Određivanje stupnja umreženosti mješavina poli(vinil-alkohola) i hitozana uz pomoć apsorpcije vode

Jagar, Matija

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:730993

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Matija Jagar

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Student:

Izv. prof. dr. sc. Tatjana Haramina Matija Jagar

Zagreb, 2021.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Tatjani Haramina na susretljivosti, nesebičnoj pomoći, dostupnosti i savjetima pri izradi ovog rada, asistentu Danielu Pugaru, mag. ing. mech na pomoći i savjetima te tehničkim suradnicima Mireli Petranović i Božidaru Bušetinčanu na pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada. Posebno se zahvaljujem doc. dr. sc. Marku Katiću na pomoći pri mjerenju i analizi slika dobivenih računalnom tomografijom.

Na kraju se zahvaljujem obitelji i svima bližnjima koji su me podupirali i pratili tijekom svih godina studiranja.

Matija Jagar

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 21 - 6 / 1	
Ur. broj: 15 - 1703 - 21 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MATIJA JAGAR** Mat. br.: 0035204756

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Određivanje stupnja umreženosti mješavina poli(vinil-alkohola) i hitozana uz pomoć apsorpcije vode**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Determination of the crosslinking degree of blends of poly (vinyl alcohol) and chitosan by water absorption**

Opis zadatka:

Polimeri su intrinzično nemješljivi. Postoje iznimke, a jedna od njih je kombinacija poli(vinil-alkohola) (PVA) i hitozana (CS). Oba su polimera biokompatibilna, hitozan je polimer biološkog podrijetla s antimikrobnim djelovanjem, te se ova mješavina koristi u medicini. Umješavanjem CS u PVA smanjuje se stupanj kristalnosti PVA.
Povrh toga što su mješljivi, oni su i umreživi. Umrežavanjem polimerima se ograničava topljivost. Pri tome se mogu umrežiti PVA i PVA, CS i CS, te PVA i CS. Iz otopine su pripremljene folije s različitim udjelima CS. Polimeri su kemijski umreženi uz pomoć glutaraldehida (GA). Stupanj umreženosti za čisti PVA i za jednu mješavinu dobiven iz promjene mase usporediti s rezultatima dobivenim iz promjene volumena uslijed apsorpcije vode dobivenih uz pomoć računalne tomografije.

U radu je potrebno:
- proučiti strukturu i svojstva PVA i CS
- proučiti miješanje polimera s naglaskom na proučavani sustav
- proučiti umrežavanje polimera s naglaskom na proučavani sustav
- opisati provođenje eksperimenta
- ispitati stupanj umreženost folija načinjenih od mješavina PVA s različitim udjelima CS iz promjene mase uslijed apsorpcije vode
- stupanj umreženosti za čisti PVA i za jednu mješavinu dobiven iz promjene mase usporediti s rezultatima dobivenim iz promjene volumena uslijed apsorpcije vode dobivenih uz pomoć računalne tomografije
- analizirati ograničenja metoda za ovaj sustav
- usporediti je li trend promjene stupnja umreženosti u skladu s rezultatima dostupnih mjerenja dobivenih uz pomoć dinamičko-mehaničke analize za ove sustave.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
12. studenog 2020.	14. siječnja 2021.	18. siječnja do 22. siječnja 2021.

Zadatak zadao: T. Haramina
prof. dr. sc. Tatjana Haramina

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA IV
POPIS OZNAKA V
POPIS KRATICA VI
SAŽETAK VII
SUMMARY VIII
1. UVOD 1
2. STRUKTURA I SVOJSTVA POLI(VINIL-ALKOHOLA) 2
2.1. Struktura i sinteza PVA 2
2.1.1. Sinteza PVA iz ostalih monomera [2] 4
2.2. Fizikalna i kemijska svojstva PVA 4
2.2.1. Ovisnost svojstava o stupnju hidrolize i molekulskoj masi 5
2.2.2. Mehanička svojstva PVA 7
2.2.3. Toplinska svojstva PVA 8
2.2.4. Optička svojstva PVA 9
2.3. Proizvodnja i primjena PVA 9
2.3.1. Proizvodni postupci [1] 9
2.3.2. Primjena PVA 10
3. STRUKTURA I SVOJSTVA HITOZANA 12
3.1. Hitin 12
3.1.1. Prerada hitina i stvaranje hitozana 13
3.2. Hitozan – proizvodnja, struktura i svojstva 16
3.2.1. Kemijska struktura hitozana 16
3.2.2. Stupanj deacetilacije i sinteza hitozana 16
3.2.3. Svojstva hitozana 18
3.2.3.1. Svojstvo topivosti 19
3.2.3.2. Kemijska i biološka svojstva 20
3.2.4. Primjena hitozana 21
4. POLIMERNE MJEŠAVINE 22
4.1. Razvoj i razlozi miješanja polimera 23
4.2. Mješljivost polimera 23
4.2.1. Fazni dijagrami miješanja 24
4.3. Temperatura staklastog prijelaza mješavina 26
4.3.1. Povezanost mješljivosti i temperature staklenog prijelaza 27
4.3.2. Djelomična mješljivost 28
4.3.3. Nemješljivost 29
4.3.3.1. Mehanička svojstva 29
4.3.3.2. Kompatibilizacija mješavina 30
4.4. Proizvodnja polimernih mješavina 31

4.4.1. Miješanje taljevine – ekstruzija ... 31
4.4.2. Miješanje u mlinu ... 32
4.4.3. Metoda lijevanja otopine (enf. Solution casting method) ... 32
4.4.4. Mehaničko-kemijsko miješanje (eng. Mechanochemical Blending) ... 32
5. UMREŽAVANJE POLIMERA ... 34
5.1. Kemijske i fizikalne veze ... 34
5.1.1. Kemijsko umrežavanje ... 35
5.1.2. Fizikalno umrežavanje ... 37
5.2. Ovisnost svojstava o stupnju umrežavanja i primjena umreženih polimera ... 38
5.2.1. Stupanj umrežavanja ... 38
5.2.2. Primjena umreženih polimera ... 39
5.3. Gelovi [10] ... 39
6. POLIMERNE MJEŠAVINE POLI(VINIL-ALKOHOLA) I HITOZANA UMREŽENE GLUTARALDEHIDOM ... 42
6.1. Miješanje sintetskih i prirodnih polimera ... 42
6.1.1. Miješanje PVA i hitozana ... 42
6.2. Svojstva mješavina PVA i hitozana ... 42
6.2.1. Hidrofilno ponašanje ... 43
6.2.2. Mehanička svojstva ... 43
6.2.3. Toplinska svojstva ... 44
6.3. Umrežavanje glutaraldehidom ... 45
6.3.1. Mehanička svojstva mješavina umreženih glutaraldehidom ... 45
6.3.2. Upijanje vode ... 45
6.3.2.1. Utjecaj pH na upijanje vode ... 46
6.3.2.2. Analiza stupnja umreženosti iz promjene mase i volumena ... 46
6.4. Primjena mješavina PVA i hitozana ... 48
7. DINAMIČKO-MEHANIČKA ANALIZA (DMA) ... 49
8. EKSPERIMENTALNI DIO ... 51
8.1. Materijali korišteni u eksperimentalnom dijelu rada ... 51
8.2. Priprema ispitnih folija ... 52
8.2.1. Priprema otopine i folije PVA ... 52
8.2.2. Priprema otopina i folija mješavina PVA i hitozana ... 53
8.2.3. Priprema otopina i folija sa sredstvom za umrežavanje ... 53
8.3. Određivanje stupnja umreženosti mješavina pomoću ispitivanja uranjanjem ... 55
8.4. Ispitivanje stupnja umreženosti folija na temelju promjene volumena uslijed apsorpcije vode uz pomoć računalne tomografije ... 58
8.4.1. CT uređaj NIKON XT H 225 ... 58
8.4.2. Pripremanje uzoraka i ispitivanje CT uređajem ... 60
9. REZULTATI ISTRAŽIVANJA ... 62
9.1. Rezultati ispitivanja stupnja umreženosti folija na temelju promjene mase uslijed apsorpcije vode ... 62
9.2. Rezultati ispitivanja CT uređajem ... 64
9.3. Usklađenost rezultata promjene stupnja umreženosti s rezultatima DMA analize ... 66
10. ZAKLJUČAK ... 70
LITERATURA ... 71

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Mehanizmi osapunjavanja PVAC-a [1] 2
Slika 2.2 Kemijske strukture vezane uz poli(vinil-alkohol) i ponavljajuće jedinice [9] 3
Slika 3.1 Ponavljajuća jedinica hitinske kemijske strukture [18] 13
Slika 3.2 Shema proizvodnog postupka za dobivanje hitina i hitozana [18] 15
Slika 3.3 Strukture ponavljajuće jedinice (a) hitina, (b)hitozana i (c) djelomično acetiliranog hitozana [19] 18
Slika 4.1 Mikrostrukture polimernih sustava [20] 22
Slika 4.2 Fazni dijagram miješanja [23] 25
Slika 4.3 Ponašanje stakliša ovisno o udjelu komponenata [4] 27
Slika 4.4 Nelinearno ponašanje temperature stakliša u ovisnosti o udjelu komponenata mješavine [4] 27
Slika 4.5 Prikaz stabilnosti i slobodne energije u ovisnosti o sastavu mješavine [4] 29
Slika 4.6 Shematski prikaz ekstrudera [20] 32
Slika 5.1 Primjeri reakcija umrežavanja [24] 35
Slika 5.2 Strukture nekih sredstava za umrežavanje [24] 36
Slika 5.3 Struktura i ponašanje elastoplastomera prilikom grijanja i hlađenja [24] 37
Slika 5.4 Interpenetrirajuća polimerna mreža [24] 38
Slika 5.5 Različiti načini umrežavanja: (a) Kemijsko umrežavanje uz sredstvo za umrežavanje ugrađeno u vezu; (b) Kemijsko umrežavanje bez ugrađivanja sredstva za umrežavanje u vezu; (c) Fizikalno umrežavanje [10] 40
Slika 6.1 Mehanička svojstva mješavine PVA i hitozana bez kemijskog umrežavanja [28] 44
Slika 6.2 Umrežavanje PVA i hitozana pomoću glutaraldehida [22] 45
Slika 7.1 Naprezanje i istezanje s pripadajućim kutom kašnjenja [32] 49
Slika 8.1 Ispitna tijela izrezana iz folija 54
Slika 8.2 Mjerenje mase ispitnog tijela prije uranjanja u vodu 56
Slika 8.3 Ispitna tijela tijekom postupka uranjanja 57
Slika 8.4 Uklanjanje slobodne vode s ispitnih tijela sušenjem na filter papiru 57
Slika 8.5 Mjerenje mase ispitnog tijela nakon uranjanja u vodu 58
Slika 8.6 CT uređaj Nikon XT H 225 [36] 59
Slika 9.1 CT snimka suhog ispitnog tijela 64
Slika 9.2 CT snimka uronjenog tijela 65
Slika 9.3 Usporedna DMA analiza umreženih i neumreženih ispitnih folija PVA sa sljedećim udjelima hitozana: (a) 0% , (b) 5%, (c) 20%, (d) 35%* 66
Slika 9.4 Ovisnost stupnja bubrenja o kemijskom sastavu ispitnih tijela 68
Slika 9.5 Ovisnost temperature u maksimumu faktora prigušenja o kemijskom sastavu ispitnih tijela 68

POPIS TABLICA

Tablica 2-1 Ovisnost određenih svojstava PVA o smanjenju i povećanju molekulske mase te stupnja hidrolize [1] 7
Tablica 2-2 Mehanička svojstva PVA [1] 8
Tablica 8-1 Svojstva PVA proizvođača [33] 51
Tablica 8-2 Svojstva hitozana proizvođača [34] 52
Tablica 8-3 Oznake ispitnih tijela i pripadajući sastavi 54
Tablica 8-4 Značajke uređaja Nikon XT H 225 [36] 59
Tablica 9-1 Vrijednosti stupnjeva bubrenja ispitnih tijela 62
Tablica 9-2 Pregled stupnja bubrenja i temperatura u maksimumu faktora prigušenja u ovisnosti o sastavu ispitnih tijela 67

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
DA	%	Stupanj deacetilacije
E	GPa	Youngov modul elastičnosti
E^*	MPa	Kompleksni modul
E'	MPa	Modul pohrane
E''	MPa	Modul gubitka
ε	%	Istezanje
l_w	mm	Duljina ispitnog tijela nakon uranjanja u vodu
l_0	mm	Duljina ispitnog tijela prije uranjanja u vodu
M_w	Da	Molekulska masa
n(GlcN)	-	Prosječan broj jedinica N-glukozamina
n(GlcNAc)	-	Prosječan broj jedinica N-acetilglukozamina
R	%	Stupanj upojnosti vode
R_e	GPa	Granica razvlačenja
R_v	%	Stupanj upojnosti vode
T_g	K	Temperatura staklišta
T_m	K	Temperatura taljenja (talište)
tan δ	-	Faktor prigušenja
ΔH_m	J	Promjena entalpije miješanja
ΔG_m	J	Promjena Gibbsove slobodne energije miješanja
ΔS_m	J/K	Promjena entropije miješanja
$\Delta\mu$	J	Kemijski potencijal
Φ_i	%	Volumenski udio komponente i
q_w	%	Stupanj bubrenja
W_d	g	Masa ispitnog tijela prije uranjanja u vodu
W_s	g	Masa ispitnog tijela nakon uranjanja u vodu
V_v	mm^3	Volumen ispitnog tijela nakon uranjanja u vodu
V_0	mm^3	Volumen ispitnog tijela prije uranjanja u vodu

POPIS KRATICA

Kratica	**Opis**
CS	*Chitosan* - Hitozan
CT	*Computed tomography* - Računalna tomografija
DMA	*Dynamic - mechanical analysis* - Dinamičko-mehanička analiza
DSC	*Differential scanning calorimetry* - Diferencijalna pretražna kalorimetrija
GA	Gluteraldehid
HCl	Klorovodična kiselina
PS-HI	Polistiren visoke udarne žilavosti
IPN	*Interpenetrating polymer networks* - Interpenertrirajuće polimerne mreže
LCST	*Lower critical solution temperature* - Donja kritična temperatura otopine
NaOH	Natrijev hidroksid
$-NH_2$	Aminska skupina
-OH	Hidroksilna skupina
PVA	Poli(vinil-alkohol)
PVAC	Poli(vinil-acetat)
PVC	Poli(vinil-klorid)
SEM	*Scanning Electron Microscope* - Skenirajući elektronski mikroskop
TGA	*Thermogravimetric Analysis* - Termogravimetrijska analiza
UCST	*Upper critical solution temperature* - Gornja kritična temperatura otopine
UV-VIS	*Ultraviolent and visible* - Ultraljubičasto i vidljivo

SAŽETAK

Poli(vinil-alkohol) (PVA) i hitozan kompatibilni su polimeri koji se mogu miješati. Biokompatibilnost ovih polimera omogućuje čestu upotrebu njihovih mješavina u medicinskom i biološkom području. PVA je topiv u vodi, što je problem za ovakve primjene. Mješavine PVA i hitozana mogu se umrežiti glutaraldehidom čime se može spriječiti topivost. Za potrebe eksperimentalnog dijela rada pripremljena su ispitna tijela od čistog PVA i mješavina PVA i 5, 20 i 35% hitozana umreženih s 1%-tnom vodenom otopinom glutaraldehida. Napravljena je analiza umreženosti metodom uranjanja u vodu u trajanju od 24h pri čemu se mjerila promjena mase ispitnih tijela. Pomoću računalne tomografije analizirana je promjena volumena ispitnog tijela od čistog PVA s ciljem provjere pogodnosti ove metode za analizu stupnja umreženosti.

Ključne riječi: poli(vinil-alkohol), hitozan, glutaraldehid, polimerne mješavine, umrežavanje, bubrenje, računalna tomografija

SUMMARY

Poly(vinyl-alcohol) (PVA) and chitosan are compatible polymers that can be mixed. Mixtures of these polymers are frequently used in medicine and biological applications due to their biocompatibility. PVA is soluble in water that is inappropriate for these applications. PVA and chitosan mixtures can be crosslinked with glutaraldehyde. For the experimental part of this work, pure PVA, PVA and 5%, 20% and 35% chitosan mixtures were prepared and crosslinked with 1% GA aqueous solution. Crosslinking analysis was made by means of water immersion test in duration of 24h where mass change of test specimens was measured. Volume change of pure PVA test specimen was analysed using computed tomography in order to verify the suitability of this method for crosslinking degree analysis.

Key words: poly(vinyl-alcohol), chitosan, glutaraldehyde, polymer blends, crosslinking, swelling, computed tomography

1. UVOD

Poli(vinil-alkohol) (PVA) je sintetski polimer kristalaste kemijske strukture. Karakteriziraju ga svojstva kao što su biokompatibilnost, razgradljivost, netoksičnost, dobra kemijska otpornost, zamjetna mehanička svojstva te izrazita hidrofilnost [1]. Svojstva ovoga polimera su promjenjiva i uvelike ovise o njegovoj molekulskoj masi i stupnju hidrolize, kao i o svojstvima izvornog prekursora poli(vinil-acetata) iz kojeg se PVA sintetizira. Upravo zbog navedenih svojstava i njihovih jedinstvenih kombinacija te pojave u različitim oblicima, poli(vinil-alkohol) se primjenjuje u brojnim područjima poput biomedicine, materijala i kemije [2]

U svrhu postizanja zadovoljavajućih strukturnih, biomehaničkih, viskoelastičnih i površinskih svojstava, PVA se često miješa s isto tako biokompatibilnim i antimikrobnim hitozanom [3]. Miješanje PVA je često potrebno zbog relativno visokih troškova materijala, osjetljivosti na vlagu kao i tendencije otapanja uzrokovane izrazitom hidrofilnošću [1].

Polimerne mješavine odlikuju različita odlična svojstva. Međutim, polimeri u glavnini slučajeva nisu skloni miješanju jer se kod njih javlja problem termodinamički uvjetovane intrinzične nemješljivosti [4]. Sustav mješavine PVA i hitozana jedna je od malobrojnih iznimaka mješljivih mješavina.

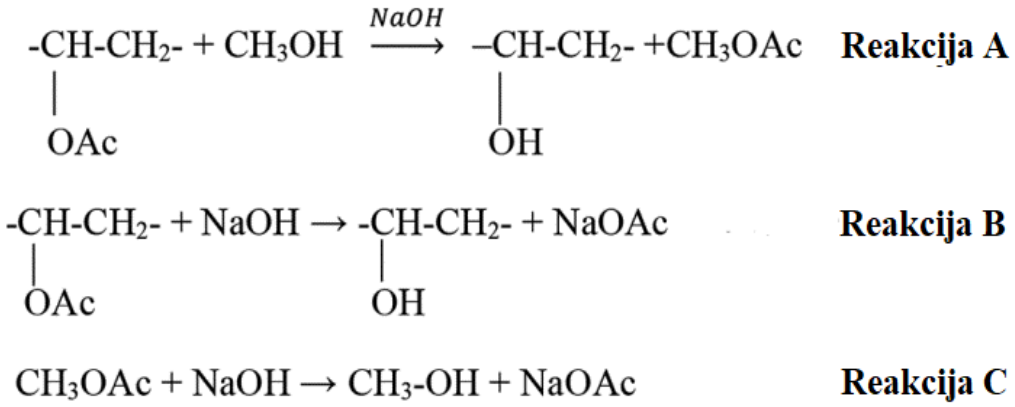
Osim što se PVA i hitozan mogu miješati, moguće ih je i kemijski umrežiti s glutaraldehidom, čime se smanjuje osjetljivost na vlagu. Umreženost polimera posredno se može se ustanoviti ispitivanjem uranjanjem, odnosno analizom promjene mase, kao što je proučeno u radovima [5], [6]. Također, postoje i radovi, poput [7] i [8] kod kojih se analiza provodi promjenom duljine ispitnih tijela. Ovim radom je napravljena analiza promjene mase ispitnih tijela načinjenih od čistog PVA i njegovih mješavina s 5, 20 i 35% hitozana, kao i ispitnih tijela od čistog PVA i navedenih sustava mješavina PVA i hitozana koji su prethodno umreženi vodenom otopinom glutaraldehida. Za ispitno tijelo od čistog PVA napravljena je i analiza promjene volumena pomoću računalne tomografije. Također, uspoređen je trend promjene stupnja umreženosti s rezultatima dostupnih mjerenja dobivenih DMA metodom.

2. STRUKTURA I SVOJSTVA POLI(VINIL-ALKOHOLA)

Poli(vinil-alkohol), skraćeno PVA, sintetski je kristalasti polimer kojeg čine ponavljajuće - CH_2 - CH(OH) - jedinice, a koji se općenito priprema iz homopolimera prethodno nastalog od zaštićenog monomera, reakcijom koja se odvija nakon polimerizacije te određenim naknadnim postupcima. Spomenuti zaštićeni monomer obično je vinil-ester ili vinil-acetat. Iako je poli(vinil-alkohol) jedan od sintetski dobivenih polimera koji se sastoji od vinilnih mera, poput polistirena ili polipropilena, on se obično ne može pripremiti izravno iz monomera vinil-alkohola. Razlog tomu je nestabilna priroda samog vinil-alkohola koji se može lako tautomerizirati u spoj acetaldehid na način da dolazi do formalnog premještanja vodikova atoma s jednog položaja na drugi uz istodobnu zamjenu dvostruke veze jednostrukom te jednostruke dvostrukom [2].

2.1. Struktura i sinteza PVA

Poli(vinil-alkohol) prvi put je sintetiziran 1924. godine na temelju postupka osapunjavanja poli(vinil-acetata) (PVAC). Osapunjavanje PVAC-a odvija se nizom kemijskih reakcija kao što prikazuje slika 2.1.



Slika 2.1 Mehanizmi osapunjavanja PVAC-a [1]

Reakcija A predstavlja reakciju alkoholize poli(vinil-acetata). Reakcija B prikazuje njegovo osapunjavanje dok je reakcijom C prikazana proizvodnja etil-acetata.

U industriji se acetilen ili etilen, u prisutnosti octene kiseline te uz moguću prisutnost kisika, koriste kao osnovni materijali za proizvodnju materijala vinil-acetata. Polimerizacija

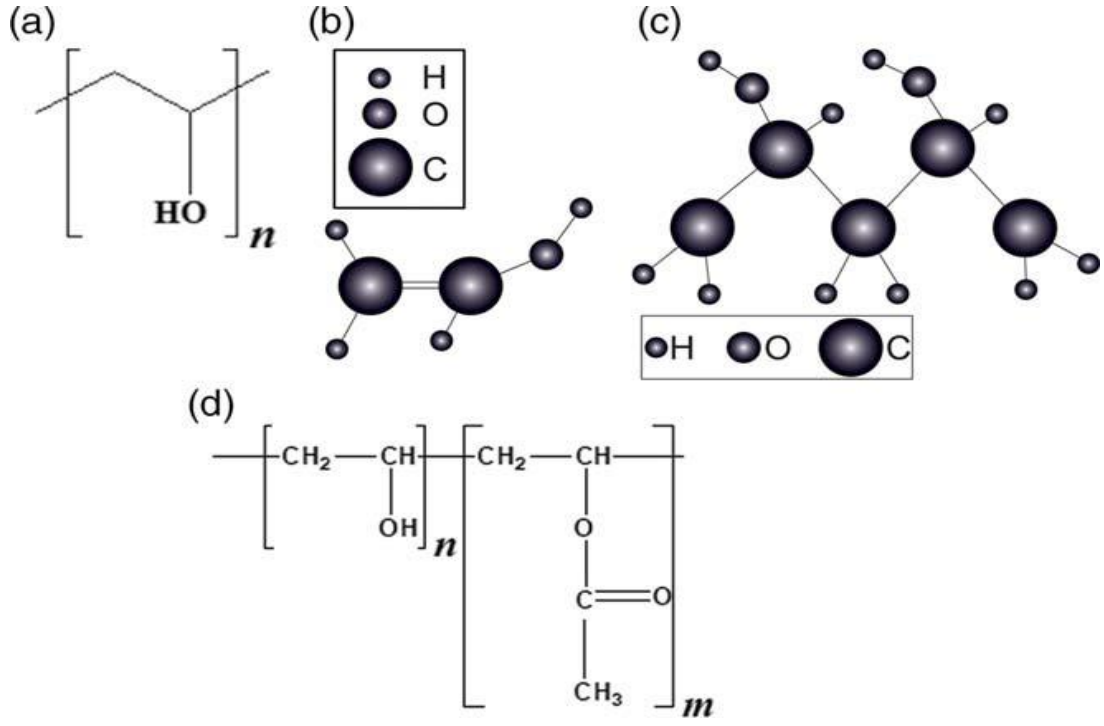
dobivenog pročišćenog vinil-acetata, toplinski se aktivira u prisutnosti otopine metanola. Pri tome se obično više od 70 % monomera se pretvara u poli(vinil-acetat) [1].

Kontrolirana potpuna ili djelomična alkalna hidroliza, odnosno osapunjavanje, poli(vinil-acetata) provodi se na način da se esterske skupine djelomično zamijene hidroksilnom skupinom u okruženju vodene otopine natrijevog hidroksida. Produkt ove reakcije upravo je poli(vinil-alkohol). Vrijeme reakcije osapunjavanja određuje njegov stupanj hidrolize [9].

PVA male molekulske mase priprema se polimerizacijom acetaldehida pri niskoj temperaturi od -80 °C do -20 °C pomoću natrijevog amalgama. Ovisno o stupnju hidrolize i molekulskoj masi, na tržištu su dostupni različiti oblici ovoga materijala, a koji su različitih karakteristika i svojstava [9].

