

Utjecaj nanočestica cinkova oksida na strukturu i svojstva mješavine poli(vinil-alkohola) i hitozana

Pugar, Daniel

Doctoral thesis / Disertacija

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:235:134916>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Daniel Pugar

**UTJECAJ NANOČESTICA CINKOVA OKSIDA NA
STRUKTURU I SVOJSTVA MJEŠAVINE POLI(VINIL-
ALKOHOLA) I HITOZANA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2021.



University of Zagreb

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL
ARCHITECTURE

Daniel Pugar

**EFFECT OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES ON
STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY(VINYL-
ALCOHOL)/CHITOSAN BLEND**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2021.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Daniel Pugar

**UTJECAJ NANOČESTICA CINKOVA OKSIDA NA
STRUKTURU I SVOJSTVA MJEŠAVINE POLI(VINIL-
ALKOHOLA) I HITOZANA**

DOKTORSKI RAD

Mentorica:
Prof. dr. sc. Tatjana Haramina

Zagreb, 2021.



University of Zagreb

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL
ARCHITECTURE

Daniel Pugar

**EFFECT OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES ON
STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY(VINYL-
ALCOHOL)/CHITOSAN BLEND**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Prof. Tatjana Haramina, PhD

Zagreb, 2021.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK:	678.7
Ključne riječi:	polimerne mješavine, polimerni nanokompoziti, poli(vinil-alkohol), hitozan, nanočestice ZnO, dinamičko-mehanička analiza, barijerna svojstva, <i>time-lag</i> metoda
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje
Mentorica rada:	Prof. dr. sc. Tatjana Haramina
Broj stranica:	252
Broj slika:	149
Broj tablica:	22
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	313
Datum obrane:	14. svibnja 2021.
Povjerenstvo:	Prof. dr. sc. Lidija Ćurković, predsjednica Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl Prof. dr. sc. Jelena Macan (Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije)
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAHVALA

Želio bih izraziti iskrenu zahvalnost pojedinim osobama koje su svojim radom i savjetima pridonijele kvaliteti i završetku ovog rada.

Na početku želio bih zahvaliti mentorici, prof. dr. sc. Tatjani Haramina na ukazanom povjerenju, korisnim primjedbama i savjetima, te stručnoj pomoći tijekom istraživanja i izrade doktorskog rada.

Zahvaljujem predsjednici Povjerenstva za ocjenu i obranu ovog rada, prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na nesebičnoj pomoći i korisnim savjetima te na stručnoj i kontinuiranoj potpori tijekom izrade ovog rada. Hvala na ustupljenom laboratoriju i opremi tijekom priprave otopina, sinteze nanočestica i izrade filmova.

Zahvaljujem se ostalim članovima povjerenstva, prof. dr. sc. Zdravku Schauperlu i prof. dr. sc. Jeleni Macan na strpljenju prilikom čitanja doktorskog rada te konstruktivnim komentarima, sugestijama i ispravicima čime su doprinijeli kvaliteti ovog rada.

Hvala prof. dr. sc. Mireli Leskovic s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na provedbi DSC analize te pomoći oko tumačenja rezultata.

Hvala dr. sc. Atiđi Selmani s Instituta Ruđer Bošković na pomoći i svim korisnim savjetima prilikom određivanja stabilnosti nanočestica.

Hvala dr. sc. Suzani Šegota s Instituta Ruđer Bošković na provedbi AFM analize te pomoći oko tumačenja rezultata.

Hvala Marinu Petroviću s Instituta za Fiziku u Zagrebu na provedbi SEM/EDS analize.

Zahvaljujem se na korištenju opreme u "Suradnom laboratoriju i korisničkim instalacijama za elektronsku mikroskopiju" (CLUE - Collaborative Laboratory and User Facility for Electron Microscopy) www.clue.physik.uni-goettingen.de.

Definitivno najveća zahvala ide najdražoj kemičarki, kolegici Ivani Gabelica, na ogromnoj pomoći oko eksperimentalnog dijela, te korisnim savjetima iz svijeta kemije. Hvala ti na svim ispitivanjima, pokušajima ispitivanja, pronalasku raznih informacija te pomoći oko tumačenja rezultata. Često sam te izluđivao s trivijalnim pitanjima iz područja kemije, ali ti si se uvijek trudila da mi sve strpljivo objasniš. Hvala ti od srca na svemu.

Također, želio bih zahvaliti drugoj dragoj kemičarki, kolegici Zrinki Švagelj na pomoći i savjetima te na preuzimanju mojih zadataka kako bi mi oslobodila vrijeme.

Drage moje kemičarke Zrinka i Ivana, bile ste mi velika moralna podrška, ohrabrivale me kad je bilo najteže i svojim optimizmom i pozitivnom energijom olakšale mi put do završetka ovog rada.

Veliko hvala mom kolegi, i prije svega velikom prijatelju Božidaru Bušetinčanu. Hvala ti na svim oblicima pomoći, od korisnih savjeta i rješenja ozbiljnih problema, pa do jednostavnih stvari poput odlaska po gablec. Hvala ti na konstantnoj moralnoj podršci, optimizmu i ohrabrenju. Hvala ti što svojim zafrkancijama i ludorijama stvaraš pozitivnu atmosferu i ugodno radno okruženje. Hvala ti što si pravi prijatelj.

Hvala prijateljici, bivšoj kolegici dr. sc. Marijani Majić Renjo na pomoći i korisnim savjetima tijekom cijelog doktorskog studija.

Hvala kolegici Martini Kocijan na pomoći i savjetima oko crtanja i analize FTIR spektara.

Hvala kolegici Mireli Petranović na pomoći oko uređenja slika, dizajniranja konferencijskih postera te svih ostalih zahvata gdje je njena kreativnost došla do izražaja.

Hvala tvrtki Adria staklo iz Zagreba na donaciji stakla potrebnih za izradu kalupa za lijevanje otopina.

Veliko hvala mojim roditeljima, mami Mirjani i tati Željku, na bezuvjetnoj ljubavi, velikoj podršci, strpljenju, razumijevanju i odricanju u svakom trenutku. Hvala vam za sve što ste mi omogućili u životu. Bez vas ništa od ovog ne bi bilo moguće.

Hvala ostatku obitelji, svim kumovima i prijateljima koji su imali razumijevanja za moju nervozu i stres i koji su strpljivo čekali da sve ovo prođe. Hvala vam što ste vjerovali u mene i bili mi podrška.

SADRŽAJ

SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY	IX
POPIS SLIKA	X
POPIS TABLICA.....	XVIII
POPIS OZNAKA	XX
POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA	XXV
POPIS KRATICA	XXVII
1. UVOD	1
1.1. Obrazloženje i motivacijska istraživanja.....	1
1.2. Ciljevi i hipoteze istraživanja	4
1.3. Metodologija i plan istraživanja	4
2. POLIMERNI MATERIJALI	7
2.1. Struktura polimernih materijala.....	7
2.2. Viskoelastičnost.....	9
2.3. Permeacija	14
2.4. Biorazgradljivi polimerni materijali	19
2.4.1. Prirodni biorazgradljivi polimeri.....	21
2.4.1.1. Hitin.....	22
2.4.1.2. Hitozan	24
2.4.2. Sintetski biorazgradljivi polimeri.....	29
2.4.2.1. Poli(vinil-alkohol)	30
2.4.2.1.1. Umreženi poli(vinil-alkohol).....	36
3. POLIMERNE MJEŠAVINE.....	40
3.1. Mješljivost polimernih mješavina	41
3.1.1. Vrste polimernih mješavina prema mješljivosti.....	42

3.1.1.1.	Potpuno mješljive polimerne mješavine.....	42
3.1.1.2.	Djelomično mješljive polimerne mješavine	43
3.1.1.3.	Potpuno nemješljive polimerne mješavine.....	43
3.1.2.	Termodinamički kriterij mješljivosti.....	44
3.1.3.	Određivanje mješljivosti polimernih sustava	52
3.1.4.	Nemješljive polimerne mješavine	54
3.2.	Priprava polimernih mješavina.....	58
3.2.1.	Mehaničko miješanje polimernih talina	59
3.2.2.	Miješanje polimera u otopinama	59
3.2.3.	Miješanje polimernih emulzija.....	61
3.2.4.	Reaktivno miješanje	61
3.3.	Svojstva polimernih mješavina.....	61
3.4.	Mješavine poli(vinil-alkohola) i hitozana	63
3.4.1.	Hidrogelovi mješavina poli(vinil-alkohola) i hitozana	71
4.	POLIMERNI NANOKOMPOZITI	79
4.1.	Polimerni nanokompoziti punjeni nanočesticama.....	81
4.1.1.	Nanočestice	81
4.1.1.1.	Nanočestice cinkova oksida	84
4.2.	PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO nanokompoziti	88
5.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	91
5.1.	Polazni materijali.....	92
5.2.	Priprava otopina.....	92
5.2.1.	Priprava vodene otopine PVA.....	92
5.2.2.	Priprava otopine hitozana	93
5.2.3.	Priprava PVA/CS mješavina	93
5.2.4.	Priprava umreženih PVA/CS mješavina	94

5.3. Razvoj i izrada kalupa za izradu filmova postupkom lijevanja otopina.....	95
5.4. Izrada PVA i PVA/CS filmova.....	99
5.5. Sintaza nanočestica ZnO	100
5.6. Karakterizacija precipitata cinkova karbonata	102
5.6.1. Diferencijalna toplinska analiza precipitata cinkova karbonata.....	102
5.6.2. Termogravimetrijska analiza precipitata cinkova karbonata.....	103
5.7. Karakterizacija nanočestica ZnO.....	105
5.7.1. Rendgenska difrakcijska analiza nanočestica ZnO	105
5.7.2. FTIR analiza nanočestica ZnO	106
5.7.3. Određivanje elektrokinetičkog (zeta) potencijala i hidrodinamičkog promjera nanočestica ZnO	107
5.8. Priprava PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO suspenzija.....	109
5.9. Izrada PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO filmova.....	110
5.10 Karakterizacija PVA filmova različitih udjela hitozana i nanočestica ZnO.....	113
5.10.1. Dinamičko-mehanička analiza dobivenih filmova.....	114
5.10.2. DSC analiza dobivenih filmova	122
5.10.3. FTIR analiza dobivenih filmova.....	126
5.10.4. SEM analiza dobivenih filmova	126
5.10.5. AFM analiza dobivenih filmova.....	127
5.10.6. Mjerenje permeabilnosti filmova <i>time-lag</i> metodom.....	129
6. ANALIZA REZULTATA	136
6.1. Rezultati karakterizacije PVA/CS filmova.....	136
6.1.1. Rezultati SEM analize PVA/CS filmova.....	136
6.1.2. Rezultati dinamičko-mehaničke analize PVA/CS filmova	137
6.1.3. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije PVA/CS filmova.....	141
6.1.4. Rezultati mjerenja permeabilnosti PVA/CS filmova	145

6.2. Rezultati karakterizacije umreženih PVA/CS filmova.....	149
6.2.1. Rezultati dinamičko-mehaničke analize umreženih PVA/CS filmova	149
6.2.2. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije umreženih PVA/CS filmova....	156
6.2.3. Rezultati FTIR analize umreženih PVA/CS filmova	160
6.2.4. Rezultati mjerenja permeabilnosti umreženih PVA/CS filmova	165
6.3. Rezultati karakterizacije precipitata cinkova karbonata.....	168
6.3.1. Rezultati DTA i TGA analize precipitata cinkova karbonata	168
6.4. Rezultati karakterizacije nanočestica cinkova oksida	170
6.4.1. Fazni sastav nanočestica cinkova oksida.....	170
6.4.2. Veličina kristalita nanočestica cinkova oksida.....	172
6.4.3. Stabilnost nanočestica cinkova oksida	174
6.5. Rezultati karakterizacije nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova	178
6.5.1. Rezultati SEM/EDS analize nanokompozitnih PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO filmova	178
6.5.2. Rezultati AFM analize nanokompozitnih PVA/ZnO filmova.....	184
6.5.3. Rezultati dinamičko-mehaničke analize nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova	187
6.5.4. Rezultati FTIR analize nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova.....	203
6.5.5. Rezultati mjerenja permeabilnosti nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova.....	205
7. ZAKLJUČAK	213
8. POPIS LITERATURE	217
ŽIVOTOPIS	248
BIOGRAPHY.....	249
POPIS OBJAVLJENIH RADOVA	250

SAŽETAK

Nanokompoziti uključuju širok spektar materijala, koji se sastoje od više izrazito različitih komponenata, izmiješanih na nanometarskoj skali. Svojstva nanokompozita ne ovise samo o konstituentima, već i o morfologiji i karakteristikama na sučelju faza.

Istraživanje je provedeno na filmovima načinjenim od nanokompozita s antimikrobnim djelovanjem. U netoksičnu polimernu matricu od poli(vinil-alkohola) (PVA), topljivu u vodi, dodane su organske nanočestice hitozana (CS) i anorganske nanočestice cinkova oksida (ZnO) poznate po antimikrobnom učinku. Mješavine PVA i CS kemijski su umrežene glutaraldehydom (GA). Za karakterizaciju mješavina korištene su sljedeće tehnike: dinamičko-mehanička analiza (DMA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), pretražna elektronska mikroskopija uz energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (SEM/EDS), mikroskopija atomskih sila (AFM) te infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR). Također, ispitan je i utjecaj nanočestica i umreženosti na permeaciju malih molekula dušika kroz dobivene nanokompozitne filmove. Permeacija je ispitana *time-lag* metodom.

Utvrđeno je da se dinamički modul elastičnosti i faktor prigušenja vibracija mogu krojiti variranjem udjela dodanih komponenata. Između PVA, CS i ZnO vidljiva je interakcija što omogućuje dobru mješljivost. Hitozan smanjuje stupanj kristalnosti PVA, a formiraju se vodikove veze između PVA i CS. Dodatkom ZnO u polimernu matricu smanjuje se intenzitet α relaksacije u mehaničkom spektru, što ukazuje na dobru povezanost i stvaranje međufaze slabije pokretljivosti na sučelju s polimernom matricom. Dodavanjem CS i ZnO u PVA poboljšavaju se barijerna svojstva.

KLJUČNE RIJEČI

Polimerne mješavine, polimerni nanokompoziti, poli(vinil-alkohol), hitozan, nanočestice ZnO, dinamičko-mehanička analiza, barijerna svojstva, *time-lag* metoda

SUMMARY

Nanocomposites encompass a large variety of materials made of distinctly dissimilar components and mixed on a nanometer scale. Their properties depend not only on the properties of their constituents, but also on their morphology and interfacial characteristics.

This research was conducted on films made of nanocomposites with antimicrobial activity. Organic nanoparticles (NPs) of chitosan and inorganic nanoparticles of ZnO, both known for their antimicrobial effect are added into a water soluble non-toxic PVA matrix. Blends of PVA and CS were chemically crosslinked with glutaraldehyde (GA). Characterization of blends was performed using dynamic-mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM/EDS), atomic force microscopy (AFM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The influence of nanoparticles and crosslinking on the permeation of small nitrogen molecules through the obtained nanocomposite films was also investigated. Permeation was examined by the time-lag method.

It was found that the dynamic modulus of elasticity and the vibration damping factor can be tailored by varying the proportion of added components. An interaction between PVA, CS and ZnO was confirmed, which allows good miscibility. Chitosan reduces crystallinity degree of PVA, and hydrogen bonds are formed between PVA and CS. The addition of ZnO to the polymer matrix reduces the intensity of α relaxation in the mechanical spectrum, which indicates a good connection and the formation of an interphase with reduced molecular mobility at the interface with the polymer matrix. The addition of CS and ZnO to PVA improves barrier properties.

KEYWORDS

Polymer blends, polymer nanocomposites, poly(vinyl-alcohol), chitosan, ZnO nanoparticles, dynamic mechanical analysis, barrier properties, time-lag method

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Shematski prikaz morfološke građe polimernih tvari: A – amorfno; B – savijeno, kristalno; C – izduženo, kristalno; D – amorfno-kristalno područje [34].....	7
Slika 2.2 Shematski prikaz odnosa modula i temperature za plastiku i gumu, na širem temperaturnom području [35]	10
Slika 2.3 Dijagrami naprezanje-istezanje za polimerne materijale; (A) u ovisnosti o temperaturi; (B) u ovisnosti o brzini ispitivanja [41]	10
Slika 2.4 Maxwellov model viskoelastičnosti [40]	12
Slika 2.5 Maxwellov model viskoelastičnog odziva tijekom rasteznog opterećenja [41] ...	12
Slika 2.6 Odziv deformacije pri konstantnom naprezanju za Maxwellov model [44].....	13
Slika 2.7 Voigt-Kelvinov model viskoelastičnosti [40]	13
Slika 2.8 Odziv deformacije pri konstantnom naprezanju za Voigt-Kelvinov model [44]..	14
Slika 2.9 Shematski prikaz permeacije kroz polimerni film [45]	16
Slika 2.10 Shematski prikaz podjele biorazgradljivih polimera; zaokruženi prirodni i sintetski polimeri korišteni su u ovom istraživanju [51]	21
Slika 2.11 Kemijska struktura hitina [60]	22
Slika 2.12 Izvori hitina i hitozana. (i) morske životinje: rakovi, žarnjaci, kolutićavci, planktonski račići, mekušci, jastozi, škampi, kozice, lignje, hobotnice, riblje ljuske; (ii) insekti i paučnjaci: škorpioni, žohari, pauzi, kukci, mravi; (iii) mikroorganizmi: zelene alge, smeđe alge, kvasci, gljive, gljivice [61].....	23
Slika 2.13 Kemijska struktura hitozana [60]	25
Slika 2.14 Postupak deacetilacije hitina [63]	25
Slika 2.15 Proizvodnja hitozana iz otpadnih ljuski rakova	26
Slika 2.16 Zavoji za prekrivanje rana izrađeni od vlakana hitozana [63]	28
Slika 2.17 Hitozan vlakna i čarape napravljene od tih vlakana [63].....	29
Slika 2.18 Kemijska struktura poli(vinil-acetata) [85].....	30
Slika 2.19 Hidroliza poli(vinil-acetata) [87]	31
Slika 2.20 Kemijska struktura poli(vinil-alkohola) [90]	31
Slika 2.21 Postupak dobivanja PVA [8].....	32
Slika 2.22 Utjecaj molekulske mase i stupnja hidrolize na svojstva PVA.....	33
Slika 2.23 Vodikove veze u PVA; (A) kod visokog stupnja hidrolize stvaraju se vodikove veze između hidroksilnih skupina; (B) acetatne skupine djeluju kao razdjelnici i sprječavaju nastanak vodikovih veza [97]	34

Slika 2.24 Vodotopljive kapsule za deterdžent za pranje rublja izrađene od PVA filma [99]	35
Slika 2.25 Vodotopljive vreće za pranje kontaminirane odjeće izrađene od PVA [100].....	35
Slika 2.26 Struktura molekule glutaraldehida [108]	37
Slika 2.27 Reakcija kemijskog umrežavanja PVA s GA [110].....	37
Slika 2.28 Shematski prikaz strukture PVA hidrogela dobivenog ponavljanjem ciklusa zamrzavanja i odmrzavanja. Crni krugovi predstavljaju PVA kristalite [120] ...	38
Slika 3.1 Podjela polimernih mješavina prema kriteriju mješljivosti [128].....	42
Slika 3.2 Potpuno mješljiva polimerna mješavina (polimer A – puna linija; polimer B – isprekidana linija) [128].....	42
Slika 3.3 Djelomično mješljiva polimerna mješavina (polimer A – puna linija; polimer B – isprekidana linija) [128].....	43
Slika 3.4 Potpuno nemješljiva polimerna mješavina (polimer A – puna linija; polimer B – isprekidana linija) [128].....	44
Slika 3.5 Grafički prikaz mješljivosti polimera ovisno o udjelu komponenti.....	47
Slika 3.6 Opći slučaj ovisnosti promjene Gibbsove energije pri miješanju ΔG_{mj} o sastavu dvofazne polimerne mješavine [126].....	48
Slika 3.7 Fazni dijagram ravnoteže kapljevina-kapljevina za sustav koji pokazuje gornju kritičnu temperaturu topljivosti (UCST) [126].....	49
Slika 3.8 Fazni dijagram ravnoteže kapljevina-kapljevina za sustav koji pokazuje donju kritičnu temperaturu topljivosti (LCST) [126]	50
Slika 3.9 Različiti tipovi faznih dijagrama ravnoteže kapljevina-kapljevina kod dvokomponentnih polimernih mješavina: a) gornja kritična temperatura topljivosti; b) donja kritična temperatura topljivosti; c) petlja mješljivosti; d) gornja i donja kritična temperatura mješljivosti; e) dijagram u obliku pješčanog sata [126]	51
Slika 3.10 Mogući tipovi faznih dijagrama vezanih za različite tipove interakcije; binodalne krivulje 1 i 2 – fazno ponašanje s dva područja djelomične mješljivosti komponenata s UCST i LCST; binodalna krivulja 3 – binodalna krivulja u obliku pješčanog sata; binodalna krivulja 4 – oblika zatvorene petlje [128].....	51
Slika 3.11 Određivanje mješljivosti polimernog sustava preko staklišta [133]	52
Slika 3.12 Shematski prikaz prijelaza iz staklastog u gumasto stanje [128].....	53
Slika 3.13 Opća ovisnost staklišta o sastavu mješavine [128]	54
Slika 3.14 Shematski prikaz morfologije polistirena visoke udarne žilavosti	55
Slika 3.15 Shematski prikaz slojevite strukture sustava PET/PVA	56

Slika 3.16 Shematski prikaz morfologije nemješljivih polimernih mješavina ovisno o udjelu komponenata.....	57
Slika 3.17 Shematski prikaz dvoosnog naprezanja u materijalu kod procesa puhanja	57
Slika 3.18 Shematski prikaz nastajanja strukture kod postupka ekstruzije.....	58
Slika 3.19 Shema ekstrudera [128]	59
Slika 3.20 Miješanje polimera u otopinama.....	60
Slika 3.21 Različite promjena staklišta u ovisnosti o udjelu komponente B [139].....	62
Slika 3.22 Broj publikacija koje se odnose na PVA/hitozan mješavine (naslov rada, sažetak, ključne riječi); podaci preuzeti sa Scopusa 28.04.2020.....	65
Slika 3.23 Shematski prikaz unutarmolekulskih i međumolekulskih vodikovih veza nastalih nakon miješanja PVA i hitozana [159]	65
Slika 3.24 Shematski prikaz pripreve PVA/CS mješavine	66
Slika 3.25 Shematski prikaz kemijske reakcije umrežavanja CS i GA [194]	72
Slika 3.26 Shematski prikaz kemijske reakcije umrežavanja PVA i GA [194]	73
Slika 3.27 Kemijska reakcija umrežavanja PVA/CS mješavine s glutaraldehidom (GA) [8]	73
Slika 3.28 Predložena molekulska struktura PVA/CS hidrogela umreženog s GA [22]	74
Slika 4.1 Vrste nanopunila kod polimernih nanokompozita [198]	79
Slika 4.2 Disperzija i distribucija nanočestica u nanokompozitu [207]	80
Slika 4.3 Shematski prikaz povećanja površine sa smanjenjem veličine čestica. Kocke nisu crtane u odgovarajućem mjerilu [209]	82
Slika 4.4 Metalni oksidi povezani vodikovim vezama s PVA matricom [86]	83
Slika 4.5 Vurcitna struktura cinkova oksida (Zn^{2+} - žuti atomi, O^{2-} sivi atomi); tetraedarska koordinacija je prikazana za obje vrste atoma [228]	85
Slika 4.6 Shematski prikaz precipitacijske metode [247]	87
Slika 5.1 PVA/CS otopina dobivena miješanjem 5 %-tne vodene otopine PVA i 2,5 %-tne otopine hitozana u razrijeđenoj octenoj kiselini (1 %).	94
Slika 5.2 (A) Mutni film dobiven lijevanjem otopine na hrapavu polimernu podlogu; (B) proziran film dobiven lijevanjem otopine na staklo	96
Slika 5.3 Polimerni filmovi dobiveni na staklenom kalupu sa silikonskim okvirom	97
Slika 5.4 Kalupi za izradu filmova postupkom lijevanja otopine	98
Slika 5.5 Lijevanje otopine u stakleni kalup	99
Slika 5.6 PVA/CS filmovi različitih sastava, dobiveni lijevanjem otopina u staklene kalupe; (A) filmovi neumreženih mješavina; (B) filmovi mješavina umreženi s GA ...	100

Slika 5.7 Shematski prikaz postupka sinteze nanočestica ZnO precipitacijskom metodom	101
Slika 5.8 Shematski prikaz uređaja za DTA analizu [262]	102
Slika 5.9 Shematski prikaz osnovnog dijela uređaja za termogravimetrijsku analizu s vertikalnim prihvatom [263].....	103
Slika 5.10 Primjer termograma dobivenog termogravimetrijskom analizom	104
Slika 5.11 Pripravljena disperzija nanočestica ZnO u vodi	110
Slika 5.12 Pripravljene PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO nanokompozitni filmovi	112
Slika 5.13 Shematski prikaz šest različitih struktura filmova pripremljenih u ovom radu .	113
Slika 5.14 Odnos naprezanja i deformacije kod cikličkog opterećenja [137].....	115
Slika 5.15 Shematski prikaz modula pohrane i modula gubitka na primjeru bacanja teniske loptice [279].....	116
Slika 5.16 Vektorski prikaz kompleksnog modula elastičnosti E^*	116
Slika 5.17 Primjer relaksacijskog spektra dobivenog DMA analizom [137].....	117
Slika 5.18 Određivanje temperature staklastog prijelaza T_g u mehaničkom spektru [280]	120
Slika 5.19 Uzorci filmova za DMA mjerenje	121
Slika 5.20 Prikaz postavljanja uzorka u čeljusti uređaja	122
Slika 5.21 Shematski prikaz DSC uređaja s toplinskim tokom [283]	123
Slika 5.22 Shematski prikaz kompenzacijskog DSC uređaja [45]	124
Slika 5.23 Primjer DSC termograma [137]	125
Slika 5.24 Shematski prikaz šiljka i poluge AFM-a [263]	128
Slika 5.25 Shematski prikaz principa rada mikroskopa atomskih sila [287]	128
Slika 5.26 Shematski prikaz uređaja za mjerenje permeabilnosti: regulator tlaka (1), manometar (4), ventili (2, 3, 5, 7, 11, 13), mjerna ćelija (6), dodatni volumen (8), boca s plinom (9), kontrolni volumen (10), vakuumska pumpa (12), digitalni transmitter (14) [291].....	129
Slika 5.27 Metalni žig za izrezivanje uzoraka za mjerenje permeabilnosti	132
Slika 5.28 Uzorci filmova za mjerenje permeabilnosti	133
Slika 5.29 Uređaj za mjerenje permeabilnosti	133
Slika 5.30 (A) Mjerna ćelija, centralni dio uređaja za mjerenje permeabilnosti; (B) unutrašnjost mjerne ćelije s pripadajućom metalnom pločicom i brtvenim prstenom	134
Slika 6.1 Morfologija površine PVA filmova koji sadrže različite masene udjele CS: (A) 0 %, (B) 5 %, (C) 35 %.....	136

Slika 6.2 Ovisnost faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3).....	137
Slika 6.3 Ovisnost modula pohrane E' o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3).....	139
Slika 6.4 DSC termogram PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3).....	142
Slika 6.5 DSC termogram praha čistog PVA, praha čistog CS te PVA/CS filma s masenim udjelom CS od 35 %.....	144
Slika 6.6 Rezultati mjerenja permeabilnosti PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3).....	145
Slika 6.7 Prikaz određivanja gradijenta dp/dt linearnom regresijom tlakova dobivenih kao rezultat mjerenja permeabilnosti PVA filma	146
Slika 6.8 Utjecaj dodatka CS na permeabilnost PVA filmova; podaci su reprezentativni za rezultate ponovljenih pokusa ($n = 3$) i izraženi su kao srednja vrijednost.....	148
Slika 6.9 DMA spektar svih umreženih PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3); (A) faktor prigušenja $\tan \delta$ u ovisnosti o temperaturi; (B) modul pohrane E' u ovisnosti o temperaturi.....	150
Slika 6.10 Faktor prigušenja $\tan \delta$ u ovisnosti o temperaturi umreženih i neumreženih filmova PVA sa sljedećim masenim udjelima hitozana: (A) 0 %, (B) 5 %, (C) 20 %, (D) 35 %	151
Slika 6.11 Modul pohrane E' u ovisnosti o temperaturi umreženih i neumreženih PVA filmova sa sljedećim masenim udjelima hitozana: (A) 0 % , (B) 5 %, (C) 20 %, (D) 35 %	154
Slika 6.12 DMA spektri filmova čistoga PVA, PVA s masenim udjelom CS od 20 % (CS2) i umreženog PVA s masenim udjelom CS od 20 % (CS2/GA); (A) faktor prigušenja $\tan \delta$ u ovisnosti o temperaturi; (B) modul pohrane E' u ovisnosti o temperaturi.....	155
Slika 6.13 DSC termogram umreženog i neumreženog PVA filma	157
Slika 6.14 DSC termogram umreženog i neumreženog PVA filma s masenim udjelom CS od 5 %	157
Slika 6.15 DSC termogram umreženog i neumreženog PVA filma s masenim udjelom CS od 20 %	158
Slika 6.16 DSC termogram umreženog i neumreženog PVA filma s masenim udjelom CS od 35 %	158
Slika 6.17 FTIR spektar umreženih PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3).....	161
Slika 6.18 Rezultati mjerenja permeabilnosti umreženih PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3).....	165

Slika 6.19 Rezultati mjerenja permeabilnosti umreženih i neumreženih filmova PVA sa sljedećim masenim udjelima hitozana: (A) 0 % , (B) 5 % , (C) 20 % , (D) 35 %	167
Slika 6.20 Utjecaj dodatka umrežavala na permeabilnost PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3); podaci su reprezentativni za rezultate ponovljenih pokusa ($n = 3$) i izraženi su kao srednja vrijednost	168
Slika 6.21 Rezultati DTA i TGA analize prekursora cinkova karbonata.....	169
Slika 6.22 XRD difraktogram nanočestica ZnO toplinski obrađenih na različitim temperaturama (250, 300 i 350 °C); 250/1 i 250/2 - dva različita uzorka nanočestica ZnO toplinski obrađenih pri temperaturi 250 °C.....	170
Slika 6.23 XRD difraktogram nanočestica ZnO, toplinski obrađenih pri 250, 300 i 350 °C; izdvojeni difrakcijski vrhovi najvećeg intenziteta	171
Slika 6.24 FTIR spektar nanočestica ZnO	172
Slika 6.25 Primjer obrade difrakcijskih vrhova za nanočestice ZnO, toplinski obrađene pri 250 °C	173
Slika 6.26 Grafički prikaz izračunatih veličina kristalita pomoću Scherrerove jednadžbe, za nanočestice ZnO dobivene toplinskom obradom pri različitim temperaturama	174
Slika 6.27 Elektrokinetički potencijal ZnO nanočestica u vodenoj otopini NaCl pri ionskoj jakosti $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Na slici su prikazana dva mjerenja. $\gamma = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$, $\vartheta = 25^\circ \text{C}$	176
Slika 6.28 Hidrodinamički promjer ZnO nanočestica u vodenoj otopini NaCl pri ionskoj jakosti $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Na slici su prikazana dva mjerenja. $\gamma = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$, $\vartheta = 25^\circ \text{C}$	177
Slika 6.29 Aglomeracija ZnO nanočestica pri $\text{pH} \approx 9$ i $d_h \approx 2000 \text{ nm}$	177
Slika 6.30 Morfologija površine PVA filmova koji sadrže različite masene udjele nanočestica ZnO: (A) 0 %, (B) 0,2 %, (C) 1 %, (D) 1,5 %	178
Slika 6.31 EDS mapiranje površine PVA filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0,2 %; (A) analizirana površina; raspodjela kemijskih elemenata: (B) cink; (C) kisik; (D) ugljik	179
Slika 6.32 EDS mapiranje površine PVA filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 1 %; (A) analizirana površina; raspodjela kemijskih elemenata: (B) cink; (C) kisik; (D) ugljik	180
Slika 6.33 EDS mapiranje površine PVA filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 1,5 %; (A) analizirana površina; raspodjela kemijskih elemenata: (B) cink; (C) kisik; (D) ugljik	181
Slika 6.34 EDS mapiranje u točki (A); odgovarajući EDS spektri za točku bez prisutnih ZnO čestica (B) i s visokim udjelom ZnO čestica (C)	182

Slika 6.35 Utjecaj malog masenog udjela nanočestica ZnO (0,2 %) na morfologiju PVA/CS mješavine s najvećim masenim udjelom (35 %) hitozana; (A) morfologija površine PVA/CS filma bez nanočestica; (B) morfologija površine PVA/CS filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0,2 %	183
Slika 6.36 AFM analiza čistog PVA filma: (A) 2D-topografska slika visina površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (B) 2D-topografska slika amplitude površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (C) 3D-topografska slika visina površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (D) poprečni presjek (desno) duž 2D-topografske slike visine površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ duž naznačene linije.	184
Slika 6.37 AFM analiza PVA filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0.2 %: (A) 2D-topografska slika visina površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (B) 2D-topografska slika amplitude površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (C) 3D-topografska slika visina površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (D) poprečni presjek (desno) duž 2D-topografske slike visine površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ duž naznačene linije.	185
Slika 6.38 AFM analiza PVA filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 1 %: (A) 2D-topografska slika visina površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (B) 2D-topografska slika amplitude površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (C) 3D-topografska slika visina površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (D) poprečni presjek (desno) duž 2D-topografske slike visine površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ duž naznačene linije.	186
Slika 6.39 Ovisnost faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0 % (PVA), 0,2 % (ZnO1), 0,5 % (ZnO2), 1 % (ZnO3) i 1,5 % (ZnO4).....	188
Slika 6.40 Ovisnost modula pohrane E' o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0 % (PVA), 0,2 % (ZnO1), 0,5 % (ZnO2), 1 % (ZnO3) i 1,5 % (ZnO4).....	189
Slika 6.41 Ovisnost faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom CS od 5 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %).	191
Slika 6.42 Ovisnost faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %).	191
Slika 6.43 Ovisnost faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom CS od 35 % CS i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %).	192
Slika 6.44 Distribucija vrijednosti staklišta nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova u ovisnosti o različitim masenim udjelima CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %).	193
Slika 6.45 Utjecaj dodatka CS na dinamičko-mehanička svojstva PVA filmova koji sadrže različite masene udjele nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %); faktor prigušenja $\tan \delta$ u ovisnosti o temperaturi.....	195

Slika 6.46 Ovisnost modula pohrane E' o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom CS od 5 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)	197
Slika 6.47 Ovisnost modula pohrane E' o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)	197
Slika 6.48 Ovisnost modula pohrane E' o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom CS od 35 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)	198
Slika 6.49 Distribucija vrijednosti modula pohrane nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova u ovisnosti o različitim masenim udjelima CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %), pri temperaturi 25 °C	200
Slika 6.50 Distribucija vrijednosti modula pohrane nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova u ovisnosti o različitim masenim udjelima CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %), pri temperaturi 75 °C	200
Slika 6.51 Utjecaj dodatka CS na dinamičko-mehanička svojstva PVA filma te utjecaj dodatka umrežavala GA i nanočestica ZnO na dinamičko-mehanička svojstva PVA/CS filma; faktor prigušenja $\tan \delta$ u ovisnosti o temperaturi	201
Slika 6.52 Utjecaj dodatka CS na dinamičko-mehanička svojstva PVA filma te utjecaj dodatka umrežavala GA i nanočestica ZnO na dinamičko-mehanička svojstva PVA/CS filma; modul pohrane E' u ovisnosti o temperaturi	202
Slika 6.53 FTIR spektar PVA filma s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)	203
Slika 6.54 FTIR spektar PVA filma s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %); raspon prikazanog spektra od 800 – 400 cm^{-1}	204
Slika 6.55 Rezultati mjerenja permeabilnosti čistih PVA filmova s 0 % CS i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)	205
Slika 6.56 Rezultati mjerenja permeabilnosti PVA filmova s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)	206
Slika 6.57 Utjecaj dodatka hitozana (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %) na permeabilnost PVA filmova; podaci su reprezentativni za rezultate ponovljenih pokusa ($n = 3$) i izraženi su kao srednja vrijednost	211

POPIS TABLICA

Tablica 5.1 Oznake pripremljenih PVA i PVA/CS materijala te njihovi sastavi iskazani u masenim udjelima.....	95
Tablica 5.2 Zeta potencijal kao pokazatelj stabilnosti suspenzije [274]	108
Tablica 5.3 Oznake izrađenih PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO filmova te njihovi sastavi iskazani u masenim udjelima.....	111
Tablica 6.1 Temperature početka, maksimuma i završetka α relaksacije te vrijednosti intenziteta α relaksacije $\tan \delta_{\max}$ PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3).....	138
Tablica 6.2 Modul pohrane PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3), pri karakterističnim temperaturama	140
Tablica 6.3 Staklište, talište i entalpija taljenja PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3), dobiveni DSC analizom ...	143
Tablica 6.4 Izračunate vrijednosti permeabilnosti PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3) te ulazni parametri potrebni za njeno računanje	147
Tablica 6.5 Temperature početka i maksimuma α relaksacije umreženih i neumreženih PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)	153
Tablica 6.6 Intenzitet α relaksacije $\tan \delta_{\max}$ umreženih i neumreženih PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)	153
Tablica 6.7 Staklište, talište i entalpija taljenja, dobiveni DSC analizom, za umrežene i neumrežene PVA filmove s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)	159
Tablica 6.8 Karakteristične vibracijske vrpce PVA/CS mješavina u FTIR spektru	162
Tablica 6.9 Izračunate vrijednosti permeabilnosti umreženih PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3) te ulazni parametri potrebni za njeno računanje.....	166
Tablica 6.10 AFM analiza veličina čestica i hrapavosti PVA filmova s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0 %, 0,2 % i 1 %	187
Tablica 6.11 Vrijednosti staklišta, modula pohrane (pri 25 °C) i intenziteta α relaksacije PVA filmova s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0 % (PVA), 0,2 % (ZnO1), 0,5 % (ZnO2), 1 % (ZnO3) i 1,5 % (ZnO4)	187
Tablica 6.12 Staklišta nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova različitih masenih udjela CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)	192

Tablica 6.13 Intenzitet α relaksacije nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova različitih masenih udjela CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)	194
Tablica 6.14 Vrijednosti modula pohrane nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova različitih masenih udjela CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %), pri temperaturi 25 °C	198
Tablica 6.15 Izračunate vrijednosti permeabilnosti PVA filmova s 0 % CS i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %) te ulazni parametri potrebni za njeno računanje	207
Tablica 6.16 Izračunate vrijednosti permeabilnosti PVA filmova s masenim udjelom CS od 5 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %) te ulazni parametri potrebni za njeno računanje.....	208
Tablica 6.17 Izračunate vrijednosti permeabilnosti PVA filmova s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %) te ulazni parametri potrebni za njeno računanje.....	209
Tablica 6.18 Izračunate vrijednosti permeabilnosti PVA filmova s masenim udjelom CS od 35 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %) te ulazni parametri potrebni za njeno računanje.....	210
Tablica 6.19 Permeabilnost PVA filmova, različitih masenih udjela CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %); podaci su reprezentativni za rezultate ponovljenih pokusa ($n = 3$) i izraženi su kao srednja vrijednost	211

POPIS OZNAKA

LATINIČNE OZNAKE

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
a	Å	parametar heksagonalne jedinične ćelije vurcitne strukture cinkova oksida
a	-	koeficijent smjera pravca
A	cm ²	površina filma
b	-	koeficijent smjera pravca
c	Å	parametar heksagonalne jedinične ćelije vurcitne strukture cinkova oksida
c	mol dm ⁻³	množinska koncentracija
d	nm	razmak između ravnina koje imaju istu gustoću i vrstu atoma
d	nm	promjer
d_h	nm	hidrodinamički promjer
dp/dt	mbar min ⁻¹	gradijent tlaka
D	m ² s ⁻¹	difuzivnost
D	nm	veličina kristalita
E'	MPa	modul pohrane
E''	MPa	modul gubitka
E^*	MPa	kompleksni modul elastičnosti
E	-	konstanta molekulske privlačnosti
h	nm	visina
I	-	interakcijski faktor koji određuje međudjelovanje polimera
I_c	mol dm ⁻³	ionska jakost

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
k	-	promjenjivi parametar, ovisan o koeficijentu ekspanzije i specifičnom volumenu
K	-	Scherrerova konstanta koja se koristi kod računanja veličine kristalita pojedinog materijala, (vrijednost varira od 0,62 do 2,08)
l	μm	debljina filmova
M	Da	molekulska masa ponavljajuće jedinice
n	-	broj pokusa
n	mol	količina tvari
n	-	red difrakcije
N	-	broj molekula plina
N_i	-	stupanj polimerizacije polimera
pH_{iep}	-	izoelektrična točka
p	bar	tlak
p_1	bar	tlak na visokotlačnoj strani sustava
p_2	bar	tlak na niskotlačnoj strani sustava
p_0	bar	standardni tlak = 1 atm (1,013 bar ili 760 mmHg)
P	barrer	permeabilnost
P	-	ispitivano opće svojstvo mješavine
R	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	opća plinska konstanta
R_a	nm	hrapavost
S	cm^3	sorpcija
S	-	standardna devijacija
t	min	vrijeme
T_0	K	standardna temperatura = 273,15 K

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
T_g	°C	temperatura staklastog prijelaza (staklište)
T_k	°C	temperatura kristalizacije
T_m	°C	talište
V	cm ³	volumen
V_r	cm ³	referentni volumen (približno jednak molarnom volumenu najmanje ponavljajuće jedinice polimera)
w	%	maseni udio
$\bar{x}$	-	aritmetička sredina
ΔE_D	kJ	aktivacijska energija difuzije
ΔE_p	kJ	prividna aktivacijska energija permeacije
ΔG_{mj}	kJ mol ⁻¹	promjena Gibbsove slobodne energije miješanja
ΔH_m	J g ⁻¹	entalpija taljenja
ΔH_{mj}	kJ mol ⁻¹	promjena entalpije miješanja
ΔH_0	kJ mol ⁻¹	entalpija taljenja za 100 % kristalan polimer
ΔH_p	kJ mol ⁻¹	promjena entalpije polimera
ΔH_s	kJ mol ⁻¹	entalpija sorpcije
Δp	bar	razlika tlakova
ΔS_{mj}	kJ mol ⁻¹	promjena entropije miješanja

GRČKE OZNAKE

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
α	-	relaksacijski prijelaz vezan uz prijelaz iz staklastog u gumasto stanje
α_c	-	relaksacijski prijelaz vezan uz molekulska gibanja amorfni lanaca unutar kristalnih struktura
β	rad	širina difrakcijskog maksimuma na polovici visine korigirana za instrumentalno proširenje i preračunata u radijane
β	-	relaksacija vezana uz lokalna gibanja kratkih segmenata polimernog lanca i bočnih skupina
γ	-	relaksacija vezana uz gibanja na mikrorazini (gibanje između veza pojedinih molekula)
γ	g dm ⁻³	masena koncentracija
δ	-	relaksacija vezana uz gibanje pojedinih atoma
δ	°	fazni pomak između naprezanja i deformacije
δ	-	parametar topljivosti polimera
ε	mm mm ⁻¹	deformacija
ζ	mV	elektrokinetički (zeta) potencijal
ϑ	°C	temperatura
θ	°	kut upada rendgenskih zraka (Braggov kut)
λ	nm	valna duljina rendgenskih zraka ($\lambda = 0,15418$ nm za CuK α)
ρ	g cm ⁻³	gustoća polimera
σ	MPa	naprezanje
ϕ	%	volumni udio polimera
χ	%	stupanj kristalnosti polimera
χ	-	Flory-Hugginsov parametar interakcije

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
ω	rad s ⁻¹	kutna frekvencija
tan δ	-	faktor prigušenja

POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA

Oznaka	Opis oznake
Al	aluminij
Al ₂ O ₃	aluminijev oksid
Ag	srebro
Au	zlato
CO ₂	ugljkov dioksid
CuO	bakrov oksid
HCl	klorovodična kiselina
KMnO ₄	kalijev permanganat
LiOH	litijev hidroksid
NaCl	natrijev klorid
NaOH	natrijev hidroksid
Na ₂ CO ₃	natrijev karbonat
Na ₂ SO ₄	natrijev sulfat
NH ₂	amino skupina
NH ₄ HCO ₃	amonijev bikarbonat
NH ₄ NO ₃	amonijev nitrat
NH ₄ OH	amonijev hidroksid
SiC	silicijev karbid
SiO ₂	silicijev dioksid
TiO ₂	titanijev dioksid
Zn	cink
ZnCO ₃	cinkov karbonat

ZnO cinkov oksid

$\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ cinkov sulfat heptahidrat

POPIS KRATICA

Oznaka	Opis oznake
AFM	mikroskopija atomskih sila, engl. <i>atomic force microscopy</i>
ATR	prigušena totalna refleksija, engl. <i>attenuated total reflectance</i>
CS	hitozan, engl. <i>chitosan</i>
DA	deacetilacija, engl. <i>deacetylation</i>
DC	dekolorizacija, engl. <i>decoloration</i>
DD	stupanj deacetilacije, engl. <i>deacetylation degree</i>
DH	stupanj hidrolize, engl. <i>degree of hydrolysis</i>
DIN	Njemački institut za standardizaciju, njem. <i>Deutsches Institut für Normung</i>
DLS	dinamičko raspršenje svjetlosti, engl. <i>dynamic light scattering</i>
DM	demineralizacija, engl. <i>demineralization</i>
DMA	dinamičko mehanička analiza, engl. <i>dynamic mechanical analysis</i>
DP	deproteinizacija, engl. <i>deproteinization</i>
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija, engl. <i>differential scanning calorimetry</i>
DTA	diferencijalna toplinska analiza, engl. <i>differential thermal analysis</i>
DTG	derivirana termogravimetrijska krivulja engl. <i>derivative thermogravimetric</i>
ELS	elektroforetsko raspršenje svjetlosti, engl. <i>electrophoretic light scattering</i>
FDA	Američka uprava za hranu i lijekove, engl. <i>food and drug administration</i>
FTIR	Furierova transformacija infracrvene spektroskopije, engl. <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
GA	glutaraldehyd, engl. <i>glutaraldehyde</i>
HIPS	polistiren visoke udarne žilavosti, engl. <i>high-impact polystyrene</i>
LCST	donja kritična temperatura otopine, engl. <i>lower critical solution temperature</i>
NPs	nanočestice, engl. <i>nanoparticles</i>

PBA	poli(butilen-sukcinat)
PET	poli(etilen-tereftalat)
PGA	poli(glikolid)
PINC _s	polimerni nanokompoziti sastavljeni od polimerne matrice i anorganskih nanočestica, engl. <i>polymer-inorganic nanocomposites</i>
PLA	poli(laktid)
PMMA	poli(metil-metakrilat)
PPO	poli(fenilen-oksid)
PS	polistiren
PVA	poli(vinil-alkohol)
PVAc	poli(vinil-acetat)
SEM	pretražna elektronska mikroskopija, engl. <i>scanning electron microscopy</i>
SEM/EDS	pretražna elektronska mikroskopija uz energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju, engl. <i>scanning electron microscope with energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
STT	standardna temperatura i tlak
TG	termogravimetrijska, engl. <i>thermogravimetric</i>
TGA	termogravimetrijska analiza, engl. <i>thermogravimetric analysis</i>
UCST	gornja kritična temperatura otopine, engl. <i>upper critical solution temperature</i>
UV	ultraljubičasto, engl. <i>ultraviolet</i>
XRD	rendgenska difrakcija, engl. <i>x-ray diffraction</i>

1. UVOD

1.1. Obrazloženje i motivacijska istraživanja

Materijali s antimikrobnim djelovanjem od posebnog su interesa u medicini, posebno kod bolesnika s otežanim zacjeljivanjem rana, poput dijabetičara [1], [2]. Oblaganje rana folijama s integriranim česticama s antimikrobnim djelovanjem može imati pozitivan učinak na brzinu zacjeljivanja. Hitozan je polimer s poznatim antimikrobnim djelovanjem koji se sve više koristi u medicini. Poznata je njegova biološka aktivnost – antimikrobno, antitumorsko, hemostatsko djelovanje, te ubrzavanje zacjeljivanja rana, a efikasnost se može poboljšati dodavanjem nanočestica poput ZnO, TiO₂ ili Ag [3]. Međutim, hitozan je kruti i krhki polimer kojem je potrebno poboljšati fleksibilnost [4]. Jedan od načina je miješanjem sa značajno fleksibilnijim, biokompatibilnim polimerom poli(vinil-alkoholom) (PVA). PVA je topljiv u vodi, te u slučaju kada to nije poželjno svojstvo, topljivost se može modificirati umrežavanjem.

Polimeri se mogu miješati u otopinama i u rastaljenom stanju s ciljem miješanja na molekulskoj razini. Hoće li mješavina imati svojstva između ulaznih komponenata ili će ona biti bitno različita, ovisi isključivo o njihovoj mješljivosti [5]. Miješanje polimera kompleksna je disciplina, budući da su oni, termodinamički uvjetovano, neskloni miješanju. Razlog tome je što su polimeri intrinzično neuredni sustavi, pa im se miješanjem neće bitno povećati entropija. Da bi se različiti polimeri izmiješali mora postojati mogućnost stvaranja specifičnih interakcija između lanaca, pri čemu će doći do negativne promjene entalpije, odnosno negativne promjene Gibbsove slobodne energije [5]. Troškovi miješanja postojećih materijala obično su niži od troškova sinteze i ispitivanja novih polimera, pri čemu se posebna pažnja pridaje optimiranju svojstava mješavina.

Zbog ograničenih količina nafte, kao sirovine za polimere, danas su sve zanimljiviji polimeri iz obnovljivih izvora. No, s druge strane, nedostatak prirodnih polimera su loša mehanička svojstva, koja je moguće poboljšati upravo miješanjem s različitim polimerima. Ako se u netoksičnu polimernu matricu dodaju organske i/ili anorganske nanočestice, moguće je dobiti novi kompozitni materijal s dobrim mehaničkim svojstvima i dodatnim posebnim svojstvima poput antimikrobnog djelovanja, toplinske vodljivosti, samozacjeljivanja i slično.

