

Izrada hidrogelova na osnovi celuloze primjenom različitih doza zračenja

Sinti, Jakov

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:469403>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jakov Sinti

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jakov Sinti

**IZRADA HIDROGELOVA NA OSNOVI CELULOZE PRIMJENOM
RAZLIČITIH DOZA ZRAČENJA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2022.

Želio bi se zahvaliti svojoj mentorici, prof. dr. sc. Elviri Vidović na pruženoj pomoći, strpljenju i savjetima prilikom pisanja ovog rada.

Također se želim zahvaliti asistentu Roku Blažiću na pomoći, savjetima i uloženom vremenu tijekom rada u laboratoriju.

Zahvaljujem se i svim drugim djelatnicima Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju na pristupačnosti i pomoći.

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO..... | 2 |
| 2.1. Hidrogelovi..... | 2 |
| 2.1.1. Hidrogelovi na bazi celuloze | 3 |
| 2.1.2. Modificiranje celuloznih hidrogelova dodatkom drugih polimera..... | 5 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 6 |
| 3.1. Materijali | 6 |
| 3.1.1. Poli(vinil-pirolidon) (PVP)..... | 6 |
| 3.1.2. Poli(<i>N</i> -vinilkaprolaktam) (PVCLA) | 7 |
| 3.1.3. Poli(dimetilaminoetil-metakrilat) (PDMAMEA)..... | 8 |
| 3.2. Priprava hidrogelova | 9 |
| 3.2.1 Priprava polimera | 9 |
| 3.2.2. Priprava reakcijskih otopina | 9 |
| 3.2.3. Zračenje hidrogelova | 10 |
| 3.2.4. Geliranje | 10 |
| 3.3. Karakterizacija hidrogelova | 11 |
| 3.3.1. FTIR spektroskopska tehnika | 11 |
| 3.3.2. Bubrenje..... | 12 |
| 3.3.3. Reološka svojstva | 12 |
| 3.3.4. Ciklička voltometrija | 13 |
| 3.3.5. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)..... | 14 |
| 4. REZULTATI I DISKUSIJA | 15 |
| 4.1. Određivanje udjela polimera FTIR analizom..... | 15 |
| 4.1.1. Sastav hidrogelova geliranih u različitim neotapalima..... | 15 |
| 4.1.2. Sastav hidrogelova geliranih 24 i 168 h | 22 |

| | |
|--|----|
| 4.2. Određivanje koeficijenta bubrenja | 29 |
| 4.2.1. Bubrenje hidrogelova pretaloženih u različitim neotapalima..... | 29 |
| 4.2.2. Bubrenje hidrogelova geliranih 24 i 168 h | 33 |
| 4.3. Određivanje reoloških svojstava | 39 |
| 4.4. Ciklička voltometrija | 46 |
| 4.5. Određivanje strukture pretražnom elektronskom mikroskopijom | 50 |
| 4.5.1. Uzorci sušeni ekstrakcijom zamrzavanjem | 50 |
| 4.5.2. Uzorci sušeni u sušioniku | 55 |
| 5. ZAKLJUČCI..... | 58 |
| LITERATURA | 60 |
| ŽIVOTOPIS | 63 |

SAŽETAK RADA

U ovom radu sintetizirani su hidrogelovi na bazi celuloze kojoj je dodan još jedan vodotopivi polimer sklon formiranju hidrogelova. Pripravljene su reakcijske smjese koje sadrže 30, 50 i 70 mas% prethodno sintetiziranih polimera poli(vinil-pirolidona) (PVP), poli(*N*-vinilkaprolaktama) (PVCLA) i poli(dimetilaminoetil-metakrilata) (PDMAMEA). Neotapalo za pojedini sustav birano je na temelju preliminarnih pokusa u kojima je ispitana sposobnost bubrenja i sastav dobivenih hidrogelova. Za sustav PVP-celuloza odabrane su pare etanola, a za ostala dva sustava pare acetona u kojima je gelirana i otopina čiste celuloze za usporedbu. Hidrogelovi su gelirani 24 i 168 h kako bi se utvrdila razlika u svojstvima s promjenom vremena geliranja. S namjerom postizanja boljeg umrežavanja, reakcijske smjese su prije geliranja zračene γ -zrakama doze 200 kGy. Dobivenim zračenim i nezračenim hidrogelovima određeni su koeficijenti bubrenja, sastav, reološka svojstva, ciklički voltamogrami u različitim elektrolitima te morfologija.

Najmanje koeficijente bubrenja pokazuju hidrogelovi PVP-celuloza, a najveće uzorci PDMAMEA-celuloza. Svi dvokomponentni hidrogelovi osim onog s 30 % PVP-a imali su veće koeficijente bubrenja od čiste celuloze. Kod svih zračenih i nezračenih uzorka koji su gelirani 24 h, koeficijenti bubrenja rastu sa smanjenjem udjela celuloze u reakcijskoj smjesi. Duže vrijeme geliranja omogućilo je bolju ugradnju dodanog polimera kod svih uzoraka sustava PVCLA-celuloza dok je za druga dva sustava povećanje uočeno samo za neke smjese. Koeficijenti bubrenja znatno su viši za hidrogelove koji su duže gelirali kod sustava PVCLA-celuloza, PDMAMEA-celuloza te za hidrogel od čiste celuloze dok je za sustav PVP-celuloza bubrenje slabije kada je hidrogel duže geliran. Određivanje reoloških svojstava na uzorcima geliranim 168 h pokazalo je da su G' i G'' kod svih nezračenih hidrogelova niži nego za hidrogel od čiste celuloze što ukazuje da su dobiveni hidrogelovi slabije umreženi.

Iako su zračenjem za gotovo sve uzorke dobiveni hidrogelovi s nešto većim sadržajem celulozi dodanog polimera i u nekim slučajevima većim koeficijentima bubrenja, mehanička i reološka svojstva tih hidrogelova bila relativno loša. Postoji mogućnost da je korištena doza zračenja previsoka ili da je intenzitet zračenja od 23,7 kGy h⁻¹ prevelik pa je umjesto do boljeg umrežavanja došlo do raspadanja polimernih lanaca što čini dobivene hidrogelove vrlo krhkima.

Ključne riječi: Hidrogel, Celuloza, Poli(vinil-pirolidon), Poli(*N*-vinilkaprolaktam), Poli(dimetilaminoetil-metakrilat)

ABSTRACT

In this paper, cellulose based hydrogels were synthesized to which another water-soluble polymer, prone to forming hydrogels, was added. Reaction mixtures containing 30, 50 or 70 wt% of previously synthesized polymers polyvinylpyrrolidone (PVP), poly(*N*-vinylcaprolactam) (PVCLA) and poly (dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAMEA) were prepared. The non-solvent for each system was chosen based on preliminary experiments in which the swelling ability and composition of the obtained hydrogels were tested. For the PVP-cellulose system, ethanol vapors were selected, and for the other two systems, acetone vapors were used. Pure cellulose hydrogel was also prepared for comparison. Hydrogels were gelled for 24 and 168 h in order to determine the difference in properties with the change of gelation time. In order to achieve better cross-linking, the reaction mixtures were subjected to a gamma ray source, with gamma-ray absorbed doses of 200 kGy before gelation. The swelling coefficients, composition, rheological properties, cyclic voltammograms in different electrolytes and morphology were determined for the obtained irradiated and non-irradiated hydrogels. The lowest swelling coefficients were seen in the PVP-cellulose system, and the highest in PDMAMEA-cellulose hydrogels. All two-component hydrogels except the one with 30 % PVP had higher swelling coefficients than pure cellulose. In all irradiated and non-irradiated samples that were gelled for 24 h, the swelling coefficients increase with a decrease in cellulose concentration of the reaction mixture. A longer gelation time enabled a more efficient incorporation of the added polymer in all samples of the PVCLA-cellulose system, while for the other two systems an increase was observed only for some mixtures. For PVCLA-cellulose, PDMAMEA-cellulose and pure cellulose hydrogels swelling coefficients are significantly higher for hydrogels that have gelled longer, while for the PVP-cellulose system swelling is weaker with the increase of the gelation time. Determination of rheological properties of samples gelled for 168 h showed that G' and G'' in all non-irradiated hydrogels are lower than for pure cellulose hydrogel, which indicates that the obtained hydrogels are less cross-linked. Although the irradiation mostly produced hydrogels with a slightly higher content of polymer added to cellulose and in some cases higher swelling coefficients, the mechanical and rheological properties of these hydrogels were fairly poor. There is a possibility that the radiation dose used was too high or that the radiation intensity of 23.7 kGy h^{-1} was too high, so instead of better cross-linking, polymer chains degraded, which made the obtained hydrogels very fragile.

Keywords: Hydrogel, Cellulose, Polyvinylpyrrolidone, Poly(N-vinyl caprolactam), Poly(dimethylaminoethyl methacrylate)

1. UVOD

Hidrogelovi su umrežene trodimenzionalne strukture prirodnih ili sintetskih polimera koje u unutrašnjosti mogu zadržati veliki udio vode. Zbog svoje umreženosti hidrogelovi su netopljivi u vodi i većini organskih otapala.^[1] Mnogi hidrogelovi reagiraju na promjene u okolini kao što su promjene temperature i pH, a ta reakcija se najčešće manifestira kao promjena volumena. Neki hidrogelovi su također osjetljivi na prisustvo mnogih biomarkera i analita što ih čini vrlo korisnim za primjenu u raznim sensorima.^[2] Uz to, hidrogelovi se koriste u medicini kao podloga za rast tkiva, za izradu umjetnih organa te za reguliranje brzine otpuštanja aktivnih tvari iz lijekova. Hidrogelovi su također pronašli primjenu u obradi otpadnih voda, u mekoj robotici te kao materijal za izradu kontaktnih leća. Hidrogelove je također moguće modificirati dodatkom drugog polimera ili anorganskih tvari kako bi se dobila specijalizirana svojstva kao što su samozacjeljivanje i visoka žilavost što dodatno povećava potencijalna područja primjene.^[3]

Zbog svoje biokompatibilnosti, obnovljivosti i dostupnosti celuloza ima veliki potencijal kao sirovina za izradu hidrogelova. Zbog svoje biorazgradivosti, celulozni hidrogelovi idealni su za primjenu u agrikulturi gdje se koriste kao za održavanje vlage te za postepeno otpuštanje nutrijenata ili pesticida.^[4] Uz to hidrogelovi na bazi celuloze zbog svoje biokompatibilnosti koriste se u medicini za pospješivanje zacjeljivanja rana, za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda te u ekološki prihvatljivijim superkondenzatorima.^[5] U zadnje vrijeme sve se više proučavaju celulozni hidrogelovi kojima je uz celulozu dodan neki drugi prirodni ili sintetski polimer.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Hidrogelovi

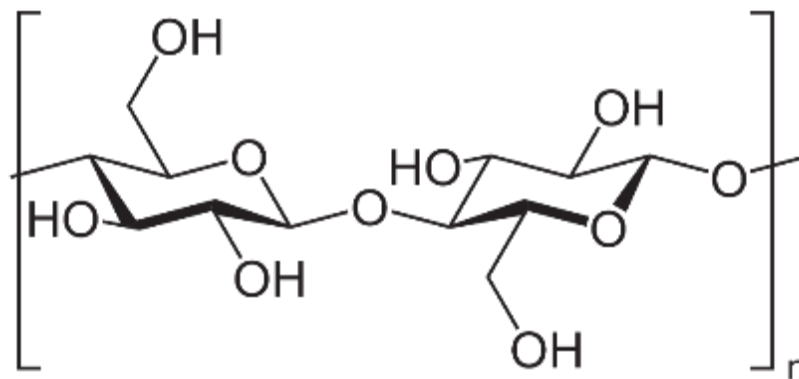
Zbog svoje biokompatibilnosti te izuzetno visokog udjela vode u strukturi, u zadnje vrijeme hidrogelovi su privukli sve više pozornosti. Prva istraživanja u području umrežavanja polimera počela su u tridesetim godinama dvadesetog stoljeća u Njemačkoj, a nedugo nakon toga američki nobelovac Paul Flory opisao je strukturu hidrogelova te je objasnio njihovo bubrenje u vodi.^[6]

Hidrogelovi mogu nastati fizikalnim i/ili kemijskim umrežavanjem polimernih lanaca odnosno geliranjem. Mogu se dobiti iz brojnih prirodnih polimera primjerice kolagena, želatine, hijaluronske kiseline, heparina, fibrina, alginata i celuloze. Prednosti prirodnih hidrogelova su njihova biorazgradivost, biokompatibilnost i u nekim slučajevima niska cijena. Najveći nedostatak prirodnih hidrogelova su loša mehanička svojstva.^[7] Hidrogelovi se također mogu dobiti umrežavanjem sintetskih polimera kao što su poli(vinil-pirolidon) (PVP), poli(*N*-vinilkaprolaktam) (PVCLA) i poli(dimetilaminoetil-metakrilat) (PDMAMEA).^[8-10] Hidrogelovi se dijele u skupine s obzirom na način pripreme, ionski naboj i fizikalnu strukturu. Na temelju načina pripreme hidrogelovi mogu biti: homopolimerni, kopolimerni, multipolimerni ili hidrogelovi s interpenetrirajućim mrežama (IPN). Homopolimerni hidrogelovi su mreže jedne ponavljajuće hidrofilne monomerne jedinice, dok se kopolimerni hidrogelovi dobivaju umrežavanjem lanaca koji se sastoje od dva monomera od kojih barem jedan mora biti hidrofilan kako bi bubrenje bilo moguće. Multipolimerni hidrogelovi sastoje se od 3 ili više različitih monomernih jedinica.^[11] Ionski hidrogelovi koji sadrže naboj na glavnom polimernom lancu mogu se podijeliti na anionske koji sadrže negativan naboj, kationske koji sadrže pozitivan naboj, amfolitne koji na glavnom lancu sadrže pozitivni i negativni naboj te neutralne koji ne sadrže nikakav naboj. Sumarni naboj amfolitnih hidrogelova može biti pozitivan, negativan ili neutralan. Prema fizikalno-kemijskoj strukturi mreže hidrogelovi se mogu podijeliti na amorfne koji su umreženi kovalentnim vezama i semikristalne koji mogu, ali ne moraju biti umreženi kovalentnim vezama. U amorfnom hidrogelu, makromolekularni lanci su raspoređeni nasumično za razliku od semikristalnih hidrogelova čiju strukturu karakteriziraju područja pravilno uređenih makromolekularnih lanaca. Glavna svojstva hidrogelova mogu se podijeliti u pet kategorija: fizikalna (poroznost, bubrenje, toplinska stabilnost), kemijska (sastav), mehanička (Youngov

modul, žilavost, vlačna i tlačna čvrstoća), reološka (moduli gubitka i pohrane, viskoznost) i biološka (biokompatibilnost). Neke skupine hidrogelova također posjeduju samozacjeljujuća svojstva. Samozacjeljujući hidrogelovi pokazuju loša mehanička svojstva pošto su umreženi slabijim nekovalentnim interakcijama. Takvi hidrogelovi koji se nakon oštećenja vraćaju u originalni oblik s početnim mehaničkim svojstvima, imaju između ostalog potencijalnu primjenu u mekoj robotici i 3D printanju.^[12]

2.1.1. Hidrogelovi na bazi celuloze

Celuloza je najrasprostranjeniji prirodni organski spoj na zemlji. Sintetiziraju je u velikim količinama mnogi organizmi od bakterija do biljaka što ju čini vrlo jeftinom i dostupnom. Celuloza je homopolimer sačinjen od monomernih jedinica glukoze povezanih β -(1 \rightarrow 4) glikozidnim vezama što ju čini polisaharidom.^[13] Zbog svoje žilavosti, čvrstoće i netopljivosti u vodi celuloza služi biljkama za izgradnju struktura staničnih stijenki.^[14] Celulozni lanci u staničnim stjenkama biljaka formiraju mikrofibrilne i fibrilne snopove koji dodatno povećavaju čvrstoću i druga mehanička svojstva. Najčešće korišteni izvor celuloze je drveće, ali se u zadnje vrijeme kao izvor celuloznih vlakana sve više koristi drugo brzorastuće bilje kao što je industrijska konoplja te ostaci biljaka koje se uzgajaju kao izvor hrane. Određene bakterije su također izvrstan izvor celuloze pošto bakterijska celuloza ima specifična svojstva kao što su visok stupanj polimerizacije i velik udio kristalne strukture (84%–89%), velika relativna površina, visoka fleksibilnost i rastezna čvrstoća te vrlo velika sposobnost zadržavanja vlage (preko 100 puta vlastite težine).^[15]



Slika 2.1 Struktura celuloze

2.1.1.1. Derivati celuloze

Vodotopivi derivati celuloze najčešće su biokompatibilni te su neka od njihovih područja primjene kao veziva, emulgatori, surfaktanti, lubrikanti te u filmovima, tekstilu i eksplozivima.^[16] Derivati celuloze, uključujući metil celulozu (MC), hidroksipropil celulozu (HPC), hidroksipropilmetil celulozu (HPMC) i karboksimetil celulozu (CMC) koriste se za izradu hidrogelova na bazi celuloze fizičkim i kemijskim umrežavanjem. U zadnjih nekoliko desetljeća, sve se više pažnje pridaje fizikalno umreženim hidrogelovima koji ne zahtijevaju dodatak drugih reaktanata niti sredstva za umrežavanje. Kod fizikalnog geliranja mreža hidrogela nastaje uslijed fizikalnih interakcija između polimernih lanaca kao što su van der Waalsove sile i vodikove veze. Kemijsko umrežavanje podrazumijeva nastanak kovalentnih veza između lanaca polimera ili polimera i umrežavala.

2.1.1.2. Celulozn otopine

Snažne vodikove veze i hidrofobne interakcije između celuloznih lanaca čine ju netopljivom u vodi i većini drugih konvencionalnih otapala.^[17] Usprkos lošoj topljivosti, razvijeno je više otapala za celulozu, kao što su *N*-metilmorfolin-*N*-oksid (NMMO), ionske kapljevine, te lužina/urea (ili tiourea) vodeni sustavi.

Jedno od prvih otapala za celulozu koje se pokazalo vrlo dobro za otapanje celuloze u prahu je kombinacija litijevog klorida i *N,N*-dimetilacetamida (LiCl/DMAc). LiCl/DMAc se može koristiti za otapanje celuloznih materijala s vrlo širokim rasponom molekulskih masa (stupnja polimerizacije 100-4000). Glasser i suradnici koristili su to otapalo za pripremu celuloznog hidrogela u obliku kuglica kapanjem otopine celuloze u smjese metanola i izopropanola s vodom koje su služile kao neotapalo.^[18] Topljivost celuloze u LiCl/DMAc sustavu ovisi o koncentraciji LiCl u otapalu, uvjetima otapanja te o molarnoj masi, podrijetlu i aktivaciji korištene celuloze. Topljivost celuloze znatno se smanjuje s povećanjem molekulske mase.^[19]

Vodena otopina NaOH/urea pokazala se kao izvrsno otapalo koje brzo otapa celulozu pri niskim temperaturama. Takva otopina stabilna je u užem rasponu temperatura, porastom temperature iznad 50 °C ili smanjenjem ispod -20 °C dolazi do formiranja hidrogela uslijed fizičkog umrežavanja.^[20]

Zbog svojih brojnih hidroksilnih skupina celuloza može lako formirati umreženu strukturu kao posljedicu vodikovih veza. Iz tog razloga hidrogelovi na bazi celuloze mogu se pripremiti direktno

iz otopine celuloze fizikalnim umrežavanjem. Fizikalna svojstva tako dobivenih celuloznih hidrogelova kao što su prozirnost, čvrstoća i sadržaj vode znatno ovise o neotapalu korištenom za geliranje.

2.1.2. Modificiranje celuloznih hidrogelova dodatkom drugih polimera

Svojstva celuloznih hidrogelova kao što su bubrenje, žilavost i morfologija mogu se modificirati dodatkom drugih polimera. Kombiniranjem celuloze ili njenih derivata s drugim prirodnim polimerima kao što su škrob, kitozan, hitin i hijaluronska kiselina dobivaju se novi materijali za posebne primjene primjerice u prehrambenoj industriji, za uklanjanje teških metala te kao podloga za rast tkiva. Wei i suradnici su pomoću uzastopne Diels-Alderove reakcije i fotopolimerizacije priredili hidrogel s interpenetrirajućim mrežama celuloze i škroba.^[21]

Poli(vinil-alkohol) se također pokazao dobar za pripravu kompozitnih hidrogelova s celulozom. Takvi hidrogelovi mogu se umrežiti na više načina uključujući kemijske reagense, snop elektrona, γ -zračenje ili fizikalno toplinskim ciklusom. Za biomedicinske primjene, fizikalno umrežavanje je najpogodnije pošto se izbjegavaju toksična umrežavala koja zaostaju u hidrogelu te se također dobivaju hidrogelovi bolje čvrstoće od onih dobivenih kemijskim umrežavanjem i zračenjem.^[22]

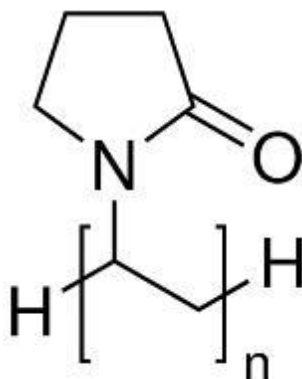
Interpenetrirajuće polimerne mreže (IPN) su vrsta polimernih mješavina, a definiraju se kao kombinacija dviju ili više mreža polimera koje su djelomično isprepletene. Prema IUPAC-u, mreže različitih polimera u IPN nisu kovalentno vezane, ali se ne mogu razdvojiti bez kidanja kemijskih veza. U kontekstu hidrogelova na bazi celuloze, IPN se dijele na dvije vrste: sekvencijalne IPN i polu-IPN. Kod sekvencijalnih IPN, celuloza služi kao prva mreža, a druga interpenetrirajuća mreža nastaje polimerizacijom u prisutnosti celulozne mreže. Kod polu-IPN, u barem jednu mrežu polimera prodire barem jedna druga linearna ili razgranata molekula. Prema tome, polu-IPN se razlikuju od IPN pošto su linearne ili razgranate molekule dispergirane u drugoj polimernoj mreži bez formiranja interpenetrirajućih mreža pa ih je moguće odvojiti bez kidanja kemijskih veza.^[23]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U radu je korištena mikroceluloza (2 – 10 μm) (Sigma Aldrich), monomeri vinil-pirolidon (Thermo Fisher Scientific), *N*-vinilkaprolaktam (Sigma Aldrich) i dimetilaminoetil-metakrilat (Röhm GmbH), kao inicijator je korišten Trigonox 21 (tert-butil-peroksi-2-etilheksanoat)(70 %, Akzo Nobel), otapalo *N,N*-dimetilacetamid (DMAc) (BDH Prolabo) i litijev klorid (Acros Organics), fosfor pentoksid (BDH Prolabo), etanol (etilni alkohol) (96 %, KEFO d. o. o.), Aceton (KEFO d. o. o.), ultračista voda (vodljivost 18 $\mu\text{S cm}^{-1}$).