Tako se PVA javlja u nekim oblicima poput vlakana, praha, filmova, itd. Ovaj kristalasti polimer pretežno je amorfan s niskim stupnjem kristalnosti. Sastoji se od 1,3-diolnih jedinica ili pak 1,2-diolnih jedinica, a što zavisi o stupnju hidrolize poli(vinil-acetata) [1].

Na slici 2.2 redom su prikazani a) monomer potpuno hidroliziranog PVA, b) struktura vinil-alkohola, c) struktura poli(vinil-alkohola) te d) djelomično hidroliziran poli(vinil-alkohol). Kao što se vidi prema legendi, atomi vodika, kisika i ugljika prikazani su različitim veličinama.



Slika 2.2 Kemijske strukture vezane uz poli(vinil-alkohol) i ponavljajuće jedinice [9]

Stupanj hidrolize moguće je kontrolirati temperaturom samog postupka hidrolize te udjelom katalizatora. PVA se proizvodi tehnologijama kao što su ekstrudiranje ili pak injekcijskim prešanjem, često uz niže troškove, nego što je to slučaj primjerice kod ostalih biorazgradivih polimera. Postupci prerade ograničeni su zbog visoke osjetljivosti PVA na toplinu. Uporaba maziva i omekšavala dobra su rješenja za svladavanje tog glavnog nedostatka. Talište i viskoznost PVA moguće je smanjiti dodavanjem omekšavala kako bi se ograničila toplinska razgradnja tijekom postupka ekstrudiranja [1].

2.1.1. Sinteza PVA iz ostalih monomera [2]

Postoji više načina za pripremu PVA osim upotrebe vinil-acetata. Širok izbor vinilnih-estera (CH_2=CH-OCOR) može se polimerizirati, slično vinil-acetetu, uz prisutnost slobodnih radikala kako bi se proizveo prekursor PVA.

Također, kationskom polimerizacijom pomoću katalizatora Lewisove kiseline mogu se homopolimerizirati vinilni-eteri (CH_2=CH-OR). Kod reakcije se homopolimer vinil-etera sa supstituentom, kao što je npr. tert-butil, vinil-eter može lako hidrolizirati u kiselim uvjetima pri čemu nastaje PVA. Preciznije, kationska polimerizacija vinil-etera često daje relativno izotaktičke polimere, što posljedično dovodi do izotaktičnog PVA. Nadalje, iako je učinjeno nekoliko pokušaja izravne izomerizacijske polimerizacije spojeva acetaldehida, do sada su iz acetaldehida kao monomera izravno dobiveni samo oligomeri PVA.

2.2. Fizikalna i kemijska svojstva PVA

Prednosti PVA su dobra kemijska otpornost i visoka mehanička svojstva. S druge strane tu postoje i nedostaci kao slaba toplinska svojstva te relativno visoka cijena [2]. U ovome potpoglavlju razrađena su upravo neka od tih svojstava.

PVA, koji je jedan od najstarijih sintetskih polimera, još uvijek privlači veliku pozornost u području kemije, materijala i medicine zbog jedinstvene kombinacije svojstava. Svojstva PVA značajno ovise o stupnju hidrolize kao i o primarnim strukturama prekursora poli(vinil-acetata). Stoga je, promatrajući s gledišta sintetske kemije, kontrola polimerizacije vinil-acetata i dalje izazovna tema za poboljšanje svojstava PVA te dodatno pridonosi razvoju materijala na njegovoj bazi, kao i novih polimerizacijskih sustava za druge zaštitne monomere [2].

Zbog prisustva brojnih hidroksilnih skupina na površini, PVA se smatra jednim od najhidrofilnijih polimera velike osjetljivosti na vlagu, a što ga pak čini prihvatljivim za specifične primjene. Općenito, potpuno hidrolizirani PVA ne smatra se plastomernim polimerom uglavnom zbog temperature taljenja koja je veoma blizu njegove temperature razgradnje u slučaju odsutnosti dodataka omekšavala. Stoga je u ovom materijalu za poboljšanje preradljivosti neophodno dodati omekšavalo kako bi se snizilo talište, poboljšalo tečenje i toplinska stabilnost. Međutim, poznato je i da upotreba prekomjerne količine omekšavala dovodi do razdvajanja faza zbog povećanja broja vodikovih veza između molekula omekšavala i polimera [1].

Zbog topivosti i dobre razgradljivosti, PVA je poznat i kao "zeleni polimer". PVA se upravo zbog toga smatra najčešće primijenjenim sintetskim polimerom u biomedicini [10].

S druge strane, netopiv je u organskim otapalima i samo slabo topiv u etanolu. Proširenju područja primjene doprinosi njegova kompatibilnost s brojnim polimerima te mješljivost s raznim prirodnim materijalima. Brojnim istraživanjima utvrđeno je da se mehanička svojstva PVA mogu poboljšati, bez ugrožavanja razgradljivosti, dodavanjem određenih prirodnih punila u obliku vlakana [10]. Također, PVA je benigan za živa tkiva i netoksične prirode što pridonosi njegovoj širokoj uporabi [11].

PVA je biorazgradivi polimer, a njegova se razgradljivost, zbog prisutnosti hidroksilnih skupina na atomima ugljika, poboljšava hidrolizom [11]. Međutim, njegova potpuna biorazgradivost je moguća u određenim slučajevima uz zadovoljene potrebne uvjete poput pH vrijednosti, relativne vlažnosti zraka, temperature te prisutnosti određenih vrsta mikroorganizama. Biorazgradnja PVA odvija se u dva koraka, koji uključuju enzimsku oksidaciju alkoholnih skupina u ketonske skupine te hidrolizu istih ketonskih skupina. Poznato je da značajan utjecaj na biorazgradljivost PVA imaju hidroksilne skupine prisutne na njegovoj površini [1].

2.2.1. Ovisnost svojstava o stupnju hidrolize i molekulskoj masi

Fizikalna i kemijska svojstva PVA ovise o broju hidroksilnih skupina prisutnih u polimeru. Drugim riječima, među najznačajnije čimbenike o kojima ovisi većina svojstava PVA spadaju njegova molekulska masa i stupanj hidrolize pomoću koje je dobiven. Molekulska masa PVA općenito se kreće u rasponu između 20 000-400 000 g/mol ovisno o prethodnoj duljini vinil-

acetata te uvjetima proizvodnje kojom je dobiven. Stupanj hidrolize obično iznosi od 80 pa sve do preko 99% [1].

Istraživanjima je pokazano kako brojna svojstva poput rastezne čvrstoće ili pak otpornosti na djelovanje vode i otapala raste povećanjem molekulske mase i stupnja hidrolize, pri tome fleksibilnost i topivost smanjuju [1]

Povećanjem molekulske mase PVA raste rastezna čvrstoća, stupanj kristalnosti, ili pak adhezivnost, dok se fleksibilnost smanjuje, viskoznost se mijenja od niske do visoke, visoka topivost u organskom otapalu mijenja se u visoku topivost u vodi, a gustoća se povećava s 1,19 na 1,31 g/cm^3 [9].

Hidrofoban poli(vinil-acetat) općenito postaje hidrofilan, prilikom odvijanja reakcije hidrolize zbog sve većeg afiniteta prema vodi i njezinim hidroksilnim skupinama. PVAC općenito postaje topiv u vodi kada je vrijednost stupnja hidrolize veća od 80%, ali se u obzir mora uzeti i to da topivost može biti smanjena povećanjem stupnja polimerizacije. Topivost u vodi svakako ovisi i o temperaturi [2].

PVA niskog stupnja hidrolize (vrijednosti 80–85%) opisuje fazni dijagram s donjom kritičnom temperaturom otapanja u kojem topivost postaje niža pri višoj temperaturi. Također, previše susjednih hidroksilnih skupina u uzastopnom bočnom lancu rezultira polimerima netopivima u vodi jer se zbog intra- i intermolekulskih vodikovih veza pojavljuje visoki stupanj kristalnosti te se dobiva materijal poput celuloze, odnosno vrsta prirodnog polimera s mnogo hidroksilnih skupina [2].

Gotovo potpuno hidrolizirani oblici rezultiraju stvaranjem PVA hidrogelova prilagodljivih svojstava. Udio samog polimera utječe na fizikalna svojstva dobivenog materijala pri čemu nizak udio rezultira mekanim materijalima, zbog slobodnog kretanja kapljevine kroz matricu, dok veći udio polimera rezultira značajnim povećanjem krutosti i jačanjem matrice materijala [11].

U slučaju kad je stupanj hidrolize preko 90%, njegova topivost u vodi postupno se smanjuje nakon sušenja, a kad premaši 98%, polimer više ne pokazuje topivost u vodi pri sobnoj temperaturi. Uz to, toplinsko žarenje ili istezanje potrebno za kristalizaciju dramatično smanjuje topivost u vodi poli(vinil-alkohola) visokog stupnja hidrolize. Stupanj hidrolize potrebno je zato podešavati ovisno o primjenama ovoga materijala. Drugim riječima, samo je PVA s odgovarajućim brojem acetilnih skupina u bočnom lancu (djelomično hidrolizirani

PVAC) dostupan mnogim primjenama vezanima uz topivost u vodi. Trenutno su na tržištu komercijalno dostupne mnoge vrste PVA različitih stupnjeva hidrolize i polimerizacije [2].

Kada se govori o djelomičnoj hidrolizi, u strukturi se PVA tada nalaze zaostale acetatne skupine, koje su zapravo kopolimeri vinil-acetata i vinil-alkohola. Takve skupine mogu ograničavati stvaranje vodikovih veza sa susjednim hidroksilnim skupinama, a što pak rezultira uvećanim unosom vode, propusnošću te topivošću mješavine [1].

PVA sam po sebi ima značajnu rasteznu čvrstoću, veću fleksibilnost i tvrdoću. Uspoređujući s drugim polimerima, on pokazuje superiorna barijerna svojstva, osobito na kisik, no kako bi se izbjeglo pogoršanje njegove propusnosti na plinove, mora biti zaštićen od vlage [11].

U tablici 2-1 prikazana je ovisnost svojstava PVA o promjeni stupnja hidrolize i molekulske mase.

Tablica 2-1 Ovisnost određenih svojstava PVA o smanjenju i povećanju molekulske mase te stupnja hidrolize [1]

MOLEKULSKA MASA		**STUPANJ HIDROLIZE**	
Smanjenje	**Povećanje**	**Smanjenje**	**Povećanje**
Povećana: - savitljivost - topivost - osjetljivost na vodu.	Povećana: - viskoznost - rastezna čvrstoća - otpornost na otapala.	Povećana: - savitljivost - topivost - osjetljivost na vodu - adhezivnost prema hidrofobnim površinama.	Povećana: - rastezna čvrstoća - otpornost na otapala - otpornost vodi - adhezivnost prema hidrofilnim površinama.

2.2.2. Mehanička svojstva PVA

Izuzetno jaka mehanička svojstva PVA mogu se postići orijentacijom njegovih polimernih lanaca tijekom procesa izvlačenja, tj. istezanja zahvaljujući visokoj kristalnosti neovisnih hidroksilnih skupina [2].

Tablicom 2-2 prikazane su vrijednosti određenih mehaničkih svojstava potpuno hidroliziranog PVA [1]

Tablica 2-2 Mehanička svojstva PVA [1]

MEHANIČKO SVOJSTVO	Potpuno hidrolizirani PVA
Youngov modul elastičnosti *E*, GPa	48
Granica razvlačenja R_e, GPa	1,6
Prekidno istezanje ε, %	6,5

Svojstva vezana za statička rastezna ispitivanja čistog PVA uglavnom ovise o stupnju hidrolize i molekulskoj masi. Istraživanja su pokazala kako se mehanička svojstva potpuno hidroliziranoga PVA te svojstva PVA djelomičnog stupnja hidrolize bitno razlikuju.

Također, mehanička svojstva PVA mogu se značajno promijeniti ako se kemijski umreže Valja spomenuti kako i prisutnost omekšavala poput poliola, zbog povećane pokretljivosti molekula polimera, poboljšava prekidno istezanje pri prekidu, uz posljedicu smanjenja rastezne čvrstoće i Youngova modula elastičnosti [1].

2.2.3. Toplinska svojstva PVA

Toplinska analiza biorazgradivih polimera radi određivanja temperature tališta (T_m) i temperature staklišta (T_g) može se provesti diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Ova metoda može se koristiti za određivanje iznosa entalpije taljenja (ΔH). Također, temperatura pri kojoj se odvija proces razgradnje može se odrediti pomoću termogravimetrijske analize (TGA) [1].

Temperatura staklišta PVA nalazi se u intervalu između 230-260 °C. S druge strane, vrijednost staklišta iznosi između 70-100 °C [12]. Zbog djelovanja vode u obliku omekšavala temperatura staklišta PVA linearno se može smanjiti porastom relativne vlažnosti [13].

Karakterizacijom toplinske razgradnje PVA ustanovljeno je da se proces razgradnje taline događa uslijed slučajnog cijepanja, pri čemu, uz ketone, nastaju određeni hlapljivi produkti poput acetaldehida. Međutim, razgradnja čvrstog PVA nastaje uklanjanjem vode pri temperaturi ispod tališta pri čemu osim vode nastaju karboksilne skupine [14].

Detaljnija istraživanja toplinske razgradnje pokazuju da PVA gubi vodu pri temperaturi od približno 100 °C, a nakon toga počinje proces razgradnje. U drugom koraku masa PVA smanjuje se za 80% uslijed dehidracije, cijepanja lanca i razgradnje koja se dogodila u temperaturnom rasponu od 206 do 357 °C. Na kraju dolazi do razgradnje samih nusproizvoda u temperaturnom intervalu od 387- 450 °C pri čemu se proces razgradnje dovrši [1].

2.2.4. Optička svojstva PVA

UV-VIS spektroskopijom karakteriziraju se optička svojstva čistih polimera, mješavina i kompozitnih materijala. Općenito se PVA smatra potpuno prozirnim polimerom razine prozirnosti od približno 91% prema vidljivoj svjetlosti. Vrijednost prozirnosti može se smanjiti u slučaju kada se polimer pomiješa ili ojača određenim aditivom ili punilom. Prozirnost polimera obrnuto proporcionalno ovisi o njegovoj kristalnosti [1].

2.3. Proizvodnja i primjena PVA

U industriji se proizvodi preko milijun tona PVA koji se svake godine upotrebljava u najrazličitijim primjenama [2]. Jedan od razloga široke primjene PVA je taj što se taj materijal javlja u raznim oblicima.

2.3.1. Proizvodni postupci [1]

Lijevanje otopine, ekstrudiranje i toplo oblikovanje glavne su metode pripreme mješavina PVA. Lijevanje otopine proučava se kao primarna metoda obrade PVA mješavina četrdesetak godina. Međutim, ova se metoda smatra neprihvatljivom s ekonomskog stajališta zbog relativno visokih troškova obrade i ograničene učinkovitosti.

S druge strane, tehnologija ekstrudiranja PVA otežana je zbog potrebne temperature obrade koja je blizu same temperature razgradnje i taljenja. Razgradnja PVA počinje pri temperaturi od otprilike 150 °C, ovisno o stupnju hidrolize. Tijekom procesa razgradnje voda je prvi produkt koji nastaje, a uz to dolazi do mnogih promjena u strukturi i svojstvima zbog topivosti PVA.

2.3.2. Primjena PVA

PVA je sintetski polimer koji se razvija i upotrebljava od prve polovice 20. stoljeća u svijetu. Pojavljuje se u raznim morfologijama i kao komponenta brojnih mješavina. Primjenjuje se u brojnim sektorima poput komercijalnog, industrijskog, medicinskog ili pak prehrambenog [11].

Vrlo često se upotrebljava kao površinski materijal zbog svojih iznimnih kemijskih i fizikalnih svojstava, poput otpornosti kemikalijama, uključujući lužine te okolišne uvjete. Ovaj se materijal koristi za proizvodnju mnogih konačnih proizvoda. Neki od tih proizvoda su lakovi, smole, kirurške niti ili pak materijali za pakiranje hrane čija svojstva bitno ovise o činjenici da se nalaze u kontaktu s hranom [2], [11].

Također, PVA u obliku filma, osim za pakiranje, tj. ambalažu hrane, često se koristi kao vodotopivi i biorazgradivi materijal za pakiranje deterdženata, pakiranja boja, itd. Valja spomenuti kako se za pakiranje PVA često koristi i film kopolimera vinil-etilena i etanola [2].

PVA je biorazgradiva imitacija prirodnih polimera koji se koriste za oblikovanje tekstila i u proizvodnji i prevlačenju papira, posebice specijalnih vrsta. Zbog svojstva topivosti u određenim slučajevima koristi se kao vezivo, ljepilo topivo u vodi, površinski aktivne tvari ili pak kod proizvodnje drugih polimera kao što je PVC [2], [11].

S druge strane, što se tiče primjene filmova netopivih u vodi, vodonepropusnost osušenog PVA filma povećava se povećanjem molekulske mase te stupnja hidrolize polimera sirovine, a što se dalje može poboljšati toplinskom obradom ili žarenjem osušenog filma pri temperaturi višoj od 100 °C [2], [11].

PVA se javlja u različitim oblicima pa se primjerice u obliku granula može koristiti u sustavima za filtriranje vode. Visoka optička kvaliteta PVA filmova korisna je u optičkim senzorima i uređajima. Polimerne membrane od nanovlakna koriste se u području baterija, filtrirajućih materijala, gorivnih ćelija, itd. Modificirani PVA može se koristiti kod molekulskog očitavanja u biološkim i biomedicinskim poljima, apsorpcije otrovnih metala i fotoelektronskih uređaja [9].

Zamjetna mehanička svojstva proširila su primjenu PVA vlakana. Jedna od konkretnijih primjena je eksploatacija u obliku ojačanja kod cementnih ploča kao alternativa azbestu u građevinskoj industriji [2]. Valja spomenuti i današnju primjenu PVA filmova kod polarizatora u zaslonu s tekućim kristalima (LCD), koja je najvažnija komponenta LCD zaslona. Polarizacijski film priprema se rastezanjem PVA filma. PVA se također koristi kao

sirovina u proizvodnji poli(vinil-butiralne) smole, koja se uglavnom koristi u automobilskoj i arhitektonskoj industriji kao zaštitni međusloj povezan između dvije ploče od laminiranog stakla [2].

Ovaj se polimer široko koristi pomiješan s drugim polimernim spojevima, poput biopolimera i drugih polimera s hidrofilnim svojstvima. Koristi se za razne industrijske primjene kako bi se poboljšala mehanička svojstva filmova zbog njegovih hidrofilnih svojstava i kompatibilne strukture [11].

3. STRUKTURA I SVOJSTVA HITOZANA

Hitozan i hitin svestrani su i obećavajući polimerni biomaterijali. Deacetilirani hitin, odnosno njegov derivat hitozan, funkcionalan je i zanimljiv bioaktivni polimer. Unatoč svojoj biorazgradivosti, hitozan ima mnogo reaktivnih amino bočnih skupina, koje osiguravaju raznolikost kemijskih modifikacija i stvaranje velikog broja korisnih derivata. Derivati se mogu razviti cijepljenjem ili ionskim interakcijama, a brojni od njih su komercijalno dostupni [15]. Kako struktura i svojstva hitozana uglavnom značajno ovise o matičnom polimeru hitinu, u prvom dijelu poglavlja sažeto su obrađene i njegove određene značajke.

3.1. Hitin

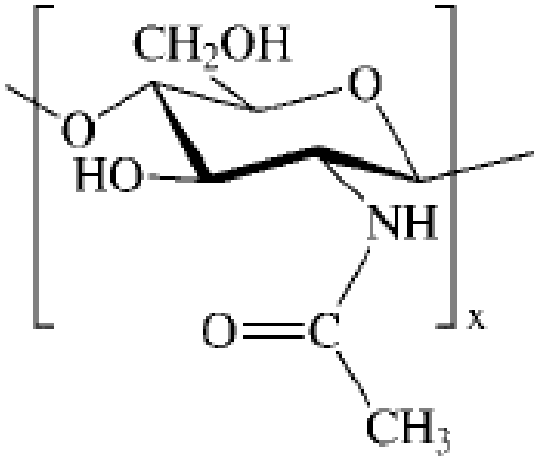
Hitin je otkriven u početku 19. stoljeća, no nije pridobio značajniji potencijal za istraživanje, zbog zanimanja za strukturno veoma sličnu biopolimernu celulozu. Dodatni razlog tomu je i što hitin posjeduje krutu strukturu. S druge strane, otkriće hitozana desilo se nešto kasnije od otkrića hitina i to 1859. godine od strane francuskog fiziologa Charlesa Rougeta [16].

Hitin je kruti i tvrdi dušični polisaharid bijele boje široko prisutan u prirodi u obliku uređenih kristalnih mikrofibrila koje tvore strukturne komponente u egzoskeletonu člankonožaca ili u staničnim stijenkama gljivica poput kvasca. Ovaj prirodni polimer smatra se obnovljivom sirovinom, ali njegov otpad uzrokuje površinsko zagađenje u obalnim regijama. S druge strane, upravo taj otpad prehrambene industrije, osobito ako uključuje oporabu karotenoida, prikladan je izvor za proizvodnju hitozana, a uz to je i karakteriziran kao ekonomski izvediv postupak [15], [17].

Hitin i pripadajući derivat hitozan lako se prerađuju u oblike kao što su membrane, gelovi, granule, mikročestice, nanovlakna, nanočestice, itd. Prirodna funkcija hitina je ista kao i kod ostalih strukturnih polisaharida poput celuloze.

Ovaj strukturni biopolimer ima sličnu funkciju kao kolagen kod životinja i celuloza u biljkama. Biljke proizvode celulozu u staničnim stijenkama, dok insekti i rakovi hitin proizvode u ljusci. Stoga su celuloza i hitin dva strukturno srodna, utjecajna polisaharida koji uzrokuju ujednačenost strukture i zaštitu. Hitin i njegov derivat hitozan u prirodi se ne nalaze u čistom stanju, već zajedno s drugim polisaharidima, proteinima ili mineralima [15].

Ovaj linearni polisaharid, ujedno i drugi prevladavajući oblik polimeriziranog ugljika, opisuje njegova struktura koja se sastoji od 2-acetamido-2-deoksi-β-D glukopiranoze povezane 1-4 vezom. Kako je spomenuto, struktura je iznimno slična strukturi celuloze, ali se od nje razlikuje po segmentu acetamidne funkcionalne skupine (-$NHCOCH_3$). Slika 3.1 prikazuje ponavljajuću jedinicu strukture hitina s pripadajućom acetamidnom skupinom koja supstituira hidroksilnu funkcionalnu skupinu inače smještenu na toj poziciji celulozne strukture.



Slika 3.1 Ponavljajuća jedinica hitinske kemijske strukture [18]

Svake godine mekušci, rakovi, insekti, gljive, alge i srodni organizmi proizvedu približno deset milijardi tona hitina, koji je bioobnovljiv, biorazgradiv, biokompatibilan, ekološki prihvatljiv te biofunkcionalan materijal primjenjivan u različitim područjima te mu se zbog nabrojenih prednosti posvećuje velika pažnja.

Također, zbog karkateristike slabe topivosti ima jedinstvene primjene. Hitin je netopiv u uobičajenim organskim otapalima i razrijeđenim vodenim otapalima jer je zbog pripadajuće proširene kristalaste strukture iznimno hidrofoban, [15].

3.1.1. Prerada hitina i stvaranje hitozana

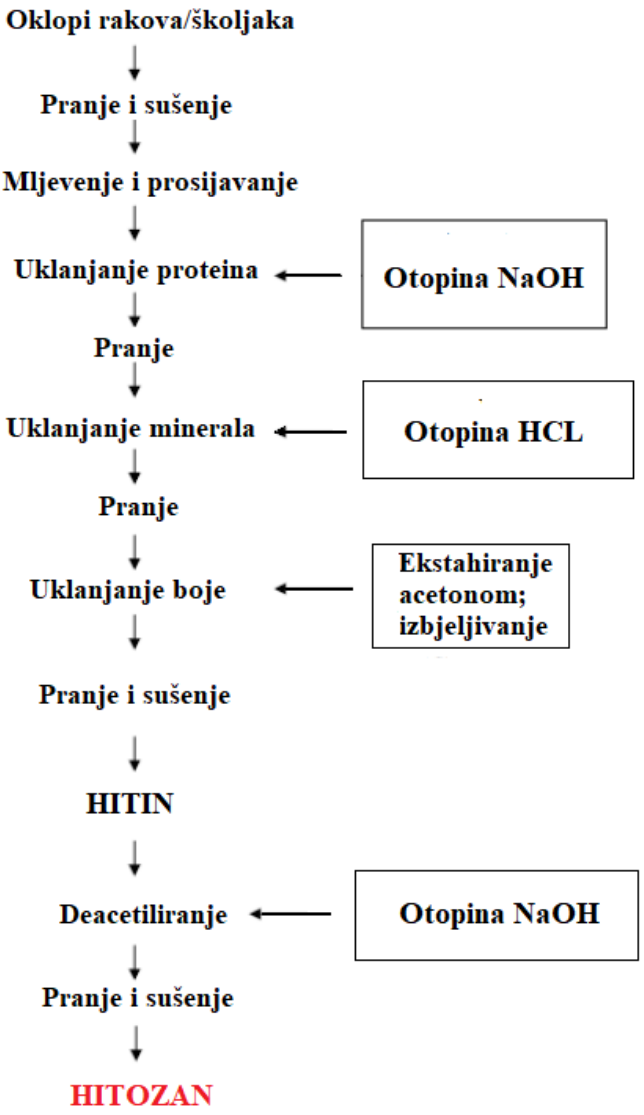
Otpadni proizvodi prehrambene industrije koji se sastoje od oklopa rakova komercijalno se koriste za proizvodnju hitina, ali i hitozana. Prema istraživanjima se diljem svijeta proizvodi i razgrađuje najmanje 10^{11} tona hitina, a od toga se samo preko 150 000 t hitina priprema za komercijalnu upotrebu [15].

