

Priprava i karakterizacija materijala na osnovi celuloze i N-vinil-2-pirolidona

Kordić, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:149:579966>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Kordić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Kordić

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA MATERIJALA NA
OSNOVI CELULOZE I
N-VINIL-2-PIROLIDONA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof.dr.sc. Elvira Vidović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof.dr.sc. Elvira Vidović

Prof.dr.sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Izv.prof.dr.sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2021.

Zahvale

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof.dr.sc. Elviri Vidović na predloženoj temi, uloženom vremenu, strpljenju, razumijevanju, stručnom vodstvu i pomoći pruženoj tijekom izrade i pisanja završnog rada.

Hvala mojim prijateljicama na svakom trenutku provedenom zajedno, na svim savjetima i riječima ohrabrenja.

Najveće hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj podršci, ohrabrenju i strpljenju tijekom cijelog školovanja.

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. <i>OPĆI DIO</i> | 3 |
| 2.1. Hidrogelovi | 3 |
| 2.2. Celuloza | 5 |
| 2.2.1. Hidrogelovi celuloze | 6 |
| 2.3. <i>N</i> -vinil-2-pirolidon | 7 |
| 2.4. Polimerizacija | 8 |
| 2.5. Ozračivanje hidrogelova celuloze | 10 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 12 |
| 3.1. Materijali | 12 |
| 3.2. Priprava hidrogelova na osnovi celuloze | 12 |
| 3.2.1. Sušenje litijevog klorida | 12 |
| 3.2.2. Otapanje celuloze u otopini DMAc/LiCl | 12 |
| 3.2.3. Sinteza hidrogela | 13 |
| 3.2.4. Ozračivanje hidrogela rendgenskim zrakama | 14 |
| 3.2.5. Sušenje hidrogela metodom ekstrakcije zamrzavanjem | 14 |
| 3.2.6. Sušenje hidrogelova u sušioniku | 15 |
| 3.3. Metode karakterizacije | 15 |
| 3.3.1. Infracrvena spektroskopija | 15 |
| 3.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija | 16 |
| 3.3.3. Bubrenje hidrogelova | 18 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 19 |
| 4.1. FTIR spektroskopija | 19 |
| 4.2. Određivanje stupnja bubrenja | 24 |
| 4.2.1. Praćenje pH vrijednosti | 28 |
| 4.2.2. Određivanje stupnja bubrenja u kiselom i lužnatom | 30 |
| 4.3. Pretražna elektronska mikroskopija | 30 |
| 5. ZAKLJUČAK | 36 |
| 6. <i>POPIS SIMBOLA</i> | 37 |
| 7. <i>LITERATURA</i> | 38 |
| 8. <i>ŽIVOTOPIS</i> | 40 |

SAŽETAK

Celuloza je najrasprostranjeniji prirodni polimer. Sve se više istražuje radi korištenja u medicinske i industrijske svrhe, prije svega zbog svoje biorazgradivosti, biokompatibilnosti, široke dostupnosti i neškodljivosti. Cilj ovog rada sintetizirati je hidrogelove celuloze grafitirane sa *N*-vinil-2-pirolidonom i umrežene sa *N,N*-metilen-*bis*-amidom (MBA) na dva načina; izravnom sintezom i zračenjem, te usporediti njihova svojstva. Kemijska reakcija celuloze i *N*-vinil-2-pirolidona (omjer 1:1, 1:3 i 1:5 mol/mol) provedena je u sustavu otapala *N,N*-dimetilacetamid/LiCl s peroksidnim inicijatorom pri 90°C uz *N,N*-metilen-*bis*-akrilamid kao umreživač. Mikrostruktura pripremljenih hidrogelova ispitana je pretražnom elektronskom mikroskopijom. Sintetizirani hidrogelovi karakterizirani su FTIR spektroskopijom. Hidrogelovima je određivan stupanj bubrenja u deioniziranoj vodi, a odabrani sustavi su ispitani u kiselini i lužini. Temeljem omjera intenziteta karakterističnih vrpca pri 1645-1660 cm⁻¹ i 897 cm⁻¹ utvrđeno je značajno povećanje nakon zračenja sa 10 kGy naspram hidrogela priređenog kemijskom sintezom. S povećavanjem doze zračenja na 30 kGy smanjuju se omjeri intenziteta u hidrogelovima obje serije uzoraka, a dodatnim zračenjem na 100 kGy ne dolazi do značajne promjene intenziteta. Provedbom pokusa bubrenja u periodu od 2 mjeseca najveći stupanj bubrenja zabilježen je kod serije uzoraka 1:3-100 kGy. Pretražnom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da ozračivanje značajno doprinosi povećanju poroznosti pripremljenog hidrogela kao i da nakon osmotjednog bubrenja sfere pokazuju značajnu deformaciju oblika.

ABSTRACT

Cellulose is the most common natural polymer. It has been intensively researched for medical and industrial purposes due to its biodegradability, biocompatibility, availability and harmlessness. The focus of this research paper is the synthesis of cellulose hydrogels grafted with N-vinyl-2-pyrrolidone and crosslinked with N,N-methylenebisacrilamide (MBA) in two different ways, namely by direct synthesis and synthesis by radiation, as well as the comparison of their properties. The chemical reaction of cellulose and N-vinyl-2-pyrrolidone was carried out in the solvent N,N-dimethyl acetamide/LiCl with a peroxide initiator at the temperature of 90°C and using N,N-methylene-bis-acrylamide as a crosslinker. Microstructure of prepared hydrogels were examined by scanning electron microscopy. The synthesised hydrogels are characterized by FTIR spectroscopy. The degree of swelling was controlled in unionized water, as well as in an acidic- and an alkaline solution for some systems. Based on the ratio of intensity of a band at 1645-1660 cm^{-1} and 897 cm^{-1} , it has been concluded drastically increase after irradiation of 10 kGy compared to the hydrogel prepared by chemical synthesis. Furthermore, the ratio of intensity in hydrogels in both series lowers by increasing the radiation to 30 kGy. Finally, with an excess radiation of 100 kGy, there is no change in the intensity. During the period of two months during which the experiment was being conducted, the greatest level of swelling occurred in the series 1:3-100 kGy. By using scanning electron microscopy, it has been determined that 1.) radiation significantly increases porosity of prefabricated hydrogel and 2.) after eight weeks of swelling, the sphere shows a significant shape deformation.

1. UVOD

U novinskom zapisu iz 1889., vezano uz Svjetsku izložbu u Parizu, piše: Sve od željeza – to je deviza današnjice. Sve od ljepenke – to je deviza sutrašnjice. K tome još i celuloza, koja se nudi u različitim varijantama, jer se može savijati, odgovara svim zahtjevima, svim prigodama i može preuzeti sve uloge. [1]

Celuloza je najrasprostranjeniji prirodni polimer, po svome sastavu je polisaharid, a ima mnoštvo primjena kao što su tekstilna vlakna, kompozitni materijali, medicinska oprema, sustavi dostave lijekova, proizvodnja papira. U vrijeme sve veće ekološke osviještenosti, posebna pozornost je usmjerena na zaštitu okoliša i upotrebu prirodnih i biorazgradivih materijala, a celuloza je upravo takav materijal. Celuloza je polimer koji gradi staničnu stijenku i ima ulogu izgradnje i održavanja strukture biljaka.

Celuloza je netopljiva u vodi, što ju čini idealnim materijalom za stvaranje trajnih, vodopropusnih sustava. Kemijska modifikacija celuloze, koja obično uključuje esterifikaciju i eterifikaciju hidroksilnih grupa na polimernom lancu celuloze se provodi s ciljem dobivanja materijala s novim svojstvima i materijala kojima se lakše rukuje u industriji. Graft kopolimerizacijom celuloze s raznim prirodnim ili sintetskim monomerima dobivamo kemijski modificiranu celulozu, a dodatkom umreživala prilikom sinteze možemo dobiti i kemijski umreženi hidrogel, koji ima trodimenzionalnu umreženu strukturu. Hidrogelovi su vrlo zanimljivi sa stajališta znanosti, ali i industrije jer imaju cijeli niz mogućih kombinacija kemijskih i fizikalnih svojstava, te potencijalno široku primjenu. Celuloza i njezini derivati, uključujući hidrogelove su biorazgradivi, a mogu je razgraditi neke vrste bakterija i gljivica koje posjeduju enzim celulazu. Celulozni hidrogelovi, ovisno o vrsti modifikacije celuloze s nekim od kopolimera, mogu mijenjati svoja svojstva; od izrazitog bubrenja do hidrofobnosti. Razne modifikacije celuloznih hidrogelova omogućavaju njihovu upotrebu u medicini, tkivnom inženjerstvu, dostavi lijekova do ciljanog tkiva te u poljoprivredi i u drugim granama industrije. [2,3]

N-vinil-pirolidon je funkcionalni monomer koji se sastoji od peteročlanog laktama povezanog vinilinom skupinom. *N*-vinil-2-pirolidon se koristi za proizvodnju polivinilpirolidona koji ima mnoge važne primjene. Koristi se u farmaceutskoj industriji kao tzv. film („ovojnica“) za tablete i kao otapalo za injekcije. Nadalje, važna primjena je i u kozmetičkoj industriji u proizvodnji preparata za njegu kose. Primjeri tehničke primjene su adhezivi, tekstil i sredstva za raspršivanje. U slučaju PVP-a, sposobnost da stvara kompleks je osobito važna. Različiti oblici

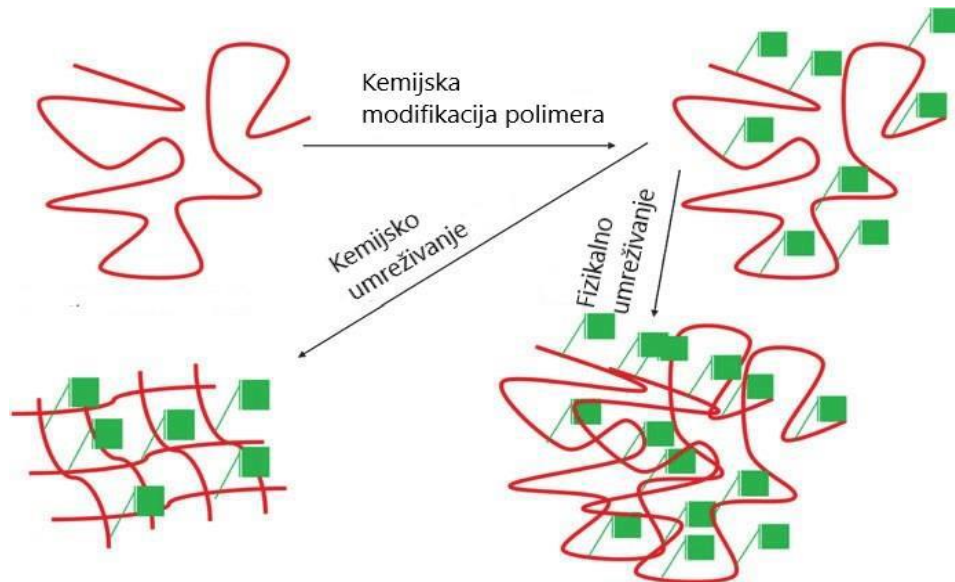
tog kompleksa se već godinama široko koriste kao lokalni antiseptici koji imaju baktericidna, fungicidna i virusidna svojstva. [4]

2. OPĆI DIO

2.1. Hidrogelovi

Hidrogelovi su polimeri, umrežene, trodimenzionalne strukture sa širokim rasponom svojstava od mekih i slabih do tvrdih i čvrstih, a nastaju umrežavanjem polimernih lanaca. Hidrogel je mreža polimernih lanaca koji su netopljivi u vodi, te se zbog tog svojstva ne otapaju već bubre. Hidrogel može biti i koloidni gel pri čemu je voda disperzijsko sredstvo. Imaju veliku moć upijanja vode, te mogu sadržavati i do 90 mas. % vode. Iako hidrogelovi sadrže velike količine vode, nekoliko puta veće od mase polimera, imaju dobra mehanička svojstva. Postoje kemijski vezani i fizikalno umreženi gelovi (Slika 1.). Kemijski vezani gelovi temelje se na polimernim lancima povezanim kovalentnim vezama, odnosno poprečnim vezama pri čemu se dobivaju umreženi gelovi. Fizikalni gelovi nastaju fizikalnim ispreplitanjem polimernih lanaca u otopini bez kovalentnih veza. Fizikalno i kemijski umreženi gelovi imaju mogućnost bubrenja u pogodnom otapalu. [5]

Upravo umrežena struktura hidrogela onemogućava njihovo otapanje, dok su hidrofilne skupine poput $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$ i $-\text{SO}_3\text{H}$ razlog njihove sposobnosti bubrenja.