3.1.1. Poli(vinil-pirolidon) (PVP)

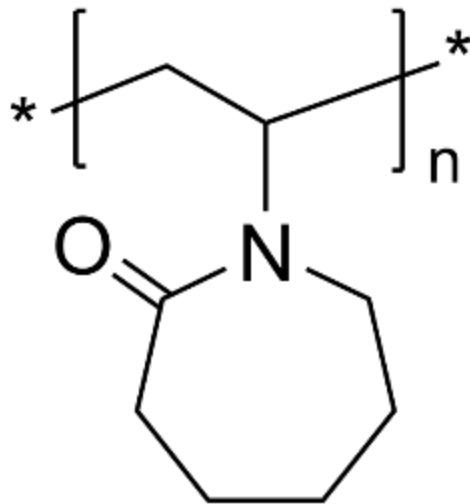


Slika 3.1 Struktura poli(vinil-pirolidona)

Poli(vinil-pirolidon) (PVP) je sintetski vodotopivi polimer dobre biokompatibilnosti i prozirnosti. Pod djelovanjem različitih podražaja (zračenje, toplina, tlak, kemikalije i dr.) dolazi do njegovog umrežavanja i nastanka hidrogela. Zbog svoje biokompatibilnosti, PVP hidrogelovi mogu se koristiti kao podloga za rast tkiva i čine se obećavajući za različite druge biomedicinske primjene. Međutim, zbog niskih koeficijenata bubrenja i loših mehaničkih svojstava, upotreba čistih PVP hidrogelova je ograničena.^[24] Kako bi se poboljšala svojstva hidrogela, PVP se miješa s različitim polisaharidima ili drugim polimerima. Primjerice dodatkom karboksimetil celuloze PVP-u uz ^{60}Co γ -zračenje sterilizacijske doze od 25 kGy, dobiva se hidrogel većeg koeficijenta bubrenja od čistog PVP hidrogela s potencijalnom primjenom za ubrzanje zacjeljivanja rana.^[25] Osim u

hidrogelovima, PVP se koristi kao vezivo u farmaceutskim tabletama pošto bez smetnji prolazi kroz ljudski organizam. Zbog svoje sposobnosti da smanji trenje također je primjenu pronašao kao lubrikant u kontaktnim lećama i otopinama za leće.

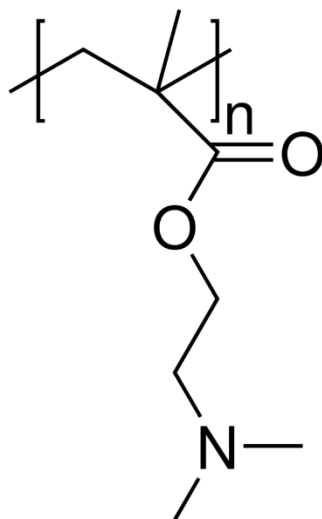
3.1.2. Poli(*N*-vinilkaprolaktam) (PVCLA)



Slika 3.2 Struktura poli(*N*-vinilkaprolaktama)

Poli(*N*-vinilkaprolaktam) je temperaturno osjetljiv polimer. Koristiti se kao sredstvo za sprječavanje zaštopavanja cijevi, u kozmetici te sve više u biomedicinske namjene.^[26] Pošto je *N*-vinilkaprolaktam amfifilna tvar, topljiv je u polarnim i nepolarnim otapalima pa se njegova polimerizacija može provoditi u raznim organskim otapalima kao i u vodi.

3.1.3. Poli(dimetilaminoetil-metakrilat) (PDMAMEA)



Slika 3.3 Struktura poli(dimetilaminoetil-metakrilata)

Poli(dimetilaminoetil-metakrilat) (PDMAMEA) je u zadnje vrijeme privukao pozornost zbog svoje biokompatibilnosti i hidrofilnosti. Tercijarne amino skupine u PDMAMEA lancu protoniraju se pri niskom pH. Zbog odbijanja između kationskih kvarternih amino skupina, može doći do porasta bubrenja PDMAMEA hidrogela pri nižim vrijednostima pH. Taktak i suradnici ustanovili su da hidrogel pripravljen od čistog PDMAMEA pokazuje maksimum bubrenja pri pH 2. Također su ustanovili da porast temperature dovodi do smanjivanja bubrenja istog hidrogela kao posljedicu porasta hidrofobnih interakcija.^[27]

3.2. Priprava hidrogelova

3.2.1 Priprava polimera

Polimeri korišteni u sintezi hidrogela prethodno su pripremljeni radikalnom polimerizacijom do visokih konverzija. Polimerizacije se provodila u toluenu pri temperaturi od 90 °C uz dodatak peroksidnog inicijatora Trigonox 21.

Kao neotapalo za pretaloživanje sva 3 polimera korišten je metanol, a nakon pretaloživanja polimeri su sušeni u teflonskom kalupu do konstantne mase odnosno do potpunog uklanjanja otapala.

3.2.2. Priprava reakcijskih otopina

Za početnu pripravu otopina polimera kao otapalo korištena je 6,60 mas.% otopina LiCl u dimetilacetamidu. Sustav LiCl/ dimetilacetamid odabran je pošto je dobro otapalo za celulozu i istovremeno dobro otapalo za sva tri korištena polimera: poli(vinil-pirolidon) (PVP), poli(*N*-vinilkaprolaktam) (PVCLA) i poli(dimetilaminoetil-metakrilat) (PDMAMEA). Također, kao otapalo testiran je sustav NaOH/Urea, ali se pokazalo da je topljivost korištenih polimera u tom sustavu preniska.

Otapalo LiCl/dimetilacetamid pripravljeno je dodatkom prethodno osušenog litijevog klorida u bezvodni dimetilacetamid nakon čega smjesa miješana na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi do potpunog otapanja litijevog klorida. Zbog sporog otapanje LiCl u DMAC taj proces je trajao 2 dana.

Nakon priprave otapala i sinteze polimera, pojedinačno su pripremljene 5 mas.% otopine mikroceluloze (2–10 μm), PVP i PVCLA polimera. Topljivost korištenog PDMAMEA u LiCl/dimetilacetamid otapalu niža je od topljivosti druga dva polimera, testiranjem je utvrđeno da je maksimalna topljivost pri sobnim uvjetima između 1,5 i 2,0 mas.%. Iz tog razloga korištena je 1,5 mas.% otopina PDMAMEA.

Tako pripravljene otopine čuvane su u zabrtvljenim staklenim posudama kako bi se izbjegao ulazak vlage koja bi mogla prouzročiti prijevremeno geliranje.

Smjese koje će se gelirati dobivene su miješanjem otopine pojedinog polimera i otopine celuloze u odgovarajućim omjerima. Nakon što su otopine zamiješane, zabrtvljene posude s otopinama

stavljene su na magnetsku miješalicu 24h kako bi se smjese u potpunosti homogenizirale.

3.2.3. Zračenje hidrogelova

Hidrogelovi su zračeni s namjerom poboljšavanja umrežavanja te kako bi se na celulozu grafitirao polimer koji joj je dodan. Na taj način se nastoji dobiti hidrogel s boljim svojstvima koji sadrži više drugog polimera dodanog celulozi. Smjese za geliranje su podvrgnute dozi zračenja od 200 kGy pri intenzitetu od $23,7 \text{ kGy h}^{-1}$. Uzorci su na zračenje odneseni na Institut Ruđer Bošković; Zavod za kemiju materijala; Laboratorij za radijacijsku kemiju i dozimetriju. Uređaj za ozračivanje je panoramski izvor γ -zračenja ^{60}Co koji se nalazi u komori za ozračivanje materijala. Prije zračenja svaka smjesa je propuhana inertnim dušikom kako bi se uklonio kisik.

3.2.4. Geliranje

Gelirane su zračene i nezračene smjese otopina celuloze s 30, 50 ili 70 mas% drugog polimera za sva tri sustava (PVP, PVCLA, PDMAMEA). Također su gelirani uzorci čiste otopine celuloze za usporedbu.

Odvaga (9 grama) reakcijske smjese ulivena je u staklenu Petrijevu zdjelicu promjera 9,5 cm koja je nakon toga postavljena u veću posudu. U vanjsku posudu s Petrijevim zdjelicama uliveno je odgovarajuće neotapalo kako bi uzorci bili izloženi njegovim parama, ali pazeći da ono ne dospije direktno u reakcijsku smjesu. Prije geliranja uzoraka, kao neotapala su testirani voda, etanol, aceton i dietil-eter te njihove pare. Za geliranje su odabrana neotapala koja su dala testne uzorke s najvećim udjelom drugog polimera koji je dodan celulozi. Također je pri odabiru u obzir uzet dobiveni koeficijent bubrenja testnih uzoraka za kojeg je poželjno da bude što veći. Na temelju tih kriterija za sustav PVP kao neotapalo su odabrane pare etanola, a za sustave s PVCLA i PDMAMEA odabrane su pare acetona. Nakon formiranja, dobiveni hidrogelovi prebačeni su u deioniziranu vodu gdje ostaju 24 sata kako bi se uklonilo zaostalo otapalo, LiCl i nevezani polimer. Nakon jednog dana voda je zamijenjena svježim obrokom te se nakon ponovnog ispiranja hidrogelovi premještaju u čistu vodu u kojoj se dalje čuvaju.

3.3. Karakterizacija hidrogelova

Svim uzorcima hidrogela određivan je sastav FTIR spektroskopijom kako bi se utvrdila količina dodanog polimera u uzorku. Koeficijent bubrenja drugo je glavno svojstvo koje je također promatrano na svim uzorcima.

Reološka svojstva hidrogela također su izuzetno važna u realnoj primjeni hidrogela te su iz tog razloga provedena mjerenja na reometru pomoću kojeg su određeni moduli gubitka i pohrane kao funkcija istezanja i kutne frekvencije.

Određeni su ciklički voltamogrami za neke uzorke hidrogelova. Mjerenja cikličkom voltametrijom provedena su na uzorcima koji su prethodno uronjeni u otopine natrijevog sulfata i kalijevog hidroksida.

Morfologija nekih uzoraka ispitivana je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Snimani uzorci osušeni su metodom ekstrakcije zamrzavanjem i sušenjem pri sobnim uvjetima kako bi se utvrdila razlika u morfologiji.

3.3.1. FTIR spektroskopska tehnika

Infracrvena spektroskopija koristi se za identifikaciju funkcionalnih skupina koje su prisutne u molekulama uzorka. Prilikom mjerenja apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli. Apsorpcijsku poziciju određuju jačina veze, vrsta vibracije i masa atoma te veze. Veze s lakšim atomima (O-H, C-H) vibriraju brže od veza s težim atomima, a trostruke veze vibriraju pri višim frekvencijama od dvostrukih. Postoje dvije vrste vibracija veza u molekuli: istezanje (stretching) koje je vidljivo pri višim vrijednostima valnog broja i savijanje (bending) koje se nalazi na nižim valnim brojevima. Infracrveni spektar se može ugrubo podijeliti na područje funkcionalnih skupina ($4000-1000\text{ cm}^{-1}$) i područje otiska prsta ($< 1000\text{ cm}^{-1}$). Iz podataka o apsorpciji po valnim brojevima uz pomoć poznatih podataka o položajima apsorpcijskih vrpca mogu se odrediti funkcijske skupine u molekuli. Za snimanje spektra korištena je ATR metoda mjernog područja od 650 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} , spektralne rezolucije 4 cm^{-1} , a kako bi se smanjio utjecaj šuma svaki spektar je snima 4 puta. Korišteni uređaj je Perkin Elmer Spectrum One.



Slika 3.4 Uređaj Perkin Elmer Spectrum One

3.3.2. Bubrenje

Bubrenje je izuzetno važna kakarakteristika hidrogela pošto nam govori koliko vode hidrogel može sadržavati u svojoj matrici. Kao mjera sposobnosti hidrogela da bubri, koristi se koeficijent bubrenja (α) koji se definira prema formuli:

$$\alpha = \frac{m_{nabubreno} - m_0}{m_0} * 100\%$$

gdje m_0 predstavlja masu suhog hidrogela osušenog do konstantne mase dok $m_{nabubreno}$ predstavlja masu u potpunosti nabubrenog hidrogela.

3.3.3. Reološka svojstva

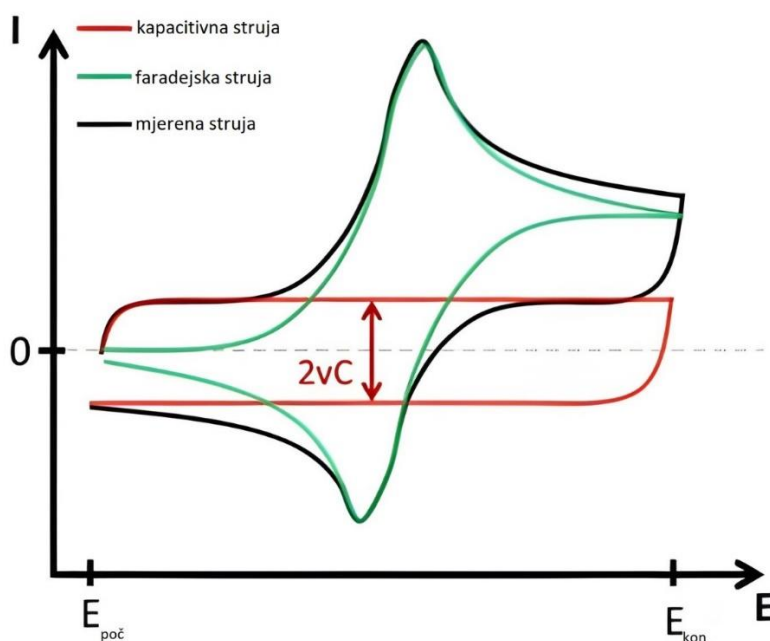
Pomoću reometra mogu se dobiti podaci o ovisnosti primarnih viskoelastičnih funkcija odnosno modula pohrane (G') i modula gubitka (G'') o istezanju i o kutnoj frekvenciji. Modul pohrane povezan je sa svojstvom elastične komponente u materijalu dok je modul gubitka proporcionalan izgubljenoj mehaničkoj energiji koja se pretvara u toplinu kao posljedica unutrašnjeg trenja. Također se može odrediti kut faznog pomaka ($\tan\delta$) koji predstavlja energiju utrošenu na savladavanje trenja unutar kinetičkih jedinica, a definiran je kao omjer modula gubitka i modula pohrane. Prilikom snimanja, kružni uzorak hidrogela promjera 25 mm postavljen je između dvije kružne čelične pločice istog promjera. Za snimanje je korišten reometar Discovery HR 30 prikazan na slici 3.5.



Slika 3.5 Reometar Discovery HR 30

3.3.4. Ciklička voltametrija

Voltametrija je skupina elektroanalitičkih metoda kod kojih se dobivaju podaci o uzorku na temelju ovisnosti jakosti struje o narinutom naponu. Ciklička voltametrija je metoda kod koje se potencijal mijenja u određenom rasponu nakon čega se provodi promjena potencijala u suprotnom smjeru. Kao rezultat cikličke voltametrije dobiva se ciklički voltamogram koji prikazuje ovisnost struje o potencijalu. Ukupna mjerena struja sačinjena je od kapacitivnih i faradejskih struja kao što je prikazano na slici 3.6.



Slika 3.6 Primjer signala odaziva u cikličkoj voltametriji

Kapacitivne struje ne mijenjaju se s promjenom potencijala te nastaju kao posljedica formiranja elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit. Ciklički voltamogram dobiven nabijanjem dvosloja kapacitivnim strujama pravokutnog je oblika. Pošto se superkondenzatori temelje na nabijanju elektrokemijskog dvosloja, njihov odaziv također će biti pravokutan. Kao posljedica otpora nastalog prilikom nabijanja elektrokemijskog dvosloja, u realnim sustavima poput superkondenzatora dolazi do kontinuiranog porasta struje i deformacije pravokutnog odaziva. Materijali kod kojih se uz kapacitivne struje pojavljuju i faradejske, nazivaju se pseudokapacitivni. Kod takvih materijala često se pojavljuju strujni vrhovi koji su posljedica struja redoks reakcija.

Specifični kapacitet (C_s), u odnosu na masu aktivnog materijala moguće je izračunati prema formuli:

$$C_s = \frac{\int_{E_{poč}}^{E_{kon}} I(E) \cdot dE}{2mv \cdot (E_{kon} - E_{poč})}$$

gdje je I struja, $E_{poč}$ početni potencijal, E_{kon} konačni potencijal, v brzina promjene potencijala, a m predstavlja masu aktivnog materijala elektrode.

3.3.5. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija je tehnika gdje fokusirana zraka elektrona visoke energije stvara odaziv prelaskom preko vodljive površine krutog uzorka. Signal koji se dobije interakcijom elektrona i uzorka daje informaciju o morfologiji, sastavu i kristalnoj strukturi uzorka.^[28] Kao posljedica interakcije elektrona s uzorkom, nastaju povratni sekundarni elektroni i karakteristične rendgenske zrake koje se prikupljaju pomoću detektora i formiraju u sliku. Pretražna elektronska mikroskopija služi za analizu krutih uzoraka pod velikim povećanjem do više desetaka tisuća puta pa je moguće uočiti detalje koji nisu vidljivi običnom optičkom mikroskopijom. U ovom radu je za analizu korišten SEM uređaj Tescan Vega 3, a suhi uzorci hidrogela napareni su slitinom zlata i paladija kako bi bili vodljiviji.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Određivanje udjela polimera FTIR analizom

FTIR spektroskopija korištena je kao tehnika za određivanje relativnih udjela polimera u sintetiziranim hidrogelovima. Pošto su sva tri dodana polimera za razliku od celuloze topiva u vodi, značajan udio nevezanih polimera uklonjen je prilikom ispiranja hidrogelova u vodi. Očekivano je da svojstva modificiranih hidrogelova, posebno koeficijent bubrenja i mehanička svojstva zavise o udjelu polimera u hidrogelu. Iz tog razloga potrebno je za sve uzorke odrediti količinu zaostalog polimera u matrici celuloznog hidrogela. Pošto su hidrogelovi netopivi u većini konvencionalnih otapala, FTIR tehnika pokazala se kao brza i praktična metoda za provjeru sastava hidrogelova.

Mjereni su uzorci hidrogela koji su prethodno osušeni do konstantne mase, a rezultati su predstavljeni kao omjeri visina karakterističnih vrpca celuloze i drugog polimera koji je dodan celulozi. Kao karakteristična vrpca celuloze odabrana je vrpca pri 895 cm^{-1} koja odgovara vibraciji β -(1 \rightarrow 4) glikozidne veze koja se ne nalazi u drugim korištenim polimerima. Za praćenje udjela PVP-a promatrana je vrpca karakteristična za C=O skupinu koja je vidljiva pri 1654 cm^{-1} . Vrpca koja se javlja pri 1635 cm^{-1} predstavlja aksijalnu deformaciju karbonilne veze poli(*N*-vinilkaprolaktama) te je korištena kao karakteristična za taj polimer. Kao karakteristična vrpca PDMAMEA promatrana je ona pri 1725 cm^{-1} , koja odgovara vibraciji C=O skupine tog polimera.

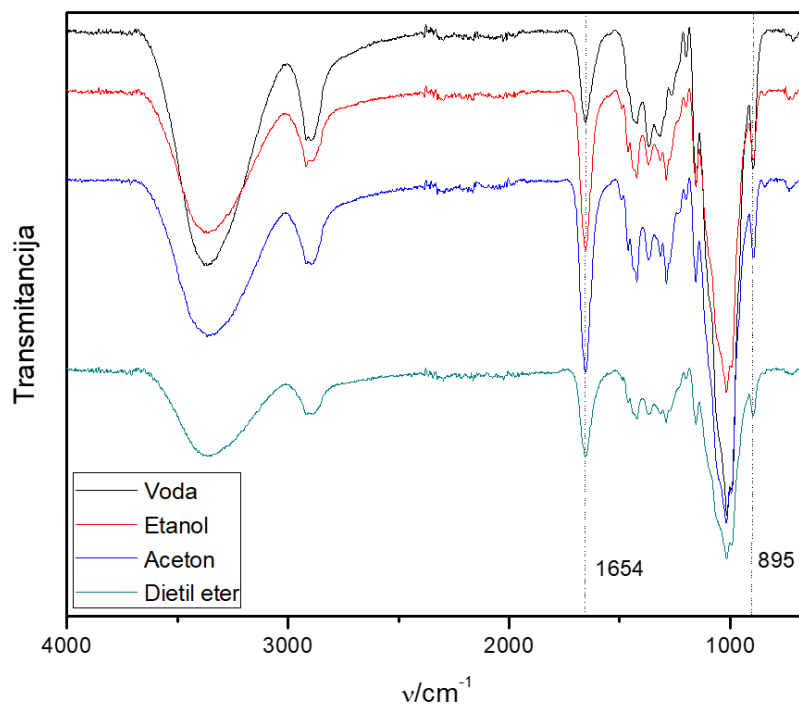
4.1.1. Sastav hidrogelova geliranih u različitim neotapalima

Testirana su svojstva hidrogelova dobivenih različitim načinima geliranja. Uzorci su gelirani 3 dana u četiri neotapala: voda, etanol, aceton i dietil-eter (etoksietan) te u parama istih neotapala. Nakon geliranja za sve uzorke je ispitan sastav, koeficijent bubrenja te je vizualno ispitana njihova prozirnost i homogenost. Cilj je dobiti uzorke koji sadrže što više polimera, bubre što jače te su što prozirniji i čvršći. Testirani su hidrogelovi PVP50, PVCLA50 i PDMAMEA50 koji sadrže jednaku masu celuloze i dodanog polimera te je također testiran hidrogel izrađen od čiste celuloze.

