytów wskazuje na semikrystaliczność (tabela 2).

Wyraźne endotermy przy 58,9 °C i 58,6 °C (T_{m1}) i odpowiadająca im stosunkowo duża entalpia topnienia (ΔH₁) wskazują na topnienie segmentów giętkich, odpowiednio, PUR_{10a-PHB} i PUR_{20a-PHB}. Natomiast znacznie mniejsze endotermy, w zakresie 146–155 °C (T_{m2}), są związane z przemianą typu porządek-nieporządek w obszarach amorficznych fazy twardej poliuretanów.

Zmieszanie poliuretanu PUR_{10a-PHB} z chitozaniem nie wpłynęło na zmianę temperatury topnienia T_{m1} lub spowodowało nieznaczne jej zmniejszenie (PUR_{20a-PHB}). Jednocześnie zwiększyła się nieco krystaliczność w zakresie temperatury topnienia segmentów giętkich (wzrost entalpii topnienia). Można jednak przypuszczać, że wzrost entalpii nie wynika ze zwiększenia stopnia krystaliczności segmentów giętkich poliuretanów, lecz z obecności wysoce krystalicznego chitozanu, którego krystality zaczynają topnieć w temp. 48 °C. Temperatura ta jest bliska temperaturze topnienia segmentów giętkich poliuretanów. Dodanie do PUR nawet niewielkiej ilości (2,5 % mas.) chitozanu spowodowało nałożenie endoterm na termogramie DSC i pozorne zwiększenie stopnia krystaliczności poliuretanowych kompozytów. Podobnie, w zakresie temperatury przemian typu porządek-nieporządek w obszarach amorficznych fazy twardej segmentów sztywnych, nastąpiło nałożenie endoterm z drugim pikiem topnienia krystalitów chitozanu (142,7 °C, 40,1 J/g), czemu towarzyszyło nieznaczne zwiększenie entalpii (tabela 2). Wzrost entalpii może też częściowo wynikać ze zwiększenia ilości wiązań wodorowych łączących elementy struktury fazy twardej.

Na rys. 1 przedstawiono zdjęcia powierzchni próbek poliuretanu (PUR_{20a-PHB}) i jego kompozytów (PUR_{20a-PHB} + 2,5 Ch i PUR_{20a-PHB} + 5 Ch).

Wygląd powierzchni poliuretanów i ich kompozytów, obserwowany pod mikroskopem optycznym, wskazuje na heterogeniczny charakter badanych polimerów.

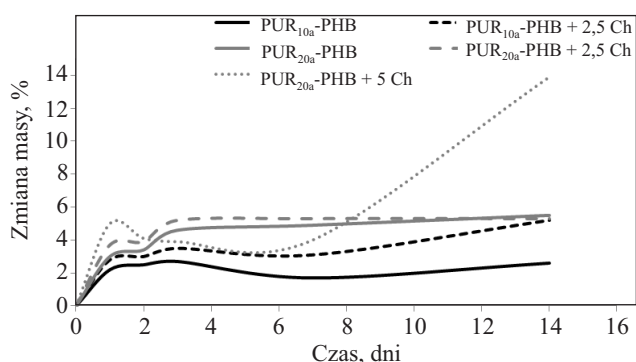


Rys. 1. Przykładowe zdjęcia mikroskopowe powierzchni próbek poliuretanu i jego kompozytów: a) PUR_{20a-PHB} b) PUR_{20a-PHB} + 2,5 Ch, c) PUR_{20a-PHB} + 5 Ch

Fig. 1. Examples of microscopic images of the surfaces of polyurethane and its composites: a) PUR_{20 a-PHB} b) PUR_{20 a-PHB} + 2.5 Ch, c) PUR_{20a-PHB} + 5 Ch

Niejednorodność powierzchni próbek poliuretanów może wynikać z obecności krystalitów domen segmentów giętkich w strukturze sieci polimerowej, ale także z nierównomiernego odparowania rozpuszczalnika podczas formowania folii. Heterogeniczność powierzchni kompozytów zwiększała się wraz z ilością chitozanu. Prawdopodobnie cząstki chitozanu w próbce PUR_{20a}-PHB + 5 Ch uległy aglomeracji, o czym świadczą wyraźne „wybrzuszenia” powierzchni kompozytu. Przypuszczenia te potwierdzały także makroskopowe obserwacje próbek.

