

Celulozni hidrogelovi

Mihalak, Ivan Antonio

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:486385>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Antonio Mihalak

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Antonio Mihalak

CELULOZNI HIDROGELOVI

Voditelj rada: prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Prof dr.sc Ana Lončarić Božić

Dr. sc. Fabio Faraguna

Zagreb, rujan 2018.

Zahvala

Zahvalio bih se mentorici prof. dr. sc. Elviri Vidović na pomoći svojim znanjem, strpljenjem i vodstvom.

Veliko hvala doktorandu Roku Blažicu na pomoći pri eksperimentalnom radu te savjetima koji su pomogli u izradi ovog rada.

Također bih se zahvalio svima ostalima sa Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju.

SAŽETAK

U ovom radu istraživala su se svojstva celuloznih hidrogelova dobivenih iz mikrokristalične celuloze. Hidrogelovi su trodimenzionalne polimerne mreže nabubrene s velikom količinom vode, a mogu se pripremiti fizikalnim ili kemijskim umreživanjem. Otapanje mikrokristalične celuloze provedeno je u vodenoj otopini NaOH/urea. Pripremljene su otopine s masenim udjelom celuloze od 1, 3, 5 i 7 mas.%. Metoda umreživanja celuloze bila je fizikalna što znači da se među molekulama celuloze stvaraju intramolekularne vodikove veze.

Bilo je potrebno utvrditi koji maseni postotak celuloze u otopini daje optimalnu poroznost celuloznog hidrogela. Poroznost je vrlo bitno svojstvo hidrogelova pošto ona određuje kapacitet kapljevine koju hidrogel može primiti. Priređeni hidrogelovi karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (FTIR), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), rendgenskom difrakcijom (XRD) te bubrenjem.

Ustanovljeno je da hidrogel dobiven iz 3%-tne otopine celuloze metodom pretaloživanja ima najviši kapacitet bubrenja što se očitava u najvišim vrijednostima stupnja bubrenja.

Ključne riječi: mikrokristalična celuloza, celulozni hidrogel, NaOH/urea, fizikalno umreživanje

ABSTRACT

This work investigates properties of cellulose hydrogels made from microcrystalline cellulose. Hydrogels are three-dimensional polymer networks swollen with water which can be synthesized either by chemical or physical crosslinking.

Microcrystalline cellulose was dissolved in aqueous solution of NaOH/urea. Solutions with 1, 3, 5 and 7 mass percentages of cellulose were obtained. It was necessary to determine which mass percentage of cellulose in the solution will give the optimal porosity of the cellulose hydrogel. Porosity is a very important feature of hydrogels as it determines the capacity of solvent that the hydrogel can absorb. Prepared hydrogels were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and swelling method.

It has been found that the hydrogel obtained from 3 mass.% cellulose solution which was prepared by precipitation method has the highest swelling degree.

Keywords: microcrystalline cellulose, cellulose hydrogel, NaOH/urea, physical crosslinking

Sadržaj

1. UVOD	1
2. CELULOZA	2
2.1 Derivati celuloze.....	3
3. PRIPREMA CELULOZNIH HIDROGELOVA.....	4
3.1 Fizikalno umreživanje celuloze.....	4
3.1.1. Hidrogelovi dobiveni iz čiste celuloze	4
3.1.2 Hidrogelovi dobiveni iz derivata celuloze.....	5
3.2 Kemijsko umreživanje celuloze	6
3.2.1. Umreživanje reaktanata	6
3.2.2 Radikalsko umreživanje	6
4. EKSPERIMENTALNI DIO.....	8
4.1 Materijali	8
4.2 Postupak pripreme celulozних hidrogelova	8
4.2 Metode karakterizacije	10
4.2.1 Infracrvena spektroskopija (FTIR)	10
4.2.2 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....	11
4.2.3 Rendgenska difrakcija (XRD)	12
4.2.4 Bubrenje	14
5. REZULTATI I RASPRAVA	16
5.1 Infracrvena spektroskopija	17
5.2 Pretražna elektronska mikroskopija	19
5.3 Rendgenska difrakcija hidrogelova	23
5.4 Bubrenje hidrogelova	24
5.4.1 Bubrenje hidrogelova dobivenih geliranjem pri 60 °C.....	24
5.4.2 Bubrenje hidrogelova dobivenih pretaloživanjem.....	30
6. ZAKLJUČAK	34
7. LITERATURA.....	35
8. POPIS OZNAKA	39
9. ŽIVOTOPIS	40

1. UVOD

Gelovi su definirani kao trodimenzionalne polimerne mreže nabubrene s velikom količinom otapala. Hidrogelovi su strukture formirane od polimera, a često se za pripremu hidrogelova upotrebljavaju biopolimeri. Hidrogelovi sadrže veliku količinu zarobljene vode. S obzirom na podrijetlo materijala, hidrogelovi se mogu podijeliti na one dobivene iz prirodnih polimera (celuloza) te na one dobivene iz sintetskih polimera.¹ S obzirom na strukturu polimera, hidrogelove možemo podijeliti na homopolimerne (sastavljeni od jedne vrste monomera), kopolimerne (od dvije vrste monomera) te multipolimerne.²

Ako uzimamo u obzir metodu umreživanja, hidrogelove dijelimo na fizikalno i kemijski umrežene gelove. Fizikalni gelovi su formirani pomoću vodikovih i ionskih veza dok se kemijski gelovi formiraju kovalentnim vezama.¹



Slika 1.1 Hidrogel

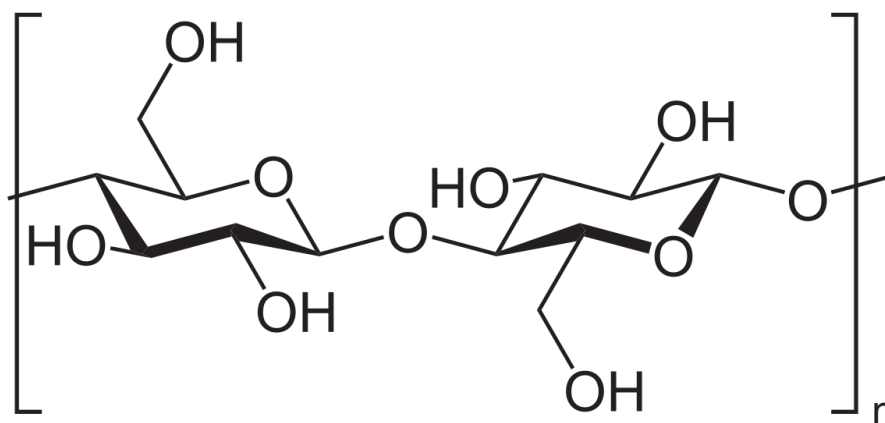
Hidrogelovi imaju potencijalnu primjenu u medicini, poljoprivredi, pročišćavanju voda, području znanosti koja istražuje biomaterijale te inženjerstvu tkiva.³ Prirodni hidrogelovi su pokazali ogroman potencijal u području biomedicine i farmaceutike zbog njihovih jedinstvenih karakteristika kao što su mogućnost primanja velike količine vode (i do tisuću puta njihove suhe mase), dobra mehanička svojstva i biokompatibilnost.⁴ Glavna područja u kojima se hidrogelovi dobiveni od celuloze koriste kao biomaterijali su u sustavima za dostavu lijekova³, kod kontaktnih leća te u zamjeni organa i tkiva.⁵ Štoviše, mnogi novi funkcionalni materijali bivaju pripremljeni iz celuloze za razna područja u znanosti zbog sve veće potražnje za biokompatibilnim i okolišno prihvatljivim produktima.⁶

2. CELULOZA

Celuloza je vrlo rasprostranjen obnovljivi prirodni polimer dostupan gotovo svugdje zbog svoje prisutnosti u širokom rasponu živih bića uključujući biljke.^{7,8} Najčešće komercijalno iskorišten resurs celuloze je drvo ali postoje i drugi izvori u kojima je zastupljena velika količina celuloze poput biljnih vlakana (pamuk, konoplja). Također, celuloza je proizvedena od strane bakterija (bakterijska celuloza), alga i morskih životinja (plaštenjaci).⁹ Bakterijska celuloza (BC), napravljena od strane nanopatogenih mikrobnih kultura kao što je *Acetobacter xylinum*, ima prvorazrednu mrežnu strukturu. Bakterijska celuloza posjeduje odlična mehanička svojstva kao što su vlačna čvrstoća, visoki kapacitet primanja vode, visoka kristaličnost te biokompatibilnost.⁹

Celuloza kao biomaterijal pokazuje odličnu mehaničku robusnost. Ovaj polisaharid naširoko se koristi u farmaceutici, poljoprivredi, medicinskoj znanosti i industriji zbog svoje biokompatibilnosti i biorazgradivosti.¹⁰

Strukturna jedinica celuloze sastavljena je od dvije anhidro-glukozne jedinice spojene zajedno kroz kisik kovalentno vezan na C1 jednog glukoznog prstena i na C4 susjednog prstena, tzv. β (1 - 4) glikozidna veza.¹¹ Tri hidroksilne skupine anhidro-glukozne jedinice, te njihova mogućnost da međusobno tvore vodikove veze, igraju glavnu ulogu u kristaličnosti celuloze koja određuje fizikalna svojstva celuloze.¹²

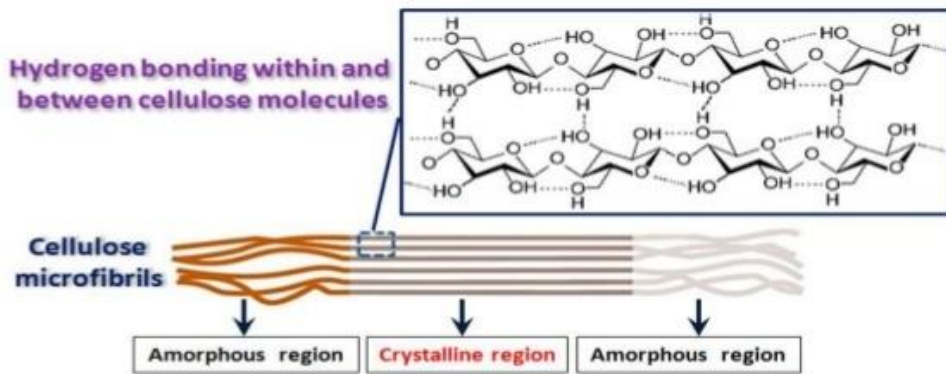


Slika 2.1. Molekula celuloze

Pomoću intra- i intermolekularne vodikove formiraju se paralelne strukture od par celuloznih lanaca tvoreći tako elementarne fibrile koji se agregiraju u mikrofibrile.¹³ U mikrofibrilima celuloze postoje regije koje su visokog reda uređenosti (kristalične) i koje su kaotično

raspoređene (amorfne). Zbog inter- i intramolekularnih vodikovih veza, celuloza nije topljiva u vodi ni u mnogim organskim otapalima.¹⁴

Crystalline and Amorphous region



Slika 2.2. Prikaz amornih i kristaličnih regija u celulozi

2.1 Derivati celuloze

Kemijskim modificiranjem celuloze, povećava se topljivost dobivenih derivata u vodi i organskim otapalima te se povećava broj njihovih primjena u biomedicinskim i farmaceutskim područjima. Derivati celuloze su većinom biokompatibilni te se mogu koristiti kao stabilizatori, lubrikanti, ugušćivači, surfaktanti itd.¹⁵

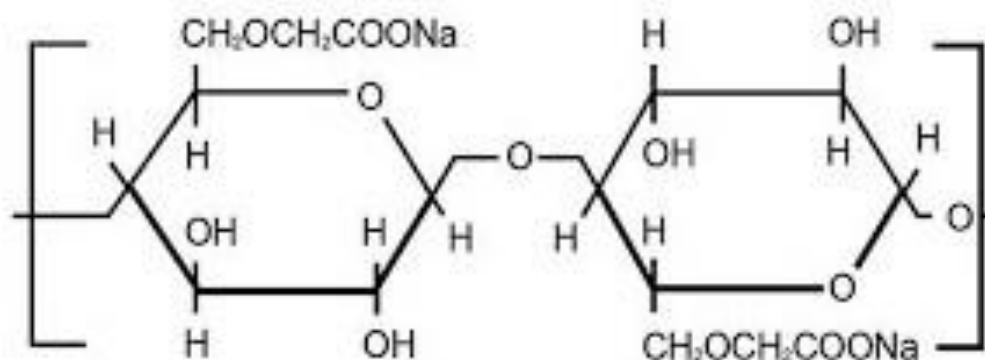
Zbog svoje strukture, celuloza pokazuje visoku kristaličnost i krutost te je zbog toga netopljiva u vodi i mnogim organskim otapalima. Kako bi se promijenila takva neželjena svojstva, celuloza se kemijski modificira s dva procesa: esterifikacijom te eterifikacijom. Ova dva procesa uključuju modifikaciju hidroksilnih grupa na celulozi.