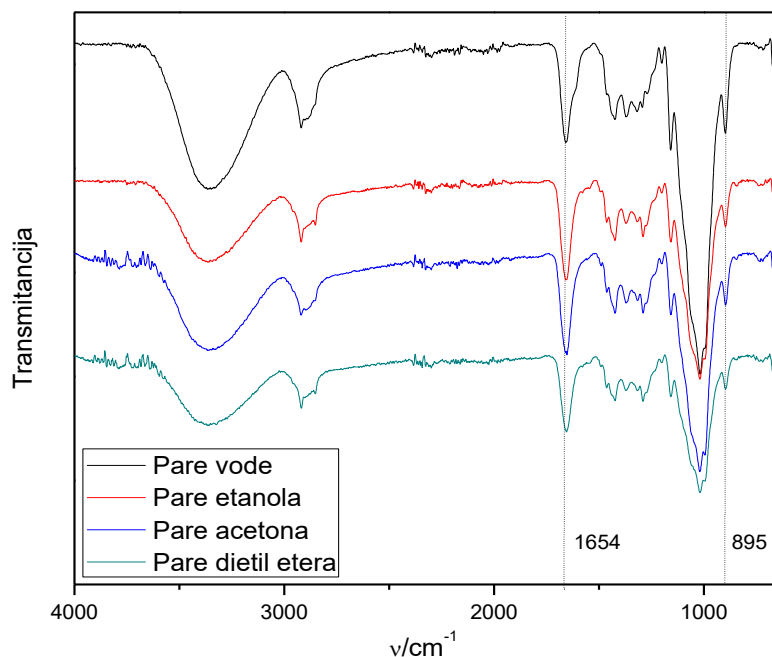
4.1.1.1. Sastav PVP50 hidrogela

Na slici 4.1 prikazani su spektri hidrogela PVP50 pretaloženog direktno u vodi, acetonu, etanolu

i dietil-eteru dok su na slici 4.2 prikazani spektri istog hidrogela pretaloženog parama ista četiri neotapala. Prikazani spektri korišteni su za usporedbu sastava hidrogelova te kao jedan od kriterija odabira najpogodnijeg neotapala. U tablici 4.1 prikazani su omjeri intenziteta ključnih vrpci iz navedenih slika.



Slika 4.1 FTIR spektar hidrogela PVP50 pretaloženog direktno u neotapalima



Slika 4.2 FTIR spektar hidrogela PVP50 pretaloženog parama neotapala

Pri 895 cm^{-1} primjećuje se vrpca koja odgovara vibraciji β -(1 \rightarrow 4) glikozidne veze celuloze, a vrpce vidljive pri 1025 i 1425 cm^{-1} odgovaraju vibracijama CH_2 i OH skupina. Također je vidljiva vrpca pri 2895 cm^{-1} koja je karakteristična za vibraciju CH veze, a šira vrpca pri približno 3350 cm^{-1} odgovara vibraciji hidroksilne skupine celuloze.

Pri 1654 cm^{-1} vidljiva je vrpca karakteristična za C=O skupinu poli(vinil-pirolidona), a pri 1290 cm^{-1} prisutna je vrpca C-N veze također karakteristična za PVP. Vrpca karakteristična za C-N vezu također se može primijetiti pri 1463 cm^{-1} iako nije vrlo izražena pošto ju zasjenjuju vrpce celuloze. Za usporedbu sastava, u omjer su stavljene visine vrpce C=O skupine PVP-a pri 1654 cm^{-1} i vrpce glikozidne veze celuloze pri 895 cm^{-1} i.

Tablica 4.1 Omjeri intenziteta karakterističnih vrpca PVP i celuloze ($I_{1654/895}$)

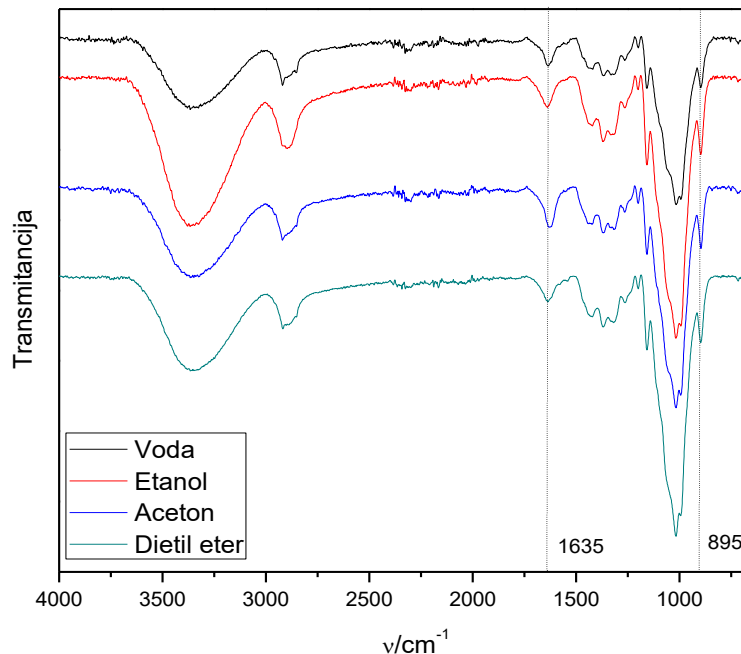
| | Voda | Etanol | Aceton | Dietil-eter |
|----------------|------|--------|--------|-------------|
| Neotapalo | 0,68 | 2,34 | 2,50 | 2,05 |
| Pare neotapala | 1,13 | 2,25 | 2,13 | 2,45 |

Iz rezultata sastava možemo vidjeti da se kao najmanje prikladno neotapalo pokazala voda pošto

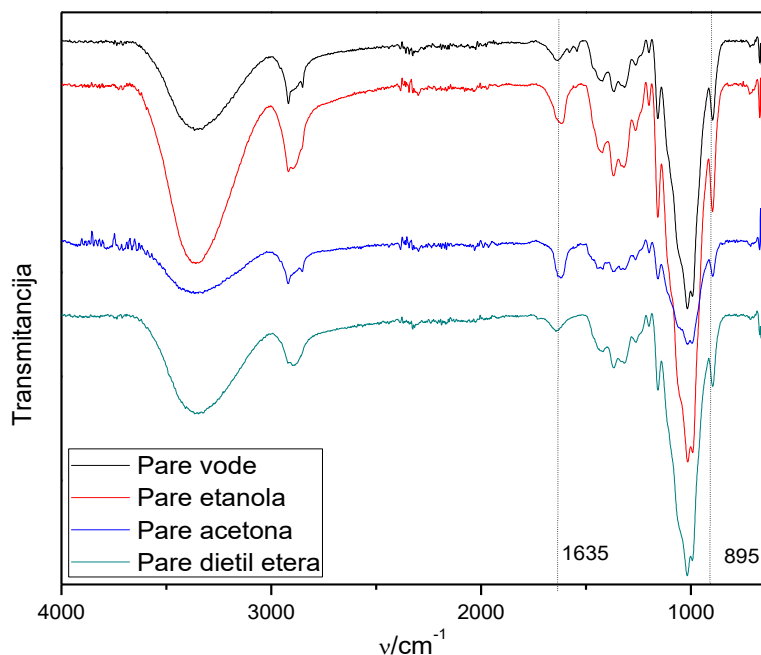
je udio PVP-a više nego upola manji nego u drugim neotapalima. Udio poli(vinil-pirolidona) posebno je nizak kada je hidrogel pretaloživan izravno u vodi. Mogući uzrok za to je velika topljivost PVP-a u vodi zbog koje je veliki dio nevezanog polimera izašao iz smjese prije nego je geliranje dostiglo zadovoljavajući stupanj. Najveći udio polimera sadrži hidrogel geliran parama dietil-etera, ali je taj hidrogel bio vizualno nehomogen i prilikom rukovanja utvrđeno je da ima loša mehanička svojstva. Lošu prozirnost i mehanička svojstva također su imali hidrogelovi pretaloživani direktno u etanolu i acetonu iako sadrže relativno visoke udjele PVP-a. Kao optimalni način geliranja čini se geliranje pomoću para etanola pošto je tako dobiven homogen i bistar hidrogel koji i dalje sadrži visoki udio polimera.

4.1.1.2. Sastav PVCLA50 hidrogela

Na slikama 4.3 i 4.4 prikazani su spektri hidrogela PVCLA50 pretaloženog u različitim neotapalima, direktno i parama kako bi se utvrdila razlika u sastavu. U tablici 4.2 prikazani su omjeri intenziteta ključnih vrpci iz navedenih slika.



Slika 4.3 FTIR spektar hidrogela PVCLA50 pretaloženog direktno u neotapalima



Slika 4.4 FTIR spektar hidrogela PVCLA50 pretaloženog parama neotapala

Pri 1635 cm^{-1} vidljiva je vrpca aksijalne deformaciju karbonilne veze poli(*N*-vinilkaprolaktama) koja je odabrana kao karakteristična. Vrpce karakteristične za C-N vezu naziru se u području od $1440\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$, ali nisu jasno razlučive jer ih zasjenjuju vrpce celuloze koje su puno većeg intenziteta u istom području. Za usporedbu sastava hidrogela, u omjer su stavljene vrpca pri 1635 cm^{-1} koja odgovara karbonilnoj vezi PVCLA i vrpca pri 895 cm^{-1} karakteristična za celulozu

Tablica 4.2 Omjeri intenziteta karakterističnih vrpca PVCLA i celuloze ($I_{1635/895}$)

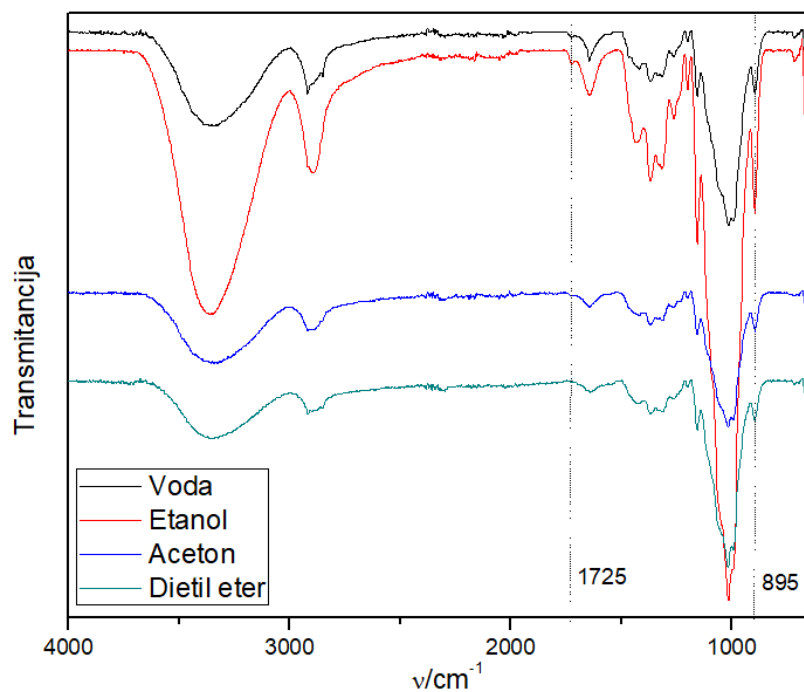
| | Voda | Etanol | Aceton | Dietil-eter |
|----------------|------|--------|--------|-------------|
| Neotapalo | 0,56 | 0,40 | 0,65 | 0,39 |
| Pare neotapala | 0,25 | 0,31 | 1,12 | 0,24 |

Pretaloživanje acetonom daje hidrogel s daleko najvećim udjelom PVCLA polimera s time da su se pare acetona pokazale bolje od geliranja direktno u acetonu. Voda se pokazala kao drugo najbolje neotapalo za direktno geliranje, a etanol i dietil-eter daju podjednake sastave. Poslije para acetona, pare etanola daju drugi najveći udio PVCLA polimera. Geliranjem parama vode i dietil-etera dobiva se hidrogel s podjednakim i najmanjim udjelom polimera. Pošto se geliranjem parama acetona postiže najveći udio PVCLA te nastaje postojani hidrogel, ta metoda bit će korištena za

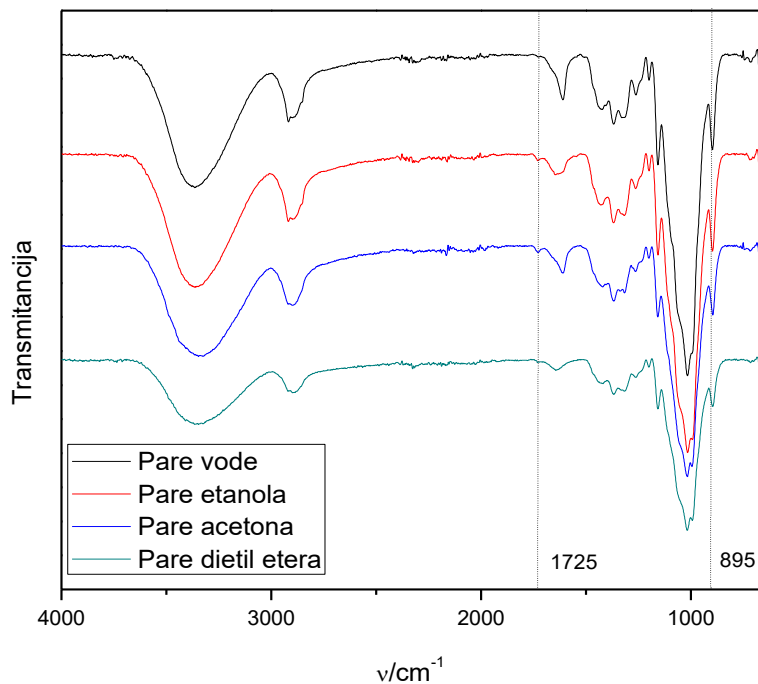
geliranje PVCLA-celuloza sustava.

4.1.1.3 Sastav PDMAMEA50 hidrogela

Na slici 4.5 prikazani su spektri hidrogela PDMAMEA50 pretaloženog direktno u četiri različita neotapala dok su na slici 4.6 prikazani spektri istog hidrogela pretaloženog parama istih neotapala. U tablici 4.3 prikazani su omjeri intenziteta ključnih vrpci iz navedenih slika.



Slika 4.5 FTIR spektar hidrogela PDMAMEA50 pretaloženog direktno u neotapalima



Slika 4.6 FTIR spektar hidrogela PDMAMEA50 pretaloženog parama neotapala. Kako bi se usporedili udjeli polimera u hidrogelu, u omjer su stavljene vrpca pri 1725 cm^{-1} koja odgovara C=O skupini PDMAMEA i vrpca celuloze pri 895 cm^{-1} koja predstavlja vibraciju β -(1→4) glikozidne veze.

Tablica 4.3 Omjeri intenziteta karakterističnih vrpca PDMAMEA i celuloze ($I_{1725/895}$)

| | Voda | Etanol | Aceton | Dietil-eter |
|----------------|------|--------|--------|-------------|
| Neotapalo | 0,09 | 0,08 | 0,09 | 0,00 |
| Pare neotapala | 0,02 | 0,07 | 0,10 | 0,06 |

Vidljivo je da su najveći udjeli PDMAMEA prisutni kod uzoraka geliranih u parama acetona, a slični udjeli dobiveni su i geliranjem direktno u vodi, etanolu i acetonu. Geliranje u parama dietil-etera i vode daje vrlo niske udjele polimera, a kod hidrogela geliranog direktno u dietil-eteru prisustvo polimera nije zamijećeno u FTIR spektru.

Valja napomenuti da je udio PDMAMEA u svim hidrogelovima vrlo nizak te je njegov signal blizu područja šuma pa je točan sastav teško odrediti. Može se zaključiti da kod niti jednog od testiranih načina geliranja PDMAMEA ne ostaje zarobljen u hidrogelu u velikim količinama. Većina polimera dodanog u reakcijsku smjesu isprana je vodom prilikom ispiranja hidrogela. Pare acetona biti će korištene za geliranje sustava PDMAMEA-celuloza pošto je pomoću njih dobiven

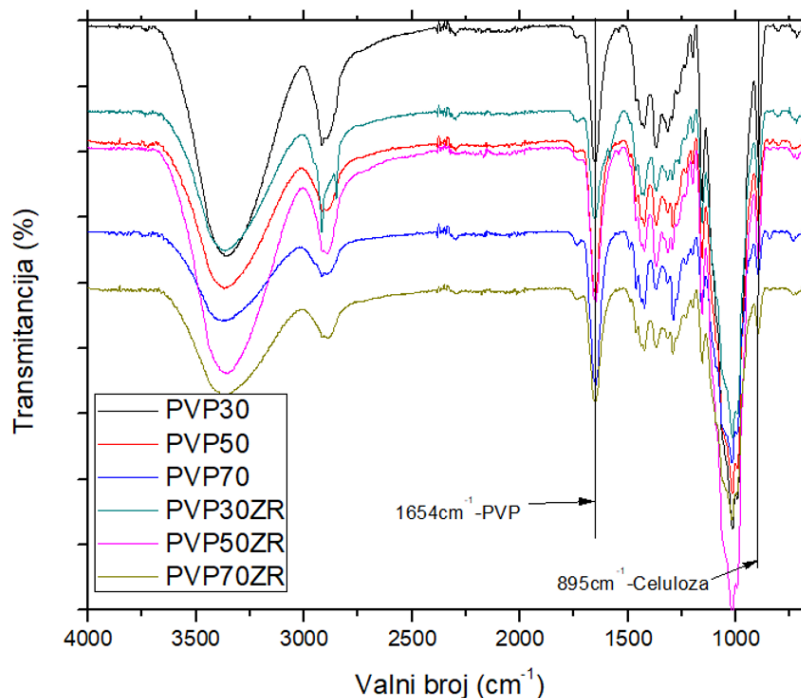
homogeni hidrogel s nešto većim udjelom PDMAMEA od ostalih testiranih medija za pretaloživanje.

4.1.2. Sastav hidrogelova geliranih 24 i 168 h

Kako bi se utvrdila razlika u sastavu hidrogela ovisno o vremenu geliranja za pojedine sustave i udjele polimera, svi uzorci gelirani su 24 (1 dan) i 168 sati (7 dana). Geliranje je provedeno na uzorcima koji uz celulozu sadrže 30, 50 i 70 mas% polimera PVP, PVCLA i PDMAMEA u reakcijskoj smjesi. Također su gelirani i uzorci koji su prethodno zračeni s namjerom da se poveća udio polimera u hidrogelu.

4.1.2.1. Sastav uzoraka geliranih 24 h

Na slici 4.7 prikazani su spektri zračenih i nezračenih hidrogelova PVP-celuloza različitih sastava pretaloživanih 24 h parama etanola. U tablici 4.4 prikazani su omjeri intenziteta ključnih vrpci iz navedene slike.



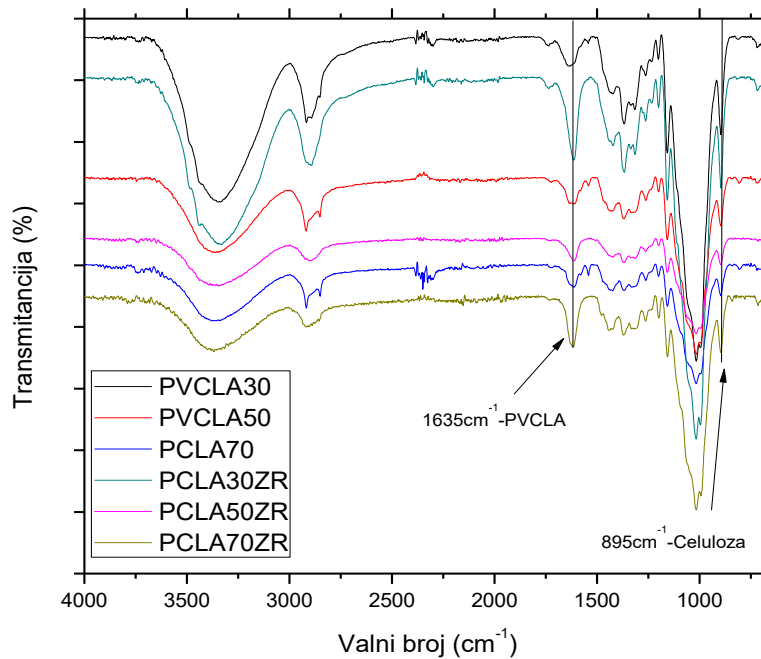
Slika 4.7 FTIR spektar PVP-celuloza hidrogelova geliranih 24 h

Tablica 4.4 Omjeri intenziteta karakterističnih vrpci PVP i celuloze ($I_{1654/895}$)

| 24 h | PVP30 | PVP50 | PVP70 |
|-----------|-------|-------|-------|
| Nezračeno | 1,01 | 1,83 | 3,32 |
| Zračeno | 1,32 | 1,28 | 2,47 |

Iz dobivenih rezultata vidi se da udio PVP-a u hidrogelu raste s porastom udjela PVP-a u reakcijskoj smjesi gotovo proporcionalno za nezračene uzorke. Zračenjem se dobiva veći udio PVP-a jedino u hidrogelu pripremljenom iz smjese koja ga je sadržavala najmanje. Hidrogelovi PVP50 i PVP70 sadrže manje PVP-a nakon zračenje. Zračenje je negativno utjecalo na mehanička svojstva materijala, odnosno zračeni uzorci znatno su krhkiji od ekvivalentnih nezračenih uzoraka što je utvrđeno prilikom rukovanja uzorcima.