Prerada biootpada iz tvornica morskih proizvoda ima utjecaje na recikliranja otpada te čini nusproizvode ili derivate toga postupka prerade korisnima u drugim poljima proizvodnje. Otpad od oklopa rakova sastoji se od proteina, lipida, anorganskih soli i hitina kao glavnih strukturnih komponenata. Stoga se ekstrakcija hitina i hitozana uglavnom izvodi postupnim kemijskim metodama [17].

U prvoj fazi proizvodnja hitina povezana je s prehrambenom industrijom. Druga faza proizvodnje hitozana povezana je s fermentacijskim procesima. Ukratko, oklopi rakova usitnjavaju se u sitnije komadiće, a minerali, od kojih većinom kalcijev karbonat, uklanjaju se ekstrakcijom postupcima demineralizacije te dekalcifikacije pomoću razrijeđene klorovodične kiseline, a nakon čega slijedi miješanje pri sobnoj temperaturi [17].

Ekstrakcija proteina iz zaostalog materijala vrši se obrađivanjem razrijeđenom vodenom otopinom natrijevog hidroksida i na taj se način sprječava kontaminacija hitinskih proizvoda. Dobiveni se hitin deacetilira u 40-45 % natrijevom hidroksidu pri temperaturi od 160 °C u trajanju od jednog do tri sata, bez prisutnosti kisika. Nakon toga slijede postupci pročišćivanja kako bi se dobio hitozan kationske prirode [17].

Slika 3.2 prikazuje primjer procesa prerade ljuski i oklopa rakova radi sinteze hitina, a posljedično i samog hitozana određenog stupnja deacetilacije.



Slika 3.2 Shema proizvodnog postupka za dobivanje hitina i hitozana [18]

U industrijskom kontekstu, dva su osnovna izvora hitozana: spomenuti izvori vezani uz rakove te gljivični miceliji. Životinjski dio sirovina pokazuje nedostatke poput varijabilnosti produkata, ali i sezonsku ograničenost zaliha, što sve može dovesti do nedosljednih fizikalno-kemijskih svojstava. Sirovine vezane uz gljive nude prednosti poput kontroliranog cjelogodišnjeg proizvodnog okruženja, koje omogućava bolju ponovljivost svojstava nastalog hitozana, sigurnog po pitanju zdravstvene zaštite te biomedicinske primjene [18].

Hitozan ekstrahiran iz gljiva obično karakterizira uža raspodjela molekulske mase, nego hitozan proizveden iz morskih rakova, a razlika se može očitovati i u pogledu konkretnih

vrijednosti spomenute molekulske mase, stupnja deacetilacije te raspodjele deacetiliranih skupina. S druge strane, oligomeri hitozana mogu se pripremiti njegovom razgradnjom upotrebom specifičnih enzima ili reagensa poput vodikovog peroksida [18].

3.2. Hitozan – proizvodnja, struktura i svojstva

Hitozan je polisaharid, odnosno najznačajniji derivat hitina čiji su struktura, svojstva, proizvodnja, primjena pa i mogućnost miješanja proučeni ovim radom. Konkretnije, nakon proučavanja navedenih čimbenika, u nadolazećem poglavljima rada proučavana je priroda miješanja te razni dobiveni sustavi ovoga polimernog derivata.

Ključna razlika hitozana i hitina temelji se na prisutnosti amino skupina unutar strukture hitozana koja se pojavljuje prilikom određenih postupaka prerade hitina i pratećim reakcijama [18].

3.2.1. Kemijska struktura hitozana

Iako se hitin nalazi u velikim količinama u brojnim izvorima, sam hitozan se u prirodi nalazi u ograničenim količinama, poput određenih gljivica. Hitozan koji se koristi u industrijskim ili istraživačkim granama obično je dobiven iz hitina upotrebom enzimskih ili kemijskih tretmana [18].

Hitozan se može definirati kao kopolimer, čija se struktura sastoji od N-acetil-D-glukoznog amina te D-glukoznog amina, odnosno od jedinica različitih molekulskih masa čije se vrijednosti nalaze u rasponu od 100 000 - 1 100 000 g/mol. Ovaj polimer se na osnovi strukture može kategorizirati kao linearni, kristalasti polimer [1], [18]. Uglavnom se javlja kao blok kopolimer ili statistički kopolimer s nasumično raspoređenim jedinicama po lancu biopolimera [16].

3.2.2. Stupanj deacetilacije i sinteza hitozana

Postupak deacetilacije relativno je zahtjevan i podrazumijeva uklanjanje acetilnih skupina iz molekulskog lanca hitina, tretiranjem pomoću NaOH u duljem vremenskom razdoblju. Postupak iza sebe ostavlja kompletne, slobodne aminske skupine (- NH_2) koje su kemijski reaktivne i o kojima uvelike ovisi svestranost hitozana [16]. S druge strane, obrnuta reakcija je acetilacija kojom se u određeni kemijski spoj uvodi acetilna funkcionaln skupina [15].

Kako bi se izbjegle nepoželjne nuspojave poput depolimerizacije ili stvaranje reaktivnih vrsta tvari, deacetilacija se hitina obično provodi u zaštitnoj atmosferi dušika ili dodavanjem natrijevog borhidrida u otopinu NaOH. Znanstvenim radovima prikazano je nekoliko tehnika alkalne deacetilacije hitina [16].

Stupanj deacetilacije hitozana važan je parametar koji određuje mnoga fizikalno-kemijska i biološka svojstva biopolimera poput topljivosti, biorazgradljivosti i biokompatibilnosti. Vrijednost ovoga parametra može se definirati izrazom (1):

$$DA = \frac{n(\mathrm{GlcN})}{n(\mathrm{GlcN})+n(\mathrm{GlcNAc})} \cdot 100\%, \quad (1)$$

gdje je:

n(GlcN) - prosječan broj jedinica N-glukozamina

n(GlcNAc) - prosječan broj jedinica N-acetilglukozamina [16].

Stupanj deacetilacije može se kretati u rasponu od 56 do 99%, ali važno je spomenuti da je za dobru topivost hitozana potreban stupanj deacetilacije od najmanje 85% [17]. Važna je činjenica da o stupnju deacetilacije kao i o molekulskoj masi, ovisi većina svojstava hitozana. Ovaj iznimno važan parametar proporcionalan je koncentraciji NaOH (10-60%), temperaturi reakcije (70-150 °C), omjeru otopine i hitina (10-20%) te vremenu trajanja reakcije [16]. Međutim, deacetilacija hitina gotovo nikad nije potpuna, a hitozan ili deacetilirani hitin u određenoj mjeri sadrži acetamidne skupine pa se upravo zbog toga, kao što je spomenuto i prije u poglavlju, može smatrati kopolimerom [17].

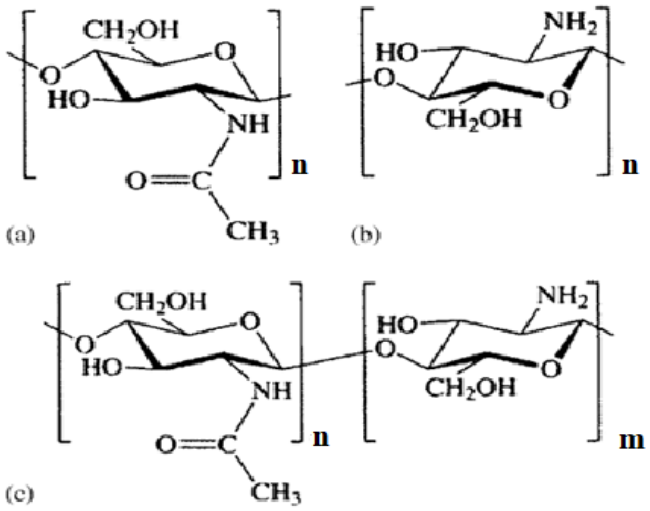
Hitin i hitozan, za razliku od celuloze, sadrže 5-8% dušika, koji se u hitinu nalazi u obliku acetiliranih aminskih skupina, a u hitozanu u obliku primarnih alifatskih aminskih skupina, što čini hitin i hitozan pogodnim za tipične reakcije amina. Zbog prisutnosti primarnih i sekundarnih hidroksilnih skupina na svakoj ponovljenoj jedinici i aminske skupine na svakoj deacetiliranoj jedinici, hitozan je kemijski aktivniji od hitina [17].

Sama sinteza predstavlja i određene izazove, a jedan od njih je i pripremiti potpuno deacetilirani hitozan uz minimalnu pojavu depolimerizacije. Smatra se da je ovaj problem riješen višekratnom obradom hitozana koncetriranom otopinom NaOH pri visokim temperaturama, a što dovodi do hitozana stupnja deacetilacije vrijednosti 100%. Osim stupnja deacetilacije, važna značajka je i raspodjela jedinica N-glukozamina i N-acetilglukozamina u sklopu molekulskog lanca hitozana.

Često su istraživani utjecaji heterogenih te homogenih uvjeta na proces alkalne hidrolize hitina. Tako se deacetilacija u homogenim uvjetima odvija u kristalnom i amorfnom području te dovodi do stvaranja statističkog kopolimera. S druge strane, deacetilacija u heterogenim uvjetima rezultiralo je blok kopolimerima [16].

Međutim, pojedinim su istraživanjima i pristupima sintetizirani slučajni kopolimeri dviju jedinica N-acetilacijom visokodeacetiliranog hitozana u homogenim uvjetima te blok kopolimer N-acetilacijom umjereno deacetiliranog hitozana u heterogenim uvjetima [16].

Deacetilacijom, koja se obično izvodi u krutom stanju, postiže se nepravilna struktura zbog kristalastog karaktera početnog polimera [19]. Kemijske strukture ponavljajuće jedinice (a) hitina, (b) hitozana te (c) djelomično deacetiliranog, tj. acetiliranog hitozana, tj. kopolimera, usporedno su prikazane slikom 3.3.



Slika 3.3 Strukture ponavljajuće jedinice (a) hitina, (b)hitozana i (c) djelomično acetiliranog hitozana [19]

3.2.3. Svojstva hitozana

Osim već spomenutih čimbenika u prošlom potpoglavlju, svojstva otopine hitozana ovise i o čistoći proizvoda [15]Kako su reaktivne skupine hitozana lako podložne kemijskim modifikacijama, fizikalna i kemijska svojstva hitozana se mogu mijenjati. Brojna svojstva ovih biomaterijala čine ih prikladnima i bitnima za veliku industrijsku pozornost u pogledu vjerojatne alternative sintetskim polimerima [17].

Brojni istraživački radovi bavili su se pitanjem povezanosti mehaničkih svojstava filmova hitozana s vrijednostima njihove molekulske mase i stupnja deacetilacije. Iako je apsolutne

rezultate različitih istraživačkih skupina teško izravno usporediti, zbog različitih derivata hitozanskih materijala upotrijebljenih u istraživanjima, rezultati su prikazali da su u slučajevima polimera većih molekulskih masama prisutna bolja mehanička svojstva poput povećane rastezne čvrstoće. Vjeruje se da se poboljšanje mehaničkih svojstava kod hitozana s visokom molekulskom masom pripisuje većem zapletanju molekula [16].

Povećanje stupnja deacetilacije također ima pozitivan učinak na rasteznu čvrstoću filmova načinjenih od hitozana. Razlog tomu je da veći stupanj deacetilacije, uz zadovoljen uvjet pripadajuće vrijednosti stupnja veće od 50%, rezultira većom kristalnošću polimera i time boljom rasteznom čvrstoćom [16].

Hitozan je prirodni biorazgradivi polimer kojega, uz isplativost i široku dostupnost, karakterizira antimikrobna aktivnost, netoksičnost, dobra barijerna svojstva, osobito prema kisiku, te dobra sposobnost stvaranja filma. Nabrojena svojstva posljedica su jakih vodikovih veza prisutnih između molekulskih lanaca, kao i prisutnosti hidroksilnih te aminskih skupina [1].

3.2.3.1. Svojstvo topivosti

Hitin je, poput celuloze, zbog jakih međumolekulskih interakcija teško topiv te netopiv u mnogim organskim otapalima. Hitozan se, s druge strane, općenito smatra hidrofilnim biopolimerom, i iako je netopiv u vodi, može se otopiti u mnogim kiselim otapalima i omekšavalima [1], [15]. U kiselim uvjetima, odnosno u uvjetima gdje je pH < 6, aminske skupine protoniraju, što dovodi do međusobnog odbijanja između pozitivno nabijenih makromolekulskih lanaca pri čemu je molekulama vode omogućena difuzija i time otapanje polimera [16].

Kada stupanj deacetilacije hitina dosegne vrijednost oko 50% on postaje topiv u kiselim otopinama i naziva ga se hitozanom. Pojavom reakcije solubilizacije, dolazi do reakcije protoniranja ($-NH_2$) funkcionalne skupine, a pri čemu se polisaharid u kiselim medijima pretvara u polielektrolit [19]. Drugim riječima, postojanje amino skupina pokazuje da pH značajno mijenja nabijeno stanje i svojstva hitozana [15]

Mravlja kiselina je otkrivena kao najbolje otapalo za hitozan, a najraširenije otapalo je 1% octena kiselina pH vrijednosti blizu 4 [15], [16].Također, može se otopiti i u mliječnoj te u anorganskoj, klorovodičnoj kiselini. Mnogo je važnih čimbenika koji određuju topivost hitozana, a najznačajniji su temperatura, koncentracija lužine prilikom prerade, vrijeme deacetilacije, prethodne obrade primijenjene za izolaciju hitina, veličina čestica, itd. [15].

Utvrđeno je kako smanjivanje stupnja kristalnosti djelomičnom reacetilacijom poboljšava topivost, a isto tako i smanjenje molekulske mase. S obzirom na činjenicu da će se hitozan taložiti iz otopina kada pH dosegne vrijednost veću od 6, njegova primjena može biti ozbiljno ograničena u nekim slučajevima. Tako se istražuju razne strategije koje mogu poboljšati topivost u širem rasponu pH. Također, kada je stupanj deacetilacije veći od 50%, kristalnost polimera raste proporcionalno daljnjim povećanjem stupnja deacetilacije zbog veće kemijske pravilnosti i fleksibilnijih polimernih lanaca [16].

3.2.3.2. Kemijska i biološka svojstva

Mnogi čimbenici utječu na antibakterijska svojstva hitozana, uključujući njegovu molekulsku masu, aktivnost kationskih skupina i stupanj deacetilacije, ne zanemarujući i čimbenike okoline kao što su razina pH, temperature ili pak vrsta bakterija. Budući da se hitozan razgrađuje pri temperaturi ispod tališta, smatra se da ne pripada plastomerima. Međutim, moguće ga je pomiješati s drugim plastomerima kako bi se ovakvo ograničenje izbjeglo. Dodavanje hitozana nerazgradivim polimerima može povećati biorazgradivost tih polimera, a kada im se doda mogu se oformiti antimikrobne mješavine [1].

Nadalje, hitozan je jedini pozitivno nabijeni polisaharid koji se pojavljuje u prirodi. Kako njegove molekule imaju i amino i hidroksilne funkcionalne skupine moguće su reakcije umrežavanja te stvaranje stabilne kovalentne veze kroz nekoliko vrsta reakcija poput eterifikacije, esterifikacije i reduktivne aminacije [18].

Određena kemijska stanja i svojstva koja karakteriziraju hitozan su:

- slaba baza
- antimikrobno djelovanje (gljivice, bakterije, virusi)
- kruta struktura D - glukozamina – kristalnost i hidrofilnost
- antiacidna, antiulkusna i antitumorska svojstva
- bioadhezivnost, bioaktivnost, netoksičnost
- sposobnost stvaranja filma
- ionska vodljivost
- svojstva hvatanja i adsorpcije - filtracija i odvajanje
- intermolekulsko stvaranje vodikovih veza - visoka viskoznost [15].

3.2.4. Primjena hitozana

Zbog mnogih atraktivnih svojstava hitozana poput biorazgradljivosti, prirodnog podrijetla, reaktivnosti itd., ovaj materijal primjenjuje se u raznim područjima uključujući: medicinsku, poljoprivrednu, prehrambenu, kozmetičku industriju te obradu otpada i vode [18].

Prije nabrojene, jedinstvene značajke čine hitozan izvanrednim kandidatom za biomedicinsku primjenu. Hitozan ima nekoliko svojstava koja se mogu koristiti u biomedicinskoj primjeni, a jedno od značajnijih je posjedovanje pozitivnih naboja u kiselom mediju, zbog protonacije amino skupina [18].

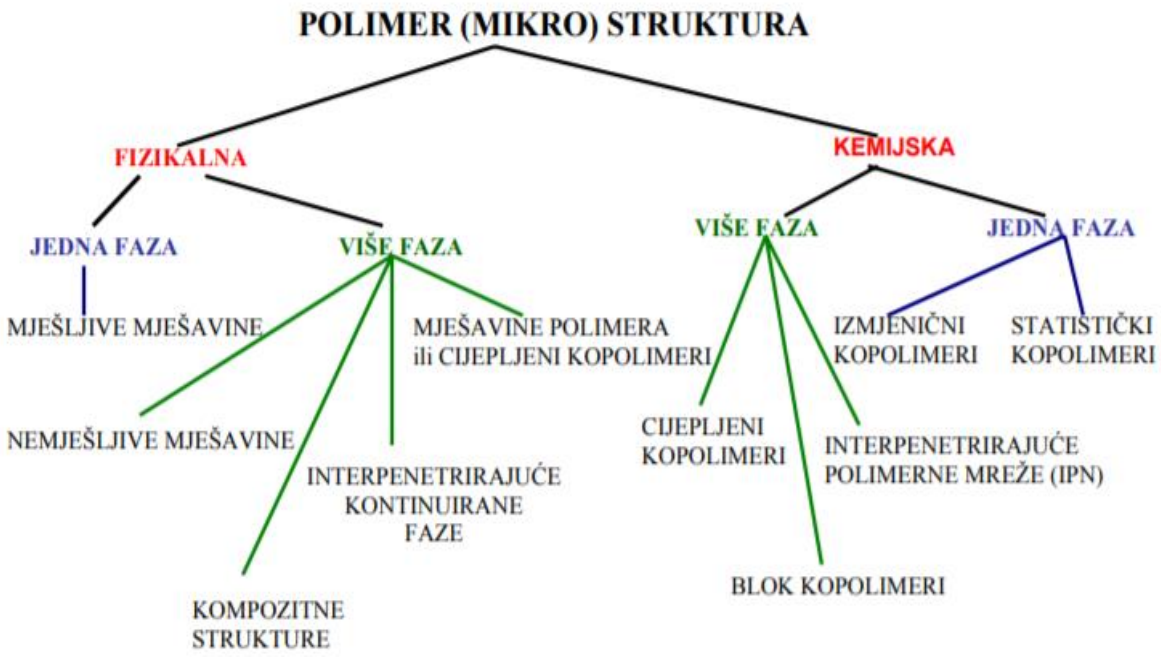
Usporedno s njegovim matičnim polimerom, hitinom, hitozan se može preraditi u različite oblike pri puno blažim uvjetima zbog svoje topivosti u otopinama razrijeđenih kiselina. Tako je primjerice hitozan osobito koristan i kod uklanjanja boje s otpadnih voda iz tekstilnih mlinova, primjenjuje se kod uklanjanja teških metala iz industrijskih otpadnih voda ili pak u kozmetičkom području [16].

4. POLIMERNE MJEŠAVINE

Ovim radom proučen je polimerni sustav koji nastaje miješanjem dvaju polimera: poli(vinil-alkohola) i hitozana. Upravo zbog toga je ovim poglavljem obuhvaćen pregled sustava polimernih mješavina i njihovih karakteristika.

Kod brojnih su primjena često prisutni zahtjevi na materijal koji bi bili ispunjeni primjenom specifičnih svojstava jednog te određenih svojstava ostalih materijala. Pristup rješenju problema koji se javlja u takvim situacijama najčešće nije razvoj novog materijala, već miješanje postojećih materijala s ciljem dobivanja optimalnih i unaprijeđenih svojstava svake od prisutnih komponenata. Upravo je takav pristup često primijenjen u domeni polimernih materijala pri čemu se svojstva, pažljivo odabranih matičnih polimera, mijenjaju posebnom preradom radi specifičnih primjena [4].

Kod postupka preradbe se svojstva mješavina mogu primarno upravljati na osnovi mikrostrukture sustava, zbog čega je istu potrebno pomno odrediti. Pregled mikrostrukture polimernih sustava prikazan je slikom 4.1.



Slika 4.1 Mikrostrukture polimernih sustava [20]

Međutim, problem koji se javlja u brojnim slučajevima jest termodinamički uvjetovana intrinzična nemješljivost polimera Unatoč ovoj činjenici postoje iznimke, a među njih se ubraja i polimerna mješavina PVA i hitozana proučena ovim radom.

4.1. Razvoj i razlozi miješanja polimera

Polimerne mješavine odlikuju razna izvanredna svojstva, a neka od njih su izuzetna žilavost, visoka elastičnost, mala masa, ekonomska isplativost, jednostavna obradivost te brojna druga svojstva koja ih čine idealnima za napredne tehnologije. Zbog navedenih svojstava polimerne mješavine prisutne su u mnogobrojnim sektorima poput industrije prijevoza, odjeće, hrane, u komunikacijskim tehnologijama, zdravstvenoj zaštiti i mnogim drugim domenama [21].

Miješanje različitih polimera jedan je od najvažnijih industrijskih alata za stvaranje učinkovitijeg te atraktivnijeg proizvoda. Neke od karakteristika koje opisuju ovaj postupak su sljedeće:

- Stvaranje materijala željenih svojstava uz najmanji mogući trošak.
- Razvijanje polimerne mješavine jedinstvenih svojstava.
- Uvelike poboljšana obradivost, konzistencija proizvoda i smanjenje otpada primarnih polimera.
- Polimerne mješavine prikladne su za biorazgradnju i recikliranje.
- Miješanje polimera prikladna je metoda za brze promjene formulacije – specifična primjena [22].

4.2. Mješljivost polimera

Mješljivost polimera je sposobnost mješavine da tvori jednu fazu u određenom rasponu temperature, tlaka i sastava. Pomoću termina mješljivosti opisana je homogenost polimernih mješavina pri određenoj temperaturi na koju mogu utjecati različiti čimbenici kao što su intermolekulske interakcije, kristalna faza, morfologija te površinska napetost. Također, mješljivost se proučava pomoću kemijske strukture, raspodjele molekulske mase ili načina slaganja molekulskih komponenata materijala, a što se pak analizira metodama raspršenja svjetlosti, raspršenjem rendgenskih X-zraka ili pak metodom raspršenjem neutrona [22].

Nadalje, odvijanje promjena određenog sustava objašnjava se drugim zakonom termodinamike, pri čemu sustav prelazi iz stanja uređenosti u stanje nesređenosti, odnosno iz stanja manje entropije u stanje veće entropije. Promjena stanja sustava u obrnutom smjeru vrlo je teška. Na ovom zakonu temelji se i miješanje polimera kao i njihova klasifikacija.

Prvim je zakonom termodinamike pak određeno da prilikom određene reakcije sustav prelazi iz stanja više energije u stanje niže energije. Kako bi se dva polimera pomiješala, potrebno je

da vrijednost energije u trenutku kada se pomiješaju bude manja, nego u slučaju kad su oni nepomiješani [4].

Upravo zbog toga se proučava promjena slobodne energije miješanja dana izrazom (2)

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\,\Delta S_m, \tag{2}$$

gdje je:

ΔG_m	J	promjena Gibbsove slobodne energije miješanja
ΔH_m	J	promjena entalpije miješanja
T	K	temperatura miješanja
ΔS_m	J/K	promjena entropije miješanja.

Kako bi se dogodio proces miješanja, iznos promjene slobodne energije miješanja mora biti negativan, tj. manji od nule. Taj zahtjev, iako je nužan, nije dovoljan jer je potrebno zadovoljiti i uvjet (3) koji određuje da druga derivacija Gibbsove slobodne energije miješanja obzirom na volumni udio komponente (Φ_i), mora biti veća od nule.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^{\,2}}\right)_{T,P} > 0. \tag{3}$$

Negativne vrijednosti ovoga izraza, iako je zadovoljen uvjet $\Delta G_m < 0$, mogu rezultirati smještanjem određenog sustava polimerne mješavine u područje pripadajućeg faznog dijagrama gdje je mješavina razdvojena u fazu bogatu jednom komponentom te fazu bogatu drugom komponentom [23]. U slučaju mješljivih polimernih mješavina Gibbsova slobodna energija i entalpija miješanja negativnih su vrijednosti, a homogenost se postiže na nanometarskom redu veličine ako ne i na molekulskoj skali [22].

