

Krzysztof Nowacki  
Politechnika Poznańska  
Wydział Technologii Chemicznej

## Streszczenie rozprawy doktorskiej

### ***Wpływ czynnika modyfikującego na właściwości fizykochemiczne membran chitozanowych***

Promotor rozprawy doktorskiej:  
dr hab. Maciej Galiński, prof. PP

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było wykazanie skuteczności metod modyfikacji membran chitozanowych oraz określenie wpływu rodzaju modyfikatora i jego ilości na wybrane właściwości fizykochemiczne tychże materiałów. Ponadto za cel poboczny przyjęto wykazanie stosowalności wytworzonych membran chitozanowych w formie hydrożelu ( $2M Li_2SO_4$ ) w kondensatorze elektrochemicznym.

Część teoretyczna pracy skoncentrowana jest na przybliżeniu zagadnień związanych z chemią oraz fizykochemią polisacharydów pochodzenia naturalnego, w szczególności chityny i chitozanu. Szczegółowo omówiono tu budowę łańcucha polimerowego, występujące oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe, rozpuszczalność, strukturę krystaliczną oraz zakres zastosowań tychże polisacharydów. Ponadto osobny rozdział poświęcono zagadnieniu formowania i modyfikacji membran polisacharydowych, ze szczególnym uwzględnieniem czynników ograniczających zjawisko pęcznienia chitozanu w roztworach wodnych. Natomiast zwieńczenie tej części dysertacji stanowi kompleksowe omówienie ogólnej zasady działania i budowy kondensatora elektrochemicznego w ramach, którego dokonano szczegółowego przeglądu literaturowego dotyczącego stosowania w tego typu urządzeniach komponentów na bazie chitozanu.

W pierwszym etapie części doświadczalnej pracy opisano zastosowaną metodykę formowania i modyfikacji membran chitozanowych, którą była technika sieciowania w objętości roztworu chitozanu. Metoda ta polegająca na dodaniu do bazowego roztworu chitozanu odpowiedniej ilości wodnego roztworu czynnika modyfikującego, a następnie homogenizacji mieszaniny reakcyjnej i uformowaniu membrany przez odparowanie rozpuszczalnika, dała świetne rezultaty w przypadku wszystkich siedmiu zastosowanych modyfikatorów chitozanu (aldehyd glutarowy, alginian sodu, dialdehyd ftalowy, epichlorohydryna, formaldehyd, glioksal i kwas taninowy). W ten sposób przygotowano 43 bazujące na chitozanie membrany charakteryzujące się różną zawartością czynnika modyfikującego.

W drugim etapie badań wykonano podstawową charakterystykę fizykochemiczną wytworzonych membran przy pomocy spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz pomiaru kąta zwilżania. Ponadto określono skuteczność poszczególnych modyfikacji prowadząc badanie pęcznienia w

elektrolicie wodnym (2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ustalono, iż wszystkie zastosowane warianty modyfikacji niezależnie od typu oddziaływań cząsteczki modyfikatora z łańcuchem polimerowym chitozanu, mają istotny wpływ zarówno na swobodną energię powierzchniową jak i zjawisko ograniczenia absorpcji wodnego elektrolitu przez membranę chitozanową. Pod względem skuteczności ograniczenia zjawiska pęcznienia, przy zachowaniu warunku jak najniższego stężenia modyfikatora w membranie, jako wiodący wskazano dialdehyd ftalowy.

Kolejny etap opisywanych w niniejszej pracy badań polegał na przeprowadzeniu podstawowej charakterystyki elektrochemicznej membran w stanie hydrożelu oraz wytypowaniu na jej podstawie materiałów wykazujących największy potencjał aplikacyjny jako pseudostałe elektrolity polimerowe w kondensatorze podwójnej warstwy elektrycznej (EDLC). W ramach tej części pracy zbadano przy pomocy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) przewodnictwo właściwe wytworzonych materiałów w stanie hydrożelu (2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i na podstawie otrzymanych wyników ustalono, iż zastosowane modyfikacje matrycy polimerowej mają negatywny wpływ na wartość tego parametru w odniesieniu do niemodyfikowanej membrany chitozanowej. Pomimo to większość wytworzonych hydrożeli charakteryzowała się jednak wystarczająco wysokim przewodnictwem właściwym, aby rozpatrywać je jako potencjalny pseudostały elektrolit polimerowy i jedynie ekstremalne zredukowanie efektu pęcznienia w przypadku modyfikacji glioksałem czy kwasem taninowym powodowało niemal całkowity zanik zdolności przewodzenia hydrożelu.

W celu zbadania wpływu modyfikacji membran chitozanowych na ich właściwości elektrochemiczne, wytworzono z nich pseudostałe elektrolity polimerowe i zastosowano jako komponent w EDLC. W trakcie wstępnej charakterystyki elektrochemicznej wykonano testy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), woltamperometrii cyklicznej (CV) i galwanostatycznego ładowania/rozładowania (GCD) które ujawniły, iż większość EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie chitozanu wykazuje wysoką i zbliżoną do prób odniesienia pojemność właściwą oraz dobrą stabilność cykliczną. Jednakże nie zaobserwowano jednoznacznej dominacji jednej tylko formy modyfikacji pod względem poprawy osiągow urządzenia. W związku z tym dalszej szczegółowej analizie strukturalnej oraz elektrochemicznej poddano niektóre z wariantów modyfikowanych membran chitozanowych, eliminując zmienną w postaci stężenia czynnika modyfikującego w matrycy polisacharydowej.

Wybrane w poprzednim etapie membrany na bazie chitozanu poddano dodatkowym badaniom strukturalnym i wytrzymałościowym, w tym: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) czy mikroskopii sił atomowych (AFM). Analiza obrazów SEM topografii powierzchni oraz warstwowej struktury wewnętrznej modyfikowanych membran chitozanowych jednoznacznie wykazała, iż wszystkie wykorzystane czynniki modyfikujące charakteryzowały się dobrą kompatybilnością z matrycą chitozanową. Natomiast wyniki przeprowadzonych badań AFM pozwoliły stwierdzić, iż rodzaj czynnika modyfikującego może mieć istotny wpływ na podatność danej membrany na odkształcenia.

Rozszerzona charakterystyka elektrochemiczna EDLC wytworzonych na bazie wybranych zmodyfikowanych membran chitozanowych, mająca na celu dostarczyć informacji dotyczących

stosowalności i stabilności elektrochemicznej danych hydrożeli (2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) w przypadku wielu tysięcy cykli pracy, obejmowała testy EIS, CV oraz GCD. Na podstawie badań GCD (10000 cykli; 0 – 0,8 V) wykazano, iż wartość pojemności właściwej na przestrzeni 10000 tysięcy cykli pracy wyznaczona dla wszystkich EDLC z elektrolitami hydrożelowymi na bazie modyfikowanych membran chitozanowych jest wyższa niż dla EDLC z niemodyfikowaną membraną chitozanową (101 F g<sup>-1</sup>). Ponadto zaobserwowano, iż dzięki niebywalej stabilności cyklicznej EDLC z membranami modyfikowanymi dialdehydem ftalowym (107 F g<sup>-1</sup> w 10000 cyklu GCD) czy aldehydem glutarowym (106 F g<sup>-1</sup> w 10000 cyklu GCD) przewyższają wartościami pojemności właściwej nawet próbę odniesienia z komercyjnym separatorem z włókna szklanego (Whatman GF/A; 105 F g<sup>-1</sup> w 10000 cyklu).

.....  
data i podpis autora