Neki od derivata celuloze dobiveni eterifikacijom celuloze su: metil celuloza (MC), etil celuloza (EC), hidroksipropilmetil celuloza (HPMC) i karboksimetil celuloza (CMC).

Derivati dobiveni esterifikacijom celuloze su: hidroksipropilmetil celuloza ftalat, celulozni acetat i celulozni nitrat.

Ovi derivati celuloze koriste se prilikom kemijskog i fizikalnog umreživanja celuloze.

Svi spomenuti derivati pronašli su mjesto u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji zbog njihove netoksičnosti i niske cijene.¹⁶



Slika 2.3 Molekula karboksimetil celuloze

3. PRIPREMA CELULOZNIH HIDROGELOVA

3.1 Fizikalno umreživanje celuloze

Fizikalno umreženi hidrogelovi dobiveni su zbog inter- i intramolekulskih sila poput Van der Waalsovih sila, vodikovih veza i elektronskih asocijacija. Prilikom hidrofobnih asocijacija dolazi do agregiranja molekula celuloze u agregate te dolazi do istiskivanja molekula vode. Zbog svojih mnogih hidroksilnih skupina, lako stvara umreženu strukturu pomoću vodikovih veza te ima mogućnost da apsorbira vodu.¹⁷

3.1.1. Hidrogelovi dobiveni iz čiste celuloze

Celulozu je vrlo teško otopiti u uobičajenim otapalima i vodi zbog slabih vodikovih veza (između celuloze i vode) te snažnih intramolekularnih veza među molekulama celuloze.¹⁸ Nova otapala poput *N*-metilmorfolin-*N*-oksida (NMMO), ionskih kapljevina (ILs) i alkalijski/urea vodenog sustava su se pokazala kao odlična otapala u pripremi celuloznih hidrogelova. Bakterijska celuloza (BC) je također odličan izbor u pripremi celuloznih hidrogelova.

Glasser i suradnici pripremili su celulozni hidrogel u obliku kuglica. Ovakav oblik hidrogela dobiven je dodatkom kapi otopine celuloze, otopljene u litijevom kloridu (LiCl)/*N,N*-

dimetilacetamidu (DMAc), u smjesu metanola i vode ili azeotropnu smjesu izopropanola i vode.¹⁹

Već spomenuti *N*-metilmorfolin-*N*-oksid se pokazao kao "zeleno" otapalo s niskom toksičnošću, visokom termalnom stabilnošću i mogućnošću da bude obnavljan i ponovno korišten.²⁰ Otapanjem celuloze visoke molekulske mase u NMMO/H₂O sustavu pri visokoj temperaturi, nastaje prozirna otopina. Pri 100 °C molekule NMMO-a postaju pokretne a povišenjem temperature na 150 °C, molekule celuloze počinju zamijenjivati molekule vode koje su vezane na NMMO. Time celulozna kristalična struktura postaje amorfna.²¹

Prilikom korištenja alkalijskog vodenog sustava kao otapala ono mora biti ohlađeno na niske temperature i pritom biti miješano umjesto miješanja na visokoj ili sobnoj temperaturi.¹³ Primjećeno je da, korištenjem alkalijskog vodenog sustava kao otapala, nasipna gustoća za fizikalno umreženi hidrogel je dvostruko veća od kemijski umreženih hidrogelova.²²

U literaturi je pokazano da je vodena otopina NaOH/urea odlično otapalo za celulozu gdje se celuloza otapa jako brzo. Otapanje celuloze pri niskim temperaturama događa se kao brza preraspodijela među molekulama NaOH, uree, vode i celuloznih makromolekula.²² Molekule celuloze se u otopini ponašaju kao nasumične zavojnice ili isprepleteni lanci, a stupanj isprepletenosti ovisi o koncentraciji polimera celuloze u otopini. Struktura hidrogela postaje sve organiziranija i stabilnija s porastom koncentracije celuloze zbog sve većeg stupnja isprepletenosti i zbog postojanja većeg broja vodikovih veza. Stabilnost otopine celuloze se smanjuje povišenjem temperature (do oko 50 °C) ili smanjenjem (do -20 °C), čime se formiraju celulozni hidrogelovi.²³

3.1.2 Hidrogelovi dobiveni iz derivata celuloze

Kad se neke hidroksilne grupe u celulozi zamjene s metilnim ili hidroksipropilnim grupama, smanjuje se broj vodikovih veza te je dobiveni derivat celuloze topljiv u vodi. Derivati celuloze, odnosno hidrofobno modificirana celuloza, spadaju u grupu termo-reverzibilnih gelova. Primjerice, vodena otopina metil celuloze (MC) posjeduje neobično svojstvo formiranja reverzibilnih fizikalnih gelova zbog hidrofobnih međudjelovanja prilikom zagrijavanja iznad određene temperature.²⁴ Hidroksipropilmetil celuloza (HPMC) ima višu temperaturu geliranja nego metil celuloza te zbog toga formira čvršće gelove pri jednakoj molekularnoj masi.²⁵

3.2 Kemijsko umreživanje celuloze

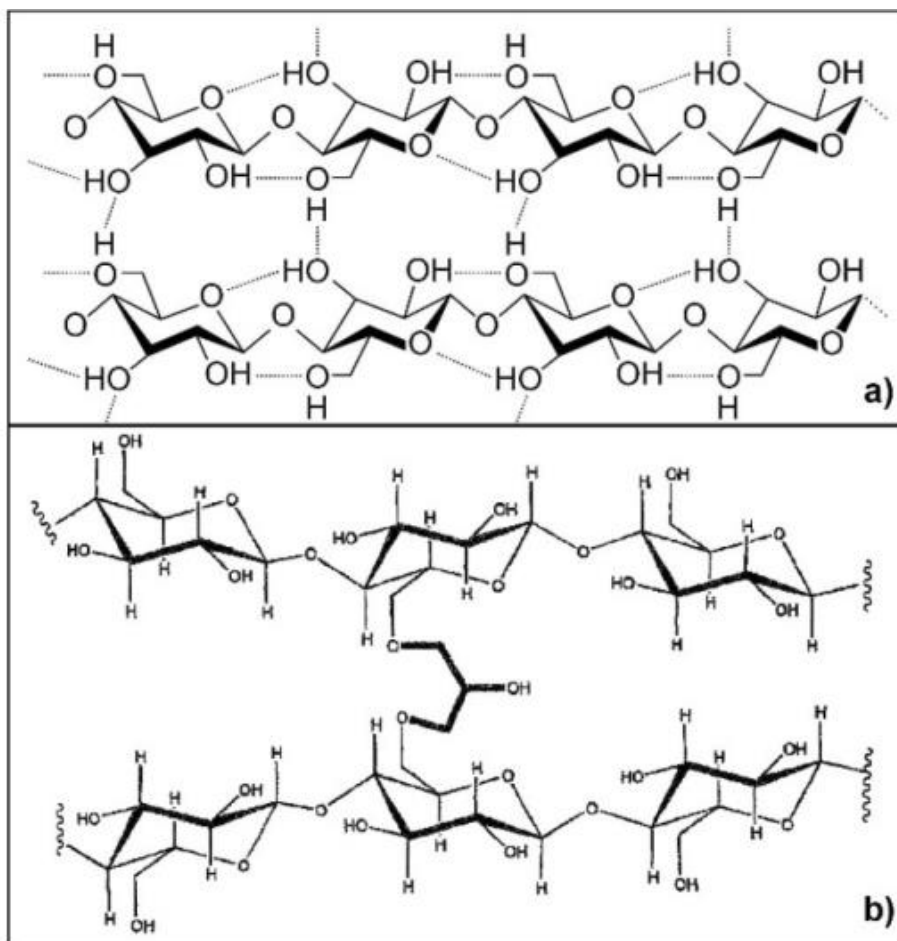
3.2.1. Umreživanje reaktanata

Za stabilnu strukturu i efektivno bubrenje celulozних hidrogelova često je potrebna kemijski umrežena struktura. Neke di-funkcionalne molekule (posjeduju 2 funkcionalne grupe) su upotrebljene kao umreživači celuloze ili njezinih derivata kako bi kovalentno povezali različite polimerne molekule u trodimenzionalnoj hidrofilnoj mreži. Sannino i suradnici, pripravili su hidrogelove na bazi derivata celuloze kroz umrežavanje karboksimetil celuloze (CMC) i hidroksietil celuloze (HEC) s divinilsulfonom (DVS). Pripravljene polielektrolitni hidrogelovi pokazuju visoku osjetljivost u sorpcijskom kapacitetu s obzirom na varijacije u ionskoj jakosti i pH vanjske otopine.²⁶ Sannino i suradnici istraživali su primjenu navedenih hidrogelova za apsorpciju vode prilikom tretiranja edema kože.²⁷ Ako su hidrogelovi, napravljeni od hidroksipropil celuloze, sintetizirani pri određenim temperaturama u jednofaznom režimu oni ostaju neporozni no ako su sintetizirani u dvofaznom režimu postaju mikroporozni.²⁸ Iz toga su, Hirsch i Spontak zaključili da su dinamička mehanička svojstva i kapaciteti bubrenja tih hidrogelova funkcija temperature umreživanja.²⁹ Toplinski osjetljivi hidrogelovi su sintetizirani umreživanjem hidroksipropil celuloze s poli (etilen glikol) diglicidil eterom. Ovi hidrogelovi bubre pri nižim temperaturama (20 °C) a skupljaju se pri višim temperaturama (60 °C).³⁰ Svojstva bubrenja hidrogelova mogu biti promijenjena mijenjanjem udaljenosti među čvorištima u mreži tako da se modulira molekulska masa poli (etilen glikol) diglicid etera ili umetanjem poli (etilen glikola) kao razdvojnika makromolekularnih lanaca kad se divinil sulfon koristi kao umreživač.³¹

3.2.2 Radikalsko umreživanje

Ozračenje je proces u kojem je neki materijal izložen zračenju te je to korisna metoda pri dobivanju kemijskih hidrogelova uključujući ozračenje čvrstog polimera, monomera (u otopini ili u hrpi) ili polimernih vodenih otopina.³² Prednost radikalnog umreživanja je to što umreživači, koji su ograničili uporabu hidrogelova u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji zbog njihove toksičnosti, nisu zahtjevani u proizvodnom procesu što vodi do visoke čistoće dobivenih hidrogelova. Koncentrirane vodene otopine celulozних derivata poput karboksimetil celuloze, hidroksipropil celuloze i metil celuloze mogu biti umreženi pod ionizirajućim zračenjem kako bi se pripravili celulozni hidrogelovi.³³ Dva kompetitivna procesa, degradacija i umreživanje, se pojavljuju prilikom visoko energetskog ozračenja celulozних derivata s gama zrakama ili zrakama elektrona.³⁴ Pripravljene polimeri, u čvrstom stanju ili u

vodenoj otopini niske koncentracije polimera, se degradiraju kad su podloženi ionizacijskom zračenju pri sobnoj temperaturi. Najbolji rezultati dobiveni su pri visokim koncentracijama polimera (25-40% masenog udjela). Hidrogelovi također mogu biti pripremljeni umreživanjem derivata celuloze s funkcionalnim monomerima kroz ozračenje s zrakama elektrona.³⁵



Slika 2.4 a) Fizikalno umreživanje celuloze b) Kemijsko umreživanje celuloze

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1 Materijali

Polimer korišten u ovom radu je mikroceluloza-Avicel veličine čestica 2-10 μm . Za pripremu otapala korišten je natrijev hidroksid (NaOH) -p.a čistoće i urea-p.a čistoće tvrtke Kemika, Zagreb. Za sušenje hidrogelova korišten je denaturirani 96%-tni etanol tvrtke Grammol. Prilikom bubrenja korišten je dimetilformamid (DMF) tvrtke Carlo-Erba p.a čistoće.