Poli(vinil-alkohol) (PVA) sintetski je polimer, bez boje i mirisa, koji se dobiva hidrolizom poli(vinil-acetata). Molekulska masa varira između 20 000 i 200 000 Da. Topljiv je u vodi [6], biorazgradljiv, netoksičan i biokompatibilan [7], [8]. Karakteriziraju ga fleksibilnost i dobra

barijerna svojstva na kisik i ugljikov dioksid. Njegova svojstva čine ga pogodnim za primjenu u medicini, farmaciji, kao i u prehrambenoj, tekstilnoj i kozmetičkoj industriji [9], [10], [11], [12], [13]. Udio kristalne faze i svojstva ovog polimera ovise o molekulskoj masi, taktnosti i stupnju hidrolize. Prijelaz iz staklastog u gumasto stanje odvija se u temperaturnom intervalu 75 – 85 °C, a interval taljenja mu je 180 – 228 °C [9], [14]. Kristalizirani PVA stabilan je i kemijski inertan polimer [9]. Stupanj kristalnosti moguće je povećati ponavljanim ciklusima zamrzavanja na -20 °C i odmrzavanja [10]. Tako pripremljen polimer koristi se za prekrivanje rana, pripremu umjetnih organa, kontaktnih leća te kao osnova za dostavu lijekova u organizmu. Moguće ga je miješati s drugim polimerima i anorganskim nanočesticama [10].

Hitozan (CS) je linearni kopolimer koji se sastoji od statistički distribuiranog β -(1-4)-D-glukozamina (deacetilirani meri) i N-acetil-D-glukozamina (acetilirani meri) [15]. Ovaj kationski polisaharid dobiva se deacetilacijom hitina, prirodnog polisaharida kojeg proizvode mnogi živi organizmi. Hitin je drugi najrašireniji biopolimer na Zemlji. Usprkos velikoj raširenosti, glavni izvori hitina su školjke i rakovi. Hitozan u čvrstom stanju ima kristalastu strukturu. Neke vrste hitozana topljive su u vodi, a neke u kiselinama [16], [17]. Topljivost ovisi o molekulskoj masi i distribuciji acetilne skupine. Obično se otapa u octenoj kiselini, a koncentracija kiseline ovisi o količini hitozana koju treba otopiti [16]. Glavne prednosti hitozana su biokompatibilnost, netoksičnost, biorazgradljivost te antimikrobno djelovanje, međutim hitozan topljiv u vodi nema antimikrobno djelovanje, čak i pospješuje razvoj nekih bakterijskih kultura [17]. Hitozan s antimikrobnim učinkom prikladan je materijal za primjenu u kozmetičkoj, prehrambenoj, farmaceutskoj industriji te u biomedicini i poljoprivredi [5], [16].

Glavni nedostatak hitozana je krhkost, koja se može reducirati miješanjem s izrazito fleksibilnim PVA. Hitozan je mješljiv s PVA, što ga čini veoma atraktivnim materijalom [18], [19]. Doprinos negativnoj entalpiji miješanja proizlazi iz jakih vodikovih veza između PVA i CS [15]. Prednost ove mješavine je što su oba polimera biorazgradljivi. Mješljivost polimera može se analizirati elektronskim mikroskopom, različitim metodama spektroskopije, toplinskom analizom i inverzom plinskom kromatografijom [15]. Mješljivost se može analizirati i mjerenjem temperature staklastog prijelaza T_g te usporedbom s T_g ulaznih komponenata. Ukoliko je jedna komponenta kristalna, može se izmjeriti i niži temperaturni interval taljenja [20], [21]. Kod miješanja polimera u otopini s porastom udjela hitozana raste i viskoznost otopine [15]. S porastom udjela hitozana pada udio kristalne faze u PVA [5], [15], [22]. U primjeni karakterističnoj za ove materijale veoma je važna permeabilnost

malih molekula plina poput kisika, dušika ili CO₂. Dodatak hitozana utječe na permeabilnost PVA, s obzirom da mu smanjuje udio kristalne faze koja je u pravilu manje propusna za neke manje molekule.

Antimikrobno djelovanje hitozana gubi se pri neutralnoj pH vrijednosti podloge. Kako bi se poboljšala učinkovitost hitozana, dodaju se anorganske nanočestice s antimikrobnim djelovanjem poput nanočestica ZnO ili srebra (engl. Ag NPs) [23]. Više komponenata s antimikrobnim djelovanjem ima kumulativni učinak, uz širi spektar djelovanja. U biomedicinskim istraživanjima pokazalo se da kombinacija CS i nanočestica ZnO pozitivno utječe na brzinu zacjeljivanja rana. Poboljšanje rasteznih i barijernih svojstava hitozana primijećeno je nakon dodavanja nanočestica srebra [24].

Prednost anorganskih nanočestica pred molekulskim tvarima s antimikrobnim djelovanjem je njihovo jednostavnije umiješavanje u polimernu matricu, pri čemu je moguće regulirati oslobađanje čestica s površine, kako bi se produljilo njihovo djelovanje [25], [26]. Osim antimikrobnog učinka, dodavanjem nanočestica srebra, PVA polimernoj matrici poboljšava se čvrstoća i krutost, toplinska stabilnost, a raste i T_g [27]. Rastezna svojstva hitozana se također poboljšavaju dodavanjem nanočestica srebra, a osim toga poboljšavaju se i njegova barijerna svojstva [24]. Polimerni kompoziti s nanočesticama ZnO manje su istraženi od kompozita s nanočesticama srebra, međutim očekuje se da će u budućnosti ovaj jeftiniji i dostupniji materijal dobrih antimikrobnih svojstava imati širu primjenu [28], [29], [30]. Antimikrobna učinkovitost nanočestica ZnO raste sa smanjenjem veličine čestica [31].

Primjena opisanih mikrobiološki aktivnih materijala određena je ne samo njihovom aktivnošću, već i njihovim svojstvima. Uz njihov spektar djelovanja na bakterije i gljivice, bitno je optimirati i poznavati njihova mehanička i toplinska svojstva, kao i propusnost na plinove. Mehanička svojstva, apsorpcija energije i temperatura staklastog prijelaza polimera niže krutosti, poput PVA, izrazito su ovisna o brzini deformacije [12], odnosno pri dinamičkom opterećenju o frekvenciji. Struktura i svojstva materijala su povezani. Sposobnost materijala da priguši mehaničke vibracije naziva se unutarnjim trenjem, a posljedica je premještanja molekula. Molekule, odnosno njihovi dijelovi, pokreću se različitim frekvencijama. Kada se materijal uzbuđi mehanički, frekvencijom bliskom frekvenciji nekog od mehanizma kretanja, povećava se unutarnje trenje. Stoga se mehaničkom spektroskopijom mogu dobiti informacije o dinamici molekula. Svaka promjena u strukturi materijala vidljiva je u mehaničkom spektru. Dinamičko-mehanička analiza (DMA) jedna je od metoda mehaničke spektroskopije gdje se prisilnom frekvencijom ispituje pomak u fazi između naprezanja i deformacije pri određenoj

temperaturi. Dodatnim mjerenjima poput FTIR-a (infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom) ili DSC analize (diferencijalna pretražna kalorimetrija) mogu se upotpuniti informacije o strukturi i mehaničkim svojstvima u ovisnosti o temperaturi. DMA ispitivanja vlakana od mješavine PVA/CS provedena su u [32], dok ista nisu do sad objavljena ni za jedan oblik nanokompozita s dodatkom ZnO. Permeacija ovisi o stupnju kristalnosti, a u dostupnoj literaturi trenutno ne postoje istraživanja barijernih svojstava ovih sustava.

1.2. Ciljevi i hipoteze istraživanja

Ciljevi istraživanja su sljedeći:

1. Pripraviti jednolične filmove željene debljine od poli(vinil-alkohola) (PVA) i od polimernih mješavina PVA i hitozana različitih omjera, lijevanjem otopina u staklene kalupe. Kemijski umrežiti mješavine dodatkom GA.
2. Poboljšati rastezna i barijerna svojstva neumreženih polimernih filmova dodavanjem anorganskih nanočestica ZnO u različitim omjerima.
3. Analizom eksperimentalnih rezultata opisati promjenu strukture uslijed miješanja osnovnog polimera s hitozanom i ZnO te kemijskog umrežavanja.

Istraživanje se temelji na sljedećim hipotezama:

1. Dodavanjem anorganskih nanočestica ZnO u biokompatibilnu polimernu matricu moguće je poboljšati rastezna i barijerna svojstva nanokompozita.
2. Na sučelju nanočestica s polimernom osnovom nastat će međufaza smanjene pokretljivosti molekula. Ova promjena u strukturi biti će vidljiva kroz pomak temperaturnog intervala staklastog prijelaza u više temperaturno područje, širenje odgovarajućih relaksacijskih vrhova u dinamičko-mehaničkom spektru, te smanjenje intenziteta relaksacije.

1.3. Metodologija i plan istraživanja

Kako je glavni cilj ovog istraživanja bio odrediti utjecaj nanočestica ZnO i umrežavanja na strukturu i svojstva mješavine poli(vinil-alkohola) i hitozana, za provedbu eksperimenta pripremljeni su uzorci tankih filmova čistog PVA, polimerne mješavine PVA/CS te nanokompozita PVA/CS/ZnO. Polimerne mješavine umrežene su uz pomoć glutaraldehida. Čisti PVA bio je referentni materijal za usporedbu svojstava polimernih mješavina PVA/CS,

dok su mješavine PVA/CS bile referentni materijal za usporedbu svojstava polimernih nanokompozita PVA/CS/ZnO.

U svrhu ostvarivanja planiranih ciljeva te potvrđivanja navedenih hipoteza proveden je sljedeći plan i metodologija istraživanja koja se može podijeliti u tri faze.

U prvoj fazi istraživanja definirani su sastavi mješavine za pripremu PVA/CS filmova sa i bez nanočestica, postupkom lijevanja otopine u kalupe. Izrađeni su kalupi za pripravu kompozitnih filmova postupkom lijevanja.

Za polimernu osnovu korišten je poli(vinil-alkohol), prosječne molekulske mase 89 000 – 98 000 Da, koji je preko 99 % hidroliziran. PVA visokog stupnja hidrolize odabran je zato što se s porastom stupnja hidrolize poboljšavaju njegova mehanička svojstva te pogodnost za pripremu filmova. PVA je otopljen u vodi višesatnim miješanjem na magnetnoj miješalici pri temperaturi od 80 °C, nakon čega je otopina izlijevana u kalupe. Gotovi filmovi su analizirani na DMA uređaju s ciljem optimiranja parametara pripreme i sušenja uzoraka te DMA mjerenja za ovu vrstu materijala.

Hitozan, niske molekulske mase (90 000 – 190 000 Da), deacetiliran 75 – 85 %, otopljen je u razrijeđenoj octenoj kiselini. Odabran je hitozan niske molekulske mase zato što s padom molekulske mase raste njegova mješljivost s PVA. Također hitozan niske molekulske mase ima nisku viskoznost te je sukladno tome pogodniji za pripremu filmova. Visoki stupanj deacetilacije doprinosi jačem antimikrobnom djelovanju hitozana. Hitozan je otopljen u razrijeđenoj octenoj kiselini višesatnim miješanjem na magnetnoj miješalici, pri sobnoj temperaturi.

Iz tih dviju otopina (vodena otopina PVA i otopina CS u razrijeđenoj octenoj kiselini) pripravljena je PVA/CS polimerna mješavina. Dodavanjem glutaraldehida, kao umrežavala, modificirana su svojstva mješavine. Iz otopine PVA/CS mješavine pripremljeni su filmovi, lijevanjem otopine u kalupe.

U drugoj fazi istraživanja u pripremljenu PVA/CS mješavinu dodane su anorganske nanočestice (ZnO) te je homogenizacijom u ultrazvučnoj kupelji postignuta dobra raspršenost čestica u mješavini. Iz PVA/CS/ZnO mješavine pripremljeni su kompozitni filmovi lijevanjem mješavine u kalupe. Uz pomoć mikroskopa atomskih sila te pretražnog elektronskog mikroskopa analizirana je mikrostruktura dobivenih filmova, kao i distribucija nanočestica u matrici.

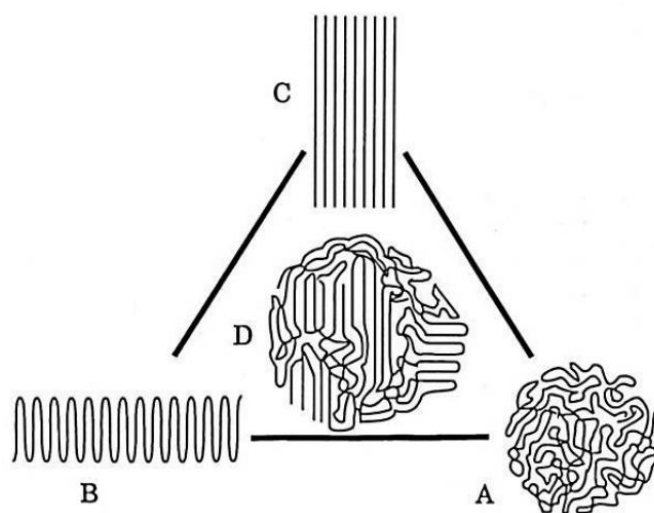
U trećoj fazi istraživanja provedena je dinamičko-mehanička analiza na uzorcima PVA/CS filmova sa i bez dodataka nanočestica te prije i poslije umrežavanja polimera. Istražen je utjecaj

nanočestica i umrežavanja na dinamiku makromolekula. Tijekom DMA ispitivanja mjeren je dinamički modul elastičnosti i faktor prigušenja $\tan \delta$ u željenom temperaturnom intervalu, pri odgovarajućoj frekvenciji te je na temelju analize mehaničkog spektra dobiven detaljniji uvid u utjecaj nanopunila na strukturu i svojstva matrice. Stupanj kristalnosti analiziran je uz pomoć DSC (diferencijalna pretražna kalorimetrija) analize. Uz dinamičko-mehaničku analizu ispitan je i utjecaj nanočestica i umreženosti na permeaciju malih molekula dušika kroz dobivene kompozitne filmove.

2. POLIMERNI MATERIJALI

2.1. Struktura polimernih materijala

U čvrstom stanju polimeri mogu imati različite stupnjeve uređenosti strukture, od uređenosti bliskog poretka (amorfne strukture), koja postoji u kapljevinama i amorfnim čvrstim tvarima, do potpune trodimenzionalne uređenosti dalekog poretka u kristalima (kristalne strukture) [33]. Između te dvije krajnosti uređenosti strukture (bliskog i dalekog poretka), postoje mnogi međustupnjevi uređenosti, pa se takva uređenost naziva kristalasta struktura i karakteristična je za polimere (slika 2.1).



Slika 2.1 Shematski prikaz morfološke građe polimernih tvari: A – amorfno; B – savijeno, kristalno; C – izduženo, kristalno; D – amorfno-kristalno područje [34]

Ispod staklišta amorfni polimeri su u staklastom stanju, gdje su spriječeni procesi promjene mjesta cijele makromolekule (makrobraunovo gibanje) i toplinsko gibanje segmenata lanaca i bočnih skupina jedne makromolekule (mikrobraunovo gibanje) [35]. Makromolekule su sklopčane, a moguće su samo rotacije i vibracije oko ravnotežnog položaja. U ovom stanju materijal je tvrd i krhak.

Zagrijavanjem amorfna faza polimera prelazi iz staklastog u gumasto stanje, gdje je omogućeno toplinsko gibanje segmenata lanaca i bočnih skupina makromolekule (mikrobraunovo gibanje). U ovom stanju materijal je fleksibilan zbog gibanja segmenata u amorfnom području. Daljnjim zagrijavanjem, ukoliko polimer nije umrežen, dolazi do taljenja, pri čemu je promjena mjesta cijele makromolekule, omogućena oslobađanjem sekundarnih veza. Kemijski umreženi polimeri ne mogu teći zato što se umrežavanjem sprječava gibanje jedne molekule uz drugu.

Gibanje pojedinih segmenata ili čitavih makromolekula naziva se relaksacija. Pojam relaksacije opisuje smanjenje naprezanja pri nekom istezanju, uslijed gibanja molekula u energijski povoljnije položaje. Budući da na prijelaz stanja, koji je povezan s molekulskim gibanjima, utječu kinetički faktori, a ne isključivo termodinamički faktori, oni se nazivaju relaksacijski prijelazi [36]. Proučavanje ovih relaksacija te njihovo podrijetlo od velike su važnosti, zato što relaksacijski procesi (pored toplinskih svojstava) direktno utječu na mehanička, optička, električna i difuzijska svojstva polimera. Glavni prijelaz kod amorfni polimera je staklasti prijelaz, često označavan njegovom karakterističnom temperaturom kao T_g , ili kao α relaksacija. Ostale relaksacije koje se javljaju pri temperaturama ispod T_g , označavaju se po redu, prema intenzitetu djelovanja, kao β , γ i δ relaksacije [37]. Te relaksacije nisu tako jako izražene kao α relaksacija. Ne pokazuju svi polimeri više vrsta relaksacija. Kristalasti polimeri, u temperaturnom rasponu od temperature ukapljenog dušika (-196 °C) do tališta, pokazuju barem tri relaksacijska procesa.

Prijelaz polimera iz staklastog u gumasto stanje određuje fizikalna svojstva polimernog materijala i područje njegove uporabe. Staklište ovisi o nizu čimbenika kao što su struktura ponavljane jedinice, molekulska masa, stupanj kristalnosti, slobodni volumen, međumolekulske sile, itd. [35], [36], [37]. Na primjer, što je veći slobodni volumen, više je prostora za gibanje makromolekula, pa je staklište niže. Poznato je i da staklište pada sa smanjenjem molekulske mase. Ako je molekulska masa manja, polimerni lanac je kraći, povećava se broj krajeva lanca i slobodni volumen, pa je stoga lakša rotacija segmenata lanca, a samim time i niže staklište. Isto tako, što su međumolekulske privlačne sile slabije, to je potrebno manje toplinske energije za gibanje segmenata, pa je i T_g niži.

Talište je fazni prijelaz pri kojem kristalni polimer prelazi u polimernu talinu. Talište kristalne faze i staklište za amorfne polimere označuju granično područje njihove primjene [34].

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i dinamičko-mehanička analiza (DMA) metode su toplinske analize materijala. Pomoću njih se može karakterizirati staklasti prijelaz i talište koji određuju prijelaze stanja polimera te odrediti strukturne parametre poput stupnja kristalnosti i temperature kristalizacije [36]. DSC metoda može odrediti glavne prijelaze stanja, međutim ne može odrediti manje prijelaze koji nastaju ispod T_g , zbog vrlo malih toplinskih učinaka povezanih s njima. Isto tako, DSC metoda nije pogodna za razumijevanje molekulskog podrijetla ovih prijelaza. Iz tog razloga, koriste se druge metode, poput DMA, za identifikaciju faznih prijelaza i za karakterizaciju dinamike makromolekula. Obje metode (DMA i DSC) detaljno su opisane u poglavljima 5.10.1 i 5.10.2.

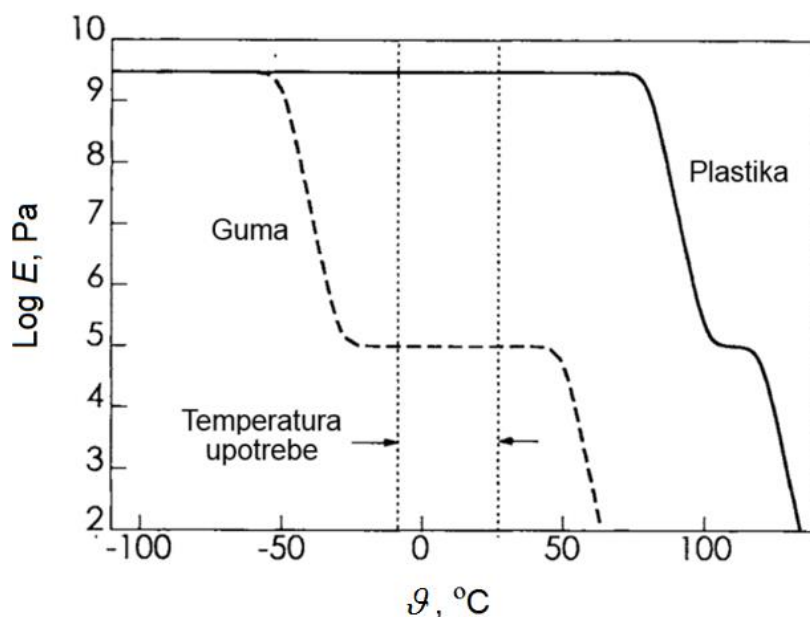
Zanimljiva svojstva koja pokazuju polimerni materijali posljedica su veličine molekula od kojih se sastoje i načina na koje su one međusobno povezane. Njihova mnoga povoljna svojstva upravo su rezultat jakih međumolekulskih sila, koje rastu s poratom duljine polimernog lanca. Neka svojstva polimernih materijala opisana su u nastavku.

2.2. Viskoelastičnost

Mehanička svojstva polimernih materijala uvjetovana su njihovim viskoelastičnim ponašanjem. Viskoelastično ponašanje opisuje se kao kombinacija elastičnog i viskoznog odziva [38]. Pri djelovanju neke vanjske sile idealno čvrsto tijelo imati će elastični odziv, tj. prestankom djelovanja sile materijal će se vratiti u prvobitno stanje, bez gubitka (vrijedi za slučaj manjih naprezanja u elastičnom području, prije prelaska u plastično područje). S druge strane, idealna kapljevina će imati viskozni odziv, tj. prestankom djelovanja sile u materijalu će ostati trajna (nepovratna) deformacija. Viskoznost je rezultat difuzije atoma ili molekula unutar amornog materijala [35]. Polimerni materijali se ponašaju viskoelastično, što znači da posjeduju i elastičnu i viskoznu komponentu [39]. Prema tome, pri djelovanju neke vanjske sile polimerni materijali neće imati čisti elastični odziv (kao idealno čvrsto tijelo), niti čisti viskozni odziv (kao idealna kapljevina), već će njihov odziv biti kombinacija te dvije pojave.

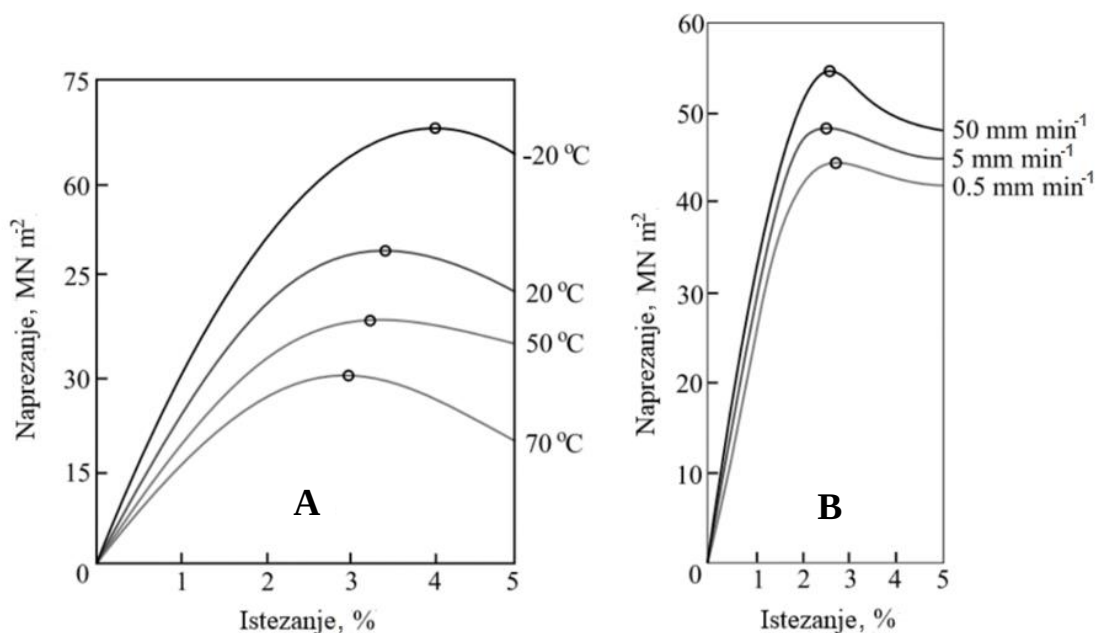
Viskoelastično ponašanje pokazuje većina materijala, i metali, i biološka tkiva i polimeri [38]. Ipak, kod meko kondenziranih tvari, u koje se ubrajaju i polimeri, viskoelastični efekt je najizraženiji. Sa stajališta viskoelastičnosti polimerni materijali se opisuju prema tome koji je efekt dominantniji (elastični ili viskozni). Ukoliko je dominantnija elastična komponenta onda je riječ o viskoelastičnom čvrstom tijelu (polimerna tvorevina), a ako je dominantnija viskozna komponenta onda se radi o viskoelastičnoj kapljevini (polimerna talina).

Ponašanje meko kondenziranih tvari, pa tako i polimera, izrazito je ovisno o temperaturi i vremenskoj skali (frekvenciji) na kojoj se promatra [38]. Svojstva polimera sklona su varijacijama već pri malim promjenama temperature. Većina čvrstih polimernih materijala pri sobnoj temperaturi ima izraženiju elastičnu komponentu, dok se pri višim temperaturama, a pogotovo pri staklastom prijelazu, njihovo ponašanje mijenja [40]. Poznato je da je modul elastičnosti funkcija temperature. Kod polimernih materijala s povećanjem temperature, modul se smanjuje, i to čak za nekoliko redova veličine (slika 2.2) [41].



Slika 2.2 Shematski prikaz odnosa modula i temperature za plastiku i gumu, na širem temperaturnom području [35]

U obzir treba uzeti i vremensku varijablu, zato što je kod viskoelastičnih materijala odnos između opterećenja i deformacije vremenski ovisan [40]. Prilikom opterećenja na kratkoj vremenskoj skali dominantniji će biti elastični odziv, dok će na dugoj vremenskoj skali dominantniji biti viskozni odziv. Prema tome, modul elastičnosti je uz temperaturu, također i funkcija vremena. Na slici 2.3 prikazani su klasični dijagrami naprezanje-istezanje za polimerne materijale, u ovisnosti o temperaturi i brzini ispitivanja.



Slika 2.3 Dijagrami naprezanje-istezanje za polimerne materijale; (A) u ovisnosti o temperaturi; (B) u ovisnosti o brzini ispitivanja [41]

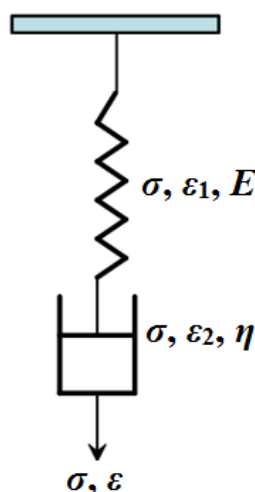
Osim temperature i vremenske skale na viskoelastičnost utječu još i razne strukturne varijable poput stupnja kristalnosti, stupnja umreženosti i molekulske mase [42]. Polimeri imaju kristalastu strukturu (kombinacija kristalnog i amornog područja). Kristalni dio će reagirati uglavnom elastično, dok će kod amornog viskozna komponenta biti puno značajnija.

Osim što viskoelastičnost utječe na svojstva polimera u čvrstom stanju, veoma je važna i zbog ponašanja polimernih talina pri preradi, zbog tečenja i ispunjavanja kalupa. Prilikom naprezanja viskoelastičnog materijala mogu se uočiti tri deformacijska odziva: početni trenutni elastični odziv, vremenski ovisna odgođena elastičnost (potpuni oporavak) i viskozno, nepovratno tečenje [40]. Eksperimentalni dokazi za viskoelastičnost su puzanje, relaksacija i mehaničko prigušivanje. Prema tome, eksperimentalno, viskoelastičnost je popraćena puzanjem, relaksacijom naprezanja i dinamičko mehaničkim odzivom (modul pohrane i modul gubitka) [42].

Viskoelastično ponašanje polimera posljedica je premještanja i istezanja molekula [38]. Svakom pokretanju molekula odgovara određeno vrijeme relaksacije. Da bi se opisalo viskoelastično ponašanje, koriste se mehanički modeli, koji omogućuju matematičku i fizikalnu predodžbu viskoelastičnosti i razumijevanje procesa puzanja, istezanja i relaksacije.

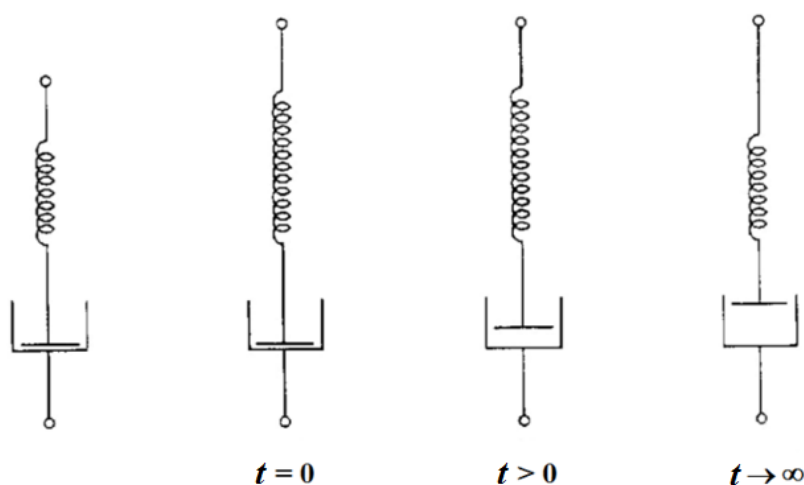
Matematičke jednadžbe za opisivanje ponašanja viskoelastičnih materijala mogu se izvesti korištenjem jednostavnih mehaničkih modela koji se sastoje od opruge i prigušnice [35], [37], [40], [42]. To su veoma grubi i pojednostavljeni modeli, ali su zbog svoje zornosti veoma korisni. Elastično ponašanje idealno čvrstog tijela opisuje se Hookovim modelom. Osnovni element Hookovog modela je linearna elastična opruga koja predstavlja konstruktivni elastični element. Hookeov zakon kaže da je deformacija opruge linearno povezana sa silom ili naprezanjem koje djeluje na oprugu [41]. Osnovno obilježje opruge je njena krutost, koja se predodžuje modulom elastičnosti. Ako na oprugu djeluje naprezanje, dolazi do njene deformacije. S druge strane, viskozno ponašanje idealne kapljevine opisuje se Newtonovim modelom [41]. Osnovni element Newtonovog modela je prigušnica (cilindrični klip koji se giba u spremniku ispunjenom viskoznom kapljevnom) koja predstavlja konstruktivni viskozni element. Općenito, Newtonov zakon kaže da je viskoznost linearno proporcionalna brzini deformiranja, tj. brzini promjene njene deformacije u vremenu [43].

Maxwellov model je jedan od najjednostavnijih modela za opisivanje viskoelastičnog ponašanja. Sastoji se od opruge i prigušnice, spojenih serijski (slika 2.4).



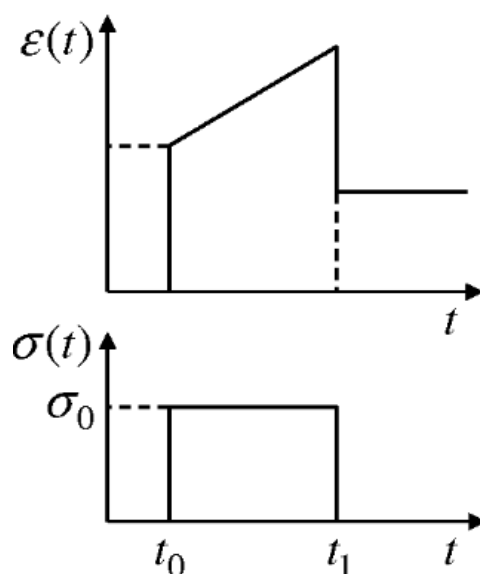
Slika 2.4 Maxwellov model viskoelastičnosti [40]

Hookeov element (opruga) opisuje elastični odziv, dok Newtonov model (prigušnica) opisuje viskozni odziv. Kod Maxwellovog modela, tijekom rasteznog opterećenja, opruga trenutno preuzima kompletno istezanje ($t = 0$), a prigušnica se postupno isteže i smanjuje naprezanje opruge ($t > 0$), sve dok ne dođe do relaksacije ($t \rightarrow \infty$), kada je prigušnica istegnuta do kraja, a opruga se vraća u prvobitno stanje (slika 2.5).



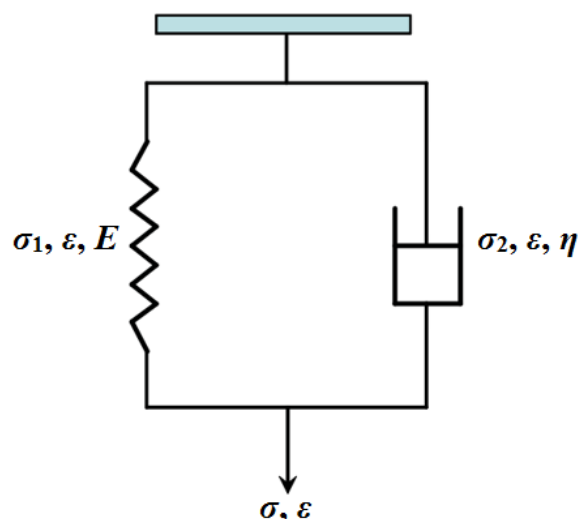
Slika 2.5 Maxwellov model viskoelastičnog odziva tijekom rasteznog opterećenja [41]

Deformacija raste linearno s vremenom i teži u beskonačnost. Kada dođe do relaksacije, prigušnica je istegnuta do kraja, a opruga se vraća u prvobitno stanje. Što je veće vrijeme relaksacije, naprezanje će opadati sporije. Ovaj model dosta dobro opisuje relaksaciju, ali loše opisuje puzanje [41]. Naime, kod većine realnih viskoelastičnih materijala brzina puzanja, tj. brzina porasta deformacije opada s vremenom, a sami iznos deformacije najčešće teži nekoj konačnoj vrijednosti. Kod Maxwellovog modela brzina puzanja je konstantna, a deformacija raste bez ograničenja (slika 2.6) [35], [37].



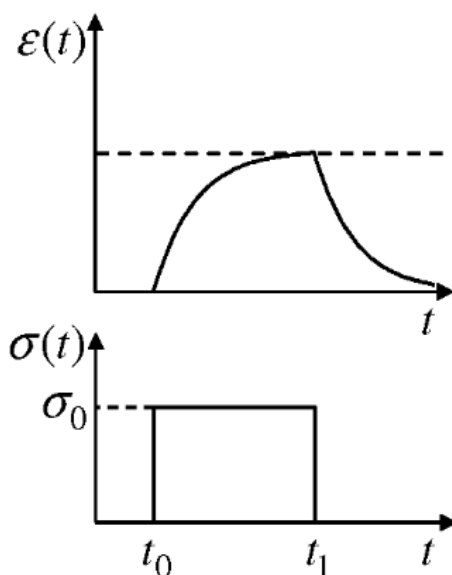
Slika 2.6 Odziv deformacije pri konstantnom naprezanju za Maxwellov model [44]

Voigt-Kelvinov model sastoji se od opruge i prigušnice, spojenih paralelno (slika 2.7).



Slika 2.7 Voigt-Kelvinov model viskoelastičnosti [40]

Kod ovog modela, tijekom rasteznog opterećenja, i opruga i prigušnica se jednako istežu ($t = 0$). Brzina porasta deformacije se s vremenom smanjuje ($t > 0$), a njezin iznos teži nekoj konačnoj vrijednosti ($t \rightarrow \infty$). Iz tog razloga, ovaj model jako dobro opisuje puzanje, ali s druge strane, ne može opisati relaksaciju, jer naprezanje s vremenom ostaje konstantno (slika 2.8) [35], [37].



Slika 2.8 Odziv deformacije pri konstantnom naprezanju za Voigt-Kelvinov model [44]

S obzirom da ovi modeli mogu opisati samo jednu pojavu (ili puzanje ili relaksaciju), oni nisu pogodni za opisivanje ponašanja realnih materijala. Modeliranje mehaničkih modela je izrazito kompleksno i da bi se što bolje i što jasnije opisalo viskoelastično ponašanje realnih materijala, potrebno je kombinirati više opruga i više prigušnica, odnosno koristiti višeparametarske viskoelastične modele.

Za primjenu polimernih materijala potrebno je poznavati njihovo viskoelastično ponašanje u uvjetima dinamičkog opterećenja. Kod dinamičkih ispitivanja prati se prigušivanje materijala, odnosno gubitak energije uslijed dinamičkog opterećenja. Viskoelastično ponašanje polimera u uvjetima dinamičkog opterećenja, analizira se pomoću DMA metode.

2.3. Permeacija

Prijenos tvari kroz polimerni materijal obično se, s obzirom na njihovu primjenu, razmatra kroz tri procesa [45]:

- permeaciju jednostavnih plinova (kisik, vodik, CO₂, zrak) kroz tanki polimerni sloj (filmovi i zaštitni premazi),
- permeaciju organskih para i kapljevina (važno kod plastičnih boca),
- otapanje polimera djelovanjem otapala

Permeacija je propuštanje plinova i para (tzv. permeanata) kroz homogeni materijal. Većina istraživanja vezana uz permeaciju usmjerena su ili na pronalaženje membrane koja će propuštati

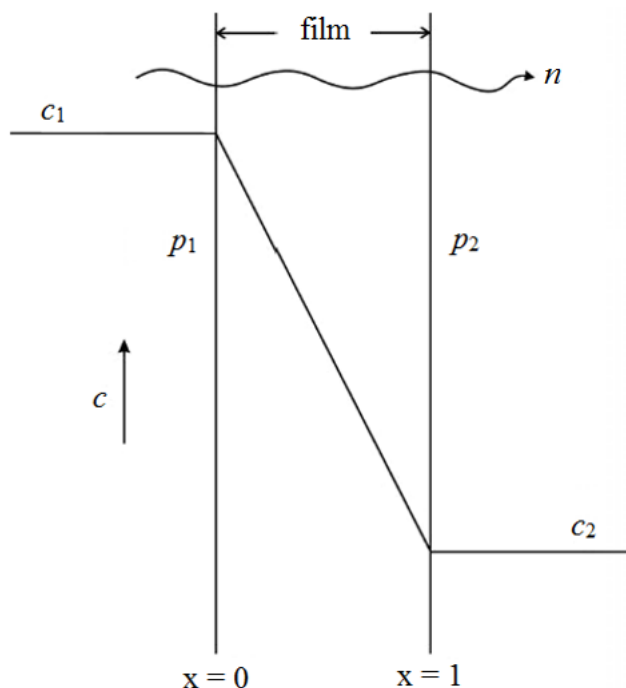
određenu vrstu i količinu permeanata ili na pronalaženje barijere koja će usporiti ili u potpunosti spriječiti prolaz permeanata.

Permeacija može značajno utjecati na trajnost polimernog proizvoda, jer proizvod može dobiti ili izgubiti sastojke ili pak ostvariti neželjene kemijske reakcije s propusnim tvarima. Neki od tih primjera su gubitak vode i CO₂, upijanje vlage kod suhih proizvoda ili pak oksidacija proizvoda osjetljivih na kisik [45]. Svi ti primjeri imaju utjecaj na vijek trajanja proizvoda i iz tog razloga veoma je važno poznavati permeaciju polimera, osobito kod njegove uporabe kao ambalažnog materijala za pakiranje hrane. Jedan od najpoznatijih primjera važnosti poznavanja parametara permeacije je kod uporabe amornog poli(etilen-tereftalata) (PET) za izradu boca za vodu i gazirana pića. Osnovni zahtjev tog ambalažnog materijala je zadržati CO₂ i vodu u boci, a spriječiti ulaz kisika. Barijerna svojstva PET-a nisu zadovoljavajuća, pa se nepropusnost takvih boca poboljšava oslojavanjem vanjskog ili unutrašnjeg sloja PET-a s nepropusnim materijalom, poput poli(vinil-alkohola) (PVA) ili izradom višeslojnih boca. Kombinacija PVA i PET-a za izradu boca prikazana je i objašnjena u poglavlju 3.1.4. Permeacija je također važna kod difuzije kisika kroz mekane kontaktne leće te kod primjene polimernih membrana za separacijske procese [45].

Tri su osnovna parametra permeacije: permeabilnost ili propusnost P , sorpcija S i difuzivnost D [45]. Navedeni parametri permeacije povezani su izrazom:

$$P = S \cdot D \quad (2.1)$$

Proces permeacije započinje sorpcijom plina na površini polimernog materijala, nakon čega slijedi spora difuzija kroz polimerni materijal te se na kraju plin desorbira na suprotnoj površini polimernog materijala isparavanjem ili se uklanja nekim drugim mehanizmom (slika 2.9).



Slika 2.9 Shematski prikaz permeacije kroz polimerni film [45]

Permeabilnost P je pokazatelj količine permeanata (plina ili pare) n koja prođe kroz sloj polimernog materijala poznate površine i debljine u određenom vremenu, kada između obiju strana materijala postoji razlika parcijalnih tlakova (p_1 i p_2), zbog čega postoji stalna izmjena permeanata između unutarnje i vanjske strane materijala. Općenito, polimeri su materijali niske gustoće te su zbog toga relativno propusni.

Volumen plina koji, pri standardnom tlaku i temperaturi (STT), u stacionarnom stanju, tijekom određenog vremena, pri razlici tlakova, prođe kroz određenu površinu poznate debljine, računa se prema izrazu:

$$V = P \frac{A \cdot t \cdot \Delta p}{l} \quad (2.2)$$

gdje je:

V – volumen plina,

P – permeabilnost (propusnost),

A – površina materijala,

t – vrijeme,

Δp – razlika tlakova,

l – debljina materijala.

Iz jednadžbe 2.2 može se izraziti permeabilnost P , pa se dobiva sljedeće:

$$P = \frac{V \cdot l}{A \cdot t \cdot \Delta p} \quad (2.3)$$

Prema SI sustavu jedinica, permeabilnost ima sljedeći zapis:

$$P = \left[\frac{\text{cm}^3(\text{STT}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right] \quad (2.4)$$

U praksi se često nalazi zapis:

$$P = \left[\frac{\text{cm}^3(\text{STT}) \cdot 100 \mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}} \right] \quad \text{ili} \quad P = \left[\frac{\text{cm}^3(\text{STT}) \cdot \mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa}} \right] \quad (2.5)$$

gdje permeabilnost P pokazuje koliko cm^3 permeanta, pri standardnim okolnostima, pri padu tlaka od jednog kPa, prođe s jedne na drugu stranu stijenke površine 1 m^2 i debljine $1 \mu\text{m}$ tijekom 1 dana, pri $23 \text{ }^\circ\text{C}$ i 85 % relativne vlažnosti zraka [45].

Kod velike većine polimera permeabilnost iznosi od 10^{-11} do $10^{-16} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1})$.

Osim SI mjernih jedinica, za izražavanje permeabilnosti često se koristi mjerna jedinica:

$$P = [\text{barrer}] \quad (2.6)$$

gdje je [46]:

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STT}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (2.7)$$

Sorpcija, tj. konstanta ravnoteže sorpcije S (engl. *sorption equilibrium constant* ili *solubility constant*) je količina tvari (permeanata) po jedinici volumena otapala (polimera), c , u ravnoteži s parcijalnim tlakom p [45]. Ovisnost tih veličina definirana je Henrijevim zakonom:

$$Sp = c \quad (2.8)$$

Za jednostavne plinove, sorpcija se izražava u cm^3 , pri standardnoj temperaturi i tlaku po cm^3 polimera i po tlaku od 1 bara. Pretvorbom u SI mjerne jedinice slijedi da je:

$$S = 1 \frac{\text{cm}^3(\text{STT})}{\text{cm}^3 \text{bar}} = 10^{-5} \frac{\text{m}^3(\text{STT})}{\text{m}^3 \text{Pa}} \quad (2.9)$$

Za organske pare sorpcija S se izražava masom po masi polimera, pri ravnotežnom tlaku para.

Difuzivnost, tj. konstanta difuzije D , je količina permeanata n koja u jednoj sekundi prođe kroz jediničnu površinu A , pod utjecajem gradijenta koncentracije (dc/dx) [45]. Difuzivnost je definirana Fickovim zakonom:

$$\frac{dn}{dt} = DA \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (2.10)$$

Mjerna jedinica za difuzivnost je $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Općenito, difuzija je gibanje čestica u kapljevitom i plinovitom mediju, s mjesta veće koncentracije ili većeg parcijalnog tlaka na mjesto manje koncentracije ili manjeg parcijalnog tlaka, pri nekoj određenoj temperaturi. Difuzija je spontani, ireverzibilni proces koji se odvija sve dok se koncentracije ili parcijalni tlakovi ne izjednače. Nakon završetka procesa difuzije dolazi do izjednačavanja koncentracije svih sustava koji su sudjelovali u procesu difuzije. Koncentracija ne utječe na brzinu odvijanja procesa, već brzina ovisi o temperaturi, viskoznosti medija i veličini čestica.

Difuzijski procesi mogu se podijeliti na stacionarne i nestacionarne. Stacionarna difuzija odvija se pri konstantnoj brzini, što znači da je tijekom difuzije broj atoma i molekula preko određene površine konstantan s vremenom. To znači da je kroz sustav $dc/dx = \text{konstanta}$ i $dc/dt = 0$.

Nestacionarna difuzija je proces koji je ovisan o vremenu, tj. brzina difuzije je funkcija vremena. Prema tome dc/dx se mijenja s vremenom i dc/dt je različit od nule. Oba načina difuzije matematički su objašnjena Fickovim zakonima difuzije.

Ovisnost permeabilnosti, sorpcije i difuzivnosti o temperaturi, definirana je Arrheniusovom jednačinom:

$$P = P_0 e^{-\Delta E_p / RT} \quad (2.11)$$

$$S = S_0 e^{-\Delta H_s / RT} \quad (2.12)$$

$$D = D_0 e^{-\Delta E_D / RT} \quad (2.13)$$

gdje je:

ΔE_p – prividna aktivacijska energija permeacije,

ΔH_s – entalpija sorpcije,

ΔE_D – aktivacijska energija difuzije.

Permeacija polimera, osim o difuziji i topljivosti permeanata, ovisi i o strukturnim značajkama polimera, poput polarnosti, stupnja kristalnosti, orijentacije, složenosti bočnih skupina, prisutnosti i vrsti punila, te o vlažnosti okolnog medija [45]. Prijenos tvari kroz polimer ovisi i o gibanju polimernih segmenata te o slobodnom volumenu. Prijenos tvari će biti lakši kroz polimerne sustave s većom pokretljivošću segmenata te većim slobodnim volumenom. Pri temperaturama iznad temperature staklastog prijelaza, permeabilnost se značajno povećava zbog porasta slobodnog volumena i veće pokretljivosti polimernih segmenata. Orijehtacija i poravnanje polimernih lanaca (uređena struktura) smanjuju permeabilnost. Polimeri s visokim stupnjem kristalnosti manje su propusni, jer njihova sređena struktura ima manje slobodnog

volumena kroz koje mogu proći plinovi. Općenito, permeabilnost se smanjuje od elastomera preko amorfних do kristalastih polimera. Isto tako, kod polimera koji je dobiven postupkom ekstruzije polimerni lanci orijentirani su u smjeru ekstruzije, te će on imati manju permeabilnost od istog takvog polimera dobivenog postupkom lijevanja. Vлага i vodena para također utječu na hidrofilne polimere, povećavajući im slobodni volumen, a samim time i permeabilnost.

Mjerenje permeabilnosti provodi se raznim metodama, a jedna od najčešćih je *time-lag* metoda koja je detaljno opisana u poglavlju 5.10.6.

2.4. Biorazgradljivi polimerni materijali

Onečišćenje uzrokovano sintetskim polimerima predstavlja sve veći problem, ali i potencijalnu opasnost za okoliš i zdravlje ljudi. Brojna istraživanja dokazuju da upravo polimerni materijali čine najveći udio ukupnog odbačenog otpada te su u kategoriji čvrstog otpada okarakterizirani kao najveći okolišni zagađivači [47]. Konvencionalni sintetski polimeri nisu biorazgradljivi zbog dugih lanaca makromolekula u strukturi koji su međusobno previše dobro povezani da bi ih mikroorganizmi mogli razdvojiti i razgraditi [48]. Upravo je prepoznavanje problema onečišćenja okoliša uzrokovanih sintetskim polimerima dovelo do potrage za alternativnim biorazgradljivim materijalima [49].

Iz tog razloga, u zadnjih nekoliko desetljeća polimeri iz prirodnih izvora privlače sve veću pažnju zato što su biorazgradljivi i ekološki prihvatljivi [47]. Također, postoji i veliki broj sintetskih polimera koji posjeduju svojstvo biorazgradljivosti te na taj način nisu opasni za okoliš i zdravlje ljudi. Takvi, biorazgradljivi polimeri predstavljaju relativno novo područje u znanosti polimera te su pogodni za široko područje primjene u svakodnevnom životu.