Na slici 4.8 prikazani su spektri zračenih i nezračenih hidrogelova PVCLA-celuloza različitih sastava pretaloživanih 24 h parama acetona. U tablici 4.5 prikazani su omjeri intenziteta ključnih vrpci iz navedene slike.



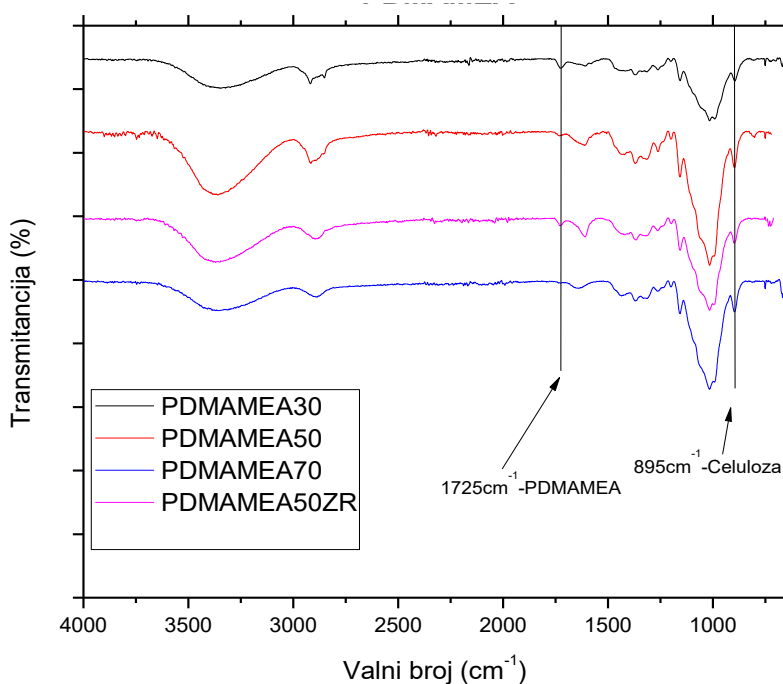
Slika 4.8 FTIR spektar PVCLA-celuloza hidrogelova geliranih 24 h

Tablica 4.5 Omjeri intenziteta karakterističnih vrpci PVCLA i celuloze ($I_{1635/895}$)

| 24 h | PCLA30 | PVCLA50 | PCLA70 |
|-----------|--------|---------|--------|
| Nezračeno | 0,30 | 0,53 | 0,73 |
| Zračeno | 0,76 | 0,83 | 0,88 |

Iz podataka o sastavu hidrogelova možemo vidjeti da udio PVCLA-a u odnosu na celulozu raste s porastom udjela istog polimera u reakcijskoj smjesi. Zračenjem se povećava udio PVCLA za sve omjere PVCLA-celuloza, ali je razlika puno izraženija pri nižim udjelima PVCLA u reakcijskoj smjesi.

Na slici 4.9 prikazani su spektri zračenih i nezračenih hidrogelova PDMAMEA-celuloza različitih sastava pretaloživanih 24 h parama acetona. U tablici 4.6 prikazani su omjeri intenziteta ključnih vrpci iz navedene slike.



Slika 4.9 FTIR spektar PDMAMEA-celuloza hidrogelova geliranih 24 h

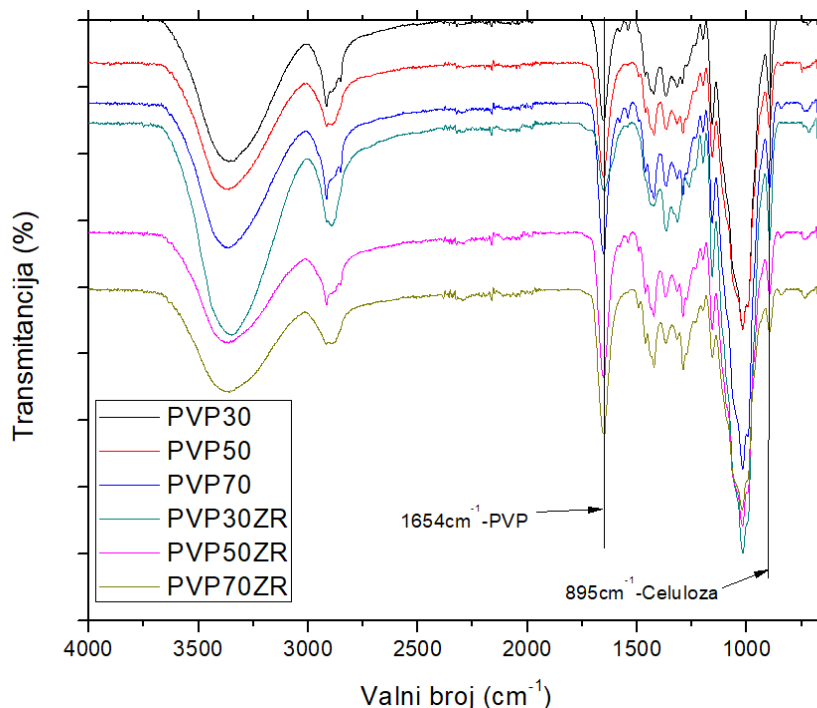
Tablica 4.6 Omjeri intenziteta karakterističnih vrpci PDMAMEA i celuloze ($I_{1725/895}$)

| 24 h | PDMAMEA30 | PDMAMEA50 | PDMAMEA70 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Nezračeno | 0,42 | 0,11 | 0,24 |
| Zračeno | / | 0,21 | / |

Kod svih PDMAMEA-celuloza hidrogelova geliranih 1 dan, udio PDMAMEA poprilično je nizak i ne čini se zavisano o udjelu u početnoj reakcijskoj smjesi. Najveći udio PDMAMEA je u hidrogelu koji je imao najmanje istog polimera u smjesi. Moguće objašnjenje je da se kod hidrogela s više celuloze i manje PDMAMEA formira bolje umrežena mreža celuloze iz koje se teže ispire dodani polimer. Zračenjem raste udio PDMAMEA u hidrogelu PDMAMEA50, ali se dobiva izuzetno krhki i nepostojani hidrogel.

4.1.2.1. Sastav uzoraka geliranih 168 h

Na slici 4.10 prikazani su spektri zračenih i nezračenih hidrogelova PVP-celuloza različitih sastava pretaloženih 168 h parama etanola. U tablici 4.7 prikazani su omjeri intenziteta ključnih vrpci iz navedene slike.



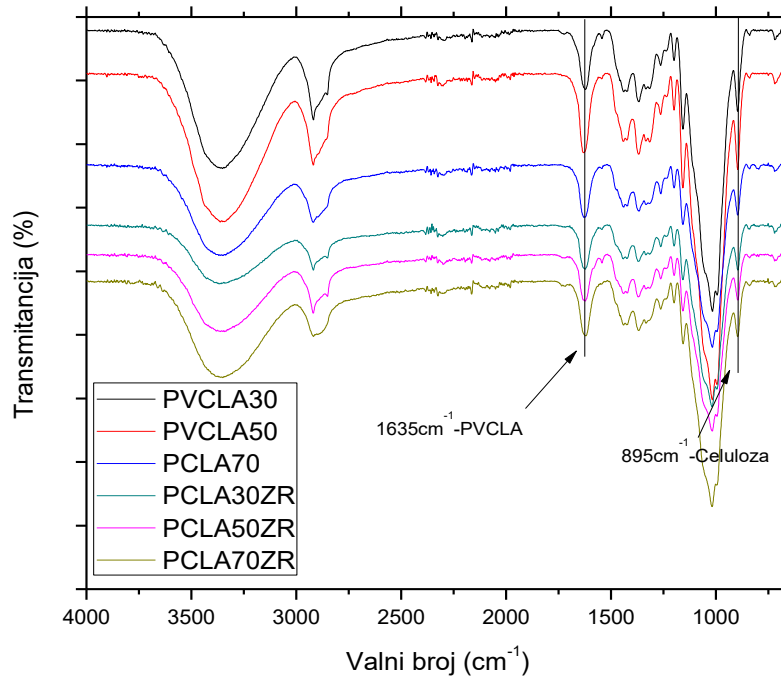
Slika 4.10 FTIR spektar PVP-celuloza hidrogelova geliranih 168 h

Tablica 4.7 Omjeri intenziteta karakterističnih vrpci PVP i celuloze ($I_{1654/895}$)

| 168 h | PVP30 | PVP50 | PVP70 |
|-----------|-------|-------|-------|
| Nezračeno | 1,24 | 1,77 | 1,79 |
| Zračeno | 0,6 | 2,37 | 3,43 |

Geliranjem 7 dana za sustav PVP-celuloza dobivaju se hidrogelovi s manjim udjelom PVP-a od istih smjesa geliranih 1 dan, iznimka je sustav s 30 % PVP-a u smjesi kod kojeg je udio PVP-a nešto veći s dužim vremenom geliranja. Također se kod sustava geliranih 7 dana može primijetiti da je prisutnost PVP-a sličnija među hidrogelovima različitog početnog sastava. Zračeni hidrogelovi imaju nešto veći udio PVP-a od nezračenih, iznimka je ponovo uzorak PVP30 kod kojeg se zračenjem dobije hidrogel s znatno manjim udjelom PVP-a.

Na slici 4.11 prikazani su spektri zračenih i nezračenih hidrogelova PVCLA-celuloza različitih sastava pretaloživanih 168 h parama acetona. U tablici 4.8 prikazani su omjeri intenziteta ključnih vrpci iz navedene slike.



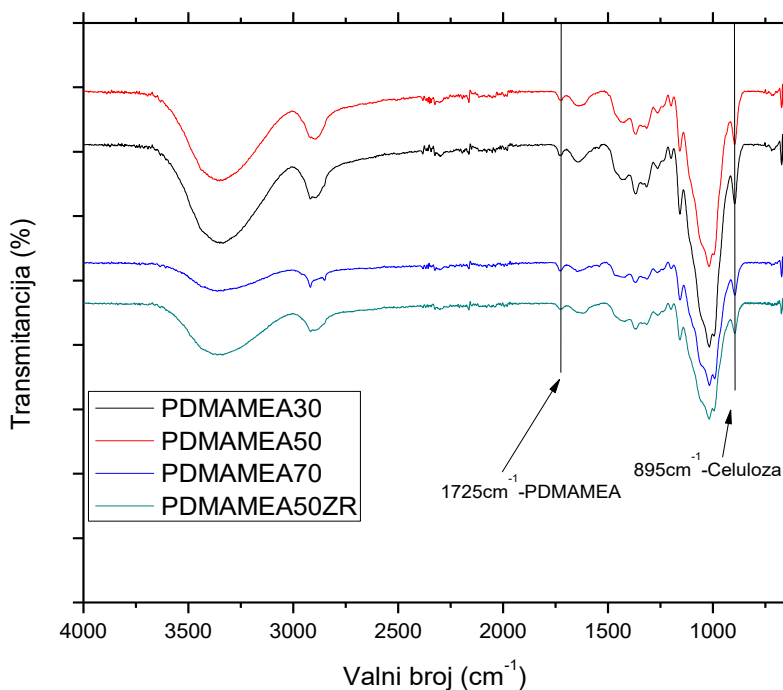
Slika 4.11 FTIR spektar PVCLA-celuloza hidrogelova geliranih 168 h

Tablica 4.8 Omjeri intenziteta karakterističnih vrpci PVCLA i celuloze ($I_{1635/895}$)

| 168 h | PVCLA30 | PVCLA50 | PVCLA70 |
|-----------|---------|---------|---------|
| Nezračeno | 0,74 | 0,83 | 1,05 |
| Zračeno | 0,94 | 0,99 | 1,00 |

U usporedbi s uzorcima geliranim 1 dan, hidrogelovi gelirani 7 dana imaju znatno veći udio PVCLA-a. Za razliku od uzoraka s kraćim vremenom geliranja, za uzorke gelirane 7 dana ne dolazi do jednako značajne promjene u sastavu sa zračenjem. Zračeni uzorci PVCLA30 i PVCLA50 imaju nešto veći udio PVCLA nakon zračenja dok uzorak PVCLA70 ima nešto manji.

Na slici 4.11 prikazani su spektri zračenih i nezračenih hidrogelova PDMAMEA-celuloza različitih sastava pretaloživanih 168 h parama acetona. U tablici 4.9 prikazani su omjeri intenziteta ključnih vrpci iz navedene slike.



Slika 4.12 FTIR spektar PDMAMEA-celuloza hidrogelova geliranih 168 h

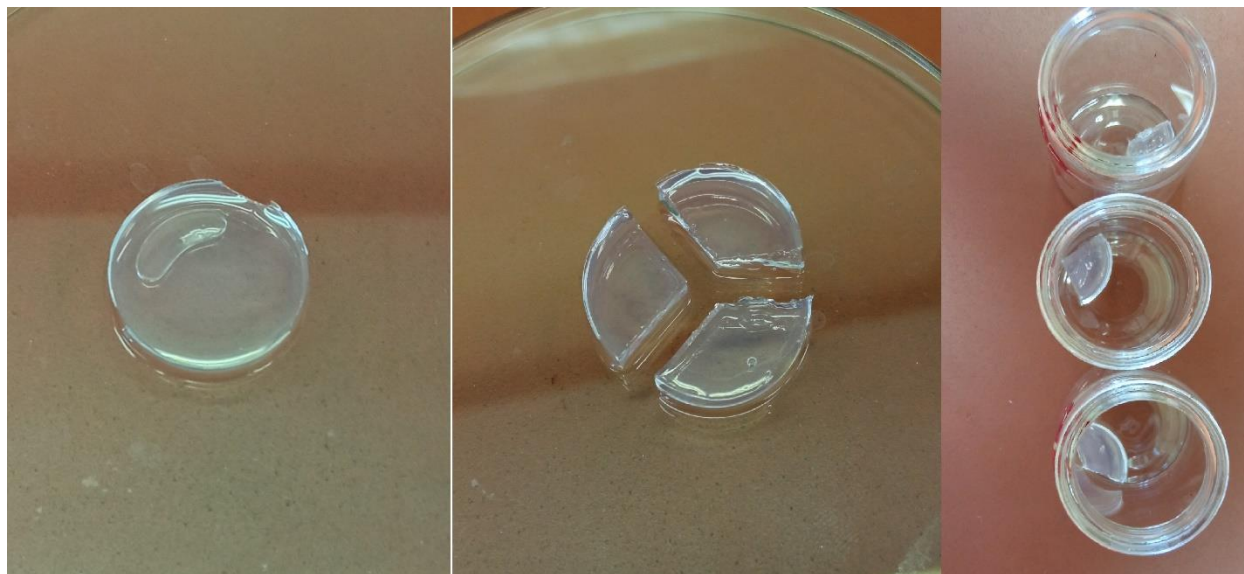
Tablica 4.9 Omjeri intenziteta karakterističnih vrpci PDMAMEA i celuloze ($I_{1725/895}$)

| 168 h | PDMAMEA30 | PDMAMEA50 | PDMAMEA70 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Nezračeno | 0,17 | 0,18 | 0,26 |
| Zračeno | / | 0,19 | / |

Kao i kod hidrogelova PDMAMEA-celuloza geliranih 1 dan, kod uzoraka geliranih 7 dana primjećuje se vrlo nizak udio dodanog polimera. Nezračeni uzorak PDMAMEA30 geliran 7 dana sadrži dvostruko manje (gotovo 2,5 puta manje) PDMAMEA od onog geliranog 1 dan. Uzorci s 50 i 70 % PDMAMEA u smjesi sadrže nešto više tog polimera kada su gelirani duže vrijeme. Zračeni uzorak PDMAMEA50 geliran 7 dana ima gotovo isti sastav kao i nezračeni za razliku od sustava koji je geliran 1 dan gdje zračenjem donekle raste udio PDMAMEA. Može se zaključiti da zračenje nije značajno pospješilo ugradnju PDMAMEA u hidrogel, jer je vjerojatno korištena doza ili intenzitet prevelik.

4.2. Određivanje koeficijenta bubrenja

Koeficijent bubrenja određen je sušenjem u potpunosti nabubrenog hidrogela koji nije prethodno sušen nakon sinteze. Uzorcima hidrogela uklonjen je višak vode te su stavljeni u prethodno izvagane staklene posudice koje se ponovo važu kako bi se utvrdila masa nabubrenog hidrogela. Hidrogelovi su sušeni prvo u sušioniku pri atmosferskom tlaku na temperaturi od 90 °C, a nakon toga u vakuum sušioniku na istoj temperaturi do stalne mase u prisustvu higroskopskog fosfor pentoksida koji pospešuje sušenje tako što navlači vlagu s kojom reagira. Nakon sušenja posudice s hidrogelom se ponovo važu kako bi se utvrdila masa suhog hidrogela. Vaganje se provodi neposredno nakon sušenja da bi se izbjegla apsorpcija vlage iz zraka u hidrogel. Kako bi se smanjila pogreška, za svaki hidrogel koeficijent bubrenja određen je 3 puta te je uzeta srednja vrijednost. Na slici 4.13 prikazan je postupak pripreve hidrogela za određivanje koeficijenta bubrenja.



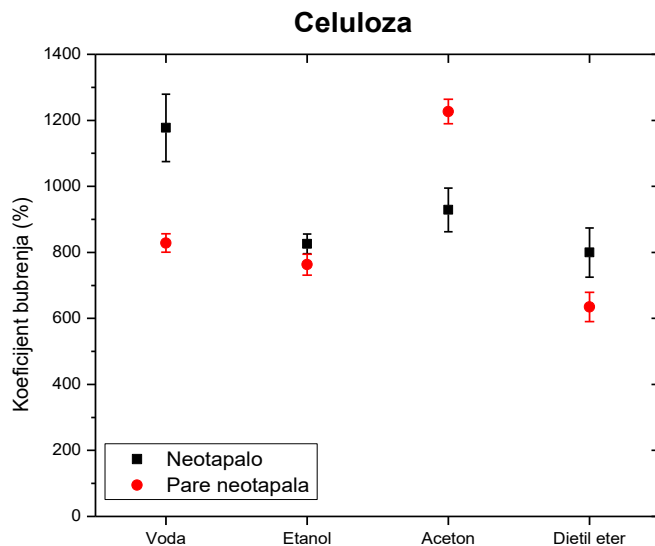
Slika 4.13 Određivanje koeficijenta bubrenja.

4.2.1. Bubrenje hidrogelova pretaloživanih u različitim neotapalima

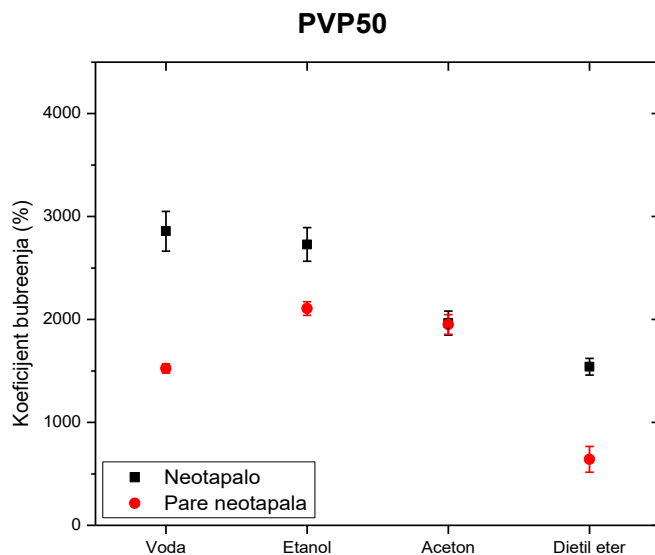
Dobiveni koeficijent bubrenja hidrogelova je uz udio pojedinog polimera važan kriterij za odabir neotapala koje će se koristiti za pretaloživanje. Mjerenja su provedena na istim uzorcima pretaloživanim direktno i u parama četiri različita neotapala. Bubrenje je određivano na istim

uzorcima s udjelima dodanih polimera 50 % na kojima je određivan i sastav u različitim neotapalima. Cilj je dobiti hidrogel što većeg koeficijenta bubrenja te da ujedno sadrži što više drugog polimera koji je dodan celulozi.

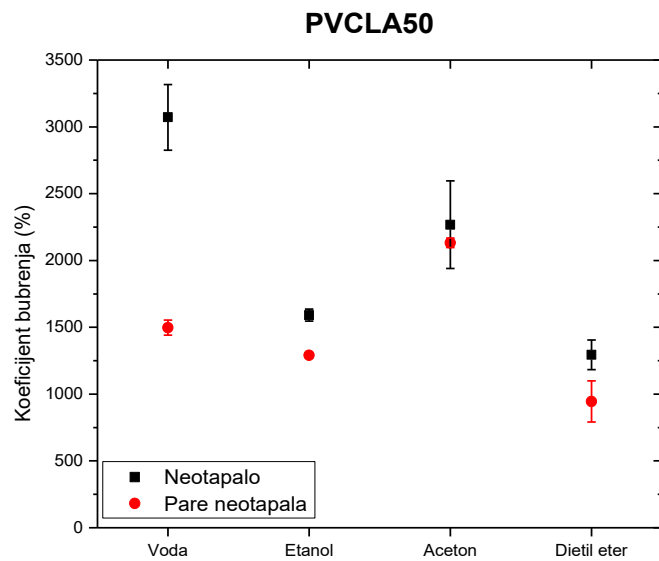
Na slikama 4.14-4.17 grafički su prikazani koeficijenti bubrenja različitih hidrogelova geliranih direktno vodom, etanolom, acetonom i dietil-eterom te parama tih neotapala. U tablicama 4.10 i 4.11 isti podaci su prikazani numerički.