Slika 4.1 Uzorak mikrokristalične celuloze

4.2 Postupak pripreme celuloznih hidrogelova

Maseni udjeli, korišteni u ovom eksperimentalnom radu, celuloze u vodenoj otopini NaOH/uree su 1, 3, 5 i 7 mas.%. Najprije je napravljena vodena otopina NaOH/urea otapanjem kristalića NaOH i uree u vodi.

Nakon toga, vodena otopina NaOH/urea je pothlađena na $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ u hladnjaku. Potom se prethodno odvagana masa celuloze miješa staklenim štapićem zajedno s pothlađenom vodenom otopinom NaOH/urea te se sve zajedno vraća u hladnjak na $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Otopina celuloze se povremeno miješa staklenim štapićem kako bi se razbile velike nakupine celuloze.

Nakon toga se u čašu od 500 mL stavi led. Čaša s otopinom celuloze se vadi iz hladnjaka te se stavlja u čašu od 500 mL zajedno s ledom kako bi se održavala temperatura na $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zatim se sve zajedno stavlja na magnetsku miješalicu i miješa se sve dok sve veće nakupine celuloze ne nestanu.

Kako bi se odvojio otopljeni dio celuloze od neotopljenog, celulozna otopina se stavlja u centrifugu te se centrifugira u vremenskom trajanju od 10 minuta pri 3400 okretaja po minuti.

Slijedeći korak ovog eksperimentalnog rada je geliranje hidrogelova. Prilikom geliranja dolazi do stvaranja veza između celuloze. Ono je provedeno na dva načina:

a) geliranjem pri temperaturama od 60 °C u trajanju od 3 sata dolazi do geliranja celuloze u vodenoj otopini.

b) uranjanjem u vodenu kupelj (pretaloživanjem)

Nakon centrifuge, otopina celuloze stavi se u petrijevu zdjelicu. Zatim se petrijeva zdjelica uroni u vodenu kupelj te se ostavi u kupelji u trajanju od dva dana. Vremenski period pretaloživanja ovisi o masenom udjelu celuloze u otopini.

Slijedi ispiranje hidrogela, do neutralnog pH, kako bi se uklonili NaOH i uree te kako bi se dobio čisti celulozni hidrogel. Za provjeru pH korišten je indikatorski papir.

Prisutnost vodljivih iona provjerena je konduktometrijom a zadovoljavajuća električna provodnost u otopini je vrijednost električne provodnosti deionizirane vode (oko 1,2 mS/cm).



Slika 4.3 Prikaz mjerenja ionske vodljivosti prilikom ispiranja hidrogelova

Sušenje hidrogelova provedeno je izmjenom otapala s etanolom kako bi se zadržala porozna struktura hidrogela. Prilikom sušenja omjer vode u uzorku te etanola potrebnog za sušenje uzorka je iznosio 0,05 g vode/ml etanola. Nakon što je provedeno ispiranje hidrogelova, dio hidrogela je sušen pri 105 °C do konstantne mase kako bi se odredio udio vode u hidrogelu. Potom je uzorak hidrogela poznate mase zamrzavan je pri -18 °C kroz 24 h. Nakon 24 h, zamrznuti uzorak hidrogela uronjen je u etanol pothlađen na -18 °C. Svježi obrok etanola dodan je nakon 24 h te je uzorak držan u svježem etanolu dodatna 24 h. Nakon toga, etanol je dekantiran, a uzorak je sušen pri sobnoj temperaturi.

4.2 Metode karakterizacije

4.2.1 Infracrvena spektroskopija (FTIR)

FTIR spektroskopija je analitička metoda korištena za karakterizaciju organskih, a u nekim slučajevima i anorganskih materijala.³⁶

Infracrvena spektroskopija temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama. Kad je neki materijal ozračen infracrvenim zračenjem, apsorbirano infracrveno zračenje pobuđuje molekule u više vibracijsko stanje. Molekule će apsorbirati infracrveno zračenje valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnim za vrstu veze i kemijsku skupina koja vibrira.³⁷

FTIR metoda koristi interferometar kako bi regulirala valnu duljinu infracrvenog zračenja iz izvora. Detektor mjeri intenzitet transmitirane ili reflektirane zrake kao funkciju valne duljine zrake. Signal dobiven iz detektora je interferogram, koji se analizira računalom Fourierovim transformatom da bi se dobio jednozračni infracrveni spektar.³⁸ Ova spektroskopija omogućuje karakterizaciju materijala u kapljevitom i krutom stanju. Spektralno područje koje se analizira je od 400 do 4000 cm^{-1} . Osnovne komponente sustava su: optička jedinica, Michelsonov interferometar, izvor zračenja s monokromatorom i detektor.³⁹



Slika 4.4 Perkin Elmer Spectrum One

Karakterizacija uzoraka hidrogelova provedena je infracrvenom spektroskopijom na uređaju Perkin Elmer Spectrum One koji je prikazan na slici 4.4. Infracrveni spektri snimljeni su pomoću dodatka za prigušenu totalnu refleksiju (*engl.* attenuated total reflexion) u rasponu valnih brojeva od 4000 do 650 cm^{-1} uz rezoluciju od 4 cm^{-1} .

4.2.2 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija je metoda kojom se dobiva slika uzorka (povećana do 100 000 puta) prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini vodljivog uzorka.³⁸ Signali dobiveni iz međudjelovanja između uzorka i snopa elektrona daju informacije o vanjskoj teksturi uzorka, kemijskom sastavu i kristalčnoj strukturi te orijentaciji materijala u uzorku.

Pretražni elektronski mikroskop stvara slike pretraživanjem uzorka sa snopom elektrona visoke energije. Interakcijom elektrona s uzorkom, dolazi do stvaranja sekundarnih elektrona, povratnih elektrona i karakterističnih rendgenskih zraka. Ovi signali se prikupljaju s jednim ili više detektora kako bi stvorili slike koje se dobiju na računalnom zaslonu. Kad elektronska zraka pogodi površinu uzorka, dolazi do prodiranja tih zraka par mikrometara u unutrašnjost uzorka ovisno o ubrzavajućem naponu elektronske zrake i gustoći uzorka. Signali koji karakteriziraju sekundarne elektrone i rendgenske zrake stvaraju se kao rezultat ove interakcije u uzorku.³⁹ Pretražna elektronska mikroskopija omogućava promatranje suhih uzoraka pod visokim povećanjem u razlučivanje detalja koje je nemoguće postići

konvencionalnom optičkom mikroskopijom, uz razmjerno jednostavnu pripravu uzorka. Njome se može odrediti morfologija uzorka, veličina čestica i pora, a preko rendgenske spektroskopije (EDS) i elementni sastav promatranog uzorka.³⁸ Pretražni mikroskop korišten u ovom radu je SEM Tescan Vega 3 Easyprobe koji je prikazan na slici 4.5. Kako bi se mogla dobiti slika u mikroskopu, uzorak celuloznog hidrogela je najprije je naparen tankim slojem slitine Au/Pd kako bi bio vodljiv.

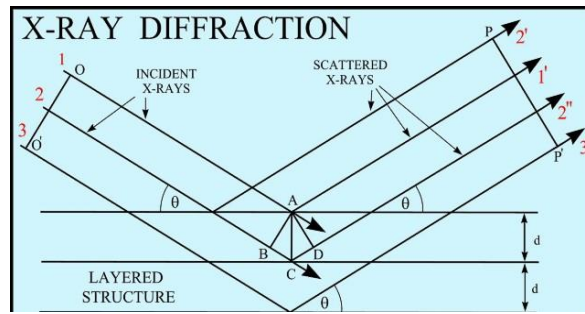


Slika 4.5 SEM Tescan Vega 3 Easyprobe

4.2.3 Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcija praha je metoda pri kojoj se zraka karakterističnog rendgenskog zračenja usmjerava na ravnu površinu fino usitnjenog materijala smještenog u nosač uzorka.³⁹

Rendgensko zračenje pada na uzorak pod kutem θ na plohu kristala te se mjeri intenzivnost reflektirane zrake. Ako rendgenska zraka padne na ravninu atoma u kristalnoj rešetci, dio energije će se izgubiti na atomima. Da bi došlo do interferencije zraka 1 i 2 (slika 4.8) nakon njihove refleksije, zraka 2 mora načiniti dulji put od zrake 1. Do pojačanja rezultirajuće rendgenske zrake može doći kada se duljine putova vala 1 i 2 razlikuju za cijelu valnu duljinu ili njezin višekratnik (n).



Slika 4.8 Difrakcija rendgenskih zraka na kristalu

Braggov zakon prikazan je jednadžbom : $n\lambda = 2d \sin\theta$ (1)

gdje je d razmak između ravnina atoma, λ valna duljina rendgenske zrake a θ označuje kut pri kojem se pojačava rendgenska zraka (Braggov kut sjaja).⁴⁰

Difraktometar se sastoji od tri osnovna dijela: rendgenske cijevi, držača uzorka, i detektora rendgenskih zraka.³⁸ Rendgenske zrake nastaju u rendgenskoj cijevi sudarom elektrona visoke energije s antikatodom (od bakra, paladija ili drugog metala). Rendgenske zrake usmjeruju se prema uzorku. Mjeri se intenzitet reflektirane rendgenkse zrake pri određenom kutu za vrijeme rotacije kristaličnog uzorka. Kada upadna zraka, prilikom prodiranja u uzorak, zadovolji Braggovu jednadžbu dolazi do nastanka konstruktivne interferencije i do pojave signala.⁴⁰ Detektor zatim snimi i obradi ovaj signal. Uređaj korišten u ovom eksperimentalnom radu je XRD Shimadzu 6000 prikazan na slici 4.6.



Slika 4.6 XRD Shimadzu 6000

Osnovne komponente sustava su visokonaponski generator, široko-fokusna rendgenska cijev s Cu/K α zračenjem i Ni filtrom, okomiti goniometar visoke preciznosti, grafitni monokromator, scintilacijski detektor te računalo sa sistemskim softverom.³⁸

4.2.4 Bubrenje

Kapacitet bubrenja nekog polimera određen je količinom tekućeg materijala kojeg polimer može apsorbirati. U ovom radu bubrenje uzoraka provedeno je u vodi te u DMF-u te je određen stupanj bubrenja uzoraka za pojedino otapalo. Komadić uzorka hidrogela stavljen je u rešetkasti spremnik (slika 4.7) te je uronjen u otapalo (~ 100 ml). Nakon što je prošlo određeno vrijeme bubrenja hidrogela u otapalu, uzorak je izvađen iz otapala te je suvišak otapala uklonjen filtrom papirnom. Potom je uzorak hidrogela vagan.