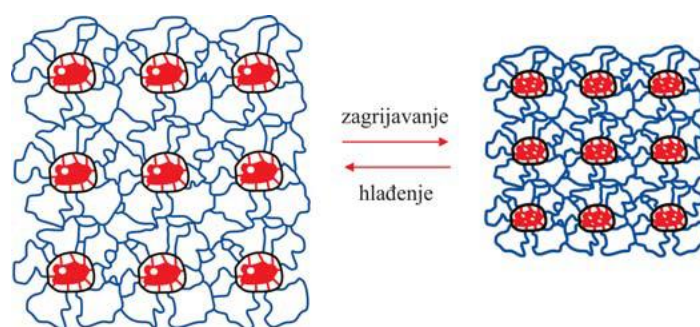
Slika 1. Shematski prikaz nastanka i vezivanja kemijski i fizikalno umreženog hidrogela [6]

Ograničeno bubrenje je proces kod kojeg se nakon apsorpcije otapala u polimeru ne događa spontano otapanje nabubrenog polimera jer se polimerni lanci ne odijele potpuno jedan od drugoga. Razlikuju se ograničeno bubrenje linearnih i umreženih polimera. U prvom slučaju energija interakcije polimernih lanaca veća je od sile između polimera i otapala, ali povišenjem temperature može se postići neograničeno bubrenje. Lanci umreženih polimera, međutim, neće

se moći odijeliti niti povišenjem temperature pa su takvi polimeri netopljivi i mogu samo bubriti tvoreći gelove. Umreženi polimeri ne mogu se otopiti u termodinamički dobrom otapalu već samo bubre, a koliko će polimer upiti otapala, ovisi o stupnju umreženja polimera, te o interakcijama otapalo-polimer. Vrijedi općenito pravilo kao i kod niskomolekularnih tvari da se slično u sličnom otapa, što znači da će polarni polimer snažnije bubriti u polarnom otapalu dok će nepolarni polimer snažnije bubriti u nepolarnom otapalu. Ako se neumreženi polimer otapa u određenom otapalu to otapalo je termodinamički dobro otapalo za dotični polimer dok će umreženi polimer u njemu maksimalno bubriti, tj. do postignuća ravnoteže i tada se to bubrenje naziva ravnotežno bubrenje. [5]

Hidrogelovi se upotrebljavaju u medicini, farmaciji, za izradu kontaktnih leća, izradi papira, eksploziva, senzora, ambalaže te poljoprivredi. [7]

Zbog sposobnosti upijanja vode i velike kompatibilnosti s ljudskim tkivom hidrogelovi su danas vrlo zastupljeni u medicini u izradi umjetnog tkiva, umjetne kože, kontaktnih leća, kao implatanti itd. Prilikom vrlo malog povišenja temperature smanjuje se volumen hidrogela (Slika 2). Ako je u njegove pore prethodno ugrađen neki lijek, dolazi do njegova oslobađanja, tako da se u tijelo bolesnika može ugraditi hidrogel koji će reagirati na njegovu tjelesnu temperaturu i smanjenjem volumena otpuštati lijek. Osim na temperaturu neki su hidrogelovi osjetljivi i na promjene pH-vrijednosti, na koncentracije određenih molekula (npr. glukoze) itd. Hidrogelovi se koriste u poljoprivredi gdje omogućavaju pohranjivanje vode u dubljim slojevima zemlje i polaganim otpuštanjem vode omogućavaju preživljavanje biljaka u duljem sušnom razdoblju. [7]



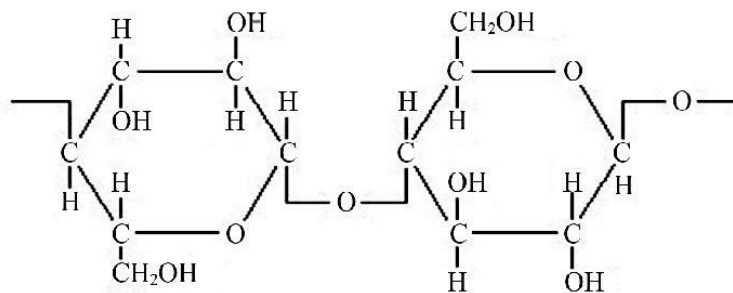
Slika 2. Prikaz temperaturno osjetljivog hidrogela [7]

2.2. Celuloza

Celuloza je najrašireniji biopolimer u svijetu, a iza nje slijedi hitin. Opća formula celuloze je $(C_6H_{10}O_5)_n$. Kao glavna strukturna komponenta biljaka, celuloza je gotovo neiscrpna polimerna sirovina sa zanimljivom strukturom i svojstvima koja se koristi preko 150 godina. Ovaj polisaharid se sastoji od linearnih lanaca D-glukoze promjenjive duljine (Slika 3.). Ponavljajuće jedinice su kovalentno povezane preko acetalne veze između ekvatorijalne -OH skupine C4 i C1 atoma ugljika koja se naziva glukopiranozna veza. [8]

Celuloza je visoko hidrofilan polimer, što ukazuje i HLB (hidrofilno-lipofilni balans) vrijednost koja iznosi 12,45. Vrlo teško je topljiva u vodi i drugim otapalima zbog jakih inter- i intramolekularnih vodikovih veza između pojedinačnih lanca kao i zbog visokog stupnja kristalnosti (40-60 %). Stoga, celuloza je kemijski modificirana u celulozne estere topljive u vodi te derivate celuloze. Mnoga svojstva celuloze kao što su topljivost, poboljšana viskoznost, reologija, sposobnost zadržavanja vode su upotrijebljena za različite primjene. Na temelju osjetljivog pH ponašanja, celulozni derivati su općenito podijeljeni kao pH osjetljivi, hidrofilni i hidrofobni derivati celuloze. [8]

Vlakna celuloze sadrže 300-1700 u slučaju drvene pulpe, a 800-10000 u slučaju pamuka i drugih izvora (ovisno o postupku obrade) anhidroglukoznih jedinica. [9]



Slika 3. Prikaz strukture lanca celuloze [10]

Izvori celuloze su prirodni materijali koji sadrže manje ili veće udjele celuloze: pamuk, konoplja, lan, pšenična slama, palma, itd. Ovi materijali pronalaze svoju upotrebu u kompozitima za različite namjene, kao ojačavala, punila, itd. Od celuloze se dobivaju i različiti celulozni esteri i eteri, a može se izvlačiti u filmove, koristiti u obliku vlakana različite debljine molekula ili u obliku gela. Celuloza i njeni derivati se koriste za premaze, laminate, membrane,

optičke filmove te kao aditiv građevnim materijalima, kozmetici, hrani i u farmaceutskoj industriji. [11]

Svojstva celuloze primarno ovise o prisustvu intermolekulskih sila, duljini lanca i raspodjeli duljine lanaca te rasporedu funkcionalnih skupina u lancu. Celuloza se od sintetskih polimera razlikuje zbog velike krutosti lanaca i biorazgradivošću. [12]

Mikroceluloza je derivat celuloze dobiven fizikalnim postupcima. Raznim mehaničkim postupcima obrađuju se vlakna celuloze te odvajaju individualni mikrofibrili – mikroceluloza. Postupci koji se koriste u industriji su visokotlačna homogenizacija, kriadrobljenje i/ili mljevenje. Mikroceluloza se koristi uglavnom u farmaceutskoj industriji kao punilo te u proizvodnji hrane za poboljšanje teksture. Koristi se ponekad kao aditiv u proizvodnji papira i kompozita. [13]

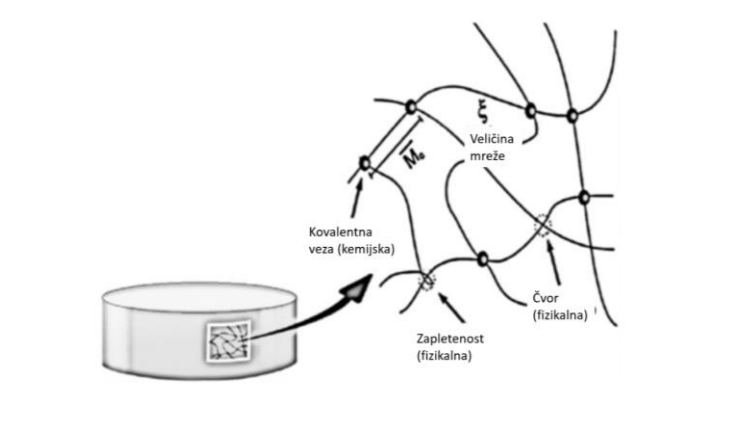
2.2.1. Hidrogelovi celuloze

Celuloza, široko dostupna sirovina, proteklih nekoliko desetljeća široko se koristi za pripremu hidrogelova koje karakteriziraju dobra svojstva kao što su: hidrofilnost, biorazgradivost, biokompatibilnost, netoksičnost i niska cijena. Hidrofilne skupine na glavnom lancu celuloze; hidroksilna, karboksilna i aldehidna kao i njihovi derivati omogućuju izradu celuloznih hidrogelova sa izvrsnim svojstvima, kao što je veliki postotak bubrenja i osjetljivost na vanjske podražaje. Hidrogelovi se mogu pripremati iz celuloze dobivene preradom drva, bakterijske celuloze ili celuloznih derivata. Neki od celuloznih derivata su: metilceluloza (MC), etilceluloza (EC), hidrokispropilmetilceluloza (HPMC), hidroksipropilceluloza (HPC), natrijkarboksimetilceluloza (NaCMC), sulfatna celuloza (CS) i fosfatna celuloza (CP).

Celuloza se, kao što je već spomenuto ne otapa u vodi, a zbog izrazito jakih vodikovih veza loše je topljiva i u drugim najčešće korištenim otapalima. Do sad, svega nekoliko sustava otapala za otapanje celuloze je razvijeno:

- litijev klorid (LiCl)/ *N,N*-dimetilacetamid (DMAc)
- *N*-metilmorfolin-*N*-oksid
- ionske kapljevine
- vodene otopine lužina
- vodene otopine lužina s ureom ili tioureom

Mehanički stabilne hidrogelove sa određenim stupnjem bubrenja je moguće dobiti samo uz kemijsku reakciju umreživanja. Postoje dvije vrste umrežavala koje se koriste za celulozu: sredstva za esterifikaciju, uključujući karboksilne kiseline i karboksilne anhidride koji tvore –COOR veze i sredstva za eterifikaciju, uključujući organoklorne, epokside i vinilne spojeve koji tvore R-O-R veze. [14]



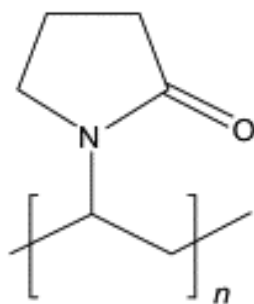
Slika 4. Kemijska struktura hidrogela [15]

2.3. *N*-vinil-2-pirolidon

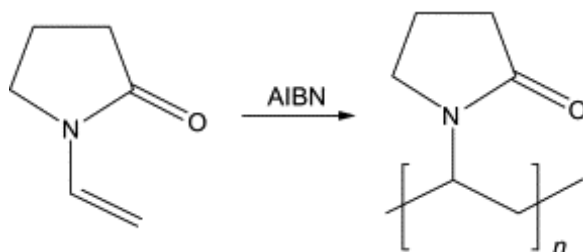
N-vinil-pirolidon je funkcionalni monomer koji se sastoji od peteročlanog laktama povezanog vinilnom skupinom, te njegovi polimeri imaju važne primjene poput filmovi za potencijalnu primjenu u proizvodnji kozmetike, tiskarskih boja, deterdženata, boja, premaza, zaštitnih uređaja, ljepila, plastike, lijekova i farmaceutskih proizvoda.

Poli(vinil-pirolidon) se može dobiti slobodno-radikalskom polimerizacijom iz njegovog monomera *N*-vinilpirolidona u prisutnosti AIBN kao inicijatora (Slika 6.).

Budući da su hidrofilna svojstva *N*-vinil-2-pirolidona jača od hidrofobnih, *N*-vinil-2-pirolidon i njegov homopolimer poli(vinil-pirolidon) se dobro otapa u vodi. Jedan od načina polimerizacije hidrogelova *N*-vinil-2-pirolidona je i metoda zračenja, koja je vrlo korisna jer se njome može kontrolirati umrežena struktura *N*-vinil-2-pirolidona. Jedan od najčešćih umreživala kod reakcije polimerizacije *N*-vinil-2-pirolidona je *N,N*-metilen-bis-akrilamid. [16]



Slika 5. Strukturna formula poli(vinil-pirolidona) [17]



Slika 6. Dobivanje PVP uz AIBN kao inicijator [16]

Farmaceutska industrija i medicina prvo su i vjerojatno najvažnije područje gdje su prepoznate i iskorištene brojne prednosti PVP-a, zbog njegove izvrsne biokompatibilnosti i sposobnosti stvaranja stabilnih spojeva i kompleksa s mnogim aktivnim tvarima. Počevši od primjene kao ekspandera krvne plazme, do česte primjene polimera kao sastojka u proizvodnji lijekova, što obuhvaća različite vrste tableta, granula, peleta, mekanih želatinskih kapsula, gelova, hidrogelova, filmova i prevlaka, membrana i podmetača od nanovlakana, prašaka, sirupa, oralnih ili injekcijskih otopina, obloga za medicinske uređaje, kontaktnih leća, i sličnih. [18]

2.4. Polimerizacija

Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj niskomolekulski spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem tvore makromolekule, odnosno molekule polimera. Osnovna građevna jedinica polimera je ponavljajuća jedinka koja se naziva mer. Povezivanjem monomera najčešće nastaju linearne strukture, ali mogu nastati i razgranate strukture. Neki monomeri pokazuju sklonost

spontanom umrežavanju, dok se najčešće za postizanje relativno ujednačenog i kontroliranog umrežavanja dodaju spojevi koje nazivamo umrežavala. U reakciji polimerizacije samo jednog monomera kao produkt nastaje homopolimer, dok u reakciji polimerizacije dva ili više različitih monomera nastaje kopolimer. Reakcije polimerizacije se mogu odvijati samo pri određenim termodinamičkim i kemijskim uvjetima. Prema mehanizmu rasta lanca polimerizacijske reakcije se dijele na: lančane (radikalske) i stupnjevite.