Biorazgradnja je vrsta razgradnje materijala izazvana djelovanjem mikroorganizama kao što su bakterije, gljivice i alge. Općenito, biološkom razgradnjom smatra se svaka razgradnja koja uključuje biološku aktivnost [47]. Proces biorazgradnje može biti aeroban ili anaeroban. Aerobna biorazgradnja odvija se uz prisustvo kisika, pri čemu se stvara ugljikov dioksid. S druge strane, anaerobna razgradnja odvija se bez prisutnosti kisika, a umjesto ugljikova dioksida stvara se metan. Proces pretvorbe biorazgradljivog materijala u ugljikov dioksid, metan, vodu, minerale i ostatke biomase naziva se mineralizacija [47], [48]. Mineralizacija je potpuno završena kada se sav biorazgradljivi materijal potroši, a sav ugljik pretvori u ugljikov dioksid ili metan. Brzina razgradnje ovisi o kemijskom sastavu materijala, o osnovnoj sirovini te o okolini (temperaturi, vlažnosti i broju mikroorganizama). Biorazgradljivim materijalima

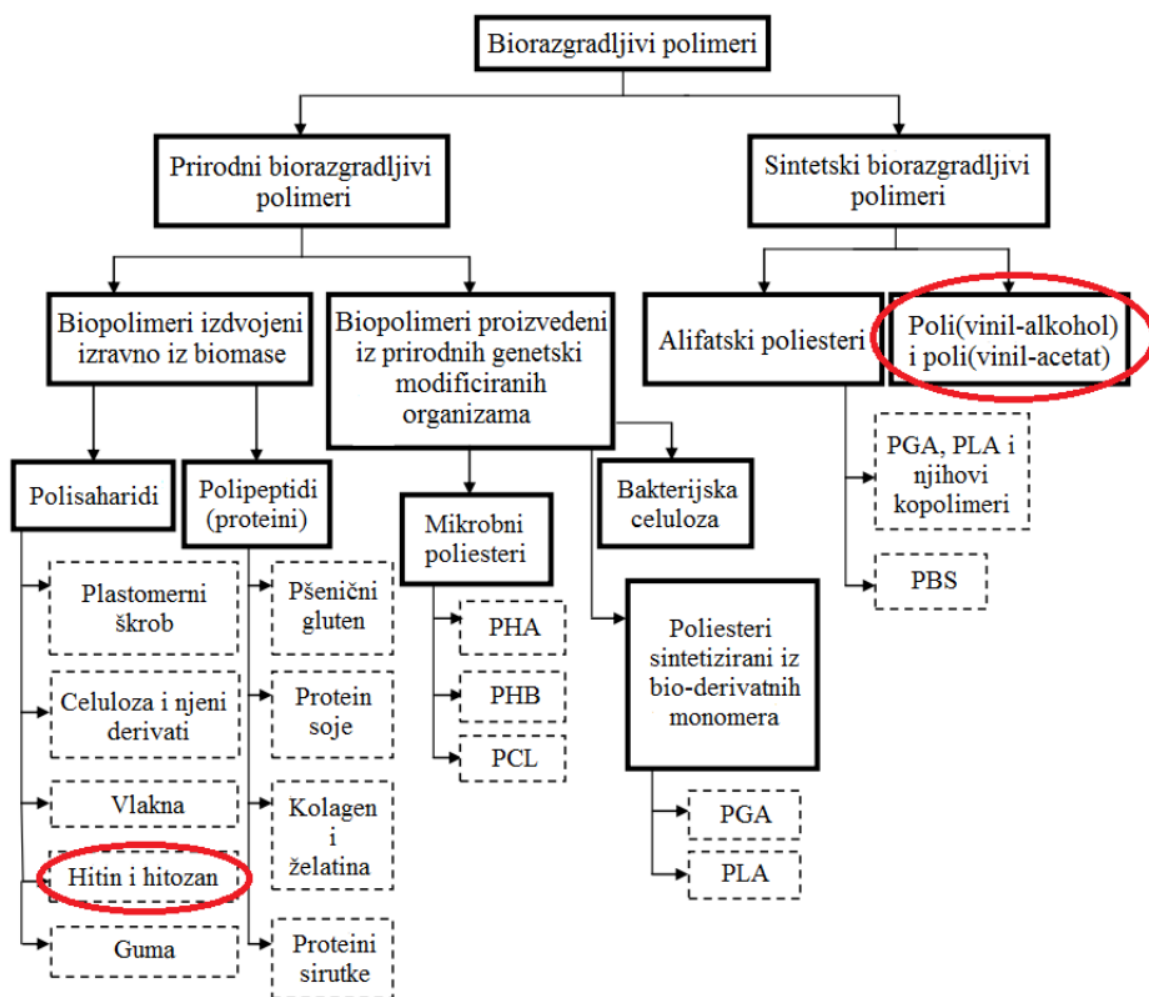
nazivaju se oni koji imaju dokazanu sposobnost razgradnje unutar jedne godine nakon odbacivanja u okoliš [47].

Biorazgradljivi polimerni materijali su svi oni polimerni materijali (prirodni i sintetski) koji imaju sposobnost razgradnje u biološkoj okolini, uz djelovanje mikroorganizama [48], [50]. Općenito, razgradnja polimera predstavlja sve one procese u materijalu koji umanjuju njegova uporabna svojstva, a rezultat su promjene u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi. Polimerni materijali mogu se razgraditi djelovanjem mikroba, foto razgradnjom ili kemijskom razgradnjom. Prirodni polimeri (proteini, polisaharidi, nukleinske kiseline) se u biološkim sustavima razgrađuju oksidacijom i hidrolizom. Postoji nekoliko faktora koji utječu na razgradnju polimera, a najvažniji od njih su struktura, morfologija, molekulska masa, zračenje i kemijsko tretiranje materijala [51].

Najčešća područja primjene biorazgradljivih polimernih materijala su medicina, farmacija, poljoprivreda te ambalažna industrija [52]. U ambalažnoj industriji sve se češće koriste biorazgradljivi polimerni materijali s ciljem smanjenja količine otpada. U poljoprivredi biorazgradljivi polimerni materijali se najčešće koriste za izradu biorazgradljivih pokrovnih folija, te za kontrolirano otpuštanje poljoprivrednih kemikalija (pesticida, gnojiva i hranjivih tvari) koje mogu biti otopljene u polimernoj matrici [52]. Za primjenu u medicini i farmaciji biorazgradljivi polimeri moraju posjedovati i svojstvo biokompatibilnosti. Biokompatibilnost je sposobnost materijala da u dodiru sa živim tkivom ne izaziva oštećenja tkiva ili toksične, upalne i alergijske reakcije organizma. Biokompatibilni polimerni materijali su prirodni ili sintetski polimeri koji se koriste kako bi zamijenili dio živog organizma ili kako bi obavljali specifičnu funkciju u neposrednom kontaktu sa živim tkivom [53]. Prirodni biorazgradljivi polimeri se u medicini koriste preko tisuću godina, dok je primjena sintetskih biorazgradljivih polimera počela prije pedesetak godina. Osim navedenih glavnih područja primjene, biorazgradljivi polimerni materijali koriste se još i u autoindustriji, elektrotehnici i građevinskoj industriji.

Biorazgradljivi polimerni materijali mogu se podijeliti prema kemijskom sastavu, podrijetlu i načinu sinteze, vrsti obrade, ekonomičnosti, primjeni itd. Najvažnija je podjela prema podrijetlu, gdje razlikujemo dvije skupine komercijalno važnih biorazgradljivih polimera. Prva skupina obuhvaća prirodno proizvedene, nemodificirane polimere koji se dobivaju iz mnogobrojnih prirodnih obnovljivih izvora i podložni su razgradnji. U drugu skupinu spadaju sintetski polimeri (uglavnom poliesteri) koji se dobivaju iz fosilnih goriva (ugljen, nafta, zemni

plin), a također su podložni biorazgradnji [48], [51]. Shematski prikaz podjele biorazgradljivih polimera prikazan je na slici 2.10.



Slika 2.10 Shematski prikaz podjele biorazgradljivih polimera; zaokruženi prirodni i sintetski polimeri korišteni su u ovom istraživanju [51]

2.4.1. Prirodni biorazgradljivi polimeri

Zbog globalnog problema zaštite okoliša te iscrpljivanja fosilnih goriva, zadnjih nekoliko godina veoma su popularna istraživanja na temu prirodnih polimera. Prirodni biorazgradljivi polimeri nastaju u prirodi tijekom ciklusa rasta živih organizama [51], a dobivaju se iz obnovljivih izvora kao što su biljke i životinje.

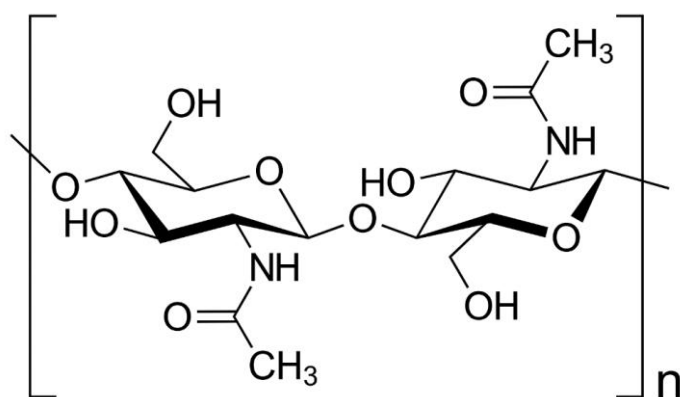
U skupinu prirodnih biorazgradljivih polimera spadaju polisaharidi, odnosno složeni ugljikohidrati čije su molekule sastavljene od velikog broja jednostavnih šećera (monosaharida). U živom svijetu polisaharidi imaju dvije važne uloge: tvore staničnu zalihu najvažnijega metaboličkoga goriva, glukoze (npr. škrob kod biljaka i glikogen kod životinja), i

osiguravaju strukturnu čvrstoću stanice kao izvanstanični gradbeni elementi (npr. celuloza kod biljaka i hitin kod člankonožaca i gljiva) [54], [55], [56], [57].

Najvažniji predstavnici polisaharida su celuloza i škrob [58], no izrazito zanimljivi i važni materijali iz ove skupine su također i hitin i hitozan. Za razliku od celuloze i škroba, hitin i hitozan su polisaharidi dobiveni iz morskih izvora.

2.4.1.1. Hitin

Hitin (β -(1-4)-N-acetil-D-glukozamin) je prirodni polisaharid, drugi najrašireniji biopolimer u prirodi, nakon celuloze [52], [59]. Struktura hitina sastoji se od 2-acetamido-2-deoksi- β -D-glukoznih jedinica povezanih s β -(1-4) vezama [60], [61]. Kemijska struktura hitina prikazana je na slici 2.11.



Slika 2.11 Kemijska struktura hitina [60]

Glavni i najveći izvor hitina su rakovi i školjke, a prisutan je i kod insekata, algi i gljiva (slika 2.12). On je glavni sastojak staničnih stjenki gljiva i algi, te egzoskeletona člankonožaca [62]. Osim toga, nalazi se i u vanjskoj ljušturi mekušaca i beskralježnjaka [61].

U novije vrijeme sve je veća potražnja za konzumacijom morskih plodova te je industrija prerade morske hrane doživjela veliki procvat širom svijeta. Proizvodnja rakova i školjkaša eksponencijalno raste, a s njome i količina otpada nakon njihove prerade. Čak 45 – 60 % mase rakova čine glave, ljuske i dijelovi repa koji se odbacuju kao nusproizvodi prerade. Veliki porast količine tog otpada potaknuo je veliki interes za ekstrakciju hitina koji je najrašireniji polisaharid u morskom ekosustavu. Godišnje se dobije oko 40 tisuća tona hitina iz otpada morskih rakova [59].



Slika 2.12 Izvori hitina i hitozana. (i) morske životinje: rakovi, žarnjaci, kolutićavci, planktonski račići, mekušci, jastozi, škampi, kozice, lignje, hobotnice, riblje ljuske; (ii) insekti i paučnjaci: škorpioni, žohari, pauci, kukci, mravi; (iii) mikroorganizmi: zelene alge, smeđe alge, kvasci, gljive, gljivice [61]

Ekstrakcija hitina iz otpadnih ljuskara sastoji se od tri koraka: deproteinizacije za uklanjanje proteina iz ljuski, demineralizacije za uklanjanje anorganskog kalcijeva karbonata i kalcijeva fosfata na ljusci, i dekolorizacije za uklanjanje pigmenta. Općenito, ljuske rakova, nastale kao otpad kod prerade hrane, sastoje se uglavnom od 30 – 40 % proteina, 30 – 50 % kalcijeva karbonata i kalcijeva fosfata i 20 – 30 % hitina [59], [63]. Osim toga u otpadnim ljuskama biti će prisutni i neki lipidi i tragovi pigmenta.

U prvom koraku ekstrakcije hitina (deproteinizacija), iz usitnjenih ljuski rakova uklanjaju se proteini, uz pomoć razrijeđene natrijeve lužine (3 – 5 %), pri temperaturi od oko 85 do 100 °C. Proteini dobiveni ovim postupkom koriste se dalje za druge namjene, poput hrane za životinje. Deproteinizirane ljuske se zatim demineraliziraju obradom s razrijeđenom klorovodičnom kiselinom (3 – 5 %), pri sobnoj temperaturi. Lipidi se nadalje ekstrahiraju natapanjem u organskim otapalima poput acetona ili etanola. Na kraju slijedi postupak izbjeljivanja (dekolorizacija), odnosno uklanjanja pigmenata (melanina i karotenoida) tretmanom u otopini

(0,02 %) kalijeva permanganata, pri višoj temperaturi (60 °C) ili s vodikovim peroksidom ili natrijevim hipokloritom pri sobnoj temperaturi, kako bi se dobio čisti bijeli prah hitina [59], [60], [63]. Škampi imaju tanju ljusku od jastoga i rakova tako da je efikasnost ekstrakcije hitina najveća upravo iz otpada škampa [59], [61].

Osim iz morskih izvora hitin se može dobiti i procesom fermentacije gljivica. S obzirom da otpad rakova i školjkaša može biti ograničen i dostupan samo u određeno doba godine, ekstrakcija hitina iz gljivica privlači sve veću pažnju. Gljivice se mogu uzgajati tijekom cijele godine, fermentacijom koja je brza i organizirana u skladu s modernim tehnološkim zahtjevima. Napredak u tehnologiji fermentacije sugerira da uzgoj gljivica može osigurati dobar alternativni izvor hitina. Izvor hitina određuje i sadržaj proteina u njegovu sastavu. Hitin izvađen iz rakova i školjki sadrži manje od 5 % proteina, dok hitin dobiven iz gljivica sadrži 10 – 15 % proteina [64].

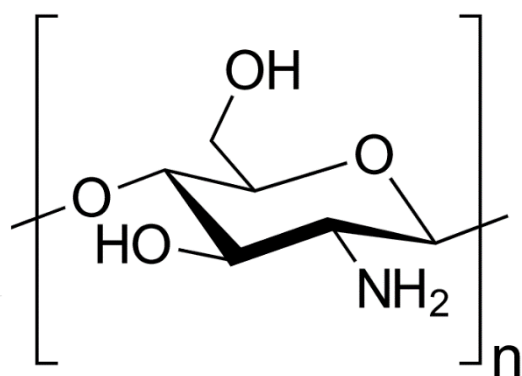
Hitin je u svom izvornom obliku kemijski inertan te nije topljiv u vodi i organskim otapalima. Ima kristalastu strukturu s vodikovim vezama zbog čega je parametar topljivosti vrlo visok te nije topljiv u većini uobičajenih otapala. Iz tog razloga njegova je primjena veoma ograničena.

2.4.1.2. Hitozan

Hitozan je najvažniji derivat hitina. To je linearni kopolimer, prosječne molekulske mase 100 – 1000 kDa, ovisno o izvoru hitina [65]. Hitozan iz gljivica ima molekulsku masu manju od 200 kDa, dok hitozan iz rakova i školjkaša ima prosječnu molekulsku masu i do 1000 kDa [63].

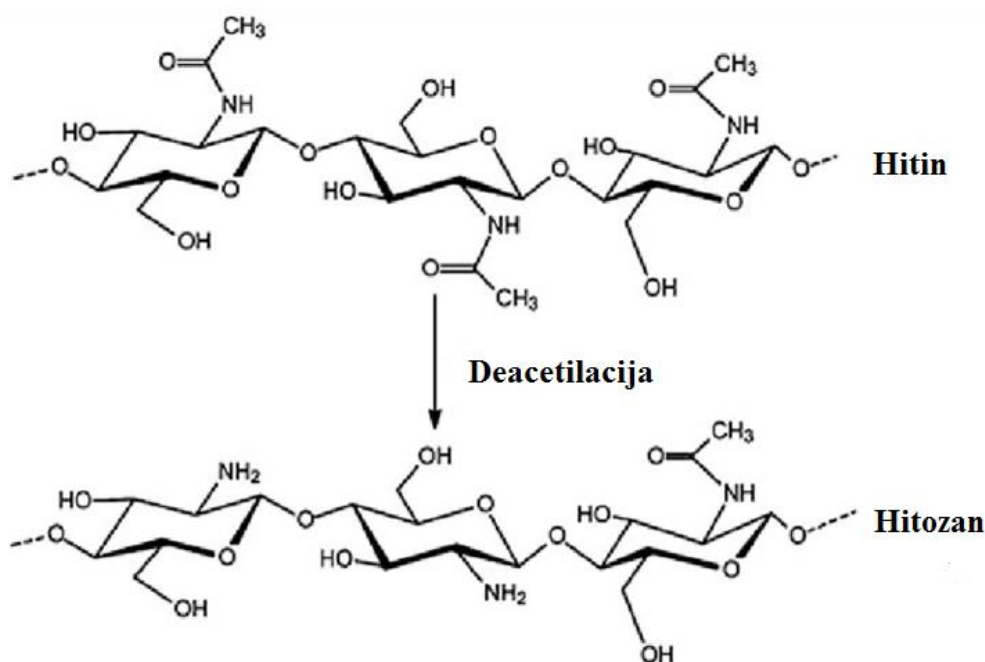
U hitozanu prevladavaju jedinice glukozamina (2-amino-2-deoksi- β -D-glukozne jedinice) te se on sastoji od statistički distribuiranog β -(1-4)-D-glukozamina (deacetilirani meri) i N-acetil-D-glukozamina (acetilirani meri) [15], [19], [51], [58], [66]. Meri su u polimernom lancu raspoređeni naizmjenično ili u blokovima, ovisno o metodi koja se koristi prilikom dobivanja hitozana [52]. Omjer D-glukozamina i N-acetil D-glukozamina naziva se stupanj deacetilacije (DD – engl. *deacetylation degree*) i pokazuje broj deacetiliranih mera (amino skupina) u lancu [67].

Molekule hitozana sadrže hidroksilne i amino skupine koje tvore stabilne kovalentne veze s drugim vrstama. Kemijska struktura hitozana prikazana je na slici 2.13.



Slika 2.13 Kemijska struktura hitozana [60]

Hitozan se dobiva djelomičnom ili potpunom alkalnom deacetilacijom hitina [68], [69]. To je postupak koji uključuje uklanjanje acetilnih skupina iz molekulskog lanca hitina, ostavljajući pritom hitozan s visokim udjelom reaktivnih amino skupina (-NH₂) [70] (slika 2.14).

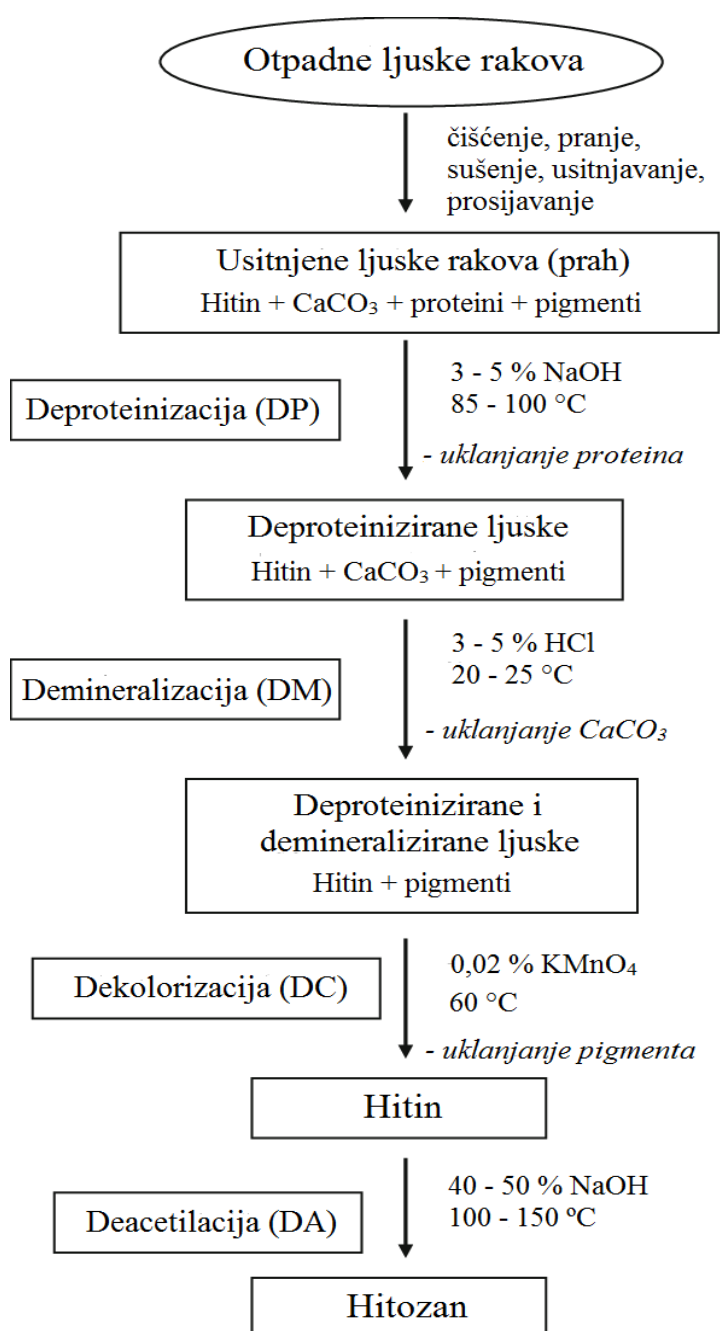


Slika 2.14 Postupak deacetilacije hitina [63]

Deacetilacija hitina provodi se kemijskom hidrolizom u alkalnim uvjetima ili enzimskom hidrolizom u prisutnosti određenih enzima. Za deacetiliranje hitina danas se najčešće koriste različite kombinacije koncentracija otopina natrijeva i kalijeva hidroksida (od 30 do 60 %), temperatura (od 80 do 140 °C) i vremena trajanja postupka (do 10 sati) [60]. Svi navedeni parametri moraju biti strogo kontrolirani, jer o njima uvelike ovisi stupanj deacetilacije, isto

kao i molekulska masa i njena raspodjela te raspodjela deacetiliranih skupina duž polisaharidnog lanca. Godišnje se proizvede nekoliko tisuća tona hitozana (uglavnom u Japanu).

Metode dobivanja hitina i hitozana znatno se razlikuju u različitim dijelovima svijeta. Međutim, sve metode sadrže četiri glavna koraka i slijede opći princip deproteinizacije i demineralizacije otpadnih ljuski rakova. Cjelokupni postupak proizvodnje hitozana iz otpadnih ljuski rakova, koji uključuje ekstrakciju hitina i deacetilaciju, shematski je prikazan na slici 2.15.



Slika 2.15 Proizvodnja hitozana iz otpadnih ljuski rakova

Kao što je već ranije spomenuto, udio amino skupina (deacetiliranih mera) u polimernom lancu hitozana iskazuje se stupnjem deacetilacije. Hitozan je zapravo zajednički naziv za veliku skupinu hitina, različitih stupnjeva deacetilacije. Da bi se deacetilirani hitin uopće mogao nazvati hitozanom mora sadržavati barem 70 % D-glukozamina (DD oko 70 %) [60]. Stupanj deacetilacije je, uz molekulsku masu, jedan od glavnih parametara koji određuju svojstva hitozana. Utječe na fizikalna i kemijska svojstva hitozana, na biorazgradljivost i imunološku aktivnost, što uvelike određuje njegovu krajnju primjenu [63]. Kod komercijalnih hitozana DD iznosi od 70 do 100 % i ovisi o načinu dobivanja [65]. Hitin dobiven iz otpada morskih plodova (rakova i škampa) u konačnici daje hitozan stupnja deacetilacije 70 – 95 %.

Hitozan je, za razliku od hitina, pogodniji za različite primjene zbog poboljšane topljivosti, povećane funkcionalnosti i boljih svojstava. Ima neka jedinstvena svojstva kao što su netoksičnost, biorazgradljivost, biokompatibilnost, antimikrobno i antigljivično djelovanje, te sposobnost apsorbiranja teških i radioaktivnih metala [51], [64], [68], [69]. Također pogodan je za pripravu tankih filmova [71]. Glavni nedostatak mu je visoka krhkost zbog koje ima ograničenu primjenu, no to se može lako riješiti miješanjem sa sintetskim polimerima [72].

Svojstva hitozana uvelike ovise o molekulskoj masi i stupnju deacetilacije [73]. Na primjer, brzina razgradnje hitozana obrnuto je proporcionalna stupnju deacetilacije. Hitozan visokog stupnja deacetilacije ima malu brzinu razgradnje. Hitozan je potpuno biorazgradljiv materijal te se može razgraditi u netoksične ostatke. On nije samo polimer koji sadrži amino skupine, već je i polisaharid koji prema tome sadrži lomljive glukozne veze koje doprinose razgradnji. Njegova biorazgradnja dovodi do formiranja netoksičnih oligosaharida promjenjivih duljina koji se mogu uključiti u metaboličke procese ili se mogu naknadno izlučiti.

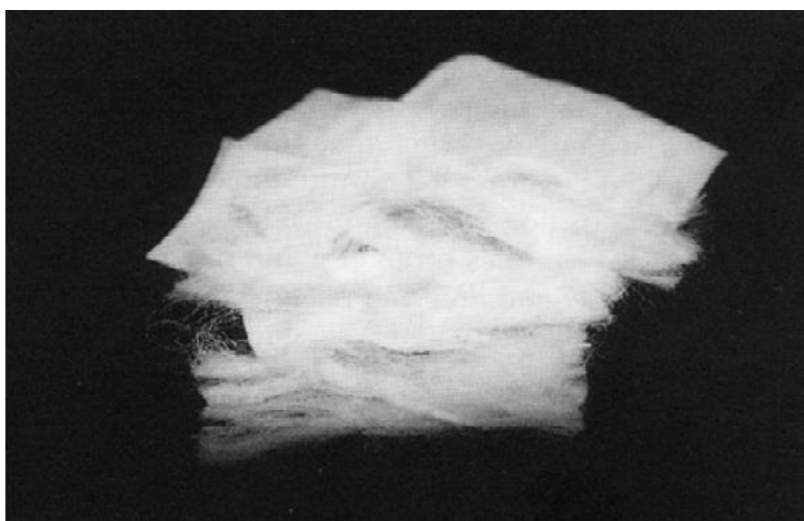
Topljivost hitozana također ovisi o molekulskoj masi i o stupnju deacetilacije, ali i o pH vrijednosti otopine [74]. Neke vrste su topljive u vodi, a neke u kiselinama [16]. U vodi (do pH 9) topljivi su hitozani niske molekulske mase (2 – 3 kDa) te niskog stupnja deacetilacije [60], [66]. Važno je spomenuti da hitozan topljiv u vodi nema antimikrobno djelovanje, čak i pospješuje razvoj nekih bakterijskih kultura [17]. Konvencionalni hitozan nije topljiv u vodi, u organskim otapalima, ni pri višim pH vrijednostima, već samo u blago kiselim otopinama (pH < 5,5) [69], [72]. To je isključivo posljedica kompaktne kristalaste strukture i jakih vodikovih veza. Hitozan postaje topljiv u kiselim otopinama kada stupanj deacetilacije dosegne vrijednost 50 % [61], [63], [75]. Organske kiseline koje se koriste za otapanje hitozana su octena, mravlja i mliječna kiselina, ali najčešće se koristi 1 %-tna otopina octene kiseline [74].

Kemijskom modifikacijom hitozana može se značajno utjecati na topljivost i brzinu razgradnje te se mogu dobiti materijali različitih fizikalnih i kemijskih svojstava [51].

Molekulska masa određuje i viskoznost otopine koja raste s porastom molekulske mase. To je posebno važno kod nanošenja prevlaka hitozana. Molekulska masa i DD utječu i na biokompatibilnost koja je učinkovitija kod hitozana s niskom molekulskom masom i visokim stupnjem deacetilacije. Dokazano je da je hitozan biokompatibilan i netoksičan za oralnu primjenu kod ljudi te je od strane Američke uprave za hranu i lijekove (FDA) odobren kao dodatak prehrani te u biomedicini za prekrivanje rana [51], [65], [66]. Hitin i hitozan, slično kao i celuloza, nemaju talište, već se prilikom zagrijavanja razgrade prije nego se počnu taliti.

Hitozan je zbog svog prirodnog podrijetla i jedinstvenih svojstava pogodan za primjenu u biomedicini, farmaciji, kozmetičkoj industriji i poljoprivredi te u prehrambenoj, građevinskoj i tekstilnoj industriji [61], [62], [68]. Širokom spektru primjene doprinosi njegova dostupnost te strukturna raznolikost, u pogledu molekulske mase i stupnja deacetilacije, koju je moguće i kemijski modificirati.

U biomedicini hitozan se koristi za prekrivanje rana (slika 2.16) (ubrzava njihovo zacjeljivanje) [64], kao agens za dostavu lijekova s kontroliranim otpuštanjem [69], za stimulaciju imunološkog sustava te u tkivnom inženjerstvu za obnavljanje oštećenog tkiva [63], [65], [66]. Dobra antitumorna svojstva i visoka kemijska aktivnost doveli su do razvoja hitozanskih lijekova namijenjenih za liječenje karcinoma [76]. U kozmetičkoj industriji hitozan se najviše primjenjuje zbog sposobnosti zadržavanja vode i svojstva hidratacije [58]. Stvara ugodan osjećaj na koži, omekšava, vlaži i štiti kožu od vanjskih utjecaja.



Slika 2.16 Zavoji za prekrivanje rana izrađeni od vlakana hitozana [63]

Upotreba hitozana u poljoprivredi (prevlake sjemena, gnojiva) pokazala je povećanje prinosa usjeva, poboljšano klijanje, ukorjenjivanje, zadržavanje vlage u tlu te sprječavanje pojava gljivičnih infekcija i bolesti [65]. U prehrambenoj industriji hitozan se, zbog dobrih antibakterijskih i antigljivičnih svojstva, često koristi za skladištenje i čuvanje hrane [77]. S obzirom da je pogodan i za pripravu filmova često se koristi za izradu ambalaže za pakiranje hrane. Dokazano je da su folije koje sadrže hitozan učinkovitije u očuvanju hrane i mogu se potencijalno koristiti kao antimikrobno pakiranje [52]. Hitozan se koristi i za pročišćavanje otpadnih voda jer omogućuje vezanje i uklanjanje teških i radioaktivnih metalnih iona poput bakra, olova, žive i urana iz otpadnih voda [52], [65]. U tekstilnoj industriji hitozan se koristi za izradu vlakana od kojih se dalje izrađuje odjeća (slika 2.17).



Slika 2.17 Hitozan vlakna i čarape napravljene od tih vlakana [63]

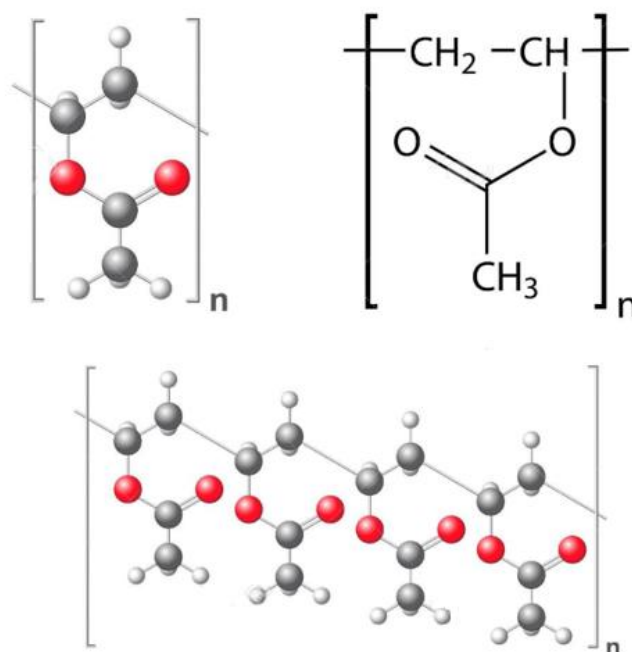
2.4.2. Sintetski biorazgradljivi polimeri

Osim iz prirodnih obnovljivih izvora, biorazgradljive polimere moguće je proizvesti i iz fosilnih goriva. Iako većina konvencionalnih sintetskih polimera dobivenih iz naftnih derivata nije biorazgradljiva, postoje mnogi polimeri, uglavnom alifatski poliesteri (PLA, PGA, PBS) koji posjeduju svojstvo biorazgradljivosti [52]. Alifatski poliesteri su polimeri koji sadrže estersku skupinu u osnovnom lancu i posjeduju uglavnom loša mehanička svojstva. S druge strane aromatski poliesteri, kao što je poli(etilen-tereftalat) (PET), imaju odlična mehanička svojstva, ali nisu biorazgradljivi.

Osim skupine alifatskih poliestera, među sintetske biorazgradljive polimere ubrajaju se i poli(vinil-acetat) i poli(vinil-alkohol).

2.4.2.1. Poli(vinil-alkohol)

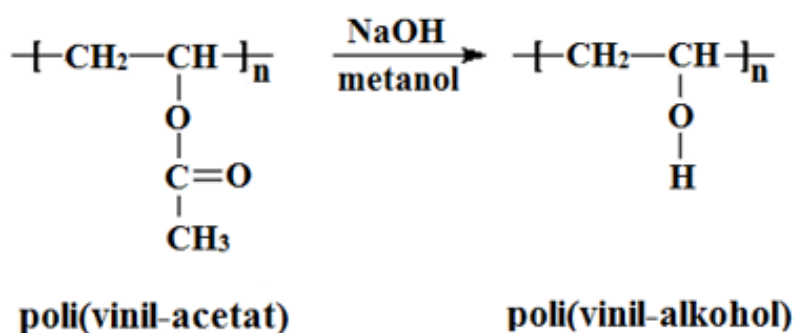
Poli(vinil-alkohol) (PVA) je sintetski polimer, bez boje, okusa i mirisa [78], [79], [80]. Jedinstven je među polimerima, jer se za razliku od drugih vinilnih polimera ne dobiva polimerizacijom odgovarajućeg monomera, zato što monomer vinil alkohol postoji isključivo u tautomernom obliku, kao acetaldehid [51], [81], [82]. Umjesto toga, PVA se dobiva djelomičnom ili potpunom hidrolizom (saponifikacijom) poli(vinil-acetata) (PVAc) [78], [83]. PVAc je gumasti sintetski polimer iz porodice polivinil estera. Dobiva se lančanom radikalskom polimerizacijom monomera vinil acetata u organskom otapalu, najčešće metanolu [84]. U ovoj fazi, monomer vinil acetata može biti kopolimeriziran s drugim monomerom, pa se prema tome konačna svojstva PVA mogu modificirati. Stupanj polimerizacije poli(vinil-acetata) kreće se u rasponu od 100 do 5000 [51]. PVAc je sastavni dio velike većine ljepila, a upotrebljava se i u bojama, industrijskim premazima, te kao vezivo u netkanim staklenim vlaknima, higijenskim ulošcima, filter papiru, tekstilu itd. [51]. Esterske skupine poli(vinil-acetata) osjetljive su na alkalnu hidrolizu koja pretvara PVAc u PVA i octenu kiselinu. Kemijska struktura PVAc prikazana je na slici 2.18.



Slika 2.18 Kemijska struktura poli(vinil-acetata) [85]

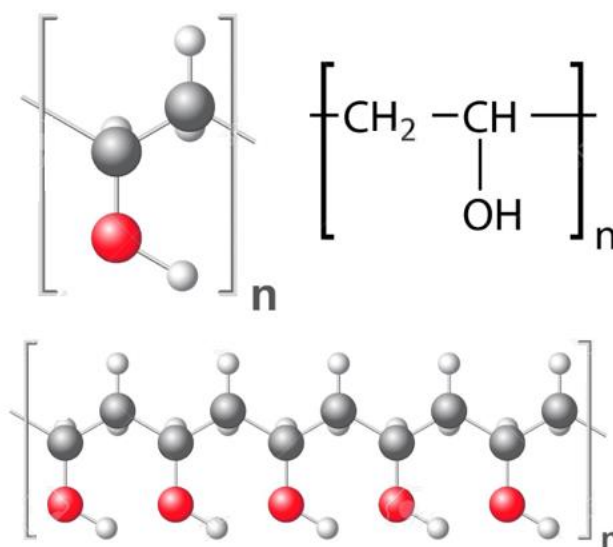
Hidroliza je postupak sintetiziranja PVA, uklanjanjem acetatne skupine iz molekula PVAc, bez narušavanja njihove duge lančane strukture. Tijekom hidrolize dolazi do djelomične zamjene esterske skupine u vinil acetatu s hidroksilnom skupinom (slika 2.19) [78], [86]. Hidroliza se provodi otapanjem PVAc u alkoholu, najčešće metanolu, i tretiranjem s alkalnim katalizatorom

poput vruće vodene otopine natrijeva hidroksida [80], [81]. U konačnici PVA se istaloži, ispere i osuši.



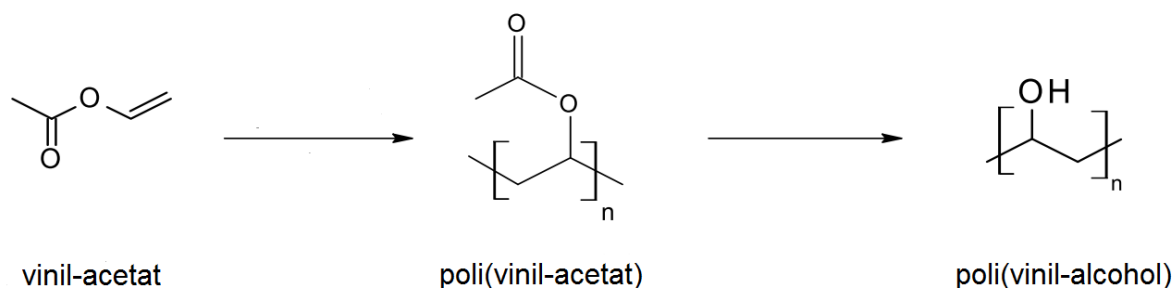
Slika 2.19 Hidroliza poli(vinil-acetata) [87]

Udio hidroksilne skupine u PVA iskazuje se stupnjem hidrolize (DH – engl. *degree of hydrolysis*). Stupanj hidrolize određuje se u vremenskoj točki u kojoj je postupak hidrolize zaustavljen [88]. Hidroliza se uglavnom provodi sve dok stupanj hidrolize ne dosegne vrijednost višu od 84 % [89]. Prema stupnju hidrolize razlikuju se djelomično (85 – 90 %), umjereno (91 – 96 %) i potpuno (97 – 99 %) hidrolizirani PVA [8], [78], [81]. Stupanj hidrolize direktno utječe na kemijska svojstva, topljivost i stupanj kristalnosti PVA [83]. Na stupanj hidrolize može se utjecati variranjem udjela katalizatora te temperature i vremena trajanja reakcije. Kontroliranom hidrolizom može se dobiti PVA širokog spektra svojstava. Kemijska struktura poli(vinil-alkohola) prikazana je na slici 2.20.



Slika 2.20 Kemijska struktura poli(vinil-alkohola) [90]

Cjelokupni postupak dobivanja PVA koji uključuje polimerizaciju monomera vinil-acetata i hidrolizu poli(vinil-acetata) shematski je prikazan na slici 2.21.



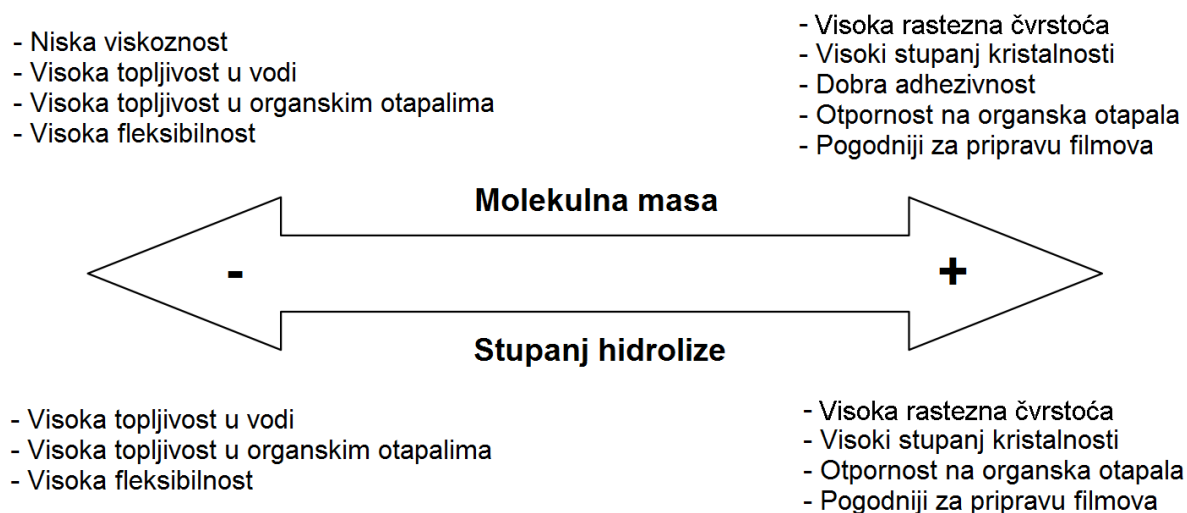
Slika 2.21 Postupak dobivanja PVA [8]

PVA je topljiv u vodi [81], [91], ekološki prihvatljiv [78], netoksičan, biorazgradljiv i biokompatibilan [7], [8]. On je najzastupljeniji vodotopljivi polimer u svijetu i veoma je važan za industriju. Godišnje se proizvede oko 650 tisuća tona PVA [78]. Brzo se otapa i lako se razgrađuje uz prisustvo mikroorganizama i enzima [52]. Iz tog razloga potpuno je biorazgradljiv, kako u okolišu, tako i u tijelu ljudi i životinja [82]. Najlakše i najbrže se razgrađuje od svih vinilnih polimera [51]. Mehanizam razgradnje PVA odvija se u dva koraka. Prvi je oksidacija hidroksilnih skupina, nakon koje slijedi hidroliza. Vinilni polimeri općenito, uz rijetke iznimke, nisu osjetljivi na hidrolizu. Biorazgradnja takvih polimera zahtijeva oksidacijske procese, a većina biorazgradljivih vinilnih polimera sadrži lako oksidirajuće skupine [58]. Biorazgradnja PVA ovisi o stupnju hidrolize te o konfiguraciji hidroksilnih skupina pri čemu se najbolje razgrađuje izotaktni PVA [82]. Taktnost poli(vinil-alkohola) ovisi isključivo o vrsti polaznog materijala i načinu sintetiziranja PVA [9], [80].

PVA je pogodan za pripravu tankih filmova [79]. Karakteriziraju ga visoka rastezna čvrstoća, fleksibilnost [13], [82] te dobra barijerna svojstva na kisik i ugljikov dioksid [92], [93]. Međutim, sva ta svojstva ovisna su o udjelu vlage [88]. S porastom udjela vlage PVA apsorbira više molekula vode, koje se vežu na -OH skupine. Molekule vode koje se smještaju u slobodni volumen između makromolekula djeluju kao omekšavalo u materijalu [79] i smanjuju njegovu rasteznu čvrstoću te povećavaju istezljivost i otpornost kidanju materijala. Molekule vode u materijalu značajno povećavaju i propusnost plinova [94]. U prisutnosti vode PVA bubri i može biti potpuno otopljen.

Svojstva poli(vinil-alkohola) uvelike ovise o molekulskoj masi i stupnju hidrolize (slika 2.22) [78], [84]. Molekulska masa komercijalnih poli(vinil-alkohola) kreće se od

20 000 do 200 000 Da [9], [80]. PVA visoke molekulske mase i visokog stupnja hidrolize ima bolja mehanička svojstva (višu rasteznu čvrstoću), otporniji je na otapala i pogodniji za pripravu filmova [9]. Na primjer, rastezna čvrstoća 99 % hidroliziranog PVA iznosi 67 – 110 MPa, a smanjenjem stupnja hidrolize za samo 10 % rastezna čvrstoća snižena je na 24 – 79 MPa [80].

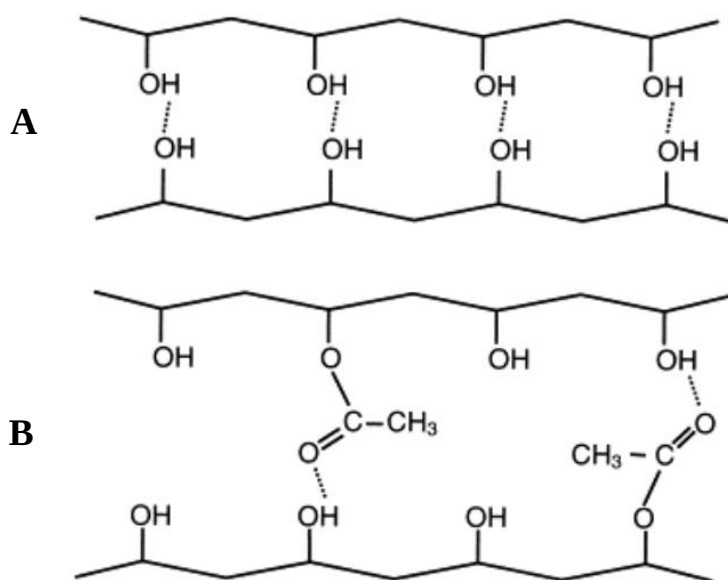


Slika 2.22 Utjecaj molekulske mase i stupnja hidrolize na svojstva PVA

Kristalnost PVA također ovisi o molekulskoj masi, stupnju hidrolize i o taktnosti. Kod potpuno hidroliziranog PVA, hidroksilne skupine na jednom polimernom lancu mogu se povezati vodikovim vezama s hidroksilnim skupinama na drugom polimernom lancu (slika 2.23). Kao rezultat toga, polimerni lanci će se međusobno uskladiti i orijentirati. Kod djelomično hidroliziranog PVA, preostale acetatne skupine djeluju kao razdjelnici koji sprječavaju polimerne lance da se približe te na taj način ograničavaju kristalizaciju. Promjena udjela kristalne faze kod polimera, utječe na njegovo staklište i talište, pa prema tome i temperatura staklastog prijelaza i temperaturni interval taljenja, također direktno ovise o stupnju hidrolize, taktnosti i molekulskoj masi. S porastom stupnja hidrolize raste i stupanj kristalnosti što je povezano s povećanjem međumolekulskih sila, temperaturnog intervala taljenja i temperature staklastog prijelaza [9]. Temperatura staklastog prijelaza PVA iznosi 75 – 85 °C, dok je temperaturni interval taljenja 180 – 228 °C [80]. Stupanj kristalnosti moguće je povećati ponavljanjem ciklusima zamrzavanja na -20 °C i odmrzavanja [10], [83], [95]. S obzirom na taktnost, najveći stupanj kristalnosti imat će ataktni PVA, nešto manji stupanj kristalnosti sindiotaktni, a najmanji izotaktni [83].

Topljivost PVA opada s porastom stupnja hidrolize [83], [96]. Kod djelomično hidroliziranog PVA, preostale acetatne skupine poboljšavaju topljivost, tako što ometaju međusobno vezanje

polimera vodikovim vezama između hidroksilnih skupina, pospješujući time interakciju između polimera i otapala [84]. Kod potpuno hidroliziranog PVA topljivost u vodi se smanjuje zbog nesmetanog formiranja međumolekulskih vodikovih veza između hidroksilnih skupina, čime je onemogućena interakcija PVA lanaca s otapalom. PVA je stabilan i kemijski inertan polimer [9], [89]. Otporan je na ulja, masti i otapala [81], [82].



Slika 2.23 Vodikove veze u PVA; (A) kod visokog stupnja hidrolize stvaraju se vodikove veze između hidroksilnih skupina; (B) acetatne skupine djeluju kao razdjelnici i sprječavaju nastanak vodikovih veza [97]

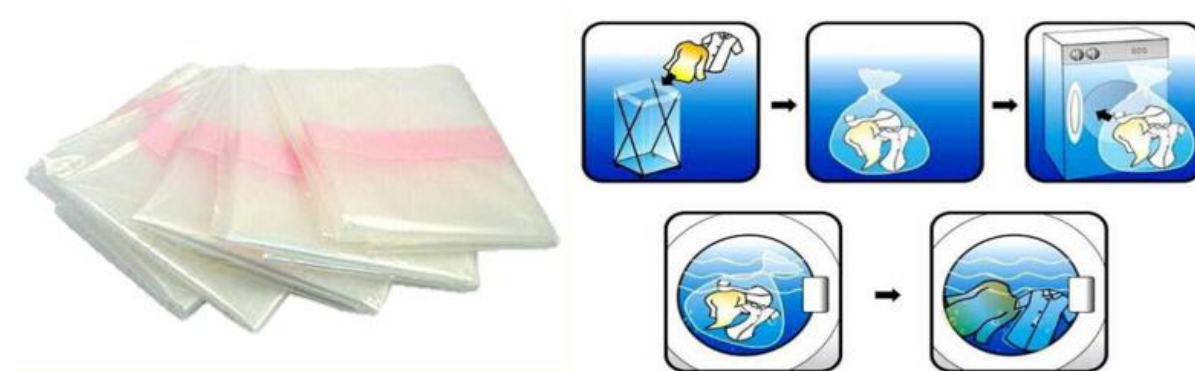
Variranjem molekulske mase i stupnja hidrolize moguće je prilagoditi svojstva PVA za točno određenu primjenu. Svojstva poli(vinil-alkohola) moguće je i dodatno modificirati njegovim umrežavanjem [96]. Uz sva povoljna svojstva te mogućnost njihove dodatne modifikacije, veoma je važna i činjenica da je PVA mješljiv s drugim polimerima i anorganskim nanočesticama [8], [10], [96].

S obzirom na njegova povoljna svojstva PVA je pogodan za primjenu u medicini, farmaciji, kao i u prehrambenoj, kozmetičkoj i tekstilnoj industriji [78], [79], [80], [88], [96]. Zbog biorazgradljivosti i dobrih mehaničkih svojstava PVA je veoma privlačan materijal za izradu jednokratnih, biorazgradljivih proizvoda. U zadnjih nekoliko godina PVA se često koristi u obliku vodotopljivog filma pri proizvodnji kapsula za strojno pranje rublja [98]. Pri povišenoj temperaturi PVA film se topi u vodi te omogućava rastvaranje sredstva za pranje rublja. Zbog potpune topljivosti u vodi te biorazgradljivosti PVA film ne predstavlja nikakvu opasnost za okoliš. Kapsula za strojno pranje rublja, izrađena od PVA filma prikazana je na slici 2.24. Isto tako, od PVA se izrađuju vreće za pranje kontaminiranog rublja u bolnicama.

Kontaminirano rublje stavlja se u perilicu rublja zajedno s vrećom koja se otopi u vodi (slika 2.25). Na taj način osoblje u bolnicama izbjegava direktni kontakt s kontaminiranim rubljem.



Slika 2.24 Vodotopljive kapsule za deterdžent za pranje rublja izrađene od PVA filma [99]



Slika 2.25 Vodotopljive vreće za pranje kontaminirane odjeće izrađene od PVA [100]

Biorazgradljivost i topljivost u vodi čine PVA posebno zanimljivim materijalom za primjenu u biomedicini, poljoprivredi te u sustavima pročišćavanja vode, na primjer kao flokulant, kao sredstvo za uklanjanje metalnih iona te kao pomoćna tvar u sustavima s kontroliranim otpuštanjem [51], [58]. Zbog netoksičnosti, biokompatibilnosti i dobrih mehaničkih svojstava veoma je atraktivan materijal u biomedicini te se često, kao hidrogel, primjenjuje za prekrivanje rana, za izradu umjetnih organa, kontaktnih leća, ali i raznih funkcionalnih obloga te kao agens za dostavu lijekova organizmu [10], [11], [12], [13], [83], [88]. U poljoprivrednoj industriji koristi se kao nosač za pesticide i herbicide.