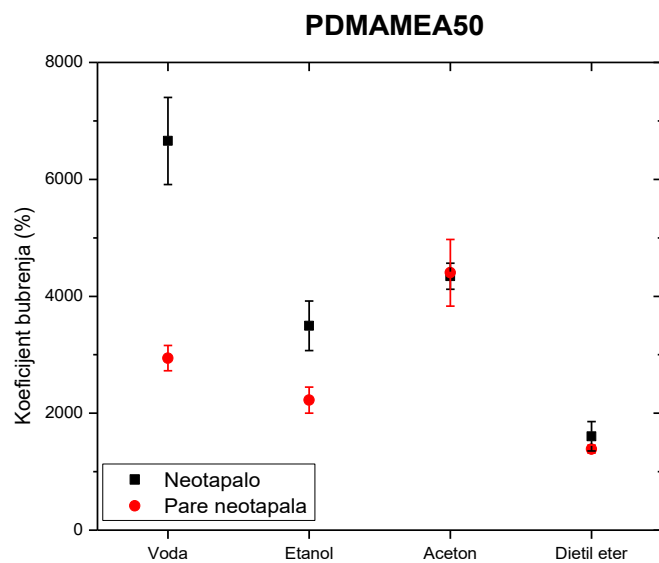
Slika 4.14 Usporedba bubrenja celuloznog hidrogela geliranog u više neotapala.



Slika 4.15 Usporedba bubrenja PVP50 hidrogela geliranog u više neotapala.



Slika 4.16 Usporedba bubrenja PVCLA50 hidrogela geliranog u više neotapala.



Slika 4.17 Usporedba bubrenja PDMAMEA50 hidrogela geliranog u više neotapala.

Tablica 4.10 Koeficijenti bubrenja hidrogelova pretaloženih direktno u neotapalu

| | Celuloza | PVP50 | PVCLA50 | PDMAMEA50 |
|-----------------|----------|-------|---------|-----------|
| Voda | 1177% | 2857% | 3071% | 6657% |
| Etanol | 826% | 2729% | 1591% | 3496% |
| Aceton | 929% | 1965% | 2268% | 4342% |
| Dietil- eter | 799% | 1540% | 1294% | 1605% |

Tablica 4.11 Koeficijenti bubrenja hidrogelova pretaloženih parama neotapala

| | Celuloza | PVP50 | PVCLA50 | PDMAMEA50 |
|-----------------|----------|-------|---------|-----------|
| Voda | 828% | 1524% | 1497% | 2942% |
| Etanol | 763% | 2106% | 1290% | 2224% |
| Aceton | 1227% | 1951% | 2132% | 4402% |
| Dietil- eter | 635% | 641% | 945% | 1386% |

Iz dobivenih podataka o koeficijentima bubrenja može se zaključiti da su za ove sustave koeficijenti bubrenja generalno nešto veći kada su hidrogelovi pretaloženi direktno u neotapalima nego parama neotapala. Kao nedostatak pretaloživanja direktno u neotapalima pokazalo se to što su hidrogelovi dobiveni na taj način manje homogeni pošto neotapalo naglo prodire i ostaje zarobljeno u reakcijskoj smjesi što također čini hidrogel mehanički slabijim. Za sve sustave uključujući celulozu, daleko najniže koeficijente bubrenja pokazuju hidrogelovi pretaloživani u dietil-eteru. Uz to uzorci pretaloživani u dietil-eteru osim PVP50 imaju relativno niski udio polimera i vrlo su nehomogeni i neprozirni. Iz tog razloga dietil-eter neće biti korišten za geliranje niti jednog sustava. Za PVP50 sustav najveće bubrenje pokazuje uzorak pretaloživan direktno u vodi gdje koeficijent bubrenja iznosi 2857 % iako je FTIR spektroskopijom određeno da taj uzorak ima najmanji sadržaj PVP-a od svih PVP50 uzoraka. Kod PVP50 uzorka pretaloživanih parama bubrenje je najveće u slučaju para etanola i iznosi 2106 %, pri čemu taj uzorak također sadrži više PVP-a od uzorka geliranih parama vode i etanola. Uzorak geliran parama etanola je bio gotovo potpuno proziran i čvršći od većine drugih uzoraka. Zbog visokog udjela PVP-a i dobrih mehaničkih i optičkih svojstava, geliranje uzorka PVP-celuloza provodit će se parama etanola. Hidrogelovi PVCLA50 i PDMAMEA50 ponašaju se slično, oba sustava najviše bubre kada su pretaloživani direktno u vodi, koeficijent bubrenja PVCLA50 u vodi iznosi 3071 % dok za PDMAMEA50 iznosi 6657 % što je najviše od svih hidrogelova u sva 3 ispitivana sustava. Kod geliranja parama neotapala oba sustava najbolje bubre kada su pretaloživani parama acetona:

PVCLA50 bubri 2132 %, a PDMAMEA50 4402 %. Kod PVCLA50 hidrogela daleko najviše PVCLA sadrži uzorak pretaloživan parama acetona. Kod uzorka PDMAMEA50 pare acetona daju hidrogel s najviše PDMAMEA. Optička i mehanička svojstva polimera pretaloživanih parama acetona bila su znatno bolja od onih pretaloživanih vodom. Iz tih razloga pare acetona su odabrane kao neotapalo za PVCLA-celuloza i PDMAMEA-celuloza sustave.

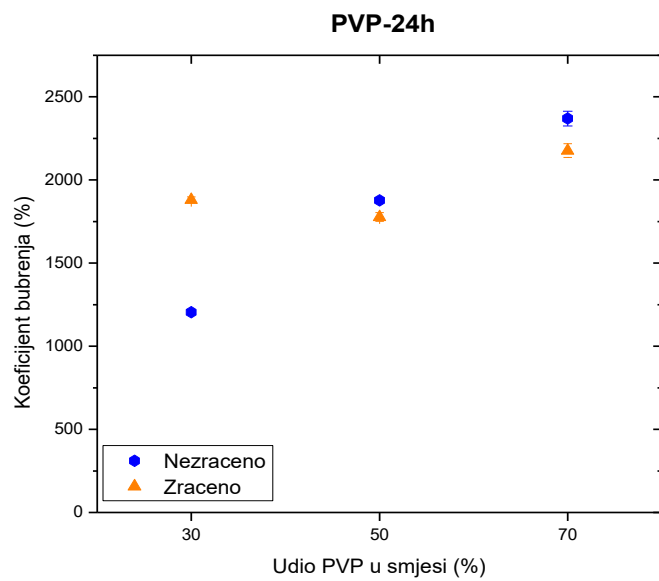
Kod hidrogela pripravljenog od čiste celuloze najbolje bubrenje također je dobiveno pretaloživanjem parama acetona.

4.2.2. Bubrenje hidrogelova geliranih 24 i 168 h

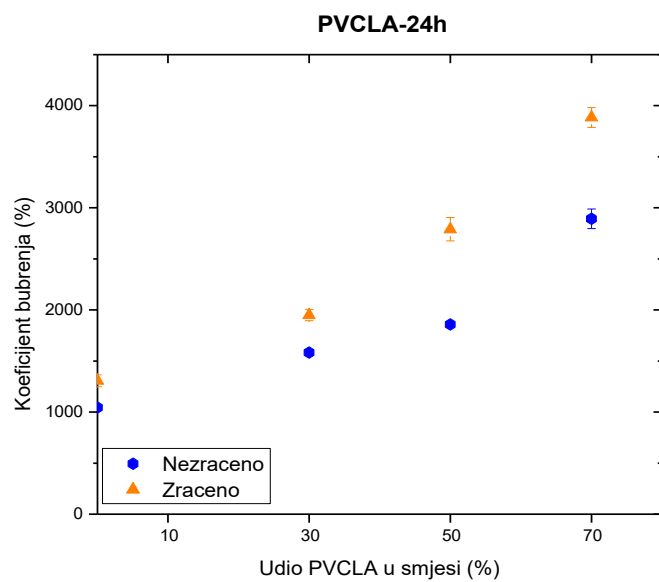
Postupak određivanje koeficijenta bubrenja isti je kao i u prethodnom poglavlju. Nakon ispitivanja više neotapala, odlučeno je da će se za sustav PVP-celuloza koristiti pare etanola, a za sustave PVCLA-celuloza i PDMAMEA-celuloza pare acetona. U parama tih neotapala gelirani su uzorci masenog omjera drugog polimera i celuloze 30/70, 50/50 i 70/30 te isti takvi uzorci koji su prethodno podvrgnuti dozi zračenja od 200 kGy. Za usporedbu je također parama acetona geliran uzorak hidrogela pripravljenog od 5 % otopine čiste celuloze koja je korištena za pripravu svih uzoraka.

4.2.2.1. Bubrenje uzoraka geliranih 24 h

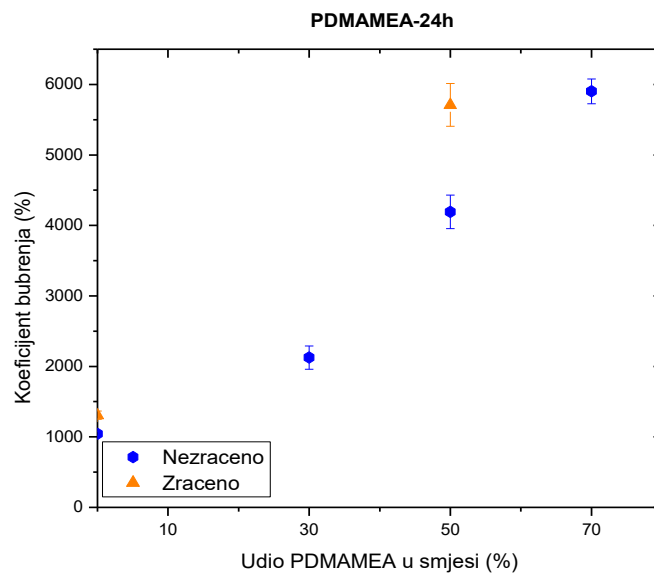
Na slikama 4.18-4.20. grafički su prikazani koeficijenti bubrenja hidrogelova s različitim udjelima celulozi dodanih polimera. Hidrogelovi su gelirani 24 h parama odgovarajućeg neotapala.



Slika 4.18 Bubrenje PVP-celuloza hidrogela s razliĉitim udjelom polimera sa i bez zraĉenja



Slika 4.19 Bubrenje PVCLA-celuloza hidrogela s razliĉitim udjelom polimera sa i bez zraĉenja



Slika 4.20 Bubrenje PDMAMEA-celuloza hidrogela s različitim udjelom polimera sa i bez zračenja

Kao što se može vidjeti u tablici 4.12, bubrenja hidrogela od čiste celuloze raste s 1044 % na 1307 % zračenjem. Kotel'nikova i suradnici pripravili su hidrogelove bolje sposobnosti zadržavanja vode (do 2500 %) fizikalnim umrežavanjem celuloze također otopljene u LiCl/DMAc otapalu.^[29] Mogući uzrok boljeg zadržavanja vode je to što su bile korištene otopine drugačije vrste celuloze koje su uz to bile nižih koncentracija te je geliranje provođeno na drugačiji način.

Tablica 4.12 Usporedba bubrenja zračenih i nezračenih uzoraka geliranih 24h

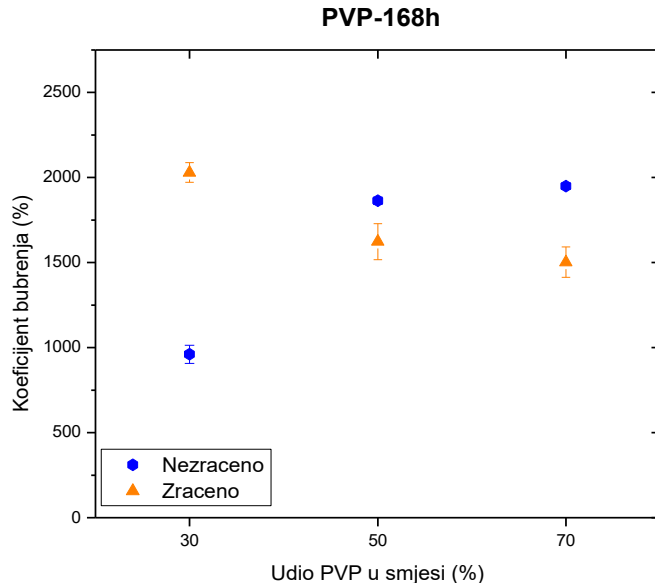
| | Nezračeni uzorci | Zračeno (200kGy) |
|-----------|------------------|------------------|
| Celuloza | 1044 % | 1307 % |
| PVP30 | 1205 % | 1881 % |
| PVP50 | 1877 % | 1777 % |
| PVP70 | 2370 % | 2177 % |
| PVCLA30 | 1583 % | 1949 % |
| PVCLA50 | 1859 % | 2791 % |
| PVCLA70 | 2892 % | 3885 % |
| PDMAMEA30 | 2125 % | / |
| PDMAMEA50 | 4193 % | 5691 % |
| PDMAMEA70 | 5902 % | / |

Kod dvokomponentnih uzoraka geliranih 24 sata povećanjem udjela polimera dodanog celulozi u

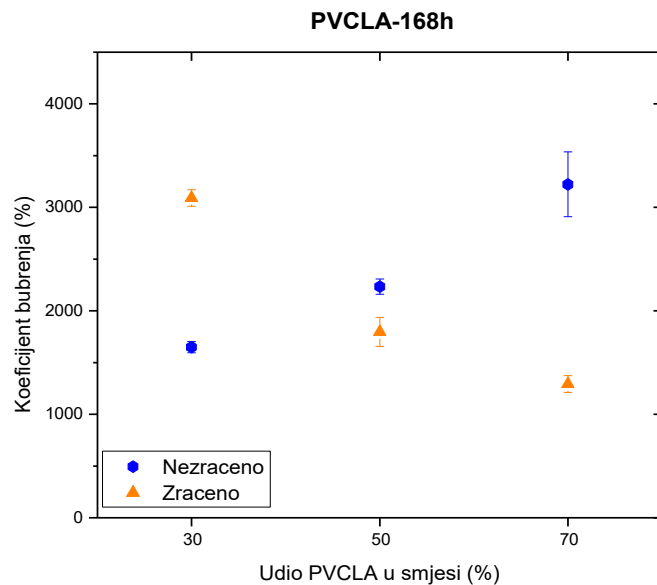
početnoj smjesi povećava se i koeficijent bubrenja. Uzorci PVP-celuloza daju najniže koeficijente bubrenja od 3 testirana sustava, pri čemu najmanji koeficijent ima uzorak PVP30 (1205 %) koji je i dalje veći od koeficijenta bubrenja čiste celuloze (1044 %). Kod gotovo svih uzoraka, uključujući hidrogel od čiste celuloze, bubrenje je veće kada su uzorci zračeni. Iznimke su PVP50 i PVP70 kod kojih zračeni uzorci nešto slabije bubre. Ta dva uzorka također su jedini uzorci kod kojih je udio polimera manji kada su podvrgnuti zračenju. Može se zaključiti da je za sustav PVP-celuloza koeficijent bubrenja najvjerojatnije koreliran s udjelom PVP-a u hidrogelu. Kod PVCLA-celuloza sustava bubrenje kao i udio polimera veći su kod zračenih uzoraka, a najveća razlika u bubrenju uočava se kod sustava PVCLA50 gdje je koeficijent bubrenja 50 % veći u zračenom uzorku. Za uzorak PDMAMEA50 zračenjem se bubrenje povećava s 4193 % na 5690 %.

4.2.2.2. Bubrenje uzoraka geliranih 168 h

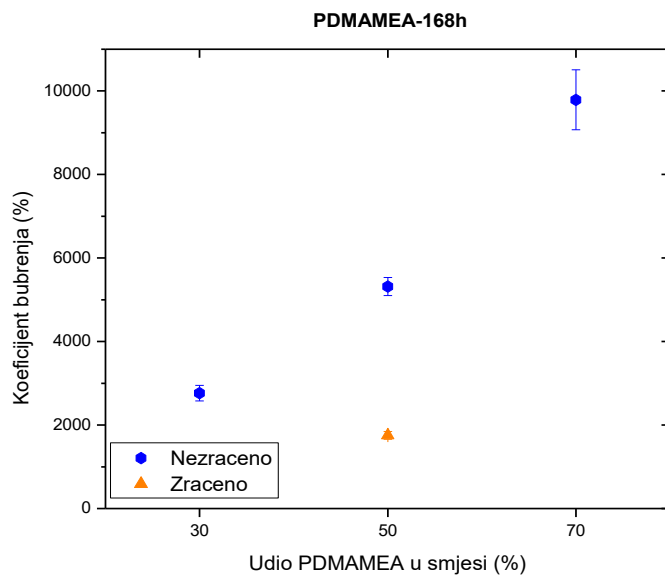
Na slikama 4.21-4.23. grafički su prikazani koeficijenti bubrenja hidrogelova s različitim udjelima celulozi dodanih polimera. Hidrogelovi su gelirani 24 h parama odgovarajućeg neotapala. U tablici 4.13 isti podaci su prikazani numerički.



Slika 4.21 Bubrenje PVP-celuloza hidrogela s različitim udjelom polimera sa i bez zračenja



Slika 4.22 Bubrenje PVCLA-celuloza hidrogela s različitim udjelom polimera sa i bez zračenja



Slika 4.23 Bubrenje PDMAMEA-celuloza hidrogela s različitim udjelom polimera sa i bez zračenja

Tablica 4.13 Usporedba bubrenja zračenih i nezračenih uzoraka geliranih 168 h

| | Nezračeni uzorci | Zračeno (200kGy) |
|-----------|---------------------|---------------------|
| Celuloza | 1233 % | 2479 % |
| PVP30 | 961 % | 2030 % |
| PVP50 | 1863 % | 1623 % |
| PVP70 | 1950 % | 1503 % |
| PVCLA30 | 1649 % | 3091 % |
| PVCLA50 | 2234 % | 1797 % |
| PVCLA70 | 3223 % | 1292 % |
| PDMAMEA30 | 2763 % | / |
| PDMAMEA50 | 5319 % | 1754 % |
| PDMAMEA70 | 9789 % | / |

Iz dobivenih podataka vidljivo je da svim hidrogelovima, uz iznimku PVP-celuloza sustava, koeficijenti bubrenja rastu s porastom vremena geliranja. Kao i kod uzoraka geliranih 24 h, kod svih nezračenih uzoraka vidljiv je trend porasta koeficijenta bubrenja s povećanjem udjela polimera dodanog celulozi u reakcijskoj smjesi.

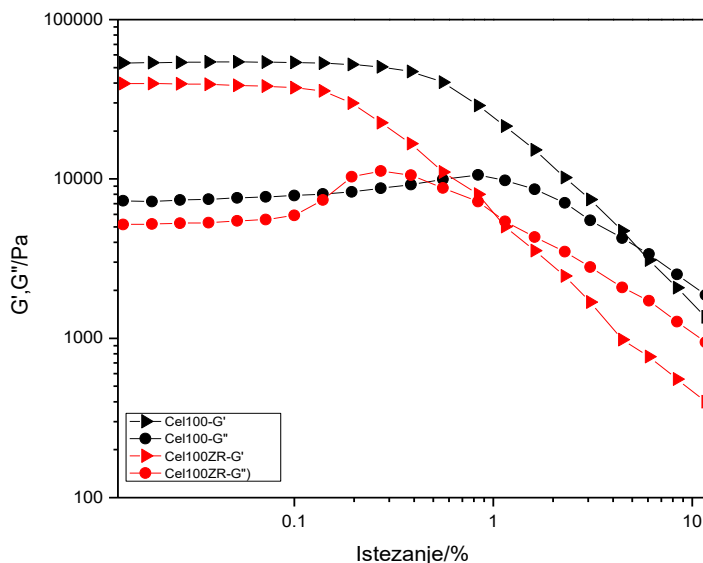
Za razliku od zračenih uzoraka geliranih 24 h, kod zračenih uzoraka geliranih 168 h bubrenje je slabije s povećanjem udjela dodanog polimera. Zračenjem se uzorcima PVP30 i PVCLA30 geliranim 168 h koeficijenti bubrenja udvostručuju, dok je kod uzoraka PVP50 i PVCLA50 bubrenje nešto slabije za zračene uzorke, a kod uzoraka PVP70 i PVCLA70 bubrenje postaje znatno slabije kada su uzorci zračeni. Bubrenje uzorka PVCLA70 smanjuje se s 3223 % za nezračeni uzorak na 1292 % za zračeni. Za zračene uzorke PDMAMEA-celuloza nije moguće utvrditi ovisnost bubrenja o sastavu smjese pošto je zračen samo uzorak PDMAMEA50. Kod tog uzorka zračenjem je došlo do smanjenja bubrenja s 5319 % na 1754 % što je suprotno od istog uzorka geliranog 24 h kod kojeg se bubrenje povećalo zračenjem.

4.3. Određivanje reoloških svojstava

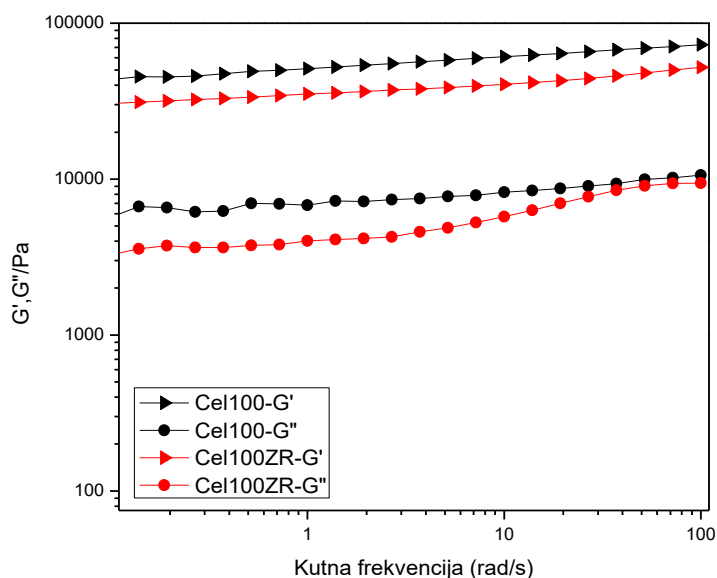
Kako bi se dobili podaci o reološkim svojstvima koja su povezana s umreženosti za hidrogelove, određivane su ovisnosti modula gubitka i pohrane o istezanje i o kutnoj frekvenciji. Mjerenja na reometru provedena su samo za uzorke gelirane 7 dana pošto su generalno bili čvršći od onih geliranih 1 dan što je utvrđeno rukovanjem. Reološka svojstva nisu određivana za uzorak PDMAMEA70 niti za zračene uzorke osim čiste celuloze pošto su ti uzorci bili prekrhki za mjerenje.