Slika 4.7 Rešetkasti spremnik

Stupanj bubrenja (α) određen je sljedećom jednačbom :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

gdje je:

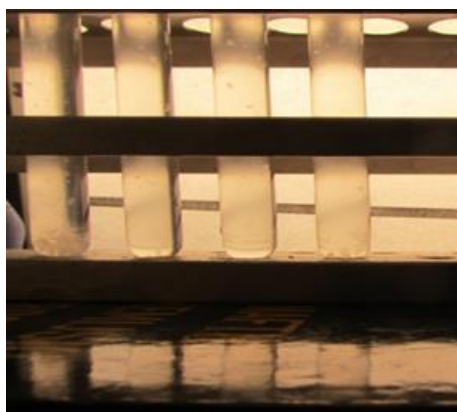
α -stupanj bubrenja, %

m - masa nabubrenog hidrogela, g

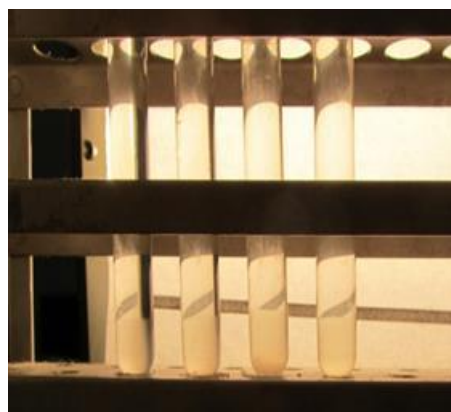
m_0 -masa suhog hidrogela, g

5. REZULTATI I RASPRAVA

Prilikom otapanja celuloze u vodenoj otopini NaOH/urea nastaje zamućena suspenzija, a što ukazuje da nije došlo do potpunog otapanja celuloze. Otopina s 3 mas.% celuloze prije centrifugiranja prikazana je na slici 5.1 dok se na slici 5.2 nalazi otopina s 3 mas.% celuloze nakon centrifugiranja. Vidljivo je da nakon centrifugiranja dolazi do bistrenja otopine celuloze, dok na dnu epruvete zaostaje talog neotopljene celuloze. Osim toga, uočeno je da kod otopina s manjim količinom celuloze zaostaje manje neotopljene celuloze u odnosu na otopinu s većom koncentracijom. Prilikom rada s otopinom sa 7 mas.% celuloze, utvrđeno je da je otopina vrlo viskozna te što onemogućuje potpuno razdvajanje otopljenog dio celuloze od neotopljenog dijela. Kod otopina s 3 i 5 mas.% celuloze uspješno je provedeno odvajanje otopljenog od neotopljenog dijela celuloze nakon centrifugiranja. U daljnjem radu za pripremu hidrogelova korištene su otopine s 1, 3 i 5 mas. % celuloze.

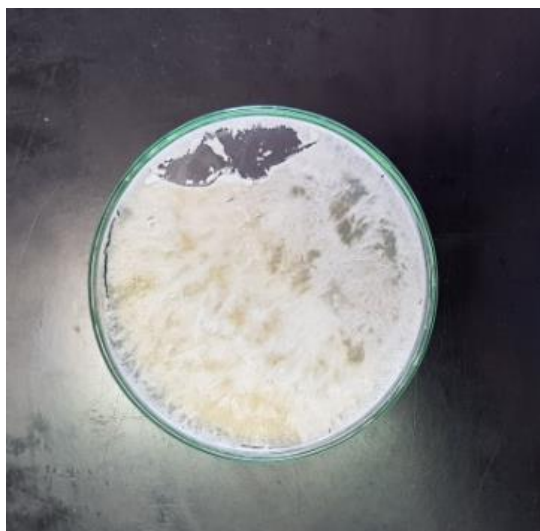


Slika 5.1 Otopina celuloze prije centrifugiranja



Slika 5.2 Otopina celuloze nakon centrifugiranja

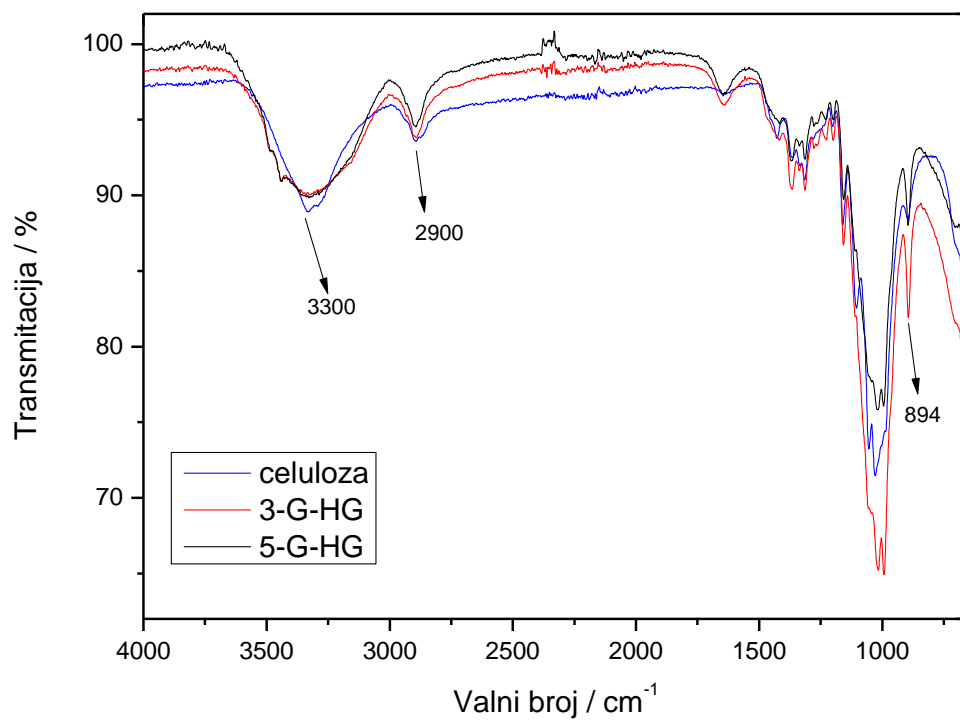
Prilikom pripreme hidrogelova geliranjem pri 60 °C u trajanju od 3 h uočeno je da otopine s 3 i 5 mas.% celuloze geliraju pri navedenim uvjetima, dok kod otopine s 1 mas.% u navedenim uvjetima nije došlo do potpunog geliranja što je bilo uočljivo iz tečenja otopine prilikom nagnjanja petrijeve zdjelice u kojoj je provođeno geliranje. S obzirom na to pripremljeni su samo hidrogelovi iz otopina s 3 i 5 mas.% koji su karakterizirani u daljnjem radu. Geliranjem pri višim temperaturama (70 °C) dolazi do znatnog isparavanja vode te kristalizacije NaOH i uree te se ne dobiva hidrogel pogodnih svojstava (slika 5.3). Na slici 5.3 vidljiv je rezultat pokušaja geliranja pri previsokoj temperaturi (70 °C).



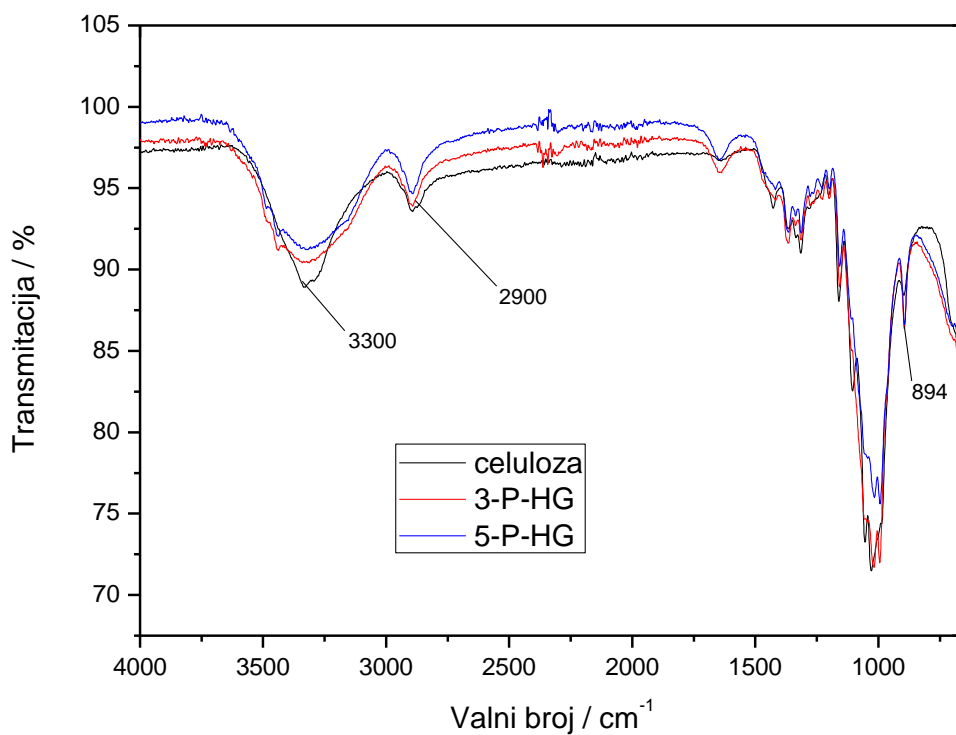
Slika 5.3 Pokušaj geliranja pri previsokoj temperaturi

5.1 Infracrvena spektroskopija

Infracrvenom spektroskopijom provedena je karakterizacija pripremljenih hidrogelova kako bi se utvrdila prisutnost uree nakon ispiranja i sušenja hidrogelova. Na slici 5.5 prikazani su infracrveni spektri čiste celuloze i hidrogelova dobivenih geliranjem pri 60 °C dok su na slici 5.6 prikazani infracrveni spektri za čistu celulozu te hidrogelove dobivene pretaloživanjem. Široka vrpca kod oko 3300 cm^{-1} može se pripisati vibracijama OH skupinama, dok se vrpca kod 2900 cm^{-1} odnosi na vibracije C-H veze. Područje od 1200 do 1000 cm^{-1} može se pripisati vibracijama istezanja C-O veze.⁴¹ Vrpca pri 894 cm^{-1} odnosi se na istezanje C-O-C veze u β (1 - 4) glikozidnoj vezi celuloze.⁴² Iz literature je poznato da se vibracije N-H veze unutar molekule uree nalaze pri 3455 i 1625 cm^{-1} . Također, vibracija karbonilne skupine uree nalazi se pri 1677 cm^{-1} , dok se vibracija C-N veze uree nalazi pri 1453 cm^{-1} .⁴³ Na infracrvenim spektrima hidrogelova 3-G-HG i 5-G-HG vidljive su karakteristične vrpce za celulozu dok nije uočena vrpca koja bi ukazivala na prisutnost uree u uzorku. Također, karakteristične vrpce celuloze uočene su kod uzoraka 3-P-HG i 5-P-HG. Ni kod uzoraka 3-P-HG i 5-P-HG nisu vidljive karakteristične vrpce uree.