Lančane ili radikalske reakcije polimerizacije nastaju tipičnim mehanizmom radikalskih reakcija koji se sastoji od 3 koraka: inicijacije ili početka rasta, propagacije ili rasta lanca i terminacije ili prekida rasta lanca. Radikalska polimerizacija započinje dodavanjem inicijatora monomeru. Pri određenim reakcijskim uvjetima, nakon određenog vremena nastaje primarna aktivna specija, nakon čega slijedi propagacija.

Međusobnom reakcijom dvaju radikalskih polimernih lanaca dolazi do njihovog spajanja u jednu veliku ili dvije manje molekule, te govorimo o terminaciji.

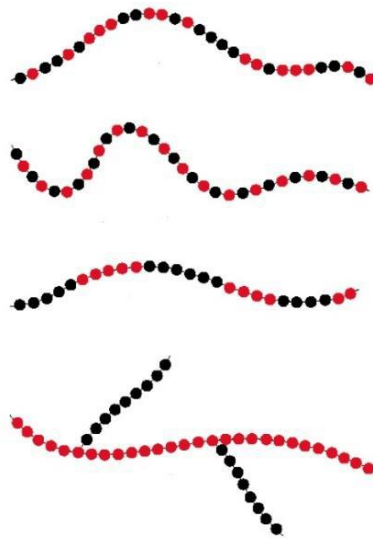
Lančane reakcije polimerizacije osim radikalskih polimerizacija obuhvaćaju i reakcije polimerizacije koje se odvijaju anionskim i kationskim mehanizmom. Lančanim polimerizacijama se dobivaju iznimno velike molekule polimera, s molekulskom masom od nekoliko desetaka tisuća do nekoliko milijuna.

Stupnjevite reakcije polimerizacije zbivaju se u velikom broju međustupnjeva, s postupnim povećanjem stupnja polimerizacije, odnosno broja ponavljenih jedinica polimerne molekule tijekom dugog vremena trajanja ukupnog procesa. Svaki je stupanj elementarna reakcija između funkcijskih skupina, od monomera do polimernih molekula vrlo velikih molekulskih masa. Stupnjevitom reakcijom polimerizacije uglavnom polimeriziraju monomeri koji sadrže alkoholnu, karboksilnu, fenolnu, estersku i amino skupinu. Reakcije stupnjevite polimerizacije su često vrlo spore, a i reverzibilne pa im je potrebno dosta vremena i visoka temperatura za postizanje velikih molekulskih masa polimera koji se mogu praktično primijeniti.

Oblik lančaste reakcije u kojoj istovremeno polimeriziraju dva ili više monomera naziva se kopolimerizacija, a produkt kopolimer. Monomeri ulaze u molekulu kopolimera na način određen njihovom koncentracijom i reaktivnostima, pa svojstva kopolimera ovise o udjelima i građi monomera.

Kopolimere nastale polimerizacijom dvaju monomera prema rasporedu ponavljajućih jedinica dijelimo na:

- 1) statističke kopolimere
- 2) blok kopolimere
- 3) alternirajuće kopolimere
- 4) graft (cijepljene) kopolimere [19]



Slika 7. Shematski prikaz tipova kopolimera [20]

2.5. Ozračivanje hidrogelova celuloze

Kao što je već rečeno, celuloza je netopljiva u najčešće korištenim otapalima zbog svoje velike molekulske mase, velikog broja intermolekularnih vodikovih veza u molekuli i kristaliničnosti. Međuostalom, cilj i ovog rada je bio vidjeti utjecaj ozračivanja na pripravu hidrogela, a da se pri tome izbjegne upotreba opasnih i skupih kemikalija koje kasnije mogu zaostati u celulozi i praviti poteškoće prilikom analize ili mogu biti potencijalno štetne ako se derivati celuloze koriste u medicinske svrhe. Također jedan od ciljeva bio je vidjeti kako ozračivanje utječe na karakteristike dobivenih hidrogelova, jer osim što zračenje utječe na poboljšanje umreženosti, može dovesti i do djelomične ili potpune degradacije celuloze. [21]

Napredak znanosti i tehnologije uzrokovao je narušavanje prirodne okoline, što se očituje u klimatskim promjenama, nastajanju ozonskih rupa i nakupljanju nerazgradljivih organskih onečišćivača u svim dijelovima biosfere – atmosferi, vodi i zemljištu.

Da bismo održali mogućnost življenja i djelovanja, potrebno je pronaći ravnotežu između primjene prirodnih resursa, ekonomskoga rasta i očuvanja okoliša. “Zelena” je kemija propulzivno područje istraživanja koje pokušava pronaći i održati tu ravnotežu, stvarajući novu generaciju znanstvenika i tehnologa koji će na ekonomskoj osnovi analizirati procese i materijale upotrijebljene u proizvodnji i razvoju da bi sačuvali prirodne resurse i okoliš. [22]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

- Mikroceuloza (2-10 μm ; Sigma Aldrich)
- *N,N*-metilen-bis-akrilamid (MBA), 99%, Sigma-Aldrich Co.
- Trigonox 21 (tert-butil-peroksi-2-etilheksanoat), 70%, Akzo Nobel
- *N,N*-dimetilacetamid NORMAPUR (DMAc), BDH Prolabo
- Litijev klorid, Acros Organics
- Etanol (etilni alkohol), 96%, p.a. čistoće, KEFO d.o.o
- ultračista voda

3.2. Priprava hidrogelova na osnovi celuloze

3.2.1. Sušenje litijevog klorida

Odvagana masa litijevog klorida stavi se u bočicu, rasporedi jednoliko po dnu bočice i stavi u sušionik. Sušenje se odvija pri temperaturi od 105 °C u trajanju od 2 sata. Ovaj pretkorak je izrazito važan budući da je LiCl izrazito higroskopan.

3.2.2. Otapanje celuloze u otopini DMAc/ LiCl

Priprema se otopina 5 mas. % celuloze u sustavu otapala *N,N*-dimetilacetamid (DMAc)/ litijev klorid (LiCl). Reakcijska smjesa najprije se zagrijava 2h na temperaturi od 120 °C, a zatim se miješa još 1h pri 100 °C. Po isteku vremena, tikvica se premješta na magnetsku miješalicu i ostavlja se na miješanju do idućeg dana.

3.2.3. Sinteza hidrogela

Sinteza hidrogelova celuloza-*g*-poli(vinil-pirolidon) provedena je na način da su prvo odgovarajuće odvage monomera *N*-vinil-2-pirolidona i umreživalo *N,N*-metilen-bis-akrilamida (MBA) otapani u DMAc otapalu, a zatim su dodavani otopina celuloze i peroksidni inicijator Trigonox 21. Reakcija polimerizacije provedena je pri temperaturi od 90 °C uz stalno miješanje u trajanju od 3 ili 5 h.

U tablica 1. navedeni su uzorci hidrogelova koji su sintetizirani i oblikovani u sfere koje su dalje ispitivane. Oznake uzoraka su N:N-X pri čemu N:N predstavlja omjer celuloza : *N*-vinil-2-pirolidon (VP), X – postaje KS u slučaju kemijske sinteze, a u uzorcima koji su nakon kemijske sinteze dodatno zračeni X postaje 10, 30 ili 100 kGy ovisno o primijenjenoj dozi zračenja.

Tablica 1. Oznake ispitivanih uzoraka, broj i mase sfera za pojedini uzorak

| Naziv i doza zračenja | Broj sfera | Masa / g |
|-----------------------|------------|----------|
| 1:1- KS | 55 | 1,540 |
| 1:1-10 kGy | 55 | 1,491 |
| 1:1-30 kGy | 55 | 1,641 |
| 1:1-100 kGy | 55 | 1,588 |
| 1:5-KS | 55 | 1,137 |
| 1:3-10 kGy | 55 | 4,310 |
| 1:3-30 kGy | 50 | 4,547 |
| 1:3-100 kGy | 40 | 3,921 |

3.2.4. Ozračivanje hidrogela rendgenskim zrakama

Uzorci su nošeni na zračenje na Institut Ruđer Bošković, na Zavod za kemiju materijala. Izvor zračenja je izotop kobalta ^{60}Co . Svaki hidrogel je stavljen u zasebnu bočicu i propuhan s dušikom kako bi se izbjegla oksidacija prilikom ozračivanja.

3.2.5. Sušenje hidrogela metodom ekstrakcije zamrzavanjem (engl. freeze extraction)

Sušenje hidrogela provedeno je u kriostatul Julabo FP80 (Slika 8). U čašu se odvoji desetak pripremljenih sfera hidrogela i odstrani višak vode pomoću papirnatih ručnika. 35 ml etanola ulije se u Erlenmeyerovu tikvicu te se tikvica i čaša s hidrogelom zajedno uranjaju u kriostat koji je prethodno ohlađen na $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zamrzavanje hidrogela i etanola traje 30 min, a nakon 30 min u čašu s hidrogelom se ulije etanol dok je još uronjena u kriostat. Takvo zamrzavanje se nastavlja još 5 min, a nakon toga se čaša s hidrogelom i etanolom stavlja u zamrzivač. Nakon 24 h, etanol se dekantira te se dodaje novi obrok hladnog etanola (35 ml) te se zamrzavanje provodi još jedan dan. Potom se etanol dekantira i hidrogel se suši na zraku pri sobnoj temperaturi oko 1 dan.



Slika 8 : Kriostat Julabo FP80 (izvor: vlastita fotografija)

3.2.6. Sušenje hidrogelova u sušioniku

Sfere svih hidrogelova su sušene u sušioniku. U čašu se odvoje sfere, višak vode se ukloni pomoću papirnatih ručnika nakon čega se sfere stave u sušionik na 100 °C i suše do konstantne mase.

3. 3. Metode karakterizacije

3.3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija instrumentalna je metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Kada govorimo o IR spektroskopiji, podrazumijevamo područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2,5-15,0 mm. IR spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli, odnosno frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije. Infracrveni spektar prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi uvijek valni broj (cm^{-1}), a na ordinati transmitacija ili apsorbancija (%). Za brzu analizu uzoraka koriste se instrumenti za spektroskopiju u infracrvenom području s Fourierovim transformacijama. FTIR spektri snimljeni su na Perkin Elmer, Spectrum One spektrometru (Slika 9.).

Svi uzorci hidrogelova snimljeni su ATR (engl. *Attenuated total reflection*) metodom i nije ih bilo potrebno prethodno pripremati. Mjerno područje za ATR metodu je između 4000 cm^{-1} i 650 cm^{-1} sa spektralnom rezolucijom od 4 cm^{-1} . Da bi se povećao odnos signala prema šumu uređaj snima svaki spektar četiri puta. [23]

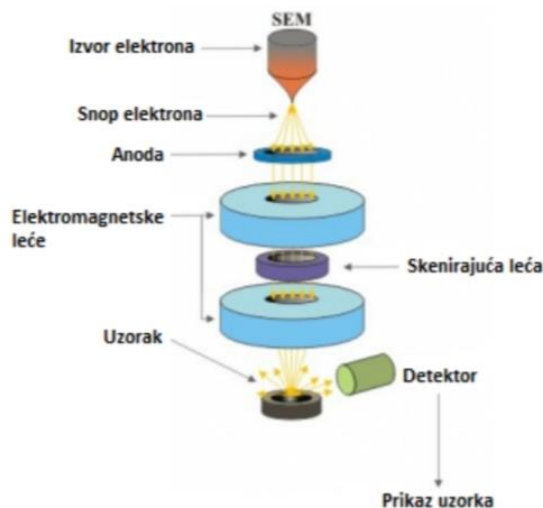


Slika 9 : Perkin Elmer Spectrum One, FTIR spektrometar (izvor: vlastita fotografija)

3.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Elektronski mikroskop je uređaj kojim se, pomoću uskog snopa elektrona, dobiva uvid u mikrostrukturu promatranog uzorka, uz vrlo veliko povećanje. Kod svih metoda elektronske mikroskopije za promatranje uzoraka koristi se snop elektrona. Glavna prednost svih elektronskih mikroskopa je njihova velika rezolucija, koja nam omogućava korištenje izuzetno velikih povećanja bez značajnijeg gubitka oštine slike. Neki elektronski mikroskopi postižu povećanja i više od 1 000 000 puta. Postoje dvije osnovne vrste elektronskih mikroskopa, transmisijski i pretražni elektronski mikroskop. [24]

Pretražni elektronski mikroskop – SEM (engl. Scanning Electron Microscope) (Slika 10.) ima izrazitu prednost nad ostalim mikroskopima u području nekoliko osnovnih mjerenja i metoda. Jedna od najuvjerljivijih definitivno je rezolucija – sposobnost da se "vide" vrlo mali objekti. Zatim, dubina polja – sposobnost da se razluče objekti različite "visine" na uzorkovnoj površini, te mikroanaliza – sposobnost da se analizira sastav uzorka.