Podatność polimerów na sorpcję wody dejonizowanej, określone w ciągu dwóch tygodni, przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Zależność zmiany masy próbek poliuretanów i ich kompozytów inkubowanych w wodzie dejonizowanej od czasu inkubacji

Fig. 2. Dependence of the weight changes of polyurethanes and their composites on the incubation time in deionized water

Poliuretan (PUR_{20a}-PHB), zawierający więcej a-PHB w swojej strukturze, zaabsorbował większą ilość wody niż PUR_{10a}-PHB. Jak stwierdzono wcześniej, wprowadzenie a-PHB do segmentów giętkich poliuretanu o podobnej strukturze, spowodowało znaczne zmniejszenie kąta zwilżania powierzchni [18]. Kąt zwilżania powierzchni poliuretanu, zawierającego w swojej strukturze tylko PCL, wyniósł 81°, natomiast PUR, w którym zastąpiono 23 % mas. PCL w segmentach giętkich łańcuchami a-PHB charakteryzował się kątem zwilżania do 60,8° [18].

Obecność chitozanu w badanych kompozytach poliuretanowych wpłynęła na zwiększenie ilości zaabsorbowanej wody. Chłonność wody kompozytu zawierającego najwięcej chitozanu (PUR_{20a}-PHB + 5 Ch), wyraźnie wzrosła po tygodniu inkubacji w wodzie dejonizowanej i po 14 dniach wynosiła 13,9 % mas. Pozwala to przypuszczać, że dodatek do PUR odpowiedniej ilości wykazującego właściwości sorpcyjne chitozanu umożliwi otrzymanie materiału odbierającego płyny z wysięku rany tak, by ich ilość była optymalna do bezpiecznego gojenia.

W tabeli 3 przedstawiono wyniki badania sorpcji oleju oraz przepuszczalności pary wodnej przez próbki polimerów.

T a b e l a 3. Sorpcja oleju słonecznikowego oraz przepuszczalność pary wodnej przez próbki poliuretanów i ich kompozytów
T a b l e 3. Sunflower oil sorption and water permeability of polyurethanes and their composites

Polimer	Przyrost masy próbek po inkubacji w oleju % mas.	Przepuszczalność pary wodnej, %
PUR _{10a} -PHB	0,6	4,2
PUR _{10a} -PHB + 2,5 Ch	0,2	1,8
PUR _{20a} -PHB	0,3	3,6
PUR _{20a} -PHB + 2,5 Ch	0,1	1,6
PUR _{20a} -PHB + 5 Ch	0,4	1,8

Otrzymane polimery w znikomym stopniu absorbowały olej roślinny, co świadczy o ich hydrofilowości, mimo że segmenty giętkie zbudowane są głównie z hydrofobowego PCL. Wysoki stopień krystaliczności otrzymanych materiałów, w znacznym stopniu jednak ogranicza właściwości sorpcyjne materiału.

Na podstawie obserwacji makro- i mikroskopowych (rys. 1) nie stwierdzono istnienia porów w wytworzonych foliach, zarówno poliuretanowych, jak i kompozytowych. Jednak poliuretanowe makrołańcuchy mają tendencję do migracji wewnątrz sieci polimerowej i do zmiany uporządkowania względem siebie. Nie można zatem wykluczyć powstania ścieżek (wolnych przestrzeni), umożliwiających dyfundowanie pary wodnej przez folię. Skład poliuretanów i wynikająca z niego hydrofilowość PUR, a także kształt i rozmiar tworzących się w materiale wolnych przestrzeni, wpływają na ich zdolność do przepuszczania gazu [19].

Spośród wytworzonych poliuretanów najmniejszą barierowość w stosunku do pary wodnej wykazał PUR_{10a}-PHB (tabela 3). Jak stwierdzono wcześniej, poliuretany zawierające w strukturze segmentów giętkich a-PHB miały tendencję do tworzenia wiązań wodorowych [20]. W efekcie utrudnione wzajemne przesuwanie się łańcuchów skutkuje ograniczeniem tworzenia się wolnych przestrzeni, co przypuszczalnie jest przyczyną zmniejszenia przepuszczalności pary wodnej przez folię poliuretanową zawierającą 20 % mas. a-PHB (PUR_{20a}-PHB).

Natomiast w przypadku kompozytów poliuretanowych z udziałem hydrofilowego chitozanu przepuszczalność pary wodnej się zmniejszyła. Wraz ze wzrostem hydrofilowości folii polimerowej zwiększa się jej przepuszczalność, można więc sądzić, że kompozyty PUR + Ch charakteryzują się zredukowaną barierowością. Jednak obserwowane zmniejszenie przepuszczalności pary wodnej kompozytów w porównaniu z przepuszczalnością poliuretanów może wynikać z oddziaływań wolnych grup hydroksylowych i aminowych, obecnych w strukturze chitozanu, z ugrupowaniem uretanowym i estrowym makrołańcuchów PUR. Powstające wiązania wodorowe (zarówno w obszarze segmentów giętkich, jak i sztywnych) prowadzą do ograniczenia ruchliwości łańcuchów, co w konsekwencji ogranicza powstawanie

wolnych przestrzeni w sieci. Wyższy stopień krystaliczności kompozytów PUR + Ch niż poliuretanów także wpływa hamująco na mobilność makrołańcuchów, dzięki czemu zmniejsza się przepuszczalność pary wodnej.