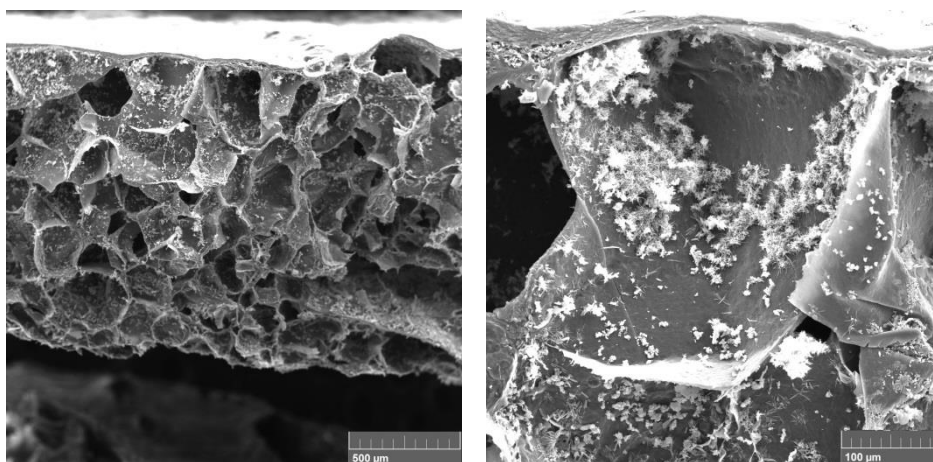
Slika 5.5 Infracrveni spektar za čistu celulozu te uzorak s 3 mas.% celuloze (3-G-HG) i uzorak s 5 mas.% celuloze (5-G-HG) geliran pri 60 °C



Slika 5.6 Infracrveni spektar za čistu celulozu te uzorka s 3 mas.% celuloze (3-P-HG) i uzorak s 5 mas.% (5-P-HG) celuloze dobiven pretaloživanjem

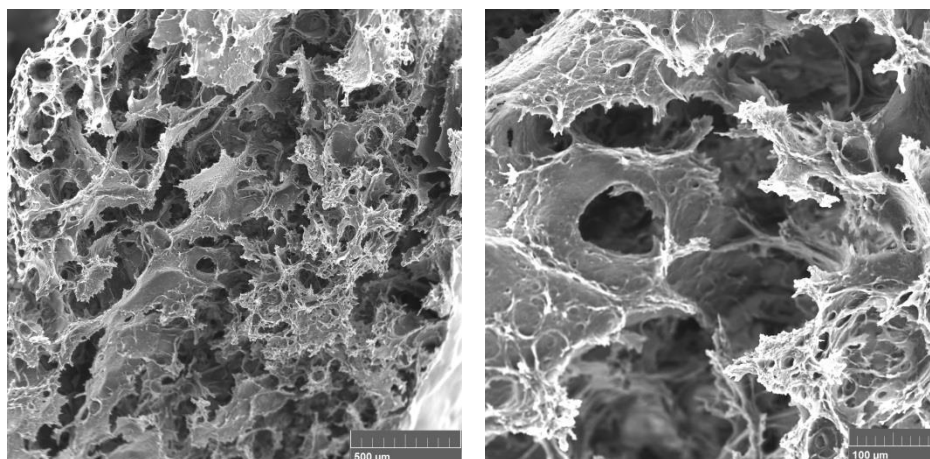
5.2 Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražnom elektronskom mikroskopijom dobio se uvid u poroznost hidrogelova.



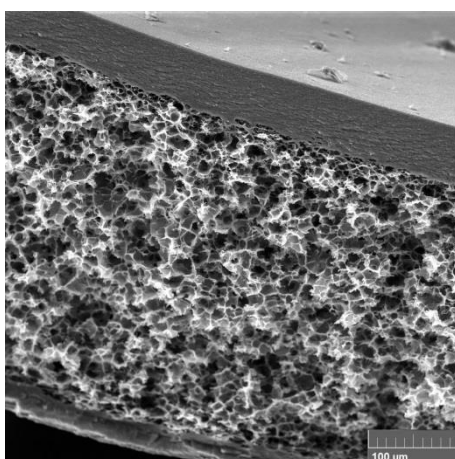
Slika 5.7 SEM mikrograf uzorka 3-G-HG – prvi puta

Na slici 5.7 prikazan je hidrogel, dobiven iz 3 mas.% otopine celuloze, nastao geliranjem pri temperaturi od 60 °C. Na lijevoj slici vidljiva je porozna struktura hidrogela a veličine pora su oko 240 mikrometara. Na uzorku hidrogela na desnoj slici vidljivi su zaostali kristaliću uree što znači da uzorak nije bio dovoljno dugo ispiran. S obzirom na to da je prilikom pripreve hidrogela zaostala urea te NaOH optimiran je postupak ispiranja hidrogelova te je uzorak 3-G-HG pripremljen drugi put.



Slika 5.8 SEM mikrograf uzorka 3-G-HG – drugi puta

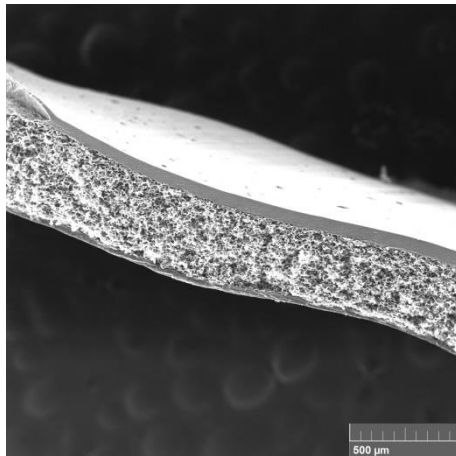
Na slici 5.8 vidljiv je hidrogel dobiven geliranjem pri temperaturi od 60 °C iz drugog pokušaja. Iz SEM mikrografa je vidljivo da nakon optimiranja postupka ispiranja hidrogelova nisu zaostali kristali uree i NaOH. Veličine pora uzorka 3-G-HG kreću se u rasponu vrijednosti između 90 i 150 mikrometara.



Slika 5.9 SEM mikrograf uzorka 5-G-HG

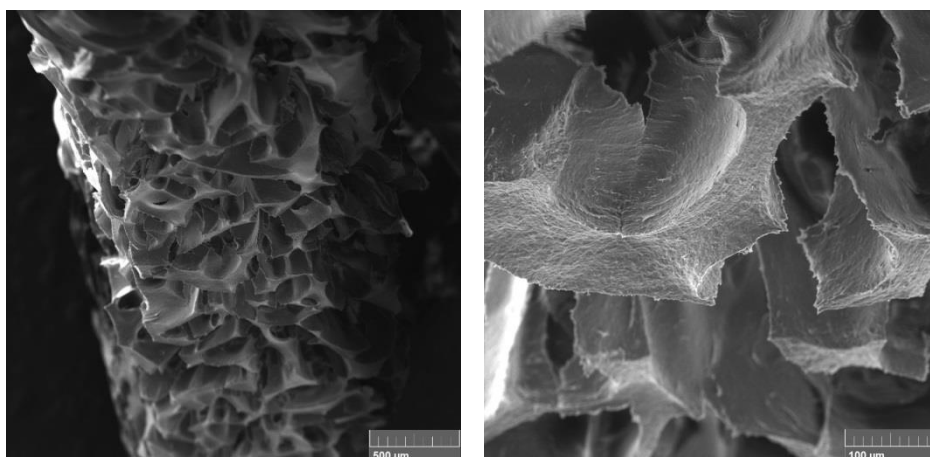
Na slici 5.9 vidljiv je hidrogel dobiven iz 5 mas.% otopine celuloze metodom geliranja pri temperaturi od 60 °C. Ovaj uzorak hidrogela ima vrlo poroznu strukturu a veličina pora je

većinom uniformna. Veličina pora ovog uzorka je oko 20 mikrometara. Slika 5.10 jasno pokazuje razliku u debljini između gornje i donje kore hidrogela te jako izraženu poroznu strukturu hidrogela. Veća debljina gornje kore može se pripisati tome što je ona najvjerojatnije nastala uz donju stijenku petrijeve zdjelice prilikom geliranja. Debljina gornje kore je oko 50 mikrometara. Za razliku od ovog uzorka (5-G-HG) kod uzorka 3-G-HG nije vidljiva kora na SEM mikrografu.



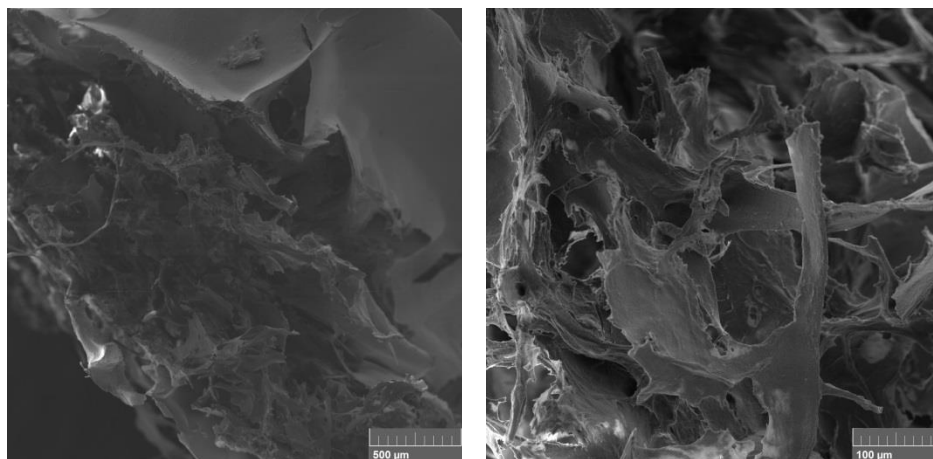
Slika 5.10. SEM mikrograf uzorka 5-G-HG

Na slici 5.11 prikazan je hidrogel dobiven iz 3%-tne otopine celuloze nastao pretaloživanjem. Na lijevoj slici vidljivi su deblji zidovi pora nego što je kod hidrogelova dobivenih geliranjem pri 60 °C. Debljina zidova pora se kreće u vrijednostima od oko 45 mikrometara. Veličina pora je oko 100 mikrometara.



Slika 5.11 3-P-HG dobiven pretaloživanjem

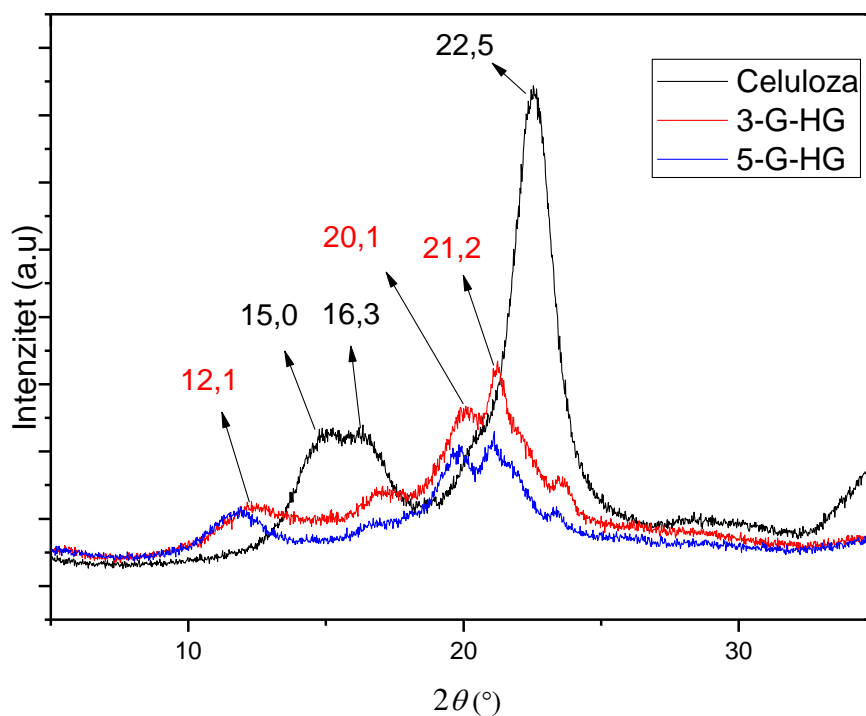
Na slici 5.12 prikazan je hidrogel dobiven iz 5 mas.% otopine celuloze pretaloživanjem. Može se primjetiti da zidovi pora izgledaju "lisnatije" nego zidovi pora prijašnjih uzoraka te pore uzorka nisu jasno izražene.