Slika 10. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) [25]

Svi SEM uređaji sastoje se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona; komore za uzorke, gdje snop elektrona "pada" na uzorak; detektore koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa; sustava za gledanje koji pretvara signale u vidljivu sliku. Komora elektronskog topa u kojoj se stvara snop elektrona nalazi se na vrhu kolone. U njoj elektrostatsko polje usmjerava elektrone koji se emitiraju iz vrlo malog dijela površine elektrode, kroz mali otvor na Wehnelt-ovom cilindru. Nakon toga elektronski top ubrzava elektrone niz kolonu prema uzorku s energijama koje se kreću u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća volti. Ima nekoliko vrsta elektronskih topova – wolfram, LaB6 (lantan heksaborid) i emisija kroz polje. Obje koriste različite materijale za elektrode i fizičke principe, ali zajedničko ime je stvaranje usmjerene zrake elektrona koja je stabilna, dovoljno snažna pri najmanjoj mogućoj površini. Elektroni se emitiraju iz elektronskog topa kao divergentna zraka. Skup magnetskih leća i otvora unutar kolone rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenu sliku sjecišta zraka. Blizu samog dna kolone nalazi se set skenirajućih elektromagneta koji na specifičan način deflektiraju zraku prema zadnjoj leći, koja fokusira snop u što manju točku na površini uzorka. Snop elektrona izlazi iz kolone u komoru s uzorcima. U komori se nalazi ploča (stage) koja omogućuje manipulaciju s uzorkom, vrata, odnosno ladica, koja je ujedno i hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzorka, ulazni konektori za umetanje raznih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako predaju energiju, koja se emitira iz uzorka na nekoliko načina. Svako emitiranje znači i potencijalni signal za detektore, koji iz njih mogu kreirati odgovarajuću sliku. [25]

3.3.3. Bubrenje hidrogelova

Bubrenje hidrogelova je provedeno u destiliranoj vodi pri sobnoj temperaturi, a stupanj bubrenja određen je u ukupnom vremenskom intervalu 1-24 h, te nakon 5-28 dana. Sfere hidrogela vađene su iz vode nakon unaprijed dogovorenog vremena te je višak vode uklonjen papirnatim ubrusom. Nakon uklanjanja viška vode, sfere su vagane na analitičkoj vagi. Za svaki hidrogel bubrene su 3 sfere, te u rezultatima stupanj bubrenja predstavlja prosječnu vrijednost.

Stupanj bubrenja hidrogelova određen je prema jednadžbi:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \% \quad (1)$$

gdje je α oznaka za stupanj bubrenja (%), m_0 masa suhog hidrogela prije početka mjerenja stupnja bubrenja izražena u gramima, a m_t masa nabubrenog hidrogela nakon vremena t također izražena u gramima.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Tijekom radikalske polimerizacije raspadom peroksidnog inicijatora nastaju radikali koji potom reagiraju s monomerom te u procesu propagacije i na kraju terminacije nastaje polimerna molekula. Budući da je polimerizacija poli(vinil-pirolidona) provedena u otopini celuloze nastali radikali osim s monomerom *N*-vinil-2-pirolidonom mogu reagirati i s molekulama prisutne celuloze prilikom čega nastaje radikal na molekuli celuloze što omogućuje graftiranje molekule poli(vinil-pirolidona) na celuloznom prstenu. Na taj način priređeni su materijali različitog sastava s omjerom celuloza:monomer (1:1; 1:3 i 1:5). Nakon provedene kemijske sinteze dio dobivenog produkta je oblikovan u sfere. Preostali dio izagan je razlučitim dozama zračenja (10,30 ili 100 kGy). Na taj način dobiveni su uzorci označeni kao N:N-M gdje N:N označava početni omjer celuloza:monomer, a oznaka M postaje KS u slučaju kemijske sinteze, a kod ozračenih uzoraka postaje 10,30 ili 100 kGy. Prethodno osušeni uzorci analizirani su infracrvenom spektroskopijom.

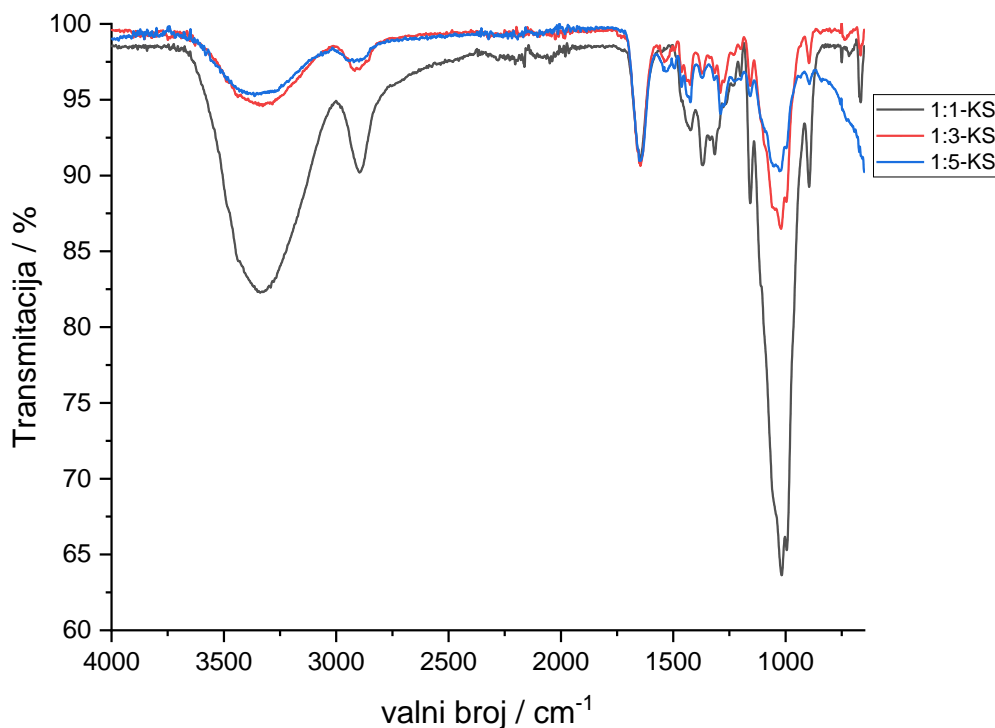
4.1. FTIR spektroskopija

Infracrveni spektri karakteriziranih uzoraka prikazani su na slikama 11 -13 .

Na infracrvenim spektrima hidrogelova mogu se uočiti sljedeći signali: široki signal na oko 3400 cm^{-1} koji se može pripisati vibracijama hidroksilne skupine unutar lanca celuloze; vrpce pri oko 2940 cm^{-1} odgovaraju vibracijama veza C—H_x. Vrpca pri oko 1600 cm^{-1} pripada konjugiranoj amidnoj skupini. Ta se vrpca uobičajeno naziva amidnom jer je karakteristična za amid I. U slučaju pirolidona dolazi do hibridzacije amidne sa C=O skupinom u pirolidonskom prstenu. Kako se radi o terciarnom amidu, izostaje signal pri $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ koji je karakterističan za amid II. [26]

Vrpca oko 1020 cm^{-1} pripisuje vibracijama skupina CH₂ i OH u celulozi ; izražena vrpca pri oko 897 cm^{-1} pripada vibracijama glikozidne β-(1→4) veze karakteristične za celulozu.

Na slici 11. prikazan je infracrveni spektar hidrogelova s omjerom celuloza : monomer 1:1, 1:3 i 1:5 dobivenih izravnom kemijskom sintezom.

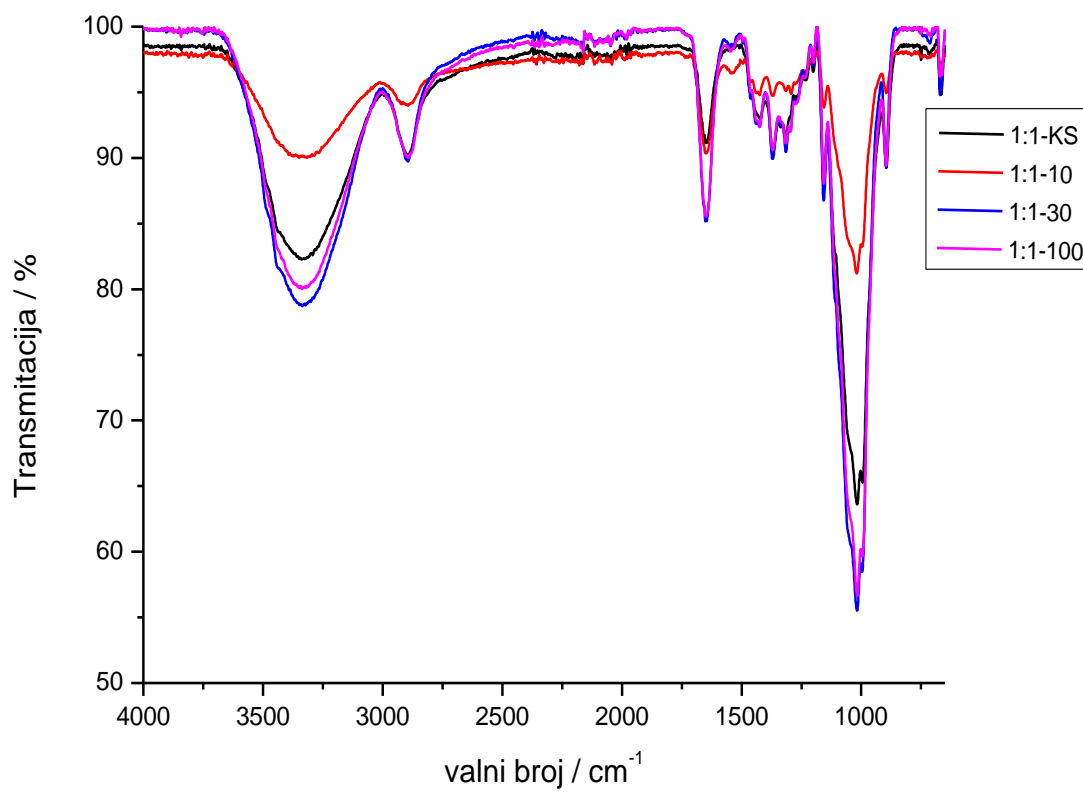


Slika 11. Usporedba infracrvenih spektara hidrogelova 1:1-KS,1:3-KS i 1:5-KS

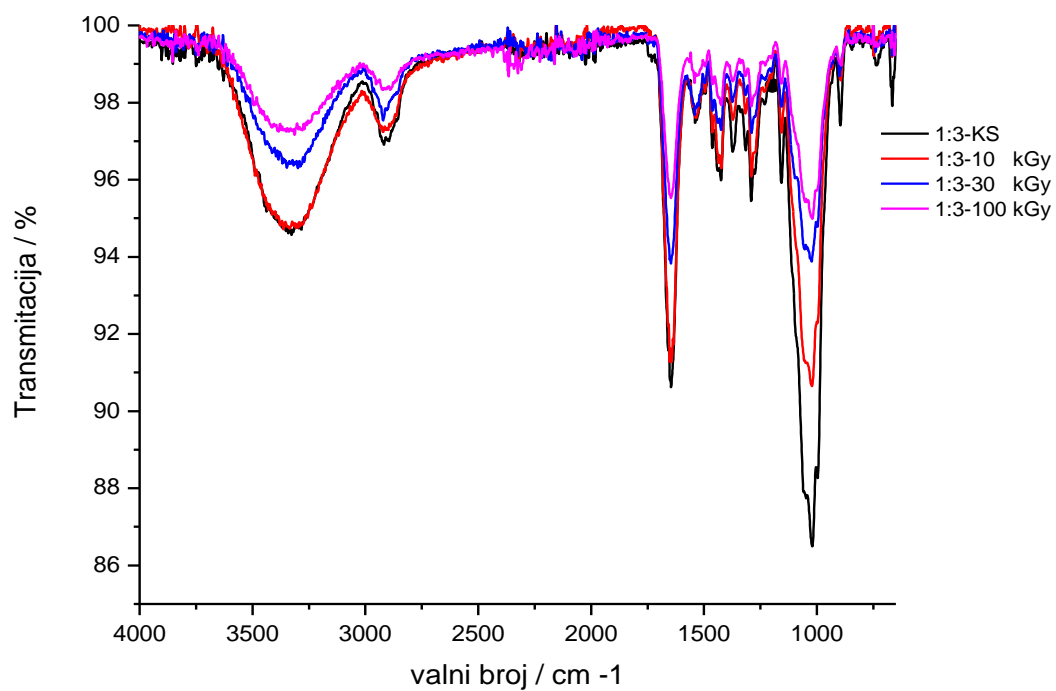
Serijski hidrogelovi 1:5 prethodno su umreženi pa stoga nisu podvrgnuta zračenju, dok je na ostale dvije serije s omjerima 1:1 i 1:3 primijenjeno zračenje od 10,30 i 100 kGy. Rezultati FTIR spektroskopije tih uzoraka su dani na slikama 12 i 13.