Američka agencija za hranu i lijekove (FDA) odobrila je korištenje PVA u bliskom kontaktu s hranom [11], a s obzirom na dobra barijerna svojstva, u prehrambenoj industriji PVA je jedan

od glavnih polimera koji se upotrebljava pri izradi folija za pakiranje hrane [82], [94]. PVA folije su prozirne, netoksične te u potpunosti biorazgradljive. PVA se često koristi i kao barijerni film za tablete koje su dodatak prehrani te za suhu hranu koju treba zaštititi od vlage. Zbog izrazito dobrih barijernih svojstava PVA se često koristi u kombinaciji s poli(etilen-tereftalatom) (PET) za proizvodnju plastičnih boca za gazirana pića. PET čini bocu snažnom, dok slojevi PVA omogućuju da piće unutar boce ostane gazirano. PVA ima dobra barijerna svojstva te ugljikov dioksid ne može proći kroz njega. Od PVA se također izrađuju i vlakna koja se najčešće koriste kao ojačala u betonu [78], [101].

2.4.2.1.1. Umreženi poli(vinil-alkohol)

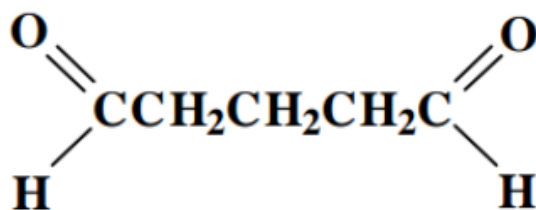
Kao što je već i ranije spomenuto, svojstva PVA mogu se dodatno modificirati umrežavanjem. Umrežavanje utječe na fizikalna svojstva polimera, ovisno o stupnju umreženosti i stupnju kristalnosti. Umrežavanjem se smanjuje topljivost u vodi, a poboljšavaju se mehanička svojstva (rastezna čvrstoća i krutost) te kemijska i toplinska stabilnost [78], [96], [102], [103], [104], [105].

Zbog hidrofilnosti i topljivosti u vodi, PVA se za određene primjene mora umrežiti, pri čemu nastaje hidrogel pogodan za primjenu u različitim područjima, osobito u biomedicini i farmaciji. Kontrola transporta vode u PVA od iznimne je važnosti za primjenu u biomedicini, posebno kod sustava s kontroliranim otpuštanjem. Na primjer, kapacitet bubrenja i hidrofilnost umreženog PVA mogu se prilagoditi za kontrolu količine lijeka koja se dostavlja ljudskom tijelu te se na taj način mogu spriječiti problemi predoziranja i odbacivanja lijeka. Količina vode koju PVA može apsorbirati ovisi o stupnju njegove umreženosti, pa se prema tome PVA hidrogelovi mogu podijeliti na one s niskim, srednjim i visokim stupnjem bubrenja [9], [106].

Općenito postoje dva različita načina umrežavanja materijala: (i) intramolekularno, tj. umrežavanje između istih vrsta molekula i (ii) međumolekularno, tj. umrežavanje između različitih vrsta molekula [96]. PVA se lako može umrežiti zbog svog hidrofilnog karaktera. Umrežavanje PVA ostvaruje se povezivanjem njegovih hidroksilnih skupina. To povezivanje moguće je ostvariti različitim tehnikama koje se dijele na kemijsko i fizikalno umrežavanje.

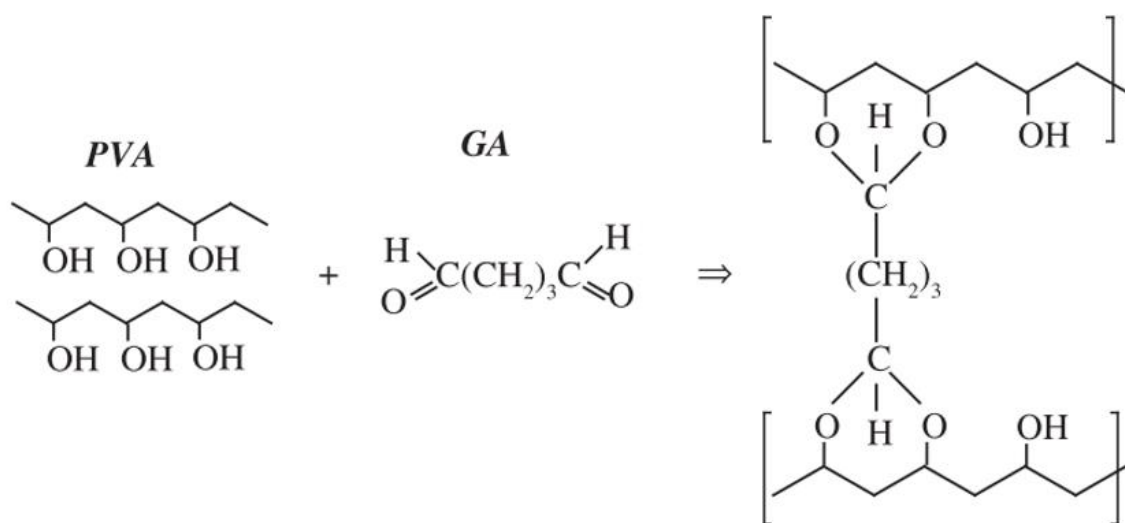
Među najpopularnijim tehnikama umrežavanja je kemijsko umrežavanje kod kojeg se materijalu dodaju različiti kemijski dodaci, poput glutaraldehida (GA), pri čemu dolazi do reakcije umrežavanja između hidroksilnih skupina PVA i funkcionalnih skupina sredstva za umrežavanje [92], [93], [107]. Glutaraldehyd je organski spoj kemijske formule $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CHO})_2$. Pripada skupini alifatskih aldehida, a poznat je i pod nazivima glutaral i

1,5-pentandial. GA je gusta, bezbojna kapljčina topljiva u vodi, etanolu, benzenu i dietil-eteru [108]. Struktura molekule GA prikazana je na slici 2.26.



Slika 2.26 Struktura molekule glutaraldehida [108]

GA je veoma popularno i često korišteno sredstvo za umrežavanje PVA zbog niske cijene, komercijalne dostupnosti, dobre reaktivnosti i vrlo male toksičnosti [89]. Postoji nekoliko radova u kojima je opisano umrežavanje PVA s glutaraldehydom [104], [109], [110], [111], [112], [113], [114]. Umrežena struktura dobiva se reakcijom hidroksilnih skupina PVA s aldehidnim skupinama GA, pri čemu nastaju jake acetalne veze između njih [89], [109], [115]. Slika 2.27 prikazuje reakciju kemijskog umrežavanja PVA s glutaraldehydom. Reakcijom između PVA i GA nastaje polimerna mreža, na čija mehanička svojstva i bubrenje utječe stupanj umreženosti. GA je važan reagens u biomedicini i intenzivno se koristi kao sredstvo za fiksiranje stanica, za imobilizaciju enzima i za umrežavanje proteina i polisaharida. U usporedbi s drugim aldehidima, koji su manje učinkoviti u stvaranju kemijski, biološki i toplinski stabilnih umreženih spojeva, GA je u stanju relativno brzo reagirati s prisutnim funkcionalnim skupinama i to pri sobnoj temperaturi, što rezultira čvrsto umreženom strukturom koja sadrži jake međumolekulske veze [109]. Nakon što je PVA kemijski umrežen s GA, nastali hidrogel sadrži molekule umrežavala unutar samih umreženja i kao cijepljene skupine.



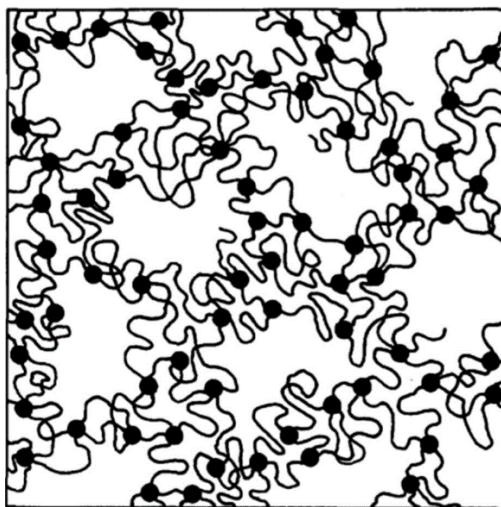
Slika 2.27 Reakcija kemijskog umrežavanja PVA s GA [110]

Kod fizikalnih postupaka umrežavanja ne koriste se otrovne kemikalije, čime se zadržava potpuna netoksičnost i biokompatibilnost materijala. Fizikalnim putem PVA se može umrežiti toplinskom obradom, zračenjem ili vrlo jednostavno i popularno, ponavljanim ciklusima zamrzavanja i odmrzavanja [83], [88], [104], [116], [117], [118], [119]. Na taj se način postiže isti rezultat kao i kod kemijskog umrežavanja, prvenstveno povećanjem stupnja kristalnosti koji djeluje kao fizikalno umrežavanje.

Kod fizikalnog umrežavanja toplinskom obradom, PVA otopina se izlaže temperaturama iznad temperature staklastog prijelaza, nakon čega slijedi sporo hlađenje dok se ne postigne potpuno uklanjanje otapala [8], [116]. Dovedena toplinska energija koristi se za modificiranje prostornog uređenja lanaca makromolekula i za uspostavljanje čvršćih vodikovih veza između hidroksilnih skupina, što dovodi do većeg stupnja kristalnosti [111].

Fizikalno umrežavanje zračenjem provodi se upotrebom velike energije UV zračenja, γ zračenja, ili elektronskog snopa, kojom se modificira prostorno uređenje makromolekula [88].

Razdvajanje faza na fazu bogatu s PVA i fazu bogatu vodom ključan je i jedinstven mehanizam koji se javlja tijekom nastanka PVA hidrogela ponavljanim ciklusima zamrzavanja i odmrzavanja [120]. Za vrijeme izlaganja PVA otopine niskim temperaturama ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), voda se smrzava, istiskuje PVA i formiraju se područja visoke koncentracije PVA. Kako PVA lanci dolaze u bliski kontakt jedan s drugim, dolazi do stvaranja kristalita i nastajanja vodikovih veza. Mali kristaliti djeluju kao klice kristalizacije tijekom uklanjanja vode iz polimera [119]. Kristaliti između dva polimerna lanca djeluju isto kao i mjesta umreženja. Ove interakcije ostaju netaknute nakon otapanja i stvaraju neraskidivu trodimenzionalnu mrežu hidrogela kao što je prikazano na slici 2.28.



Slika 2.28 Shematski prikaz strukture PVA hidrogela dobivenog ponavljanim ciklusima zamrzavanja i odmrzavanja. Crni krugovi predstavljaju PVA kristalite [120]

Kod fizikalnog umrežavanja ponavljanim ciklusima zamrzavanja i odmrzavanja, konačna svojstva umreženog PVA ovise o molekulskoj masi, koncentraciji vodene otopine PVA, temperaturi tijekom pripreme otopine, vremenu trajanja zamrzavanja i odmrzavanja, te broju ciklusa zamrzavanja i odmrzavanja [88], [120]. Stupanj kristalnosti raste s porastom koncentracije PVA u otopini. Važno je napomenuti da se fizikalnim umrežavanjem ponavljanim ciklusima zamrzavanja i odmrzavanja postiže najveće povećanje mehaničkih svojstava PVA od svih postupaka umrežavanja [83].

3. POLIMERNE MJEŠAVINE

Polimerne mješavine su makroskopski homogene mješavine najmanje dvaju ili više različitih vrsta polimera [121], [122], [123]. Dobivaju se miješanjem više različitih komponenti s ciljem pripreme novih materijala, vrlo često poboljšanih svojstava, koja nije moguće postići u pojedinom polimeru, slično nastajanju i svojstvima metalnih legura [124], [125]. Pravilnim odabirom strukture i optimalnog sastava faza polimerne mješavine, moguće je kreirati željena svojstava polimernih sustava, koja zadovoljavaju čitav spektar zahtjeva. Također, ovim načinom moguće je poboljšati određeno svojstvo samo jednog polimera koje je bitno za određenu primjenu, a da pritom ostala svojstva ostanu nepromijenjena. Najveća komercijalna uporaba polimernih mješavina povezana je s nastojanjima da se poboljša udarna žilavost polimera uključivanjem čestica elastomera [121]. U mnogim slučajevima svojstva nastale mješavine su između svojstva ulaznih komponenti, no postoje i polimerne mješavine čija su svojstva puno bolja od svojstva pojedinih komponenti. Da li će polimerna mješavina imati svojstva između svojstava ulaznih komponenti ili će ona biti bitno različita, ovisi o njihovoj mješljivosti [5]. Svojstva polimernih mješavina možemo kontrolirati svojstvima komponenata, odnosno morfologijom mješavine te međudjelovanjima pojedinih faza u sustavu.

Konačna svojstva nisu jedini razlog razvoja polimernih mješavina. Važan je i ekonomski faktor jer se pripremom mješavina mogu znatno sniziti cijene. Istraživanja vezana uz optimiranje svojstava mješavina privlače veliku pažnju, s obzirom da su troškovi miješanja postojećih polimera obično višestruko niži od troškova sintetiziranja i ispitivanja novog polimera. Prilikom razvoja novog polimera potrebno je pronaći odgovarajući postupak sinteze, provesti laboratorijska testiranja svojstava takvog polimera, projektirati postrojenje za takvu proizvodnju i preradu i dr. [126]. Umjesto toga, puno se lakše i jednostavnije do novog materijala dolazi fizikalnim miješanjem poznatih materijala. Količina proizvoda ove vrste, svakim danom sve više raste te zbog toga polimerne mješavine danas predstavljaju jedno od važnijih područja polimerne industrije.

Kod opisivanja polimernih mješavina važno je znati razliku između kompatibilnosti i mješljivosti. Kompatibilna mješavina je pojam koji se koristi za opisivanje mješavina koje se odupiru velikoj faznoj separaciji i daju željena svojstva [127]. Kompatibilna mješavina se može sastojati od dvije ili više faza. Pojam „mješljivost“ upotrebljava se za opisivanje mješavina koje su homogene na molekulskoj razini [127]. Mješljivost podrazumijeva postojanje samo jedne faze.

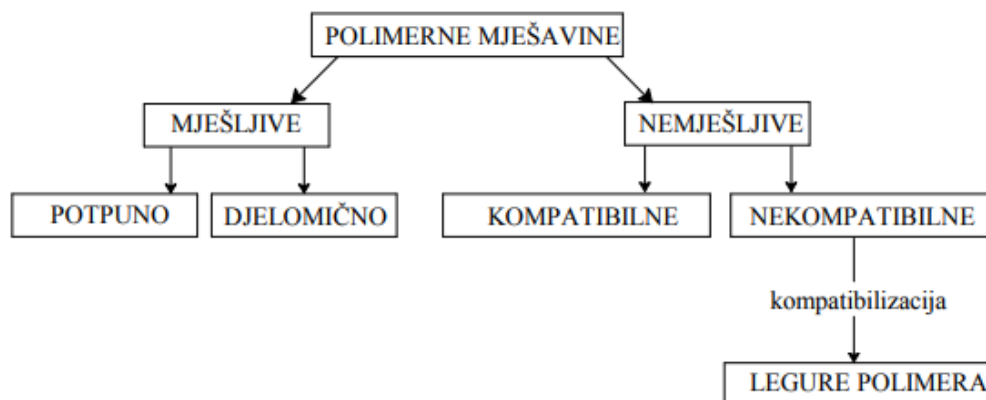
3.1. Mješljivost polimernih mješavina

Mješljivost je sposobnost mješavine da tvori jednu fazu u određenom području temperature, tlaka i sastava [121]. Miješanje različitih polimera složena je disciplina s obzirom da su polimeri, s termodinamičkog stajališta, neskloni miješanju te će se u jako malom broju slučajeva dvije različite vrste polimera izmiješati. Za dva ili više različitih polimera kaže se da su mješljivi pri određenim vanjskim uvjetima (tlak, temperatura) te pri određenom ukupnom sastavu onda kad u njihovoj mješavini ne dolazi do fazne separacije, odnosno kad je mješavina homogena na molekulskoj razini [126]. Čvrste polimerne smjese u stanju ravnoteže mogu stvarati potpuno jednofazni sustav, kao u pravim molekulskim otopinama, ili se razdvajaju u dvije posebne faze koje se pretežito sastoje od samo jednog polimernog sastojka [125]. Većina polimernih parova nije mješljiva na molekulskoj razini, odnosno stvara nemješljive smjese koje su u ravnoteži dvofazni sustavi (miješanje rezultira heterogenom strukturom) ili su mješljivi samo u užim granicama sastava i temperature.

Uobičajeno pravilo da slično otapa slično (engl. „*like dissolves like*“) ne vrijedi u slučaju polimera. To pravilo kaže da se polarna tvar može otopiti u polarnom otapalu, a nepolarna tvar u nepolarnom otapalu, odnosno slično se otapa u sličnome. Međutim, dva polimera (npr. PE i PP), koji su oba polarni ugljikovodici, svejedno se neće izmiješati. Razlog tome je entropija, odnosno ono što znanstvenici često nazivaju "nered". Entropija je direktno povezana s drugim zakonom termodinamike. Taj zakon kaže da kad se stvari mijenjaju, onda se mijenjaju iz stanja reda u stanje nereda. To znači da bi polimeri prilikom međusobnog miješanja trebali postići "stanje nereda", odnosno njihovi lanci bi se trebali ispreplesti. No, ako promotrimo jedan amorfni polimer, vidimo da on već sam po sebi ima neurednu strukturu, njegovi lanci su međusobno jako isprepleteni. U amorfnom polimeru je entropija jako izražena. To predstavlja veliki problem ako pokušavamo napraviti polimernu mješavinu, zato što su polimeri već sami po sebi neuredni sustavi, pa im se miješanjem neće bitno povećati entropija.

Stoga, miješanje različitih polimera predstavlja veliki izazov. Ako nema negativne promjene entropije, onda mora doći do negativne promjene entalpije, da bi promjena Gibbsove slobodne energije bila negativna, tj. da bi miješanje bilo spontano. Prema tome, da bi se različiti polimeri izmiješali mora postojati mogućnost stvaranja specifičnih interakcija između polimernih lanaca za svladavanje međumolekulske kohezijske sile pojedinog polimera, pri čemu dolazi do negativne promjene entalpije, odnosno negativne promjene Gibbsove slobodne energije [5].

Prema mješljivosti različitih polimera razlikujemo potpuno mješljive (mješljive kod svih sastava), djelomično mješljive (mješljive pri određenim sastavima) i potpuno nemješljive (nemješljive kod svih sastava) mješavine (slika 3.1).



Slika 3.1 Podjela polimernih mješavina prema kriteriju mješljivosti [128]

3.1.1. Vrste polimernih mješavina prema mješljivosti

3.1.1.1. Potpuno mješljive polimerne mješavine

Potpuno mješljive polimerne komponente tvore homogene mješavine [123]. Kod njih postoje specifične interakcije između funkcionalnih skupina jednog polimera s različitim funkcionalnim skupinama drugog polimera (slika 3.2), kojima se postiže negativna energija miješanja, odnosno zadovoljen je termodinamički uvjet postojanja jednofaznog sustava [129]. Ovakvi uvjeti rijetko su zadovoljeni tako da mali broj polimera pokazuje potpunu mješljivost.

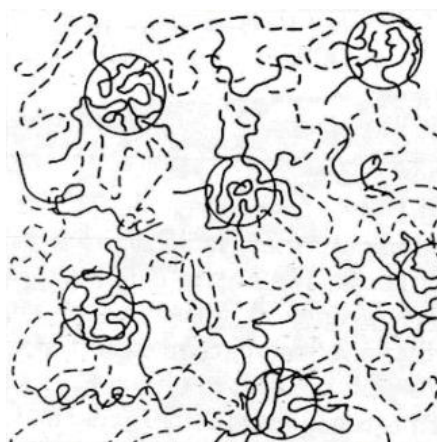


Slika 3.2 Potpuno mješljiva polimerna mješavina (polimer A – puna linija; polimer B – isprekidana linija) [128]

Primjer mješljivih polimera je kombinacija PPO/PS. Poli(fenilen-oksidi) (PPO) je polimer koji je otporan na visoke temperature. Otpornost na visoke temperature je odlično svojstvo, no ima i neke nedostatke. Takav polimer je veoma teško prerađivati. Amorfni polimeri obično se prerađuju zagrijavanjem iznad njihovih temperatura staklišta, tako da su mekani i gnjecavi. No, s T_g od 210 °C, ugrijavanje PPO na dovoljno visoku temperaturu da bi postao mekan i gnjecav, nije samo teško, nego je i veoma skupo. Jedno od rješenja je njegovo miješanje s polistirenom (PS). PS i PPO se međusobno dobro miješaju. Budući da PS ima T_g negdje oko 100 °C, miješanjem PS s PPO snižava se T_g smjese do temperatura koje čine smjesu puno lakše obradivom nego kod samog PPO [121].

3.1.1.2. Djelomično mješljive polimerne mješavine

Kod djelomično mješljivih mješavina postoje odvojene faze uz istodobno prodiranje dijelova molekule jednog polimera u fazu drugog polimera i obrnuto, što predstavlja mješljivost na razini polimernih segmenata (slika 3.3) [128]. Iako je ovakav sustav mikroskopski heterogen dolazi do poboljšanja fizikalnih i kemijskih svojstava, a nastala mješavina ima dobra uporabna svojstva [130].



Slika 3.3 Djelomično mješljiva polimerna mješavina (polimer A – puna linija; polimer B – isprekidana linija) [128]

3.1.1.3. Potpuno nemješljive polimerne mješavine

Potpuna nemješljivost rezultira heterogenom strukturom i lošim svojstvima te je to slučaj kod miješanja većine polimera. Kod nemješljivih mješavina dolazi do separacije faza (slika 3.4) uz zadržavanje karakteristika svake od komponenata. Polimer koji ima manju koncentraciju stvara diskontinuiranu fazu, a polimer s većom koncentracijom stvara kontinuiranu fazu. Mehanička svojstva nemješljivih mješavina ovise o udjelu komponente koja se nalazi u većem udjelu.



Slika 3.4 Potpuno nemješljiva polimerna mješavina (polimer A – puna linija; polimer B – isprekidana linija) [128]

3.1.2. Termodinamički kriterij mješljivosti

Miješanje dvaju polimera može se promatrati kao otapanje čvrstih tvari [125]. Prema drugom zakonu termodinamike fazno ponašanje binarnih mješavina karakterizira se promjenom Gibbsove slobodne energije pri miješanju [126]. Osim Gibbsove slobodne energije, na mješljivost polimera utječe i stupanj međumolekulskih interakcija [128].

Već je ranije spomenuto da su polimeri s termodinamičkog stajališta neskloni miješanju. Čak i ako su dva polimera mješljiva u određenom međusobnom omjeru i pri određenoj temperaturi ne znači da će biti mješljivi u drugom omjeru i pri drugoj temperaturi. Zbog ograničenja, koja se odnose na povezanost dugih polimernih lanaca, entropija miješanja dvaju polimera je vrlo mala. Slično kao i kod otapanja čvrstih tvari u kapljevitom otapalu, da bi se različiti polimeri izmiješali osnovni i nužni uvjet je negativna vrijednost promjene slobodne Gibbsove energije miješanja (ΔG_{mj}) [121], [122], [123], [125], tj.:

$$\Delta G_{mj} < 0 \quad (3.1)$$

Promjena Gibbsove energije miješanja ΔG_{mj} sastoji se od dva člana: entropije miješanja i entalpije miješanja te je definirana jednadžbom [121]:

$$\Delta G_{mj} = \Delta H_{mj} - T\Delta S_{mj} \quad (3.2)$$

gdje je:

ΔH_{mj} – promjena entalpije miješanja,

ΔS_{mj} – promjena entropije miješanja,

T – apsolutna temperatura.

Kako bi energija miješanja polimera bila negativna, potrebna je negativna entalpija miješanja, a to se postiže jakim međudjelovanjima između polimera.

Mješljivost različitih polimera može se predvidjeti procjenom veličina iz jednadžbe 3.2 na temelju različitih modela, odnosno jednadžbi, a jedna od njih je Flory-Hugginsova jednadžba [125]:

$$\Delta S_{mj} = \frac{RV}{V_r} \cdot \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{RV}{V_r} \cdot \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 \quad (3.3)$$

$$\Delta H_{mj} = \frac{RTV}{V_r} \cdot \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (3.4)$$

$$\Delta G_{mj} = \frac{RTV}{V_r} \cdot \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{RTV}{V_r} \cdot \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \frac{RTV}{V_r} \cdot \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (3.5)$$

gdje je:

R – opća plinska konstanta,

T – apsolutna temperatura,

V – ukupni volumen mješavine,

V_r – referentni volumen (približno jednak molnom volumenu najmanje ponavljajuće jedinice polimera),

ϕ_i – volumni udio polimera,

N_i – stupanj polimerizacije polimera,

χ – Flory-Hugginsov parametar interakcije.

S obzirom da velika većina komercijalnih polimera ima stupanj polimerizacije $N = 1000$ i više, entropijski član jednadžbe je veoma mali, praktički jednak nuli, pa stoga izraz za slobodnu Gibbsovu energiju miješanja postaje približno jednak izrazu za entalpiju miješanja i uglavnom ovisi samo o Flory-Hugginsovom parametru interakcije χ_{12} [121]:

$$\Delta G_{mj} = \frac{RTV}{V_r} \cdot \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (3.6)$$

Flory-Hugginsov parametar interakcije je ključni parametar za proučavanje ponašanja komponenti mješavine. Kako bi se zadovoljili termodinamički uvjeti mješljivosti polimera te se postigla homogena stabilna polimerna mješavina, Flory-Hugginsov parametar interakcije treba biti negativan, a to se postiže jakim privlačnim silama između polimera ili ako su odbojne sile polimernih segmenata unutar jednog polimera veće nego odbojne sile između dva polimera (kod kopolimera) [121]. Negativna vrijednost parametra interakcije karakteristična je za sustave

sa specifičnim interakcijama kao što su dipol-dipol interakcije ili vodikove veze [123], [124], [129], [131]. Vrijednosti parametara interakcije za nepolarne polimere mogu se procijeniti iz parametra topljivosti čistih komponenata [128]:

$$\chi = \frac{V_r}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.7)$$

Parametar χ disperzivnih interakcija uvijek ima pozitivnu vrijednost i mješljivost je određena samo entropijom miješanja. Kod polimera, promjena entropije miješanja ima male vrijednosti, a entalpija miješanja povezana je s Hildebrandovim parametrom topljivosti δ [128]:

$$\Delta H_{mj} = V \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.8)$$

gdje je:

V – ukupni volumen mješavine,

ϕ_1, ϕ_2 – volumni udio polimera 1 i 2,

δ_1, δ_2 – parametar topljivosti polimera 1 i 2,

Pretpostavka je da je mješljivost polimera ovisna o razlici u parametrima topljivosti oba polimera. Kada je ta razlika mala, mješljivost je moguća. Parametar topljivosti δ moguće je izračunati za bilo koji polimer preko sljedećeg izraza [129]:

$$\delta = \rho \Sigma E_i / M \quad (3.9)$$

gdje je:

E – konstanta molekulske privlačnosti,

M – molekulska masa ponavljajuće jedinice,

ρ – gustoća polimera,

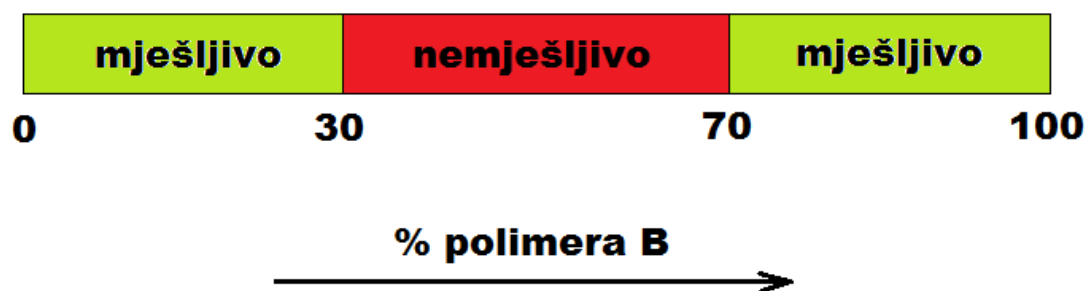
Nužan uvjet stabilnosti polimerne mješavine je, uz negativnu vrijednost promjene Gibbsove slobodne energije miješanja i pozitivna vrijednost druge koncentracijske derivacije Gibbsove energije [121], [125], [126]:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{mj}}{\partial \phi_i^2} > 0 \quad (3.10)$$

gdje je ϕ_i volumni udio komponente u mješavini. Ta dva uvjeta, negativna vrijednost Gibbsove energije miješanja i pozitivna vrijednost druge koncentracijske derivacije Gibbsove energije definiraju područja sastava stabilnih od metastabilnih mješavina.

Postoje polimerni parovi koji se ponekad miješaju, a ponekad ne. Parametri koji utječu na to hoće li se neki polimerni par pomiješati ili ne su temperatura i sastav mješavine. Većina polimernih parova se mogu miješati samo onda kada jednog polimera ima puno više u odnosu na drugi. Postoji čitav niz koncentracija kada se ta dva polimera neće miješati.

Na primjer, imamo dva polimera, polimer A i polimer B. Također, znamo da se oni mogu miješati kada imamo manje od 30 % polimera B te da se isto tako mogu miješati kada ima više od 70 % polimera B. No između 30 i 70 % polimera B, u polimernoj mješavini dolazi do razdvajanja faza (slika 3.5).

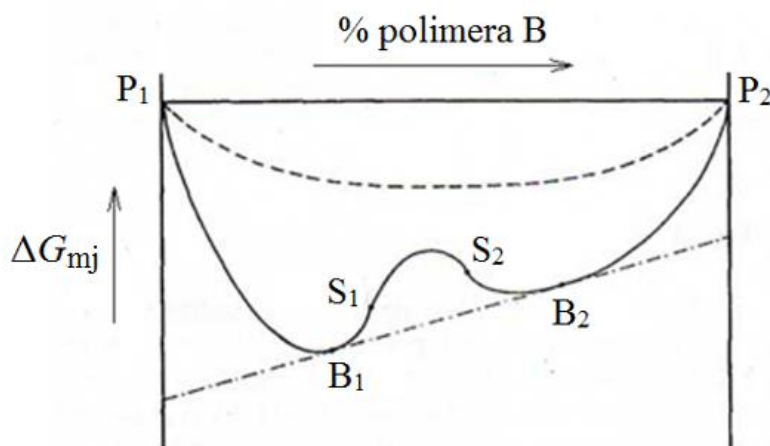


Slika 3.5 Grafički prikaz mješljivosti polimera ovisno o udjelu komponenti

Zanimljivo je da će u jednom slučaju mješavina imati 30 % polimera B, a u drugom slučaju će imati 70 % polimera B. Postoji razlog za to. Ako se pogleda dijagram koji prikazuje slobodnu energiju u odnosu na sastav mješavine (slika 3.6), vidi se da su ta dva sastava energijski niža od ostalih sastava.

Dijagram prikazuje opći slučaj ovisnosti ΔG_{mj} o sastavu mješavine. Ravna linija karakteristična je za potpuno mješljive sustave, dok valovita linija pokazuje opći slučaj mješljivosti s dva minimuma promjene Gibbsove slobodne energije. Na krivulji se razlikuju tri područja:

- Stabilno područje P_1-B_1 i P_2-B_2 ; mješavine tih sastava stabilne su prema faznoj separaciji
- Metastabilno područje B_1-S_1 i S_2-B_2 ; mješavine tih sastava stabilne su prema razdvajanju u faze bliskih sastava, ali nestabilne prema razdvajanju u faze, sastavi kojih odgovaraju točkama B_1 i B_2 .
- Nestabilno područje S_1-S_2 ; separacija mješavine u dvije faze, sastavi kojih odgovaraju točkama B_1 i B_2

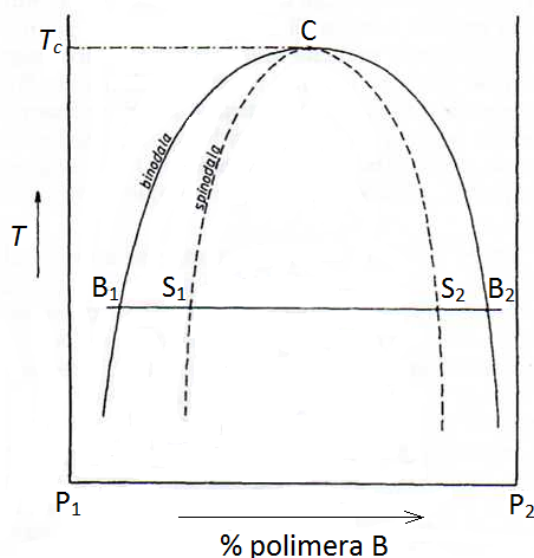


Slika 3.6 Opći slučaj ovisnosti promjene Gibbsove energije pri miješanju ΔG_{mj} o sastavu dvofazne polimerne mješavine [126]

Dakle, to su najstabilniji mogući omjeri komponenti, a kod svake druge smjese koja sadrži između 30 i 70 % polimera B će doći do razdvajanja faza. No, taj raspon sastava mješavine kod kojeg dolazi do odvajanja faza nije konstanta, već se može promijeniti s temperaturom. Samim time krivulja na slici 3.6 mijenja svoj oblik, a mijenjaju se i mjesta točaka B_1 , B_2 , S_1 , S_2 . Za neke polimerne parove područje odvajanja faza se smanjuje s povećanjem temperature. Na kraju, ako zagrijemo takav polimerni par na dovoljno visoku temperaturu, područje nemješljivosti postati će toliko malo da će nestati. Temperatura pri kojoj se to događa naziva se gornja kritična temperatura topljivosti ili UCST (engl. *upper critical solution temperature*). Mjesta točaka B_1 i B_2 tvore tzv. binodalnu krivulju, a mjesta točaka S_1 i S_2 spinodalnu krivulju (slika 3.7).

Binodalne krivulje odvajaju područje stabilnih mješavina od metastabilnih mješavina, a spinodalne krivulje odvajaju područje metastabilnih od potpuno nestabilnih polimernih mješavina. Područje ispod spinodalne krivulje je područje nestabilnosti polimerne mješavine i u tom području dolazi do odijeljivanja faza u cijelom volumenu mješavine. Odijeljenost faza u tom području kontrolirana je spinodalnim mehanizmom. Područje između binodalnih i spinodalnih krivulja naziva se metastabilno područje, a odijeljenost faza u tom području kontrolirana je mehanizmom stvaranja klica (nukleacije) [132]. Mješavine metastabilne mješljivosti mogu ostati nepromijenjene ili se mogu fazno razdvojiti. Zbog male pokretljivosti polimernih lanaca, posebno u staklastom stanju, one mogu neodređeno vrijeme postojati bez razdvajanja faza, a mala ili nikakva energijska barijera razdvaja ih od termodinamički stabilnijeg sustava [121].

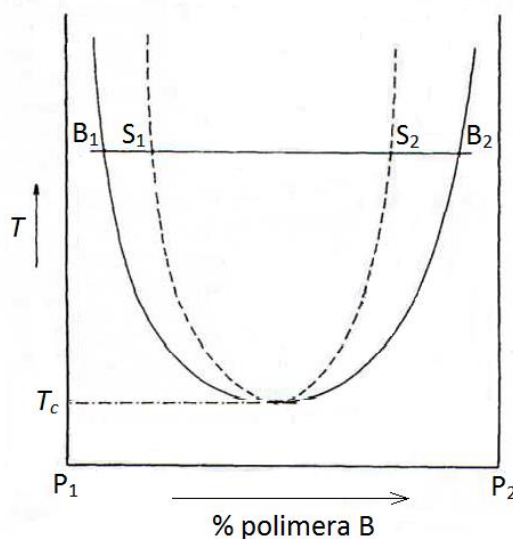
Spinodalna i binodalna krivulja susreću se u zajedničkoj točki, tzv. kritičnoj točki topljivosti C. Temperatura koja odgovara točki C je upravo gornja kritična temperatura topljivosti i to je najniža temperatura pri kojoj su dvije komponente mješavine još uvijek mješljive u svim omjerima [126]. Naopaka parabola je granica između onih temperatura i sastava kod kojih postoji jedna faza, i onih kod kojih dolazi do razdvajanja faza. Ako su u polimernoj mješavini prisutne samo disperzivne sile između molekula polimera, pri niskim temperaturama je za očekivati djelomičnu mješljivost [128]. Iznad UCST polimerna mješavina je homogena. UCST se često u polimernim mješavinama ne može opaziti, jer se pri tako niskim temperaturama jedna ili obje komponente nalaze u staklastom stanju, pa zbog difuzijskih ograničenja ne dolazi do fazne separacije [126].



Slika 3.7 Fazni dijagram ravnoteže kapljevin-kapjevina za sustav koji pokazuje gornju kritičnu temperaturu topljivosti (UCST) [126]

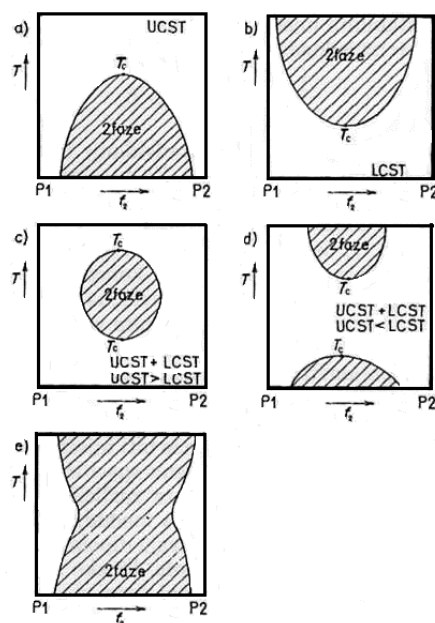
Temperaturna ovisnost oblika binodalnih i spinodalnih krivulja za binarne mješavine polimera često je vrlo složena. Ponekad se događa upravo suprotno prethodnom slučaju. Kod nekih polimernih parova područje nemješljivosti se smanjuje s padom temperature. Ako se takav par dovoljno ohladi, na kraju ćemo doseći temperaturu pri kojoj je to područje toliko maleno da će nestati. Ta se temperatura naziva donja kritična temperatura otopina ili LCST (engl. *lower critical solution temperature*) i predstavlja najvišu temperaturu pri kojoj su dvije komponente mješavine još uvijek mješljive u svim omjerima [126]. Uslijed porasta temperature, pri donjoj kritičnoj temperaturi otopine dolazi do faznog odjeljivanja. To se može objasniti činjenicom da do mješljivosti dolazi uslijed binarnih međudjelovanja koja se mogu razložiti pri višim

temperaturama zbog povećanih toplinskih gibanja [121]. U ovom slučaju graf izgleda kao inverzija UCST grafa (slika 3.8).



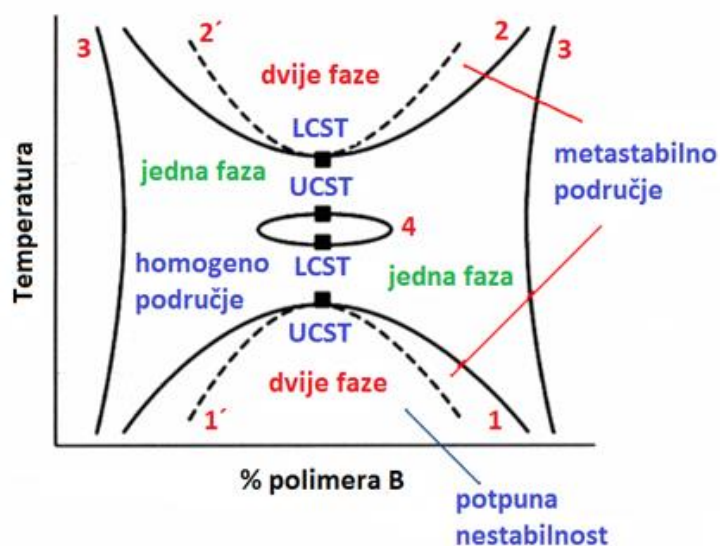
Slika 3.8 Fazni dijagram ravnoteže kapljevina-kapljevina za sustav koji pokazuje donju kritičnu temperaturu topljivosti (LCST) [126]

Postavlja se pitanje što se dešava sa slobodnom energijom u odnosu na sastav kad se prođu granice UCST i LCST. U tom slučaju polimerni par postaje homogena mješavina u svim sastavima, bez obzira na međusobni omjer komponenti mješavine. U praksi se najčešće susreću sustavi čije fazno ponašanje odgovara dijagramu na slici 3.8, tj. sustavi s donjom kritičnom temperaturom topljivosti. Osim toga, postoje i neki drugi slučajevi prikazani na slici 3.9. Slučaj c) je tzv. petlja mješljivosti (engl. *miscibility loop*). Takav slučaj je opažen tek kod nekoliko sustava kod kojih postoje jaka specifična međudjelovanja. Slučaj d) je općenitiji slučaj kod kojeg sustav pokazuje dvije kritične temperature topljivosti ($LCST > UCST$). Slučaj e) prikazuje fazno ponašanje nemješljivih sustava koji pokazuju povećanu mješljivost na srednjim temperaturama. U tom slučaju dolazi do stapanja UCST i LCST, a dijagram poprima oblik pješčanog sata.



Slika 3.9 Različiti tipovi faznih dijagrama ravnoteže kapljevin-kapjevina kod dvokomponentnih polimernih mješavina: a) gornja kritična temperatura topljivosti; b) donja kritična temperatura topljivosti; c) petlja mješljivosti; d) gornja i donja kritična temperatura mješljivosti; e) dijagram u obliku pješčanog sata [126]

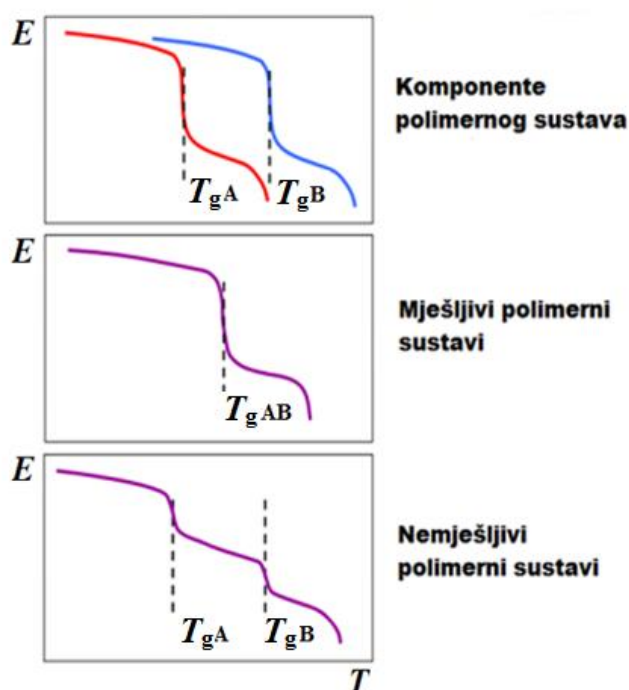
Svi navedeni tipovi faznih dijagrama ravnoteže kapljevin-kapjevina kod dvokomponentnih polimernih mješavina mogu se prikazati i u jednom zajedničkom dijagramu (slika 3.10).



Slika 3.10 Mogući tipovi faznih dijagrama vezanih za različite tipove interakcije; binodalne krivulje 1 i 2 – fazno ponašanje s dva područja djelomične mješljivosti komponenata s UCST i LCST; binodalna krivulja 3 – binodalna krivulja u obliku pješčanog sata; binodalna krivulja 4 – oblika zatvorene petlje [128]

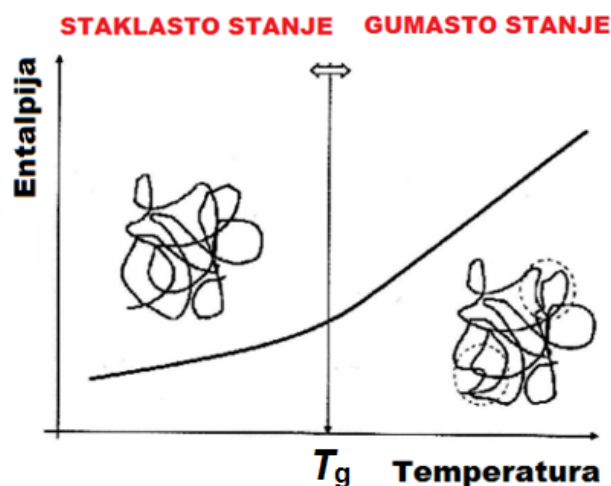
3.1.3. Određivanje mješljivosti polimernih sustava

Najpoznatiji i najpouzdaniji eksperimentalni način određivanja mješljivosti dvaju polimera je mjerenje staklišta polimerne mješavine (slika 3.11) [121], [125].



Slika 3.11 Određivanje mješljivosti polimernog sustava preko staklišta [133]

Postojanje samo jednog staklišta, koje se nalazi između staklišta ulaznih komponenti ukazuje na mješljiv sustav [121]. Međutim, postojanje samo jednog staklišta polimerne mješavine, u većini slučajeva, nije mjerilo postojanja termodinamičke mješljivosti već vrlo velike disperzije sastojaka s česticama promjera ispod 15 nm, što je dovoljna kompatibilnost za praktične primjene [125]. Nemješljivi polimerni sustavi pokazuju dva staklišta koja odgovaraju vrijednostima staklišta ulaznih komponenti. Staklište, odnosno temperatura staklastog prijelaza, je temperatura koja je karakteristična za amorfne ili djelomično amorfne polimere koji tijekom zagrijavanja pri toj temperaturi prelaze iz staklastog u gumasto stanje. U staklastom (čvrstom) stanju vibracije malih amplituda predstavljaju dominantno toplinsko kretanje, dok u gumastom (viskoelastičnom) stanju postoje odgovarajuće translacije, vibracije i unutarnje rotacije (slika 3.12) [128].



Slika 3.12 Shematski prikaz prijelaza iz staklastog u gumasto stanje [128]

Za mješljive polimerne sustave karakterističan je jedan oštri prijelaz iz staklastog u gumasto stanje koji se nalazi između staklišta čistih komponenata. Staklište polimernih mješavina ovisi o vrijednostima staklišta pojedinih komponenti te njihovim udjelima u sastavu mješavine (slika 3.13). Vrijednost staklišta može se izračunati prema Foxovom zakonu [121]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} \quad (3.11)$$

gdje je:

T_g – staklište polimerne mješavine,

T_{gA} i T_{gB} – staklišta polimera A i B,

w_A i w_B – maseni udjeli polimera A i B u mješavini.

Međutim, prethodna jednadžba ne odgovara za veliku većina polimernih mješavina. Najčešće korištena jednadžba je Gordon-Taylorova jednadžba koja je izvorno izvedena za određivanje staklišta kopolimera u odnosu na staklišta ulaznih homopolimera [121]:

$$T_g = \frac{w_A T_{gA} + k w_B T_{gB}}{w_A + k w_B} \quad (3.12)$$

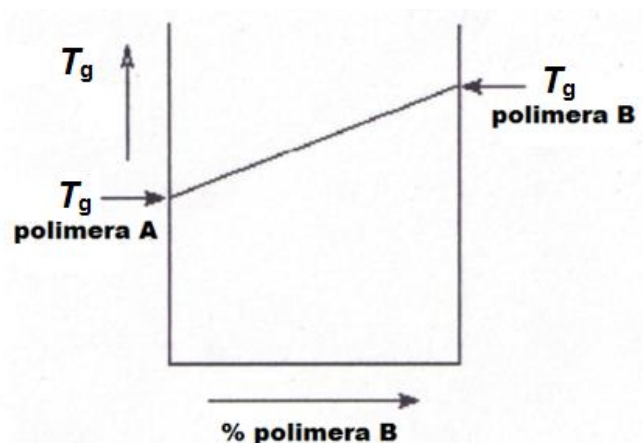
gdje je:

T_g – staklište polimerne mješavine,

T_{gA} i T_{gB} – staklišta polimera A i B,

w_A i w_B – maseni udjeli polimera A i B u mješavini,

k – promjenjivi parametar, ovisan o koeficijentu ekspanzije i specifičnom volumenu.



Slika 3.13 Opća ovisnost staklišta o sastavu mješavine [128]

Promjena staklišta u polimernim mješavinama povezana je s promjenom pokretljivosti polimernih lanaca. Veća krutost lanca rezultira manjim brojem konformacija, a uzrok tome može biti veći broj bočnih skupina ili umrežavanje. S povećanjem broja bočnih skupina smanjuje se pokretljivost lanaca te raste staklište. Isto tako, s umrežavanjem se također smanjuje pokretljivost polimernog lanca te zbog toga raste staklište. Osim pokretljivosti lanaca, na staklište utječe i njihova dužina te interakcije između lanaca, odnosno vrste veza između njih.

3.1.4. Nemješljive polimerne mješavine

Većina polimera je nemješljiva. Mješavine potpuno nemješljivih polimera pokazuju veliku separaciju faza, što rezultira neujednačenom strukturom, malom adhezijom na granici faza te lošim mehaničkim svojstvima [121]. Važan primjer nemješljivosti svakodnevno je prisutan kod recikliranja polimera, jer upravo nemješljivost pojedinih polimera smanjuje mogućnost veće uporabe komunalnog plastičnog otpada.

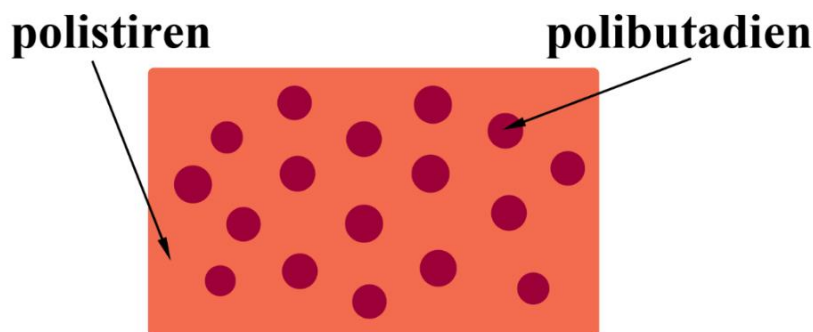
Svojstva nemješljivih polimernih mješavina uvelike ovise o kompatibilnosti između polimera [134]. Za komercijalnu uporabu nemješljive mješavine moraju biti kompatibilne, odnosno u primjeni ne smije doći do jasnih znakova odvajanja faza te moraju zadržati nepromijenjenu morfologiju u uvjetima prerade. Kako bi se to postiglo, potrebno je povećati međudjelovanje njihovih faza. S druge strane, ponekad se upravo kontroliranom faznom separacijom postižu željena svojstva polimernih materijala, često puno bolja i od svojstava ulaznih komponenti.