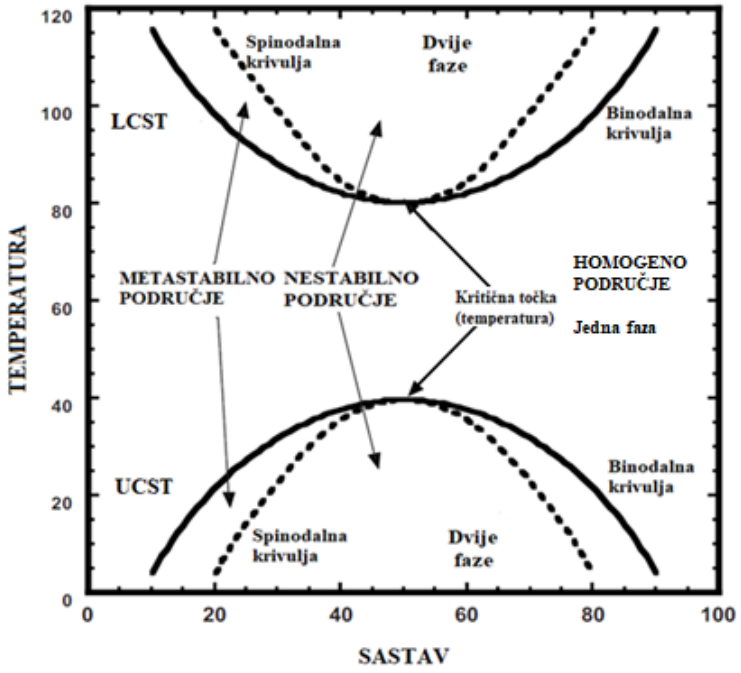
Što se tiče entalpije miješanja, kod većine polimernih mješavina ona je pozitivna te prema tome ne ide u prilog njihovoj mješljivosti. Međutim, kada postoje specifične, jake interakcije poput vodikovih veza, dipol – dipol veze ili pak ionske veze među komponentama smjese, tada je entalpija miješanja negativna [21].

4.2.1. Fazni dijagrami miješanja

Raspon sastava kod kojih se dva polimera fazno odvajaju nije konstantan, već se može mijenjati promjenom temperature. Za neke parove polimera taj raspon postaje manji porastom temperature. Kada bi se takav sustav dvaju polimera dovoljno zagrijao raspon nemješljivosti postao bi toliko mali da bi nestao. Temperatura pri kojoj se odvija takva promjena naziva se

gornja kritična temperatura otopine (eng. *upper critical solution temperature* - UCST). Obrnuta parabola granica je između onih temperatura i sastava na kojima postoji jedna faza i onih na kojima se odvija razdvajanje faza [4].

Kod nekih parova polimera ova pojava je suprotna jer dolazi do smanjenja opsega nemješljivosti prilikom smanjenja temperature. Ako se mješavina dovoljno ohladi postignut će se temperatura pri kojoj je raspon nemješljivosti toliko malen da nestaje. Ta temperatura naziva se donjom kritičnom temperaturom otopine (eng. lower critical solution temperature - LCST) [4]. Spomenute temperature i pripadajući rasponi nemješljivosti grafički izgledaju inverzno, kao što je prikazano na slici 4.2.



Slika 4.2 Fazni dijagram miješanja [23]

Mješljiv sustav može biti termodinamički stabilan ili metastabilan. Metastabilne mješavine mogu neodređeno vrijeme postojati kao jedna faza, a pri čemu ih mala energijska barijera razdvaja od termodinamički stabilnijeg višefaznog sustava. Tako se one mogu fazno razdvojiti, većinom zbog stvaranja klica (nukleacije) ili spinodalnog razdvajanja, a mogu i ostati nepromijenjene. Na faznim dijagramima prikazane su i binodalne te spinodalne krivulje. Spinodalna, granična krivulja povezana je položajem na dijagramu, za koji vrijedi izraz (4), gdje vrijedi da je druga derivacija Gibbsove slobodne energije miješanja obzirom na volumni udio komponente (Φ_i) jednaka nuli:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial {\Phi_i}^2}\right)_{T,P} > 0. \tag{4}$$

Binodalna je krivulja povezana granicom ravnotežne faze između pojedinačne faze i fazno odvojenog područja. U binarnom je sustavu to povezano sa stanjem jednakih kemijskih potencijala pojedine komponente u obje faze, a što se prikazuje izrazom (5) za prvi polimer:

$$\Delta\mu_1^{\mathrm{a}} = \Delta\mu_1^b, \tag{5}$$

kao i izrazom (6) za drugi polimer:

$$\Delta\mu_2^a = \Delta\mu_2^b, \tag{6}$$

gdje eksponenti a i b predstavljaju faze.

Kemijski potencijal definiran je kao brzina promjene Gibbsove funkcije sustava, obzirom na promjenu broja molova određene komponente.

Ako sastavi dviju konjugiranih faza postaju identični prilikom promjene temperature ili tlaka tada za kritičnu točku u kojoj se presijecaju binodalna i spinodalna krivulja, vrijedi izraz **(7)**:

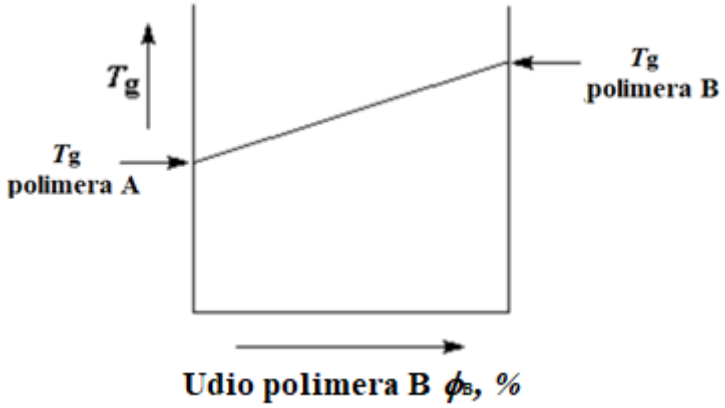
$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial {\Phi_i}^3}\right)_{T,P} = 0. \tag{7}$$

Eksperimentalni fazni dijagrami uglavnom nisu simetrični, osim ako su molekulske mase komponenata mješavine slične. U slučaju kada su razlike u molekulskim masama velike, javlja se izrazita nesimetričnost. Kod razdvajanja faza binodalna krivulja određuje sastav faze bogate komponentom prvog polimera, odnosno faze bogate komponentom drugog polimera [23].

4.3. Temperatura staklastog prijelaza mješavina

Općenito, mješavina dvaju polimera posjedovat će svojstva negdje između svojstava nepomiješanih komponenata. Primjer ove činjenice je temperatura staklastog prijelaza, odnosno staklište T_{g}. Kod miješanja polimera A s polimerom B, vrijednost T_{g} ovisit će o omjeru komponenta u mješavini [4].

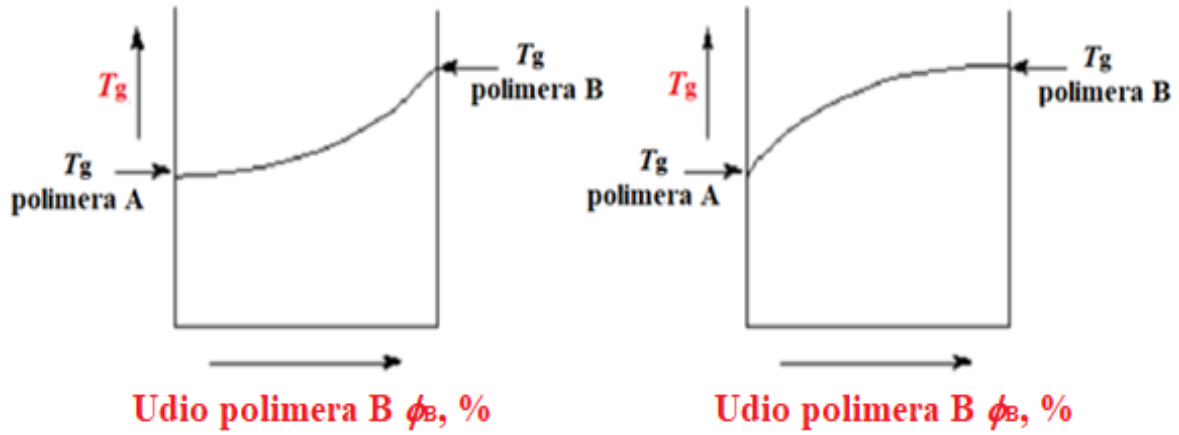
Grafom na slici 4.3 prikazano je ponašanje T_{g} ovisno omjeru komponenata koje tvore mješavinu.



Slika 4.3 Ponašanje staklišta ovisno o udjelu komponenata [4]

Prema primjeru sa slike 4.3 vidi se da će se, u slučaju kada je staklište polimera B veće od staklišta polimera A, staklište mješavine mijenjati povećanjem relativnog udjela polimera B u mješavini.

Međutim, radnja nije savršeno linearna kao što je prikazano grafom na prethodnoj slici. Kada se polimeri vežu snažnije međusobno, nego sami sa sobom T_g će biti veći od očekivanog jer snažnije vezanje smanjuje pokretljivost polimernih lanaca. Ovakva je situacija prikazana na desnoj strani slike 4.4. U većini slučajeva je situacija obratna jer se polimeri slabije vežu međusobno, nego sami sa sobom pa je tako i T_g mješavine obično nešto niži od očekivanog, a što se može vidjeti na lijevoj strani slike 4.4 [4].



Slika 4.4 Nelinearno ponašanje temperature staklišta u ovisnosti o udjelu komponenata mješavine [4]

4.3.1. Povezanost mješljivosti i temperature staklenog prijelaza

Temperature staklišta mješavine često se mjere u svrhu karakterizacije njihove mješljivosti.

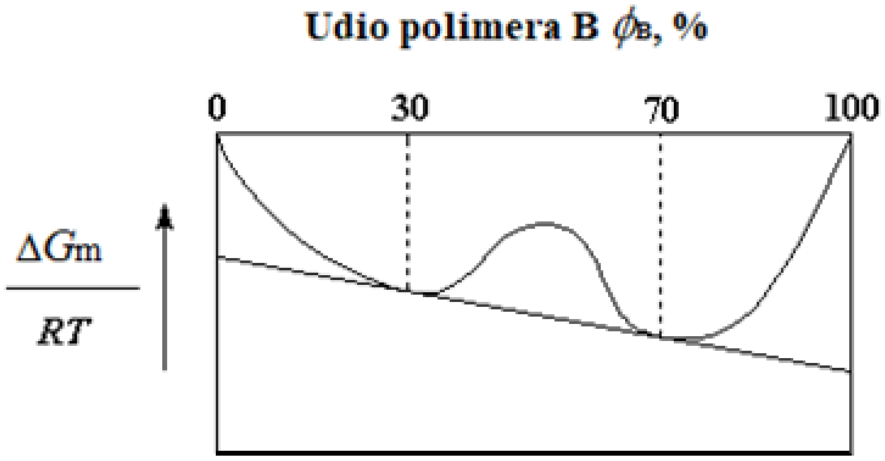
Neobično svojstvo nemješljivih mješavina jest da se kod dva amorfna polimera javljaju dvije temperature staklišta. Budući da su dvije komponente fazno odvojene, zadržavaju svoja staklišta, što znači da je u slučaju detektiranja dvije temperature T_g mješavina nemješljiva, dok se kod pojave jednog staklišta mješavina smatra mješljivom. Ovaj važan parametar često se određuje tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) [4].

Kako bi se dobile potpuno mješljive polimerne mješavine, treba prepoznati važne kemijske i fizikalne kompatibilnosti. Primjer nekih značajnih potpuno mješljivih sustava su polistiren i poli(fenilen-oksid), poli(etilen-tereftalat) i poli(butilen-tereftalat), itd. [22].

4.3.2. Djelomična mješljivost

Iako je činjenica da su mješljive mješavine homopolimera iznimka, postoje parovi polimera koji se nekad miješaju, a nekad ne, pri čemu su njihova stanja upravljana preko faktora temperature i sastava. Mnogo se parova polimera može miješati samo ako je udio jedne od komponenata puno veći od druge. U tom slučaju je širok raspon kombinacija udjela komponenata polimera kod kojih neće doći do miješanja.

Kao primjer se može uzeti polimerna mješavina polimera A i B koji su mješljivi u slučaju kada je udio polimera B manji od 30% ili pak veći od 70%. Kada je udio polimera B između ove dvije vrijednosti dolazi do razdvajanja mješavine na dvije faze. Zanimljivo je da će jedna faza imati 70% dok će druga faza imati 30% polimera B. Ovakvo stanje se može objasniti grafičkim prikazom ovisnosti slobodne energije o sastavu na slici 4.5 gdje se vidi da su ova dva spomenuta sastava niže energije od bilo kojeg drugog sastava. Dakle, ovo su najstabilniji mogući sastavi, a bilo koja mješavina čiji je udio polimera B između 30 i 70% postupno će se razdvojiti u dvije faze [4].



Slika 4.5 Prikaz stabilnosti i slobodne energije u ovisnosti o sastavu mješavine [4]

Mehanička svojstva, kemijska postojanost i toplinska postojanost u mješavinama se ponašaju na isti način kao i temperatura staklišta, tj. ovise o relativnim količinama svake polimerne komponente u mješavini. Zbog toga se mijenjanjem udjela komponenata mogu mijenjati i sama svojstva mješavine, što često može biti veoma korisno [4].

4.3.3. Nemješljivost

Nemješljivost između komponenata mješavine posljedica je vrlo slabih sila privlačenja i sukladno tome dolazi do stvaranja nemješljivih sustava slabijih toplinsko – mehaničkih svojstava od onih koja bi se dobili postupkom kopolimerizacije [21]. Najizraženija svojstva ovakvih mješavina su različita morfologija i nehomogeni sastav matrice [22].

Također, morfologija ovakvih mješavina je gruba, sučelja su oštra, a prianjanje između faza komponenata koje se miješaju je slabo [22]. Međutim, pojedina svojstva polimernih mješavina koje su napravljene od nemješljivih polimera znatno su unaprijeđena u odnosu na matične polimere, iako dolazi do razdvajanja faza zbog oblika čestica, orijentacije jedne komponente prema dugoj i viskoznosti [21].

Unatoč navedenim nepogodnostima, fazno razdvojeni materijali često se pokažu izvrsni i prilično korisni. Primjer spomenutih korisnih nemješljivih mješavina su one poli(etilen-tereftalata) i poli(vinil-alkohola) te polibutadiena i polistirena kod kojih se polibutadien od polistirena odvaja u obliku malih sfernih oblika [4].

4.3.3.1. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva mješavina ovise o udjelu faza. Kada kod mješavine sačinjene od komponenata A i B prevladava primjerice polimer A, mehanička svojstva mješavine će bitno

ovisiti o njegovim svojstvima jer ta faza apsorbira svu energiju i naprezanje kada je materijal pod opterećenjem. Valja napomenuti da su svojstva nemješljive mješavine lošija od svojstava matičnih polimera, ali se pomoću određenih postupaka prerade ili kontroliranja sastava može sintetizirati morfologija kojom se bolje ovladava nametnutim opterećenjem te se mehanička svojstva mješavine znatno poboljšavaju [4].

4.3.3.2. Kompatibilizacija mješavina

Jedan od najzanimljivijih načina za optimiranje nemješljivih mješavina je upotreba kompatibilizatora. Kompatibilizatori pomažu da se u nemješljivoj mješavini čvršće povežu faze kako bi se bolje prenosili naprezanje i energija između komponenata [4].

Kompatibilizacija je u mnogim slučajevima koristan postupak za unaprjeđenje nejednakosti. Ovim se postupkom poboljšava disperzija, smanjuje međufazna napetost i stabilizira morfologija komponenata. Osim toga, ovim se postupkom jača adhezija među različitim fazama, a ukupna mehanička svojstva mješavine se poboljšavaju [22].

Gravitacija i međufazna napetost dva su važna pokretačka faktora za faznu segregaciju komponenata polimerne mješavine. Za smanjenje međufazne napetosti u rastaljenom te poboljšanje prianjanja, između faza koje se ne miješaju u čvrstom stanju mogu se koristiti različiti pristupi. Stoga je odabir najprikladnije tehnike miješanja vrlo važan [22].

Nerijetko ulogu kompatibilizatora imaju blok kopolimeri. Blok kopolimeri povezuju dvije faze i omogućuju prijenos energije iz jedne u drugu fazu, a što znači da sporedna komponenta mješavine može poboljšati mehanička svojstva glavne komponente, a ne ih pogoršati.

Cijepljeni kopolimeri također se koriste kao kompatibilizatori. Jedan od primjera je i polistiren visoke udarne žilavosti (PS-HI), polimer koji sadrži cijepljene kopolimere polistirena na glavni lanac polibutadiena [4].

Spomenuti cijepljeni kopolimeri omogućuju prijenos naprezanja iz faze polistirena u fazu polibutadiena. Kako je polibutadien elastomer, on rasipa energiju koja bi inače uzrokovala lomljenje krhke polistirenske faze. Zbog toga je PS-HI žilaviji od uobičajenog polistirena [4].

Kompatibilizator smanjuje energiju fazne granice, a površine kontaktnih površina ne moraju biti velike kao inače da bi se zadovoljili potrebni uvjeti. Upotrebom kompatibilizatora može se zbog prisutnosti većeg broja manjih čestica ostvariti veće područje granice faze između dviju komponenata. Što je veća površina fazne granice, energija se može učinkovitije prenijeti iz jedne u drugu fazu, a što znači da će mehanička svojstva biti bolja. Dakle, postoji paradoks

da odvojene faze nastoje biti što veće, ali imaju najveći utjecaj na svojstva kad su najmanje veličine [4].

4.4. Proizvodnja polimernih mješavina

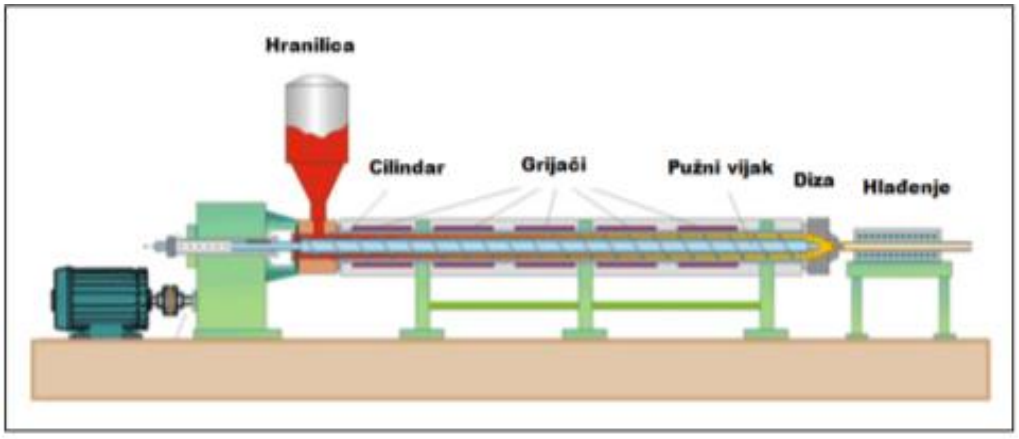
Polimerne se mješavine obično proizvode na dva načina. Prvi je način da se dva polimera otope u istome otapalu pri čemu otapalo nakon reakcije isparava. Nakon što otapalo ispari, preostaje mješavina, pretpostavljajući da su polimeri bili mješljivi. Međutim, ova metoda primjenjiva je i funkcionira jedino u laboratorijskom okruženju jer u industrijskoj primjeni ne bi bila ekonomski isplativa prvenstveno zbog relativno visokih cijena otapala. Također, bilo bi ekološki problematično isparavati tolike količine otapala u okoliš [4].

Kod proizvodnje mješavina u velikim količinama, osnovni pristup je takav da se dva ili više polimera zagrijavaju dok ne dosegnu temperaturu taljenja oba polimera. U tom trenutku oblik, tj. svojstva komponenata, omogućit će proces miješanja. Ovakav pristup proizvodnje mješavina često se izvodi u strojevima kao što su ekstruderi. Kad se materijal ohladi, dobiveni rezultat je željena mješavina. U ovome pristupu također je bitna prethodna pretpostavka da se polimeri mogu miješati [4].

Za sintezu i/ili pripremu polimernih mješavina koriste se različite metode, odnosno tehnike, sa svojim popratnim prednostima i nedostacima. Neki od pristupa opisani su u nastavku poglavlja.

4.4.1. Miješanje taljevine – ekstruzija

Ova tehnika predstavlja jednu od najčešće korištenih za pripremu polimernih mješavina koja uz to nije zagađujuća. Obrada i taljenje materijala ostvaruje se pomoću određenih uređaja pod koje se podrazumijevaju različiti ekstruderi te uređaji za regulaciju temperature. Sirovina se unosi i priprema u posebnoj komori kako bi se postigla ujednačenost. Slijedi zagrijavanje mješavine do potrebne temperature pri čemu se sirovina otapa. Kako bi se postigla tražena svojstva mješavine, osim sastava prisutnih komponenata, važno je obratiti pažnju i na čimbenike poput temperature i tlaka prerade te vremena miješanja. Ova se tehnika ponekad može smatrati preskupom, a konačna mješavina možda će biti nejednolična ili slabijih mehaničkih svojstava ako se parametri prerade nisu kontrolirali pravilno [22]. Shematski prikaz ekstrudera s označenim dijelovima prikazuje slika 4.6.



Slika 4.6 Shematski prikaz ekstrudera [20]

4.4.2. Miješanje u mlinu

Komponente mješavine se ovom jednostavnom metodom miješaju usitnjavanjem, odnosno mljevenjem, a za izvođenje navedenih operacije koriste se različite vrste mlinova i drobilica. Cilj je postići jednoliku sintetiziranu mješavinu na mikro razini nakon mljevenja sirovina u što finiji prah. Nakon toga moguće je provođenje dodatnih operacija za postizanje specifičnih svojstava [22].

4.4.3. Metoda lijevanja otopine (enf. Solution casting method)

Lijevanje otopine smatra se jednom od najjednostavnijih dostupnih tehnika te je vrlo raširena. Mješavina se lijeva iz zajedničkog otapala te se može obuhvatiti sljedećim koracima:

1. Odabir polimera koji će se miješati.
2. Otapanje polimera u određenom otapalu – pri čemu je ključan i odabir otapala.
3. Miješanje otopine određeno vrijeme radi postizanja homogenosti.
4. Dodavanje veziva i kompatibilizatora po potrebi.
5. Dobivanje i karakterizacija proizvoda.

Ograničenje ove metode jest nekompatibilnost komponente te odvajanje otapala od proizvoda. Zaostalo otapalo može poremetiti određena svojstva mješavine [22].

4.4.4. Mehaničko-kemijsko miješanje (eng. Mechanochemical Blending)

Ovom metodom polimerne mješavine dobivene su iz specifičnog polimernog sustava u kojem su dugolančane monomerne sekvence jedne vrste povezane kemijskim putem sa sličnima sekvencama druge vrste, a ta veza može biti u poprečnom ili aksijalnom smjeru. Navedene

veze pak rezultiraju cijepljenim ili blok kopolimerima. Nakon ovoga slijedi umrežavanje, selektivnim ili slučajnim putem, a što na kraju vodi do statusa mehaničko-kemijskih polimernih mješavina. Također, ovakvi polimerni sustavi posjeduju jedinstvena mehanička, optička i toplinska svojstva i pojavljuju se u obliku posebnih mreža [22].

5. UMREŽAVANJE POLIMERA

Kad su brojni linearni polimerni lanci međusobno povezani u nekoliko točaka na lancima, postaju jedna makromolekula umrežene strukture. Takva se vrsta međusobnog povezivanja naziva umrežavanje [24].

Reakcije umrežavanja polimera omogućuju stvaranje materijala poboljšanih toplinskih i fizikalno - kemijskih svojstava. Ne postoje univerzalni sustavi za izvođenje umrežavanja jer ono ovisi o specifičnim skupinama pojedinačnih polimera [25].

Mnogi komercijalno dostupni polimeri umrežene su strukture pri čemu se njihovi stupnjevi umreženosti kreću od vrlo malih do visokih. Umreženi polimeri pokazuju potpuno različita svojstva u usporedbi s linearnim polimerima identičnog kemijskog sastava. Valja spomenuti kako kod postupka umrežavanja raste molekulska masa [26].

Neumreženi polimeri općenito su plastomeri koji se mogu taliti i prerađivati. Visoko umreženi polimeri zapravo su duromeri koji zagrijavanjem ne teku. Svojstva umreženih polimera ovise i o topologiji njihove mreže [26].

5.1. Kemijske i fizikalne veze

Moguće su različite vrste umrežavanja:

1. kovalentno umrežavanje (najstabilnije)
2. ionskim vezama
3. fizikalno umrežavanje (van der Waalsove, vodikove, pi (π-π),hidrofobne ili ostale interakcije) [25].

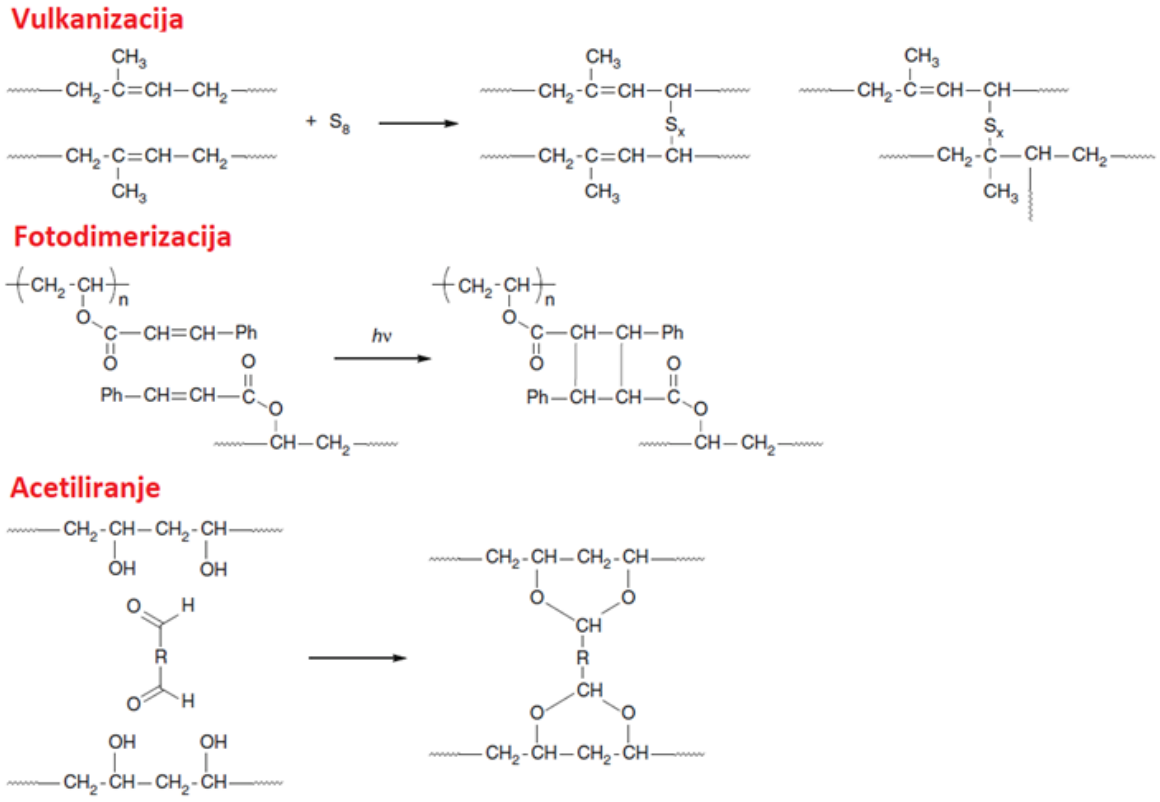
Ako su polimerni lanci u polimernoj mreži povezani fizikalnim putem mreže se nazivaju fizikalnima ili reverzibilnima. Fizikalne interakcije ne moraju biti trajne tijekom vremenskog perioda mjerenja ili promatranja. Interakcije su posljedice vodikovih veza, pi (π–π) veza, prepletanja lanaca itd. Fizikalne mreže nastoje biti reverzibilne, a opisuje ih nastajanje ili raspadanje pri promjeni temperature ili sile [26].