Slika 5.12 5- SEM mikrograf uzorka 5-P-HG

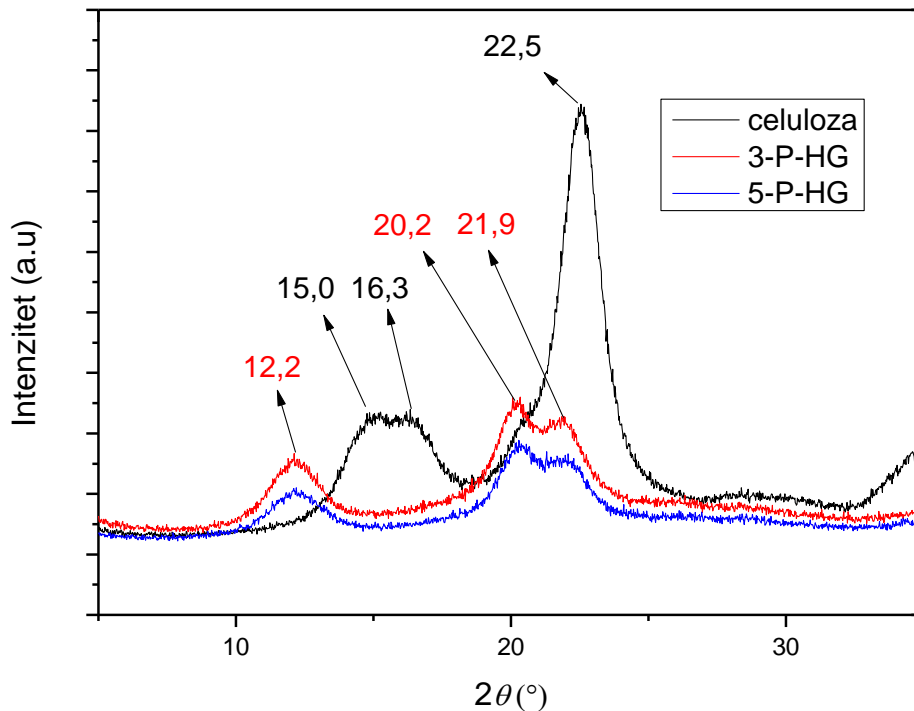
5.3 Rendgenska difrakcija hidrogelova

Uzorci hidrogelova analizirani su rendgenskom difrakcijom analizom kako bi se utvrdilo dolazi li do kristalizacije celuloze prilikom geliranja. Na slici 5.13 prikazan je difraktogram za hidrogelove s 3 i 5 mas.% celuloze koji su gelirani pri 60 °C te za čistu celulozu. Na difraktogramu vidljivi su oštri signali za sva tri navedena uzorka što ukazuje na prisutnost kristalne faze u uzorku. Iz difraktograma čiste celuloze vidljivi su difrakcijski maksimumi pri kutevima 15°, 16,3°, 22,5° što ukazuje na kristalnu strukturu celuloze I.⁴⁴ Za razliku od čiste celuloze, kod uzoraka hidrogelova (3-G-HG, 5-G-HG) vidljivi su difrakcijski maksimumi kod kuteva 12°, 20° te 21° što ukazuje na kristalnu strukturu celuloze II.⁴⁴ Pri istim vrijednostima kuteva, intenzitet 3-G-HG je viši od 5-G-HG te se može pretpostaviti da je 3-G-HG nešto kristaličniji.



Slika 5.13 Difraktogram za čistu celulozu te uzorka s 3 mas.% celuloze (3-G-HG) i uzorak s 5 mas.% celuloze (5-G-HG) geliran pri 60 °C

Na slici 5.14 prikazan je difraktogram za hidrogelove s 3 i 5 mas.% celuloze koji su dobiveni pretaloživanjem. Također, na slici 5.14 nalazi se difraktogram za čistu celulozu.



Slika 5.14 Difraktogram za čistu celulozu te uzorka s 3 mas.% celuloze (3-P-HG) i uzorak s 5 mas.% (5-P-HG) celuloze dobiven pretaloživanjem

5.4 Bubrenje hidrogelova

Bubrenje je provedeno radi utvrđivanja kapaciteta bubrenja a samim time i stupnja bubrenja što su svojstva koja nam govore o poroznosti dobivenog hidrogela.

5.4.1 Bubrenje hidrogelova dobivenih geliranjem pri 60 °C

Karakterizirali su se uzorci dobiveni iz 3 i 5 mas.% otopine celuloze koji su pripremljeni geliranjem pri 60 °C u trajanju od 3 sata.

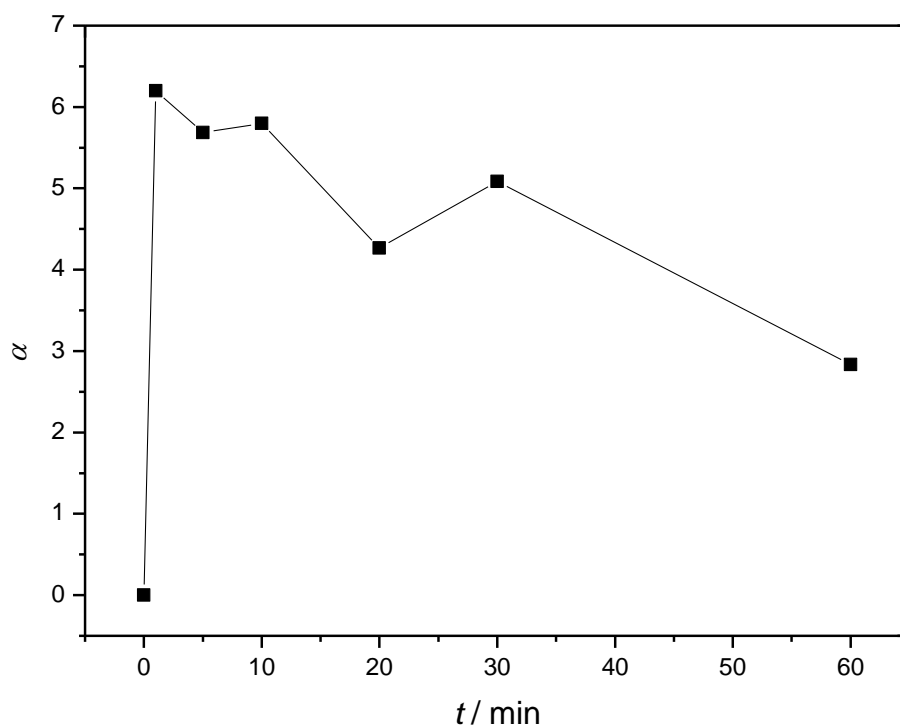
1) Bubrenje vodom

Rezultati bubrenja za uzorak hidrogela HG-3 dani su u tablici 5.1. dok se na slici 5.15 nalazi prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu. Iz rezultata je vidljivo da se već nakon 1 min postiže maksimalni stupanj bubrenja. Suprotno očekivanju, daljnjim bubrenjem stupanj bubrenja se smanjuje. Objašnjenje smanjenja stupnja bubrenja s vremenom je slaba mehanička stabilnost hidrogela nakon bubrenja odnosno što se prilikom rukovanja lako otkidaju komadići tako

nabubrenog gela. Drugi mogući razlog je veća ili manja količina vode koju upije filter papir s kojim se posušuje hidrogel prije vaganja.

Tablica 5.1 Rezultati bubrenja u vodi hidrogela dobivenog iz 3 mas.% otopine celuloze koji je geliran zagrijavanjem

3-G-HG		
t/min	$m(\text{hidrogel})/\text{mg}$	α
0	6,0	0,0
1	43,2	6,2
5	40,1	5,7
10	40,8	5,8
20	31,6	4,3
30	36,5	5,1
60	23,0	2,8

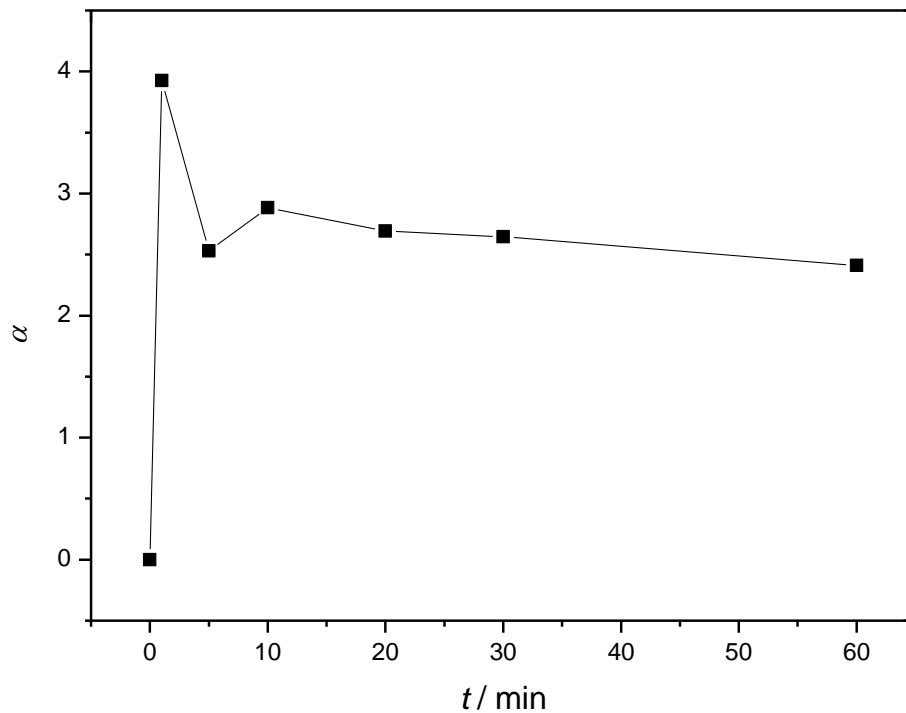


5.15 Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu t za bubrenje hidrogela u vodi dobivenog iz 3mas.% otopine celuloze koji je geliran zagrijavanjem

Tablica 5.2 Rezultati bubrenja u vodi hidrogela dobivenog iz 5 mas.% otopine celuloze koji je geliran zagrijavanjem

5-G-HG		
<i>t</i> / min	<i>m</i>(hidrogel) / mg	<i>a</i>
0	6,8	0
1	26,7	3,9
5	24,0	2,5
10	26,4	2,9
20	25,1	2,7
30	24,8	2,6
60	23,2	2,4

Rezultati bubrenja u vodi za uzorak hidrogela 5-HG dani su u tablici 5.2. dok se na slici 5.17 nalazi prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu. Iz rezultat je vidljivo da, kao i u prethodnom uzorku, nakon 1 min postiže maksimalni stupanj bubrenja. Također se daljnjim bubrenjem stupanj bubrenja smanjuje, a objašnjenje je kao i u prethodnom slučaju slaba mehanička stabilnost hidrogela nakon bubrenja i eventualna razlika u količini vode apsorbirane u filter papiru. Uspoređujući 5-HG i 3-HG uzorke, dobivene geliranjem pri 60 °C, uočeno je da 3-HG uzorak ima veće vrijednosti stupnja bubrenja na osnovi čega se može pretpostaviti da 3-HG uzorak ima i veću poroznost.



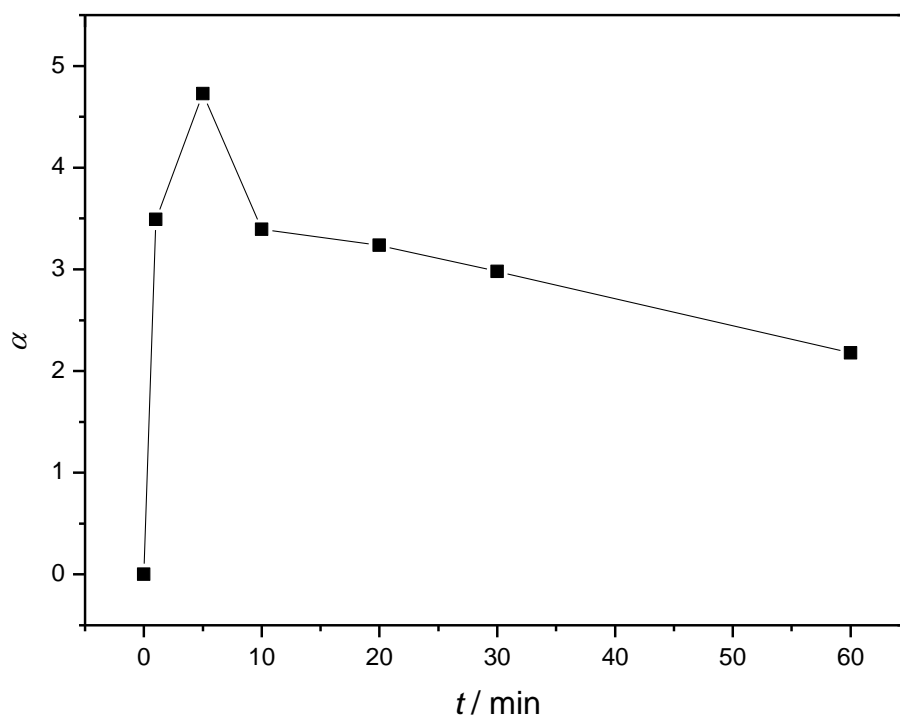
Slika 5.17 Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu t za bubrenje hidrogela u vodi dobivenog iz 5 mas.% otopine celuloze koji je geliran zagrijavanjem

2) Bubrenje u dimetil-formamidu (DMF)

Rezultati bubrenja za uzorak hidrogela HG-3 dani su u tablici 5.3. dok se na slici 5.18 nalazi prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu. Iz rezultata je vidljivo da se maksimalni stupanj bubrenja postiže nakon 5 min. Razlozi naknadnog smanjivanju stupnja bubrenja jednaki su kao kod prethodno opisanih uzoraka.