Najlakše i najdjelotvornije povećanje međudjelovanja faza postiže se kompatibilizacijom, tj. dodavanjem određenih funkcionalnih skupina, tzv. kompatibilizatora, koji poboljšavaju mješljivost [121]. Dodatkom kompatibilizatora smanjuje se površinska napetost između

nemješljivih faza čime se smanjuje volumen fazne separacije u mješavini, što dovodi do poboljšanja interakcije između faza. Isto tako dodatkom kompatibilizatora povećava se adhezija na granici faza, što omogućava bolji prijenos naprezanja s matrice na disperznu fazu. Na taj se način postiže stabilan sustav disperzije jednog polimera u drugom, što znatno poboljšava neka mehanička svojstva, osobito udarnu žilavost [125]. Također, dodatak kompatibilizatora može imati veliki utjecaj na postupke recikliranja.

Dva su osnovna načina kompatibilizacije nemješljivih polimera. Jedan je dodatak blok ili cijepljenog kopolimera, a drugi dodatak reaktivnog polimera. Blok ili cijepljeni kopolimeri sadrže segmente koji su kemijskim sastavom jednaki ili vrlo slični sastavima pojedinih faza te su potpuno ili djelomično mješljivi s njima [125]. Kod reaktivne kompatibilizacije tijekom postupka miješanja u talini dolazi do stvaranja blok ili cijepljenih kopolimera, koji nastaju direktno na površini te smanjuju veličinu dispergirane faze i povećavaju adheziju [121].

Kao što je već spomenuto nemješljive mješavine zapravo i nisu mješavine, jer se kod njih faze razdvajaju poput smjese vode i ulja, ali u puno slučajeva su i takve, fazno odvojene mješavine, također korisne. Jedan takav primjer je mješavina polistirena i polibutadiena [135]. Ova dva polimera se ne mogu miješati, već se polibutadien odvaja od polistirena u male sferne nakupine. Ako se takva nemješljiva mješavina pogleda pod elektronskim mikroskopom, vidjet ćemo nešto što izgleda kao na slici 3.14 u nastavku.



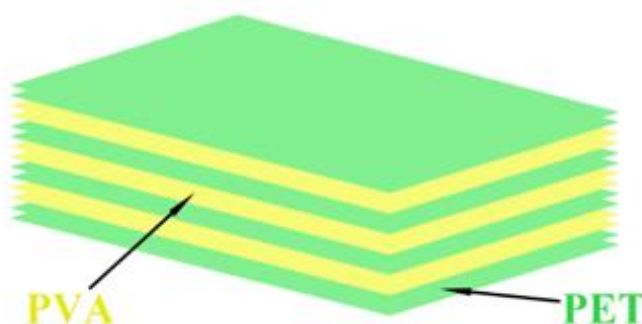
Slika 3.14 Shematski prikaz morfolologije polistirena visoke udarne žilavosti

Malene sfere polibutadiena imaju veliki utjecaj na ovu mješavinu. Polistiren je prilično krhki materijal. Veoma je krut i može ga se lako slomiti ako ga se pokuša savinuti, no malene sfere polibutadiena su gumaste i žilave te mogu apsorbirati energiju uslijed opterećenja. To štiti polistiren od loma. Ova polimerna mješavina čije komponente nisu mješljive ima veću fleksibilnost od čistog polistirena. Nemješljiva mješavina polistirena i polibutadiena

komercijalno se prodaje pod imenom polistiren visoke udarne žilavosti, ili kratko HIPS (engl. *high-impact polystyrene*).

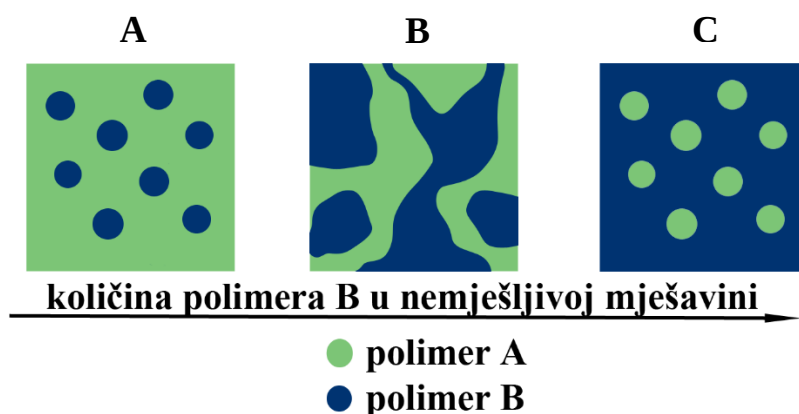
Još jedan primjer polimerne mješavine čije komponente nisu mješljive je mješavina poli(etilen-tereftalata) (PET) i poli(vinil-alkohola) (PVA) [135]. Ako pomiješamo ove materijale u određenom omjeru i u odgovarajućim uvjetima, dobit ćemo nešto što pod elektronskim mikroskopom izgleda slično kao na slici 3.15.

Kod ove kombinacije materijala, PET i PVA se odvajaju u slojeve poput lamela. Dobivenu strukturu nazivamo lamelarna struktura. Ova kombinacija materijala koja se ne miješa većinom se koristi za izradu plastičnih boca za gazirana pića, što je već i spomenuto u poglavlju 2.3.



Slika 3.15 Shematski prikaz slojevite strukture sustava PET/PVA

Kod prethodna dva primjera nemješljivih polimera primjećuje se razlika u morfolgiji. Kod HIPS-a jedan polimer se oblikuje u malene nakupine raspršene u drugom polimeru, dok se u sustavu PET-PVA polimeri formiraju u slojeve. Na morfolgiju polimerne mješavine može se najviše utjecati tako da se kontrolira količina polimera u mješavini [136]. Na primjer, ako u polimernoj mješavini ima mnogo više polimera A nego polimera B, polimer B se odvaja (grupira) u malene nakupine. Nakupine polimera B bit će odvojene jedna od druge velikom količinom polimera A, kao što se vidi na slici 3.16 (A). U tom slučaju polimer A nazivamo glavnom komponentom, a polimer B sporednom komponentom, odnosno kao što je već ranije spomenuto polimer B stvara diskontinuiranu fazu, a polimer A stvara kontinuiranu fazu.

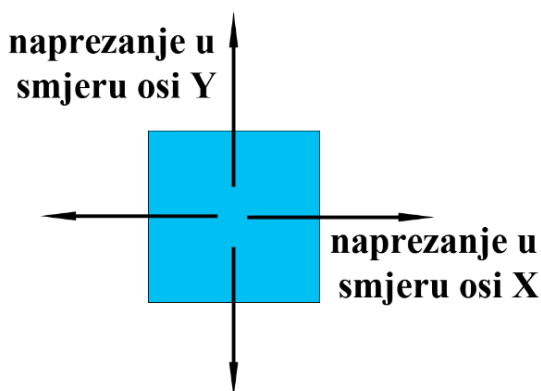


Slika 3.16 Shematski prikaz morfologije nemješljivih polimernih mješavina ovisno o udjelu komponenata

Ako se u nemješljivu mješavinu stavi više polimera B, malene nakupine polimera B će postajati sve veće i veće te će se na kraju spojiti. U tom trenutku to više nisu izolirane nakupine već kontinuirana faza, kao što je prikazano na slici 3.16 (B).

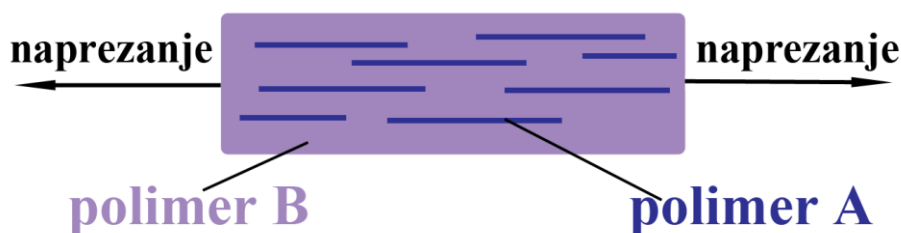
No ako se dalje nastavi dodavati još više polimera B, na kraju će biti toliko puno više polimera B u smjesi koja se ne može miješati, da će se polimer A izdvojiti u malene nakupine okružene kontinuiranom fazom polimera B, baš kao što je to prikazano na slici 3.16 (C). U tom slučaju polimer B je sada glavna komponenta, a polimer A sporedna komponenta, obrnuta situacija od onoga što je bilo na početku.

Osim količinom polimera u polimernoj smjesi, na morfologiju se ponekad može utjecati i načinom proizvodnje proizvoda [136]. Primjer takvog utjecaja proizvodnje na morfologiju je lamelarna struktura koja se javlja u nemješljivoj smjesi PET-PVA. Konkretno, boce za gazirana pića se izrađuju tehnikom puhanja. U početku imamo poluproizvod (mali komad plastike) promjera oko 25 mm i dužine 150 mm [135]. Poluproizvod se zagrijava te se u njega upuhuje vrući zrak sve dok se ne postigne željena veličina. Zbog cijelog tog procesa proizvodnje materijal je pod opterećenjem koje djeluje u dva smjera (slika 3.17).



Slika 3.17 Shematski prikaz dvoosnog naprezanja u materijalu kod procesa puhanja

Takvo dvoosno naprezanje uzrokuje da se segmenti PET-a i segmenti PVA poravnaju. Na taj način u nemješljivoj polimernoj smjesi nastaju ravni slojevi, umjesto nakupina. Još jedna zanimljiva morfologija koja se može postići kod nemješljivih smjesa je da je jedan polimer u obliku izduženih štapića koji su okruženi kontinuiranom fazom drugog polimera (slika 3.18). Ti štapići djeluju poput vlakana u kompozitnom materijalu i čine materijal čvršćim u smjeru štapića. To se događa kada je polimerna smjesa izložena naprezanju samo u jednom smjeru, što je slučaj kod ekstruzije.



Slika 3.18 Shematski prikaz nastajanja strukture kod postupka ekstruzije

Kad je riječ o morfologiji, također treba spomenuti i veličinu faza. U većini slučajeva razdvojene faze se ne mogu vidjeti golim okom. One su toliko sitne da se za njihovo promatranje koristi elektronski mikroskop. Na primjer, kod nemješljive polimerne smjese polietilena i polistirena, omjera 80:20, polistiren se, kao komponenta u manjini, izdvaja u nakupine promjera 5 – 10 μm [135].

3.2. Priprava polimernih mješavina

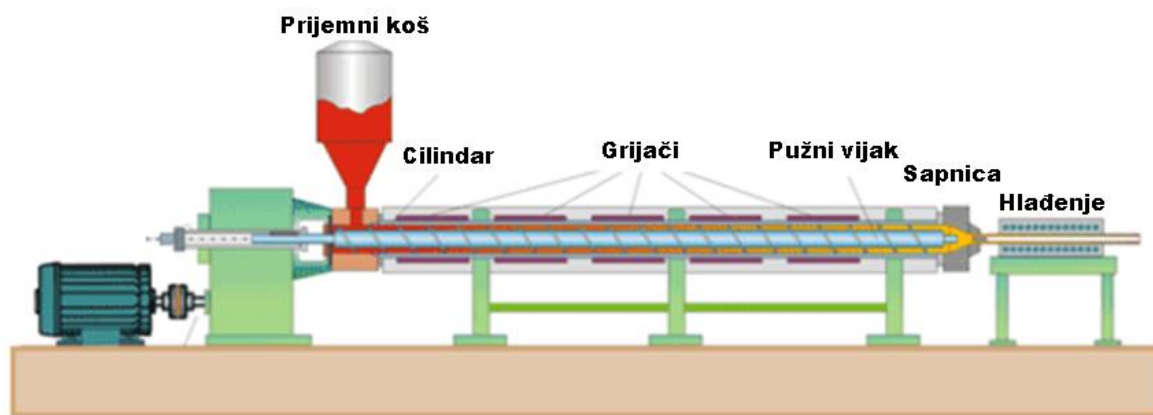
Za pripravu polimerne mješavine potrebno je definirati željena svojstva te odabrati odgovarajuće komponente za postizanje tih svojstava. Također je bitno ispitati ekonomičnost te utjecaj na oblikovanje, trajnost i održavanje. Uz to potrebno je definirati idealnu morfologiju, selektirati reološka svojstva te odrediti udio komponenata i parametre miješanja.

Postignuta razina homogenosti mješavine ovisi o prirodi komponenata te o načinu miješanja. Različite polimere najjednostavnije je pomiješati u stanju relativno niske viskoznosti (otopini ili talini) [126], pa se tako polimerne mješavine mogu pripremiti mehaničkim miješanjem polimernih talina, otapanjem u otapalu te lijevanjem mješavina iz otopina, miješanjem polimernih emulzija i reaktivnim miješanjem [128].

3.2.1. Mehaničko miješanje polimernih talina

Mehaničko miješanje je postupak koji najčešće rezultira loše dispergiranim mješavinama. Svojstva tako dobivenih mješavina ovise o brzini i temperaturi miješanja. Homogena mješavina može se postići tek nakon faze taljenja u procesu.

Najčešći postupak mehaničkog miješanja polimernih talina je ekstruzija. Ona obuhvaća preradu materijala u rastaljenom stanju, procesiranjem u ekstruderu. Prednosti ovog postupka su prerada bez upotrebe otapala, kratko vrijeme procesa te relativno mali troškovi prerade. Miješanje u ekstruderu je kontinuirani proces, kod kojeg se materijal zagrijava, tali te se pomoću pužnog vijka umiješava i transportira do sapnice kroz koju se istiskuje van (slika 3.19).



Slika 3.19 Shema ekstrudera [128]

Na jednom kraju ekstrudera nalazi se prijemni koš, koji služi za doziranje materijala, dok se na drugoj strani nalazi sapnica (dizna) kroz koju se istiskuje rastaljeni materijal. Između njih se nalazi pužni vijak, koji je smješten unutar cilindra, okružen grijačima i kanalima za hlađenje, čime se omogućava postizanje točno određene temperature prerade. Pužni vijak transportira materijal kroz cilindar, miješa i homogenizira rastaljenu smjesu, usmjerava ju prema sapnici te ju kroz sapnicu istiskuje van. Kod postupka ekstrudiranja polimera u obzir treba uzeti vrstu polimera, veličinu granula, omjer kompresije, ponašanje pri taljenju, itd.

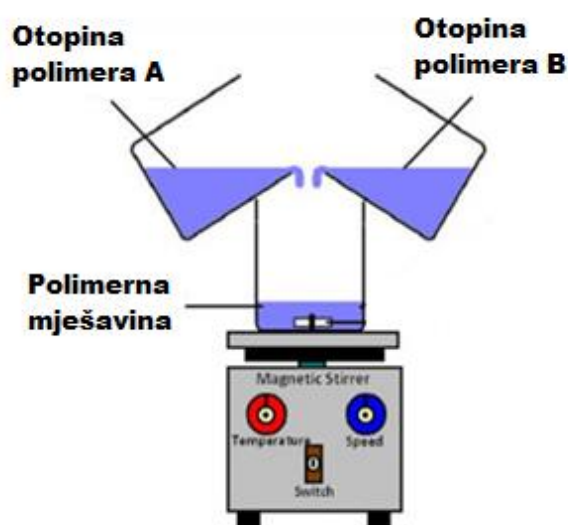
Za ekstrudiranje polimera koristi se i dvopužni ekstruder, kod kojeg se dva paralelna pužna vijka rotiraju u istom ili suprotnom smjeru. Ovakav ekstruder koristi se za preradu praha koji se teže transportira, a miješanje je puno bolje nego kod jednopužnih ekstrudera.

3.2.2. Miješanje polimera u otopinama

Miješanje različitih polimera u otopinama jedan je od načina postizanja mješavina na molekularnoj razini, pri čemu se dobiva novi materijal svojstava ovisnih o svojstvima ulaznih

komponenti. Mješljivost na molekulskoj razini omogućuje stvaranje homogene strukture, u kojoj ne dolazi do fazne separacije ili faznog odvajanja [137]. Kod miješanja polimera u otopinama komponente se najprije otople u odgovarajućem otapalu. Do otapanja polimera dolazi prevladavanjem kohezijskih sila koje vladaju među makromolekulama i njihovim segmentima uz djelovanje otapala [125]. Otapanje polimera polagan je proces i odvija se u dva stupnja. U prvom stupnju molekule otapala prodiru među polimerne molekule stvarajući nabubrenu, gelastu masu, dok u drugom stupnju dolazi do njihova potpunog razdvajanja i nastajanja otopine. Oba stupnja se ubrzavaju porastom temperature, dok se samo drugi stupanj može ubrzati miješanjem. Nakon što su se polimerne komponente otople, nastale otopine se međusobno intenzivno miješaju (slika 3.20). Nastala polimerna mješavina se izljeva u kalup i nakon hlađenja otapala na dnu kalupa će se istaložiti polimerna mješavina, naravno uz pretpostavku da su korišteni polimeri mješljivi.

Prednost ovog postupka je brzo umješavanje uz minimalan utrošak energije te izbjegavanje nastajanja neželjenih kemijskih reakcija.



Slika 3.20 Miješanje polimera u otopinama

Miješanje otopina je vrlo praktična i pouzdana metoda za povezivanje prirodnih i sintetskih polimera te modificiranje njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava [138]. Tehnologijom miješanja mogu nastati nove vrste materijala s poboljšanim strukturnim, mehaničkim, toplinskim i viskoelastičnim svojstvima. Miješanjem se poboljšava i biorazgradljivost, biokompatibilnost te druga biomedicinska svojstva ulaznih materijala.

Metoda miješanja polimera u otopinama dobro funkcionira u laboratoriju, no bila bi preskupa da se primjenjuje u industriji zbog visoke cijene otapala. Također, hlađenje velikih količina

otapala imalo bi štetni učinak na okoliš. Dakle, za pripremu polimernih mješavina u velikim količinama, puno češće se koristi postupak mehaničkog miješanja polimernih talina, opisan u prethodnom poglavlju.

3.2.3. Miješanje polimernih emulzija

Kod ovog postupka nužan uvjet je da su polimeri u obliku lateksa ili emulzije. Procesom miješanja i uklanjanjem vode dobiva se odlična disperzija i razdvajanje zasebne faze.

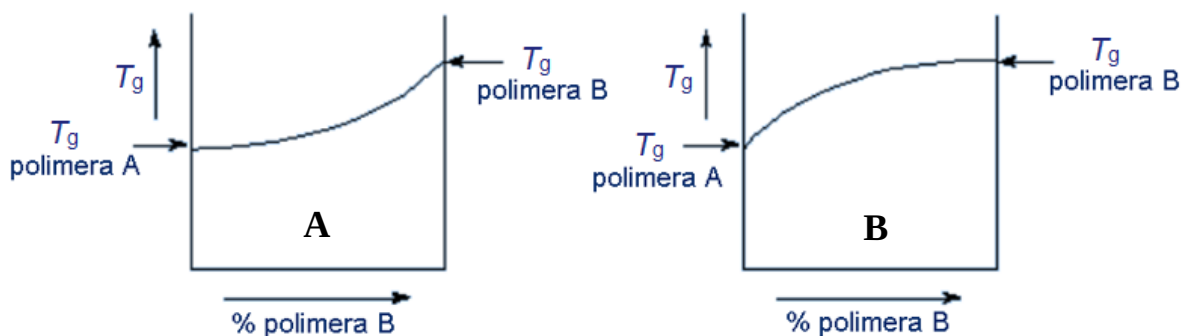
3.2.4. Reaktivno miješanje

Reaktivno miješanje je inovativni način prerade koji omogućava dobivanje novih materijala od nekompatibilnih polimera. Proces uključuje dodavanje treće reaktivne komponente, i to obično multifunkcionalnog kopolimera ili trans-reaktivnog katalizatora [128]. Poboljšana kompatibilnost reaktivnih mješavina najčešće se pripisuje emulzirajućem utjecaju međulančanih blok ili cijepjenih kopolimera koji nastaju tijekom miješanja taljenjem. Reaktivnim miješanjem postižu se homogenije mješavine.

3.3. Svojstva polimernih mješavina

Pojedina svojstva polimernih mješavina, a posebno mehanička svojstva, ovise o velikom broju čimbenika, prije svega o sastavu smjese i svojstvima ulaznih komponenata, zatim o stupnju mješljivosti, kompatibilnosti faza, morfologiji faza (mikrostrukturi mješavine, veličini, obliku, i distribuciji disperzne faze) te međufaznoj adheziji, čime se definira prijenos naprezanja kroz međufazni sloj [125], [137]. Morfologija polimernih mješavina određena je procesnim uvjetima (načinom miješanja polimernih komponenti, brzinom miješanja, temperaturom), reologijom komponenata mješavine te međufaznom napetošću između dviju faza u talini [129]. Promjenom navedenih parametara moguće je podešavati svojstva polimerne mješavine u širokom rasponu fizičkih, preradbenih ili eksploatacijskih svojstava.

Općenito, svojstva polimerne mješavine trebala bi biti negdje između svojstava ulaznih materijala (npr. T_g). Ako pomiješamo polimer A s polimerom B, T_g će ovisiti o omjeru polimera A i polimera B u mješavini. Ako polimer B ima viši T_g od polimera A, T_g mješavine će se povećati kada se relativna količina polimera B u mješavini poveća. Povećanje je općenito linearno, ali ponekad, ako su veze između dva polimera jače nego unutar samog polimera T_g će biti veći od očekivanog, jer jače vezivanje smanjuje pokretljivost lanca (slika 3.21 B).



Slika 3.21 Različite promjena staklišta u ovisnosti o udjelu komponente B [139]

Naravno, u većini slučajeva, veze između dva polimera su slabije od veza unutar pojedinih polimera, tako da su temperature staklastih prijelaza polimernih mješavina obično malo niže od očekivanih. U tom slučaju dijagram raspodjele temperature staklastog prijelaza izgledat će kao na slici 3.21 (A).

Do sad je većinom bila riječ o temperaturi staklastog prijelaza, no sve što vrijedi za nju vrijedi i za ostala svojstva. Mehanička svojstva, otpornost na kemikalije, zračenje ili toplinu; sva ta svojstva će imati sličnu raspodjelu u odnosu na relativne količine svakog polimera u mješavini, slično kao T_g . To čini promjenu svojstava polimerne mješavine prilično jednostavnom. Kada se mijenja udio polimera u mješavini, mijenjaju se i svojstva mješavine.

Kompatibilne, potpuno mješljive polimerne mješavine optički su potpuno prozirne te dobrih mehaničkih i drugih svojstava. Za razliku od njih, nekompatibilne nemješljive mješavine su neprozirne te lošijih svojstava od svojstava pojedinih komponenti. Na primjer, optički vrlo proziran poli(metil-metakrilat) (PMMA), postaje mutan i neproziran materijal, kad mu se doda i vrlo mala količina, također vrlo prozirnog, ali s njim nemješljivog polistirena [125]. Ovo pravilo vrijedi u većini slučajeva, no postoje neka odstupanja kada komponente u mješavini imaju jednake vrijednosti indeksa loma ili ako su čestice dispergirane faze manje od valne duljine vidljivog svijetla.

U slučaju potpuno mješljivih polimera dobivaju se najčešće konačna svojstva kao prosječne vrijednosti udjela pojedinih sastojaka, koja se ponašaju prema zakonu koji se izražava jednadžbom:

$$P = P_A \phi_A + P_B \phi_B + I \phi_A \phi_B \quad (3.13)$$

gdje je:

P – ispitivano svojstvo mješavine,

P_A, P_B – svojstva polimera A i polimera B,

ϕ_A , ϕ_B – volumni udjeli polimera A i polimera B,

I – interakcijski faktor koji određuje međudjelovanje polimera. Može biti pozitivan, negativan ili imati vrijednost nula.

Ako je vrijednost interakcijskog parametra nula to znači da nema nikakve interakcije između polimera, a dobivena mješavina ima svojstva koja se temelje na zakonu aditivnosti, odnosno ukupno svojstvo mješavine dvaju polimera jednako je zbroju umnožaka svojstva polimera A i njegovog udjela te svojstva polimera B i njegovog udjela, dok se treći član u jednadžbi gubi.

Ukoliko je interakcijski faktor pozitivan ($I > 0$) svojstvo polimerne mješavine je bolje od sume svojstava pojedinačnih komponenti. Nasuprot tome, ako je interakcijski faktor negativan ($I < 0$) svojstvo polimerne mješavine je lošije nego što su to svojstva polaznih komponenti.

Od svojstava kod polimernih mješavina najčešće se ispituju: staklište, specifični toplinski kapacitet, gustoća, toplinska vodljivost, modul elastičnosti, viskoznost, površinska napetost i toplinska razgradljivost.

3.4. Mješavine poli(vinil-alkohola) i hitozana

U novije vrijeme sve se više koriste biorazgradljivi i ekološki prihvatljivi polimeri, koji zamjenjuju polimere dobivene iz naftnih izvora [140]. Razvoj biorazgradljivih materijala jedan je od načina smanjenja količine čvrstog plastičnog otpada u okolišu i stvaranja novih materijala. PVA i hitozan su najpoznatiji ekološki prihvatljivi materijali [141].

PVA je, zbog svojih odličnih svojstava, veoma zanimljiv mnogim istraživačima. Publikacije u tom području uključuju veliki broj radova posvećenih stvaranju polimernih mješavina na bazi PVA. PVA se često koristi u polimernim mješavinama zbog dobrih fizikalnih i kemijskih svojstava te dobre pogodnosti za pripravu filmova [142]. PVA je jedan od najstarijih i najčešćih sintetskih polimera korišten za izradu hidrogelova, koji se zbog svoje dobre biokompatibilnosti najčešće koristi u biomedicini. Međutim, PVA hidrogelovi posjeduju neka ograničena svojstva ako se koriste bez modifikacije. Iz tog razloga, u području biomedicine posebno su privlačni hidrogelovi koji se sastoje od mješavina PVA i različitih polisaharida, zato što ih ima u izobilju, lako se kemijski modificiraju i u većini slučajeva su biokompatibilni.

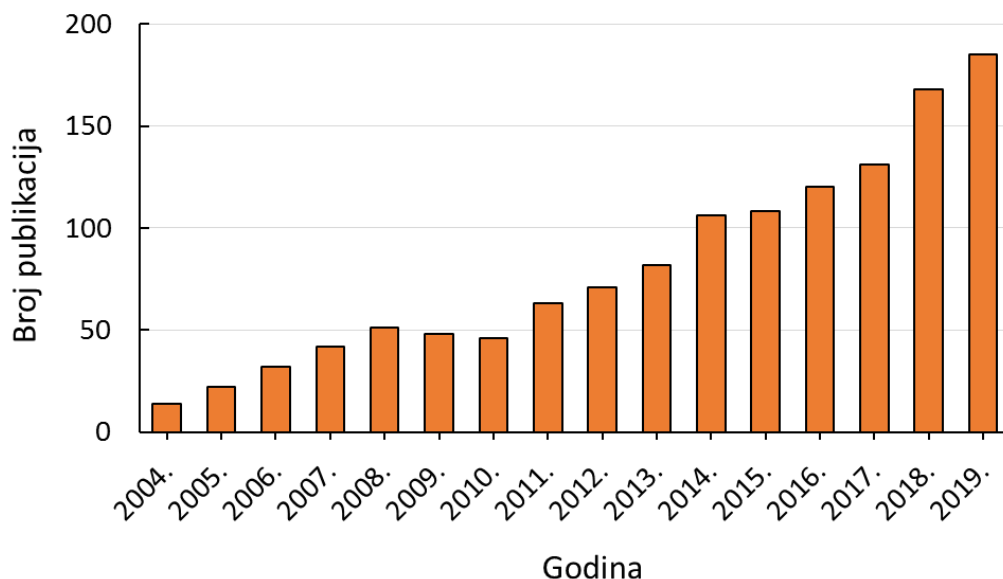
Općenito, mješavine prirodnih i sintetskih polimera intenzivno se istražuju kao biorazgradljivi materijali za primjenu u biomedicini i farmaciji te u prehrambenoj industriji (za pakiranje hrane). Mnoga istraživanja dokazuju da se upravo miješanjem prirodnih i sintetskih polimera

mogu dobiti materijali željenih svojstava, kao što su poboljšana mehanička i toplinska svojstva [143].

Jedan od najzanimljivijih i najčešćih polisaharida koji se miješa s PVA je hitozan. Zbog unutarmolekulskih i međumolekulskih vodikovih veza hitozan ima čvrstu kristalastu strukturu [144]. Folije čistog hitozana su izrazito krhke i kao takve nisu pogodne za primjenu [145]. U poglavlju 2.4.1.2. navodi se da su upravo loša mehanička svojstva (velika krhkost) najveći nedostatak hitozana te zbog toga nije pogodan za neke primjene u biomedicini kao što su prekrivanje rana, zamjena kožnog tkiva, itd. Također, folije čistog hitozana osjetljive su na okolišne uvjete i propuštaju vodenu paru, te na taj način ne mogu djelovati kao barijera između proizvoda i okoliša, što uvelike ograničava njihovu primjenu u prehrambenoj industriji [146]. Općenito, biopolimeri imaju loša mehanička, toplinska i barijerna svojstva [147].

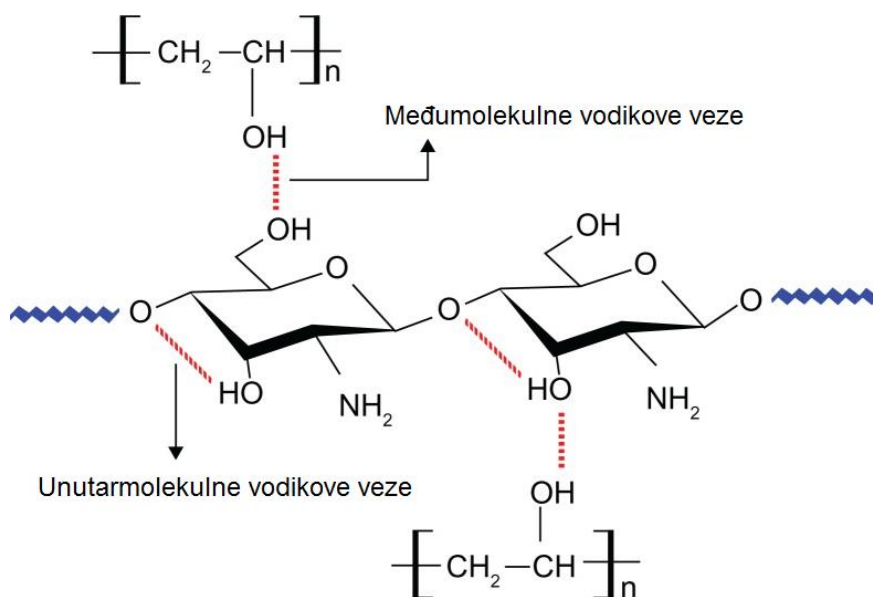
Navedene probleme moguće je riješiti upravo miješanjem s drugim, sintetskim polimerima, čime se otvara mogućnost kreiranja željenih svojstava za točno određenu primjenu [148], [149]. Istraživanje mješavina hitozana i sintetskih polimera posljednjih godina privlači mnogo pažnje. Miješanje hitozana sa sintetskim polimerima prikladna je metoda za dobivanje sintetskih biorazgradljivih polimera koji posjeduju raznovrsna svojstva, kao što su dobra apsorpcija vode te poboljšana mehanička svojstva, uz zadržavanje biorazgradljivosti [142].

U praksi, hitozan se najčešće miješa upravo s poli(vinil-alkoholom) zato što su oba materijala, kao i njihove mješavine, netoksični, biorazgradljivi i biokompatibilni [141], [146], [150]. Dodatkom PVA, poboljšava se mehanička, toplinska i kemijska stabilnost hitozana [151]. Nastale mješavine su hibridni materijali sa svojstvima kakva ne posjeduje niti jedan materijal sam za sebe, dobrih mehaničkih, antibakterijskih i antikancerogenih svojstava [152], [153]. Iz tog razloga, zadnjih nekoliko godina provode se opsežna istraživanja ovih polimernih sustava za primjenu u biomedicini, farmaciji i prehrambenoj industriji. Na slici 3.22 grafički je prikaz broja publikacija u zadnjih petnaest godina, koje se odnose upravo na PVA/CS mješavine. Iz grafičkog prikaza jasno je vidljivo da iz godine u godinu sve više raste broj publikacija koje se odnose na ove polimerne sustave.



Slika 3.22 Broj publikacija koje se odnose na PVA/hitozan mješavine (naslov rada, sažetak, ključne riječi); podaci preuzeti sa Scopusa 28.04.2020.

PVA i CS su mješljivi polimeri na što ukazuje negativna vrijednost parametra njihove interakcije [144], [154]. Hitozan je mješljiv s PVA zbog jakih vodikovih veza koje nastaju između njih [140], [141], [143], [145], [155], [156], [157]. Molekulska masa hitozana uvelike utječe na njegovu mješljivost s PVA. Što je molekulska masa hitozana niža to je on bolje mješljiv s PVA [158]. Na slici 3.23 vidljiv je shematski prikaz nastajanja vodikovih veza između PVA i hitozana.



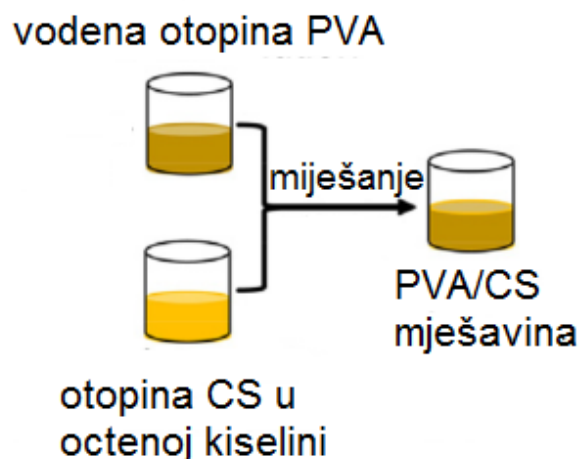
Slika 3.23 Shematski prikaz unutarmolekulskih i međumolekulskih vodikovih veza nastalih nakon miješanja PVA i hitozana [159]

PVA i CS su kompatibilni materijali i njihovim miješanjem ne dolazi do separacije faza [157]. To posebno vrijedi za slučajeve kada jedne komponente ima puno više u odnosu na drugu. Postoje SEM analize PVA/CS filmova koje dokazuju visoku kompatibilnost ta dva polimera i kompaktnu homogenu strukturu bez razdvajanja faza [143], [146], [157]. U strukturi PVA/CS filmova ne primjećuju se mjehurići zraka, pore, pukotine ili kapljice, a površina je kompaktna, glatka i homogena.

Međutim, kako se povećava udio CS u mješavini, tako struktura postaje sve grublja i pojavljuju se područja nekompatibilnosti [160]. Do toga dolazi zato što molekule CS narušavaju kompaktnu strukturu PVA [146]. Kod PVA/CS mješavina u omjeru komponenti 50:50 primijećeno je područje nekompatibilnosti te je došlo do razdvajanja faza [149], [161]. Primijećene su neke zatvorene pore na površini PVA/CS filmova, što ukazuje na nešto slabiju kompatibilnost između PVA i hitozana kada su njihovi omjeri podjednaki [162].

Snažna interakcija vodikovih veza između PVA i hitozana i dobra kompatibilnost PVA/CS filmova potvrđeni su mnogim XRD, FTIR, DMA i DSC analizama [15], [32], [143], [147], [149], [157], [163], [164], [165]. Također, kompatibilnost PVA/CS otopina dokazana je mjerenjem gustoće, viskoznosti te indeksa loma svjetlosti [15].

PVA/CS mješavine se u velikoj većini slučajeva dobivaju međusobnim miješanjem otopina PVA i hitozana. Potrebno je pripremiti vodenu otopinu PVA i otopinu hitozana u razrijeđenoj octenoj kiselini, te nakon toga međusobno pomiješati te dvije otopine u željenom omjeru (slika 3.24). Iz otopina PVA/CS mješavina najčešće se izrađuju tanki filmovi i vlakna. Filmovi čistog hitozana, i filmovi mješavina PVA/CS su prozirni i žućkaste boje dok su PVA filmovi prozirni i bezbojni [162], [166].



Slika 3.24 Shematski prikaz pripreme PVA/CS mješavine

Miješanjem PVA i hitozana poboljšavaju se njihova mehanička svojstva. Dodavanjem hitozana rastezna čvrstoća i krutost PVA filmova rastu, a istezljivost se smanjuje [140], [143], [157], [166]. Vodikove veze između -OH i -NH₂ skupina hitozana i -OH skupine PVA dovode do bolje adhezije među fazama, što rezultira poboljšanim mehaničkim svojstvima [140], [142].

Otkriveno je i da filmovi čistog PVA bilježe najveću istezljivost, dok svi filmovi mješavine PVA/CS imaju manju istezljivost od filmova čistog PVA [142], [143]. Povećanjem udjela hitozana u mješavini istezljivost PVA/CS filmova se smanjuje, postaju krhkiji i manje fleksibilni od filmova čistog PVA. Filmovi čistog hitozana imaju najmanju istezljivost, koja se povećava dodatkom PVA [149], [157], [167]. Dakle, filmovi PVA/CS mješavina (osobito omjera 80:20) su čvršći i otporniji na lom od čistih PVA ili CS filmova, iako im je istezljivost smanjena u odnosu na čiste PVA filmove [157], [166]. Isto tako, dokazano je da se dodatkom male količine PVA povećava fleksibilnost hitozana, bez značajnijeg smanjenja njegove rastezne čvrstoće [154].

Filmovi PVA i CS imaju približno jednaku rasteznu čvrstoću, što je i potvrđeno u mnogim radovima [142], [157], [168]. Rastezna čvrstoća filmova načinjenih od PVA/CS mješavina viša je u odnosu na polimere prije miješanja [142], [157], [168]. Takvo ponašanje je posljedica interakcija između makromolekula i stvaranja vodikovih veza između funkcionalnih skupina PVA i hitozana, koje jačaju strukturu i time poboljšavaju čvrstoću, no isto tako sprječavaju gibanje polimernih lanaca što rezultira smanjenom istezljivošću [157], [169], [170]. FTIR spektri PVA/CS mješavina pokazuju postojanje karakterističnih funkcionalnih skupina PVA i hitozana s određenim pomacima apsorpcijskih vrpca u mješavinama otkrivajući neke interakcije između PVA i hitozana [140]. S porastom udjela hitozana u mješavini raste i rastezna čvrstoća mješavine [149], [169]. Najveće povećanje rastezne čvrstoće zabilježeno je u mješavini koja sadrži 10 % PVA, dok se daljnjim povećanjem udjela PVA u mješavini vrijednosti rastezne čvrstoće postupno smanjuju [138], [142], [147]. Ovi rezultati određivanja mehaničkih svojstava podjednako vrijede i za suho i za mokro stanje uzoraka [170].

S porastom količine hitozana, raste viskoznost mješavine [32]. Do toga dolazi zato što molekule PVA reagiraju s lancima hitozana i tvore visoko umreženu strukturu, što uzrokuje povećanje viskoznosti otopine. Nadalje, s porastom udjela CS u mješavini, uz efekt umrežavanja, raste i učinak vodikovih veza između hidroksilnih skupina CS i PVA [15].

Analizom toplinske stabilnosti PVA/CS mješavina utvrđeno je da se degradacija odvija u tri koraka za PVA i u dva koraka za hitozan [171]. Kod čistog hitozana uočava se mali gubitak mase (oko 10 %) u temperaturnom intervalu od 50 do 120 °C zbog gubitka vode i preostale

octene kiseline. Drugi gubitak mase (oko 50 %), u temperaturnom intervalu od 170 do 350 °C, pripisuje se toplinskoj razgradnji hitozana [157]. S druge strane, kod čistog PVA i PVA/CS mješavina gubici mase odvijaju se u tri stupnja. Prvi mali gubitak mase (oko 10 %), odvija se u temperaturnom intervalu od 50 do 170 °C, zbog isparavanja vlage. TGA analizom PVA/CS mješavina utvrđeno je da kod tog prvog gubitka mase, koji je povezan s gubitkom vode (i kod PVA i kod CS), PVA pokazuje najmanji gubitak mase, dok CS pokazuje najveći gubitak mase, što ukazuje na to da CS sadrži više vezane vode u strukturi [147]. U temperaturnom intervalu od 200 do 300 °C uočava se drugi gubitak mase povezan s raspadanjem segmenata PVA i CS. U tom temperaturnom intervalu CS pokazuje bolju toplinsku stabilnost (manji gubitak mase). Prema tome, s porastom udjela hitozana u mješavini, raste toplinska stabilnost mješavine. Treći gubitak mase, u temperaturnom intervalu od 380 do 500 °C, odnosi se na razgradnju nusprodukata, nastalih tijekom toplinske razgradnje PVA [147], [157]. Brojnim TGA analizama dokazano je da dodatkom hitozana raste toplinska stabilnost PVA [157], [160], [172], odnosno da su PVA/CS mješavine toplinski stabilnije od čistog PVA [158], [170]. S druge strane s porastom udjela PVA raste toplinska razgradnja (gubitak mase) mješavine [145].

Dodatkom hitozana smanjuje se stupanj kristalnosti PVA [144], [145], [149], [155], [157], [173]. Brojne XRD analize dokazuju da upravo mješavine koje sadrže najviše PVA pokazuju najveći stupanj kristalnosti [145], [163], [174]. Rezultati DSC analiza pokazuju da se s povećanjem koncentracije hitozana u mješavini, vrh endotermne krivulje taljenja pomiče prema nižim temperaturama, što također dokazuje da dodatak hitozana smanjuje kristalnost PVA [15], [153], [154], [172], [174]. Isto tako, s porastom udjela hitozana u mješavini, smanjuje se temperatura i toplina kristalizacije mješavine [154]. Do smanjenja kristalnosti PVA/CS mješavina dolazi zbog smanjenja međumolekulskih vodikovih veza u PVA i povećanja međumolekulskih vodikovih veza između PVA i hitozana [161]. Pad tališta PVA/CS mješavina u odnosu na talište čistog PVA te njegov daljnji pad s porastom udjela CS u mješavini, ukazuju na dobru kompatibilnost mješavine [15], [145], [149], [158], [170].

PVA/CS mješavine pokazuju jednu temperaturu staklastog prijelaza čija vrijednost se mijenja s promjenom sastava mješavine [175]. Postojanje samo jedne temperature staklastog prijelaza također ukazuje na dobru mješljivost i kompatibilnost PVA i hitozana [176]. Dodatkom hitozana raste temperatura staklastog prijelaza PVA [144]. S daljnjim porastom udjela hitozana, temperatura staklastog prijelaza PVA/CS mješavine pomiče se prema višim vrijednostima [154], [176]. Povećanje T_g povezano je s interakcijama polimera kroz formiranje vodikovih

veza [157]. Kod kompatibilnih polimernih mješavina podrazumijeva se da su vrijednosti T_g između vrijednosti T_g čistih polimera. U tom smislu, i u skladu s navedenim vrijednostima za hitozan, dobiveni porast vrijednosti T_g u mješavinama također ukazuje na dobru mješljivost oba polimera.

Ispitivanje svjetlosne propusnosti filmova, također dokazuje da CS smanjuje kristalnost PVA u mješavini [143]. PVA je polimer visokog stupnja kristalnosti. Kada svjetlost prođe kroz takav polimer, dolazi do difrakcije, jer se svjetlost lomi na rubovima kristala. Dakle, svjetlosna propusnost PVA nije visoka. Svjetlosna propusnost mješavina bolja je od one čistog PVA filma, što sugerira da dodavanje hitozana narušava uredan raspored PVA molekula, smanjuje mu kristalnost i tako povećava prozirnost filmova [143]. Rezultati analize svjetlosne propusnosti u skladu su s rezultatima DSC analize.

Dodatkom hitozana povećava se permeabilnost, odnosno narušavaju se barijerna svojstva PVA [146], [162]. Međumolekulske vodikove veze između molekula PVA i molekula hitozana rezultiraju lošijim rasporedom dvaju polimernih lanaca u mješavini, čime se smanjuje kristalnost PVA, a poznato je da je kristalna struktura u pravilu manje propusna [161].

Propusnost vodene pare značajno je veća kod PVA nego kod hitozana, što je u skladu s hidrofilnom prirodom PVA. Dodavanje hitozana u PVA filmove ne izaziva smanjenje propusnosti vodene pare, već njeno značajno povećanje [146]. Hidrofilna priroda hitozana pogoduje transportu molekula vode kroz PVA/CS filmove. To se može objasniti porastom slobodnog volumena u strukturi, jer su polimerni lanci rjeđe slagani zbog širih hidratacijskih slojeva hitozana [157]. U tom slučaju transfer molekula vode kroz materijal je olakšan.

Dodatkom hitozana smanjuje se hidrofilnost površine PVA. Hidrofilnost se može ispitati mjerenjem kuta kvašenja. Kut kvašenja i hidrofilnost su direktno povezani. S porastom apsorpcije vode, volumen vode se smanjuje i kut kvašenja postaje manji [149]. Mjerenjem kuta kvašenja (kontaktnog kuta kapljice vode) dokazano je hidrofilnost ovih mješavina [138]. Isto tako, dokazano je da se s povećanjem udjela PVA u mješavini kontaktni kut kvašenja smanjuje, što ukazuje na to da je PVA hidrofilniji od hitozana [177]. To također dokazuje da se dodatkom PVA može modificirati kvašenje hitozana [149]. S povećanjem sadržaja PVA u mješavini, kut kvašenja se prvo smanjuje, a zatim se opet povećava. Primijećena je njegova minimalna vrijednost kada je omjer PVA i CS u mješavini 50:50. Razlog tome je što se pri tom omjeru polarne funkcionalne skupine preusmjeravaju prema gornjoj površini materijala [145], [149]. Iako su oba materijala hidrofilni, njihovi kutovi kvašenja i dalje su visoki. Taj visoki kut kvašenja uglavnom proizlazi iz dva faktora. Prvi faktor povezan je s hidrofobnom strukturom

polimernih lanaca, a drugi faktor je taj što i kod PVA i kod CS postoji debeli i gusti gornji sloj, s gotovo nikakvim porama [145].

Kod ispitivanja biorazgradljivosti, metodom gubitka mase, čisti hitozan pokazuje najveći gubitak mase, a čisti PVA najmanji. Iz toga se može pretpostaviti da s porastom udjela hitozana raste brzina razgradnje PVA/CS mješavine [140]. Postoje istraživanja u kojima su poli(vinil-alkoholu) dodani prirodni biorazgradljivi polimeri kako bi se skratio njegov ciklus biorazgradnje [178]. PVA je potpuno biorazgradljivi polimer. Njegov proces biorazgradnje uključuje površinsku adheziju mikroba, raspad molekulskih lanaca u oligomere, koji mogu proći kroz stanične stijenke i proces razgradnje oligomera u mikrobe [178]. Međutim, ciklus biorazgradnje PVA filmova je dug, pa su mu potrebni drugi polimeri s povoljnom biorazgradljivošću, kako bi se povećala njegova brzina razgradnje u prirodnom okolišu. CS je upravo jedan takav polimer izuzetno dobre biorazgradljivosti, koji ubrzava biorazgradnju PVA. Općenito, analizom ovih sustava, može se zaključiti da se miješanjem PVA i hitozana dobivaju filmovi homogene strukture, zbog visoke kompatibilnosti oba materijala, što je dokazano i toplinskim ponašanjem mješavina. Dodatak hitozana uvelike smanjuje istezljivost PVA filmova, istovremeno povećavajući njihovu krutost i čvrstoću. Primjećuje se i smanjenje stupnja kristalnosti zajedno s povećanjem toplinske stabilnosti. Dodavanje hitozana u PVA uzrokuje smanjenje propusnosti UV svjetlosti filmova, što je povezano s međusobnim interakcijama polimera.

Zbog svih navedenih povoljnih svojstava, kombinacija PVA i hitozana je prikladna za razvoj biorazgradljivih filmova za primjenu u biomedicini, farmaciji i prehrambenoj industriji [141], [144]. Zbog biorazgradljivosti, smanjenje propusnosti UV svjetlosti, te dobrih mehaničkih i antimikrobnih svojstava, u prehrambenoj industriji od ovih materijala izrađuje se aktivna, antimikrobna ambalaža za pakiranje i zaštitu hrane [162], [163], [179], [180]. Postoje istraživanja koja dokazuju da ambalaža izrađena od kombinacije PVA i hitozana, u omjeru 75:25, produljuje rok trajanja jagoda, uz održavanje visoke razine kvalitete [146]. Zbog netoksičnosti, biorazgradljivosti i biokompatibilnosti te dobrih antimikrobnih svojstava, u biomedicini se PVA/CS mješavine najčešće koriste za prekrivanje rana, kao sustavi za dostavu lijekova s kontroliranim otpuštanjem te u tkivnom inženjerstvu. U biomedicini, PVA/CS mješavine se uglavnom primjenjuju kao hidrogelovi.

3.4.1. Hidrogelovi mješavina poli(vinil-alkohola) i hitozana

Umrežavanjem PVA/CS mješavina moguće je dobiti PVA/CS hidrogel. Hidrogelovi su hidrofilne umrežene polimerne strukture koje zbog prisutnosti hidrofilnih skupina mogu upiti velike količine vode ili bioloških kapljevina (čak i do 400 puta svoje početne mase) te na taj način nabubriti [9], [120], [181], [182], [183], [184]. Količina vode koju hidrogel može pohraniti mijenja se ovisno o njegovom kemijskom sastavu, od 30 % pa do i više od 99 % ukupne mase [184]. Kada hidrogel dođe u kontakt s vodom, voda prodire između polimernih lanaca te započinje proces bubrenja. Međutim, iako su hidrogelovi hidrofilni, zbog umreženosti ostaju netopljivi [106], [172], [185].

Zbog prisutnosti određenih funkcionalnih skupina duž polimernih lanaca, hidrogelovi mijenjaju volumen, kao odgovor na promjenjive uvjete okoliša, poput temperature, pH vrijednosti te sastava otapala, zbog čega ih se često naziva inteligentnim ili pametnim materijalima [186], [187]. Hidrogelovi su se najprije počeli razvijati u poljoprivredi, kao proizvod koji bi zadržavao vlagu u tlu te na taj način pospješio rast i urod žitarica [184]. U današnje vrijeme, hidrogelovi se najviše primjenjuju u biomedicini. Zahvaljujući fizikalnim svojstvima koja su slična svojstvima ljudskog tkiva (mekoća i fleksibilnost), hidrogelovi mogu oponašati biološke sustave (prirodne izvanstanične matrice i tkiva) [188], [189]. Biokompatibilni hidrogelovi koji ne uzrokuju iritaciju, često se koriste u tkivnom inženjerstvu. Osim toga, koriste se i za prekrivanje rana i izradu kontaktnih leća. Također, imaju sposobnost primanja i otpuštanja lijekova te se mogu koristiti u biomedicini kao sustavi za dostavu lijekova s kontroliranim otpuštanjem [188]. Osim u biomedicini, hidrogelovi se koriste i u farmaciji, u pročišćavanju voda, izradi papira, eksploziva, senzora, ambalaže i u poljoprivredi [184]. Jedna od najpoznatijih primjena je u proizvodnji pelena i higijenskih uložaka, gdje hidrogelovi pokazuju odlično upijajuće svojstvo i moć zadržavanja kapljevine, ne dopuštajući joj da iscuri [184].