Omjer vrpce koja se javlja između 1645-1660 cm⁻¹ prema vrpci na 897 cm⁻¹ omogućava praćenje promjena u sastavu priređenih materijala što je vidljivo na slikama 12 i 13, tablica 2.

Na slici 12. je prikazan infracrveni spektar za sustav s omjerom celuloza : monomer 1:1



Slika 12. Usporedba infracrvenih spektara hidrogelova s omjerom celuloza : monomer 1:1; kemijska sinteza (KS) i doze zračenja: 10,30 i 100 kGy



Slika 13. Usporedba infracrvenih spektara hidrogelova s omjerom ceuloza : monomer 1:3 ; kemijska sinteza (KS) i doze zračenja: 10,30 i 100 kGy

Tablica 2. Tablični prikaz omjera celuloze i monomera, doze zračenja i omjera vrpci pri 1645-1660 cm^{-1} i 897 cm^{-1}

| Omjer celuloze i monomera | Doza zračenja / kGy | Omjer intenziteta vrpci pri 1645-1660 cm^{-1} i 897 cm^{-1} |
|---------------------------|---------------------|---|
| 1:1 | 0 | 0,81 |
| 1:1 | 10 | 2,48 |
| 1:1 | 30 | 1,41 |
| 1:1 | 100 | 1,36 |
| 1:3 | 0 | 4,02 |
| 1:3 | 10 | 6,05 |
| 1:3 | 30 | 5,22 |
| 1:3 | 100 | 5,24 |
| 1:5 | 0 | 2,36 |

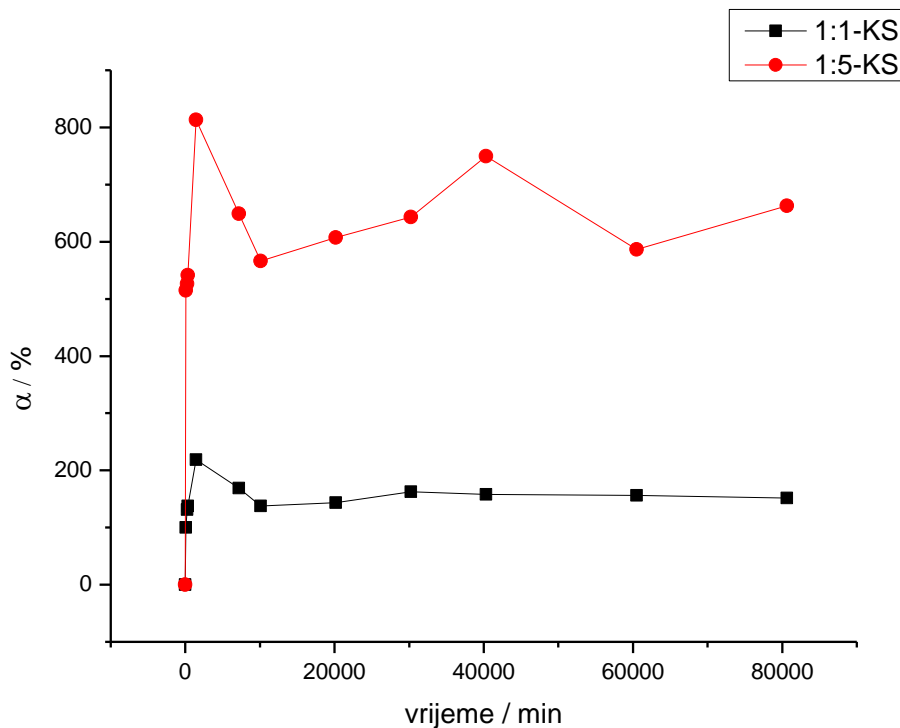
Omjer intenziteta hidrogela koji je samo polimeriziran povećava se s 0,81 na 2,48 kod serije hidrogelova gdje je omjer celuloze i monomera 1:1 (slika 12) odnosno s vrijednosti 4,02 na 6,05 kod serije s omjerom celuloza:monomer 1:3 (slika 13) nakon ozračivanja s 10 kGy što ukazuje na povećanje udjela *N*-vinil-2-pirolidona u uzorku. Iz toga se može zaključiti da je kod serije uzoraka s omjerom celuloza:monomer 1:3 znatno veći omjer intenziteta što se može pripisati tome da se ugradilo više kopolimera u dani uzorak.

Može se pretpostaviti da ozračivanjem uzoraka dolazi do ponovne inicijacije te nastavka reakcije polimerizacije što dovodi do povećanja udjela *N*-vinil-2-pirolidona u uzorku. Povećavanjem doze zračenja na 30 kGy smanjuju se omjeri intenziteta u hidrogelovima obje serije uzoraka, a dodatnim zračenjem na 100 kGy ne dolazi do značajne promjene intenziteta.

4.2. Određivanje stupnja bubrenja

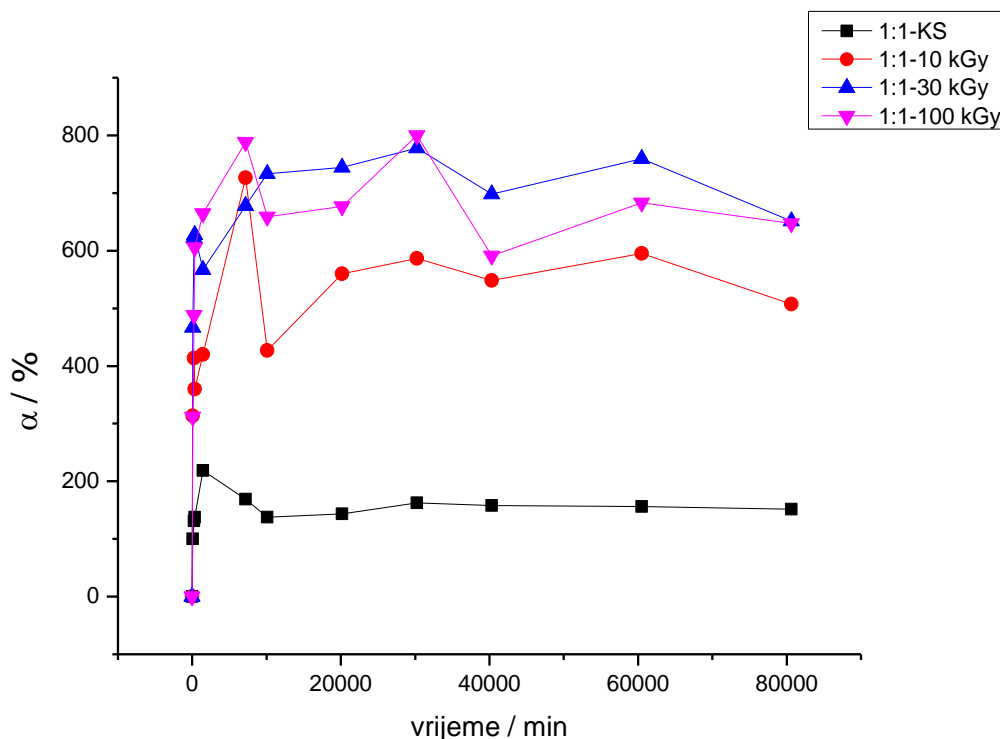
Sintetizirani hidrogelovi oblikovani u sfere uronjeni su u vodu u trajanju do osam tjedana kako bi se utvrdila njihova postojanost i sposobnost bubrenja. Za svaki uzorak uzeto je šest sfera koje su prethodno osušene i izvagane. U prethodno definiranim vremenima uzimane su po tri sfere koje su zatim vagane, a stupanj bubrenja računat je prema izrazu (1). Na taj način izračunati stupnjevi bubrenja (α) prikazani su na slikama 14-16.

Na slici 14 prikazani su stupnjevi bubrenja (α) za sustave 1:1-KS i 1:5-KS. Nažalost uzorci serije 1:3-KS greškom su poništeni tako da nije bilo moguće izračunati njihov stupanj bubrenja. Na temelju dobivenih vrijednosti vidljivo je da se s povećanjem udjela poli(vinil-pirolidona) u kopolimeru sposobnost bubrenja priređenih hidrogelova povećala približno četiri puta.



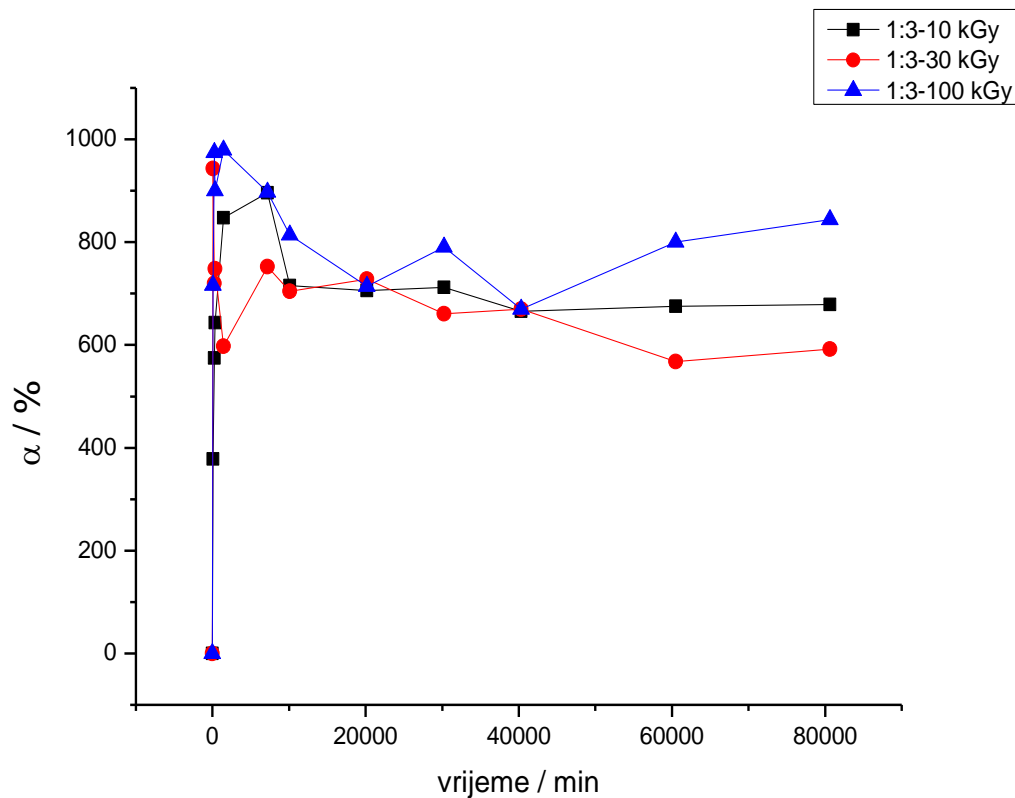
Slika 14. Prosječne vrijednosti stupnja bubrenja hidrogelova 1:1-KS i 1:5-KS

Utjecaj izlaganja zračenju na sposobnost bubrenja hidrogelova serije 1:1 i 1:3 prikazan je na slikama 15 i 16. Hidrogel 1:5-KS bio je umrežen tijekom sinteze tako da nije naknadno izlagan zračenju. Na slici 15 vidljivo je da je doza zračenja bitno utjecala na stupanj bubrenja. Kod uzorka ozračenog s 10 kGy stupanj bubrenja se nakon 8 tjedana povećao na 507 % u usporedbi sa 152 % koliko je iznosio u uzorku 1:1-KS. S daljnjim povećanjem doze zračenja povećava se sposobnost bubrenja pri čemu nema značajnije razlike između uzoraka zračenih 30 i 100 kGy. Oba uzorka pokazuju najveću i vrlo blisku vrijednost α nakon tri tjedna. Nakon 8 tjedana ti uzorci pokazuju nešto niže ali ponovno izjednačene vrijednosti stupnja bubrenja.