Za gelove je tipično da su moduli G' i G'' u ovisnosti o kutnoj frekvenciji paralelni te da je kut δ konstantan i iznosi od 0 do 45° odnosno $\tan\delta$ od 0 do 1. Manji kut δ odnosno manji $\tan\delta$ ukazuje na elastičniji materijal. Kod hidrogelova, podaci o modulima gubitka i pohrane mogu ukazati na umreženost pošto su viši G' i G'' povezani s boljim umreženjem u hidrogelu. Istezanje pri kojem dolazi do naglog pada i presijecanja krivulja G' i G'' predstavlja točku u kojoj dolazi do kidanja umrežene strukture.^[30]

Na slikama 4.24 i 4.25 grafički su prikazani rezultati reoloških mjerenja provedenih na zračenom i nezračenom hidrogelu od čiste celuloze.



Slika 4.24 Ovisnost G' i G'' o istezanju za zračeni i nezračeni hidrogel čiste celuloze



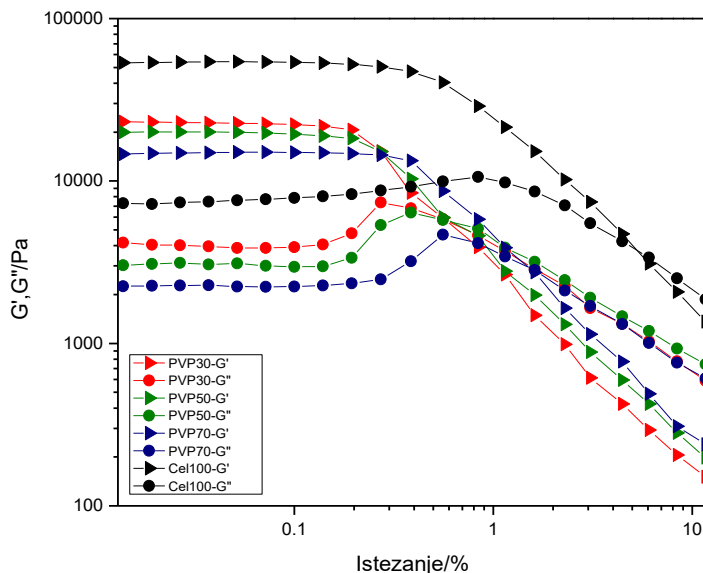
Slika 4.25 Ovisnost G' i G'' o kutnoj frekvenciji za zračeni i nezračeni hidrogel čiste celuloze

Vrijednosti $\tan\delta$ za hidrogel od čiste celuloze niske su i rastu od 0,131 do 0,146 u mjernom području od 0-100 rad/s. Varma i suradnici uočili su slične vrijednosti $\tan\delta$ kod hidrogelova pripremljenih homogenizacijom 1,0-2,0 % celuloze u vodi iako su vrijednosti samih modula gubitka i pohrane bile znatno niže. Također su zamijetili da elastični modul i linearno viskoelastično područje rastu s porastom udjela celuloze.^[31]

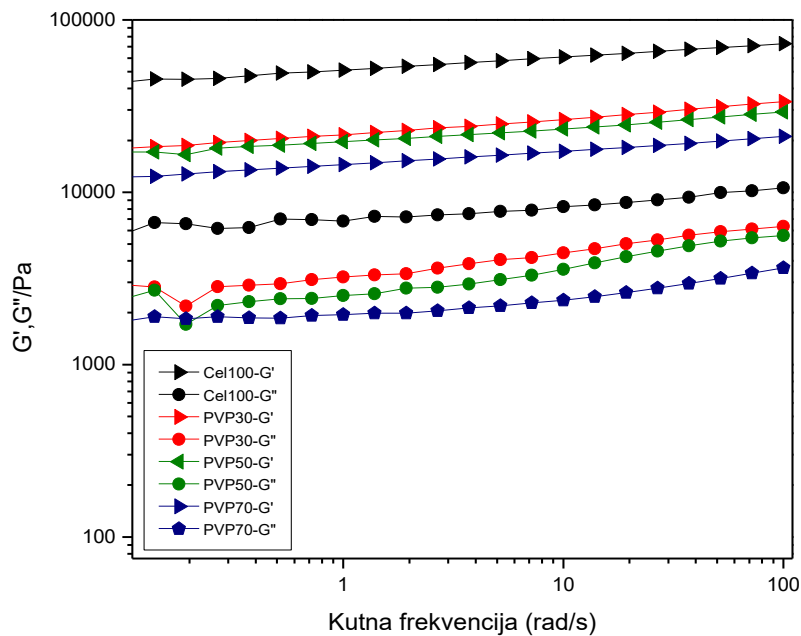
Zračenjem iste otopine celuloze prije geliranja dobiva se hidrogel sa znatno nižim G' i G'' što se može vidjeti na slikama 4.24 i 4.25. Do naglog pada i presijecanja G' i G'' u hidrogelu od čiste celuloze dolazi pri istezanju od 5,28 % dok je kod hidrogela pripremljenog od iste, ali prethodno zračene smjese točka presijecanja pri 1,01 %. To je u skladu s rezultatima bubrenja gdje stupanj bubrenja poraste kod zračene celuloze, što se može uzeti kao indirektni pokazatelj smanjenog broja točaka umreženja u hidrogelu. Iz toga se može zaključiti da se zračenjem nije poboljšalo umrežavanje celuloze već je došlo do degradacije polimernih lanaca. Ostali zračeni uzorci su najvjerojatnije iz istog razloga prekrhki za mjerenje. Moguće je da je doza zračenja od 200kGy bila previsoka ili je korištena preveliki intenzitet zračenja.

Na slikama 4.26 i 4.27 grafički su prikazani rezultati reoloških mjerenja provedenih na nezračenim uzorcima hidrogelova PVP-celuloza različitih sastava. Za usporedbu su također dodani rezultati

nezračenog hidrogela od čiste celuloze.



Slika 4.26 Ovisnost G' i G'' o istezanju za sustav PVP-celuloza

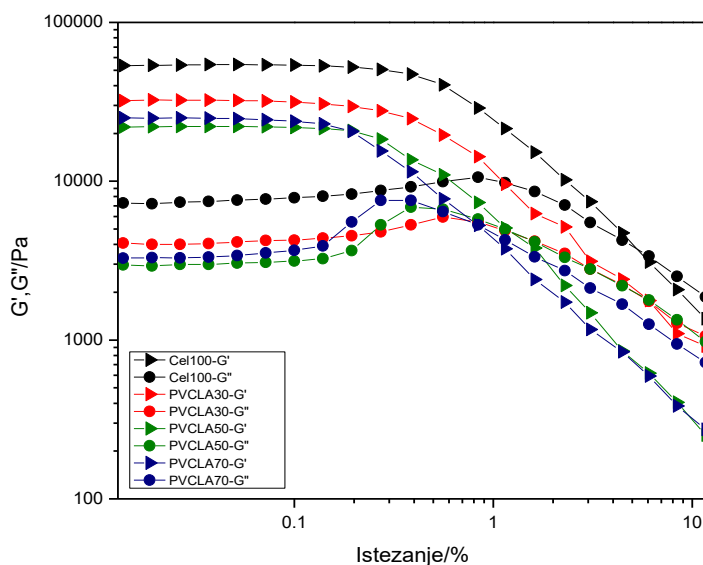


Slika 4.27 Ovisnost G' i G'' o kutnoj frekvenciji za sustav PVP-celuloza

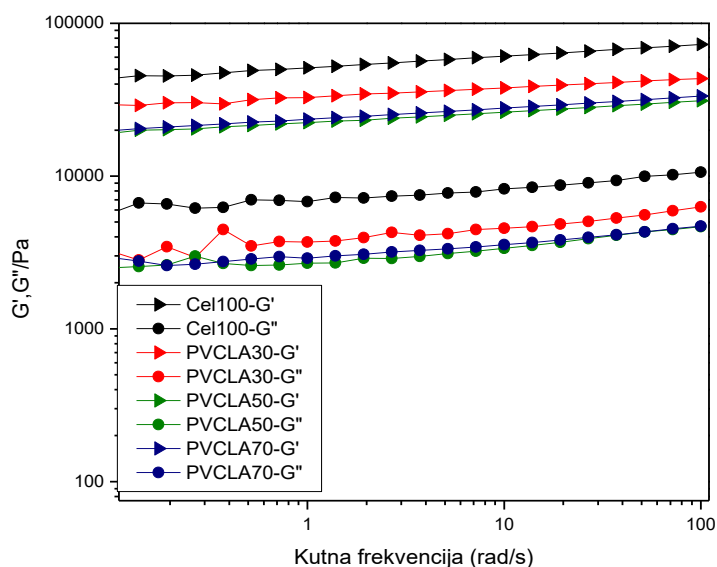
Kod uzoraka PVP-celuloza čiji su rezultati prikazani na slikama 4.26 i 4.27, G' i G'' se smanjuju s

povećanjem udjela PVP-a u reakcijskoj smjesi iz čega se može zaključiti da se s porastom udjela poli(vinil-pirolidona) najvjerojatnije smanjuje umreženje hidrogela. To se slaže s podacima o bubrenju za isti sustav, hidrogelovi s više PVP-a bolje bubre što ukazuje na manju umreženost. Za taj sustav istežanje pri kojem dolazi do presijecanja modula odnosno do kidanja polimerne mreže raste s porastom udjela PVP-a što znači da hidrogel postaje elastičniji. Za uzorak PVP30 istežanje presijecanja iznosi 0,57 % dok je za uzorak PVP70 1,5 % što je i dalje znatno manje od hidrogela čiste celuloze.

Na slikama 4.28 i 4.29 grafički su prikazani rezultati reoloških mjerenja provedenih na nezračenim uzorcima hidrogelova PVCLA-celuloza različitih sastava.



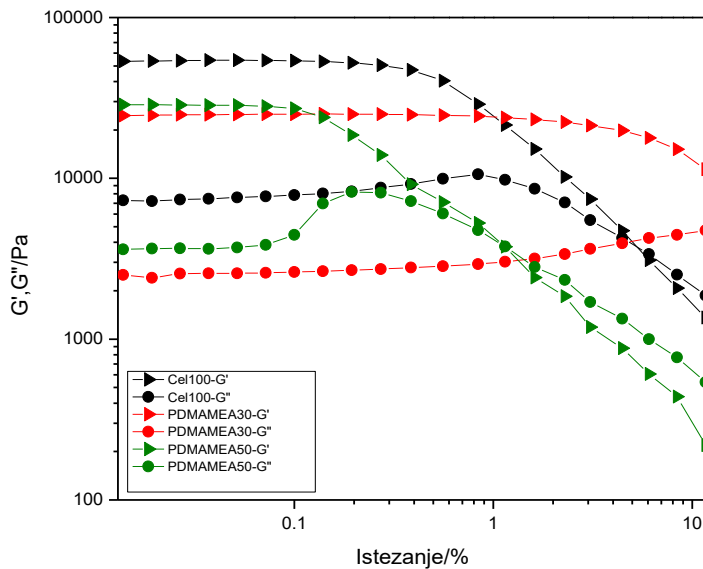
Slika 4.28 Ovisnost G' i G'' o istežanju za sustav PVCLA-celuloza



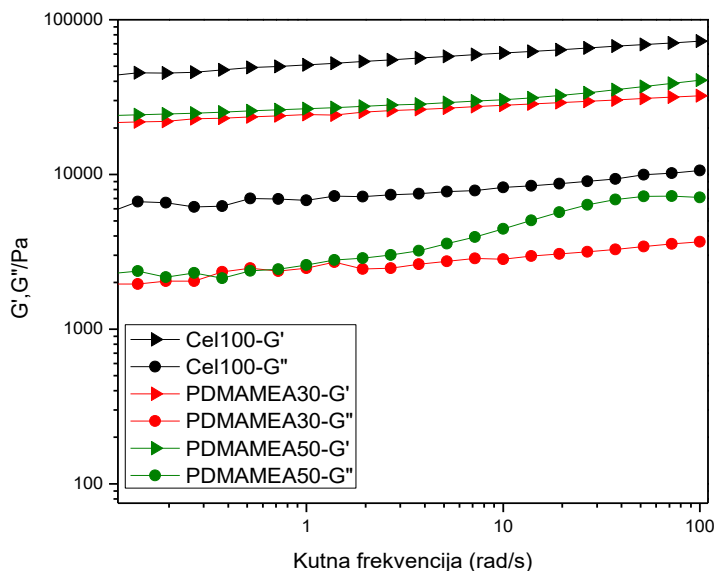
Slika 4.29 Ovisnost G' i G'' o kutnoj frekvenciji za sustav PVCLA-celuloza

Kod sustava PVCLA-celuloza uzorak PVCLA30 ima najveće G' i G'' te također pokazuje najmanje bubrenje što upućuje na najbolju umreženost. Moduli i kompleksna viskoznost uzorka PVCLA70 veći su nego za uzorak PVCLA50 što je neočekivano s obzirom da uzorak PVCLA70 bubri gotovo 50 % intenzivnije. Trend promjene ključne točke istezanja sa sastavom suprotan je od onog za sustav PVP-celuloza. Kod uzorka PVCLA30 do presijecanja modula dolazi pri istezanju od 6,20 %, a u uzorku PVCLA70 pri 0,83 % što znači da s povećanjem udjela PVP-a uzorak postaje manje rastezljiv.

Na slikama 4.30 i 4.31 grafički su prikazani rezultati reoloških mjerenja provedenih na nezračenim uzorcima hidrogelova PDMAMEA-celuloza različitih sastava.



Slika 4.30 Ovisnost G' i G'' o istezanju za sustav PDMAMEA-celuloza



Slika 4.31 Ovisnost G' i G'' o kutnoj frekvenciji za sustav PDMAMEA-celuloza

Kod sustava PDMAMEA-celuloza uzorak PDMAMEA50 pokazuje veće G' i G'' što ukazuje na bolje umreženje iako mu je intenzitet bubrenja dvostruko veći od uzorka PDMAMEA30. Istezanje pri kojem dolazi do kidanja mreže hidrogela za uzorak PDMAMEA50 iznosi 1,15 % dok je uzorak

PDMAMEA30 iznimno rastezljiv i ne dolazi do presijecanja modula u mjernom području (0-10 % istezanja).

U tablici 4.14 prikazani su podaci o reološkim svojstvima svih mjerenih hidrogelova. Kompleksna viskoznost i $\tan\delta$ svih hidrogelova prikazani su pri kutnoj brzini od 1 rad/s za lakšu usporedbu.

Tablica 4.14 Ključni podaci za mjerene hidrogelove

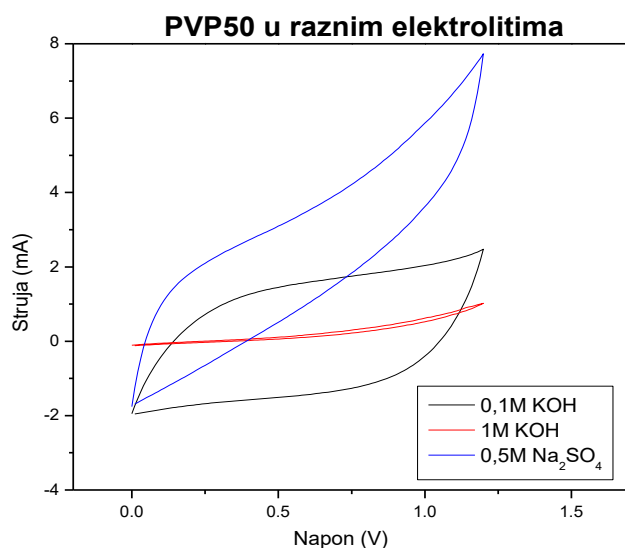
| Uzorak | Presjecanje G' i G'' / % | Kompleksna viskoznost (1rad/s) / Pas | $\tan\delta$ (1 rad/s) |
|-----------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| Cel100 | 5,28 | 51496 | 0,133 |
| Cel100ZR | 1,01 | 35322 | 0,115 |
| PVP30 | 0,57 | 21783 | 0,150 |
| PVP50 | 0,63 | 19834 | 0,128 |
| PVP70 | 1,50 | 14594 | 0,135 |
| PVCLA30 | 6,20 | 32812 | 0,114 |
| PVCLA50 | 1,22 | 22518 | 0,121 |
| PVCLA70 | 0,83 | 23708 | 0,123 |
| PDMAMEA30 | / | 24518 | 0,102 |
| PDMAMEA50 | 1,15 | 26710 | 0,098 |

Kod svih testiranih uzoraka $\tan\delta$ je između 0 i 1 u cijelom testiranom području frekvencija (0-100 rad/s) što ukazuje na ponašanje poput krutine odnosno gela. Svim uzorcima moduli G' i G'' paralelni su u mjerenom području frekvencije što također ukazuje na ponašanje poput gela.

Kao što je vidljivo na slikama 4.24-4.31 i tablici 4.14, daleko najveće module gubitka i pohrane te također kompleksnu viskoznost imaju hidrogelovi pripremljeni od čiste celuloze iz čega se može zaključiti da je kod tih hidrogelova došlo do najintenzivnijeg umrežavanja polimernih lanaca. Za razliku od celuloznog hidrogela, svi dvokomponentni hidrogelovi bili su donekle mutni što može ukazati na razdvajanje polimera u više faza. Pojava više faza može utjecati na reološka svojstva gela. Od dvokomponentnih hidrogelova najveću kompleksnu viskoznost ima uzorak PVCLA30. Uz to, za taj uzorak također je potrebno istezanje od 6,20 % da bi došlo do raspada strukture što je više nego kritično istezanje za hidrogel od čiste celuloze. Najveće istezanje od svih mjerenih uzoraka može podnijeti hidrogel PDMAMEA30 kod kojeg točka raspadanja umrežene strukture nije u mjernom području. Hidrogel PDMAMEA30 također ima nisku vrijednosti $\tan\delta$ što ukazuje na visoku elastičnost.

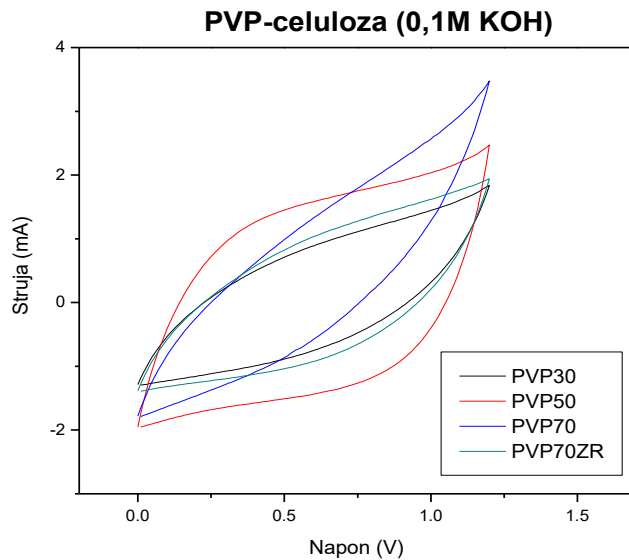
4.4. Ciklička voltametrija

Ispitivanje uzoraka hidrogela cikličkom voltametrijom provedeno je u području napona -1,2 V do 1,2 V. Brzina promjene napona iznosi 50 mV/s. Mjerenja su provedena na hidrogelovima geliranim 168 h koji su prethodno bili uronjeni u otopini elektrolita. Kao elektrolit je testirana 0,5 M otopina natrijevog sulfata te 0,1 M i 1 M otopine kalijevog hidroksida. Uzorcima hidrogelova dimenzija $1 \times 1 \text{ cm}^2$ prije mjerenja je uklonjen višak elektrolita s površine te su smješteni između dviju grafenskih pločica istih dimenzija pazeći da se osigura što bolji kontakt između grafena i hidrogela. Masa osušene grafenske pločice koja predstavlja aktivni materijal iznosi približno 1 mg te je u odnosu na tu masu računat relativni kapacitet.



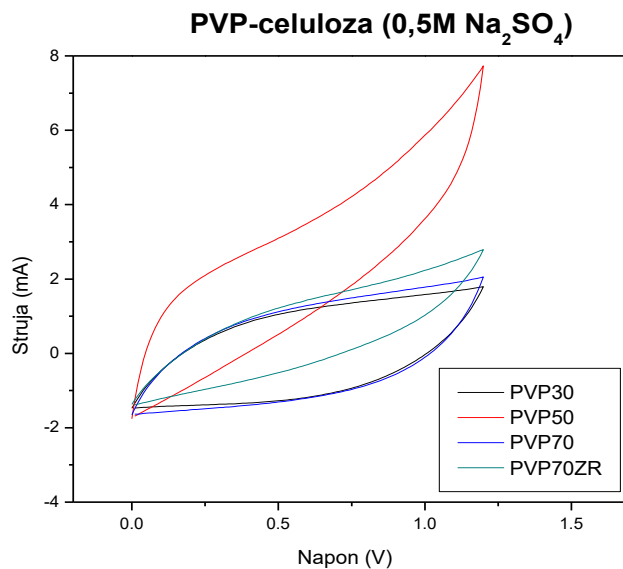
Slika 4.32 Ciklički voltamogrami uzorka PVP30 u različitim elektrolitima

Kao što se vidi na slici 4.32, snimanjem cikličkog voltamograma za uzorak PVP30 u 1 M otopini KOH dobiveni relativni kapacitet koji je proporcionalan površini unutar krivulje, izuzetno je nizak. Preliminarnim testiranjem zaključeno je da se i za druge sustave korištenjem 1 M KOH dobiva lošiji odaziv nego za isti elektrolit koncentracije 0,1 M. Moguće je da je koncentracija od 1 M previsoka te će se iz tog razloga za ostale uzorke prilikom snimanja koristiti otopina KOH koncentracije 0,1M.