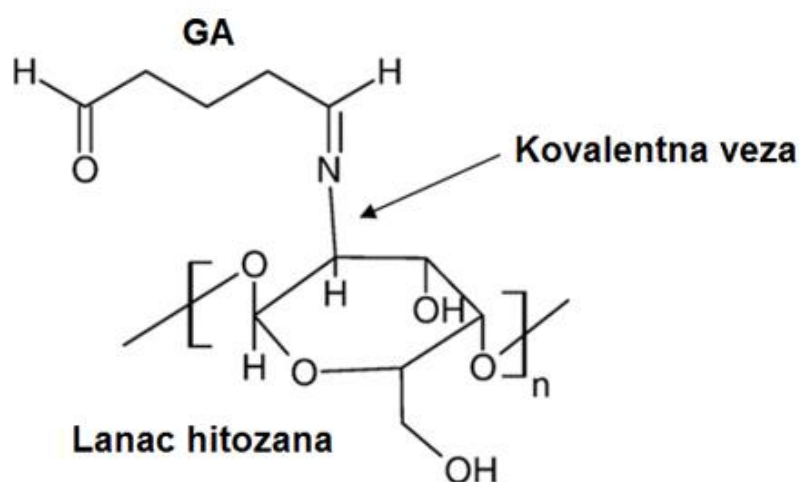
Hidrogelovi se mogu proizvesti korištenjem prirodnih ili sintetskih polimera te njihovom kombinacijom. Kombinacijom prirodnog i sintetskog hidrogela nastaju takozvani hibridni hidrogelovi. Hidrogelovi mješavina, koje sadrže PVA, istraživani su za primjenu u medicini i farmaciji zbog netoksičnosti, biokompatibilnosti, antikancerogenosti i dobrih antimikrobnih svojstava [10]. Posebnu pozornost privlače hibridni hidrogelovi koji se sastoje od PVA i hitozana. Zbog njihove niske cijene, jednostavne pripreme, dobre mješljivosti i dobrih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava, mješavine PVA i CS su jedni od najčešće korištenih hibridnih hidrogelova [22], [173]. Ova mješavina koristi prednosti velike fleksibilnosti PVA i velike čvrstoće i biokompatibilnosti hitozana. Nastala mješavina točno određenog omjera

prirodnog i sintetskog hidrogela može posjedovati mehanička svojstva slična onima ljudskog tkiva. Također ove mješavine su biokompatibilne i netoksične za ljudsko tijelo te posjeduju dobra antimikrobna svojstva, što ih čini pogodnima za primjenu u biomedicini [164], [185], [187]. Međutim, još uvijek postoji problem dugoročne strukturne i mehaničke stabilnosti mješavine. Kako bi se riješio taj problem, ove mješavine je potrebno dodatno umrežiti. Postoje različiti fizikalni i kemijski načini umrežavanja PVA/CS mješavina.

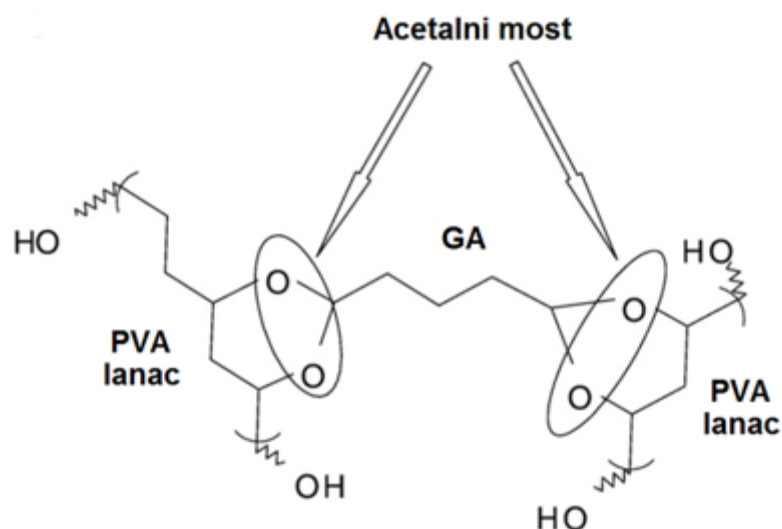
Kemijsko umrežavanje uključuje upotrebu kemikalija kao sredstva za umrežavanje. Neke od kemikalija koje se koriste za kemijsko umrežavanje ovih sustava su formaldehid, acetaldehid, glutaraldehid, genipin, glioksal itd. [140], [177]. Glutaraldehid (GA) je sredstvo koje se najčešće koristi za umrežavanje PVA/CS mješavina, zbog svoje dostupnosti, niske cijene i dobre topljivosti u vodenim otopinama [174], [190].

Hitozan sadrži aktivne amino skupine i hidroksilne skupine koje mogu tvoriti vodikove veze s vodom. Zbog ove dvije aktivne funkcionalne skupine, hitozan se može kemijski modificirati, odnosno može se umrežiti s različitim kemikalijama, poput glutaraldehida [191]. Isto tako, kako je već i ranije spomenuto, PVA sadrži hidroksilne skupine te se njegova svojstva također mogu modificirati umrežavanjem s glutaraldehidom.

Općenito, umrežavanje hitozana glutaraldehidom odvija se reakcijom između amino skupina ($-NH_2$) polimernog lanca hitozana i karbonilnih (aldehidnih) skupina ($-CHO$) glutaraldehida (slika 3.25) [192]. Ova reakcija temelji se na mehanizmu Schiff-ovih baza [193]. Isto tako, umrežavanje PVA glutaraldehidom odvija se reakcijom između hidroksilnih skupina ($-OH$) polimernog lanca PVA i karbonilnih (aldehidnih) skupina ($-CHO$) glutaraldehida (slika 3.26) [115].

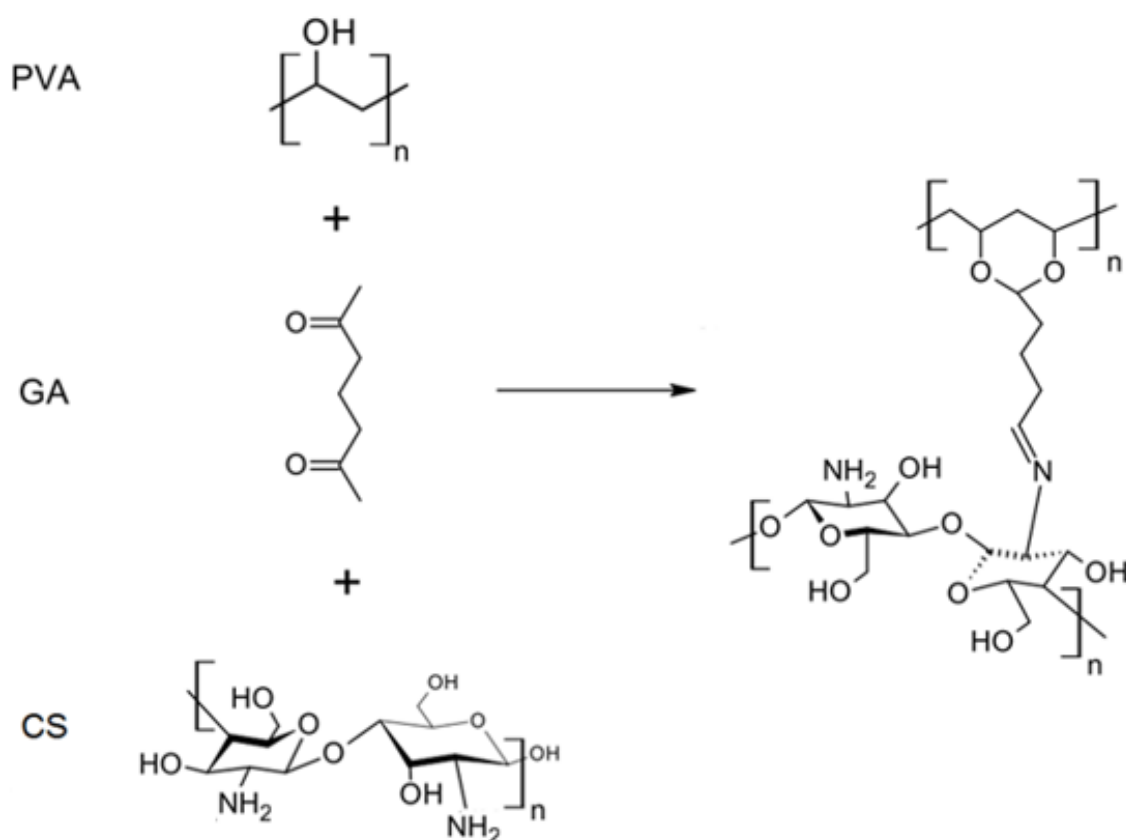


Slika 3.25 Shematski prikaz kemijske reakcije umrežavanja CS i GA [194]



Slika 3.26 Shematski prikaz kemijske reakcije umrežavanja PVA i GA [194]

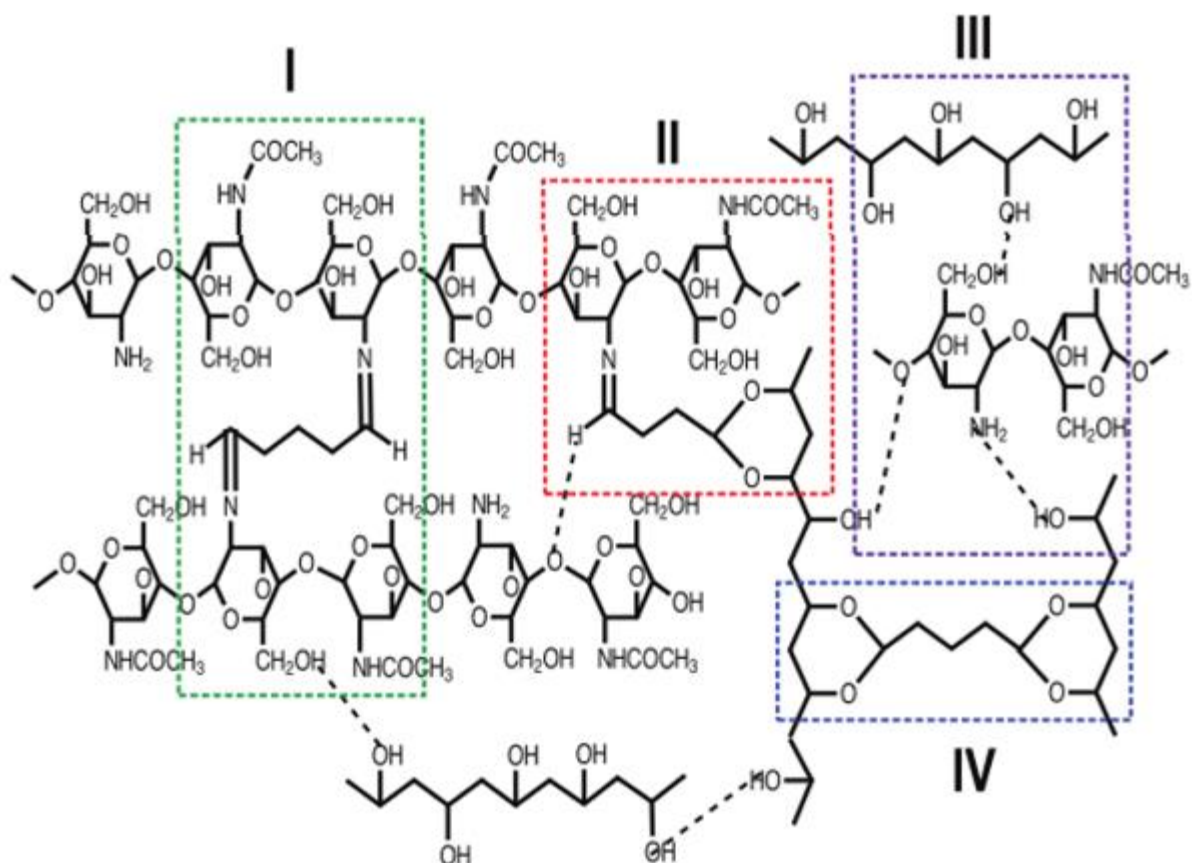
Aldehidne skupine glutaraldehyda veoma lako reagiraju s amino skupinama hitozana, tvoreći iminske veze (Schiff-ova baza ($C=N$)) te s hidroksilnim skupinama PVA, tvoreći acetalne veze, čineći pritom glutaraldehyd efikasnijim u zajedničkom umrežavanju mješavine hitozana i poli(vinil-alkohola) (slika 3.27) [140].



Slika 3.27 Kemijska reakcija umrežavanja PVA/CS mješavine s glutaraldehydom (GA) [8]

Molekule PVA, CS i GA imaju sposobnost međusobnog prodiranja i ispreplitanja jedna s drugom, pri čemu nastaju interpenetrirajuće mreže, što rezultira homogenom mješavinom [174]. Također, to međusobno ispreplitanje molekula jako narušava njihov pravilan raspored, smanjujući kristalnost i PVA i hitozana, što potvrđuju rezultati DSC i XRD analiza, kao i odlična prozirnost dobivenih PVA/CS/GA filmova. Isto tako, međusobno prodiranje i ispreplitanje molekula te njihova snažna interakcija rezultiraju smanjenom pokretljivošću molekula, pri čemu dolazi do povećanja temperature staklastog prijelaza [174].

Iako postoje brojna istraživanja koja su izvijestila o FTIR analizama PVA/CS i PVA/CS/GA mješavina, njihove molekulske strukture još uvijek nisu u potpunosti razjašnjene. U istraživanju [22] predložene su moguće strukture PVA/CS hidrogelova umreženih s GA (slika 3.28).



Slika 3.28 Predložena molekulska struktura PVA/CS hidrogela umreženog s GA [22]

Područje označeno brojem I odgovara vezama dobivenim uslijed interakcije aldehidnih skupina umrežavala GA i amino skupina dva lanca hitozana, koje proizvode dvije Schiff-ove baze. Područje označeno brojem II prikazuje lance PVA i hitozana, međusobno povezane glutaraldehidom. Lanci se povezuju acetalnim vezama i Schiffovim bazama, nastalim uslijed reakcije aldehidnih skupina glutaraldehida s hidroksilnim skupinama PVA i amino skupinama

hitozana. Nadalje, područje III označava unutar- i međumolekulske vodikove veze između CS i/ili PVA lanaca. Posljednje područje za PVA/CS/GA mješavinu, označeno brojem IV, ilustrira interakciju dva lanca PVA i glutaraldehida, kroz acetalne veze.

Kemijskim umrežavanjem poboljšavaju se mehanička svojstva (čvrstoća) i toplinska stabilnost [170], [193]. Dodatkom kemijskog umrežavala nastaje gušće povezana struktura PVA/CS mješavina, sa smanjenom pokretljivošću i deformacijom polimernih lanaca. Iz tog razloga, dodatkom umrežavala raste temperatura staklastog prijelaza PVA/CS mješavina, jer je, zbog gušće umreženosti, potrebna viša temperatura da pokrene gibanje polimernih lanaca. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava također dokazuju da se dodatkom umrežavala polimerni lanci dodatno povezuju, čime materijal postaje krući i krhkiji [194]. Kao rezultat toga, smanjuje se fleksibilnost i konačno istezanje, a povećava modul elastičnosti i rastezna čvrstoća umreženih PVA/CS filmova [22], [169], [195]. Nadalje, s povećanjem koncentracije umrežavala rastezna čvrstoća mješavine raste, a istezljivost se smanjuje.

Rezultati FTIR-a dokazuju da -OH i -NH₂ hidrofilne skupine stvaraju nove kemijske veze s umrežavalom, odnosno da nastaje gušće povezana struktura, a samim time i čvršći filmovi [174]. Gušćom strukturom i smanjenom pokretljivošću lanaca ograničava se ili čak sprječava nastajanje kristalnih područja u strukturi. Iz toga se lako može zaključiti da se dodatkom umrežavala smanjuje kristalnost PVA/CS mješavina [22], [170]. To smanjenje kristalnosti ima veliki utjecaj na razgradljivost te apsorpciju vode i bubrenje, što potvrđuju i mnogi rezultati istraživanja [195].

Dodatkom umrežavala dolazi do povećanja toplinske stabilnosti mješavine, jer se temperatura razgradnje polimera pomiče prema višim vrijednostima, uslijed stvaranja novih kovalentnih veza između aldehidnih (-CHO) skupina u glutaraldehydu i hidroksilnih (-OH) skupina u PVA te amino (-NH₂) skupina u hitozanu [193]. S porastom udjela umrežavala, raste toplinska stabilnost PVA/CS mješavina.

Dodatkom umrežavala smanjuje se talište, što ukazuje na smanjenje kristalnosti, do kojeg dolazi zbog međumolekulskih interakcija između PVA/CS lanaca i umrežavala [22].

Osim ispitivanja mehaničkih i toplinskih svojstava, kod hidrogelova je veoma važno provesti i analizu bubrenja. Analiza bubrenja (engl. *swelling test*) se najčešće koristi kao preliminarni *in vitro* test za procjenu biomaterijala, posebno hidrogelova [194]. PVA/CS hidrogelovi imaju veliki kapacitet bubrenja, zato što i PVA i CS imaju visoko poroznu strukturu i sadrže hidrofilne skupine (hidroksilne skupine PVA i hidroksilne i amino skupine hitozana) koje se lako mogu, vodikovim vezama, povezati s molekulama vode, što uzrokuje bubrenje polimerne mreže [188].

PVA ima mnoštvo hidroksilnih skupina, između kojih mogu nastati vodikove veze, pri čemu dolazi do fizikalnog umrežavanja. Međutim, neke od hidroksilnih skupina ipak ostaju slobodne i mogu reagirati s molekulama vode, što uzrokuje bubrenje polimerne mreže.

Na bubrenje PVA/CS hidrogelova može se utjecati koncentracijom PVA i hitozana, te količinom kemijskog umrežavanja [170]. Općenito, PVA hidrogelovi koji sadrže CS imaju veći kapacitet bubrenja od onih bez CS. Također, s porastom udjela hitozana u mješavini povećava se kapacitet bubrenja PVA/CS hidrogelova [138], [157], [161], [173], [187], [188]. To osobito vrijedi za PVA/CS hidrogelove dobivene fizikalnim postupcima umrežavanja.

Na primjer, u omjeru PVA/CS (25:75) kapacitet bubrenja povećao se 20 puta, dok se u omjeru (75:25) povećao samo 3 puta u odnosu na početnu masu [188]. U tom istraživanju objašnjeno je da u slučaju većeg udjela CS postoji veći broj amino skupina, koje se, vodikovim vezama, lako povezuju s molekulama vode, što je povezano s prisustvom velikih pora kroz koje voda lakše difundira. Isto tako, CS onemogućuje međusobno povezivanje lanaca PVA, čime direktno sprječava nastajanje kristalnih zona, što doprinosi većem kapacitetu bubrenja [196]. U radu [161] također je objašnjeno da s povećanjem udjela CS dolazi do povećanja kapaciteta bubrenja. U radu [138] rezultati pokazuju da se s porastom količine PVA u mješavini, smanjuje kapacitet bubrenja mješavine. Do smanjenja kapaciteta bubrenja, s porastom količine PVA, dolazi zbog povećanja hidrofobnih dijelova (budući da PVA koji ima nepolarne polimerne lance pokazuje manju hidrofilnost), ali i stvaranja gušćeg rasporeda makromolekula. Dodatkom PVA također se smanjuje veličina pora PVA/CS mješavina, čime je otežan ulazak molekula vode u materijal. Općenito, voda u hidrogelovima može se podijeliti na vezanu vodu i slobodnu vodu. Slobodna voda je voda koja se ne povezuje vodikovim vezama s molekulama polimera te zbog toga ima dobru pokretljivost, dok se s druge strane molekule vezane vode vežu na polimerne molekule vodikovim vezama [187]. Vezana voda se izražava kao razlika ukupne i slobodne vode. S porastom udjela hitozana smanjuje se udio vezane vode, a raste udio slobodne vode. To dokazuje da je struktura s malim udjelom hitozana puno kompaktnija i ne dozvoljava ulazak velikim količinama vode. Iz toga je jasno da se povećanje kapaciteta bubrenja uglavnom pripisuje udjelu slobodne vode.

Za razliku od fizikalnih postupaka umrežavanja, dodatkom kemijskog umrežavanja kapacitet bubrenja PVA/CS hidrogelova se smanjuje u odnosu na neumrežene PVA/CS mješavine [169], [170], [186], [196], upravo iz razloga što umrežavanje uzrokuje povezaniju strukturu, čime se smanjuje pokretljivost i deformacija polimernih lanaca, ograničavajući time prostor između lanaca za ulazak vode [22], [173], [197]. Osim toga, s povećanjem udjela umrežavanja u

hidrogelu, više hidroksilnih skupina PVA i više hidroksilnih i amino skupina hitozana sudjeluje u reakciji umrežavanja, pa ostaje mala količina hidrofilnih skupina koje se mogu povezati s molekulama vode, čime se smanjuje količina vode koja može ući u materijal, a samim time i kapacitet bubrenja [169], [170], [194]. Općenito, kapacitet bubrenja neumreženih PVA/CS mješavina iznosi oko 700 %, dok dodatkom 1 % GA kapacitet bubrenja pada na 400 % [194], [197]. No bez obzira na smanjenje kapaciteta bubrenja, umrežavanje je nužno, jer se PVA/CS mješavine otapaju u određenim kapljevinama, poput vode ili razrijeđenih otopina kiselina, nakon nekoliko dana.

Osim smanjenja kapaciteta bubrenja, kemijskim umrežavanjem se povećava kut kvašenja, odnosno smanjuje se hidrofilnost površine, jer polarne skupine poput (-OH) i (-NH₂) sudjeluju u reakciji umrežavanja, tako da je njihova pokretljivost prema površini smanjena [169].

S povećanjem udjela CS raste učinak umrežavanja na PVA/CS mješavine [169]. Prema tome, s porastom udjela CS u mješavini, struktura PVA/CS/GA mješavina postaje umreženija čime se dodatno smanjuje kapacitet bubrenja. S obzirom na umreženu, slabo pokretljivu strukturu, PVA/CS/GA sustavi mogu primiti malu količinu slobodne vode. U tom slučaju bubrenje će uglavnom ovisiti o udjelu vezane vode koja se veže za hidrofilne skupine. S obzirom da su amino skupine hitozana reaktivnije s GA od hidroksilnih skupina PVA, kapacitet bubrenja ovisit će direktno o udjelu hidroksilnih skupina PVA. Prema tome kod PVA/CS hidrogelova, umreženih s GA, kapacitet bubrenja raste s porastom količine PVA, zbog prisutnosti veće količine hidrofilnih -OH skupina u strukturi PVA [169], [186].

Kod podjednakih omjera PVA i hitozana (50:50) u PVA/CS/GA mješavini, primijećen je najmanji kapacitet bubrenja. Minimalna vrijednost koja je primijećena povezana je s ukupnom ravnotežom između amino i hidroksilnog umrežavanja, kada nastaju čvrste strukture između PVA i CS lanaca, drastično smanjujući njihovu mogućnost upijanja vode [177], [194].

Osim koncentracijom PVA i hitozana u mješavini i količinom umrežavanja, na bubrenje PVA/CS hidrogelova može se utjecati i s pH vrijednosti medija. Sa snižavanjem pH vrijednosti medija dolazi do porasta kapaciteta bubrenja, zbog prisutnosti amino skupina hitozana [170]. Što je pH niži to će kapacitet bubrenja biti veći, jer u kiselom mediju nastaju pozitivno nabijene ionske skupine ($\text{-NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{-NH}_3^+$) koje povećavaju kapacitet bubrenja zbog međusobnog odbijanja i povećanja osmotskog tlaka [170], [187].

Većina istraživanja PVA/CS hidrogelova usredotočena je na utjecaj kemijskog umrežavanja na mehanička i toplinska svojstva, kao i na svojstva bubrenja, no promjene u antibakterijskoj aktivnosti, kao rezultat umrežavanja, rijetko su proučavane. U radu [196] istražen je utjecaj

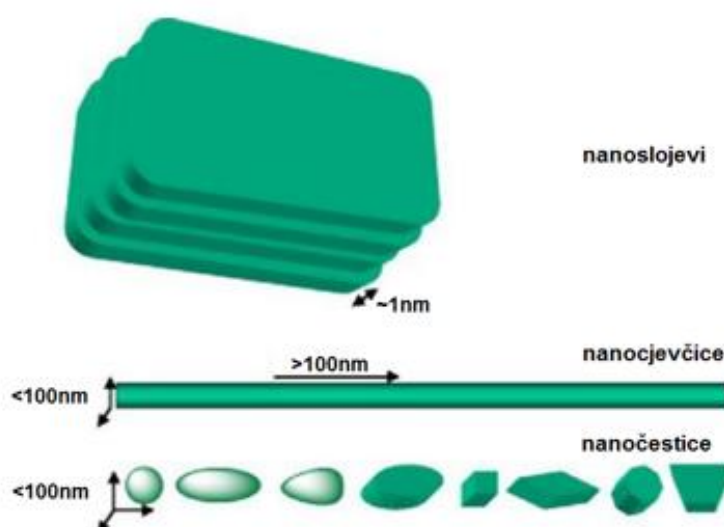
umrežavanja na antibakterijska svojstva PVA/CS mješavine. Rezultati su pokazali da su dodatkom umrežavala antibakterijska svojstva malo oslabljena, ali su hidrogelovi i dalje pokazali značajno antibakterijsko djelovanje nakon umrežavanja, te sugeriraju da umrežena PVA/CS mješavina ima potencijalnu primjenu u biomedicini za proizvodnju obloga i zavoja, kontaktnih leća te modificiranih sustava za dostavu lijekova s kontroliranim otpuštanjem.

Mnoga istraživanja dokazuju da kemijska umrežavala, poput GA, imaju značajan utjecaj na polimernu mrežu, stvarajući materijal koji je stabilan u vlažnom stanju. Općenito, PVA/CS/GA hidrogelovi pružaju odlična fizikalna, kemijska i mehanička svojstva u mokrom stanju, u odnosu na neumrežene PVA/CS mješavine. Isto tako, ovi hidrogelovi pokazuju netoksičnost i dobru biokompatibilnost [194], što ih čini izrazito pogodnima za primjenu u biomedicini, za prekrivanje rana i sustave dostave lijekova [196].

4. POLIMERNI NANOKOMPOZITI

Polimerni nanokompoziti su višefazne hibridne tvorevine koje se sastoje od punila ili ojačala nanometarskih dimenzija ($< 100 \text{ nm}$) raspršenih u polimernoj matrici [198], [199], [200]. Mogući oblici nanopunila i ojačala kod polimernih nanokompozita su (slika 4.1) [201], [202]:

- slojevita punila (s nanometarskom debljinom slojeva i pločastom strukturom)
- vlaknasta ojačala (uglikove nanocjevčice i nanovlakna)
- nanočestice

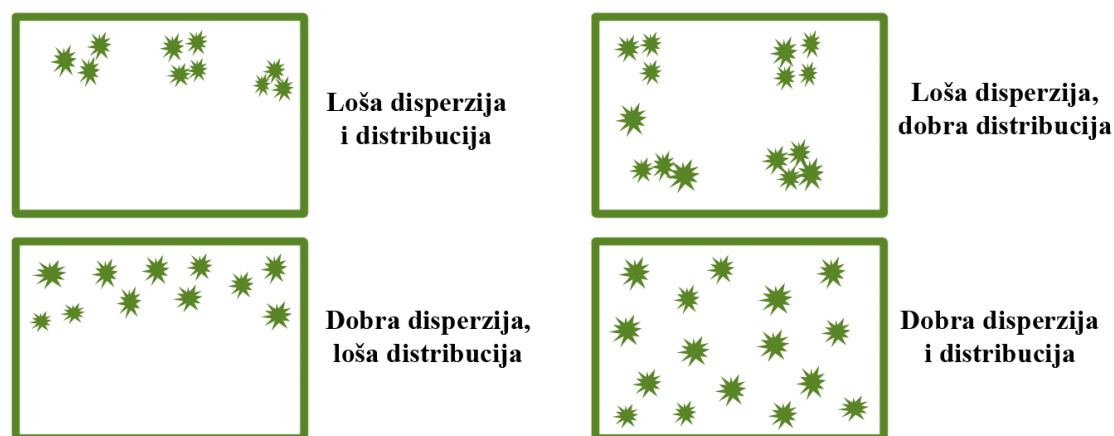


Slika 4.1 Vrste nanopunila kod polimernih nanokompozita [198]

Polimerni nanokompoziti često se prezentiraju kao vrsta materijala izvanrednih svojstava. U odnosu na klasične kompozite imaju manju gustoću, bolja mehanička svojstva (čvrstoća i modul), izvanredna barijerna svojstva, veću otpornost na otapala i toplinu te smanjenu zapaljivost [199], [200], [201]. Nanopunila općenito pružaju puno bolja svojstva u odnosu na istu količinu mikro i makropunila [203]. Glavna karakteristika polimernih nanokompozita su kompleksna međufazna područja između nanopunila i polimerne matrice. Zbog izrazito malih dimenzija nanopunila, kod polimernih nanokompozita postoji jako velika dodirna površina između nanopunila i matrice (tzv. nano efekt), koja naglašava važnost njihove interakcije i koja je zaslužna za poboljšanje svojstava [203], [204], [205].

Općenito, kod tradicionalnih polimernih kompozita, nužan preduvjet za postizanje dobrih svojstava je homogena i termodinamički stabilna disperzija punila u polimernoj matrici. Da bi se to ostvarilo, potrebno je razdvojiti čestice punila koje su međusobno povezane jakim međučestičnim silama te osigurati dovoljno jaka međudjelovanja na sučelju matrice i punila.

Ti zahtjevi vrijede i kod nanokompozita. Polimerni nanokompoziti imaju posebna svojstva koja ne posjeduju konvencionalni mikrokompoziti ili komponente zasebno, a potječu upravo iz promjene prirode polimera u blizini nanopunila. Kao i kod polimernih mješavina, termodinamika miješanja veoma je važna i kod nanočestica, budući da se one međusobno drže jakim privlačnim silama i gotovo ih je nemoguće raspršiti samo mehaničkim postupcima miješanja. Dobra disperzija nanopunila ključna je za postizanje odličnih svojstava nanokompozita, koja su rezultat velike dodirne površine matrice i nanopunila [205], [206]. Bez dobrog raspršenja nastao bi kompozit koji se ubraja u kategoriju standardnih kompozita, unatoč nanometarskoj veličini čestica [202]. Osim disperzije nanočestica, za postizanje dobrih svojstava nanokompozita, nužna je i njihova pravilna distribucija, tj. nužno je osigurati da se nanočestice pravilno rasporede unutar polimerne matrice (slika 4.2). Osim o disperziji i distribuciji nanočestica, svojstva nanokompozita također ovise i o vrsti i obliku nanočestica, njihovom udjelu i veličini, ali i o svojstvima matrice [199].



Slika 4.2 Disperzija i distribucija nanočestica u nanokompozitu [207]

Nanokompozite je moguće pripremiti na nekoliko načina: iz otopine, miješanjem u talini ili *in situ* polimerizacijom [201], [202], [206], [208]. Najčešći i najjednostavniji postupak je priprava iz otopine. U prvoj fazi priprave, čestice nanopunila se prvo dispergiraju u otapalu, u kojem je topljiv i polimer. U drugoj fazi, u smjesu se dodaje otopina polimera te se u konačnici, u završnoj fazi, isparavanjem uklanja otapalo. Kod priprave nanokompozita miješanjem u talini, mješavina polimera i nanopunila zagrijava se iznad temperature mekšanja polimera, obično uz djelovanje smičnih sila u ekstruderu. Priprava nanokompozita *in situ* polimerizacijom zasniva se na disperziji nanočestica u monomeru ili otopini monomera, nakon čega slijedi polimerizacija monomera standardnim procesima polimerizacije. Način priprave polimernih

nanokompozita odabire se prema vrsti polimerne matrice, vrsti nanopunila te željenim svojstvima gotovog proizvoda [199].

Nanokompoziti imaju veliki potencijal na tržištu, no njihova masovna proizvodnja i komercijalizacija još uvijek predstavljaju veliki izazov. Disperzija nanočestica i njihova kompatibilnost s matricom jedan je od glavnih problema u proizvodnji nanokompozita. Nanočestice su sklone aglomeriranju, pa je upitno njihovo homogeno raspršivanje upotrebom tradicionalnih postupaka miješanja. Još jedan potencijalni problem pri proizvodnji nanokompozita je otplinjavanje, odnosno mjehurići zraka koji mogu ostati zarobljeni tijekom ulijevanja viskoznog sustava u kalup. Mjehurići zraka mogu inicirati pukotine u materijalu što rezultira njegovim popuštanjem već i pri malim naprezanjima.

Unatoč navedenim problemima kod proizvodnje, potencijal nanokompozita u različitim područjima istraživanja i primjene je ogroman i oni kontinuirano privlače veliku pozornost i veliki interes. Neka od područja primjene polimernih nanokompozita su: automobilska industrija, električna i elektronika, medicina, kozmetika, ambalažna industrija i dr. [199], [203], [206].

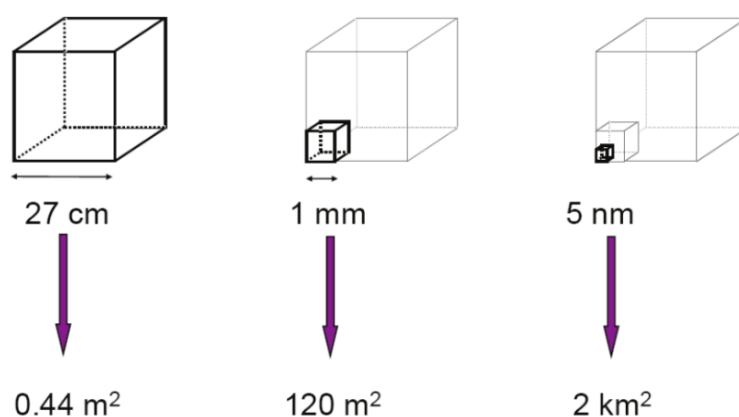
4.1. Polimerni nanokompoziti punjeni nanočesticama

Nanokompoziti koji se danas jako često koriste, su polimerni nanokompoziti sastavljeni od polimerne matrice i anorganskih nanočestica (engl. *polymer-inorganic nanocomposites (PINC)s*) [208]. Upotreba anorganskih nanočestica u polimernoj matrici pruža nove materijale visokih performansi, koji pronalaze primjenu u mnogim industrijskim poljima. Kod takvih organsko-anorganskih nanokompozita izrazito je važna jakost ili razina djelovanja između organske i anorganske faze [202].

4.1.1. Nanočestice

Nanočestice (engl. *nanoparticles (NPs)*) se općenito definiraju kao tijela promjera manjeg od 100 nm [209]. Postoji i druga definicija koja nanočestice razmatra kao čestice sa svojstvima koja izravno ovise o njihovoj veličini. Sa smanjenjem veličine nanočestica, raste omjer površina/volumen, čime svojstava na sučelju faza postaju presudna. Prema tome, omjer površina/volumen je direktno funkcija veličine nanočestica. Ako se ista tvar (npr. kocka) podijeli na više manjih čestica (kockica), ukupni volumen i masa tvari ostaju isti, ali se dobiva puno veća specifična površina (slika 4.3), čime materijal postaje kemijski reaktivniji. U nekim slučajevima tvari koje su na velikoj skali inertne, u nanometarskim dimenzijama postaju

kemijski veoma reaktivne. Postoje istraživanja koja dokazuju da velika specifična površina čestica uzrokuje stvaranje međufaznog polimernog sloja, pričvršćenog na jezgru čestica, koji ima različita svojstva od svojstava polimera [210], [211]. Ukoliko postoje privlačne sile između nanočestica i međufaznog sloja, smanjuje se pokretljivost polimernih lanaca, čime se povećava temperatura staklastog prijelaza [209]. S druge strane, ako postoje odbojne sile između nanočestica i međufaznog sloja, dolazi do efekta omekšavala, pokretljivost polimernih lanaca se povećava, pri čemu se temperatura staklastog prijelaza smanjuje. Upravo je interakcija međufaznog sloja s nanočesticama i polimernom matricom zaslužna za promjenu svojstava nanokompozita. S obzirom da se sa smanjenjem veličine čestica povećava njihova ukupna površina, količina međufaznog sloja ovisit će o veličini nanočestica i njihovom udjelu u nanokompozitu. Prema veličini nanočestica određuje se njihov maksimalni udio [209].



Slika 4.3 Shematski prikaz povećanja površine sa smanjenjem veličine čestica. Kocke nisu crtane u odgovarajućem mjerilu [209]

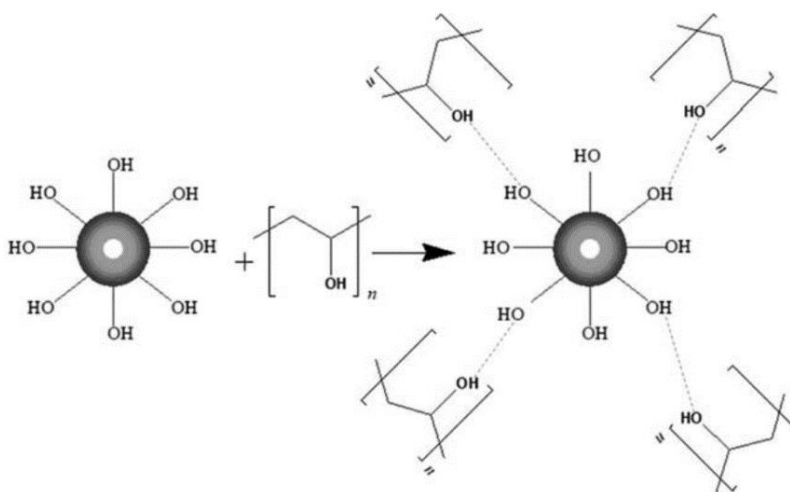
Dodatkom nanočestica poboljšavaju se mnoga svojstva materijala. Dodatak čak i vrlo male količine, do 5 % nanočestica, daje izvanredna mehanička, toplinska i barijerna svojstva novih nanokompozitnih materijala u usporedbi s uobičajenim kompozitima [185]. Dodatkom nanočestica dobiva se kompaktnija polimerna mreža s boljim mehaničkim i toplinskim svojstvima [185].

Za pripravu polimernih nanokompozita koriste se nanočestice metala (Al, Fe, Au, Ag...), oksida (ZnO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂), karbida (SiC) i dr. [202]. Od svih navedenih, nanočestice metalnih oksida ističu se kao jedan od najsvestranijih materijala, zbog svojih raznolikih svojstava i funkcionalnosti [212]. Nanočestice se biraju ovisno o željenim mehaničkim, toplinskim i električnim svojstvima nanokompozita. Npr. Al nanočestice često se odabiru zbog svoje vodljivosti, kalcijev karbonat zbog relativno niske cijene, silicijev karbid zbog visoke tvrdoće, čvrstoće i antikorozivnosti [202]. Nanočestice metala i metalnih oksida najviše

obećavaju kod antimikrobne primjene u pakiranju hrane, jer pokazuju snažno antimikrobno djelovanje, zbog velikog omjera površine i volumena. Antimikrobna svojstva metalnih nanočestica, kao što su nanočestice srebra, bakra i cinka, privukla su veliku pozornost u pakiranju hrane, kao i u biomedicinskim i biotehnološkim primjenama.

Od svih metalnih čestica, nanočestice srebra se najčešće koriste kao antimikrobno sredstvo [213]. Srebro se često koristi u sustavima pakiranja hrane, zato što održava kakvoću i teksturu hrane te joj poboljšava sigurnost i skladišnu sposobnost [48], [214]. Nanočestice bakra također su dosta poznate po antimikrobnom djelovanju, iako su relativno manje proučavane od srebra [215].

Svojstva mnogih materijala, pa tako i PVA i PVA/CS mješavina, osim umrežavanjem, mogu se poboljšati i dodatkom nanočestica. Ta poboljšanja uglavnom se odnose na povećanje čvrstoće, toplinske stabilnosti, te antimikrobnog učinka, čime ovi nanokompoziti postaju odličan materijal za primjenu u medicini, bolji od uobičajenih hidrogelova. Općenito, PVA nanokompoziti nalaze mnoštvo potencijalnih primjena u raznim poljima znanosti i tehnologije. U mnogim radovima upravo je PVA, zbog svojih dobrih svojstava, okarakteriziran kao odličan materijal za polimernu matricu prilikom izrade nanokompozita [86]. Svojstva PVA mogu se modificirati variranjem molekulske mase i stupnja hidrolize, umrežavanjem, ali i dodatkom različitih nanopunila. PVA nanokompoziti mogu sadržavati nanopunila izrađena od metala, nemetala, metalnih oksida, metalnih sulfida, anorganskih tvari ili kombinacije ovih materijala [86]. Anorganska nanopunila mogu uključivati ugljična nanovlakna, ugljične nanocjevčice, gline, silikate i dr. Slika 4.4 prikazuje povezivanje metalnih oksida (ZnO, Al₂O₃, CuO) s PVA matricom, putem vodikovih veza.



Slika 4.4 Metalni oksidi povezani vodikovim vezama s PVA matricom [86]

U radu [216] provedena je dinamičko-mehanička analiza kompozitnih PVA/Ag filmova te je uočeno da se dodatkom nanočestica srebra značajno smanjuje pokretljivost polimernih lanaca, odnosno povećava se krutost PVA. Postoje i mnogi radovi u kojima su nanočestice srebra dodane u PVA/CS mješavinu, s ciljem dodatnog poboljšanja antimikrobnog učinka hitozana, osobito na gram negativnu *E. coli* [18], [19], [215]. Pored hitozana, najčešći antimikrobni aditivi za modifikaciju PVA potencijala da spriječi rast mikroorganizama, su upravo nanočestice srebra i ZnO [141]. U radu [217] otkriveno je da vlakna PVA/CS/Ag nanokompozita snažno inhibiraju rast bakterija *E. coli* i *S. aureus*, upravo zbog prisutnosti nanočestica srebra. Već i mala količina nanočestica srebra (1 %) poboljšava antimikrobni učinak PVA/CS mješavina. Osim antimikrobnog učinka, nanokompozitni PVA/Ag hidrogelovi, pokazuju i odličnu sposobnost upijanja vode te brzinu propuštanja vodene pare sličnu prirodnoj koži, što ove nanokompozitne hidrogelove čini izvrsnim materijalom za prekrivanje rana i opekline [218].

4.1.1.1. Nanočestice cinkova oksida

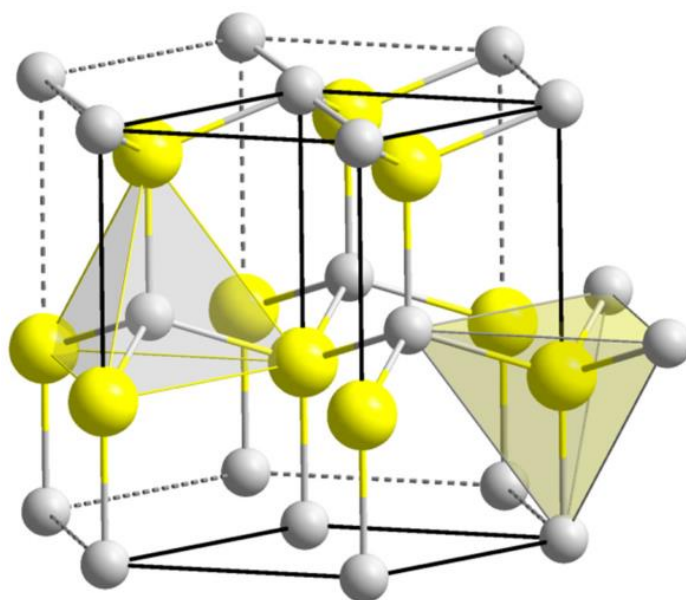
Nanostrukture metalnih oksida imaju veoma važnu ulogu u mnogim područjima kemije, fizike i znanosti o materijalima [219]. Različita svojstva oksida omogućuju brojne različite primjene. Polimerni nanokompoziti na bazi cinkova oksida veoma su zanimljivi zbog prozirnosti, velike pokretljivosti elektrona te širokog energetskog procijepa, što ima omogućava široku primjenu u optoelektronici [220].

Cinkov oksid (ZnO) je veoma važan metalni oksid i jedan je od najznačajnijih spojeva cinka, koji se lako može dobiti, ekološki je prihvatljiv i od interesa je za mnoge primjene. U prirodi se javlja u obliku bijelog praha, minerala cinkita [221], koji zagrijavanjem poprima žutu boju. Zbog svojih specifičnih fizikalnih i kemijskih svojstava, često se naziva multifunkcionalnim materijalom i veoma je važan u mnogim područjima visoke tehnologije [222]. Specifična svojstva, koja jako ovise o morfologiji, čine ga prikladnim za industrijsku, tehničku i medicinsku primjenu. Značajnija svojstva cinkova oksida su netoksičnost, visoka toplinska vodljivost, visoka toplinska i kemijska stabilnost, antikorozivno i antimikrobno djelovanje, itd. [223]. Zahvaljujući strukturi, ZnO posjeduje i dielektrična, akustičko-optička i fotoelektrokemijska svojstva.

Zbog svoje tvrdoće, krutosti i piezoelektrične konstante, ZnO je važan materijal u keramičkoj industriji, dok je zbog niske toksičnosti, biokompatibilnosti i biorazgradljivosti materijal od interesa za primjenu u biomedicini [222], [223]. Koristi se u tekstilnoj i građevinskoj industriji

te industriji stakla. U medicini se najčešće koristi za izradu flastera i depilatora, ali i u proizvodnji lijekova. Zbog izvanredne sposobnosti UV apsorpcije i reflektivnih svojstava, nanočestice ZnO su nezamjenjiva komponenta gotovo svih preparata za sunčanje, kao i mnogih drugih kozmetičkih preparata, osobito onih koji se koriste za njegu kose i kože [224], [225]. Osim toga, ZnO se koristi i u proizvodnji gume, plastike, tekstilnih boja, te kao dodatak hrani. Cink je esencijalan za život, no u velikim količinama je toksičan, te je iz tog razloga, zbog povećanja komercijalne uporabe i proizvodnje širokih razmjera, veoma važno analizirati i razumjeti njegovu toksičnost za organizme i okoliš [226].

ZnO kristalizira u tri različite kristalne rešetke: heksagonskoj vurcitnoj, kubičnoj sfaleritnoj i kubičnoj strukturi kamene soli (NaCl). Pri standardnim uvjetima temperature i tlaka, cinkov oksid kristalizira u vurcitnoj strukturi s heksagonskom kristalnom rešetkom te je ona i najzastupljenija [227]. Kubična sfaleritna struktura stabilna je samo pri rastu na kubičnim podlogama, dok je kubična struktura kamene soli stabilna samo pri visokim tlakovima. Vurcitna struktura sastoji se od dvije povezane, gusto slagane heksagonalne rešetke, Zn^{2+} i O^{2-} , raspoređene tako da je svaki ion cinka tetraedarski okružen s četiri iona kisika i obrnuto (slika 4.5) [228]. Parametri heksagonalne jedinične ćelije vurcitne rešetke ZnO iznose $a = 3,2495 \text{ \AA}$ i $c = 5,2069 \text{ \AA}$ [212]. Struktura ZnO može se najjednostavnije prikazati kao niz naizmjenično poslaganih, ravnih, tetraedarski koordiniranih, iona cinka, tj. kisika, duž heksagonske osi c [227].



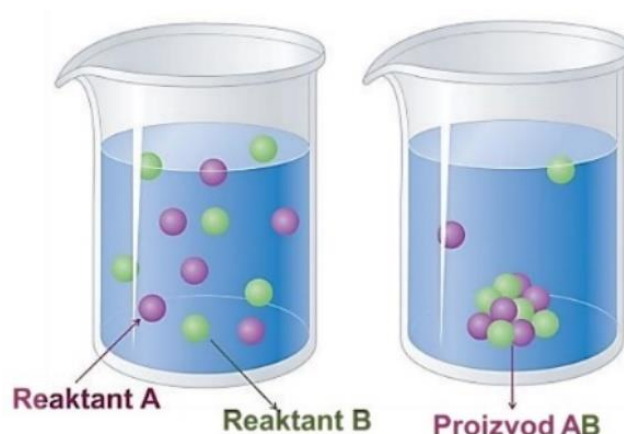
Slika 4.5 Vurcitna struktura cinkova oksida (Zn^{2+} - žuti atomi, O^{2-} sivi atomi); tetraedarska koordinacija je prikazana za obje vrste atoma [228]

ZnO se može formirati u niz nanostruktura različitih morfologija (jedno-, dvo- i trodimenzionalne strukture), što ga svrstava među nove materijale s potencijalnim primjenama u mnogim područjima nanotehnologije. ZnO pruža jedan od najvećih asortimana različitih struktura, među svim poznatim materijalima [222]. Niti jedan drugi materijal se ne javlja u toliko različitih struktura i morfologija, kao što je slučaj s nanostrukturiranim ZnO. Može se pojaviti u formi nanožica, nanoštapića, nanoprstenova, nanovrpce, nanovlakna, nanoopruga, nanocvjetova te u drugim kompleksnim hijerarhijskim morfologijama [212], [228], [229]. Takvi nanostrukturni materijali, upravo zbog malih dimenzija, posjeduju svojstva kakva ne posjeduju mikroskopske i makroskopske tvari.

Ovisnost svojstava nanočestica ZnO o morfologiji, dovela je do razvoja velikog broja metoda za sintetiziranje. Nanočestice ZnO mogu se pripremiti različitim metodama [222]: hidrotermalno [230], solvotermalno [231], elektrokemijski [232], mehanokemijski [233], sprej pirolizom [234], [235], nanošenjem iz parne faze [236], metodom termalne dekompozicije [237], mikrovalnom sintezom [238], taloženjem (precipitacijom) [239], [240], [241], sol-gel metodom [227], [242], [243], itd. Odabir metode pripreme nanočestica ZnO utječe na njihova svojstva, a samim time i na njihovu prikladnost za različite primjene [223], [244].

Precipitacijska metoda predstavlja jednu od najčešće korištenih metoda sintetiziranja fino dispergiranih nanočestica ZnO, kontroliranih fizikalno-kemijskih svojstava, zato jer je jednostavna i omogućava dobivanje proizvoda ponovljivih svojstava [222]. Osim toga, ekonomična je, jer ne zahtijeva skupe materijale i složenu opremu te se zbog toga može primijeniti u industrijskim postrojenjima, čime se ističe u odnosu na druge metode [245].