Slika 15. Prosječne vrijednosti stupnja bubrenja hidrogelova serije 1:1, kemijska sinteza (KS) i zračeni sa 10, 30 ili 100 kGy

Na slici 16 prikazano je ponašanje uzoraka serije 1:3 koji su ozračeni različitim dozama zračenja. I ovdje je najveći α zabilježen u uzorku koji je najviše zračen. Uzorcima je potrebno različito vrijeme za postizanje maksimuma bubrenja: pet dana uzorku 1:3-10, 1 sat uzorku 1:3-30 te 24 sata uzorku 1:3-100. Nakon toga dolazi do smanjenja stupnja bubrenja pri čemu se trendovi razlikuju od uzorka do uzorka, ali i nakon osmotjednog bubrenja uzorak 1:3-100 pokazuje najveći α , oko 800 %, dok je najniži α , oko 600 %, dobiven za uzorak 1:3-30.



Slika 16. Prosječne vrijednosti stupnja bubrenja hidrogelova serije 1:3 s primijenjenim dozama zračenja od 10,30 i 100 kGy

Za pretpostaviti je bilo da dolazi do većeg ili manjeg gubitka mase u sferama hidrogela tijekom dugotrajnog bubrenja. Iz tog razloga uzeto je po šest sfera ispitivanih uzoraka koje su izvagane i uronjene u destiliranu vodu radi bubrenja. Nakon 4 tjedna izvađene su tri sfere, izvagane, osušene i ponovno izvagane. Isto je napravljeno nakon 8 tjedna. Na temelju tih masa računat je korigirani stupanj bubrenja (α'). U tablici 3 dane su vrijednosti stupnja bubrenja α i korigiranog stupnja bubrenja α' nakon 4 i 8 tjedana.

Tablica 3. Vrijednosti stupnja bubrenja nakon 4 i 8 tjedana

| Uzorak Vrijeme | Stupanj bubrenja, α (%) | Stupanj bubrenja, α' (%) |
|--------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1:1-KS | | |
| 4 tjedna | 158 | 293 |
| 8 tjedana | 152 | 187 |
| 1:1-10 kGy | | |
| 4 tjedna | 548 | 595 |
| 8 tjedana | 507 | 588 |
| 1:1-30 kGy | | |
| 4 tjedna | 534 | 642 |
| 8 tjedana | 528 | 653 |
| 1:1-100 kGy | | |
| 4 tjedna | 591 | 683 |
| 8 tjedana | 647 | 916 |
| 1:3-10 kGy | | |
| 4 tjedna | 665 | 941 |
| 8 tjedana | 678 | 727 |
| 1:3-30 kGy | | |
| 4 tjedna | 669 | 797 |
| 8 tjedana | 592 | 690 |
| 1:3-100 kGy | | |
| 4 tjedna | 670 | 814 |
| 8 tjedana | 844 | 925 |
| 1:5-KS | | |
| 4 tjedna | 750 | 810 |
| 8 tjedana | 663 | 700 |

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da se stupanj bubrenja u većini uzoraka povećava s napredovanjem procesa bubrenja, ali u nekim uzorcima nisu registrirane gotovo nikakve razlike (primjerice uzorak 1:1-KS) dok su u nekim uzorcima zabilježena veća ili manja smanjenja α . Nakon proveden korekcije, očekivano, uzorci pokazuju veće vrijednosti stupnja bubrenja (α'), ali se intenzitet promjene jako razlikuje : od najniže promjene od ~ 5% u uzorku 1:5-KS nakon 8 tjedana do 85 % koliko je zabilježeno u uzorku 1:1-KS nakon 4 tjedna.

4.2.1 Praćenje pH vrijednosti

Uzorci su uronjeni u deioniziranu vodu, pH ~ 6. S trajanjem postupka bubrenja primijećeno je da se pH medija mijenja na način da su se vrijednosti nakon 7 dana pretežito snizile ispod 6, dok su nakon 60 dana bile 6,6 - 6,8. Vrijednosti pH očitane za uzorke bubrene 7 i 60 dana dane su u tablici 4. Kako bi se pratio utjecaj pH sredine, odabrani uzorci bubreni su u kiseloj sredini (pH=4, podešen pomoću HCl) i u lužnatoj otopini (pH=10, podešen pomoću NaOH). Zabilježene promjene pH medija nakon 7 i 60 dana također su prikazane u tablici 4.

Provedba pokusa bubrenja u sredini različitih pH vrijednosti zanimljiv je s obzirom na potencijalnu primjenu pripremljenih hidrogelova za različite namjene (u medicinske svrhe, farmaceutske, izrada senzora izloženih različitim sredinama i slično). Na temelju izmjerenih vrijednosti može se zaključiti kako početna kiselost dugoročno ne utječe na pH otopine u kojoj je provođeno bubrenje. S druge strane početno lužnata sredina se s vremenom mijenja prema neutralnom području u sva tri ispitivana uzorka.

Tablica 4. Vrijednosti pH nakon 7 i 60 dana

| Uzorak | Vrijednost pH nakon 7 dana | Vrijednost pH nakon 60 dana |
|--------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1:1-KS | 5,79 | 6,64 |
| 1:1-10 | 5,63 | 6,84 |
| 1:1-30 | 5,80 | 6,61 |
| 1:1-100 | 6,19 | 6,76 |
| 1:3-10 | 5,80 | 6,59 |
| 1:3-30 | 5,76 | 6,68 |
| 1:3-100 | 5,85 | 6,85 |
| 1:5-KS | 5,80 | 6,83 |
| 1:1-KS (kiselina) | 5,60 | 6,68 |
| 1:5-KS (kiselina) | 5,55 | 6,69 |
| 1:1-100 (kiselina) | 5,84 | 6,61 |
| 1:1-KS (lužina) | 8,85 | 7,07 |
| 1:5-KS (lužina) | 8,88 | 7,59 |
| 1:1-100 (lužina) | 8,80 | 7,58 |

4.2.2 Određivanje stupnja bubrenja u kiselom i lužnatom

U tablici 5 dane su vrijednosti stupnja bubrenja uzoraka bubrenih u kiseloj i lužnatoj sredini.

Tablica 5. Vrijednosti stupnja bubrenja uzorka 1:1-KS bubrenog u kiselini te uzorka 1:1-KS i 1:5-KS bubrenih u lužini 4 i 8 tjedana.

| Uzorak / Vrijeme | α | α' | α | α' | Uzorak / Vrijeme | α | α' |
|------------------|-----------------|-----------|---------------|-----------|------------------|---------------|-----------|
| 1:1-KS | <i>kiselina</i> | | <i>lužina</i> | | 1:5-KS | <i>lužina</i> | |
| 4 tjedna | 123 | 220 | 141 | 160 | 4 tjedna | 526 | 607 |
| 8 tjedana | 135 | 171 | 132 | 261 | 8 tjedana | 451 | 682 |

Na temelju dobivenih vrijednosti za odabrane uzorke zapažaju se nešto niže vrijednosti bubrenja kako u kiseloj i u lužnatoj sredini u odnosu na bubrenje uzorka u demineraliziranoj vodi. I kod ovih uzoraka uz korekciju dobiju se više vrijednosti stupnja bubrenja (α') koje pokazuju povećanje u rasponu od 15% (uzorci 1:1-KS i 1:5-KS, lužina 4 tjedna) do gotovo 100 % u uzorku 1:1-KS i 1:5-KS, lužina 8 tjedana.

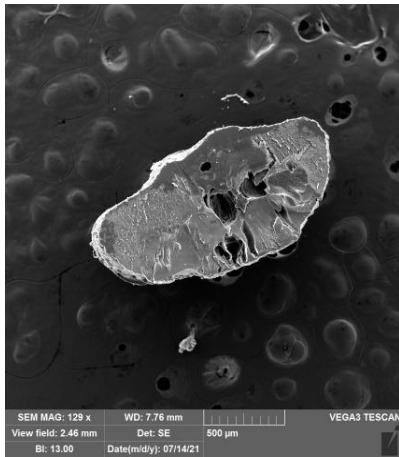
4.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Osušeni uzorci hidrogelova snimani su na elektronskom pretražnom mikroskopu s ciljem ispitivanja površine i unutrašnjosti hidrogelova. Snimanje uzoraka provedeno je na uređaju Tescan Vega 3 pri naponu od 20 kV.

Uzorci snimljeni na SEM-u prikazani su na slikama 18-22 .

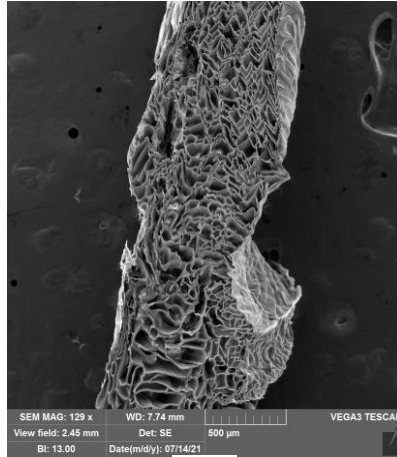
Hidrogelovi oblikovani u sfere dosta su se razlikovali oblikom što je bilo vidljivo i golim okom neposredno kod njihove pripreve. Hidrogelovi s manjim udjelom PVP-a imali su pravilniji oblik dok je s porastom udjela PVP-a bio zastupljeniji spljošteni oblik diska. Snimke površina sfera uzorka 1:1-KS, 1:3-KS i 1:5-KS pri uvećanjima x 100 (slika 18, d-f) pokazuju njihove oblike koji se značajno razlikuju, ali im je svima zajednička izražena hrapavost (povećanje x 500, h-i). Snimke površinskih presjeka pokazuju veliku razliku u strukturi sfera u ovisnosti o njihovom sastavu (slika 18 a-c). Uzorak 1:1-KS pokazuje pretežito kompaktnu strukturu u kojoj se jasno vidi manji broj velikih šupljina. Istovremeno uzorci 1:3-KS i 1:5-KS pokazuju ujednačenu, ali vrlo poroznu strukturu.

1:1-KS



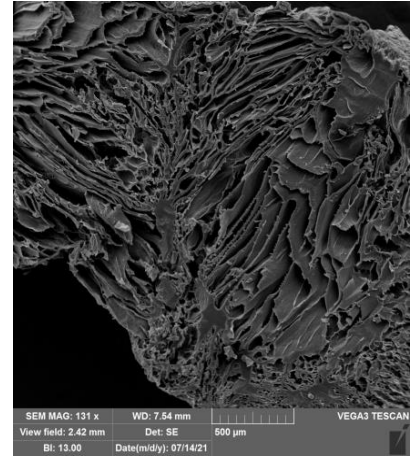
a)

1:3-KS



b)

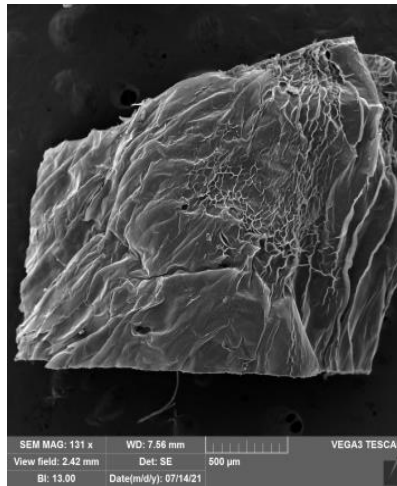
1:5-KS



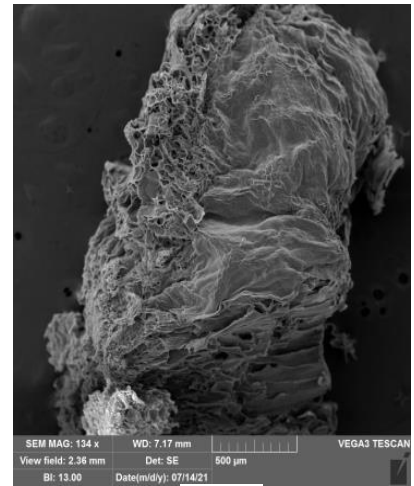
c)



d)



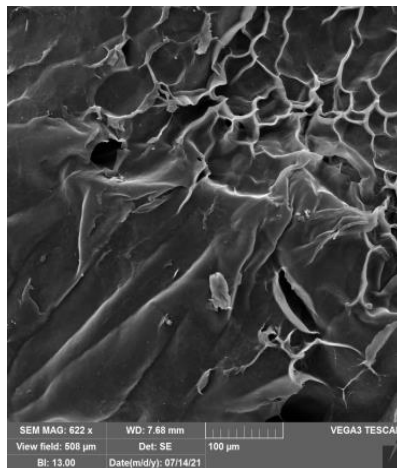
e)



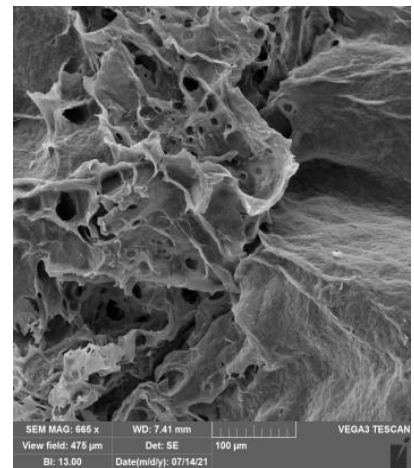
f)



g)