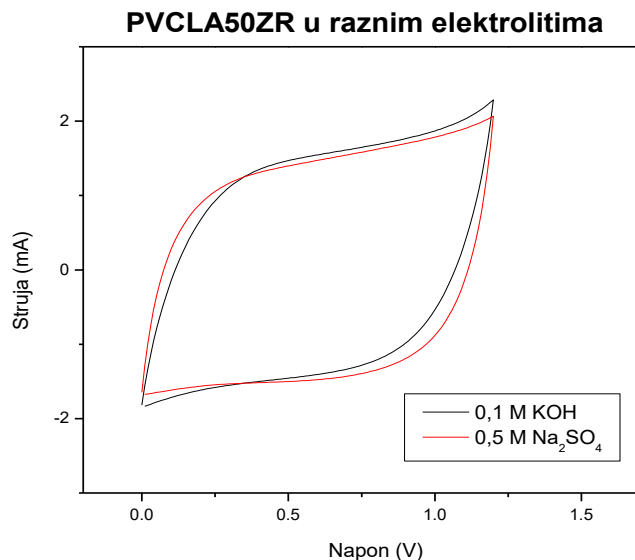
Slika 4.33 Ciklički voltamogrami za sustav PVP-celuloza u elektrolitu 0,1M KOH

Kao što se može vidjeti na slici 4.33, relativni kapacitet čini se zavisano od udjela PVP-a u smjesi. Najveći relativni kapacitet u 0,1 M KOH ima uzorak PVP50 i iznosi $23,41 \text{ Fg}^{-1}$. Taj hidrogel također pokazuje najkonstantniju struju i ima odziv najbliži pravokutniku što ukazuje na pseudokapacitivno ponašanje. Kod ostalih uzoraka relativni kapaciteti su slični i niži te dolaze do intenzivnijeg kontinuiranog porasta struje što je posljedica otpora nastalog prilikom nabijanja elektrokemijskog dvosloja.



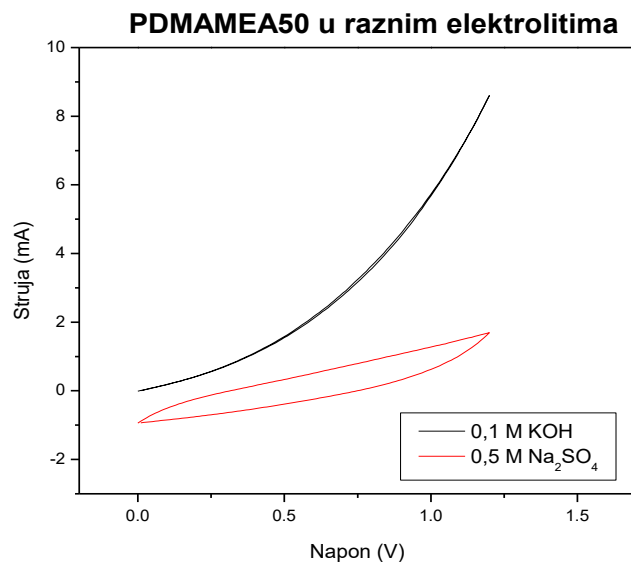
Slika 4.34 Ciklički voltamogrami za sustav PVP-celuloza u elektrolitu 0,5M Na_2SO_4

Od uzorka PVP-celuloza mjerenih u 0,5 Na₂SO₄ elektrolitu, najbolji se čine PVP30 i PVP70 pošto su im struje najkonstantnije što ukazuje na najniže otpore nabijanju dvosloja, slika 4.34. Uzorak PVP50 ponovo daje najveći specifični kapacitet od 22,82 Fg⁻¹ međutim dolazi do kontinuiranog porasta struje kroz cijelo mjerno područje. Specifični kapacitet uzorka PVP30 iznosi 17,14 Fg⁻¹ dok za uzorak PVP70 iznosi 18,71 Fg⁻¹.



Slika 4.35 Ciklički voltamogrami uzorka PVCLA50ZR u različitim otopinama elektrolita

Od uzoraka sustava PVCLA-celuloza, najbolje odazive pokazao je uzorak PVCLA50ZR čiji je ciklički voltamogram prikazan na slici 4.35. Odaziv je pravokutnog oblika te je sličan u oba elektrolita. Struja je također prilično konstantna i slična u oba slučaja. Relativni kapacitet tog uzorka u Na₂SO₄ iznosi 24,78 Fg⁻¹, a u 0,1 M KOH nešto je niži i iznosi 23,49 Fg⁻¹.



Slika 4.36 Ciklički voltamogrami uzorka PDMAMEA50 u različitim otopinama elektrolita

Odaziv hidrogela PDMAMEA50 najlošiji je od svih mjerenih uzoraka, slika 4.36. U KOH relativni kapacitet nije moguće odrediti dok je u Na₂SO₄ vrlo nizak i iznosi 5.87 Fg⁻¹. U oba slučaja dolazi do pojave visokih otpora pošto struja kontinuirano raste iako je porast niži za hidrogel mjeren u Na₂SO₄.

4.5. Određivanje strukture pretražnom elektronskom mikroskopijom

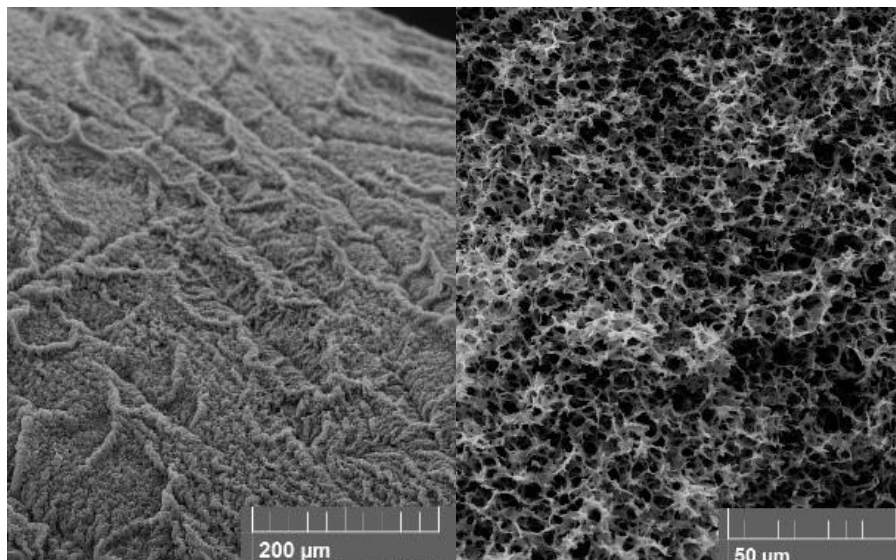
Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) korištena je za određivanje strukture i poroznosti hidrogelova. Uzorci hidrogelova prethodno su osušeni ekstrakcijom zamrzavanjem, a neki uzorci sušeni su i u sušioniku kako bi se utvrdila razlika u morfologiji primjenom različitih metoda sušenja. Uzorcima koji su sušeni u sušioniku značajno se smanjio volumen pa se očekuje da će ti uzorci biti zbijeniji. SEM tehnikom analizirani su samo uzorci gelirani 168 sati.

4.5.1. Uzorci sušeni ekstrakcijom zamrzavanjem

Za snimanje elektronskom mikroskopijom odabrani su zračeni i nezračeni uzorci koji sadrže 30 i 70 mas% dodanog polimera kako bi se ustanovila razlika u morfologiji s promjenom sastava te s prethodnim zračenjem reakcijske smjese. Kako bi se što bolje očuvala morfologija nabubrenih hidrogelova, uzorci su prethodno sušeni ekstrakcijom zamrzavanjem.

4.5.1.1 Sustav PVP-celuloza

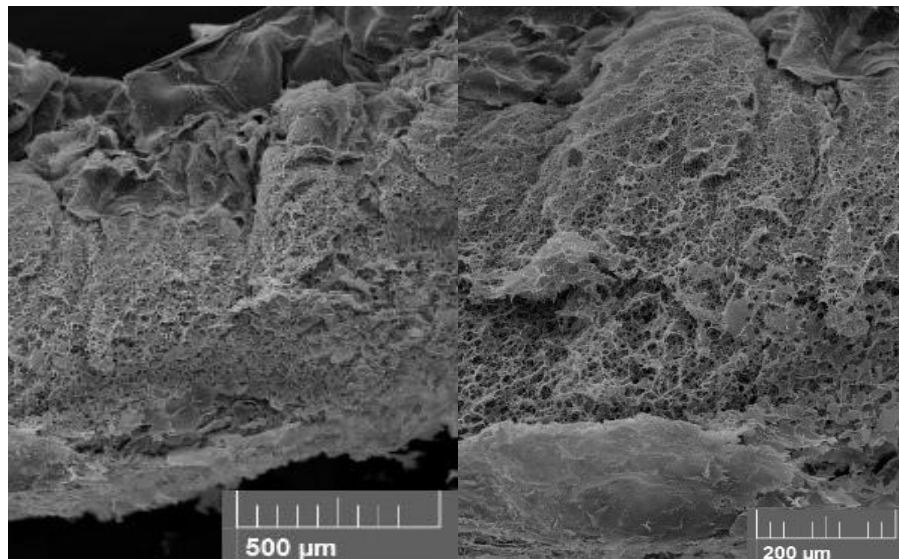
Na slikama 4.37-4.39 prikazani su SEM mikrografi uzoraka PVP-celuloza.



Slika 4.37 SEM mikrograf uzorka PVP70

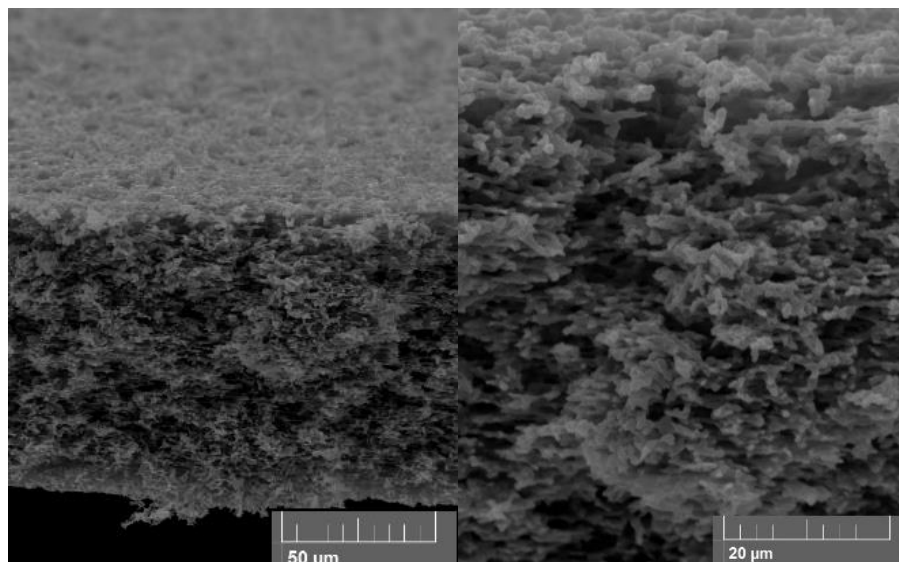
Na slici 4.37 može se vidjeti morfologija hidrogela PVP70, lijevo je vidljiva površina hidrogela dok je desno dana snimka poprečnog presjeka. Vanjska površina hidrogela smežurana je i nisu

jasno vidljive pore. U unutrašnjosti uzorka dobro je vidljiva vrlo porozna struktura s porama relativno uniformnog promjera oko 7 mikrometara.



Slika 4.38 SEM mikrograf uzorka PVP30ZR

Na slici 4.38 vidljiv je SEM mikrograf uzorka hidrogela priređenog iz zračene smjese koja je sadržavala 30 % PVP-a. Pore ovog uzorka približnog su promjera 10 mikrona, a izgled pora vrlo je sličan uzorku PVP70. Uzorak PVP30ZR također pokazuje najveće bubrenje i najniži udio PVP-a od svih uzoraka sustava PVP-celuloza.

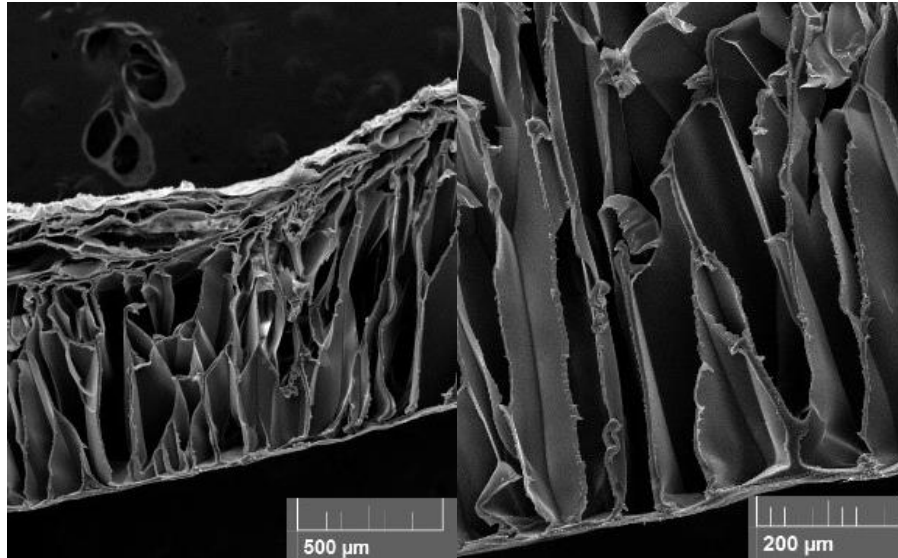


Slika 4.39 SEM mikrograf uzorka PVP70ZR

Na slici 4.39 mogu se vidjeti pore uzorka PVP70ZR koje su promjera oko 2 mikrometara što je znatno manje od istog uzorka koji nije zračen kao i od uzorka PVP30ZR. Moguće objašnjenje njegove znatno drugačije strukture, koju odlikuje prisustvo ujednačenih pora najmanjih dimenzija vjerojatno je povezano s najvećim udjelom PVP-a, kao što je pokazala FTIR analiza.

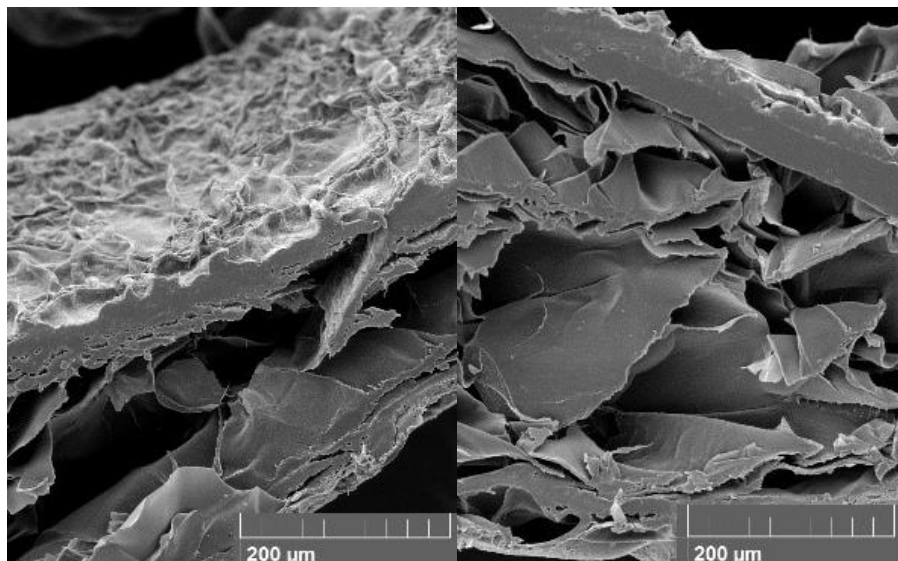
4.5.1.2 Sustav PVCLA-celuloza

Na slikama 4.40-4.42 prikazani su SEM mikrografi uzoraka PVCLA-celuloza.



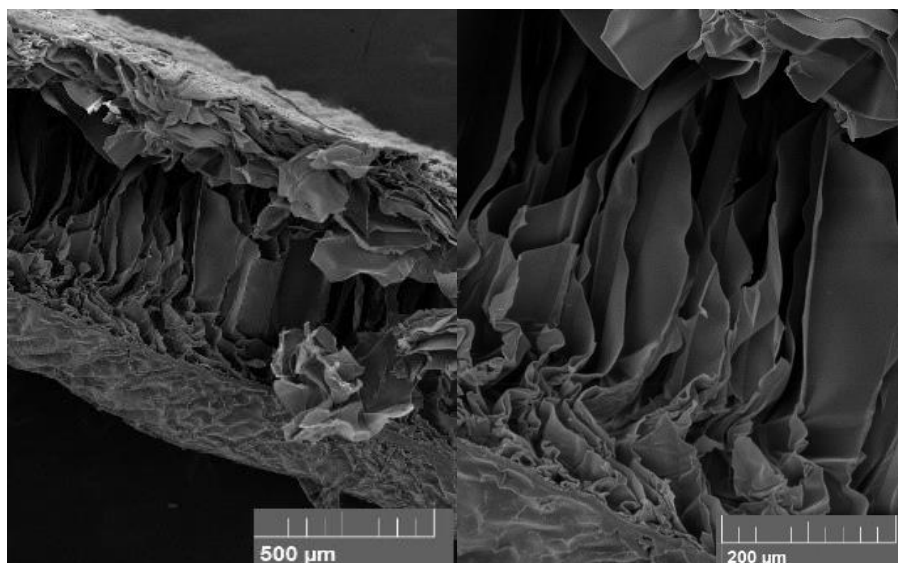
Slika 4.40 SEM mikrograf uzorka PVCLA30

Morfologija uzorka sustava PVCLA-celuloze znatno je drugačija od morfologije hidrogelova PVP-celuloza. Veličina pora uzorka PVCLA30 prikazanog na slici 4.40 je u rasponu 50-100 mikrometara i nije uniformna. Pore su sačinjene od relativno debelih i ravnih stijenki za razliku od spužvaste morfologije hidrogelova PVP-celuloza



Slika 4.41 SEM mikrograf uzorka PVCLA30ZR

Uzorak PVCLA30ZR također ima sličnu morfologiju i veličinu pora kao i prethodno promatrani uzorak istog sustava. Razlika kod PVCLA30ZR hidrogela je u pojavi deblje "kore" na površini.

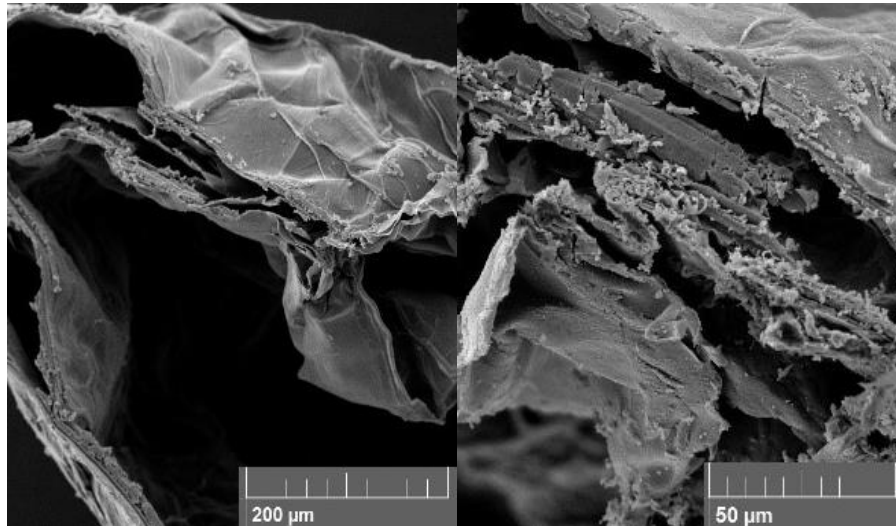


Slika 4.42 SEM mikrograf uzorka PVCLA70

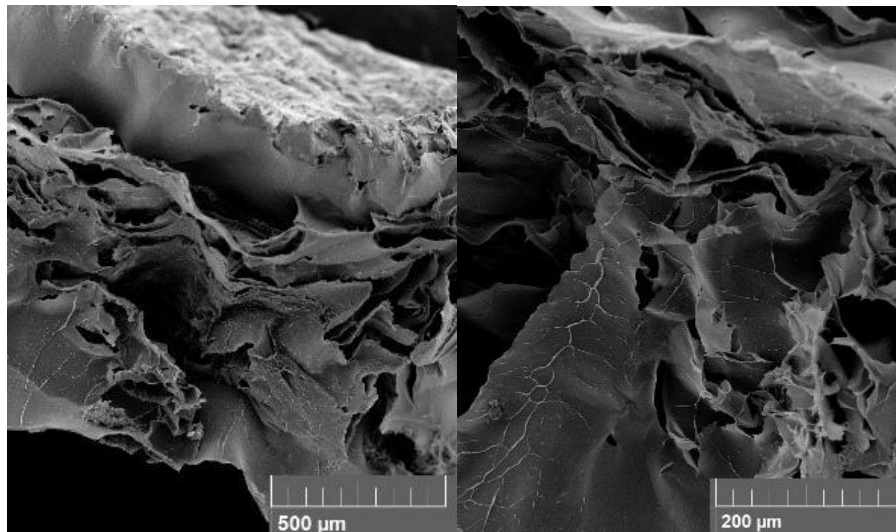
Uzorak PVCLA70 prikazan na slici 4.42 pokazuje sličnu morfologiju i veličinu pora kao i prethodna dva uzorka. Veličina pora manje je uniformna od uzorka PVCLA30 i stijenke pora se čine tanjim.

4.5.1.3 Sustav PDMAMEA-celuloza

Na slikama 4.43 i 4.44 prikazani su SEM mikrografi uzoraka hidrogelova PDMAMEA-celuloza.