Kada su međusobne veze koje spajaju polimerne lance u polimernoj mreži kemijske, mreže se nazivaju kemijskima, odnosno kovalentnima. Tu se javljaju intra- ili intermolekulske veze koje su stabilne u okolišnim uvjetima nastalog materijala [26].

Umrežavanje polimernim reakcijama između linearnih polimera olakšava kontrolu stupnja umrežavanja, a u principu se za umrežavanje može upotrijebiti bilo kakva reakcija spajanja. Kao i u slučaju uobičajenih organskih reakcija, reakcije umrežavanja obično su potaknute zagrijavanjem ili fotoradijacijom, kao i dodavanjem katalizatora [24]. Samo umrežavanje zračenjem može se vršiti korištenjem neke od metoda visokoenergijskog ionizirajućeg zračenja, poput snopa elektrona, gama ili x-zraka [27].

Neki od poznatijih primjera umrežavanja su stvaranje sulfidnih veza vulkanizacijom dienih polimera sumporom, fotodimerizacija i acetiliranje između poli(vinil-alkohola) i difunkcionalnih aldehida [24].

Nabrojene reakcije prikazane su na slici 5.1.



Slika 5.1 Primjeri reakcija umrežavanja [24]

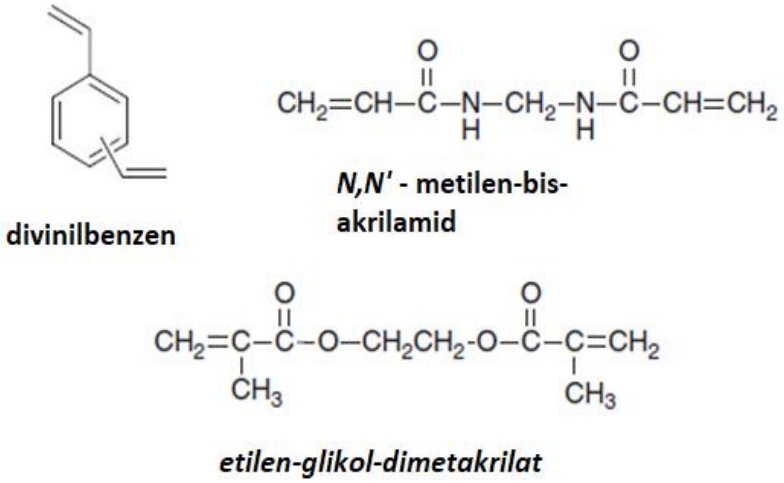
5.1.1. Kemijsko umrežavanje

Metode sintetiziranja kemijski umreženih polimera mogu se klasificirati na umrežavanje tijekom polimerizacije i nakon umrežavanja polimernih lanaca. Nadalje, za stvaranje umreženih polimera može se koristiti lančana polimerizacija poput radikalne polimerizacije kao i stupnjevita polimerizacija (polikondenzacije i poliadicija). Lančana polimerizacija

monomera s jednom polimerizirajućom skupinom (poput vinilnih monomera) u prisutnosti skupine s dvije ili više polimerizirajućih funkcionalnih skupina (poput divinilnih spojeva) daje odgovarajući umreženi polimer. U ovome slučaju umrežavanje napreduje zajedno uz polimerizaciju [24].

Lančana polimerizacija obično je brža od stupnjevite zbog induciranja bržeg širenja i umrežavanja lanca, pri čemu krajevi polimernog lanca (radikali, anioni ili kationi) lako gube aktivnost. Umrežavanje lančanom polimerizacijom često se provodi upotrebom velike količine monofunkcionalnog monomera uz malu količinu difunkcionalnog monomera (sredstva za umrežavanje) u prisutnosti otapala, pri čemu se rezultirajući gel koristi bez daljnjeg pročišćavanja [24].

Radikalna polimerizacija, koja se najčešće koristi za umrežavanje kod lančane polimerizacije obično je inicirana zagrijavanjem ili fotoradijacijom uz prisutnost toplinskih ili foto inicijatora. S druge strane, kao sredstva za umrežavanje najčešće se koriste divinilni spojevi poput divinilbenzena, N, N'-metilen-bis-akrilamida i etilen-glikol-dimetakrilata, koji su tipični primjeri sredstava za umrežavanje, a njihove strukture prikazane su slikom 5.2 [24].



Slika 5.2 Strukture nekih sredstava za umrežavanje [24]

S druge strane, stvaranje umreženih polimera u stupnjevitoj polimerizaciji postiže se uporabom monomera s tri ili više funkcionalnih skupina. Stupnjevita polimerizacija široko se koristi kao reakcija umrežavanja (očvršćivanja) duromernih smola. Reprezentativni primjeri su reakcije očvršćivanja polikondenzacijom fenol-formaldehidnih smola, urea-formaldehidnih smola i melamin-formaldehidnih smola [24].

Sljedeći je primjer reakcija poliadicijskog stvrdnjavanja epoksidnih smola, koje se sastoje od spojeva s dvije ili više epoksi skupina. Razvijen je širok raspon epoksidnih smola različitih

molekulskih struktura i molekulskih masa, a stvrdnutim se epoksidnim smolama može pridodati široka paleta svojstava promjenom sredstava za otvrdnjavanje ili aditiva [24].

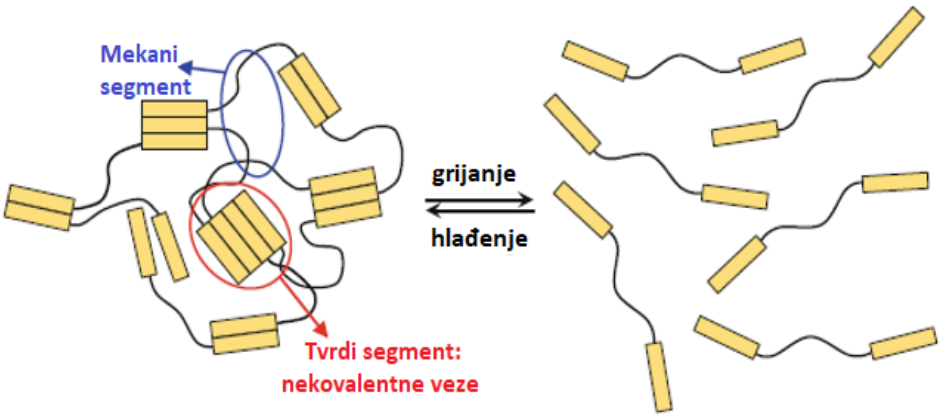
Naknadno umrežavanje između polimernih lanaca obično se provodi reakcijom između reaktivnih skupina na polimernim lancima i sredstava za umrežavanje, koji ima dvije ili više reaktivnih skupina. Polimerizacija funkcionalnih skupina uvedenih na polimerne lance također daje umrežene polimere [24].

5.1.2. Fizikalno umrežavanje

Fizikalno umrežavanje izvodi se pomoću onih interakcija koje se ne svrstavaju u kovalentne veze. U ovome kontekstu promatra se i fizikalno raskidanje umreženih veza i ponovno umrežavanje u prisutnosti otapala koje se naziva sol-gel prijelazom [24].

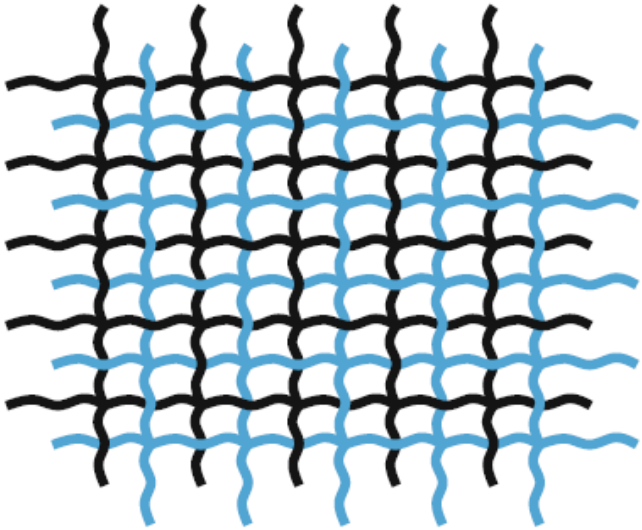
Razlika između kemijske i fizikalne strukture najbolje se ilustrira usporedbom elastomera dobivenih vulkanizacijom s elastoplastomerima kod kojih se javljaju blok kopolimeri. Vulkanizacija sredstvom za umrežavanje tvori kovalentne veze između polimernih lanaca pa je dobiveni materijal nemoguće otopiti i preraditi kada je jednom oblikovan. Suprotno tome, elastoplastomeri su blok kopolimeri koje čine otvrdnuti segmenti koji ne teku pri sobnoj temperaturi zbog interakcija između segmenata, poput ionskih ili vodikovih veza, pojave kristalizacije ili van der Waalsovih veza [24].

Elastoplastomere čine i mekani segmenti niskog stakliša. Navedeni segmenti kao i promjene u strukturi prilikom grijanja i hlađenja prikazani su slikom 5.3. Ova dva segmenta pokazuju mikroskopska razdvajanja faza, a zbog fizikalnih umrežavanja otvrdnutih segmenata elastoplastomeri izražavaju gumena svojstva. Stoga se grijanjem mogu pretaliti i preoblikovati zbog razdvajanja fizikalnih poprečnih veza [24].



Slika 5.3 Struktura i ponašanje elastoplastomera prilikom grijanja i hlađenja [24]

U posljednje vrijeme za formiranje mrežnih struktura koriste se i razne poprečne strukture koje se ne mogu kategorizirati kao konvencionalne kemijske ili fizikalne. To su interpenetrirajuće polimerne mreže (eng. *Interpenetrating polymer networks* - IPN), odnosno materijali koji se sastoje od dviju ili više kemijski umreženih mrežnih struktura međusobno prepletenih i fizikalno nerazdvojivih. Slika 5.4 prikazuje strukturu IPN mreža [24].



Slika 5.4 Interpenetrirajuća polimerna mreža [24]

5.2. Ovisnost svojstava o stupnju umrežavanja i primjena umreženih polimera

5.2.1. Stupanj umrežavanja

Stupanj umrežavanja osnovno je svojstvo polimernih mreža. Ovaj čimbenik utječe na gustoću, viskoznost taline, kristalnost i ostala svojstva polimera. Promjenom stupnja umrežavanja uzrokuju se značajne promjene. Umrežavanje, između ostalih učinaka. poboljšava otpornost na toplinsku razgradnju, otpornost na pojavu pukotina pod djelovanjem kapljevina, otpornost na puzanje te postojanost u drugim otežanim uvjetima [26].

Mali stupanj umreženosti elastomerima osigurava dobra svojstva obnavljanja. S druge strane, visoki stupanj umreženosti polimerima kao što su fenol-formaldehid i urea-formaldehidi osigurava visoku krutost te stabilnost pri toplini i naprezanju [26].

Kod umrežene strukture dolazi do pojave smanjenja viskoznosti (otpora tečenju) polimera, a poboljšana je otpornost puzanju. Zbog smanjenja slobodnog volumena povećava se temperatura staklišta T_g. Konkretan primjer ovakvog sustava je PVA umrežen bornom kiselinom. Također, kod kristalnih polimera niskog stupnja umrežavanja javlja se smanjenje

kristalnog ponašanja jer se umrežavanjem stvaraju prepreke orijentaciji lanaca, a što rezultira mekšim i elastičnim polimerom nižeg tališta [27]

Za razliku od linearnih, umreženi polimeri su netopivi i otporni u bilo kojim otapalima. Međutim, nedostatak umreženih polimera je taj što su, upravo zbog netopivosti, relativno nefleksibilni po pitanju njihovih svojstva obrade [27].

5.2.2. Primjena umreženih polimera

Temeljem stupnja umrežavanja i drugih svojstava, umreženi polimeri imaju različite primjene. Polimeri male količine umreženih veza i dobrog svojstva bubrenja koriste se kao gel materijali. Gelovi mogu apsorbirati i akumulirati veliku količinu otapala pa se zato koriste kod mekih kontaktnih leća, materijala za zadržavanje vode i brojnih drugih primjena [24].

Fizikalne poprečne veze učinkovito djeluju u biološkim gelovima poput bakterijske celuloze ili pak kod kristalnih leća. Također, umrežene strukture javljaju se u gelovima pripremljenim od prirodnih polimera poput želatine i agara. Uz to, fizikalno umreženi spojevi igraju važnu ulogu u sintetskim polimerima poput prije spomenutih elastoplastomera te tiksotropnih boja [24].

S druge strane, kemijski umreženi polimeri velikog broja poprečnih veza teško bubre u otapalima i mogu se koristiti kao materijali dobrih toplinskih i mehaničkih svojstava, velike kemijske postojanosti. Reprezentativni primjeri takvih polimera su duromerne smole, a dobiveni visoko umreženi duromeri koriste se kao elektronički, električni i konstrukcijski materijali, ljepila, itd. [24].

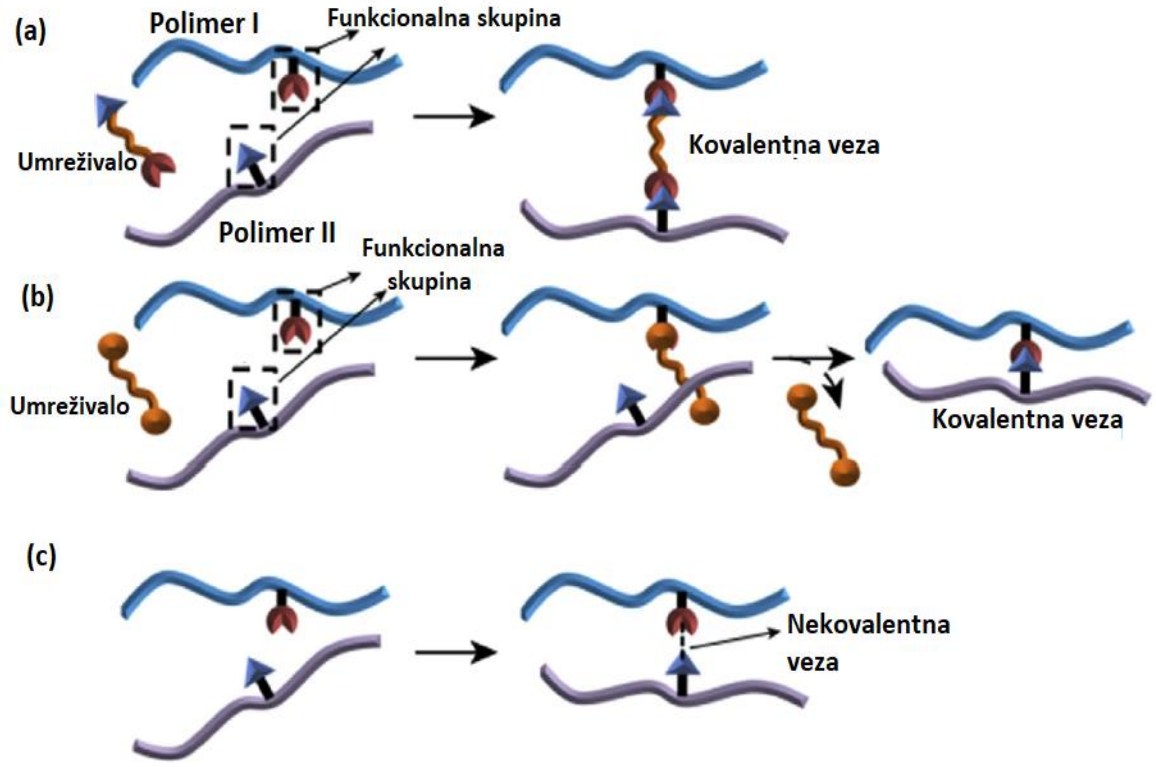
5.3. Gelovi [10]

Sintetski gelovi definirani su kao trodimenzionalne mreže sastavljene od elastičnih molekula polimera i tekućine koja ispunjava intersticijske prostore i tako pruža mogućnost podvrgavanja strukture značajnim deformacijama. Prilikom stvaranja gela, kruti polimerni lanci bubre u tekućoj matrici, međutim ne otapaju se u njoj, a što omogućava mreži da pokaže viskoelastična svojstva.

Gelovi se formiraju od prekursora, a ovisno pak o mehanizmu umrežavanja, dijele se na trajne te reverzibilne gelove. Trajni gelovi nastaju pretežno kovalentnim, kemijskim reakcijama fotozračenjem (eng. *photoirradiation*) ili u prisutnosti sredstava za umrežavanje. Ovisno o

interakciji između vode i polimerne mreže i stupnju gustoće umrežavanja trajni gelovi postižu ravnotežno stanje bubrenja.

U reverzibilnim gelovima, polimerne mreže su fizikalno prepletene ili održane sekundarnim silama poput vodikovih i ionskih veza, stvaranjem kristalita ili hidrofobnim interakcija. Slika 5.5 prikazuje različite pristupe umrežavanja polimera.



Slika 5.5 Različiti načini umrežavanja: (a) Kemijsko umrežavanje uz sredstvo za umrežavanje ugrađeno u vezu; (b) Kemijsko umrežavanje bez ugrađivanja sredstva za umrežavanje u vezu; (c) Fizikalno umrežavanje [10]

Pri odabiru polimernog gela neki od važnih parametara su biokompatibilnost, svojstva biorazgradnje, kinetika bubrenja, mehanička svojstva te komercijalna dostupnost i cijena.

Razni čimbenici utječu na reologiju hidrogela, a neki od njih su molekulska masa i njezina raspodjela, priroda monomera, povezane hidrofilne i hidrofobne funkcionalne skupine, stupanj hidrolize, itd. Uspoređujući s prirodnim polimernim gelovima, sintetski gelovi manje su imunološki reaktivni, imaju veću mogućnost prilagođavanja mehaničkih svojstava ili molekulske mase, veću ponovljivost kemijskih i fizikalnih svojstava iz serije u seriju te veću mehaničku čvrstoću.

Mobilnost polimernog gela kontrolira se spomenutim stupnjem umrežavanja. Međutim, pod određenim fiziološkim uvjetima polimerna mreža postupno se solvatira zarobljenim otapalom. Raspodjela jedinica umrežavanja različita je u heterogenom i homogenom gelu. Dok su u

homogenom gelu ravnomjerno raspoređene, u heterogenoj su strukturi jedinice za umrežavanje uglavnom koncentrirane u lokalnoj jedinici. Svojstva polimernog gela uglavnom ovise o strukturi te o distribuciji polimerne mreže, a prostorna veličina mreže gela može se mjeriti propuštanjem vode i otopljene tvari u mediju.

Sintetski polimerni gelovi imaju široku domenu primjene u području tkivnog inženjerstva, zavoja rana, pulsirajućeg i trajnog davanja lijekova te medicinskih uređaja poput aktuatora, kontaktnih leća ili pak biosenzora. Nadalje, određeni sintetski gelovi mogu reverzibilno odgovoriti na podražaje iz okoline, što je zapravo svojstvo koje se može iskoristiti za stvaranje mehaničke energije iz promjenjivih kemijskih potencijala.

6. POLIMERNE MJEŠAVINE POLI(VINIL-ALKOHOLA) I HITOZANA UMREŽENE GLUTARALDEHIDOM

6.1. Miješanje sintetskih i prirodnih polimera

U prethodnim poglavljima napomenuto je kako su mješljive polimerne mješavine rijetke. Međutim, postojeće iznimke su kombinacije polimera PVA i hitozana. U ovome poglavlju stavljen je naglasak na miješanje ovih dvaju polimera, kao i formiranje hidrogelova, zbog činjenice da, povrh toga što su mješljivi, ovi polimeri su i umreživi, a pri čemu se pažnja obraća na glutaraldehid kao jedno od mogućih sredstava umrežavanja.

Mješavine sintetskih i prirodnih polimera predstavljaju noviju skupinu materijala te im se pridaje velika pozornost, a posebno u primjeni u obliku biomaterijala. Uspješna primjena sintetskih polimera u ulozi biomaterijala temeljena je uglavnom na širokom rasponu mehaničkih svojstava, niskim proizvodnim troškovima i pripadajućim postupcima transformacije koji omogućuju lako dobivanje različitih oblika [5].

S druge strane, biološke polimere karakterizira dobra biokompatibilnost, no njihova mehanička svojstva često su loša. Također, nužnost očuvanja bioloških svojstava otežava njihovu obradivost, a troškovi proizvodnje vrlo su visoki [5].

6.1.1. Miješanje PVA i hitozana

Mješavine hidrogelova PVA i hitozana često se koriste za sustave isporuke lijekova, tkivno inženjerstvo, aktuatore za optiku i kao izvanstanične matrice za genetska istraživanja. Izbor hidrogela ipak je strogo ograničen zbog njihovih loših mehaničkih svojstava. Većina hidrogelova je lomljiva i ne pokazuje visoku rasteznu čvrstoću i istezljivost pa su zbog toga uloženi mnogi napori za proizvodnju mješavina hidrogelova naprednih mehaničkih svojstava [3].

6.2. Svojstva mješavina PVA i hitozana

PVA posjeduje visoku kompatibilnost s nekoliko prirodnih polimera kao što su hitozan, škrob, celuloza i lignoceluloza [1]. Kombiniranjem hidrofilnih polimera različitog podrijetla, sintetskog i prirodnog, mogu se proizvesti hibridne mreže svojstava koja nisu prisutna ni u jednoj komponenti zasebno.

6.2.1. Hidrofilno ponašanje

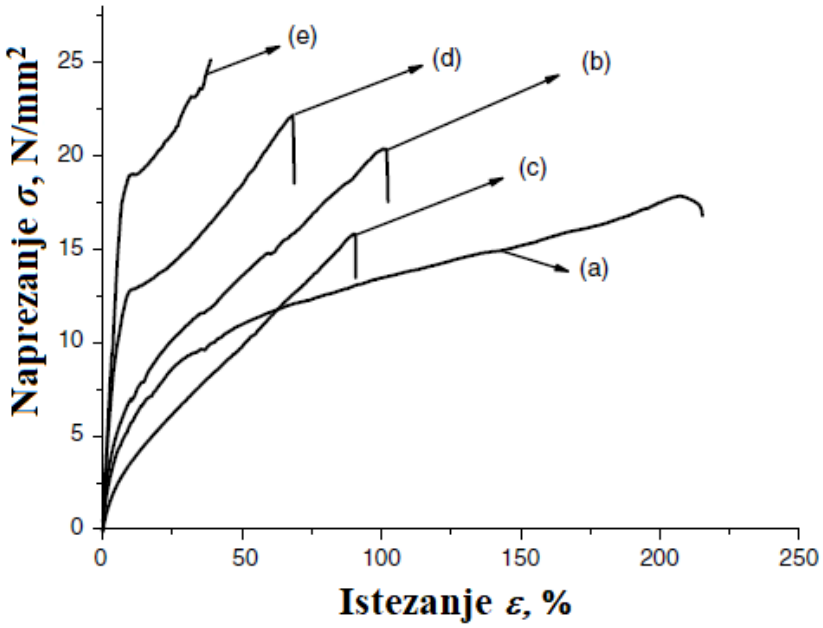
Hidrogel se može definirati kao umreženi hidrofilni polimer koji bubri u vodenom mediju. Zbog hidrofilne prirode, PVA za razne primjene zahtijeva prethodnu pripremu umrežavanjem. Umrežavanje daje stabilnost hidrogelovima i sprječava njihovo otapanje u okolnoj vodenoj otopini [9], [22]. PVA različitih stupnjeva hidrolize miješanjem s hitozanom, može tako tvoriti spomenute hidrogelove i hibride koji su, osim biorazgradljivosti, karakterizirani i kao fleksibilniji i manje krhki [28].

Svojstvo hidrofilnosti sintetskih polimera ima velik utjecaj na pripremu mješavine i njezina svojstva, poput primjerice bioloških svojstava pomiješanih polimera. Volumenska hidrofilnost polimera može se proučavati omjerom upijanja vode, a površinska hidrofilnost može se mjeriti površinskom napetošću i kutom kontakta s vodom. Miješanje PVA i hitozana poboljšava hidrofilnost površine, ali i samog volumena nastale mješavine u obliku filmova [5].