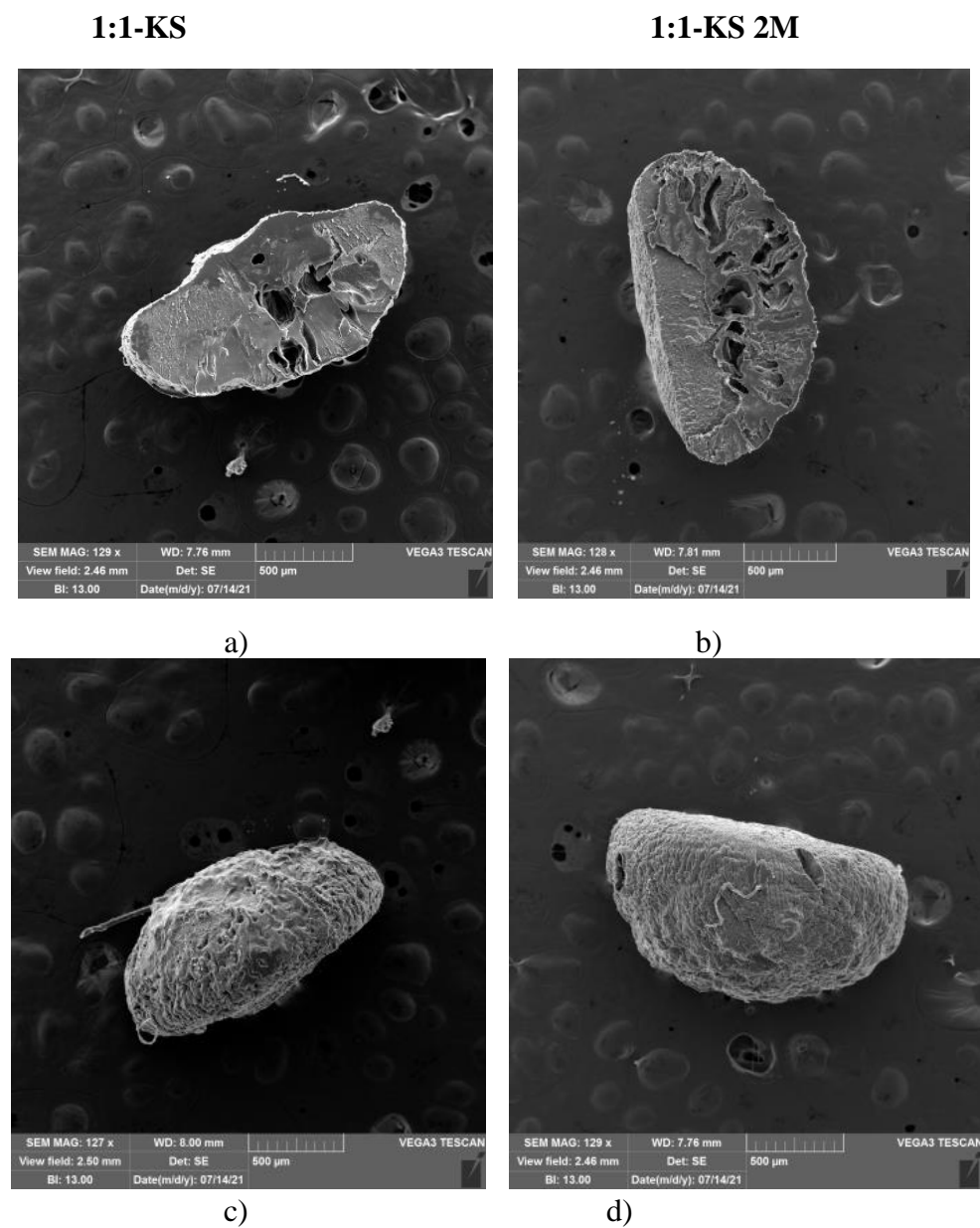
h)



i)

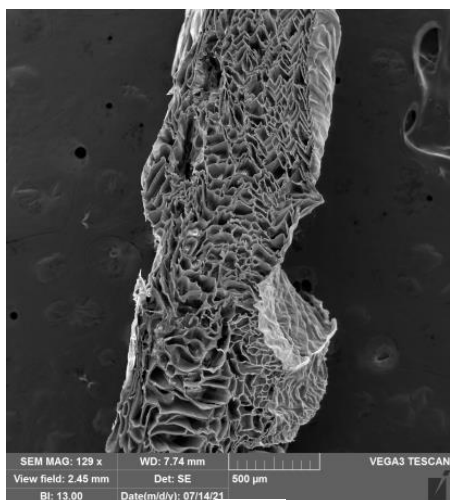
Slika 18. Morfologija hidrogelova 1:1-KS, 1:3-KS i 1:5-KS osušenih metodom ekstrakcije zamrzavanjem: a-c) presjek sfere (povećanje x100), d-f) ovojnica sfere (povećanje x100), h-i) ovojnica sfere (povećanje x500)

Na SEM-u su snimljeni i uzorci nakon bubrenja u trajanju osam tjedana (oznaka 2M). Na slikama 19 i 20 prikazane su dobivene mikrografije. Uzorak 1:1-KS 2M pokazuje nepromijenjen oblik sfere, ali se opaža povećanje poroznosti u njenoj unutrašnjosti, slika 19 a) i b). Uzorci 1:3-KS 2M i 1:5-KS 2M pokazuju još veći porast poroznosti (slike 20 a-b i 21 a-b) te za razliku od uzorka 1:1-KS 2M, pokazuju značajnu promjenu u obliku uzorka (slike 20 c-d i 21 c-d). Dodatno, uzorak 1:3-KS 2M pokazuje veliku promjenu površinske strukture nakon bubrenja, slika 21 e i f.



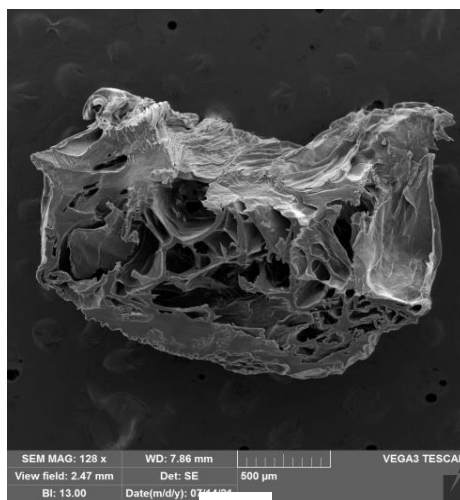
Slika 19. Morfologija hidrogelova 1:1-KS i 1:1-KS osušenih metodom ekstrakcije zamrzavanjem: a-b) presjek sfere (povećanje x100), c-d) ovojnica sfere (povećanje x100)

1:3-KS

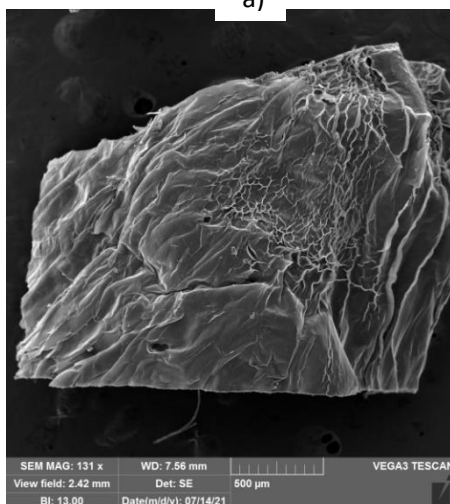


a)

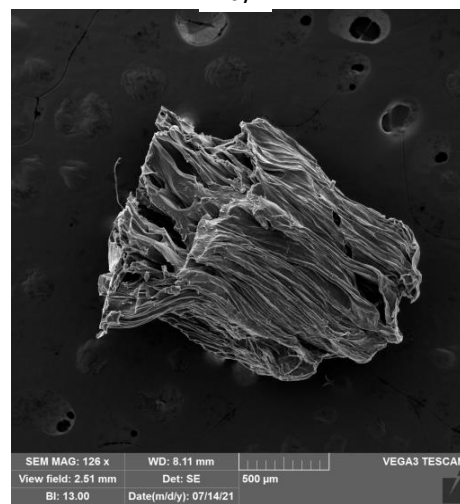
1:3-KS 2M



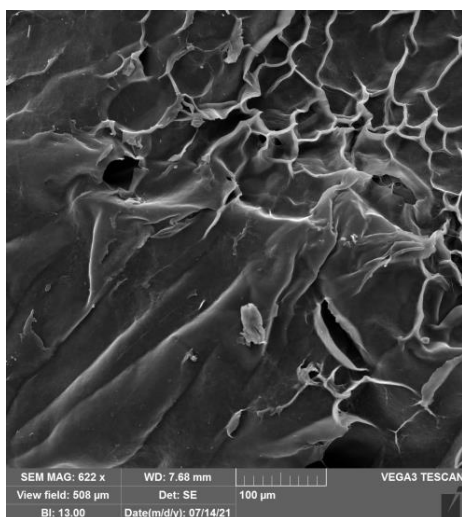
b)



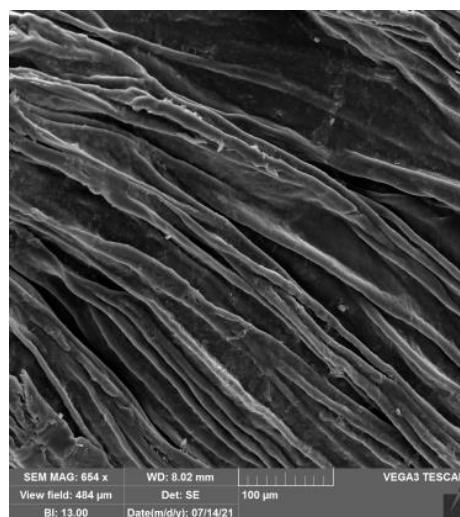
c)



d)

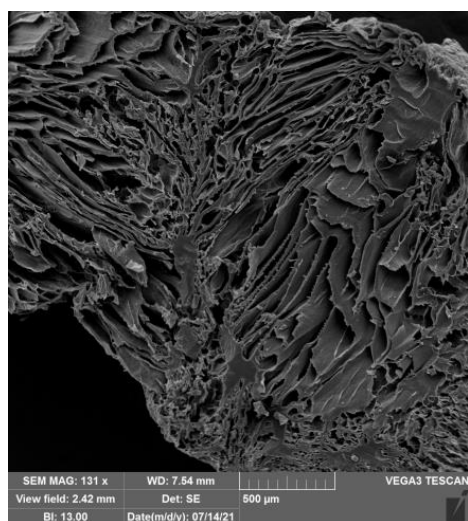


e)

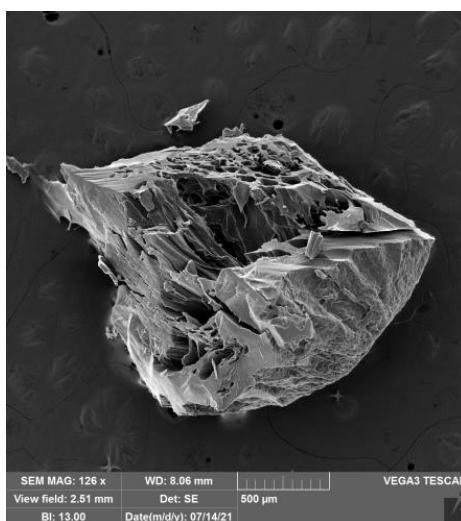


f)

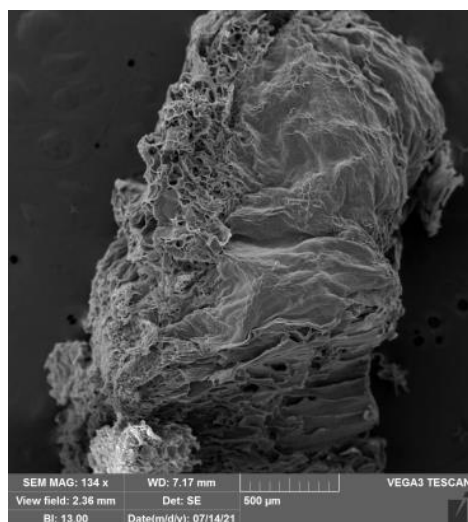
Slika 20. Morfologija hidrogelova 1:3-KS i 1:3-KS 2M osušenih metodom ekstrakcije zamrzavanjem: a-b) presjek sfere (povećanje x100), c-d) ovojnica sfere (povećanje x100), e-f) ovojnica sfere (povećanje x500)

1:5-KS

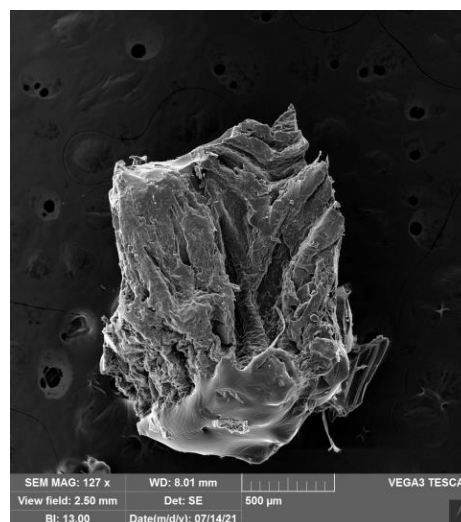
a)