Slika 4.43 SEM mikrograf uzorka PDMAMEA30

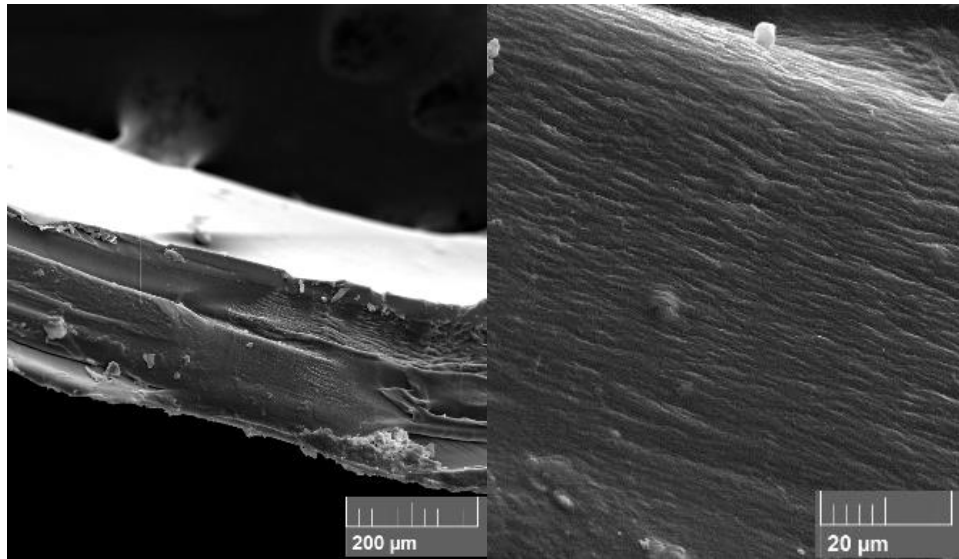


Slika 4.44 SEM mikrograf uzorka PDMAMEA70

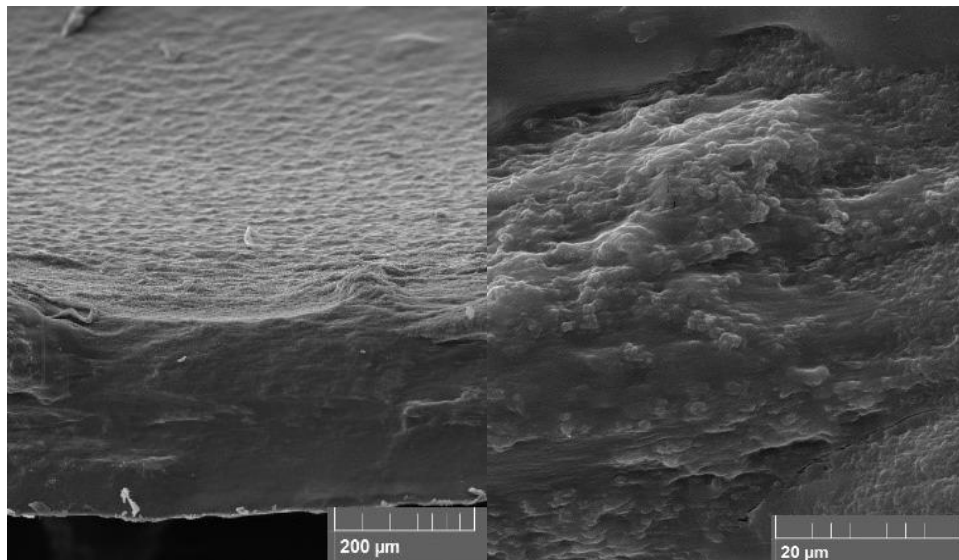
Kao što je vidljivo na slikama 4.43 i 4.44, hidrogel PDMAMEA-celuloza formira pore sličnog ali manje uniformnog promjera u usporedbi sa sustavom PVCLA-celuloza. Ovdje se uopće ne uočava orijentacija pora za razliku od prethodnog sustava. U strukturi hidrogela PDMAMEA70 ima više praznog prostora od hidrogela PDMAMEA30 što je najvjerojatnije povezano sa znatno većim bubrenje hidrogela s više PDMAMEA.

4.5.2. Uzorci sušeni u sušioniku

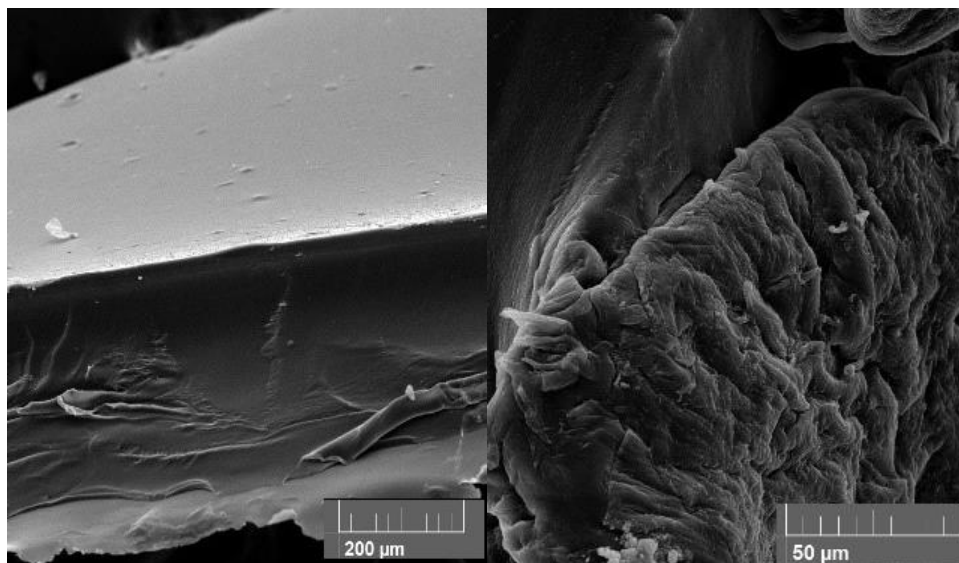
Na slikama 4.45-4.49 prikazani su SEM mikrografi uzoraka hidrogelova prethodno osušenih u sušioniku pri atmosferskom tlaku.



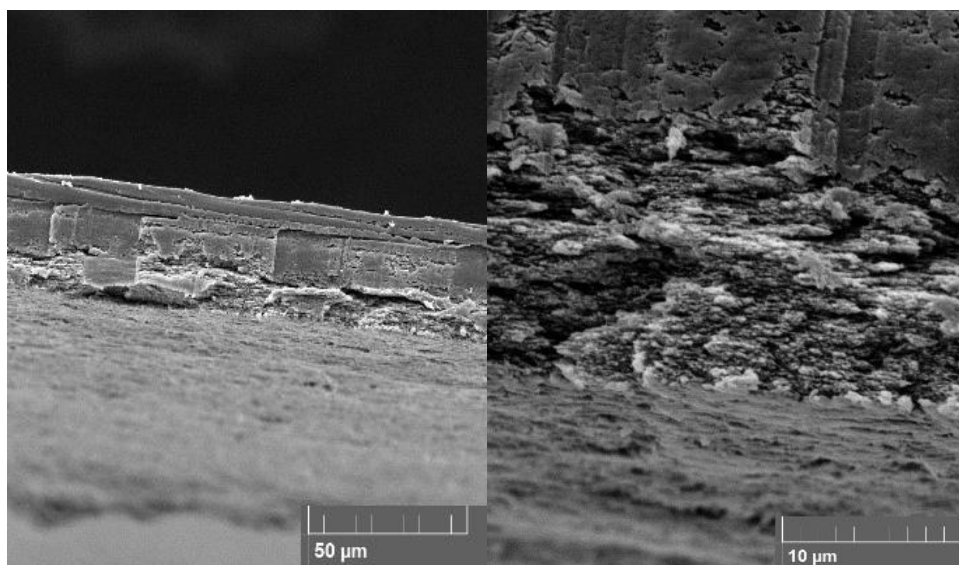
Slika 4.45 SEM mikrograf uzorka PVP30



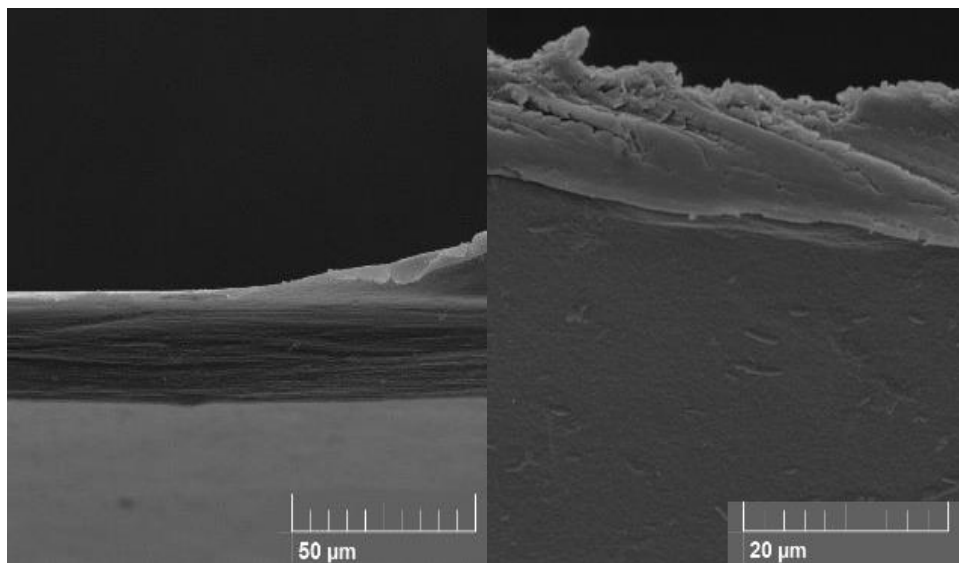
Slika SEM 4.46 mikrograf uzorka PVP30ZR



Slika 4.47 SEM mikrograf uzorka PVCLA30



Slika SEM 4.48 mikrograf uzorka PVCLA30ZR



Slika 4.49 SEM mikrograf uzorka PDMAMEA70

SEM mikrografi uzoraka sušenih u sušioniku pri atmosferskom tlaku pokazuju bitno drugačiju strukturu u usporedbi s uzorcima sušenim pod vakuumom. Ovdje se pretežito uočavaju homogene, kompaktne strukture. Glatka površina vidljiva je na gotovo svim hidrogelovima sušenim u atmosferskom sušioniku. Primjerice kod uzorka PVP30ZR prikazanog na slici 4.46 vidljivo je da je došlo do sljepljivanja pora, a posebno je dobro vidljivo kod uzorka PDMAMEA70 na slici 4.49. Uzorci PVCLA30 i PVCLA30ZR imaju nešto hrapaviju površinu poprečnog presjeka, slike 4.37 i 4.38.

5. ZAKLJUČCI

Uspješno su sintetizirana 3 sustava celuloznih hidrogelova u kojima je celulozi dodano 30, 50 ili 70 % drugog polimera. Kao polimer s kojim je modificiran celulozni hidrogel, korišteni su prethodno sintetizirani poli(vinil-pirolidon) (PVP), poli(*N*-vinilkaprolaktam) (PVCLA) i poli(dimetilaminoetil-metakrilat) (PDMAMEA). Hidrogelovi su gelirani 1 i 7 dana u neotapalu odabranom preliminarnim testiranjem. Također, gelirani su uzorci koji su prethodno podvrgnuti γ -zračenju doze 200 kGy s namjerom pospješivanja ugradnje drugog polimera .

Povećanjem vremena geliranja s 1 na 7 dana dobiveni su čvršći i postojaniji hidrogelovi koji su također imali slične ili veće koeficijente bubrenja. Iz tog razloga, većina analiza provedena je samo na uzorcima geliranim 7 dana dok su uzorcima geliranim 1 dan određeno samo bubrenje i sastav. Uzorcima su osim bubrenja i sastava određena reološka svojstva, morfologija te su snimljeni ciklički voltamogrami u različitim elektrolitima.

- Pretražnom elektronskom mikroskopijom u sustavu PVP-celuloza primijećene su uniformne pore promjera približno 2-10 mikrometara. Najmanji promjer pora primjećuje se kod uzorka PVP70ZR koji također sadrži najviše PVP-a od svih uzoraka geliranih 7 dana i uz to bubri najslabije od svih zračenih uzoraka PVP-celuloza. Uzorci PVP70 i PVP30ZR imaju sličan promjer i izgled pora te im je uz to sličan i koeficijent bubrenja. Koeficijenti bubrenja nezračenih hidrogelova PVP-celuloza rastu s porastom udjela PVP-a te su kod uzorka PVP70 približno dvostruko veći od uzorka PVP30. Zračenjem uzorka PVP30 znatno se povećava bubrenje, ali se upola smanjuje udio PVP-a. Kod uzoraka PVP50 i PVP70 zračenje ima suprotan učinak, raste udio PVP-a, ali se sposobnost bubrenja smanjuje.

Reološka mjerenja koja su provedena samo na nezračenim uzorcima geliranim 7 dana pokazuju da hidrogelovi s većim udjelom PVP-a mogu podnijeti veće istezanje. Uz to im se smanjuje kompleksna viskoznost što su indikatori manje umreženosti. U svim uzorcima PVP-celuloza maksimalno istezanje i kompleksna viskoznost nekoliko puta su niži od onih za hidrogel od čiste celuloze.

- Kod sustava PVCLA-celuloza veličina pora znatno je veća u usporedbi s PVP-celuloza sustavom i iznosi približno 50-100 mikrometara te se ne zamjećuje značajna razlika u morfologiji s promjenom sastava reakcijske smjese. Hidrogelovi PVCLA-celuloza također generalno bolje bubre od sustava PVP-celuloza. Zamijećeni blagi porast udjela PVCLA s porastom udjela istog

polimera u smjesi nije linearan. Zračenjem u sustavu PVCLA-celuloza nisu dobiveni hidrogelovi s većim udjelom polimera niti se značajno promijenila morfologija. Kod nezračenih PVCLA hidrogelova bubrenje raste s porastom udjela dodanog polimera dok se zračenim uzorcima bubrenje smanjuje s porastom udjela PVCLA u reakcijskoj smjesi.

Reološka mjerenja pokazala su da se s povećanjem udjela PVCLA smanjuje maksimalno istežanje i kompleksna viskoznost što ukazuje na smanjenje umreženosti i čvrstoće.

- Kod uzoraka PDMAMEA-celuloza, SEM pokazuje manje uređenu strukturu od hidrogelova PVCLA-celuloza, ali sa sličnim promjerima pora. Bubrenje tog sustava najveće je od sva tri sustava i raste približno proporcionalno s porastom udjela PDMAMEA u reakcijskoj smjesi. Udjeli PDMAMEA u dobivenim hidrogelovima izuzetno su niski kod svi sastava i nisu se znatno povećali zračenjem.

Reološka mjerenja pokazala su da je hidrogel PDMAMEA30 najrastezljiviji od svih testiranih i nije došlo do raspada strukture u testiranom području do 10% istežanja. Maksimalno istežanje uzorka PDMAMEA50 znatno je niže i iznosi 1,15%, a kompleksne viskoznosti ta dva uzorka su slične. Uz to, uzorci PDMAMEA-celuloza imali su najniže vrijednosti $\tan\delta$ što ukazuje da su najelastičniji. Uzorku PDMAMEA70 nije bilo moguće odrediti reološka svojstva zbog njegove iznimno velike krhkosti.

Može se zaključiti da su kod sva tri sustava doza zračenja od 200 kGy ili intenzitet zračenja od 23,7 kGy h⁻¹ najvjerojatnije bili previsoki te je došlo do raspada polimernih lanaca što je rezultiralo slabijim umrežavanjem, a samim time i lošijim reološkim i mehaničkim svojstvima. To se može jasno vidjeti kod uzorka od čiste celuloze kod kojeg je kompleksna viskoznost zračenjem pala s 51496 Pa na 35322 Pa dok se istežanje pri kojem dolazi do raspada mreže smanjilo s 5,28% na 1,01%, čineći ga krhkijim. Zračenjem se kod nekih uzoraka postiglo bolje bubrenje međutim nisu zamijećeni znatno veći udjeli dodanih polimera koji su očekivani. Moguće je da bi se primjenom niže doze zračenja ili dužim zračenjem pri manjem intenzitetu postigli bolji rezultati.

LITERATURA

1. E. M. Ahmed, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research* **6**(2) (2015) 105–121.
2. N. A. Peppas, B. V. Slaughter, M. A. Kanelberger, Hydrogels, *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (2012) 385–395.
3. W. Wang, R. Narain, H. Zeng, Hydrogels *Polymer Science and Nanotechnology* (2020) 203–244
4. N. Ranganathan, R. Joseph Bensingh, M. Abdul Kader, S. K. Nayak, Cellulose-Based Hydrogels for Agricultures, *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels* (2018) 1–21.
5. R. Kundu, P. Mahada, B. Chhirang, B. Das, Cellulose hydrogels: Green and sustainable soft biomaterials, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* **5** (2022)
6. N. A. Peppas, A. S. Hoffman, Hydrogels, *Biomaterials Science* (2020) 153–166.
7. U. S. K. Madduma-Bandarage, S. V. Madihally, Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications, *Journal of Applied Polymer Science* (2020)
8. A. Kuźmińska, B. A. Butruk-Raszeja, A. Stefanowska, T. Ciach, Polyvinylpyrrolidone (PVP) hydrogel coating for cylindrical polyurethane scaffolds, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **192** (2020)
9. X. Liang, V. Kozlovskaya, Chen, Z. Yi, K. Oleksandra, Eugenia. Thermosensitive Multilayer Hydrogels of Poly(N-vinylcaprolactam) as Nanothin Films and Shaped Capsules, *Chemistry of Materials* **24**(19) (2012) 3707–3719.
10. Li, X. Xie, R. Luo, F. Jia, Z. Shi, K. Ju, X. Wang, W. Liu, Z. Chu, Liang-Yin. CO₂ - responsive poly(N,N -dimethylaminoethyl methacrylate) hydrogels with fast responsive rate, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **94** (2019) 135-142.
11. T. Iizawa, H. Taketa, M. Maruta, T. Ishido, T. Gotoh, S. Sakohara, *Journal of Applied Polymer Science* **104** (2007) 842.
12. D. L. Taylor, M. Panhuis, Self-Healing Hydrogels, *Advanced Materials* **28**(41) (2016) 9060–9093.
13. R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulosenanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chemical Society Reviews* **40** (2011) 3941-3994.

14. C. Brigham, *Biopolymers: Biodegradable Alternatives to Traditional Plastics*, Green Chemistry, Elsevier (2018) 753-770.
15. Gorgieva, Trček, *Bacterial Cellulose: Production, Modification and Perspectives in Biomedical Applications*, Nanomaterials **9**(10) (2019) 1352.
16. T. Arfin, *Cellulose and hydrogel matrices for environmental applications*, In Micro and Nano Technologies, Sustainable Nanocellulose and Nanohydrogels from Natural Sources, Elsevier (2020) 255-274.
17. L. Alves, B. Medronho, F. E. Antunes, D. Topgaard, B. Lindman, Dissolution state of cellulose in aqueous systems. 2. Acidic solvents, *Carbohydrate Polymers* **151** (2016) 707-715.
18. D. E. Ciolacu, D. M. Suflet, *Cellulose-Based Hydrogels for Medical/Pharmaceutical Applications, Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value*, (2018) 401–439.
19. A. Dupont. Cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions **44**(15) (2003) 4117–4126.
20. C. Chang, L. Zhang, *Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects*. *Carbohydrate Polymers*, **84**(1) (2011) 40–53.
21. H. Wei, S. Li, Z. Liu, H. Chen, Y. Liu, W. Li, G. Wang, Preparation and characterization of starch-cellulose interpenetrating network hydrogels based on sequential Diels-Alder click reaction and photopolymerization, *International Journal of Biological Macromolecules*, **194** (2022) 962-973.
22. C. Ivanov, M. Popa, M. Ivanov, A. A. Popa, Synthesis of poly(vinyl alcohol)-methyl cellulose hydrogel as possible scaffolds in tissue engineering, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **9** (2007) 3440.
23. N. Zoratto, P. Matricardi, *Semi-IPNs and IPN-based hydrogels*, In Woodhead Publishing Series in Biomaterials, *Polymeric Gels*, Woodhead Publishing (2018) 91-124.
24. R. Niladri, S. Nabanita, *PVP-based hydrogels: Synthesis, properties and applications*, *Hydrogels: Synthesis, Characterization and Applications* (2012) 227-252.
25. M. Wang, L. Xu, H. Hu, M. Zhai, J. Peng, Y. Nho, J. Li, G. Wei, Radiation synthesis of PVP/CMC hydrogels as wound dressing, *Nuclear Instruments and*

- Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 265 (2007) 385-389.
26. N. A. Cortez-Lemus, A. Licea-Claverie, Poly(N-vinylcaprolactam), a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular, *Progress in Polymer Science*, **53** (2016) 1-51.
27. F. Taktak, Rapid Deswelling of PDMAEMA Hydrogel in Response to pH and Temperature Changes and Its Application in Controlled Drug Delivery, *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering* **16** (2016) 68-75.
28. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html (pristup 24. srpnja 2022.)
29. N. E. Kotel'nikova, A. M. Mikhailidi, Yu. V. Martakova, Preparation of cellulose hydrogels via self-assembly in DMAc/LiCl solutions and study of their properties, *Polymer Science*, **59**(1) (2017) 76–87.
30. X. Jing, H. Li, H. Mi, Y. Liu, P. Feng, Y. Tan, L. Turng, Highly transparent, stretchable, and rapid self-healing polyvinyl alcohol/cellulose nanofibril hydrogel sensors for sensitive pressure sensing and human motion detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **295** (2019) 159-167.
31. V. S. Rudraraju, C. M. Wyandt, Rheology of Microcrystalline Cellulose and Sodiumcarboxymethyl Cellulose hydrogels using a controlled stress rheometer: part II. , **292** (2005) 63–73.