6.2.2. Mehanička svojstva

Statičko rastezno ispitivanje opisuje čvrstoću i elastičnost polimernih filmova, na temelju iznosa čvrstoća i deformacija pri lomu materijala. Rezultati određenih ispitivanja pokazuju da filmovi polimernih mješavina imaju veću rasteznu čvrstoću nego filmovi čistog PVA i hitozana. Miješanje dovodi do međumolekulskih interakcija između ova dva polimera koje poboljšavaju mehaničku čvrstoću mješavina. Tako se zbog mogućnosti interakcije između -OH i $-NH_2$ skupina i u ova dva polimera miješanjem poboljšavaju mehanička svojstva nastalih filmova [5].

Dijagramom na slici 6.1 prikazani su odnosi vrijednosti istezanja i naprezanja mješavina PVA i hitozana te nepomiješanih filmova. Prema istraživanju u [28], obuhvaćena su mehanička svojstva polimernih mješavina bez kemijskog umrežavanja, u odnosu prema odnosima hitozana i PVA kako slijedi: (a) čisti PVA, (b) hitozan / PVA (1: 3), (c) hitozan / PVA (1: 1), (d) hitozan / PVA (3: 1) i (e) čisti hitozanski filmovi.



Slika 6.1 Mehanička svojstva mješavine PVA i hitozana bez kemijskog umrežavanja [28]

Važno je naglasiti da određeni parametri obrade, kao stupanj deacetilacije hitozana, profil sušenja otapala, uporaba plastifikatora, pH otopine i postupak miješanja, utječu na konačna mehanička svojstva, što prouzrokuje široke varijacije svojstava poput rastezne čvrstoće i istezanja. Također, žilavost je ključno svojstvo u procjeni potencijalnih performansi mješavina na bazi hitozana zbog njegovog krhkog ponašanja [28]. Međutim, problem još uvijek predstavlja dugoročna strukturna i mehanička stabilnost ove mješavine, a za rješavanje ovog problema koriste se kemijski reagensi za umrežavanje [29]

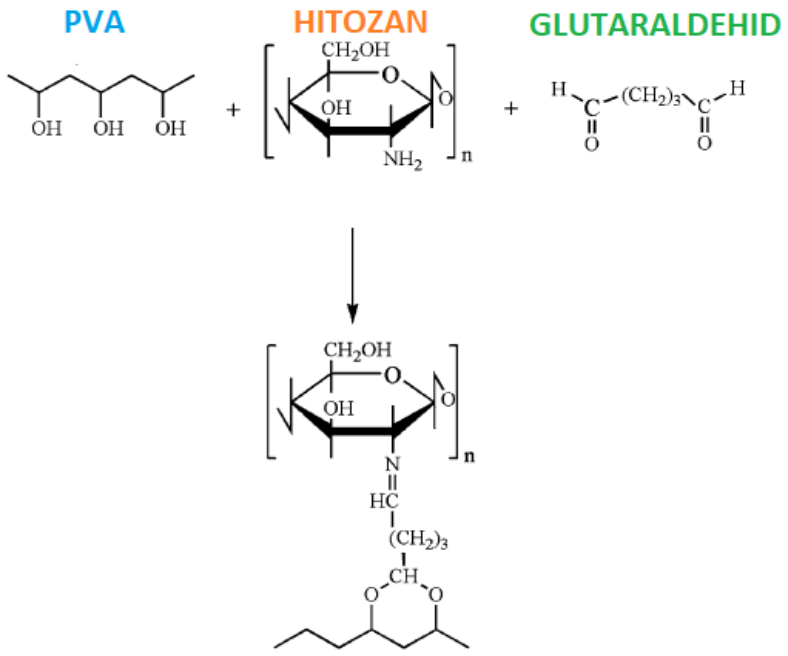
6.2.3. Toplinska svojstva

Temperatura i entalpija taljenja te kristalnost smanjuju se u prisutnosti omekšavala i sredstava za umrežavanje. Filmovi mješavina PVA i hitozana, zbog prisutnosti hitozana, gube masu pri niskim temperaturama, za razliku od čistog PVA,

Rezultati DSC metode pokazuju kako se mješavine PVA i hitozana razgrađuju u dva koraka. Tijekom prvog koraka gubitak mase posljedica je isparavanja vlage pri temperaturama 40-120 °C. Također, gubitak mase odvija se pri temperaturi od 170-300 °C uslijed razgradnje hitozana i PVA. Uz to, temperatura stakliša mješavina PVA i hitozana linearno se smanjuje, pri povećanju sadržaja hitozana u rasponu od 0-50 % masenog udjela [1].

6.3. Umrežavanje glutaraldehidom

Glutaraldehid je uobičajeno umrežavalo koje se koristi kod postupaka umrežavanja polisaharida i proteina zbog velike aktivnosti njegovih aldehidnih skupina koje lako tvore bazu s amino skupinama proteina, tj. polisaharida. Na slici 6.2 redom se vide strukture PVA, hitozana i sredstva za umrežavanje glutaraldehida prije umrežavanja, kao i struktura dobivena nakon njihova umrežavanja [22].



Slika 6.2 Umrežavanje PVA i hitozana pomoću glutaraldehida [22]

6.3.1. Mehanička svojstva mješavina umreženih glutaraldehidom

Umrežavanje glutaraldehidom smanjuje istezljivost filmova i poboljšava rasteznu čvrstoću. Povećavanjem koncentracije glutaraldehida, filmovi pokazuju manje fleksibilnosti, odnosno postaju krući jer su polimerni lanci kovalentno povezani, a što posljedično daje krutije i lomljivije strukture [28]. Utvrđeno je da umrežavanje poboljšava mehanička svojstva hitozana usporedno s PVA, a učinak glutaraldehida na poboljšanje rastezne čvrstoće povećava se povećanjem sadržaja hitozana u filmovima mješavina [5].

6.3.2. Upijanje vode

Sadržaj PVA u mješavinama povećava unos vode što se pripisuje povećanju hidrofilnih skupina u mješavinama, dok s druge strane umrežavanje filmova glutaraldehidom uzrokuje

smanjenu hidrofilnost. Upijanje vode u mješavine PVA i hitozana može se kontrolirati promjenom njihova sastava, tvari za umrežavanje te pH otopine. Povećavanjem koncentracije GA u smjesama troši se više hidroksilnih i amino skupina polimera zbog reakcija umrežavanja i mješavine pokazuju manju sposobnost stvaranja vodikovih veza [5].

Drugim riječima, prije reakcije s GA, PVA lanci su fizikalno zapleteni s hitozanskim lancima, tvoreći hidrogelnu mrežu. Slijedom toga, povećanjem udjela GA, dolazi do reakcije kemijskog umrežavanja te stvaranja kovalentnih veza među lancima, učvršćivanja i smanjenja pokretljivosti polimera, a što rezultira nižom stopom bubrenja [28].

Sustavi polimernih mješavina ukazuju na smanjenje bubrenja povećanjem sadržaja hitozana. Ovi su rezultati podržani razumijevanjem reakcije umrežavanja koja se dogodila u pomiješanim hidrogelovima, gdje su aminske skupine hitozana reaktivnije na GA, nego hidroksilne skupine PVA [28]. Dakle, količina vezane vode povećava se smanjenjem količine hitozana. S druge strane, povećanjem koncentracije PVA u mješavini hidrogela, količina slobodne vode je smanjena dok je ona vezane vode uvećana jer zbog veće dostupnosti OH skupina. Kod vezane vode stvara se vodikova veza, dok slobodna voda nema interakciju s molekulama polimera [3].

6.3.2.1. Utjecaj pH na upijanje vode

Upijanje vode povećava se smanjenjem pH. Učinak pH na unos vode smanjen je povećanjem koncentracije GA, a što se objašnjava činjenicom da se u kiselom mediju amino skupine hitozana (-NH_2) protoniziraju ($-NH_3^+$) tako da se inhibiraju vodikove veze između hitozana i PVA. Tada mreža ima veći potencijal za vodikovu vezu s okolnom vodom. Također, molekule hitozana u kiselom okolišu se odmotavaju i formiraju linearne lance, a što bi mogao biti još jedan parametar za pojačavanje veze vodika s vodom [5].

6.3.2.2. Analiza stupnja umreženosti iz promjene mase i volumena

Ispitivanje uranjanjem standardna je metoda za određivanje ponašanja polimera pod kemijskim utjecajima i ujedno je baza za brojne tablice s podacima o kemijskoj postojanosti, od strane raznih proizvođača polimera i poluproizvoda. Kod ovog ispitivanja ispitno je tijelo potpuno uronjeno određeno vrijeme u tekućinu ili plin, pri određenoj temperaturi [30].

Kako bi se tijekom ispitivanja uranjanjem suzbila razgradnja često se dodaju stabilizatori. Nakon što se ispitno tijelo ukloni iz ispitnog medija, mogu se promatrati kvalitativne promjene poput: raslojavanja, promjene oblika zbog bubrenja ili iskrivljenja, promjena

gustoće ili mase, pojava pukotina, mjehurića, napuklina, neravnosti ili zamućenja, promjena sjaja ili boje, pojava ljepljivosti ili površinske hrapavosti te promjena krutosti. Nedostatak koji se javlja kod ovih ispitivanja je taj da se ispitna tijela pripremaju pri idealnim uvjetima i ne nalaze se pod ikakvim vanjskim opterećenjem [30].

Osnovni kriterij otpornosti polimernih materijala pitanje je postiže li apsorpcija medija u kojem je uronjeno ispitno tijelo razinu zasićenja ili se neprestano povećava tijekom vremena uranjanja. Uranjanje u snažno otapajuća sredstva može dovesti do potpunog raspadanja. Zbog toga se promjena mase smatra osnovom za određivanje postojanosti, tj. otpornosti kod ispitivanja uranjanjem. Analiza promjene mase korištenjem evaluacijskog dijagrama prikazuje projekciju ponašanja postojanosti polimera u određenom mediju nakon relativno kratkog vremena uranjanja [30].

Veoma malo opreme potrebno je da bi se odredile kvantitativne promjene poput promjene mase uzrokovane apsorpcijom medija (povećanje mase), cijepanja segmenata (gubitak mase) i dimenzijskih promjena. Povećanje mase procjenjuje se prateći prikladno dugotrajno vrijeme uranjanja. Vrijeme između uklanjanja ispitnog tijela iz medija i početka mjerenja značajno utječe na rezultat [30].

Međutim, općenito se ne mogu očekivati stroge korelacije između rezultata ispitivanja te ponašanja plastike u eksploataciji. Ova mjerenja daju prvu usporedbu, a time i pokazatelj postojanosti materijala na određene skupine tvari. Brojne norme, ISO 175, ISO 1817, DIN 53428, DIN 53393 i DIN 16888, kao i ASTM D 543, ASTM D 1239, ASTM D 3681, ASTM D 4398 i ASTM C 868, pružaju standarde za sustavno izvođenje ispitivanja uranjanjem te vrednovanja kemijske postojanosti [30].

Ovo ispitivanje temelji se na izrazu (8)

$$q_{\mathrm{w}} = \frac{W_{\mathrm{s}} - W_{\mathrm{d}}}{W_{\mathrm{d}}} \cdot 100\%, \tag{8}$$

gdje je:

q_{w}	%	stupanj bubrenja
W_{s}	g	masa ispitnog tijela nakon upijanja vode
W_{d}	g	masa ispitnog tijela prije upijanja vode.

Umreženost mješavine PVA i hitozana odražava se u sposobnosti apsorpcije vode. Stoga se umreženost može kvantificirati iz promjene mase polimera nakon uranjanja u destiliranu vodu, kako je opisano u [5], [6]. Tako je istraživanjem [5] proučen utjecaj različitih omjera PVA i hitozana, kao i količine umrežavala GA na količinu apsorbirane vode, ali i na brojna

druga svojstva filmova mješavina poput mehaničkih. Slično je i u sklopu istraživanja [6] proučen utjecaj kemijskog umrežavanja na svojstva polimernih mješavina različitih omjera PVA i jednog od derivata hitozana, pomoću različitih količina umrežavala GA. Između ostalog, proučen je utjecaj količine GA na stupanj i kinetiku upojnostipripremljenih filmova.

Iz literature [7], [8] poznato je da se iz promjene duljine ispitnog tijela može odrediti stupanj upojnosti vode *R* kao (9):

$$R = \frac{l_w - l_0}{l_0} \cdot 100\%, \tag{9}$$

pri čemu je:

R	%	stupanj upojnosti
l_w	mm	duljina ispitnog tijela nakon upijanja vode
l_0	mm	duljina ispitnog tijela prije upijanja vode.

Analogno mjerenjima promjene duljine, u ovom radu, napravljena je analiza upojnosti vode iz promjene volumena ispitnog tijela uz pomoć računalne tomografije (CT).

6.4. Primjena mješavina PVA i hitozana

Kao što je spomenuto u prethodnima, pa i u ovome poglavlju, primjene ovih polimera su široke, ali najznačajnije su vezane uz biomedicinsko područje. Posljednjih godina razvijeni su prirodni i sintetski hidrogelovi, među koje spada i PVA, koji udovoljavaju specifičnim zahtjevima u različitim poljima, poput poljoprivredne, ekološke, prehrambene te medicinske industrije [29].

Biomedicinski materijali ne bi trebali proizvesti toksični, štetni ili imunološki odgovor u ljudskom živom tkivu, krvi ili pak imunološkom sustavu. Tijekom pripreme mješavina PVA hidrogelova, agensi za umrežavanje koji se često koriste su spomenuti glutaraldehid (GA), formaldehid i ostali spojevi čija prisutnost, kao zaostalih kemijskih sredstava za umrežavanje, može dovesti do toksičnih nuspojava i ograničene primjene [31].

7. DINAMIČKO-MEHANIČKA ANALIZA (DMA)

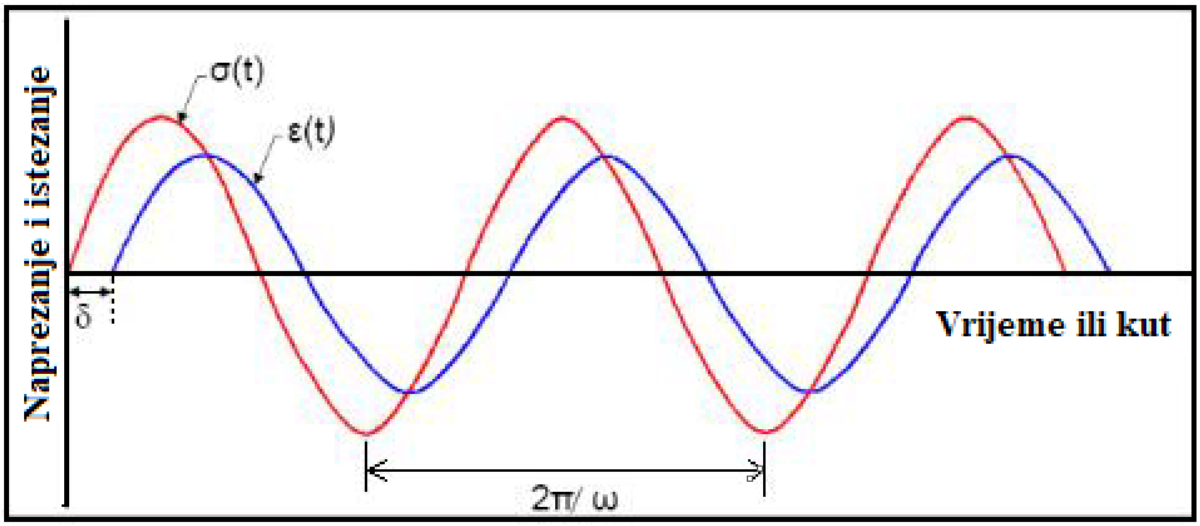
Dinamičko mehanička analiza (DMA) predstavlja tehniku karakterizacije materijala radi dobivanja podataka o njihovim svojstvima te toplinskim prijelazima. Ispitivanja se provode tretiranjem materijala sinusoidalnim, periodičnim naprezanjem [20].

DMA je preferirana metoda za mjerenja pri nižim temperaturama, pri čemu je posebno zanimljivo područje oko temperature stakliša Ovom metodom određuju se veličine: modul pohrane E', modul gubitka E'' i faktor prigušenja tan δ kao funkcija frekvencije, temperature ili pak vremena [32].

Određivanje modula u dinamičkim uvjetima ukazuje na viskoelastičnu prirodu polimera, tj. njegov kompleksni modul. Prije navedeni modul pohrane i modul gubitka su realni i imaginarni dijelovi kompleksnog modula E^*, čija se vrijednost definira izrazom (10):

$$E^* = E' + iE''. \tag{10}$$

Prilikom izlaganja viskoelastičnog materijala dinamičkom naprezanju, koje je određeno sinusoidnom funkcijom $\sigma(t)$, dolazi do istezanja materijala koje je također opisano sinusoidnom funkcijom $\varepsilon(t)$. Međutim, nastalo istezanje nije u jednakoj fazi s naprezanjem, već kasni za njim za određeni vremenski interval, odnosno kut δ, čija je vrijednost između 0 i $\frac{\pi}{2}$ [32]. Sinusoide naprezanja i istezanja u ovisnosti o vremenu, zajedno s pripadajućim kutom kašnjenja vide se na slici 7.1.



Slika 7.1 Naprezanje i istezanje s pripadajućim kutom kašnjenja [32]

Kutem δ određuje se vremenski pomak između nametnutog naprezanja i odgovarajućeg istezanja. Pomoću omjera veličina E'' i E' određuje se faktor rasipanja energije ili faktor prigušenja, vezan uz spomenuti kut kašnjenja definiran izrazom (11):

$$\tan \delta = E''/E'. \tag{11}$$

Pomoću izraza (11) određuje se udio rasipanja energije tijekom provođenja dinamičkog opterećenja [32].

DMA je, između ostalog, korisna metoda za proučavanje polimernih mješavina, utvrđivanja njihove mješljivosti ili kompatibilnosti i vrste relaksacijskih prijelaza. Tako, u slučaju kada polimeri nisu mješljivi, rezultirajuća mješavina prikazuje dva odvojena stakliša koja odgovaraju pripadajućim matičnim polimerima. Vrijednosti dinamičko mehaničkih svojstava (modula i faktora prigušenja) ovise o vrsti polimera koji se miješaju Također, moguće je ustanoviti promjenu krutosti s promjenom sastava mješavine. Ovom metodom moguće je i proučavanje umrežavanja polimera. Umrežavanje bitno utječe na dinamičko mehanička svojstva, pogotovo na njihove vrijednosti pri temperaturi staklišta i temperaturama iznad [32].

Povećanjem stupnja umrežavanja, staklište je u širem temperaturnom rasponu, a pad krivulje koja prikazuje ovisnost modula pohrane o temperaturi postaje sve manji. U pripadajućim dijagramima ovisnosti faktora prigušenja o temperaturi vidi se da se visina vrhova krivulje faktora prigušenja smanjuje, njezin raspon širi te je ona pomaknuta u odnosu na krivulju neumreženog materijala, povećanjem temperature ispitivanja [32].

8. EKSPERIMENTALNI DIO

U sklopu eksperimentalnog dijela rada provedena su ispitivanja na folijama načinjenim od čistog PVA te njegovih mješavina s različitim udjelima hitozana. Folije su umrežene glutaraldehidom te je načinjena usporedba upojnosti umreženih i neumreženih folija istog sastava. Pomoću ispitivanja uranjanjem (eng. *immersion test*) za svaku foliju određen je stupanj upojnosti na temelju njihove promjene mase uslijed apsorpcije vode. Kako je navedeno u poglavlju 6.3.2.2stupanj upojnosti korelira sa stupnjem umreženosti.

Također, u svrhu usporedbe rezultata, pomoću metode računalne tomografije (CT), temeljem promjene volumena uslijed apsorpcije vode određen je stupanj upojnosti ispitne folije načinjene od čistog PVA. Rezultati trenda promjene stupnja upojnosti dobiveni navedenim ispitivanjima uspoređeni su s dostupnim rezultatima dobivenima dinamičko – mehaničkom analizom (DMA).

8.1. Materijali korišteni u eksperimentalnom dijelu rada

Za izradu folija potrebnih za ispitivanje korišten je PVA proizvođača Sigma-Aldrich. Karakteristike upotrijebljenog PVA prema podacima proizvođača navedene su u tablici 8-1

Tablica 8-1 Svojstva PVA proizvođača [33]

SVOJSTVO	
Molekulska masa M_w, Da	89 000-98 000
Stupanj hidrolize	preko 99%
Morfologija	prah
Stupanj kvalitete (ISO 9001)	MQ 200

Kod izrade folija korišten je PVA u praškastom obliku. Zbog boljih mehaničkih svojstava, ali i pripadajućih pogodnosti za pripremu folija, odabran je potpuno hidrolizirani prah, stupnja hidrolize preko 99%.

Kao druga komponenta za izradu folija od polimernih mješavina korišten je hitozan istoga proizvođača. Svojstva korištenog polimera prema podacima proizvođača navedena su u tablici 8-2.

Tablica 8-2 Svojstva hitozana proizvođača [34]

SVOJSTVO	
Molekulska masa M_w, Da	50 000-190 000
Stupanj deacetilacije, DA%	75-85%
Morfologija	prah
Stupanj kvalitete (ISO 9001)	MQ 100
Topivost	U razrijeđenim vodenim otopinama kiselina

Kao i u slučaju PVA, korišteni hitozan bio je u obliku praha. Vrijednost stupnja deacetilacije nalazi se u rasponu od 75-85%. Također, prema pripadajućim vrijednostima, ovaj hitozan je niske molekulske mase i samim time je zbog niže viskoznosti bolje mješljiv i pogodniji za pripremu folija.

Kao sredstvo za umrežavanje folija korištena je 25%-tna vodena otopina glutaraldehida. Otopina GA nabavljena je također od proizvođača Sigma-Aldrich.

8.2. Priprema ispitnih folija

Za potrebe eksperimentalnog dijela načinjene su ispitne folije redom od:

- čistog PVA
- PVA umreženog GA
- mješavina PVA i hitozana
- mješavina PVA i hitozana umreženih GA.

8.2.1. Priprema otopine i folije PVA

Folija načinjena od čistog PVA dobivena je iz prethodno pripremljene otopine. Otapanjem pet grama praha hidrofilnoga PVA u 100 ml destilirane vode dobivena je odgovarajuća 5%-tna

vodena otopina. Kako bi se PVA dobro otopio u vodi, smjesa je zagrijana na temperaturu od 80 °C te je otapanje popraćeno miješanjem na magnetnoj miješalici u trajanju od dva sata. Dobivena otopina je nakon miješanja i odgovarajućeg hlađenja izlivena u tankom sloju na staklene kalupe ograđene okvirom. Slijedilo je sušenje otopine kako bi se postiglo isparavanje ostatka otapala – vode.

8.2.2. Priprema otopina i folija mješavina PVA i hitozana

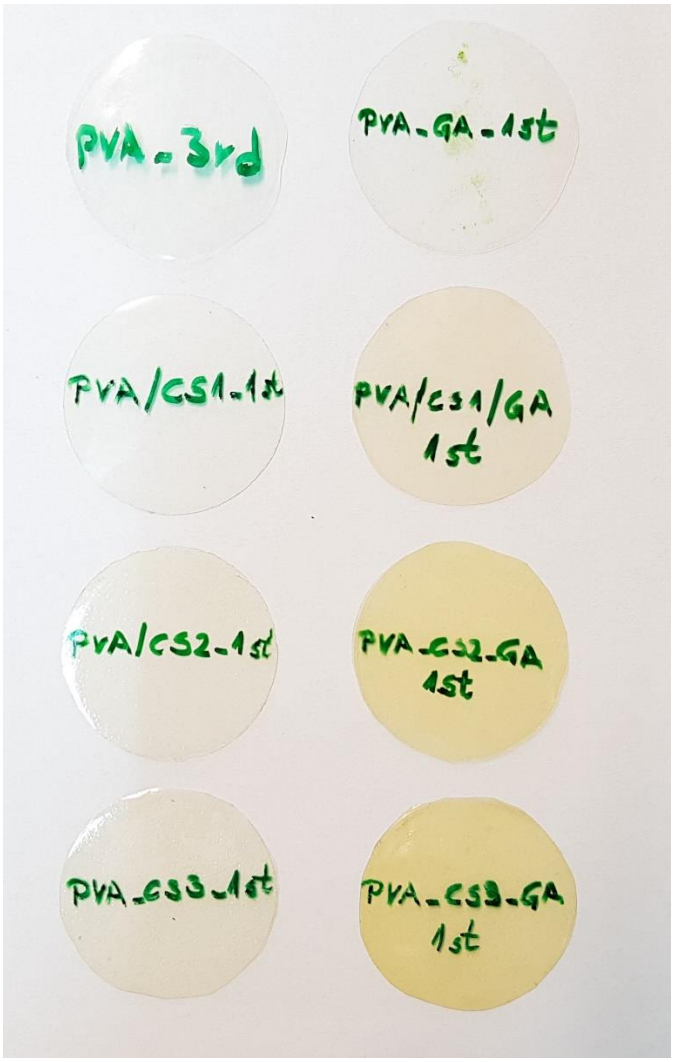
Za pripreme folija iz mješavina PVA i hitozana prethodno je bilo potrebno načiniti otopinu PVA kao i otopinu hitozana. Prah hitozana niske molekulske mase iskorišten je kako bi se pripremila 2,5%-tna otopina. Kako je hitozan topiv u razrijeđenim otopinama kiselina, za potrebe eksperimentalnog rada korištena je razrijeđena, 1%-tna octena kiselina. Kako bi se pripremila odgovarajuća otopina, 2,5 g praha hitozana otopljeno je u 100 ml prethodno spomenute kiseline uz višesatno miješanje pomoću magnetne miješalice.