Općenito, precipitacija je metoda sinteze nanočestica iz vodene otopine soli. Kod precipitacijske metode anorganska metalna sol (poput klorida, nitrata, acetata itd.) otapa se u vodi u kojoj se metalni kationi nalaze u formi metalnih hidrata (reaktant A). Metalni hidrati se hidroliziraju uz prisutnost otopine baze (reaktant B), a potom se hidrolizirane vrste kondenziraju formirajući metalni hidroksid ili precipitat metalnog oksida (proizvod AB) (slika 4.6) [246].



Slika 4.6 Shematski prikaz precipitacijske metode [247]

Čisti kristalni prah ZnO moguće je dobiti metodom precipitacije iz vodene otopine neke od soli cinka (npr. cinkov acetat, cinkov sulfat itd.) u kojoj se cink nalazi u ionskom obliku Zn^{2+} . Da bi se dogodila kemijska reakcija, Zn^{2+} ioni se moraju hidrolizirati, tj. uz Zn^{2+} ione u otopini moraju biti prisutni i negativni OH^- ioni, čija se prisutnost najčešće osigurava disocijacijom molekula lužine (npr. NaOH, LiOH ili NH_4OH) ili neke druge soli (npr. NH_4NO_3 , Na_2CO_3) u vodenoj otopini [248]. Proces precipitacije moguće je provesti koristeći kombinacije raznih soli (npr. cinkov acetat i amonijev nitrat, itd.) [249]. U radu [250] nanočestice ZnO dobivene su korištenjem cinkova nitrata i natrijeva hidroksida. Nanočestice ZnO mogu se dobiti i precipitacijom iz vodenih otopina NH_4HCO_3 i ZnSO_4 [239]. Odabrane soli otope se u destiliranoj vodi (otopina A i otopina B) te se otopina A (npr. ZnSO_4) dokapava u otopinu B, uz konstantno miješanje. Tijekom procesa sinteze dolazi do interakcije između disociranih iona, čime je ispunjen uvjet za odvijanje kemijske reakcije i precipitacije poluproizvoda ZnO. Dobiveni precipitat odvaja se filtracijom te ispire destiliranom vodom tri puta, kako bi se uklonile nečistoće te eventualni neizreagirani reaktanti. Filtrat se zatim suši pri temperaturi od $100\text{ }^\circ\text{C}$ te kalcinira pri temperaturama koje se nalaze u intervalu od 300 do $500\text{ }^\circ\text{C}$ [249], kako bi se iz poluproizvoda dobio čisti ZnO. Tijekom procesa sinteze u sustav se mogu dodati spojevi koji imaju funkciju površinski aktivnih tvari (surfaktanta), radi efikasnije kontrole veličine i morfologije čestica te sprječavanja nastanka aglomerata. Glavna prednost precipitacijske metode je ekonomičnost i univerzalnost, dok je glavni nedostatak nedovoljno precizna kontrola veličine čestica. Proces precipitacije kontrolira se parametrima kao što su pH vrijednost otopina te temperatura i vrijeme trajanja precipitacije.

Morfologija i veličina dobivenih nanočestica analiziraju se transmisivskim i pretražnim elektronskim mikroskopom. Kristalna struktura nanočestica određuje se rendgenskom

difrakcijom, a veličina kristalita procjenjuje se iz širine difrakcijskih maksimuma, pomoću Debye-Scherrerove jednadžbe.

Nanočestice ZnO privlače sve više pažnje zato jer su jeftine i spadaju u grupu poluvodiča [86]. Puno su manje istražene od nanočestica srebra, a također posjeduju izrazito dobra antimikrobna svojstva. Nanočestice ZnO pokazuju dobru antimikrobnu aktivnost na *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enteritidis* i *E. coli* [251]. Pokazuju veliko antimikrobno djelovanje već i pri malim udjelima (1 %), a antimikrobni učinak se povećava s porastom udjela nanočestica [28], [213]. Također, antimikrobni učinak raste sa smanjenjem veličine čestica. Nanočestice ZnO su pristupačnije i sigurnije od nanočestica srebra te predstavljaju odličnu zamjenu za njih kod korištenja za pakiranje hrane [30]. Brojna istraživanja pokazuju da nanočestice ZnO imaju selektivnu toksičnost prema bakterijama te pokazuju minimalni efekt na ljudske stanice, što omogućava njihovu primjenu u agrokulturi i prehrambenoj industriji [251].

4.2. PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO nanokompoziti

Dodatkom nanočestica ZnO moguće je poboljšati svojstva PVA. FTIR analiza dokazuje postojanje snažne interakcije između ta dva materijala [86]. Kombinacija PVA i nanočestica ZnO rezultira poboljšanim mehaničkim, električnim, optičkim i antibakterijskim svojstvima. Dodatkom nanočestica ZnO raste rastezna čvrstoća i krutost PVA [252], a smanjuje se njegova propusnost na vodenu paru [30]. Također, dodatkom nanočestica ZnO poboljšavaju se optička svojstva [220], električna svojstva [211], [253] te toplinska stabilnost PVA [254]. Isto tako, dodatkom nanočestica ZnO poboljšavaju se antibakterijska svojstva PVA filmova i njihova učinkovitost raste s porastom udjela nanočestica u kompozitu [30]. Nanokompoziti PVA/ZnO antibakterijski djeluju na gram pozitivne (*Staphylococcus aureus*), gram negativne (*Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*) bakterije i gljivice (*Candida albicans*) [254]. Zbog svih navedenih svojstava, ovaj netoksični, biorazgradljivi nanokompozit ima veliki potencijal, kao ekološki prihvatljivi materijal za pakiranje hrane.

Dodatkom nanočestica ZnO mogu se poboljšati i svojstva čistog hitozana, prvenstveno antimikrobno djelovanje. Poznato je da pri neutralnom pH, hitozan ne pokazuje nikakvo antimikrobno djelovanje. Kako bi se to djelovanje aktiviralo, potrebno je u hitozan ugraditi neka antimikrobna sredstva, kao što su nanočestice ZnO, koje, kako je poznato, posjeduju snažno antimikrobno djelovanje. U radu [23] nanokompozitni CS/ZnO hidrogelovi za prekrivanje rana pokazali su poboljšani antimikrobni učinak, pojačano zgrušavanje krvi, te veći kapacitet bubrenja u odnosu na hidrogel čistog hitozana. Nadalje, otkriveno je da takvi

nanokompozitni zavoji ubrzavaju zacjeljivanje rana, bez toksičnosti za stanice, što ih čini prikladnima za opekline, kronične rane i dijabetičke čireve na stopalima. U radu [255] također je analizirano antimikrobno djelovanje CS/ZnO nanokompozita i to za primjenu u završnoj obradi tekstila te je utvrđeno da antimikrobno djelovanje nanokompozita raste sa smanjenjem molekulske mase hitozana. Ovaj fenomen objašnjen je činjenicom da smanjenjem molekulske mase raste pokretljivost lanaca, zbog smanjene viskoznosti.

S obzirom da se dodatkom nanočestica ZnO mogu poboljšati svojstva i PVA i hitozana, one se također koriste i za poboljšanje mehaničkih, toplinskih i antimikrobnih svojstva PVA/CS mješavina. Brojnim FTIR analizama dokazana je snažna interakcija nanočestica ZnO s hidroksilnim i amino skupinama PVA i hitozana [256]. Utjecaj nanočestica ZnO na svojstva PVA/CS mješavina istraživan je u nekoliko radova.

U radu [256] utvrđeno je da se antimikrobno djelovanje PVA/CS mješavina značajno poboljšava dodatkom nanočestica ZnO, te da s porastom njihovog udjela raste antimikrobni učinak protiv gram pozitivnih i gram negativnih bakterija. Također, u istom istraživanju analizirana su i toplinska te mehanička svojstva PVA/CS/ZnO nanokompozita. Termogravimetrijskom analizom uočeno je da se temperatura razgradnje nanokompozita povećala u odnosu na temperaturu razgradnje PVA/CS mješavina, što ukazuje na to da je dodatkom nanočestica ZnO poboljšana toplinska stabilnost PVA/CS mješavine. Isto tako, dodatkom nanočestica ZnO poboljšana su mehanička svojstva PVA/CS mješavina.

U radu [257] također je uočeno da se dodatkom nanočestica ZnO povećava toplinska stabilnost PVA/CS mješavine. Povećanje toplinske stabilnosti u skladu je s XRD analizom, koja pokazuje smanjenje međuatomske udaljenosti prvih susjeda u amorfnoj strukturi hitozana, pa je stoga potrebno više energije za razgradnju filmova. U istom radu uočeno je antimikrobno djelovanje protiv rasta bakterije *S. aureus* za PVA/CS/ZnO nanokompozitni hidrogel, u usporedbi s PVA/CS hidrogelom, što se pripisuje ugradnji nanočestica ZnO u filmove.

U istraživanju [258] PVA/CS/ZnO nanokompoziti pokazali su bolja toplinska i fotoluminiscentna svojstva u odnosu na PVA/CS mješavine. Objašnjeno je da su PVA/CS/ZnO nanokompoziti toplinski puno stabilniji, zbog visoke toplinske stabilnosti ZnO te zbog nastalih veza između PVA/CS makromolekula i nanočestica ZnO. DSC rezultati pokazali su kompatibilnost PVA i nanočestica ZnO s hitozanom. Na temelju provedenog istraživanja PVA/CS/ZnO nanokompoziti okarakterizirani su kao biokompatibilni materijali, pogodni za primjenu u biomedicini i okolišu.

U radovima [259] i [260] dokazano je da PVA/CS/ZnO nanokompoziti imaju odlično antimikrobno djelovanje protiv bakterija *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* te da je njihovo antimikrobno djelovanje veće od antimikrobnog djelovanja PVA/CS mješavine. Ovi nanokompoziti pokazali su veliku biokompatibilnost, jako antimikrobno djelovanje, te ubrzavanje zacjeljivanja rana, što ih čini pogodnim materijalima za primjenu u biomedicini, za prekrivanje rana. Uz to su jeftini i jednostavni za pripravu.

U radu [261] također su istraživani PVA/CS/ZnO nanokompoziti, kao novi materijali za prekrivanje rana. Ugradnjom nanočestica ZnO u PVA/CS hidrogel došlo je do širenja mreže hidrogela i stvaranja pora i slobodnih mjesta unutar hidrogela, čime je porastao kapacitet bubrenja. Također, poboljšala se propusnost vodene pare te je porasla rastezna čvrstoća i toplinska stabilnost.

Analizom svih navedenih istraživanja može se zaključiti, da se ugradnjom nanočestica ZnO u PVA/CS mješavinu dobivaju nanokompoziti koji su biokompatibilni, netoksični i imaju veliko antimikrobno djelovanje, osobito kod velikih udjela ZnO. Također, takvi nanokompoziti posjeduju dobra mehanička svojstva te visoku toplinsku stabilnost. Zbog svih navedenih svojstava, hidrogelovi PVA/CS/ZnO nanokompozita prikladni su za primjenu u biomedicini, u proizvodnji medicinskih zavoja, koji se koriste za prekrivanje rana, opekline ili nakon operacija [257]. U industrijskoj primjeni ovi se sustavi mogu koristiti kao aditivi za boje ili za prekrivanje površina kod kojih je potrebna kontinuirana sterilizacija [256].

5. EKSPERIMENTALNI DIO

Na temelju analiza i rasprava iz prethodnih znanstvenih istraživanja polimernih filmova koji se sastoje od PVA i hitozana, za cilj doktorskog rada postavljeno je poboljšanje njihovih dinamičko-mehaničkih i barijernih svojstava dodatkom nanočestica ZnO u različitim omjerima. Također, jedan od postavljenih ciljeva je i opisivanje promjene u strukturi uslijed miješanja osnovnog polimera s hitozanom i ZnO te uslijed kemijskog umrežavanja. U tu svrhu pripremljeni su tanki jednolični filmovi od čistog PVA, od polimernih mješavina PVA i hitozana različitih sastava te od polimernih nanokompozita PVA/CS/ZnO različitih udjela ZnO. Filmovi su pripremljeni lijevanjem otopina u staklene kalupe. Na dobivenim polimernim filmovima provedena su ispitivanja te su uspoređeni rezultati s ciljem utvrđivanja utjecaja dodatka hitozana i nanočestica ZnO, na svojstva PVA.

Eksperimentalni dio istraživanja sastoji se od tri faze. U prvoj fazi definiran je sastav mješavine za pripravu PVA/CS filmova sa i bez nanočestica, postupkom lijevanja otopine u kalupe. Izrađeni su kalupi za izradu nanokompozitnih filmova postupkom lijevanja otopina. PVA je otopljen u vodi, a CS u razrijeđenoj octenoj kiselini. Iz tih dviju otopina pripremljena je PVA/CS mješavina, iz koje su dobiveni tanki filmovi, postupkom lijevanja otopine u kalupe. Dodavanjem glutaraldehida, kao umrežavala, dodatno su modificirana svojstva mješavine.

U drugoj fazi istraživanja sintetizirane su anorganske nanočestice ZnO koje su dodane u pripremljenu PVA/CS mješavinu, te je homogenizacijom u ultrazvučnoj kupelji postignuta dobra raspršenost čestica u mješavini. Iz dobivene PVA/CS/ZnO mješavine pripremljeni su tanki nanokompozitni filmovi. Uz pomoć mikroskopa atomskih sila te pretražnog elektronskog mikroskopa analizirana je mikrostruktura dobivenih filmova, kao i distribucija nanočestica u matrici. Uz pomoć mikroskopa atomskih sila te pretražnog elektronskog mikroskopa analizirana je mikrostruktura dobivenih filmova, kao i distribucija nanočestica u matrici.

U trećoj fazi, provedena je dinamičko-mehanička analiza filmova čistog PVA, te filmova PVA/CS mješavina, sa i bez dodatka nanočestica te prije i poslije umrežavanja polimera. Stupanj kristalnosti analiziran je uz pomoć DSC analize, dok je mješljivost komponenti analizirana FTIR analizom. Također, ispitan je i utjecaj nanočestica i umreženosti na permeaciju malih molekula plina kroz dobivene nanokompozitne filmove. Permeacija je ispitana *time-lag* metodom.

Svi uzorci su pripremljeni i analizirani na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Ako je neko mjerenje provedeno u drugoj instituciji, to je jasno navedeno.

5.1. Polazni materijali

Za pripravu tankih filmova čistog PVA i PVA/CS mješavina korišteni su:

- Poli(vinil-alkohol) (PVA), proizvođača Sigma-Aldrich, prosječne molekulske mase 89 000 – 98 000 Da, koji je preko 99 % hidroliziran. Odabran je PVA visokog stupnja hidrolize, zato što se s porastom stupnja hidrolize poboljšavaju njegova mehanička svojstva te pogodnost za pripravu tankih filmova.
- Hitozan (CS), proizvođača Sigma-Aldrich, niske molekulske mase 90 000 – 190 000 Da, deacetiliran 75 – 85 %. Odabran je CS niske molekulske mase zato što s padom molekulske mase raste njegova mješljivost s PVA. Također hitozan niske molekulske mase ima nisku viskoznost te je sukladno tome pogodniji za pripravu tankih filmova. Visoki stupanj deacetilacije doprinosi jačem antimikrobnom djelovanju hitozana.
- Za umrežavanje korištena je 25 %-tna vodena otopina glutaraldehida (GA), proizvođača Sigma-Aldrich.

5.2. Priprava otopina

U prvoj fazi eksperimentalnog dijela iz polaznih materijala napravljeni su tanki filmovi. Tanki filmovi čistog PVA i polimerne mješavine PVA i hitozana dobiveni su postupkom lijevanja otopina, koje su pripravljene otapanjem komercijalnih PVA i CS prahova u odgovarajućem otapalu. Svi materijali (otopine i filmovi) pripremljeni su u Laboratoriju za inženjersku keramiku, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.

5.2.1. Priprava vodene otopine PVA

Na temelju literaturnih izvora odlučeno je da će se raditi 5 %-tna vodena otopina PVA [79], [93], [161], [185]. Odgovarajuća količina PVA praha otopljena je u 200 ml destilirane vode, uz konstantno miješanje, kako bi se izbjeglo stvaranje aglomerata. Naime, s porastom temperature materijal postaje ljepljiv i raste sklonost stvaranju grudica. Za smanjenje tog rizika može se koristiti voda niže temperature od temperature okoline. Pojava grudica, tj. aglomerata je najčešći problem koji se pojavljuje prilikom otapanja PVA, no one se lako mogu razbiti miješanjem i potrebno je dugo vrijeme miješanja da bi se sav PVA u potpunosti otopio. Isto tako, raspršivanje praha postaje sve teže kako viskoznost otopine raste.

Nakon što se, miješanjem u hladnoj vodi (1 sat), prah PVA potpuno disperzirao, smjesa je zagrijavana do temperature 80 °C pri kojoj polimer postaje topljiv te je miješanje nastavljeno u

trajanju od 2 sata [138], [173]. Temperatura topljivosti ovisi o stupnju hidrolize korištenog PVA.

Jedan dio pripremljene PVA otopine korišten je za izradu čistih PVA filmova postupkom lijevanja otopine, dok je drugi dio korišten za miješanje s otopinom hitozana, u svrhu pripreve PVA/CS mješavina.

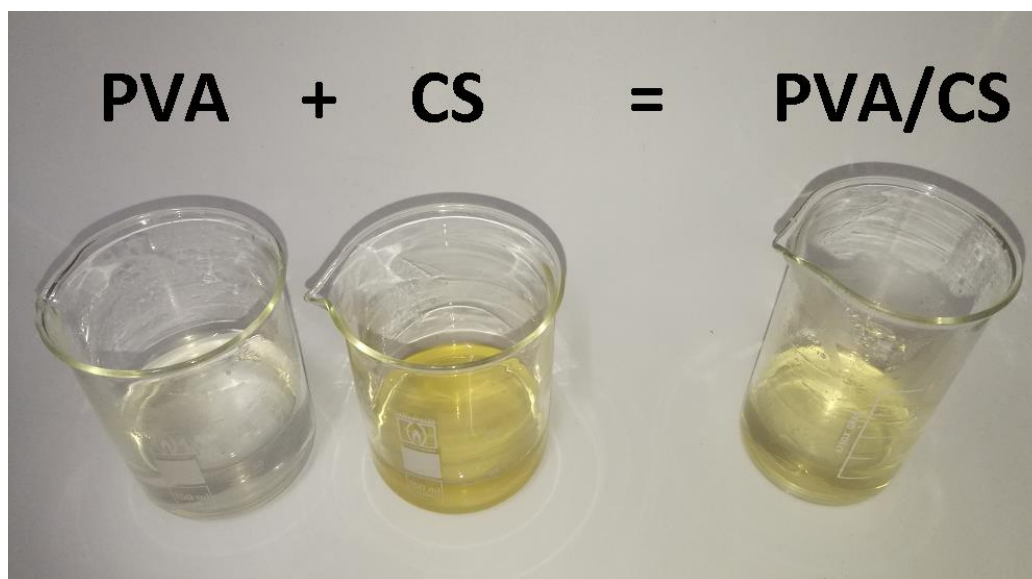
5.2.2. Priprava otopine hitozana

Konvencionalni hitozan nije topljiv u vodi, ni u organskim otapalima, već samo u blago kiselim otopinama (pH niži od 6,5). Iz tog razloga, za otapanje hitozana korištena je 1 %-tna otopina octene kiseline [140], [143], [148]. Za istraživanje je korištena 2,5 %-tna otopina hitozana u razrijeđenoj octenoj kiselini [145], [161], [173]. Preliminarnim ispitivanjima utvrđeno je da s porastom koncentracije hitozana u otopini raste viskoznost otopine, što uvelike otežava izradu filmova postupkom lijevanja otopine. Zbog toga je u daljnjim istraživanjima korištena 2,5 %-tna otopina hitozana. Odgovarajuća količina CS praha otopljena je u 100 ml razrijeđene octene kiseline (1 %), uz konstantno miješanje, kako bi se izbjeglo stvaranje aglomerata. Otapanje hitozana trajalo je 24 sata, pri sobnoj temperaturi.

5.2.3. Priprava PVA/CS mješavina

S ciljem analize utjecaja hitozana na svojstva PVA te utjecaja povećanja njegova udjela u mješavini, pripremljene su tri PVA/CS mješavine, različitih sastava. Na temelju literaturnih izvora i preliminarnih rezultata sva daljnja istraživanja provedena su s PVA/CS mješavinama s masenim udjelima hitozana od 5, 20 i 35 %. Udio hitozana od 5 % istražen je s ciljem analize utjecaja dodatka male količine hitozana na svojstva PVA. Kod odabira velikog udjela hitozana važnu ulogu ima viskoznost mješavine. Iz tog razloga, za maksimalni udio hitozana u mješavini, odabran je udio od 35 %. Također, odabrana je i srednja vrijednost između ta dva masena udjela (20 % hitozana), kako bi se mogao pratiti trend promjene svojstava mješavine s promjenom njenog sastava. Isto tako, maseni udio hitozana od 20 % je veoma zanimljiv, jer se u literaturi često spominje kao udio koji daje najpovoljnija mehanička svojstva. Maseni udjeli PVA i hitozana odnose se na masu suhe tvari u otopini.

Na temelju omjera mase suhog PVA i suhog hitozana izračunate su mase njihovih otopina, kako bi se njihovim miješanjem dobile mješavine odgovarajućih sastava. Pomoću analitičke vage, izvagane su potrebne količine otopina PVA i hitozana te su njihovim međusobnim miješanjem pripremljene PVA/CS mješavine (slika 5.1).



Slika 5.1 PVA/CS otopina dobivena miješanjem 5 %-tne vodene otopine PVA i 2,5 %-tne otopine hitozana u razrijeđenoj octenoj kiselini (1 %).

Miješanjem polaznih otopina dobivene su tri skupine PVA/CS mješavina, različitih koncentracija, iz kojih će se izraditi tanki filmovi postupkom lijevanja otopina. Također, pripremljena je i otopina čistog PVA, koja sadrži 0 % hitozana.

5.2.4. Priprava umreženih PVA/CS mješavina

S ciljem analize utjecaja dodatka umrežavala na svojstva čistog PVA te PVA/CS mješavina, dodatno su pripravljene još četiri identične otopine (otopina čistog PVA i tri otopine PVA/CS mješavina) kojima je dodano umrežavalo GA. Na temelju literaturnih izvora i preliminarnih rezultata u navedene otopine dodano je 1 % umrežavala (na masu suhe tvari), uz miješanje na magnetnoj mješalici u trajanju od 10 minuta [177], [194], [195]. Općenito, s povećanjem udjela umrežavala i duljim vremenom miješanja ubrzava se proces umrežavanja, počinje geliranje otopine i time se onemogućava izrada tankih filmova postupkom lijevanja. Veći udio umrežavala uz isto vrijeme miješanja, kao i maseni udio od 1 %, uz dulje vrijeme miješanja, doveli su do pojave geliranja otopine već u samom postupku miješanja, čime je bio onemogućen daljnji postupak izrade filmova.

Nakon priprave svih otopina, umreženih i neumreženih, dobiveno je ukupno 8 različitih materijala koji su označeni prema tablici 5.1.

Tablica 5.1 Oznake pripremljenih PVA i PVA/CS materijala te njihovi sastavi iskazani u masenim udjelima

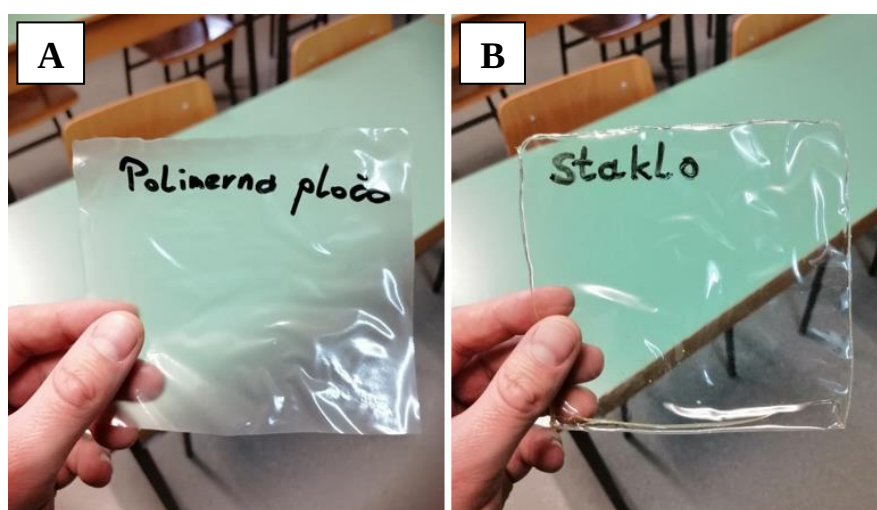
Oznaka materijala	Sastav materijala		
	w (PVA), %	w (CS), %	w (GA), %*
PVA	100	0	-
PVA/CS1	95	5	-
PVA/CS2	80	20	-
PVA/CS3	65	35	-
PVA/GA	100	0	1
PVA/CS1/GA	95	5	1
PVA/CS2/GA	80	20	1
PVA/CS3/GA	65	35	1

* iskazano na masu suhe tvari oba polimera

5.3. Razvoj i izrada kalupa za izradu filmova postupkom lijevanja otopina

Jedan od izazova ovog istraživanja bio je razvoj i izrada kalupa za izradu filmova postupkom lijevanja otopina. U većini literaturnih izvora tanki filmovi rađeni su postupkom lijevanja otopina u Petrijeve zdjelice. U početku ovog istraživanja također se krenulo s lijevanjem otopina u Petrijeve zdjelice, no pojavio se problem vađenja gotovih filmova iz njih, nakon što otapalo ishlapi. Naime, kako je otapalo hlapilo, razina otopine u zdjelici se spuštala, ostavljajući sloj materijala bočno na stijenci Petrijeve zdjelice. Suhi tanki polimerni film, osim na dnu zdjelice, ostao se držati i bočno na stijenci, što je uvelike otežalo njegovo odvajanje. Prilikom odvajanja polimernog filma iz Petrijeve zdjelice, nerijetko je dolazilo do njegovog oštećivanja, kao i do grebanja same zdjelice. Posebno teško bilo je odvojiti umrežene filmove, kao i filmove koji sadrže puno hitozana, koji su zbog velike krhkosti svaki puta pucali. Jedna od opcija za lakše odvajanje filmova bila je premazivanje zdjelice određenim tvarima, no zbog potencijalnog utjecaja te tvari na svojstva gotovih filmova, to se htjelo izbjeći pod svaku cijenu. Iz svih navedenih razloga pristupilo se konstruiranju i izradi novih kalupa za izradu filmova. Jedan od najvažnijih izazova bio je odabir materijala kalupa, tj. podloge na koju će se direktno lijevati otopina. Podloga je morala imati nisku površinsku napetost da se otopina može ravnomjerno razliti te je trebala biti ravna i glatka kako bi dobiveni film bio proziran.

Potencijalni materijali za izradu podloge bili su aluminijski lim, polimerna podloga (vrsta polimera nepoznata), teflonska ploča, iveral (oplemenjena iverica), keramička pločica i staklo. Kako bi se utvrdilo koja je podloga najpogodnija za izradu filmova, male količine otopine PVA lijevane su na njih. Prilikom izrade filmova cilj je dobiti što prozirniji film. Prozirnost filmova uvelike ovisi upravo o podlozi na koju se lijeva otopina. Polimerna podloga ima određenu hrapavost što se odrazilo na smanjenu prozirnost filmova te su dobiveni filmovi bili mutni, za razliku od glatke površine (npr. stakla) koja rezultira prozirnim filmovima (slika 5.2). Osim toga, polimerna podloga, zbog male debljine (0,5 mm), nema dovoljnu krutost te se savija, što rezultira filmovima nejednake debljine.



Slika 5.2 (A) Mutni film dobiven lijevanjem otopine na hrapavu polimernu podlogu; (B) proziran film dobiven lijevanjem otopine na staklo

Lijevanje otopine PVA na ploču iverala, također je rezultiralo mutnim filmovima. Tanka ploča teflona, kao i tanki aluminijski lim, zbog svoje su glatkoće rezultirali prozirnim filmovima, no i jedan i drugi materijal zbog male debljine (ploča teflona 2 mm; aluminijski lim 0,3 mm) imaju izrazito malu krutost te je došlo do njihova deformiranja, što je rezultiralo filmovima nejednake debljine.

Kako bi se izradili filmovi točno određene debljine jedan od zahtjeva kod izrade kalupa bio je i izrada okvira na podlozi, kako bi se točno određena količina otopine zadržala u točno određenom prostoru. Iz tog razloga pokušalo se tanku ploču teflona te aluminijskog lima, pričvrstiti okvirom na iveral, kako bi se povećala krutost cijelog kalupa. Za okvir su korištene metalne letvice koje su vijcima pričvršćene, kroz aluminijski lim i teflon, u iveral. Kod izrade ovih kalupa, zbog male krutosti aluminijskog lima i tanke teflonske ploče, prilikom pritezanja vijaka, došlo je do njihovog deformiranja te nikako nije bilo moguće postići ravnu podlogu. Također nije bilo moguće ostvariti dobar spoj metalnih letvica u kutovima te je otopina na tim

mjestima curila van iz kalupa. Isto tako otopina je, zbog male viskoznosti, prolazila ispod metalnih letvica te curila izvan okvira.

Zaključeno je da prvenstveno treba koristiti krute materijale, poput stakla i keramike, koji pokazuju visoku krutost i pri malim debljinama. Lijevanje polimerne otopine na keramičku pločicu blage hrapavosti, rezultiralo je mutnim, neprozirnim filmovima, čime se staklo pokazalo kao najpogodniji materijal za izradu kalupa, jer zadovoljava sve tražene kriterije. Staklo je ravno i glatko čime se postiže potpuna prozirnost filmova. Isto tako, staklo već i pri malim debljinama pokazuje veliku krutost čime se osigurava ravnomjerna debljina filmova.

Drugi izazov koji se javio kod izrade kalupa bio je izrada okvira, te njegovo pričvršćivanje na podlogu. Okvir je trebao biti od materijala s kojeg se film lako skida, te koji se lako može pričvrstiti za staklenu podlogu. S obzirom na krutost i krhkost stakla vijčani spojevi nisu dolazili u obzir, već je bilo potrebno zalijepiti okvir na staklenu podlogu. Lijepljenjem se također sprječava i istjecanje otopine ispod okvira, s obzirom da lijepilo u tom slučaju ima i ulogu brtve.

Okvir je stoga napravljen od silikonskog kita. S obzirom da je silikonski kit nanošen na staklo pištoljem za silikon, direktno iz tube, nikako nije bilo moguće napraviti potpuno ravni okvir. Osim toga pojavio se problem što se polimerna otopina nikako nije primala za silikonski okvir i nakon sušenja polimerni film se u potpunosti odvojio od akrilnog okvira te se nagužvao (slika 5.3).



Slika 5.3 Polimerni filmovi dobiveni na staklenom kalupu sa silikonskim okvirom

Potpuno ista situacija s odvajanjem i gužvanjem filmova dogodila se i kod kalupa koji je napravljen s okvirom od štapića stiropora, pravokutnog poprečnog presjeka. Sagledavši sve činjenice došlo se do zaključka da okvir mora biti od materijala za koji će se polimerni film držati, a opet da se kasnije može lako odvojiti. Isto tako, stranice okvira se moraju moći dobro spojiti na kutovima te se cijeli okvir mora moći zalijepiti na staklenu podlogu. Analizirajući sve materijale, njihove prednosti i nedostatke, pokazalo se da je drvo najbolji materijal za izradu okvira.

U postupku razvoja novog kalupa za izradu filmova postupkom lijevanja otopina, na temelju brojnih pokusa, od nekoliko različitih materijala koji su korišteni za podlogu i okvir kalupa, najbolje rezultate pokazao je kalup koji se sastoji od staklene podloge i drvenog okvira. Nakon izbora odgovarajućih materijala krenulo se u izradu kalupa. Za podlogu kalupa korišteno je obično prozirno staklarsko staklo debljine 3 mm. Staklarski obrt Adria staklo iz Zagreba donirao je 20 stakla dimenzija 20×20 cm, za potrebe izrade ove disertacije.

Na staklenu podlogu lijepljeni su drveni štapići, pravokutnog poprečnog presjeka, dimenzije $140 \times 10 \times 5$ mm, koji su prethodno izrezani iz daske. Drveni štapići lijepljeni su drvofiksom na staklo te je višak uklonjen s unutrašnje strane kalupa pomoću razrjeđivača. Nakon što je drvofiks očvrsnuo dobiven je kalup dimenzija $120 \times 120 \times 5$ mm. Napravljena su 4 ista kalupa kako bi se istovremeno moglo lijevati 4 različite otopine (slika 5.4). Razvoj kalupa, od ideje do konačne izrade, proveden je u Laboratoriju za polimere i kompozite, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.



Slika 5.4 Kalupi za izradu filmova postupkom lijevanja otopine

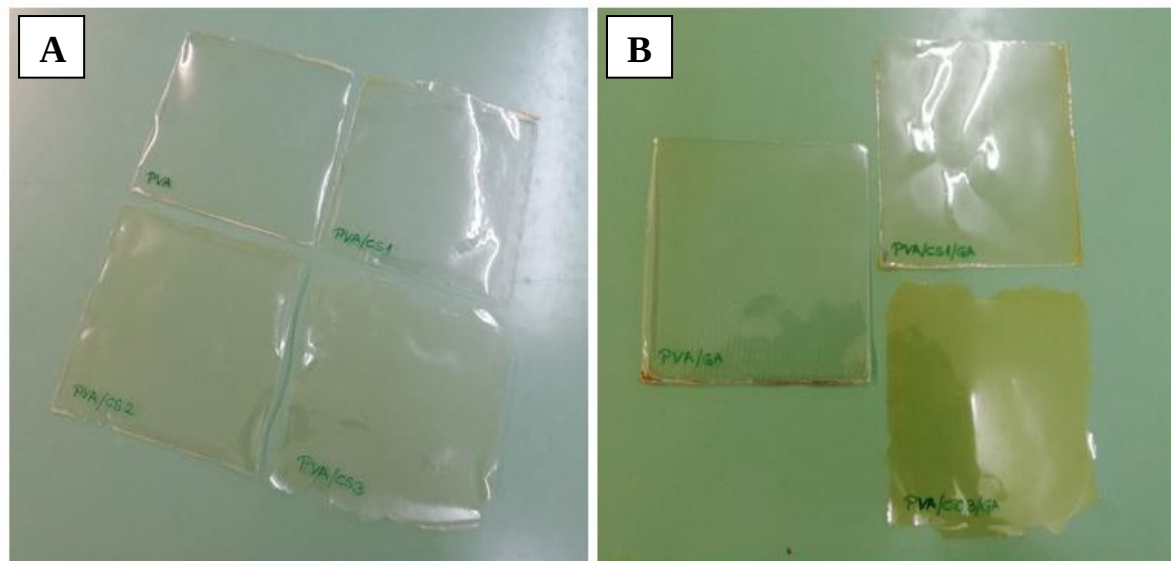
5.4. Izrada PVA i PVA/CS filmova

PVA i PVA/CS filmovi izrađeni su postupkom lijevanja pripremljenih otopina u izrađene staklene kalupe. Prije samog lijevanja otopina, kalupi su očišćeni i odmašćeni izopropilnim alkoholom. Potrebna količina otopine za izradu filmova izvagana je pomoću analitičke vage, kako bi nakon hlapljenja otapala svi dobiveni filmovi bili približno jednake debljine. Količina otopine određena je u skladu s volumenom kalupa. Otopine su lijevane u kalupe preko staklenog štapića kako bi se izbjegla pojava mjehurića zraka koji mogu ostati zarobljeni u otopini, a samim time i u gotovom filmu (slika 5.5).



Slika 5.5 Lijevanje otopine u stakleni kalup

Kalupi su ostavljeni u digestoru 24 sata pri sobnoj temperaturi kako bi otapalo ishlapilo iz otopina. Nakon 24 sata kalupi su izvađeni iz digestora i prebačeni u sušionik zagrijan na 50 °C, dodatnih 24 sata, kako bi se uklonila sva preostala vlaga iz dobivenih filmova. Nakon sušenja dobiveni su filmovi debljine 100 – 120 μm , koji su izvađeni iz kalupa. Dobiveni filmovi označeni su prema tablici 1. Na slici 5.6 (A) prikazani su dobiveni filmovi neumreženih materijala, dok su na slici 5.6 (B) prikazani dobiveni filmovi umreženih materijala. Na slici 5.6 (B) nedostaje polimerni film PVA/CS2/GA koji se potrgao prilikom vađenja iz kalupa te je film tog materijala dobiven kasnije u ponovljenom postupku.



Slika 5.6 PVA/CS filmovi različitih sastava, dobiveni lijevanjem otopina u staklene kalupe; (A) filmovi neumreženih mješavina; (B) filmovi mješavina umreženi s GA

Na dobivenim filmovima već prilikom samog vizualnog pregleda mogle su se uočiti razlike u materijalima. Polimerni film čistog PVA je u potpunosti proziran i bezbojan, dok su filmovi koji sadrže hitozan također prozirni, ali žućkaste boje (zbog otopine hitozana žute boje). Filmovi koji sadrže više hitozana imaju jači intenzitet žute boje. Isto tako film čistog PVA je žilav i savitljiv, dok su filmovi PVA/CS mješavina kruti i krhki. Nadalje, s porastom udjela hitozana u mješavini raste krutost i krhkost dobivenih filmova. Filmovi koji sadrže 35 % hitozana (PVA/CS3) su prilikom savijanja pucali.

Filmovi umreženih PVA/CS materijala su također bili prozirni, ali puno jačeg intenziteta žute boje. Kod uzoraka PVA/CS2/GA i PVA/CS3/GA primijećena je povećana krutost i krhkost što je otežavalo rukovanje njima. Uzorci PVA/GA i PVA/CS1/GA zadržali su dobru fleksibilnost. Na slici 5.6 (B) može se vidjeti film materijala PVA/CS3/GA (najžutiji), kojem su zbog velike krhkosti potrgani rubovi prilikom vađenja iz kalupa. Zbog velike krhkosti bilo je otežano izrezivanje uzoraka za pojedina ispitivanja.

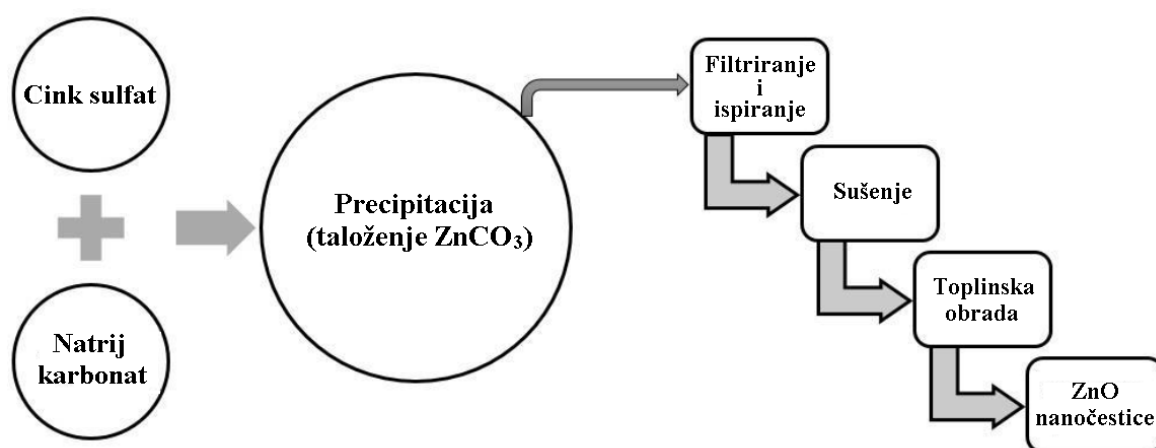
Dobiveni umreženi i neumreženi filmovi čistog PVA i PVA/CS mješavina različitih sastava, u trećoj fazi istraživanja, analizirani su metodama: DMA, DSC i FTIR te je ispitana permeacija malih molekula plina kroz dobivene filmove.

5.5. Sinteza nanočestica ZnO

U drugoj fazi istraživanja sintetizirane su anorganske nanočestice ZnO koje su dodane u pripremljenu PVA/CS mješavinu. Nanočestice su sintetizirane precipitacijskom metodom,

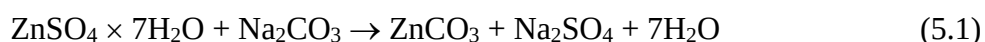
jednom od najčešće korištenih metoda sinteze nanočestica ZnO. Metoda je jednostavna i jeftina i ne zahtjeva skupe materijale i složenu opremu. Sinteza nanočestica ZnO provedena je u Laboratoriju za inženjersku keramiku, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.

Precipitacijska metoda je metoda sinteze nanočestica iz vodene otopine anorganskih soli. Kao polazne tvari korištene su vodene otopine cinkova sulfata heptahidrata ($\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i natrijevog karbonata (Na_2CO_3) koncentracije $0,12 \text{ mol dm}^{-3}$. Postupak sinteze nanočestica ZnO precipitacijskom metodom grafički je prikazan na slici 5.7 [240].



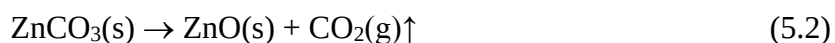
Slika 5.7 Shematski prikaz postupka sinteze nanočestica ZnO precipitacijskom metodom

Dodatkom otopine $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u otopinu $0,12 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, uz konstantno miješanje na magnetnoj miješalici, dobiven je precipitat cinkov karbonat, prema sljedećoj kemijskoj reakciji:



Dobiveni precipitat odvojen je filtracijom preko filter papira, te ispran ultračistom vodom, kako bi se uklonili preostali sulfati koji su topljivi u vodi. Nakon toga precipitat je osušen u sušioniku pri temperaturi od 100°C , tijekom 6 sati. Dobiveni precipitat je toplinski obrađen na tri različite temperature (250 , 300 i 350°C), s ciljem određivanja optimalne temperature za dobivanje najsitnijih čestica.

Toplinska obrada precipitata provedena je u trajanju od 1 sat, uz brzinu zagrijavanja 5°C min^{-1} . Tijekom toplinske obrade iz precipitata ZnCO_3 nastao je ZnO i CO_2 , prema sljedećoj kemijskoj reakciji:



Nakon toplinske obrade dobivene su nanočestice ZnO, bijele boje.

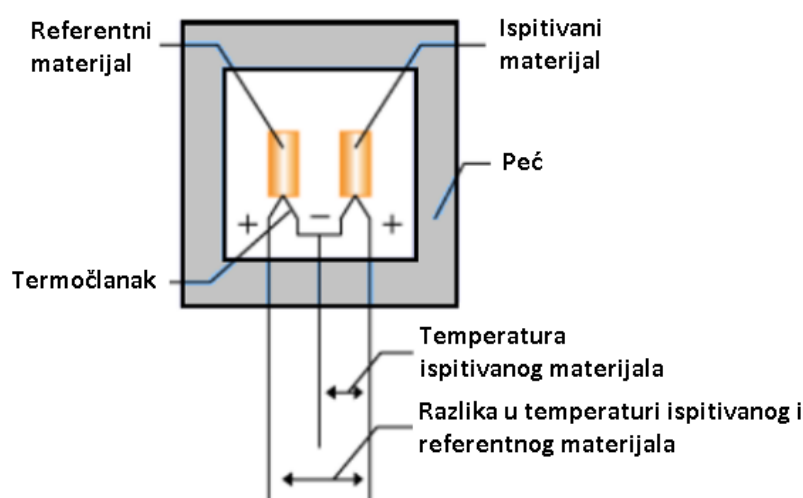
Dobiveni precipitat ZnCO_3 analiziran je metodama DTA i TGA, a toplinski obrađeni uzorci analizirani su metodama XRD i FTIR.

5.6. Karakterizacija precipitata cinkova karbonata

Dobiveni precipitat cinkov karbonat (ZnCO_3) karakteriziran je DTA/TGA analizom. Ove dvije metode su, uz DSC i TGA, najprimjenjivnije metode simultane toplinske analize.

5.6.1. Diferencijalna toplinska analiza precipitata cinkova karbonata

Diferencijalna toplinska analiza (DTA) (engl. *differential thermal analysis*) je metoda kod koje se prati razlika temperatura između ispitivanog i referentnog materijala tijekom kontroliranog zagrijavanja/hlađenja u kontroliranoj atmosferi [137]. Razlika u temperaturi između ispitivanog uzorka i paralelno grijanog referentnog materijala koristi se za određivanje fizikalnih i kemijskih promjena u ispitivanom materijalu. Fizikalne i kemijske promjene u ispitivanom materijalu događaju se pri karakterističnim temperaturama, a praćene su promjenom toplinske energije koja može biti egzotermna ili endotermna. S druge strane u referentnom materijalu ne smije doći do promjena uzrokovanih temperaturom. Prema tome, do razlike u temperaturi dolazi isključivo zbog procesa u ispitivanom materijalu (isparavanja, kristalizacije, razgradnje i sl), koji se u dobivenom dijagramu opisuju kao egzotermni maksimumi ili endotermni minimumi. Shematski prikaz uređaja za provedbu DTA analize prikazan je na slici 5.8.

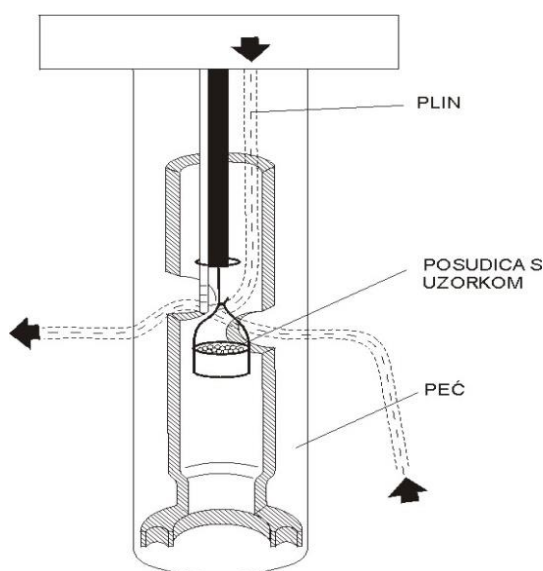


Slika 5.8 Shematski prikaz uređaja za DTA analizu [262]

5.6.2. Termogravimetrijska analiza precipitata cinkova karbonata

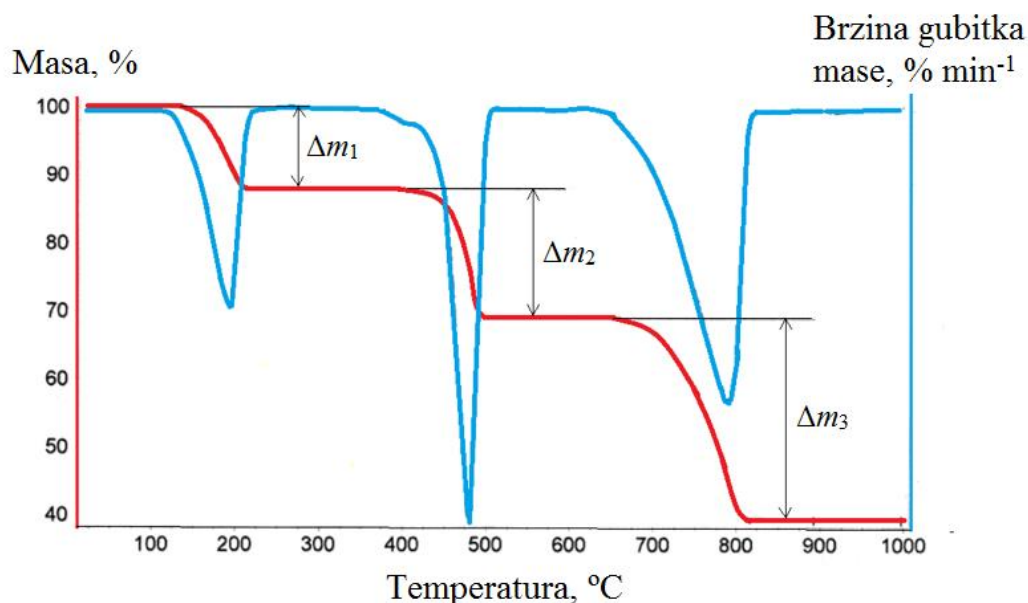
Termogravimetrijska analiza (TGA) (engl. *thermogravimetric analysis*) je najčešće korištena metoda za određivanje toplinske stabilnosti polimera, koja kontinuirano mjeri količinu i brzinu promjene mase ispitnog tijela u ovisnosti o temperaturi ili vremenu u kontroliranim atmosferskim uvjetima [45]. Ukoliko se promjena mase prati pri konstantnoj temperaturi, u ovisnosti o vremenu, onda je riječ o izotermnoj termogravimetriji, a ako se promjena mase prati u ovisnosti o temperaturi onda je riječ o neizotermnoj, dinamičkoj termogravimetriji [40]. Ovom metodom moguće je pratiti mehanizme razgradnje materijala, toplinsku stabilnost te odrediti udjele pojedinih komponenti u polimernim mješavinama [40]. Toplinska stabilnost materijala određuje se kao temperatura početka razgradnje ispitnog tijela pri nekoj definiranoj brzini zagrijavanja, ali kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti temperature pri određenim postocima gubitka mase (5 ili 10 %) [45].

Uređaj za provođenje ove metode naziva se termogravimetar. Sastoji se od nosača ispitnog tijela, koji je povezan s termovagom te peći koja omogućava kontrolirano ugrijavanje ispitnog tijela u aktivnoj ili inertnoj atmosferi. Na slici 5.9 prikazan je osnovni dio uređaja za termogravimetrijsku analizu s vertikalnim prihvatom.



Slika 5.9 Shematski prikaz osnovnog dijela uređaja za termogravimetrijsku analizu s vertikalnim prihvatom [263]

Rezultati termogravimetrijske analize prikazuju se u termogramu na kojem možemo pratiti promjenu mase (u % ili mg) pri kontroliranom zagrijavanju [40]. Na slici 5.10 prikazan je jedan opći primjer termograma.



Slika 5.10 Primjer termograma dobivenog termogravimetrijskom analizom

Termogravimetrijska (TG) krivulja (crveno) pokazuje nekoliko intervala gubitka mase, međusobno odvojenih područjima konstantne mase te predstavlja promjenu mase ispitnog tijela u ovisnosti o temperaturi. Deriviranjem TG krivulje dobiva se tzv. DTG krivulja (plavo) koja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi te pokazuje vrhove koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje materijala. Na prikazanom primjeru termograma uočavaju se tri temperaturna intervala gubitka mase. Prvi interval je najčešće vezan uz gubitak vode iz strukture materijala. Daljnjim zagrijavanjem uočava se drugi interval gubitka mase, koji je vezan uz raspad višefaznog materijala na osnovne komponente. Pri najvišim temperaturama uočava se i treći interval gubitka mase, koji je vezan uz daljnji raspad jedne od komponenti višefaznog sustava. Materijal se raspada sve dok ne dođe do stabilnih komponenti.