Tablica 5.3. Rezultati bubrenja u DMF-u hidrogela dobivenog iz 3 mas.% otopine celuloze koji je geliran zagrijavanjem

3-G-HG		
<i>t/min</i>	<i>m(hidrogel)/mg</i>	α
0	5,1	0,0
1	22,9	3,5
5	29,2	4,7
10	22,4	3,4
20	21,6	3,2
30	20,3	3,0
60	16,2	2,2

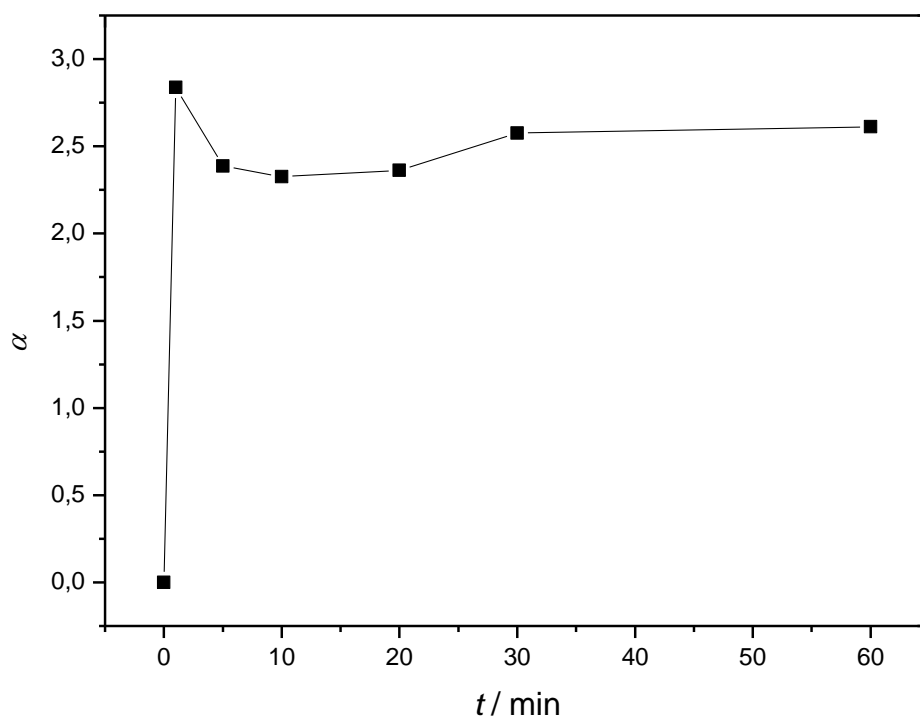


Slika 5.18 Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu t za bubrenje hidrogela u DMF-u dobivenog iz 3 mas.% otopine celuloze koji je geliran zagrijavanjem

Rezultati bubrenja za uzorak hidrogela HG-5 dani su u tablici 5.4. dok se na slici 5.19 nalazi prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu. Iz rezultat je vidljivo da se maksimalni stupanj bubrenja postiže nakon 1 min. Produljenjem procesa bubrenja dolazi do smanjivanja stupnja bubrenja, a razlozi su kao i u prethodnim primjerima: slaba mehanička stabilnost hidrogela nakon bubrenja i eventualna razlika u količini otapala apsorbiranog u filter papiru. Primijećeno je da su stupnjevi bubrenja hidrogela u dimetilformamidu manji nego oni dobiveni bubrenjem u vodi.

Tablica 5.4 Rezultati bubrenja u DMF-u hidrogela dobivenog iz 5 mas.% otopine celuloze koji je geliran zagrijavanjem

5-G-HG		
<i>t/min</i>	<i>m(hidrogel)/mg</i>	<i>α</i>
0	8,0	0,0
1	30,7	2,8
5	27,1	2,4
10	26,6	2,3
20	26,9	2,4
30	28,6	2,6
60	28,9	2,6



Slika 5.19 Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu t za bubrenje hidrogela u DMF-u dobivenog iz 5%-tne otopine celuloze koji je geliran zagrijavanjem

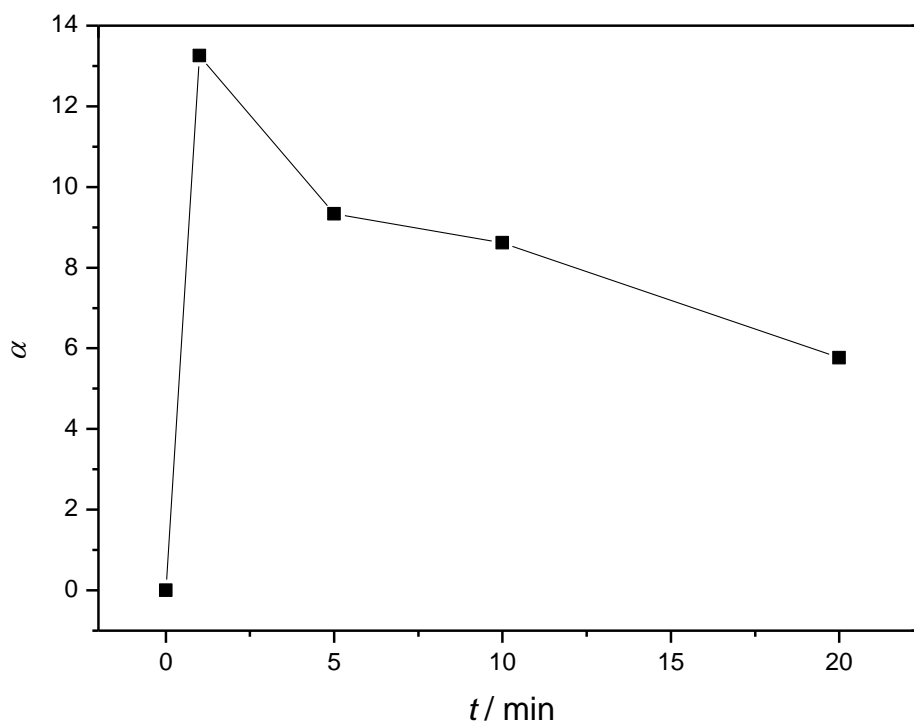
5.4.2 Bubrenje hidrogelova dobivenih pretaloživanjem

1) Bubrenje u vodi

U tablici 5.5 dani su podaci dobiveni nakon bubrenja u vodi hidrogela dobivenog iz 3%-tne otopine celuloze pretaloživanjem, dok se na slici 5.20 nalazi prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu za navedeni uzorak. U 30. minuti rada s hidrogelom, uzorak se raspao prilikom vađenja iz otapala. Nastavak rada zbog toga nije bio moguć. U 1. minuti postiže se maksimalna vrijednost stupnja bubrenja. Prilikom bubrenja u vodi uzorka hidrogela dobivenog iz 5%-tne otopine pretaloživanjem, nakon 1 min uzorak postiže stupanj bubrenja 6,9. Daljnjim bubrenjem dolazi do raspada uzorka.

Tablica 5.5 Rezultati bubrenja u vodi hidrogela dobivenog iz 3 mas.% otopine celuloze pretaloživanjem

3-P-HG		
<i>t</i>/min	<i>m</i>(hidrogel)/g	<i>α</i>
0	14,6	0
1	208,1	13,3
5	150,9	9,3
10	140,4	8,6
20	98,8	5,8



Slika 5.20 Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu *t* za bubrenje hidrogela u vodi dobivenog iz 3 mas.% otopine celuloze pretaloživanjem

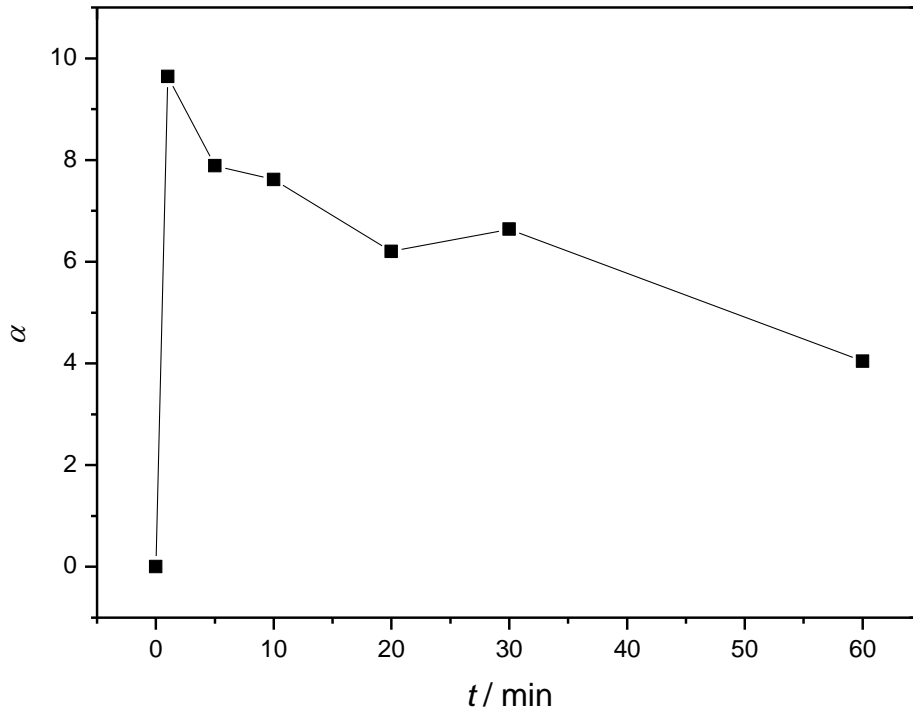
2) Bubrenjem u DMF-u

Prilikom bubrenja u DMF-u uzorka hidrogela dobivenog iz 5%-tne otopine pretaloživanjem, uzorak se raspada nakon 1 minute te nije bilo moguće odrediti stupanj bubrenja. Kod uzorka hidrogela dobivenog iz 3%-tne otopine pretaloživanjem prilikom bubrenja u DMF-u nije

došlo do raspada uzorka te su rezultati bubrenja dani u tablici 5.6. Na slici 5.20 prikazana je ovisnost stupnja bubrenja o vremenu te je uočljivo da dolazi do postizanja maksimalnog stupnja bubrenja nakon 1 min. Jednako kao i kod uzoraka hidrogelova dobivenih zagrijavanjem, stupanj bubrenja u DMF-u hidrogela dobivenog pretaloživanjem manji je od stupnja bubrenja u vodi.

Tablica 5.6 Rezultati bubrenja u DMF-u hidrogela dobivenog iz 3 mas.% otopine celuloze pretaloživanjem

3-P-HG		
<i>t/min</i>	<i>m(hidrogel)/g</i>	<i>α</i>
0	11,5	0
1	122,4	9,6
5	102,2	7,9
10	99,1	7,6
20	82,8	6,2
30	87,9	6,6
60	58,0	4,0



Slika 5.21 Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu t za bubrenje hidrogela u DMF-u dobivenog iz 3%-tne otopine celuloze pretaloživanjem

Uspoređujući hidrogelove dobivene iz 3%-tne otopine celuloze pretaloživanjem i geliranjem pri 60 °C, uviđa se gotovo dvostruko veća vrijednost maksimalnog stupnja bubrenja kod hidrogela dobivenog pretaloživanjem. Znatno veći stupanj bubrenja uzoraka dobivenih pretaloživanjem upućuje na veću poroznost tih uzoraka u odnosu na uzorke gelirane zagrijavanjem.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu opisana je priprava celuloznih hidrogelova pri čemu je kao otapalo korištena vodena otopina NaOH/urea, a hidrogelovi su gelirani zagrijavanjem i pretaloživanjem. Infracrvenom spektroskopijom utvrđeno je da se primijenjenom procedurom ispiranja hidrogelova dobivaju uzorci bez zaostale uree u uzorku bez obzira na način geliranja.