Dobivena otopina hitozana pomiješana je u tri različita omjera s prethodno pripremljenom otopinom PVA. Nakon miješanja, otopine mješavina izlivene su na prethodno pripremljene staklene kalupe te su sušene približno 24h kako bi ishlapio ostatak preostalog otapala. Nakon provedenog sušenja dobivene su ispitne folije.

8.2.3. Priprema otopina i folija sa sredstvom za umrežavanje

Pojedine ispitne folije pripremljene su na isti način kao i one opisane u prethodnim potpoglavljima, ali uz dodatak sredstva za umrežavanje - glutaraldehida (GA). Vodena otopina GA dodana je u otopinu čistog PVA te u otopine mješavina PVA s različitim udjelima dodanih otopina hitozana. Pomiješane, kemijski umrežene otopine izlivene su na staklene kalupe te su dobivene ispitne folije.

Nakon što su sve folije pripremljene iz njih su izrezana ispitna tijela okruglog oblika. Izrezana ispitna tijela prikazana su na slici 8.1.



Slika 8.1 Ispitna tijela izrezana iz folija

Svako je ispitno tijelo označeno ovisno o sastavu otopine iz koje je prethodno izliveno.

Tablica 8-3 sažeto prikazuje oznake folija i pripadajuće sastave.

Tablica 8-3 Oznake ispitnih tijela i pripadajući sastavi

OZNAKA ISPITNOG TIJELA	SASTAV
PVA	Čisti PVA
PVA/CS1	Mješavina otopine PVA + 5% otopine hitozana
PVA/CS2	Mješavina otopine PVA + 20% otopine hitozana
PVA/CS3	Mješavina otopine PVA + 35% otopine hitozana

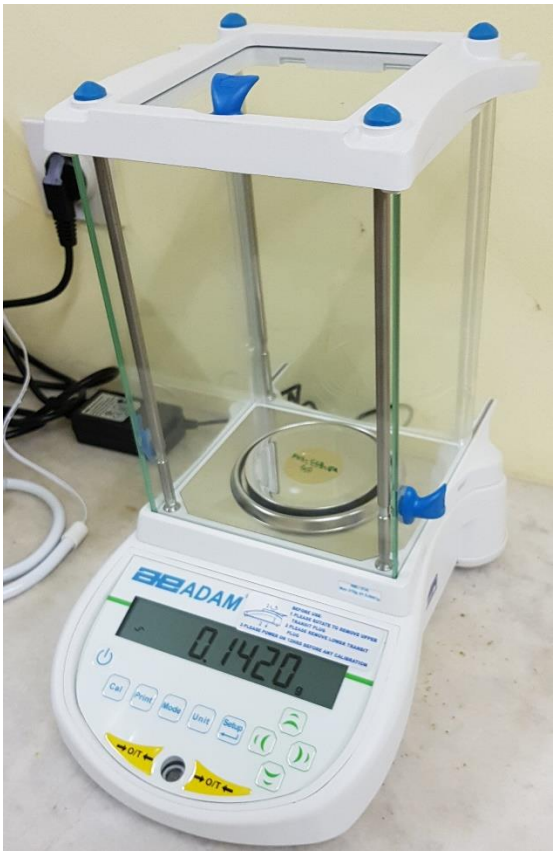
PVA-GA	Otopina PVA umrežena pomoću 1% GA
PVA/CS1/GA	Mješavina otopine PVA + 5% otopine hitozana umrežena pomoću GA
PVA/CS2/GA	Mješavina otopine PVA + 20% otopine hitozana umrežena pomoću GA
PVA/CS3/GA	Mješavina otopine PVA + 35% otopine hitozana umrežena pomoću GA

8.3. Određivanje stupnja umreženosti mješavina pomoću ispitivanja uranjanjem

Stupanj umreženosti prethodno pripremljenih folija ispitan je na temelju promjene mase ispitnih tijela uslijed apsorpcije vode. Ispitivanje, odnosno određivanje stupnja umreženosti provedeno je u Laboratoriju za polimere i kompozite na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

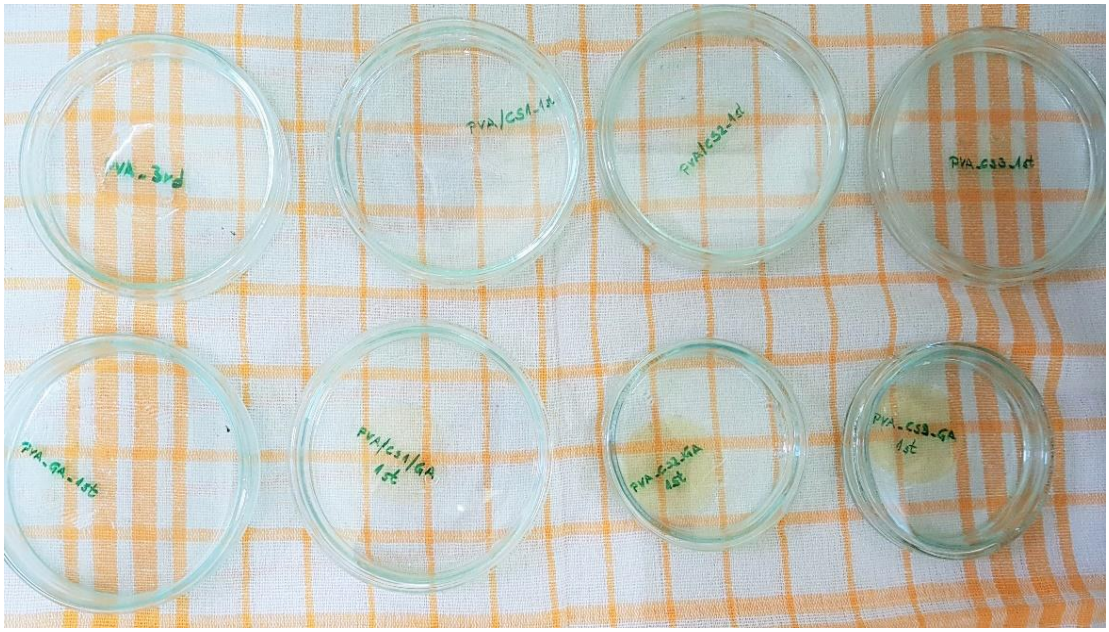
Mase ispitnih tijela izmjerene su pomoću analitičke, digitalne vage Nimbus NBL 214i s internom kalibracijom, proizvođača Adam Equipment. Mase ispitnih tijela izmjerene su na četiri decimale, pri čemu ponovljivost vage iznosi 0,0002 g [35].

Mjerenja masa svakog od ispitnih tijela provedena su prije uranjanja u vodu te nakon uranjanja. Analitička vaga u trenutku mjerenja mase jednog od ispitnih tijela prije njegovog uranjanja u vodu prikazana je slikom 8.2.



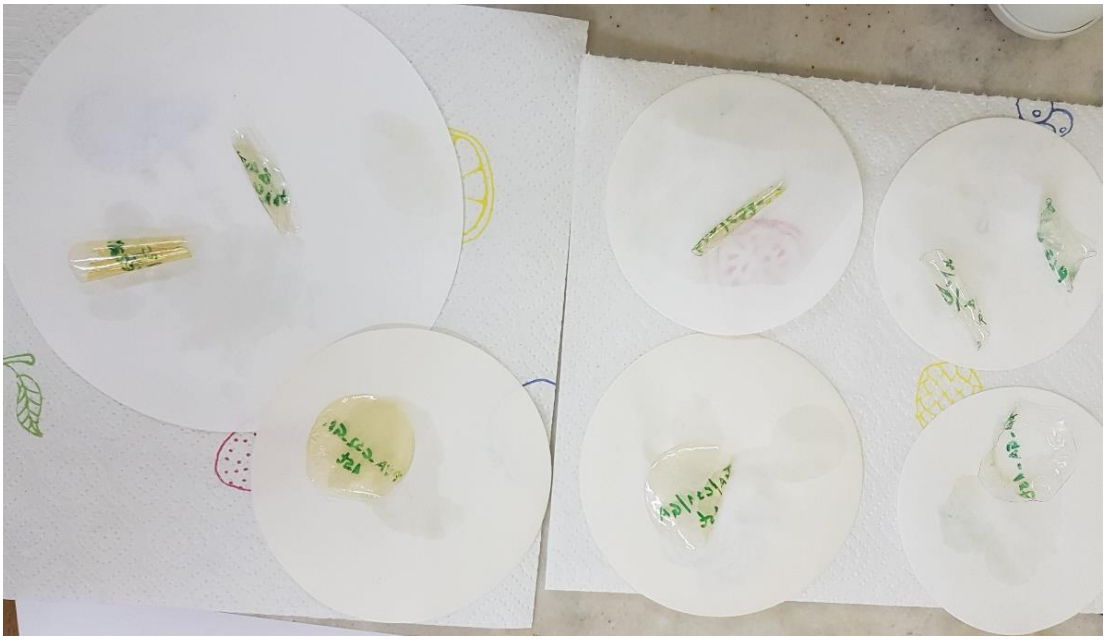
Slika 8.2 Mjerenje mase ispitnog tijela prije uranjanja u vodu

Nakon što su izmjerene mase svih ispitnih tijela, ona su uronjena u destiliranu vodu u petrijevim zdjelicama, gdje su ostavljena 24 sata. Ispitna tijela uronjena u vodu u petrijevim zdjelicama prikazani su na slici 8.3.



Slika 8.3 Ispitna tijela tijekom postupka uranjanja

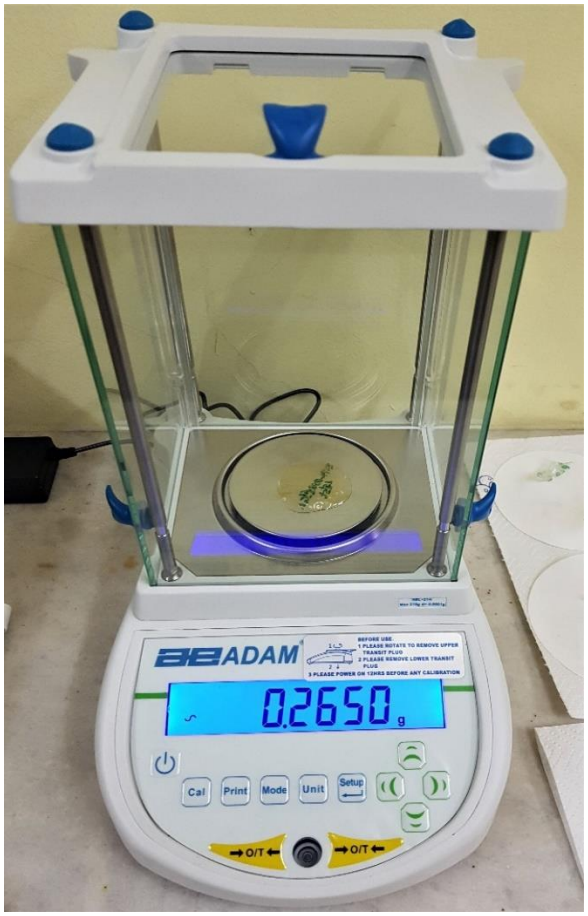
Nakon približno 24 sata uranjanja u vodu, ispitna tijela izvađene su iz petrijevih zdjelica. Natopljena su stavljena na filter papire, kao što je prikazano na slici 8.4, kako bi se posušila prisutna slobodna voda.



Slika 8.4 Uklanjanje slobodne vode s ispitnih tijela sušenjem na filter papiru

Odmah nakon što su ispitna tijela posušena na filter papirima provedena su mjerenja njihovih masa istom analitičkom vagom kao i prije uranjanja. Dobivene vrijednosti masa ispitnih tijela nakon uranjanja, kao i one dobivene prije postupka su zabilježene i na temelju izraza **(8)** određena je upojnost (bubrenje) folija. Na slici 8.5 vidi se mjerenje mase ispitnog tijela

PVA/CS2/GA nakon uranjanja, pri čemu se može zamijetiti izmijenjeni, deformirani oblik uslijed utjecaja vode.



Slika 8.5 Mjerenje mase ispitnog tijela nakon uranjanja u vodu

8.4. Ispitivanje stupnja umreženosti folija na temelju promjene volumena uslijed apsorpcije vode uz pomoć računalne tomografije

Kako je spomenuto na početku ovoga poglavlja, u cilju usporedbe rezultata stupnja umreženosti, provedena su mjerenja promjene volumena ispitne folije uslijed apsorpcije vode pomoću računalne tomografije. Mjerenja volumena ispitnih tijela obavljena primjenom mjeriteljskog CT uređaja NIKON XT H 225.

8.4.1. CT uređaj NIKON XT H 225

Navedeni CT uređaj nalazi se u sklopu Laboratorija za precizna mjerenja dužina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, a prikazan je na slici 8.6.



Slika 8.6 CT uređaj Nikon XT H 225 [36]

Nikon XT H 225 predstavlja svestrani sustav koji je, zbog pripadajućeg mikro fokusa, moguće primijeniti kod različitih dijelova malih do srednjih veličina pa tako i kod mjerenja dimenzija dijelova. Ovim se uređajem može postići visoka razlučivost i velika brzina skeniranja dobivenih 3D prikaza. Također, moguće je provesti analizu plastičnih materijala i malih odljevaka složenih oblika kao i istraživanje bioloških materijala.

Značajke uređaja prikazane su u tablici 8-4.

Tablica 8-4 Značajke uređaja Nikon XT H 225 [36]

ZNAČAJKA	
Izvor zračenja	Mikro fokus; 225 kV
Veličina žarišta	3 μm
Masa uređaja	2400 kg
Dimenzije uređaja	1,830 mm x 875 mm x 1,987 mm
Manipulator i hod osi	5 osni, potpuno programibilan/ hod osi: (X) 185mm, (Y) 250 mm, (Z) 625 mm
Upravljački softver	*Nikon Metrology's in-house Inspect-X software*
Maksimalna masa uzorka	15 kg

Računalna tomografija je metoda vizualiziranja promatranih tijela uz pomoć X-zraka. Snimanje predmeta računalno je upravljano. Uski snopovi X-zraka odašilju se iz različitih kutova po visini predmeta, te se dobiva niz isječaka predmeta koji zajedno daju informaciju o trodimenzionalnom obliku. Materijali na različite načine propuštaju X-zrake, čime se dobiva kontrast, te se mogu razlikovati dijelovi složenog sklopa. Naknadnom obradom slike, mogu se izdvojiti pojedini dijelovi i odrediti njihov volumen. Polimeri u pravilu dobro propuštaju X-zrake, te se prikazuju u vrlo svijetloj nijansi sive. Često se u nijansi mogu razlikovati i različite vrste polimera zbog različite propusnosti na X-zrake.

8.4.2. Pripremanje uzoraka i ispitivanje CT uređajem

Ispitno tijelo od čistog neumreženog PVA nepravilnog je oblika, budući da se radi o ostatku izrezivanja uzoraka za ostala ispitivanja. Tako pripremljeno je zbog potrebe određivanja promjene volumena snimljeno neuronjeno te uronjeno u vodu. Odabrane su sljedeće postavke:

- napon izvora X-zraka: 100 kV
- struja izbora X-zraka: 50 μA
- broj 2D projekcija: 720
- trajanje ekspozicije pojedine projekcije: 333 ms.

Navedene postavke omogućuju rezoluciju na razini 5 μm, ali je za potrebe ovog diplomskog rada prikupljen relativno mali broj projekcija kako bi se smanjilo trajanje skena. S druge strane, budući da se radi o komparativnom mjerenju istog uzorka u različitim uvjetima, utjecaj rezolucije i točnosti skena na provedenu analizu je smanjen.

Nakon provedbe samog skeniranja obavljena je rekonstrukcija projekcija u 3D volumen primjenom softvera NIKON CT PRO. Odabrane su standardne postavke:

- Standardna točnost utvrđivanja položaja osi rotacije.
- Korekcija „otvrdnjavanja“ X-zraka (eng. beam hardening) nije provedena, budući da je uzorak relativno proziran za X-zrake.

Nakon rekonstrukcije dobiven je 3D volumen sastavljen od voxela čije dimenzije odgovaraju rezoluciji skena (~ 5 μm). Kako PVA ima veliki afinitet prema vodi, folije nakon uranjanja jako nabubre i gube krutost. Iz razloga što mokri uzorci kontinuirano mijenjaju oblik uslijed deformiranja pod vlastitom težinom, ispitna tijela se ne mogu ugraditi u uređaj u klasične prihvate. Ispitno tijelo je stoga stavljeno u čašu od polistirena. U rekonstruiranom se volumenu nalazi spomenuti držač (čaša od polistirena) u kojeg je smješteno ispitno tijelo, a

koji je slične gustoće pa je jednako vidljiv kao i ispitno tijelo. Stoga je bilo potrebno provesti i segmentaciju, odnosno uklanjanje nepotrebnih dijelova iz volumena. Taj je postupak proveden ručno, jer automatski algoritam teško može razlikovati volumene bliskih gustoća, na način da su se u softveru VG Studio Max ručno definirali jednostavni volumeni (kvadri ili cilindri) koje treba ukloniti iz primarnog volumena. Na taj način je određen volumen ispitnog tijela od PVA u praznoj čaši i u čaši napunjenoj vodom, nakon što je PVA držan pri sobnoj temperaturi 24 sata.

9. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

9.1. Rezultati ispitivanja stupnja umreženosti folija na temelju promjene mase uslijed apsorpcije vode

Upojnost polimera i stupanj umrežavanja međusobno su povezani te se mogu odrediti jedan ovisno o drugom. Osim promjene mase, već prilikom samog ispitivanja uranjanjem, mogle su se vidjeti kvalitativne promjene oblika zbog bubrenja pa je tako došlo i do značajnih iskrivljenja kod nekih ispitnih tijela. Tako su se primjerice značajnije promjene oblika vidjele kod ispitnog tijela načinjene od nepomiješanog PVA.

Tablica 9-1 prikazuje spomenute rezultate određivanja promjene mase ispitnih tijela kod ispitivanja uranjanjem. Redom su za svako tijelo prikazane mase prije te nakon uranjanja te je određen stupanj bubrenja, odnosno promjena mase uslijed apsorpcije vode.

Tablica 9-1 Vrijednosti stupnjeva bubrenja ispitnih tijela

Uzorak	**Naziv**	**Masa ispitnog tijela prije upijanja – W_d, g**	**Masa ispitnog tijela nakon upijanja – W_s, g**	**Stupanj bubrenja, $\frac{W_s - W_d}{W_d}$**	**Stupanj bubrenja q_w, %**
1	PVA	0,1727	0,5277	2,05559	205,56
2	PVA/CS1	0,1644	0,5318	2,23479	223,48
3	PVA/CS2	0,1457	0,5026	2,44956	244,96
4	PVA/CS3	0,1184	0,3271	1,76267	176,27
5	PVA/GA	0,1537	0,3868	1,51659	151,66
6	PVA/CS1/ GA	0,1488	0,2993	1,01142	101,14
7	PVA/CS2/ GA	0,1429	0,2651	0,85514	85,51
8	PVA/CS3/ GA	0,1420	0,3389	1,38662	138,66

Prema dobivenim rezultatima može se vidjeti da promjena mase uslijed apsorpcije vode kod čistog PVA iznosi 205,56%. Kako je PVA polimer uglavnom visokog stupnja kristalnosti, uvođenjem amorfnog, hidrofilnog hitozana može doći do induciranja smanjenja broja

interakcija vodikovih veza te stupnja kristalnosti, a samim time se može povećati i količina upijene vode, što se može vidjeti prema rezultatima stupnja bubrenja ispitnih tijela 2 i 3. Međutim, kod ispitnog tijela 4 s najvišim udjelom hitozana došlo je do značajnijeg odstupanja te je stupanj bubrenja čak manjeg iznosa nego kod čistog PVA.

Umrežavanjem PVA, odnosno njegovih mješavina s hitozanom, došlo je do smanjenja vrijednosti stupnja bubrenja ispitnih tijela u odnosu na čisti PVA. Tako je, primjerice u slučaju čistog PVA umreženog pomoću GA promjena mase iznosila 151,66%. Povećanjem udjela hitozana u umreženim mješavinama s PVA indeks bubrenja se još više smanjio, odnosno došlo je do manje apsorpcije vode s vrijednostima od 101,14% kod ispitnog tijela PVA/CS1/GA te 85,51% kod ispitnog tijela PVA/CS2/GA. Ovi su rezultati potpomognuti razumijevanjem reakcije umrežavanja pri čemu su aminske skupine hitozana reaktivnije na GA, nego hidroksilne skupine PVA. Minimalna vrijednost kod ove folije vjerojatno je povezana s ukupnom ravnotežom između umrežavanja ($-NH_2$) i (-OH) skupina, a što je rezultiralo stvaranjem krute strukture među lancima mješavine PVA i hitozana, drastično smanjujući njihovu mogućnost apsorpcije vode. Kod ispitnog tijela PVA/CS3/GA također je došlo do smanjenja stupnja bubrenja u odnosu na nepomiješani, umreženi PVA. Međutim, zbog povećane vrijednost stupnja bubrenja u odnosu na prethodna dva ispitna tijela (PVA/CS1/GA i PVA/CS2/GA), trend promjene stupnja nije popraćen. Pretpostavlja se da je do ove pojave došlo zbog moguće pojave razdvajanja faza u umreženoj ispitnoj foliji s najvišim udjelom hitozana.

Dakle, unos vode u ispitnim tijelima se smanjuje dodavanjem GA, pri čemu se PVA i njegove mješavine s hitozanom umrežavaju. Ta se činjenica pripisuje krutoj mreži formiranoj pomoću interakcija pri čemu se smanjila fleksibilnost i broj hidrofilnih skupina hidrogela. Tako se može reći da ovi rezultati odgovaraju mehanizmu hidrogelova. Prije reakcije s GA, PVA lanci su fizikalno zapleteni s hitozanskim lancima, tako tvoreći hidrogelnu mrežu, a kada se mješavini dodao GA, došlo je do kemijskog umrežavanja, i stvaranja kovalentnih veza među lancima pri čemu se oni učvršćuju i smanjuje im se pokretljivost, a što je dovelo do nižeg stupnja bubrenja. Reakcija umrežavanja, kod primjene ovakvih sustava mješavina PVA i hitozana, uglavnom je nužna jer se hidrogelovi u prisutnosti određenih uvjeta mogu otopiti.

Ispitivanje uranjanjem relativno je jednostavna metoda određivanja promjene mase uslijed apsorpcije vode za koju je potrebno malo opreme. Međutim, kao i kod ostalih ispitivanja, javljaju se određena ograničenja. Prilikom provođenja ispitivanja ovoga eksperimentalnog rada jedan od značajnih problema bila je prisutnost slobodne vode na ispitnim tijelima. Kako

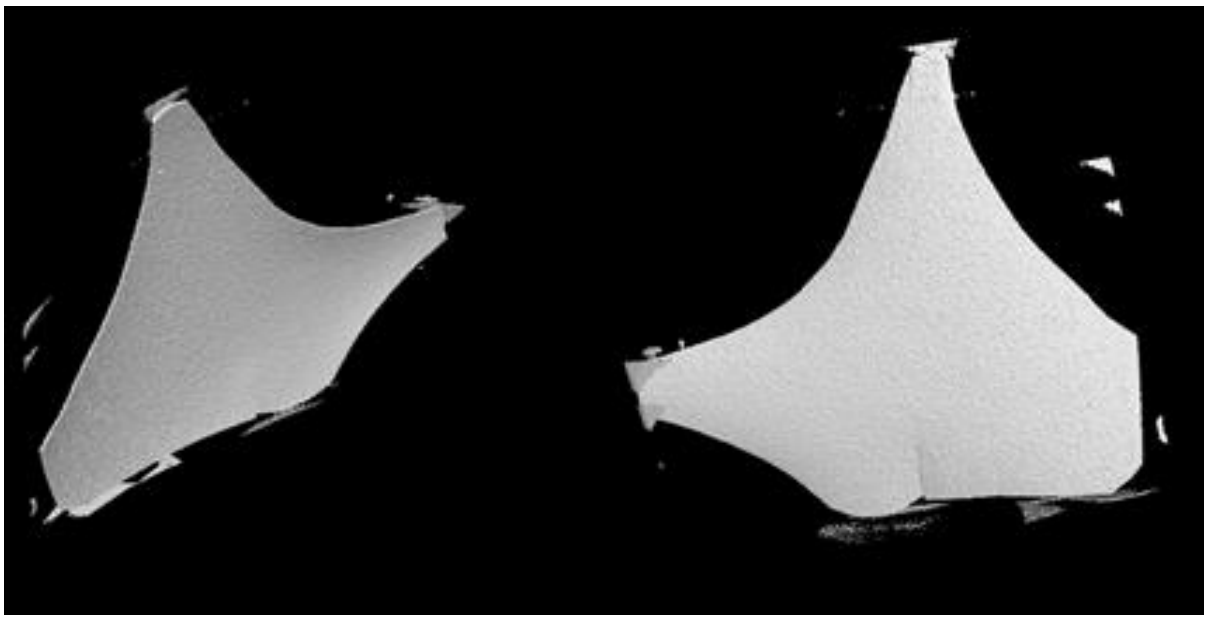
je kod određenih ispitnih tijela došlo do jakog vitoperenja, odnosno značajne promjene oblika tijela, javljale su se komplikacije u potpunom uklanjanju, tj. sušenju slobodne vode s ispitnih tijela pomoću filter papira. Upravo zbog toga je potrebno obratiti pažnju na moguć utjecaj prisutnosti slobodne vode na rezultate vaganja.