W dokonywanej ocenie należy jednak uwzględnić duże zdolności sorpcyjne chitozanu, absorbującego odparowywaną w czasie badania wodę, co skutkuje pozornym zmniejszeniem przepuszczalności pary wodnej kompozytów.

PODSUMOWANIE

Z biokompatybilnych substratów zsyntezowano poliuretany różniące się zawartością syntetycznego poli([R,S]-3-hydroksymaślanu) w strukturze segmentów giętkich. Wytworzone poliuretany zmieszano następnie z chitozaniem w ilości 2,5 lub 5 % mas. i oznaczono wybrane właściwości otrzymanych kompozytów. Stwierdzono, że dodatek chitozanu do poliuretanowej matrycy zwiększa stopień krystaliczności oraz sorpcję wody wytworzonych materiałów, ale nie wpływa na sorpcję oleju.

Autorzy dziękują dr Annie Wojtasz-Pająk z Morskiego Instytutu Rybackiego w Gdyni za udostępnienie próbek chitozanu. Badania były finansowane w ramach projektu NCN nr UMO-2012/07/B/ST5/00627.

LITERATURA

- [1] Sivak W.N., Pollack I.F., Petoud S. i in.: *Acta Biomaterialia* **2008**, 4, 1263. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2008.01.008>
- [2] Karak N.: „Vegetable oil-based polymers. Properties, processing and application”, Woodhead Publishing 2012, str. 146.
- [3] Chen G.-Q., Wu Q.: *Biomaterials* **2005**, 26, 6565. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.04.036>
- [4] Yamane N., Tsuda T., Nose K. i in.: *Clinica Chimica Acta* **2006**, 365, 325. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cca.2005.09.016>
- [5] Brzeska J., Janik H., Kowalczyk M., Rutkowska M.: *Engineering of Biomaterials* **2011**, 106–108, 65.
- [6] Brzeska J., Janik H., Kowalczyk M., Rutkowska M.: *Engineering of Biomaterials* **2011**, 106–108, 73.
- [7] Höglund A.: „Controllable degradation product migration from biomedical polyester-ethers”, PhD thesis, School of Chemical Science and Engineering, Stockholm 2007.
- [8] Qurashi A.: „Handbook of Bioplastic and Biocomposites Engineering Applications” (red. Pilla S.), Wiley 2011, str. 357.
- [9] Modrzejewska Z.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* **2011**, 5, 74.
- [10] Jayakumar R., Prabakaran M., Sudheesh Kumar P.T. i in.: *Biotechnology Advances* **2011**, 29, 322. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.01.005>
- [11] Mihranyan A. i in.: *Progress in Materials Science* **2012**, 57, 875. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.10.001>
- [12] *Pat. Pol.* 212 763 (2012).
- [13] Brzeska J., Dacko P., Janeczek H. i in.: *Polimery* **2014**, 59, 363. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.365>
- [14] Wojtasz-Pająk A., Szumilewicz J.: „Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives” (red. Jaworska M.M.), Polish Chitin Society, Łódź 2009, t. XIV, str. 15.
- [15] Gorna K., Gogolewski S.: *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 75, 113. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00210-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00210-5)
- [16] Masiulonis B., Brzeska J., Tercjak A.: *Elastomery* **2000**, 4, 3.
- [17] El Fray M., Piegat A., Czugała M. i in.: „Technologie inżynierii materiałowej i technologie metrologiczne dla potrzeb polskich protez” (red. Kustoszyk R., Gonsior M., Jarosz A.), 2012, monografia on line www.pwpss.pl/mono1f11.pdf
- [18] Brzeska J.: „Wpływ syntetycznego poli(hydroksymaślanu) na właściwości poliuretanów dla celów medycznych”, Praca doktorska, Akademia Morska w Gdyni 2010.
- [19] Mondal S., Hu J.L., Yong Z.: *Journal of Membrane Science* **2006**, 280, 427. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.01.047>
- [20] Brzeska J., Dacko P., Gębarowska K. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 6, 4285. <http://dx.doi.org/10.1002/app.36599>

Otrzymano 4 VII 2014.