Rendgenskom difrakcijom utvrđeno je da prilikom geliranja dolazi do kristalizacije celuloze bez obzira na način geliranja. Osim toga, utvrđeno je da dolazi do promjene kristalne struktura celuloze nakon otapanja i geliranja celuloze. Kristali mikroceluloze imaju kristalnu strukturu celuloze I dok kristali u pripremljenim hidrogelovima imaju kristalnu strukturu celuloze II.

Pretražnom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da su svi pripremljeni hidrogelovi porozni. Uzorci hidrogelova dobiveni pretaloživanjem imaju veličinu pora oko 100 μm te su stijenke pora znatno deblje u odnosu na stijenke pora hidrogelova geliranih zagrijavanjem. Kod hidrogelova geliranih pri 60 °C utvrđeno je da geliranjem otopine s višom koncentracijom (5 mas.%) nastaju manje pore u uzorku (~ 20 μm) u odnosu na uzorak dobiven iz otopine manje koncentracije (3 mas.%) gdje je veličina pora oko 120 μm .

Stupanj bubrenja u vodi hidrogela dobivenog geliranjem otopine celuloze s 3 mas.% pri 60 °C 1,6 puta je veći od hidrogela dobivenog iz otopine s 5 mas.% geliranog pri istim uvjetima. Također, stupanj bubrenja hidrogelova bubrenih u vodi veći je u odnosu na stupanj bubrenja u DMF-u. Uzorci gelirani pretaloživanjem imaju oko dva puta veći stupanj bubrenja u vodi i u DMF-u u odnosu na uzorke gelirane zagrijavanjem.

7. LITERATURA

1. Silva, A. K. A., Richard, C., Bessodes, M., Scherman, D., Merten, O. W. Growth factor delivery approaches in hydrogels. *Biomacromolecules*; **10** (2009) 9-10.
2. Takashi L, Hatsumi T, Makoto M, Takashi I, Takehiko G, Shuji S. Synthesis of porous poly(N-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology. *Journal of Applied Polymer Science*; **104** (2007) 842-843.
3. Bajpai, A. K., Shukla, S. K., Bhanu, S., Kankane, S. Responsive polymer incontrolled drug delivery. *Progress in Polymer Science*; **33** (2008) 1098-1101.
4. Chang, C., Zhang, L., Cellulose-based hydrogels: present status and application prospects. *Carbohydrate Polymers*; **84** (2011) 40-53.
5. Eichhorn, S. J., Young, R. J., & Davies, G. R. Modeling crystal and molecular deformation in regenerated cellulose fibers. *Biomacromolecules*; **6** (2005) 507-508.
6. Katsoulos, C., Karageorgiadis, L., Vasileiou, N., Mousafeiropoulos, T., & Asimellis, G. Customized hydrogel contact lenses for keratoconus incorporating correction for vertical coma aberration. *Ophthalmic and Physiological Optics*; **29** (2009) 321-323
7. Kim J, Lee K, Hefferan T, Currier B, Yaszemski M, Lu L. Synthesis and evaluation of novel biodegradable hydrogels based on poly(ethyleneglycol) and sebacic acid as tissue engineering scaffolds. *Biomacromolecules*; **9** (2008) 57-149.
8. Khalil, H.P.S.A., Davoudpour, Y., Islam, M.-N., Mustapha, A., Sudesh, K.,Dungani, R., Jawaid, M., Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. *Carbohydrate Polymer*; **99** (2014) 649-665.
9. Kakugo, A., Gong, J., & Osada, Y. Bacterial cellulose based hydrogel for articular soft tissue. *Cellulose Communication*; **14** (2007) 50-52.
10. Bajpai, J.S.K., Swarnkar, M.P., New semi-IPN hydrogels based on cellulose for biomedical application. *Journal of Polymer Science*; **2014** (2014) 1-12.
11. Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites; *Chemical Society Reviews*; **40** (2011) 3941-3994.
12. Khalil, H.P.S.A., Davoudpour, Y., Islam, M.-N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., Jawaid, M., Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes; a review. *Carbohydrate Polymer*; **99** (2014) 649-665.

13. Ciolacu, D.E., Darie, R.N., Nanocomposites based on cellulose, hemicelluloses, and lignin. In: Visakh, P.M., Morlanes, M.J.M. (Eds.), *Nanomaterials and Nanocomposites: Zero- to Three-Dimensional Materials and Their Composites*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016, str. 391-424.
14. Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., *Comprehensive Cellulose Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
15. Weng, L., Zhang, L., Ruan, D., Shi, L., Xu, J.. Thermal gelation of cellulose in a NaOH/thiourea aqueous solution. *Langmuir*; **20** (2004) 2087-2089.
16. Alvarez-Lorenzo, C., Blanco-Fernandez, B., Puga, A.M., Concheiro, A., Crosslinked ionic polysaccharides for stimuli-sensitive drug delivery. *Advanced Drug Delivery Review*; **65** (2013) 1148-1171.
17. Shen, X., Shamshina, J.L., Berton, P., Gurau, G., Rogers, R.D. Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications. *Green Chemistry*; **18** (2016) 53-75.
18. Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler, B. D., Shelton, M. C., et al. Advances in cellulose ester performance and application. *Progress in Polymer Science*; **26** (2001) 1607-1608.
19. De Oliveira, W., & Glasser, W. G. Hydrogels from polysaccharides. I. cellulose beads for chromatographic support. *Journal of Applied Polymer Science*; **60** (1996) 63-64.
20. Zhou, L., Xie, F., Li, H., Li, W., Li, W.J., Li, Y.W., Preparation and properties of regenerated cellulose hydrogels. In: *3rd International Conference on Advanced Materials Research and Applications Series: Materials Science and Engineering*; **170** (2017) 1-2.
21. Zhao, H., Kwak, J., Wang, Y., Franz, J., Withte, J., & Holladay, J.. Interactions between cellulose and N-methylmorpholine-N-oxide. *Carbohydrate Polymers*; **67** (2007) 97-98.
22. Cai, J., Zhang, L., Liu, S., Liu, Y., Xu, X., Chen, X., Chu, B., Guo, X., Xu, J., Cheng, H., Han, C.C., Kuga, S.,. Dynamic self-assembly induced rapid dissolution of cellulose at low temperature . *Macromolecules*; **41** (2008) 9345-9351.
23. Chang, C., Zhang, L., Zhou, J., Zhang, L., Kennedy, J.F., Structure and properties of hydrogels prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*; **82** (2010) 122-127.
24. Li, L., Thangamathesvaran, P., Yue, C., Hu, X., & Lam, Y.. Gel network structure of methylcellulose in water. *Langmuir*; **17** (2001) 8064-8067

25. Sammon, C., Bajwa, G., Timmins, P., & Melia, C. D.. The application of attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy to monitor the concentration and state of water in solution of a thermally responsive cellulose ether during gelation. *Polymer*; **2** (2006) 579-584.
26. Sannino, A., Madaghiele, M., Lionetto, M. G., Schettino, T., & Maffezzoli, A. A cellulose-based hydrogel as a potential bulking agent for hypocaloric diets: An in vitro biocompatibility study on rat intestine . *Journal of Applied Polymer Science*; **102** (2006) 1524-1529.
27. Sannino, A., Esposito, A., Rosa, A., Cozzolino, A., Ambrosio, L., & Nicolais, L.. Biomedical application of a superabsorbent hydrogel for body water elimination in the treatment of edemas. *Journal of Biomedical Materials Research PartA*; **67** (2003) 1016-1023.
28. Kabra, B., Gehrke, S., & Spontak, R. Microporous, responsive hydroxypropyl cellulose gels. 1. Synthesis and microstructure. *Macromolecules*; **31** (1998) 2166-2173.
29. Hirsch, S. G., & Spontak, R. J.. Temperature-dependent property development in hydrogels derived from hydroxypropylcellulose. *Polymer*; **43** (2002) 123-129.
30. Marsano, E., Bianchi, E., & Sciutto, L.. Microporous thermally sensitive hydrogels based on hydroxypropyl cellulose cross-linked with poly-ethyleneglicol diglycidyl ether. *Polymer*; **44** (2003) 6835-6840.
31. Sannino, A., Maffezzoli, A., & Nicolais, L. Introduction of molecular spacers between the crosslinks of a cellulose-based superabsorbent hydrogel: Effect on the equilibrium sorption properties. *Journal of Applied Polymer Science*; **90** (2003) 168-173.
32. Rosiak, J. M., & Ulanski, P.. Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution. *Radiation Physical and Chemistry*; **55** (1999) 139-151
33. Fei, B., Wach, R. W., Mitomo, H., Yoshii, F., & Kume, T.. Hydrogel of biodegradable cellulose derivatives. I. Radiation-induced crosslinking of CMC. *Journal of Applied Polymer Science*; **78** (2000) 278-283.
34. Wach, R. A., Mitomo, H., Yoshii, F., & Kume, T.. Hydrogel of biodegradable cellulose derivatives. II. Effect of some factors on radiation-induced crosslinking of CMC. *Journal of Applied Polymer Science*; **81** (2001) 3030-3037.
35. Petrov, P., Petrova, E., Tchorbanov, B., & Tsvetanov, C. B.. Synthesis of biodegradable hydroxyethylcellulose cryogels by UV irradiation. *Polymer*; **48** (2007) 4943-4948

36. M.K.M. Haafiz, S. Eichhorn, A. Hassan, M. Jawaid, Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue, *Carbohydrate Polymers*; **93** (2013) 628–634.
37. <https://www.mee-inc.com/hamm/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir/> (pristup 5. rujna 2018.)
38. Katalog opreme, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
39. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/> (pristup 5. rujna 2018.)
40. Filipović, I., Lipanović, P. Opća i anorganska kemija 1. dio, Zagreb, 1995. 57-58, 64-65
41. Sun X. F., Xu F., Sun R. C., Fowler P., Baird M. S., Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw, *Carbohydrate Research*; **340** (2005) 97-106
42. Oh S. Y., Yoo D. I., Shin Y., Kim H. C., Kim H. Y., Chung Y. S., Park W. H., Youk J. H., Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, *Carbohydrate Research*; **340** (2005) 2376-2391
43. Manivannan M., Rajendran S., Investigation of inhibitive action of urea-Zn²⁺ system in the corrosion control of carbon steel in sea water, *International Journal of Engineering Science and Technology*; **3** (2011) 8048-8060
44. Yi Guo, Jinping Zhou, Yuchen Wang, Lina Zhang, Yiaoyan Lin, An efficient transformation of cellulose into cellulose carbamates assisted by microwave irradiation; **17** (2010) 1115-1125

8. POPIS OZNAKA

BC	bakterijska celuloza
CMC	karboksimetil celuloza
d	razmak između ravnina atoma
DMF	dimetilformamid
DVS	divinilsulfon
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy
HEC	hidroksietil celuloza
HPMC	hidroksipropilmetil celuloza
HPC	hidroksipropil celuloza
m	masa nabubrenog polimera
m_0	masa nenabubrenog polimera
MC	metil celuloza
MCC	mikrokristalična celuloza
NMMO	N-metilmorfolin-N-oksid
SEM	Scanning electron microscopy
t	vrijeme bubrenja
XRD	X-ray diffraction

Grčka slova

α	stupanj bubrenja
θ	Braggov kut sjaja
λ	valna duljina zračenja