S druge strane, problem koji se može javiti je i svojstvo značajne hidrofilnosti materijala kao što je PVA koji je topiv u vodi pa se prilikom ispitivanja treba obratiti pažnja i na to da se materijal ne otopi u mediju. Potreba je i za pažljivim rukovanjem materijalom kako ne bi došlo do njegovog oštećenja ili neželjene promjene mase. Također, potrebno je obratiti pažnju i na utjecaj i karakteristike medija koji se upotrebljavaju za uranjanje, kao i na čimbenike okoliša kao što su pH, temperatura te vrijeme postupka. Vrijeme između uklanjanja ispitnog tijela iz vode i početka mjerenja isto tako utječe na rezultat mjerenja.

9.2. Rezultati ispitivanja CT uređajem

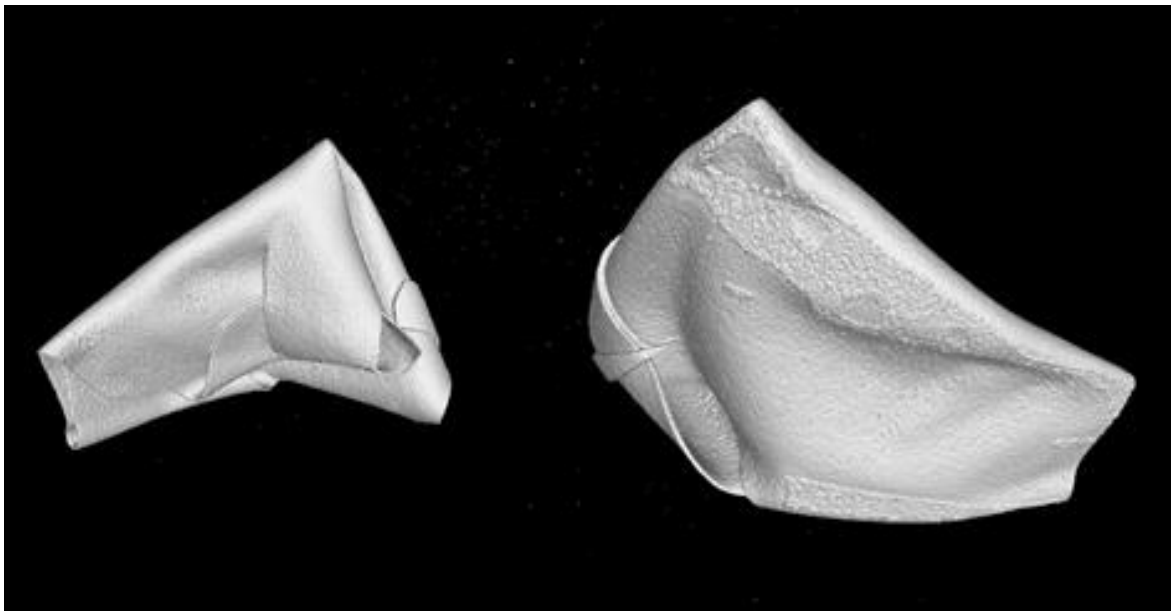
Ovim postupkom određen je volumen jednog ispitnog tijela prije uranjanja u vodu i u vodi. Budući da se nakon uranjanja uzorak značajno deformirao, nije provedena dimenzionalna analiza preklapanjem volumena, već je za usporedbu uzeta veličina volumena uzorka prije i nakon uranjanja.

Nakon što je pomoću CT uređaja snimljeno ispitno tijelo, odnosno folija čistog PVA u čaši od polistirena prije uranjanja, računalnom obradom je nakon segmentacije izdvojen PVA. Ispitno tijelo nepravilnog oblika, u dvjema različitim projekcijama, prikazano je na slici 9.1.



Slika 9.1 CT snimka suhog ispitnog tijela

Volumen ispitnog tijela, nakon apsorpcije vode, snimljen je CT uređajem u trenutku kada je ispitno tijelo uronjeno u vodu u čaši. Slikovni zapis dvije pozicije uronjenog ispitnog tijela, pomoću kojeg je izmjeren njegov volumen, prikazan je na slici 9.2.



Slika 9.2 CT snimka uronjenog tijela

Volumen ispitnog suhog tijela dobiven CT analizom je 50,11 mm^3, dok je volumen tijela u vodi 200,82 mm^3. Iz slika se vidi deformacija visoko-fleksibilne folije nakon uranjanja. Volumen unutar savinute folije ne ulazi u ukupni volumen predmeta, budući da se slika dobiva iz skenova po presjeku ispitnog tijela.

Analogno izrazu (12) stupanj upojnosti vode neumreženog PVA dobiven je iz izraza:

$$R_v = \frac{V_v - V_0}{V_0} \cdot 100\%, \tag{12}$$

pri čemu je:

Rv	%	stupanj upojnosti
V_v	mm^3	volumen ispitnog tijela nakon upijanja vode
V_0	mm^3	volumen ispitnog tijela prije upijanja vode.

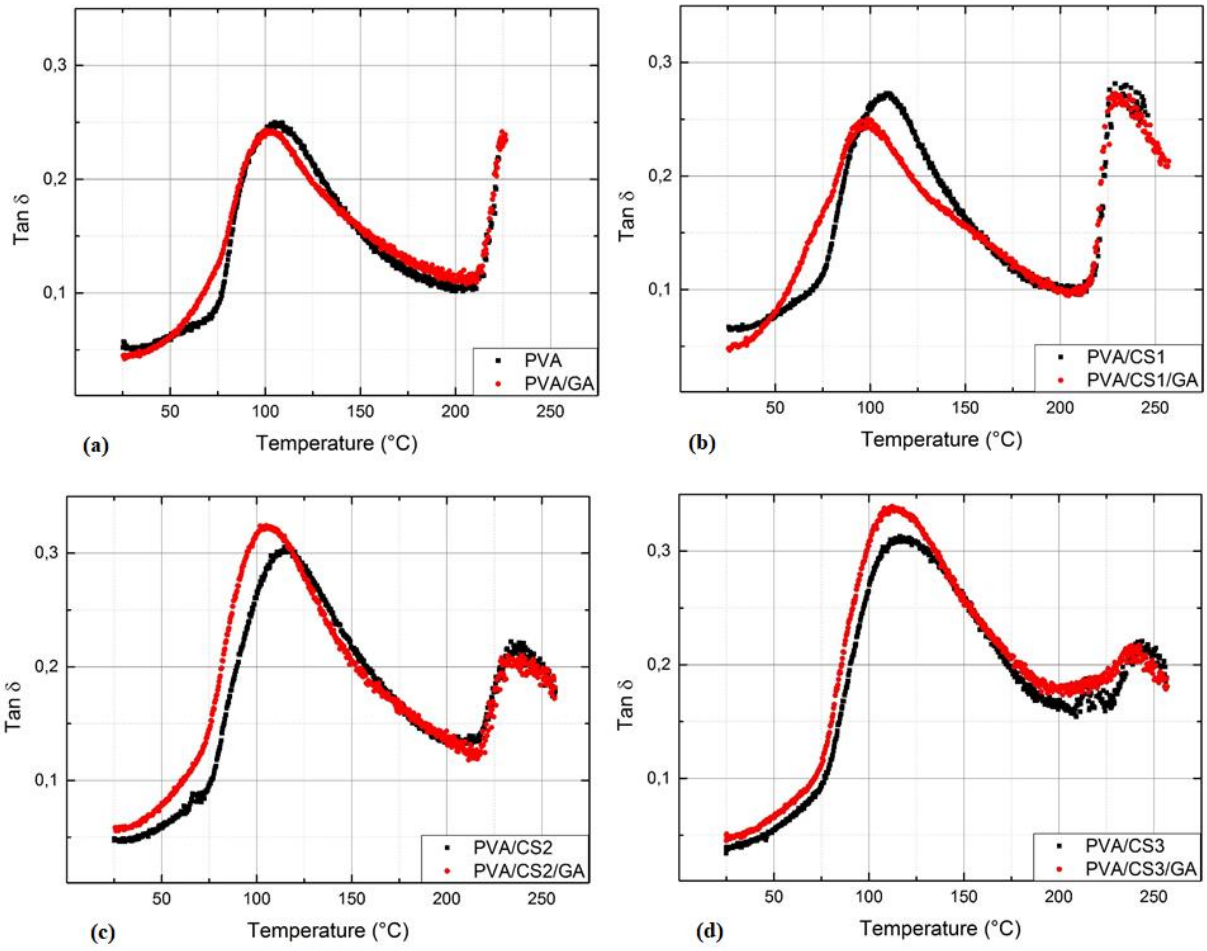
Dobivena vrijednost *R*v iznosi 301%.

Stupanj upojnosti za isti materijal dobiven iz promjene mase iznosi 205,56%. Upojnost dobivena na CT-u mjerena je na uronjenom ispitnom tijelu, dok je promjena mase određena nakon sušenja na filter papiru. Iz tog je razloga očekivano da je rezultat dobiven CT-om veći.

9.3. Usklađenost rezultata promjene stupnja umreženosti s rezultatima DMA analize

U sklopu rada nisu provedena DMA mjerenja, već je proučena je usklađenost rezultata promjene stupnja umreženosti dobivenih postupcima opisanima u poglavljima 8.3 te 8.4 s dostupnim rezultatima DMA analize, istovrsnog čistog PVA i njegovih mješavina s hitozanom sa i bez dodataka umrežavala, provedenim na istim uzorcima (ustupio D.Pugar).

Slika 9.3 prikazuje usporedne rezultate DMA analize ispitnog tijela od neumreženog i umreženog materijala odgovarajućeg sastava. Vrh koji počinje pri približno 50 °C, prolazi kroz maksimum oko 100 °C i završava pri približno 150 °C odgovara prijelazu iz staklasto u gumasto stanje.



Slika 9.3 Usporedna DMA analiza umreženih i neumreženih ispitnih folija PVA sa sljedećim udjelima hitozana: (a) 0% , (b) 5%, (c) 20%, (d) 35%*

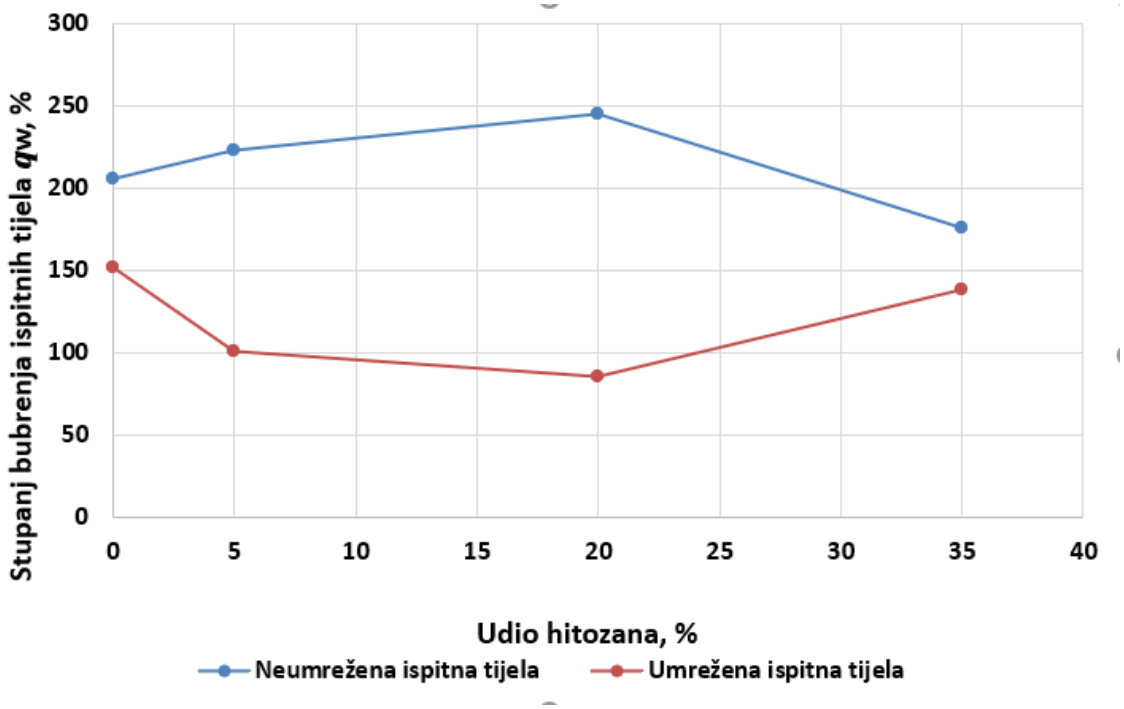
*Dijagrami prikazani na slici 9.3 izrađeni su u okviru neobjavljenog doktorskog rada D. Pugara.

Tablica 9-2 prikazuje pregled ovisnosti stupnjeva bubrenja i temperatura vezanih uz maksimum faktora prigušenja ispitnih tijela o pripadajućem kemijskom sastavu, odnosno udjelu hitozana, pri čemu su odvojeno pokazane vrijednosti za neumrežena, odnosno umrežena ispitna tijela.

Tablica 9-2 Pregled stupnja bubrenja i temperatura u maksimumu faktora prigušenja u ovisnosti o sastavu ispitnih tijela

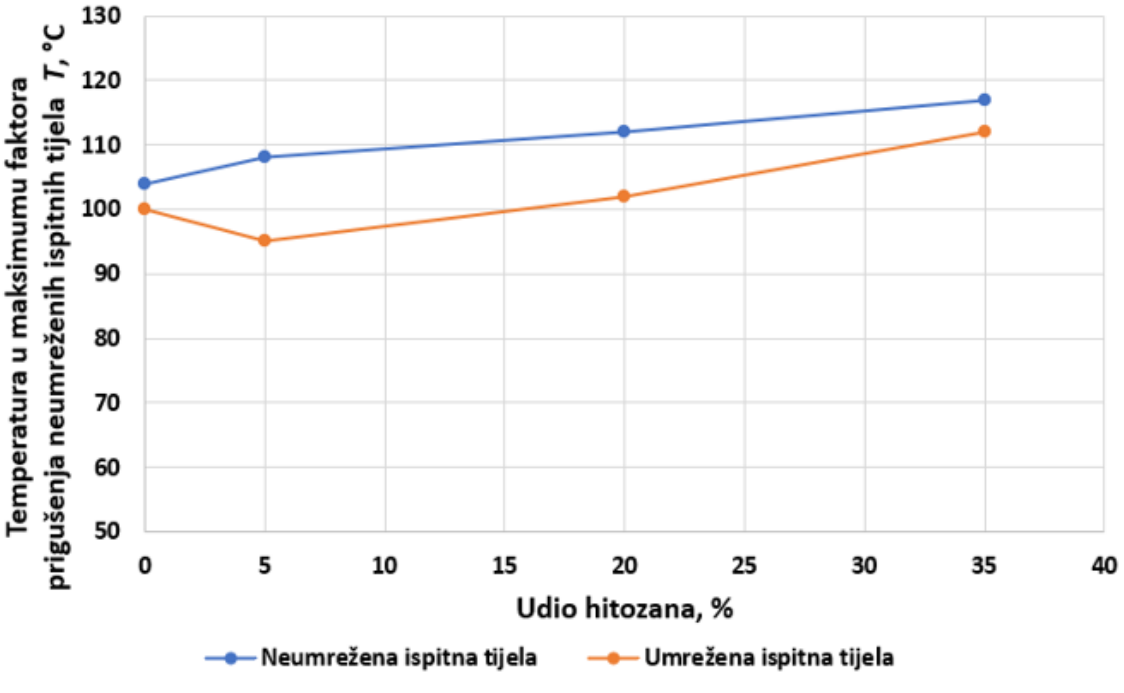
Udio hitozana u mješavini, %	**Stupanj bubrenja neumreženih ispitnih tijela q_w, %**	**Temperatura u maksimumu faktora prigušenja neumreženih ispitnih tijela T_{max}, °C**	**Stupanj bubrenja umreženih ispitnih tijela q_w, %**	**Temperatura u maksimumu faktora prigušenja neumreženih ispitnih tijela T_{max}, °C**
0	205,56	104	151,66	100
5	223,48	108	101,14	95
20	244,96	112	85,51	102
35	176,27	117	138,66	112

Slika 9.4 prikazuje dijagram na kojem jemoguće vidjeti ponašanje stupnja bubrenja umreženih te numreženih ispitnih tijela u ovisnoti o njihovom sastavu.



Slika 9.4 Ovisnost stupnja bubrenja o kemijskom sastavu ispitnih tijela

Dijagramom na slici 9.5 prikazana je ovisnost, odnosno trend temperatura vezanih uz maksimum faktora prigušenja o kemijskom sastavu neumreženih te umreženih ispitnih tijela. vezanih uz maksimum faktora prigušenja ispitnih tijela.



Slika 9.5 Ovisnost temperature u maksimumu faktora prigušenja o kemijskom sastavu ispitnih tijela

Trend krivulja na oba dijagrama ponaša se slično. Tako se može primijetiti da se najmanje razlike između neumreženih i umreženih tijela u slučaju stupnja upojnosti, kao i u slučaju temperatura maksimalnog stupnja prigušenja, javljaju kod ispitnih tijela s 0% hitozana, tj. kod čistog PVA te kod ispitnih tijela s najvišim udjelom hitozana. Također, može se primijetiti da su mjerenja upojnosti vode podložna većim greškama od puno osjetljivije DMA analize.

10. ZAKLJUČAK

Pomoću ispitivanja uranjanjem, odnosno analizom promjene mase ispitnih tijela uslijed apsorpcije vode određena je umreženost polimernih mješavina PVA i hitozana. Dodavanjem kemijskog umrežavala GA došlo je do pojave pada upojnosti vode kod svih ispitnih tijela. U slučaju uzorka s najvišim udjelom hitozana primijećena je anomalija promjene mase, kod umreženog i neumreženog ispitnog tijela.

Usporedbom stupnja upojnosti te maksimuma prijelaza iz staklasto u gumasto stanje za promatrane materijale dobiveni su slični dijagrami, pri čemu je veća točnost ostvarena kod rezultata dobivenih DMA metodom. U sklopu rada utvrđena je mogućnost određivanja volumena polimera pomoću računalne tomografije. Međutim, procedura ove metode puno je zahtjevnija, skuplja i sporija od analize promjene mase pomoću ispitivanja uranjanjem. Kako je napravljeno mjerenje volumena samo jednog ispitnog tijela nije bilo moguće odrediti točnost korištenja računalne tomografije u kontekstu određivanja stupnja upojnosti. Buduća istraživanja na različitim sastavima mješavina mogla bi dati informacije usporedivosti rezultata ispitivanja upijanjem mjerenjem mase i mjerenjem volumena. Ukoliko se u određenim sustavima javlja zahtjev smanjenja osjetljivosti na vlagu to je moguće ostvariti upravo optimiranjem sastava mješavina.

LITERATURA

[1] Abdullah ZW, Dong Y, Davies IJ, Barbhuiya S. PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2017 Apr;56(12):1307-1344. doi. 10.1080/03602559.2016.1275684.

[2] Satoh, K. Poly(vinyl alcohol) (PVA). In: Kobayashi S, Müllen K., editors. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Berlin, Heidelberg: Springer; 2014., p. 13-19.

[3] Islam A, Yasin T, Gull N, Khan S, Munawar MA, Shafiq M, Sabir A, Jamil T. Evaluation of selected properties of biocompatible chitosan/poly(vinyl alcohol) blends. International Journal of Biological Macromolecules. 2016 Jan;82:551-556. doi. 10.1016/j.ijbiomac.2015.09.073.

[4] Polymer Science Learning Center: https://www.pslc.ws/macrog/level3.htm, Pristupljeno: 20.prosinca 2020.

[5] Bahrami SB, Kordestani SS, Mirzadeh H, Mansoori P. Poly (vinyl alcohol) - Chitosan Blends: Preparation, mechanical and physical properties. Iranian Polymer Journal. 2003 Mar;12(2):139-146.

[6] Yu Q, Song Y, Shi X, Xu C, Bin Y. Preparation and properties of chitosan derivative/poly(vinyl alcohol) blend film crosslinked with glutaraldehyde. Carbohydrate Polymers. 2011 Feb;84(1):465-470. doi. 10.1016/j.carbpol.2010.12.006.

[7] Figueiredo KC, Alves TL, Borges CP. Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions. Journal of Applied Polymer Science. 2009 Jan;111(6):3074-3080.
doi. 10.1002/app.29263.

[8] Yeom CK, Lee KH. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde. Journal of Membrane Science. 1996 Jan;109(2):257-265. doi. 10.1016/0376-7388(95)00196-4.

[9] Aslam M, Kalyar MA, Raza ZA. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use

of polyvinyl alcohol based nanocomposites. Polymer Engineering and Science. 2018 Apr;58(12):2119-32.
doi. 10.1002/pen.24855.

[10] Barui A. Synthetic polymeric gel. In: Pal K, Banerjee I., editors. Polymeric Gels Characterization, Properties and Biomedical Applications, Duxford: Woodhead Publishing; 2018., p. 55-90.

[11] Gaaz TS, Sulong AB, Akhtar MN, Kadhum AAH, Mohamad AB, Al-Amiery AA. Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites. Molecules. 2015 Dec;20(12):22833-22847. doi10.3390/molecules201219884.

[12] Thermal Properties of Polymers: https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/, Pristupljeno: 5.siječnja 2021.

[13] Lim M, Kwon H, Kim D, Seo J, Han H, Khan SB. Highly-enhanced water resistant and oxygen barrier properties of cross-linked poly(vinyl alcohol) hybrid films for packaging applications. Progress in Organic Coatings. 2015 Aug;85:68-75. doi. 10.1016/j.porgcoat.2015.03.005.

[14] Holland BJ, Hay N. The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). Polymer. 2001 Jul;42(16):6775-83.
doi. 10.1016/S0032-3861(01)00166-5.

[15] Zargar V, Asghari M, Dashti A. A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications. ChemBioEng Reviews. 2015 Apr;2(3):204-226.
doi. 10.1002/cben.201400025.

[16] Jiang T, James R, Kumbar SG, Laurencin CT. Chitosan as a Biomaterial: Structure, Properties, and Applications in Tissue Engineering and Drug Delivery. In: Kumbar SG, Laurencin CT, Deng M., editors. Natural and Synthetic Biomedical Polymers. Burlington: Elsevier; 2014., p. 91-113.

[17] Islam S, Bhuiyan M, Islam MN. Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering. Journal of Polymers and the Environment. 2017 Oct;25(3):854-866.
doi. 10.1007/s10924-016-0865-5.

[18] Ibrahim HM, El-Zairy EMR. Chitosan as a Biomaterial - Structure, Properties, and Electrospun Nanofibers. In: Bobbarala V., editor. Concepts, Compounds and the Alternatives of Antibacterials. Rijeka: IntechOpen; 2015., p. 81-101.

[19] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science. 2006 Jul;31(7):603-632. doi. 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.

[20] Govorčin Bajsić, E. Predavanja iz kolegija Polimerne mješavine. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2012.

[21] Mishra J, Tiwari S, Abolhasani M, Azimi S, Nayak G. Fundamental of polymer blends and its thermodynamics. In: Mishra RK, Thomas S, Kalarikkal N., editors. Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends. Cambridge: Woodhead Publishing; 2017., p. 27-55.

[22] Khan I, Mansha M, Mazumder MAJ. Polymer Blends. In: Jafar Mazumder M., Sheardown H., Al-Ahmed A., editors. Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. Cham: Springer; 2006., p. 1-38.

[23] Robeson LM, Polymer Blends: A Comprehensive Revie. München: Hanser, 2007.

[24] Oyama T. Cross-Linked Polymer Synthesis. In: Kobayashi S, Müllen K., editors. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Berlin, Heidelberg: Springer; 2015., p. 1-11.

[25] Tillet G, Boutevin B, Ameduri B. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking. Progress in Polymer Science. 2011 Feb;36(2):191-217. doi. 10.1016/j.progpolymsci.2010.08.003.

[26] Hernandez-Ortiz JC, Vivaldo-Lima E. Crosslinking. In: Saldivar-Guerra E, Vivaldo-Lima E., editors. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc; 2013., p. 187-204.

[27] Maitra J, Shukla V. Cross-linking in Hydrogels - A Review. American Journal of Polymer Science. 2014;4(2):25-31. doi. 10.5923/j.ajps.20140402.01.

[28] Costa-Júnior ES, Barbosa-Stancioli EF, Mansur AA, Vasconcelos WL, Mansur HS. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically. Carbohydrate Polymers. 2009 Apr;76(3):472-481. doi. 10.1016/j.carbpol.2008.11.015.

[29] Garnica-Palafox I, Sanchez-Arevalo F. Influence of natural and synthetic crosslinking reagents on the structural and mechanical properties of chitosan-based hybrid hydrogels. Carbohydrate Polymers. 2016 Oct;151:1073-1081. doi. 10.1016/j.carbpol.2016.06.036.

[30] Ehrenstein G, Pongratz S. Resistance and stability of polymers. Munich: Hanser Publications, 2013.

[31] He Z, Xiong L. Evaluation of Physical and Biological Properties of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blend Films. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. 2012 Jun;51(9):1705-1714. doi. 10.1080/00222348.2012.657584.

[32] Akay, M. Introduction to Polymer Science and Technology. Ventus Publishing ApS; 2012.

[33] Poly(vinyl alcohol): https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/341584?lang=en&region=HR, Pristupljeno: 23. prosinca 2020.

[34] Chitosan low molecular mass: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/341584?lang=en&region=HR, Pristupljeno:23. prosinca 2020.

[35] Nimbus® Analytical Balances: NBL 214i: https://www.adamequipment.co.uk/nbl-214i, Pristupljeno 22. prosinca 2020.

[36] XT H 225 for all-purpose X-ray and CT inspection: https://www.nikonmetrology.com/en-gb/product/xt-h-225, Pristupljeno 30. prosinca 2020.