1:5-KS 2M

b)



c)



d)

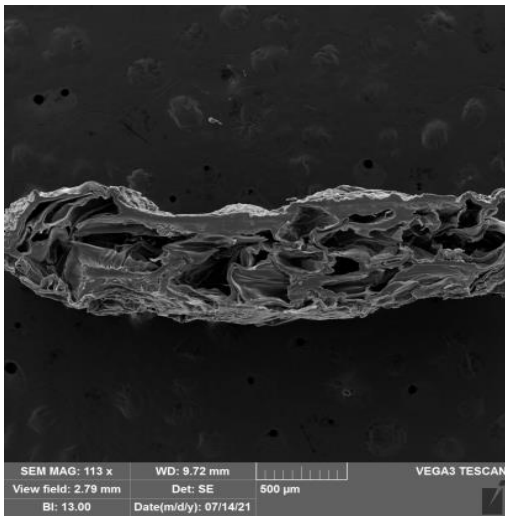
Slika 21. Morfologija hidrogelova 1:5-KS i 1:5-KS osušenih metodom ekstrakcije zamrzavanjem: a-b) presjek sfere (povećanje x100), c-d) ovojnica sfere (povećanje x100)

Na primjeru hidrogela 1:1-KS i 1:1-10 praćen je utjecaj zračenja na početnu strukturu hidrogela kao i onu nakon bubrenja od osam tjedana. Na slici 22 a) vidljiva je vrlo porozna struktura poprečnog presjeka. Kad se uspoređi ta struktura s onom u slučaju pripreme sfera izravno nakon kemijske sinteze (Slika 19 a)) može se zaključiti kako ozračivanje značajno doprinosi povećanju poroznosti tako pripremljenog hidrogela. Bubrenje koje je provedeno tijekom 8

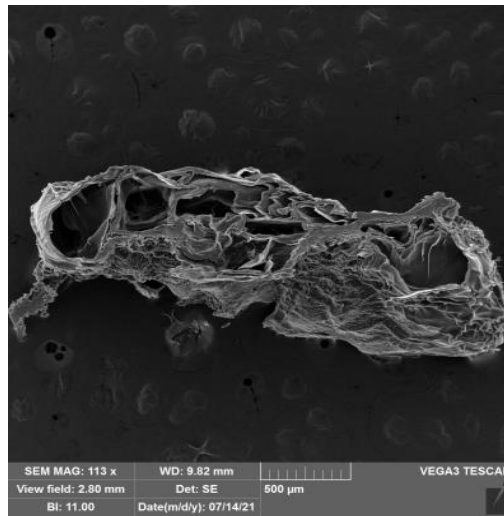
tjedana dodatno je povećalo poroznost u strukturi hidrogela 1:1-10 2M kao što to pokazuje slika 22 b). Dok se vanjski izgled sfere priređene djelovanjem zračenja (Slika 22 c)) ne razlikuje značajno od sfere priređene kemijskom sintezom 1:1-KS (Slika 19 d)) nakon osmotjednog bubrenja ove sfere pokazuju značajnu deformaciju oblika (Slika 22 d) u usporedbi sa slikom 19 d)).

1:1-10

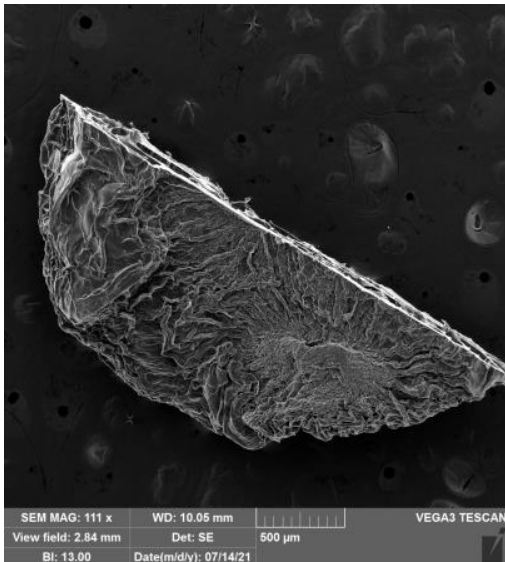
1:1-10 2M



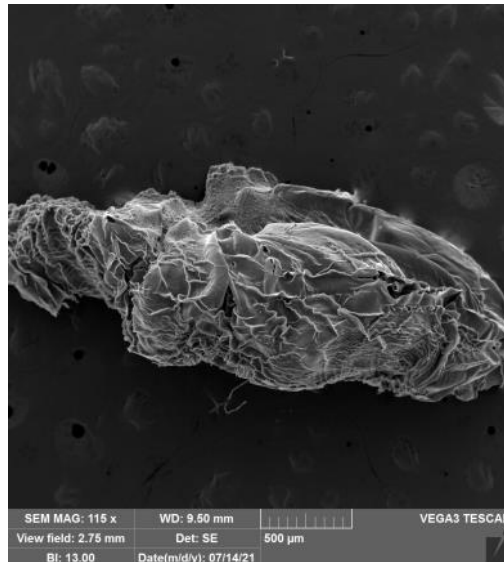
a)



b)



c)



d)

Slika 22. Morfologija hidrogela 1:1-10: presjek sfere nakon priprave a) i bubrenja b); ovojnica sfere nakon priprave c) i bubrenja d), svi na povećanju x100

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu uspješno su pripremljeni hidrogelovi iz celuloze grafitirane sa poli(vinil-pirolidonom) (PVP). Omjeri celuloze i *N*-vinil-2-pirolidona u reakcijskoj smjesi bili su 1:1, 1:3 te 1:5. Nakon provedbe kemijske sinteze reakcijska smjesa podvrgavana je zračenju od 10, 30 ili 100 kGy, uz iznimku sustava 1:5 koji je bio umrežen nakon završetka kemijske sinteze tako da nije bio podvrgavan dodatnom ozračivanju. Nakon sinteze hidrogelovi su oblikovani u sfere. Karakterizacija hidrogelova provedena je FTIR spektroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom. Na sustavima 1:1 i 1:3 FTIR analiza pokazala je da se pospješuje ugradnja PVP-a primjenom zračenja. Najveće poboljšanje postignuto je primjenom zračenja od 10 kGy, dok daljnje pojačanje doze (30 i 100 kGy) također pospješuje ugradnja PVP-a u usporedbi s hidrogelovima priređenim kemijskom sintezom, ali je to poboljšanje slabije izraženo.

Rezultati SEM analize pokazali su da struktura sfera hidrogela ovisi o njegovom sastavu. U hidrogelovima s većim udjelom PVP-a u početnoj smjesi zapaža se poroznija struktura u unutrašnjosti sfere. Izlaganje zračenju, što također doprinosi povećanom sadržaju PVP-a kao što je to pokazala FTIR analiza, za posljedicu ima povećanje poroznosti u unutrašnjosti sfere u usporedbi s istim materijalom koji nije zračen.

Postojanost i sposobnost bubrenja priređenih hidrogelova praćena je tijekom osam tjedana. Prema očekivanju hidrogel 1:5-KS pokazuje višestruko veći stupanj bubrenja (α) u odnosu na hidrogel 1:1-KS. Svi uzorci koji su izlagani zračenju pokazuju veliko povećanje stupnja bubrenja. Uzorci izloženi jačim dozama zračenja pokazuju i veću sposobnost bubrenja.

Pokusi bubrenja provedeni u kiseloj i u lužnatoj sredini pokazali su nešto niže vrijednosti α u usporedbi sa uzorcima bubrenim u demineraliziranoj vodi.

6. POPIS SIMBOLA

MBA – *N,N*-metilen-bis-akrilamid

DMAc – *N,N*-dimetilacetamid

LiCl – litijev klorid

AIBN – α, α' – azobisizobutironitril

PVP – poli(vinil-pirolidon)

α - stupanj bubrenja (%)

m_0 – masa suhog hidrogela prije početka mjerenja stupnja bubrenja (g)

m_t - masa nabubrenog hidrogela nakon vremena t (g)

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

IR – infracrveno zračenje

1:1 – omjer celuloza/ *N*-vinil-2-pirolidon 1:1

1:3 – omjer celuloza/ *N*-vinil-2-pirolidon 1:3

1:5 – omjer celuloza/ *N*-vinil-2-pirolidon 1:5

KS – kemijska sinteza

7. LITERATURA

- [1] Rudolf Gäth, Kunststoffe-ein Werkstoff macht Karriere, Glenz W 1(1985), str.308
- [2] N. Alam, S. Islam, L. P. Christopher: Sustainable Production of Cellulose-Based Hydrogels with Superb Absorbing Potential in Physiological Saline, ACS Omega volumen 4(2019), 9419-9426
- [3] S. M. Fijul Kabir, P. P. Sikdar, B. Haque, M. A. Rahman Bhuiyan, A. Ali, M.N. Islam: Cellulose-based hydrogel materials: chemistry, properties and their prospective applications, Progress in Biomaterials, volumen 7 (2018), 1-2
- [4] F. Haaf, A. Sanner, and F. Straub: Polymers of *N*-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses, Polymer Journal, Vol. 17(1985),143-152
- [5] Z. Hrnjak-Murgić, A.Ptiček: Karakterizacija materijala-interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2007), 37-38
- [6] S. Farrukh, K. Mustafa, A. Hussain, M. Ayoub: Synthesis and Applications of Carbohydrate-Based Hydrogels, Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels (2018), 2-3
- [7] T.Petrovčić; A.Filipović : Hidrogelovi (2011), 31-33
- [8] Rahul B Chavan et al., Cellulose based polymers in development of amorphous solid dispersions, Asian Journal of Pharmaceutical Sciences Vol 14(2018),248-264
- [9] Ruan, C.-Q. Functionalization, characterization and applications of oxidized nanocellulose derivates. Digital comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the Faculty of Science and Technology.: Uppsala University, 2017.str 16.
- [10] H. Richards, P. Baker, E. Iwuoha: Metal Nanoparticle Modified Polysulfone Membranes for Use in Wastewater Treatment: A Critical Review, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, volumen 2(2012), 183-193
- [11] Y. Habibi i suradnici, Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications.: Chemical Reviews,(2010.),volumen 110 , 3479-3500
- [12] D. Klemm i suradnici, Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable saw material. suradnici,: Angewandte Chemie, (2005), 44(22): 3358 – 3393

- [13] Y. Habibi i suradnici, Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications.: Chemical Reviews, Vol 110(2010) , 3479-3500.
- [14] D. E. Ciolacu, D. M. Suflet: Cellulose based hydrogels for medical/pharmaceutical applications, „Petru Poni“ Institute of Macromolecular Chemistry, Romania (2018), 405-407
- [15] Ullah, F., Othman, M.B.H., Javed, F., Ahmad, Z., Akil, H.Md., 2015. Classification, processing and application of hydrogels: a review. Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl. (2015) ,57, 414-433
- [16] E. Vidović: Polimerni biomaterijali, Predavanje 2, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2021)
- [17] M.Voronova,N.Rubieva,N.Kochkina,A.Afineevskii,A.Zakharov and O.Surov:Preparation and Characterization of Polyvinylpyrrolidone/CelluloseNanocrystals Composites, (2018) 8(12): 1011
- [18] R.Sharma,N.Maiti :Polymer-Plastics Technology and Engineering, 54(2015), 923–943
- [19] Lj. Kratofil-Krehula: Polimeri i polimerizacijski procesi, Predavanje 4, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2019)
- [20] W. D. Callister, D. G. Rethwisch: Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach, 5th Edition, Wiley, Fig. 4.9 (2018)
- [21] S. Cheng, D.R. Kerluke: Radiation processing for modification of polymers, Annual Technical Conference-ANTEC (2003)
- [22] M. Jukić; S.Đaković ; Ž.Filipović-Kovačević i J.Vorkapić-Furač: „Zelena“ kemija-ekološki prihvatljivi procesu,Kem.Ind. (2004) 53(5) 217-224
- [23] I.Škorić; Nastavni tekst : Molekulska spektroskopija,2016, 3-6
- [24] L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu (2014)
- [25] G. Mršić, S. Žugaj: Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), Polic. sigur. (Zagreb), godina 16. (2007), broj 3-4, str. 179-200
- [26] L.K. Mireles;M. Wu;N.Saadeh;L. Yahia and E.Sacher Physicochemical Characterization of Polyvinyl Pyrrolidone: A Tale of Two Polyvinyl Pyrrolidones ;ACS Omega 2020, 30461-30467

8. ŽIVOTOPIS

Dora Kordić [REDACTED] Pohađala je Osnovnu školu Antuna Branka Šimića nakon čega upisuje Gimnaziju fra Grge Martića u Mostaru koju završava 2017. godine. Iste godine upisuje preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Studentsku praksu odradila je u Federalnom agromediteranskom zavodu u Mostaru.