DTA/TGA analiza precipitata cinkova karbonata provedena je s ciljem određivanja temperature kristalizacije, tj. temperature njegove pretvorbe u cinkov oksid. Analiza je provedena na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

Mjerenja su provedena na uređaju Netzsch STA 409, koji simultano vrši DTA i TGA mjerenja. Uzorak precipitata cinkova karbonata ugrijava se brzinom od 10 °C min⁻¹ do 720 °C, u struji sintetskog zraka, s protokom od 30 cm³ min⁻¹. Kao referentni materijal korišten je korund (Al₂O₃). Dobiveni rezultati mjerenja prikazani su grafički u zajedničkom DTA/TGA dijagramu.

5.7. Karakterizacija nanočestica ZnO

U svrhu određivanja veličine kristalita i faznog sastava nanočestica ZnO provedena je XRD i FTIR analiza, dok je u svrhu određivanja elektrokinetičkog (zeta) potencijala i hidrodinamičkog promjera provedena DLS analiza.

5.7.1. Rendgenska difrakcijska analiza nanočestica ZnO

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) (engl. *X-ray diffraction*) je nerazorna metoda koja pruža važne informacije o unutarnjem stanju materijala, tj. o njegovoj kemijskoj i kristalnoj strukturi [264], [265], [266]. Koristi se za određivanje faznog sastava uzorka u atmosferskim uvjetima. Upotrebljava se za sve vrste materijala, od fluida do prahova. Ova metoda temelji se na difrakciji rendgenskih zraka čija je valna duljina reda veličine razmaka među atomima u kristalu. Rendgenske zrake usmjeravaju se prema uzorku te se proučava način na koji ih atomi na koje naiđe raspršuju. Snop rendgenskih zraka usmjerenih na uzorak difraktira se na kristalnoj rešetki prema Braggovom zakonu [267]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.3)$$

Gdje je:

d – razmak između ravnina koje imaju istu gustoću i vrstu atoma,

θ – kut upada rendgenskih zraka,

n – red difrakcije (cijeli broj),

λ – valna duljina.

Zrake se difraktiraju od uzorka različitim karakterističnim intenzitetima, koji se mjere u ovisnosti o kutu difrakcije. Kod pravilno raspoređenog niza atoma u kristalnoj rešetki, dolazi do formiranja kuglastog vala za svaki atom u rešetki, pri čemu ti valovi međusobno interferiraju i izlaze iz materijala paralelno.

Kao rezultat ispitivanja dobiva se difraktogram, koji primarno prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu (2θ) i može se upotrijebiti za identifikaciju kristalne faze uzorka. Analizom difraktograma pomoću Bragrove jednadžbe određuju se razmaci između strukturnih dijelova kristala, dok se analizom pomoću Scherrerove jednadžbe određuje veličina ispitivanih kristalita (za veličine manje od 500 nm). XRD analiza općenito se koristi pri identifikaciji elemenata i spojeva te pri određivanju njihovog udjela u smjesi, određivanju

razmaka i prostornog rasporeda atoma, određivanju veličine, oblika i orijentacije kristalita u uzorku te određivanju fazne pretvorbe uzorka [268].

Budući da širina difrakcijskog vrha (engl. *peak*) ovisi o veličini kristalita, analizom difraktograma moguće je odrediti veličinu ispitivanih kristalita pomoću Scherrerove jednadžbe [269]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.4)$$

pri čemu je:

D – veličina kristalita,

θ – Braggov kut (kut upada rendgenskih zraka),

β – širina difrakcijskog maksimuma na polovici korigirana za instrumentalno proširenje,

K – Scherrerova konstanta koja se koristi kod računanja veličine kristalita pojedinog materijala, (vrijednost varira od 0,62 do 2,08)

λ – valna duljina rendgenskih zraka (0,15405 nm – duljina Cu-K α radijacije koja se standardno koristi kod XRD metode).

Veličina kristalita definirana je kao treći korijen volumena kristalita i pretpostavlja se da su svi kristaliti u uzorku istog oblika i veličine. Pri korištenju Scherrerove metode najčešće se pretpostavlja sferični oblik. Ako je oblik poznat iz neke druge analize, moguće je prilagoditi konstantu radi dobivanja točnijeg rezultata.

Kod računanja, potrebno je uzeti u obzir i instrumentalno proširenje difrakcijskog vrha, do kojeg dolazi uslijed nesavršenosti uređaja. To proširenje difrakcijskog vrha određuje se prilikom umjeravanja uređaja, ne tijekom analize uzorka.

U svrhu određivanja veličine kristalita i faznog sastava nanočestica ZnO izvršena je XRD analiza na uzorcima nanočestica ZnO, dobivenih toplinskom obradom precipitata ZnCO₃ na različitim temperaturama (250, 300 i 350 °C). XRD ispitivanja provedena su na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Korišten je rendgenski difraktometar marke Shimadzu XRD-6000, proizvođača Shimadzu Corporation, Japan.

5.7.2. FTIR analiza nanočestica ZnO

Infracrvena spektroskopija (engl. *Infrared Spectroscopy*) je metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli [270], [271]. Metoda se temelji na

propuštanju infracrvenog zračenja kroz materijal. Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje, koje karakteriziraju valne duljine od 0,7 do 500 μm te se nalazi između vidljivog i mikrovalnog područja. Ono nam omogućava detekciju funkcionalnih skupina i identifikaciju organskog spoja u cjelini. Svaki spoj ima karakterističan spektar koji ne pokazuje niti jedna druga supstanca. Spektroskopija u infracrvenom području temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama. Molekule apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje, valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnim za vrstu veze i kemijsku skupinu koja vibrira. Kada nekoj molekuli dovedemo energiju, unutar nje dolazi do vibracija. Svaka vibracija istezanja ili savijanja veze u nekoj molekuli, događa se pri nekoj određenoj frekvenciji. Ukoliko je frekvencija zračenja različita od unutrašnje frekvencije molekule ne događa se ništa. No, ako je frekvencija zračenja jednaka frekvenciji kojom molekula oscilira duž svoje veze, tada dolazi do rezonancije i molekula apsorbira infracrveno zračenje točno određene frekvencije. Uslijed toga, povećava se amplituda vibracije, veze počinju jače vibrirati, dok frekvencija ostaje nepromijenjena.

Infracrvena spektroskopija je nerazorna metoda te se pomoću nje na vrlo jednostavan način mogu dobiti spektri materijala u sva tri agregatna stanja: plinovitom, kapljevitom i čvrstom. Određivanjem valnog broja apsorbirane energije moguće je ustanoviti koju vrstu veze molekula sadrži. Potrebna količina energije za istezanje veze ovisi o jačine veze i o masi vezanih atoma. Ako je veza jača potrebno je više energije za njeno istezanje, dok atomi veće mase vibriraju pri nižim frekvencijama od atoma manje mase.

FTIR (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*) je tehnika mjerenja koja snima infracrveno svjetlo, a rezultati se obrađuju pomoću Fourierove transformacije, na način da se svjetlosni izlaz pretvara u funkciju valnog broja, odnosno u spektar ispitanog materijala.

Spektri prigušene unutarnje refleksijske infracrvene spektroskopije (ATR FTIR) snimljeni su na Tensor II Brukerovom spektrometru sa Platinum ATR modulom u rasponu valnih brojeva od 350 do 4000 cm^{-1} i razlučenjem od 2 cm^{-1} . Spektri su snimljeni u Laboratoriju za procese taloženja na Zavodu za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković. Dobiveni FTIR spektri uspoređeni su sa spektrima iz literature [240], [272].

5.7.3. Određivanje elektrokinetičkog (zeta) potencijala i hidrodinamičkog promjera nanočestica ZnO

Elektrokinetički (zeta) potencijal je fizikalno svojstvo čestica u suspenziji koje govori o interakcijama među česticama, a koristi se za procjenu stabilnosti suspenzija [273]. Što je iznos

zeta potencijala veći, biti će jače odbijanje čestica i one neće aglomerirati. Vrijednost zeta potencijala veže se uz određenu pH vrijednost. S promjenom pH vrijednosti, vrijednost zeta potencijala se mijenja iz negativne u pozitivnu. Ona pH vrijednost u kojoj je zeta potencijal nula naziva se izoelektrična točka i u toj točki čestice imaju najmanju stabilnost.

Za određivanje stabilnosti nanočestica mjeri se zeta potencijal suspenzija pri različitim pH vrijednostima. S obzirom da je zeta potencijal vezan uz pH vrijednost, u pripravljenu suspenziju nanočestica dodaju se male količine kiseline, tj. lužine kako bi se regulirala pH vrijednost od 2 do 12. Suspenzije čiji se zeta potencijal nalazi između -20 i + 20 mV smatraju se nestabilnima (tablica 5.2).

Tablica 5.2 Zeta potencijal kao pokazatelj stabilnosti suspenzije [274]

apsolutna vrijednost zeta potencijala, mV	stanje suspenzije
0 – 8	aglomeracija
8 – 20	nestabilnost
20 – 50	dobra stabilnost
50 – 80	vrlo dobra stabilnost
80 – 100	odlična stabilnost

Hidrodinamički promjer je promjer sfere koja se širi na isti način kao i nanočestica, a njeno ponašanje uključuje efekt hidratacije. Kada je nanočestica okružena kapljevnom, njezina površina ostvaruje razne interakcije sa molekulama i ionima otopine i na taj način tvori dodatan sloj koji se naziva hidrodinamički promjer, ako je riječ o vodi [275].

Određivanje elektrokinetičkog potencijala i hidrodinamičkog promjera ZnO nanočestica provedeno je u Laboratoriju za biokoloide i površinsku kemiju na Zavodu za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković. U svrhu određivanja elektrokinetičkog potencijala i hidrodinamičkog promjera ZnO nanočestica korištene su sljedeće kemikalije bez dodatnog pročišćavanja:

- ZnO nanočestice
- klorovodična kiselina, HCl, 36 %, *p.a.* (Fluka, Švicarska)
- natrijeva lužina, NaOH, 0,1 mol dm⁻³, titrival (Reidel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 3 (Reidel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 7 (Reidel-de Haën, Njemačka)
- standardni pufer pH = 10 (Reidel-de Haën, Njemačka)

Za potenciometrijska mjerenja korištena je sljedeće elektroda:

- kombinirana elektroda (6.0228.020, Metrohm)

Veličina (hidrodinamički promjer, d_h) i zeta potencijal (ζ) ZnO nanočestica resuspendiranih u vodenoj otopini NaOH određeni su mjerenjem dinamičkog (engl. *Dynamic Light Scattering*, *DLS*) i elektroforetskog (engl. *Electrophoretic light scattering*, *ELS*) raspršenja svjetlosti na foton korelacijskom spektrometru, Zetasizer Nano ZS, Malvern UK, sa „zelenim“ laserom ($\lambda = 532$ nm), pri temperaturi od 25 °C. Intenzitet raspršene svjetlosti mjeren je pri kutu od 173°, a dobivene korelacijske funkcije analizirane su algoritmima u Zetasizer programskog paketu verzije 6.32 (Malvern Instruments).

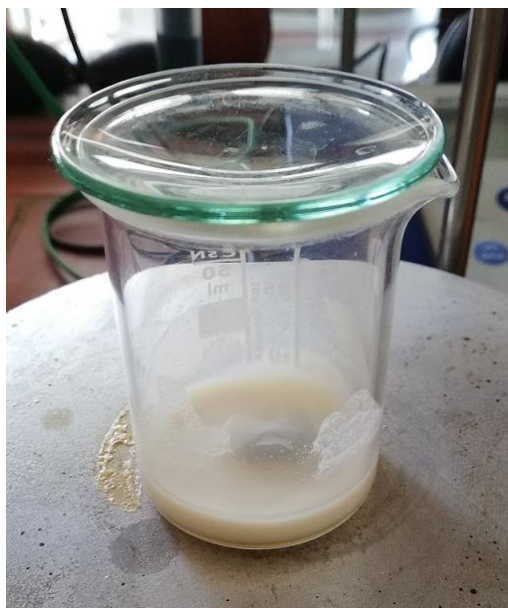
Pripremljena je suspenzija ZnO nanočestica masene koncentracije $0,2 \text{ g dm}^{-3}$ pri početnom pH ≈ 11 i ionskoj jakosti, $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Mjereni su hidrodinamički promjer i zeta potencijal u ovisnosti o pH u vodenoj otopini natrijeva klorida. Pripremljena suspenzija ZnO nanočestica titrirana je klorovodičnom kiselinom, koncentracije $c \approx 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$. Vrijeme između svakog dodatka titransa bilo je pet minuta. Temperatura pri kojoj su izvedena mjerenja bila je $\vartheta = 25$ °C. Za mjerenje pH korištena je kombinirana elektroda koja je baždarena s tri komercijalna pufera (pH = 3, 7 i 10).

Zeta potencijal ZnO nanočestica izračunat je pomoću Henryjeve jednadžbe koristeći Smoluchowskijevu aproksimaciju ($f(Ka) = 1,5$). Rezultati su prikazani kao prosjek srednje vrijednosti od tri mjerenja. Mjerenja su ponovljena dva puta.

5.8. Priprava PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO suspenzija

Nakon što su nanočestice ZnO sintetizirane i analizirane, idući korak bio je izrada nanokompozitnih filmova, postupkom lijevanja suspenzija. Za izradu nanokompozitnih filmova pripravljene su PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO suspenzije. Suspenzije su pripravljene dodavanjem nanočestica ZnO u pripravljene PVA i PVA/CS otopine. Na temelju preliminarnih istraživanja odlučeno je da će se raditi nanostrukturirani kompozitni filmovi s masenim udjelima nanočestica ZnO od 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %. Ovi se udjeli odnose na količinu suhe tvari u PVA i PVA/CS otopinama. Zbog stvaranja aglomerata nanočestice nisu dodane direktno u pripravljene otopine, već su prvo dispergirane u vodi. Pomoću analitičke vage određena je potrebna količina (masa) nanočestica ZnO te je napravljena njihova disperzija u omjeru 500 mg nanočestica ZnO u 5 ml vode (slika 5.11). U pripravljenu disperziju dodan je mala količina

(0,2 %) komercijalno dostupnog disperzanta dinatrijeva 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisulfonata, radi sprječavanja nastanka aglomerata.



Slika 5.11 Pripravljena disperzija nanočestica ZnO u vodi

Prije dodavanja nanočestica u polimerne otopine, pH vrijednost otopina prilagođena je vrijednosti na kojoj su nanočestice ZnO najstabilnije, određenoj mjerenjem elektrokinetičkog (zeta) potencijala i hidrodinamičkog promjera. Pripravljena disperzija nanočestica ZnO potom je dodana mikropipetom u otopine PVA i PVA/CS mješavina, uz konstantno miješanje na magnetnoj miješalici. Dobra raspršenost čestica u mješavini postignuta je homogenizacijom u ultrazvučnoj kupelji.

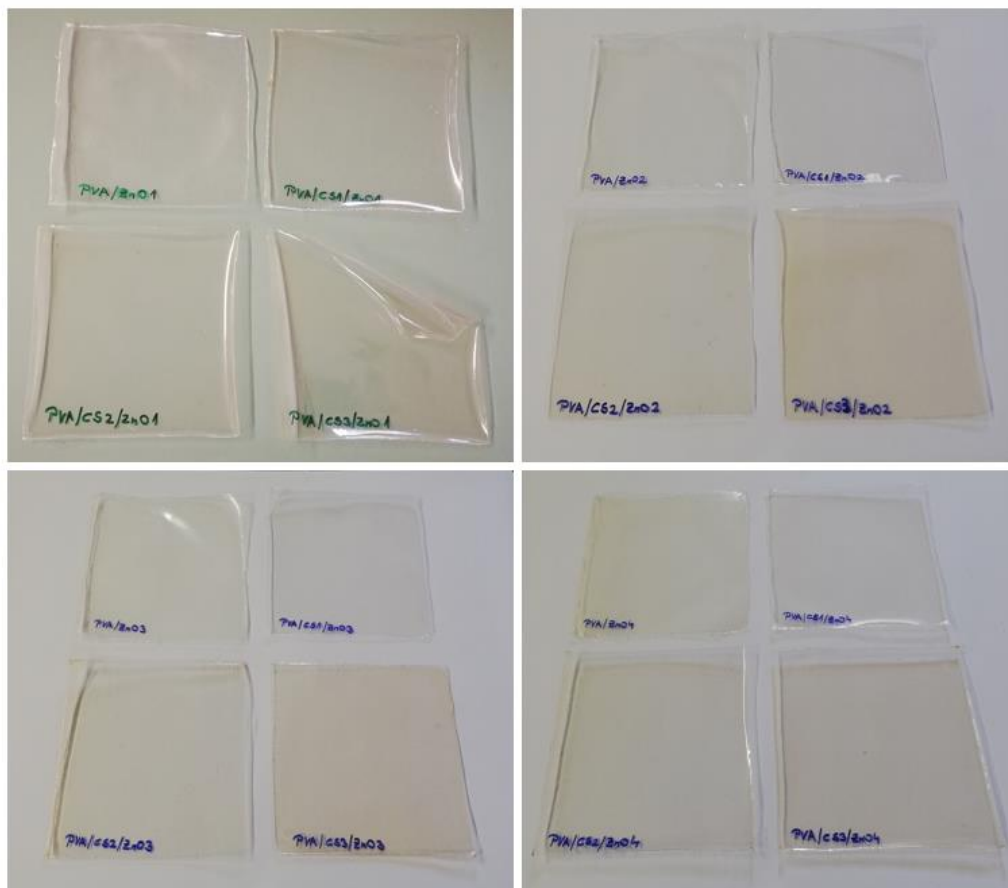
5.9. Izrada PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO filmova

Iz dobivenih PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO mješavina, različitih sastava, pripremljeni su tanki nanokompozitni filmovi postupkom lijevanja suspenzija u staklene kalupe. Nakon što je otapalo ishlapilo tanki nanokompozitni filmovi (debljine oko 100 μm) izvađeni su iz kalupa i označeni prema tablici 5.3. Na slici 5.12 prikazani su svi izrađeni nanokompozitni filmovi.

Tablica 5.3 Oznake izrađenih PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO filmova te njihovi sastavi iskazani u masenim udjelima

Oznaka materijala	Sastav filmova		
	w (PVA), %	w (CS), %	w (ZnO), %*
PVA/ZnO1	100	0	0,2
PVA/CS1/ZnO1	95	5	0,2
PVA/CS2/ZnO1	80	20	0,2
PVA/CS3/ZnO1	65	35	0,2
PVA/ZnO2	100	0	0,5
PVA/CS1/ZnO2	95	5	0,5
PVA/CS2/ZnO2	80	20	0,5
PVA/CS3/ZnO2	65	35	0,5
PVA/ZnO3	100	0	1
PVA/CS1/ZnO3	95	5	1
PVA/CS2/ZnO3	80	20	1
PVA/CS3/ZnO3	65	35	1
PVA/ZnO4	100	0	1,5
PVA/CS1/ZnO4	95	5	1,5
PVA/CS2/ZnO4	80	20	1,5
PVA/CS3/ZnO4	65	35	1,5

* iskazano na masu suhe tvari oba polimera

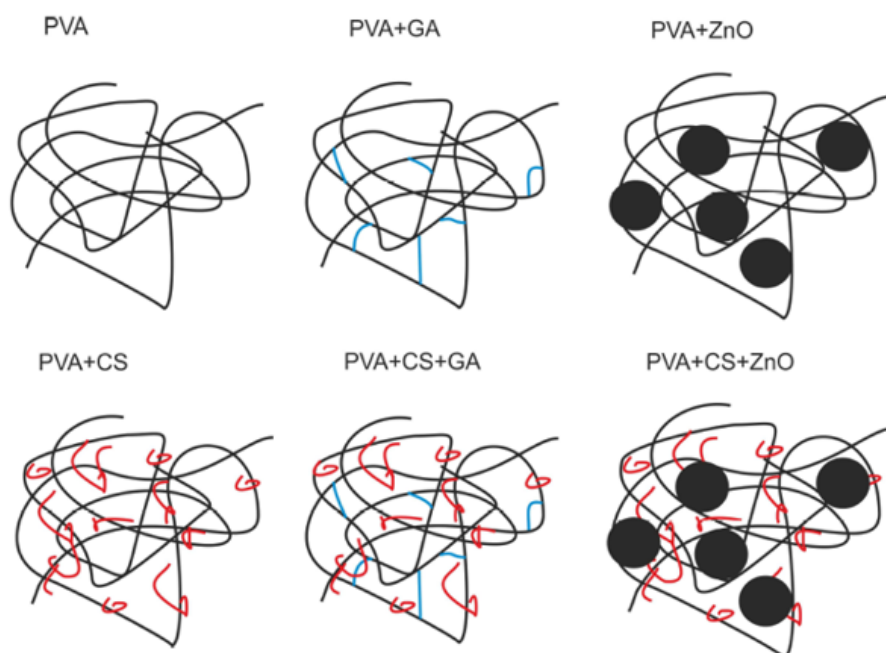


Slika 5.12 Pripravljeni PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO nanokompozitni filmovi

Na dobivenim nanokompozitnim filmovima već prilikom samog vizualnog pregleda moglo se primijetiti da je njihova fleksibilnost, tj. savitljivost povećana u odnosu na filmove bez nanočestica ZnO. To se posebno ističe kod krutih i krhkih PVA/CS filmova, visokog udjela hitozana, kojima se, dodatkom nanočestica ZnO, znatno povećala fleksibilnost, a smanjila krutost i krhkost. Također, vizualnim pregledom uočava se da su nanokompozitni PVA/CS/ZnO filmovi poprimili blago bjelkastu boju, kao rezultat prisutnosti nanočestica ZnO u strukturi.

U ovom istraživanju ukupno su izrađena 24 filma, različitih materijala (prema tablici 5.1 i 5.3), koji se generalno mogu svrstati u 6 različitih sustava materijala, prema slici 5.13. Prvi osnovni sustav čini čisti PVA, koji služi kao referentni materijal za usporedbu ostalih materijala. Drugi sustav čine PVA/CS mješavine, različitih sastava. Ovi materijali uspoređivani su s čistim PVA u svrhu analize utjecaja hitozana na svojstva čistog PVA. Treći i četvrti sustavi materijala su umreženi PVA i umrežene PVA/CS mješavine različitih sastava. Ovi umreženi materijali uspoređivani su s neumreženim PVA i PVA/CS mješavinama s ciljem analize utjecaja dodatka umrežavala na njihovu strukturu i svojstva. Peti i šesti sustavi su materijali koji sadrže

nanočestice ZnO. PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO nanokompoziti uspoređivani su s čistim neumreženim PVA i PVA/CS mješavinama, kako bi se analizirao utjecaj dodatka nanočestica ZnO na strukturu i svojstva čistog PVA i PVA/CS mješavina.



Slika 5.13 Shematski prikaz šest različitih struktura filmova pripremljenih u ovom radu

5.10 Karakterizacija PVA filmova različitih udjela hitozana i nanočestica ZnO

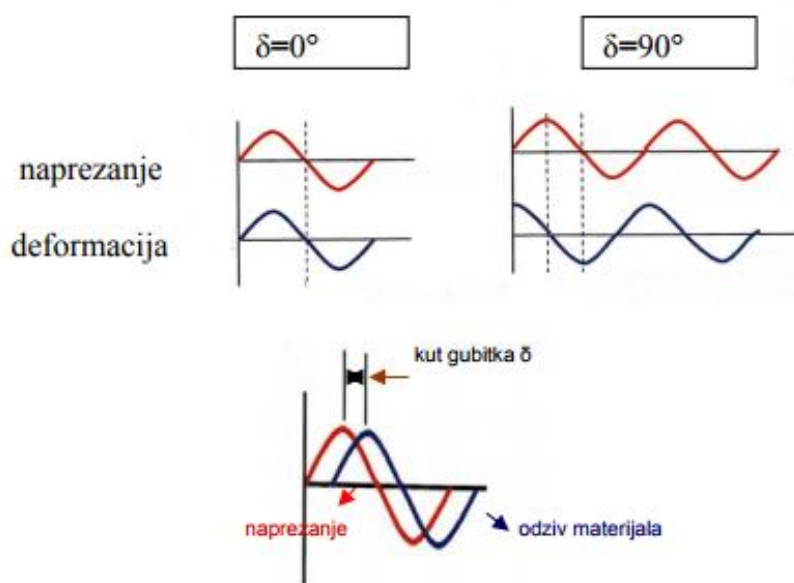
U trećoj fazi provedena je karakterizacija dobivenih filmova s ciljem analize utjecaja dodatka hitozana na svojstva čistog PVA, te utjecaja umrežavanja i dodatka nanočestica na svojstva čistog PVA i PVA/CS mješavina. Dobiveni filmovi karakterizirani su metodama toplinske analize. Metode toplinske analize su skupina tehnika kojima se ispituju svojstva materijala u ovisnosti o temperaturi. One su izrazito korisne za karakterizaciju polimernih sustava te pružaju vrijedne informacije za bolje razumijevanje odnosa strukture i svojstva. Za praćenje dinamike makromolekula, određivanje viskoelastičnih svojstava, faznih promjena te analizu mješljivosti polimernih mješavina, najčešće se koriste dinamičko-mehanička analiza (DMA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) [276]. Ovim tehnikama toplinske analize moguće je pratiti i mješljivost polimernih sustava na temelju pomaka staklišta pojedinih faza u višefaznom polimernom sustavu [137]. Osim metodama toplinske analize dobiveni filmovi karakterizirani su i strukturnim analizama (FTIR, AFM i SEM/EDS) te je ispitana permeacija malih molekula plina kroz dobivene filmove.

5.10.1. Dinamičko-mehanička analiza dobivenih filmova

Dinamičko-mehanička analiza (DMA) (engl. *dynamic mechanical analysis*) služi za određivanje viskoelastičnih svojstava (kompleksnog modula elastičnosti i faktora prigušenja) materijala, u ovisnosti o vremenu i temperaturi, za praćenje dinamike makromolekula te za bolje razumijevanje odnosa strukture i svojstva [36], [40]. To je metoda toplinske analize materijala, kod koje pratimo odziv materijala na cikličko opterećenje pri kontroliranom zagrijavanju materijala (slika 5.14) [41], [277], [278]. Promjenjivo cikličko naprezanje uzrokuje deformaciju polimernog materijala, koja se pri istoj frekvenciji sinusoidalno mijenja s vremenom. Kod cikličkog naprezanja idealno čvrstog tijela, naprezanje i deformacija su u fazi ($\delta = 0^\circ$) i mijenjaju se sinusoidalno s vremenom [38]. Deformacija je proporcionalna naprezanju, a materijal ima elastični odziv. Energija utrošena na deformaciju pohranjuje se u sustavu i biti će oslobođena nakon prestanka djelovanja naprezanja. S druge strane, kod cikličkog naprezanja viskozne kapljevine, deformacija kasni u odnosu na naprezanje ($\delta = 90^\circ$), odnosno postoji pomak u fazi između naprezanja i deformacije (viskozni odziv) [38].

Prema tome, iz odziva se određuju svojstva kao što su sklonost tečenju (viskoznost) iz faznog pomaka i krutost (modul) pri oporavku [41]. Ova se svojstva često opisuju kao sposobnost gubitka energije u obliku topline (prigušivanje) i sposobnost oporavka od deformacije (elastičnost). Jedan način opisivanja onoga što se proučava je relaksacija polimernih lanaca, a drugi način su promjene u slobodnom volumenu polimera [41]. Oba načina omogućuju prikaz i opis promjena u materijalu.

Kao što je već i ranije spomenuto, kombinacija elastičnog i viskoznog odziva naziva se viskoelastično ponašanje i ono je najizraženije upravo kod polimernih materijala [38]. Dakle, polimeri su viskoelastični materijali, sadrže elastičnu komponentu koja materijalu daje krutost i viskoznu komponentu koja materijalu daje elastičnost (fleksibilnost). Iz tog razloga, kod polimera deformacija zaostaje za naprezanjem za neki određeni kut δ ($0 < \delta < 90^\circ$) [37], [40]. Takvo ponašanje posljedica je prestrukturiranja i relaksacijskih procesa u materijalu. Viskoelastično ponašanje detaljno je opisano u poglavlju 2.2.



Slika 5.14 Odnos naprezanja i deformacije kod cikličkog opterećenja [137]

Pri cikličkom opterećenju naprezanje i deformacija opisani su jednadžbom:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (5.5)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (5.6)$$

σ – naprezanje,

ε – deformacija,

ω – kutna frekvencija,

t – vrijeme.

Ukupno naprezanje zbroj je elastične komponente (naprezanje i deformacija u fazi) i viskozne komponente (deformacija kasni za naprezanjem za 90°).

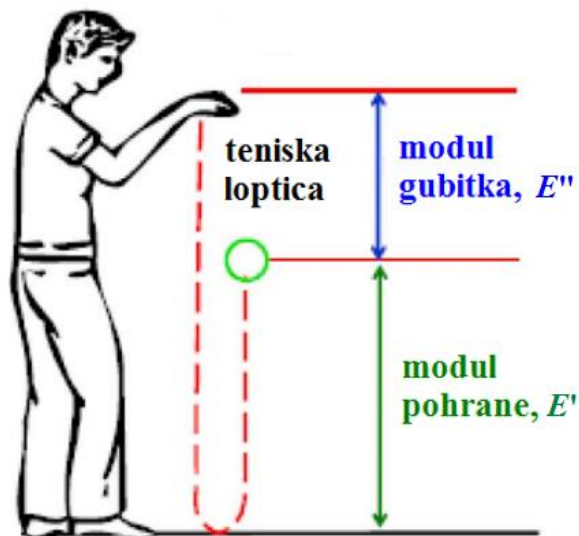
$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (5.7)$$

Naprezanje se sastoji od realne komponente modula E' i imaginarne komponente modula E'' .

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \sin \omega t \quad (5.8)$$

Realna komponenta E' vezana je uz elastični odziv i proporcionalna je pohranjenoj energiji, koja se pri periodičkoj deformaciji vraća kao mehanička energija [36], [38], [41], [42]. Imaginarna komponenta E'' vezana je uz viskozni odziv te predstavlja mehaničku energiju koja je izgubljena u obliku topline [36], [38], [41], [42]. Modul pohrane i modul gubitka zajedno predstavljaju kompleksni modul elastičnosti, koji nije jednak Youngovom modulu

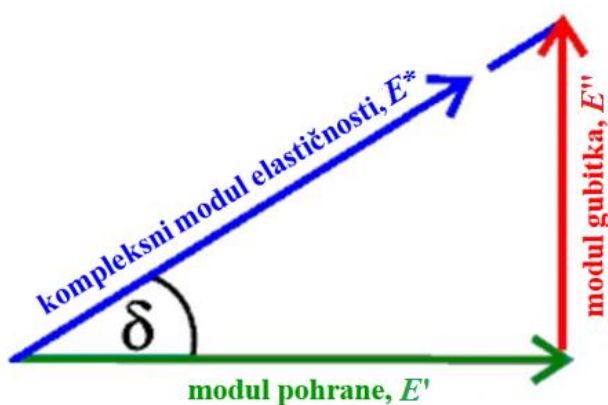
elastičnosti [41]. Ovi moduli se najjednostavnije mogu prikazati na primjeru bacanja teniske loptice (slika 5.15).



Slika 5.15 Shematski prikaz modula pohrane i modula gubitka na primjeru bacanja teniske loptice [279]

Ako lopticu ispustimo s neke visine, ona se nakon odbijanja od podloge nikada neće vratiti na istu visinu. Visina na koju se loptica vrati predstavlja pohranjenu energiju (modul pohrane), a razlika početne i konačne visine predstavlja energiju koja se izgubila (modul gubitka).

Omjer između modula gubitka E'' i modula pohrane E' je kut faznog pomaka δ koji predstavlja gubitak energije u materijalu, uslijed unutarnjeg (viskoznog) trenja (slika 5.16) [36], [41], [42].



Slika 5.16 Vektorski prikaz kompleksnog modula elastičnosti E^*

Gubitak energije $\tan \delta$ naziva se još i faktor prigušenja [35], [40]. Ta veličina nam govori koliko efektivno materijal gubi energije, zbog promjene konformacije njegovih molekula i njegovog unutarnjeg trenja [41].

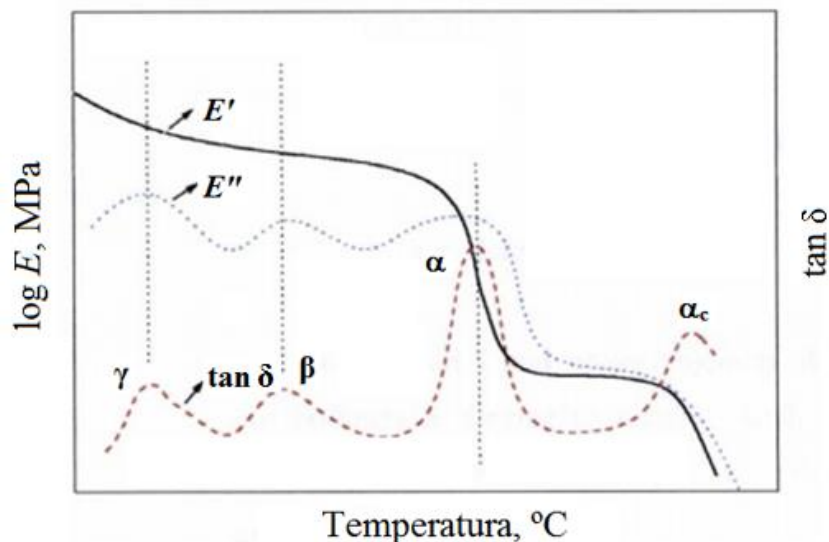
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (5.9)$$

Kompleksni modul elastičnosti može se prikazati jednadžbom:

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (5.10)$$

$$E^* = E' + iE'' \quad (5.11)$$

DMA analizom određuju se primarni (glavni) relaksacijski procesi (prijelazi) u materijalu, ali i drugi, sekundarni relaksacijski procesi, koji se ne mogu detektirati drugim metodama [41]. Primjer relaksacijskog spektra, dobivenog DMA analizom, prikazan je na slici 5.17. DMA spektar pokazuje promjenu viskoelastičnih funkcija, modula pohrane E' , modula gubitka E'' i faktora prigušenja $\tan \delta$, u ovisnosti o temperaturi ili frekvenciji. U staklastom području makromolekule ne mijenjaju konfiguraciju tijekom kratkog cikličkog opterećenja, već se deformacije događaju uslijed lokalnih gibanja atoma. U tom slučaju, modul pohrane je mnogo veći od modula gubitka i mnogo više energije je pohranjeno u materijalu, nego što se izgubi periodičnim deformacijama. Uslijed cikličkog gibanja, s povećanjem temperature, segmenti makromolekula postaju sve pokretljiviji te dolazi do gubitka mehaničke energije u obliku topline. Pri tome dolazi do naglog pada modula pohrane E' , i to za nekoliko redova veličine, što odgovara staklastom prijelazu polimernog materijala.



Slika 5.17 Primjer relaksacijskog spektra dobivenog DMA analizom [137]

Općenito, promjena modula uslijed promjene temperature može se opisati promjenom slobodnog volumena ili relaksacijama. U mehaničkom spektru, krivulja modula gubitka pokazuje vrhove različitog intenziteta, vezane uz relaksacijske procese u polimernom

materijalu. Vrh najvećeg intenziteta pokazuje staklasti prijelaz, koji se još naziva i primarna relaksacija ili α relaksacija [41]. Sekundarni relaksacijski procesi (β i γ relaksacije) vezani su uz gibanje manjih kinetičkih jedinica. Oni su manjeg intenziteta i javljaju se pri nižim temperaturama od staklišta. Pri najnižim temperaturama polimeri pokazuju najveću krutost. U tom stanju makromolekule su jako zbijene, slobodni volumen polimera je najmanji, pa nema puno mjesta za promjenu konformacije ili gibanja pojedinih segmenata makromolekula. U tom slučaju ostvaruju se gibanja na mikrorazini (gibanje između veza pojedinih molekula), poznatija kao γ relaksacija. Za aktivaciju takvog gibanja potrebna je relativno mala energija, te se stoga odvija pri niskoj temperaturi. S porastom temperature raste specifični, a samim time i slobodni volumen polimera, koji omogućuje savijanje i istezanje makromolekula, tj. lokalna gibanja kratkih segmenata polimernog lanca i bočnih skupina [37], [41]. Takva gibanja poznata su kao β relaksacija. U nekim slučajevima β relaksacija je povezana sa staklištem sekundarne komponente kopolimera u polimernoj mješavini ili specifičnog bloka u blok kopolimeru [41]. Što je viša temperatura, to će veći segmenti sudjelovati u relaksacijskim procesima. S daljnjim porastom temperature iznad β relaksacije dolazi do već spomenute α relaksacije, koja se javlja kod amorfni i kristalnih polimera. Kristalni polimeri, bez amorfne faze, nemaju izražen staklasti prijelaz [41]. Kod kristalnih polimera, u temperaturnom području između staklišta i tališta, javlja se relaksacijski prijelaz (α_c relaksacija) vezan uz molekulska gibanja amorfni lanaca unutar kristalnih struktura [36], [40].

Općenito, DMA ispitivanja daju informaciju o dinamici makromolekula, a iz relaksacijskih procesa vidljivih u mehaničkom spektru mogu se dobiti informacije o strukturi i mehaničkim svojstvima, u ovisnosti o temperaturi i frekvenciji [41]. Najčešće se provode ispitivanja u ovisnosti o temperaturi pri konstantnoj frekvenciji, no DMA ispitivanje se može provoditi i pri konstantnoj temperaturi, uz promjenjivu frekvenciju [36]. Pri niskim temperaturama dominantniji je elastični odziv, dok će pri višim temperaturama prevladavati viskozni odziv. S druge strane, pri niskim frekvencijama materijal će imati pretežito viskozni odziv, dok će pri visokim frekvencijama dominantniji biti elastični odziv, jer materijal ima premalo vremena za premještanje molekula. Staklište je kinetički prijelaz, a ne termodinamički, stoga brzina ispitivanja (frekvencija) utječe na njegovu vrijednost. Brzina gibanja segmenta u materijalu ovisi o temperaturi, tako da se s povećanjem frekvencije relaksacija povezana sa staklastim prijelazom može dogoditi samo pri višoj temperaturi [35], [36], [40]. Prema tome, s porastom frekvencije ispitivanja, raste i temperatura staklišta. Isto tako, s porastom frekvencije ispitivanja dolazi do smanjenja intenziteta faktora prigušenja i modula gubitka, proširenja vrha krivulje i

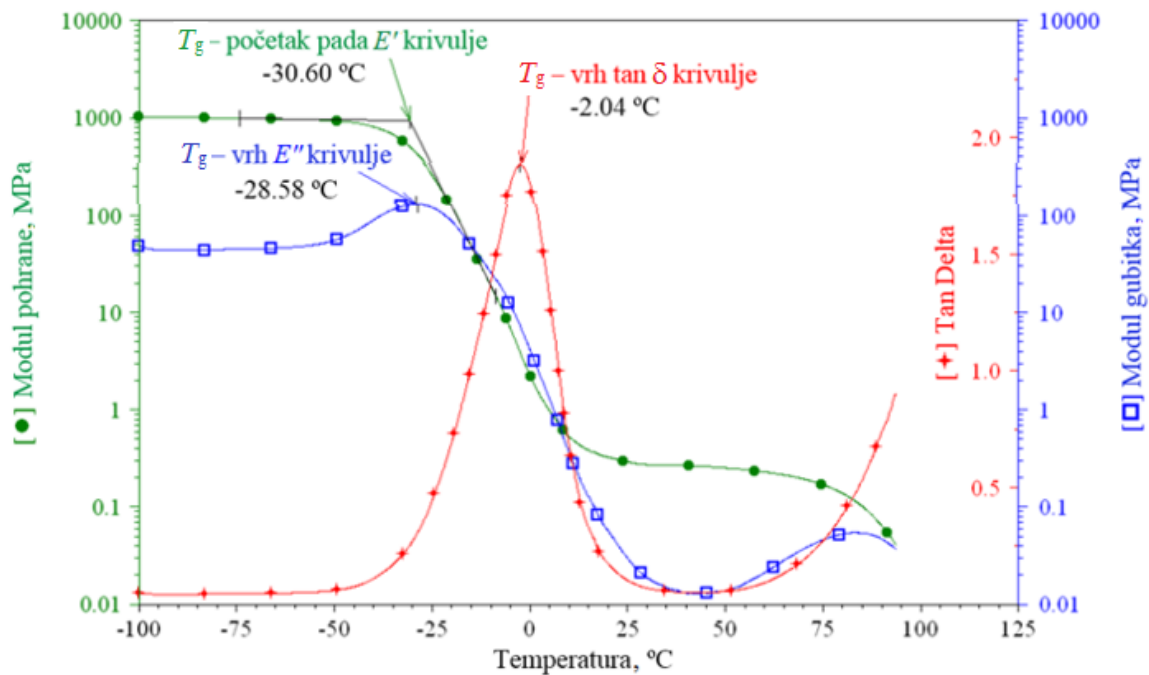
smanjenja nagiba krivulje modula pohrane, u prijelaznom području. S obzirom da frekvencija ispitivanja utječe na vrijednost staklišta, radi lakše usporedivosti, uobičajena su ispitivanja frekvencijom 1 Hz.

Određivanje staklišta je jedno od osnovnih mjerenja kod polimernih materijala. Temperatura staklišta se u mehaničkom spektru može odrediti na nekoliko načina, pomoću bilo koje od tri viskoelastične veličine: modula pohrane E' , modula gubitka E'' i faktora prigušenja $\tan \delta$ (slika 5.18) [35], [40], [41], [280].

U većini objavljenih radova, temperatura staklastog prijelaza određuje se pomoću krivulje faktora prigušenja ($\tan \delta$), te se ona najčešće očitava kao najviša vrijednost relaksacijskog vrha [36], [280]. Staklište određeno na ovaj način ima najvišu vrijednost u usporedbi s ostalim načinima određivanja iz DMA spektra. Visina i oblik vrha krivulje mijenjaju se s udjelom amorfne faze. U nekim slučajevima, temperatura staklastog prijelaza očitava se na početku relaksacijskog procesa, što odgovara temperaturi početka propadanja mehaničkih svojstava.

Temperaturu staklastog prijelaza moguće je odrediti i iz krivulje modula gubitka E'' . Pri tome se T_g očitava, slično kao i na $\tan \delta$ krivulji, na maksimumu (vrhu) krivulje. Staklište određeno na ovaj način ima srednju vrijednost temperature, između staklišta određenog pomoću krivulje modula pohrane i staklišta određenog pomoću krivulje faktora prigušenja.

Temperatura staklastog prijelaza može se također odrediti i iz krivulje modula pohrane E' , pri čemu se T_g očitava na sjecištu tangenti krivulje na početku pada modula uslijed staklastog prijelaza (engl. *onset temperature*) koje približno odgovara maksimumu krivulje modula gubitka E'' [36]. Staklište određeno na ovaj način ima najnižu vrijednost temperature. Osim na sjecištu tangenti, staklište se može očitati i u točki infleksije krivulje modula pohrane, koja približno odgovara maksimumu krivulje $\tan \delta$.



Slika 5.18 Određivanje temperature staklastog prijelaza T_g u mehaničkom spektru [280]

Iz slike 5.18 jasno je vidljivo da se vrijednosti temperature staklastog prijelaza razlikuju ovisno o načinu određivanja te je zbog toga izrazito važno uvijek napomenuti na koji način je ona određena. Temperatura staklastog prijelaza nije karakteristična temperatura sustava, već ovisi o uvjetima ispitivanja te o toplinskoj povijesti materijala. Iz tog razloga nužno je da se sva ispitivanja provode u istim uvjetima kako bi rezultati bili međusobno usporedivi.

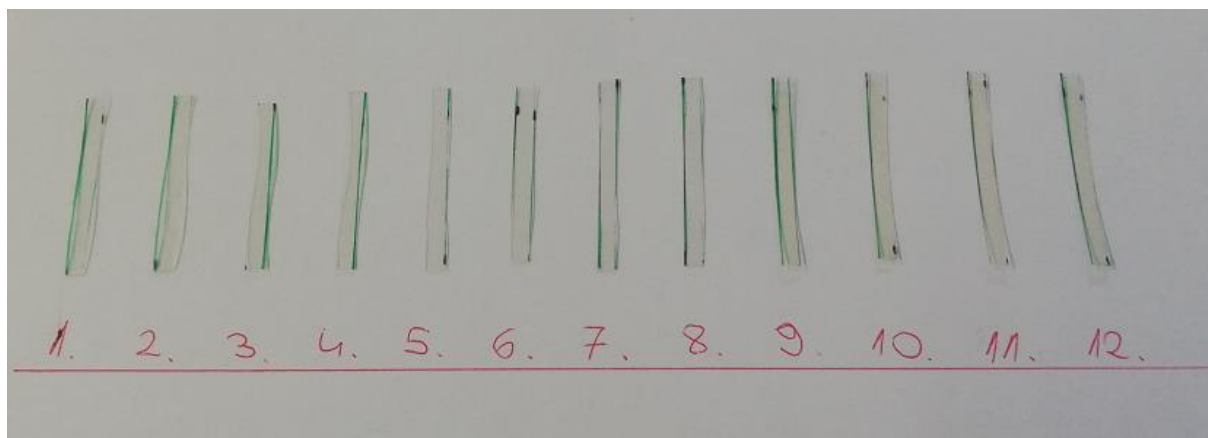
DMA analiza je prikladna za praćenje utjecaja umrežavanja na strukturu materijala. Umrežavanje ima veliki utjecaj na dinamičko-mehanička svojstva materijala, osobito u području staklastog prijelaza. U mehaničkom spektru, s porastom stupnja umrežavanja, staklasti prijelaz se događa na širem temperaturnom području, pad modula pohrane je znatno smanjen, a vrh $\tan \delta$ krivulje je niži (intenzitet prigušenja je smanjen) i pomaknut prema višim temperaturama [40].

DMA analiza je također odlična metoda i za analizu polimernih mješavina [40]. Kod polimernih mješavina, praćenjem pomaka staklišta u DMA spektru, može se dobiti uvid u kompatibilnost komponenata [137]. Kod mješljivih polimernih mješavina vidljivo je samo jedno staklište pri temperaturi koja se nalazi u području između staklišta čistih komponenata, što ukazuje na dobru kompatibilnost. Kod potpuno nemješljivih mješavina očekuju se dva staklišta koja imaju približne vrijednosti staklišta pojedinih komponenti. Djelomično mješljive mješavine imaju također dva staklišta, kao i potpuno nemješljive mješavine, s time da se staklišta djelomično mješljivih mješavina nalaze između staklišta pojedinačnih komponenti.

U ovom istraživanju provedena je dinamičko-mehanička analiza svih izrađenih filmova (ukupno 24 različita materijala), s ciljem analize utjecaja strukture materijala na dinamiku makromolekula. Dinamičko-mehanička analiza provedena je na uređaju Mettler-Toledo AG, proizvođača Triton Technology.

Uređaj može vršiti mjerenja u rasponu temperatura od $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, uz kontrolirano hlađenje ili ugrijavanje od $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Za mjerenja pri niskim temperaturama koristi se ukapljeni dušik, pohranjen u spremniku pored uređaja, koji je spojen na glavu uređaja. Mjerenja je moguće provoditi u frekvencijskom području od $0,001\text{ Hz}$ do 1000 Hz , s rezolucijom $0,001\text{ Hz}$. Na uređaju se nalazi upravljačka jedinica s LCD zaslonom na dodir, koja u svakom trenutku mjerenja omogućuje prikaz dinamičkog sinusoidnog opterećenja, trenutne temperature i kompleksnog modula elastičnosti.

DMA mjerenja provedena su u Laboratoriju za polimere i kompozite, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Mjerenja svih uzoraka provedena su pri temperaturnom intervalu 25 do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, uz konstantnu brzinu ugrijavanja 2 K min^{-1} , pri frekvenciji 1 Hz i amplitudi sinusoidnog rasteznog opterećenja $5\text{ }\mu\text{m}$. Za provedbu DMA mjerenja, iz tankih filmova izrezani su mali uzorci pravokutnog oblika, dimenzija $25 \times 4\text{ mm}$ (slika 5.19). Uzorci su pažljivo izrezivani škarama te potom označeni brojevima. Ukupno je pripremljeno 96 uzorka, po 4 za svaku od 24 vrste materijala.

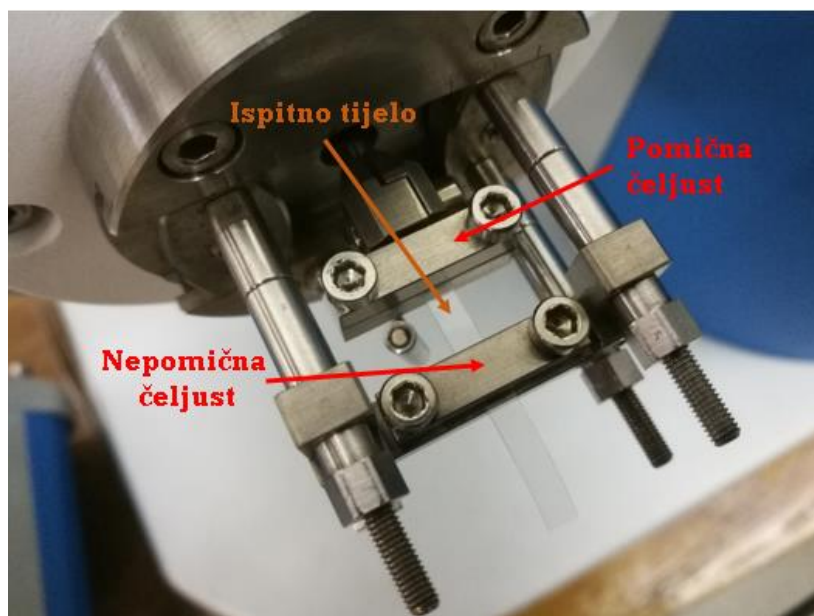


Slika 5.19 Uzorci filmova za DMA mjerenje

Prije svakog DMA mjerenja, izmjerene su dimenzije uzoraka (širina i debljina) koje su unesene u softver prilikom postavljanja eksperimenta. S obzirom da je PVA izrazito hidrofilni polimer, ispitni uzorci su prije mjerenja sušeni u sušioniku pri $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, u trajanju 24 sata, kako bi se uklonila sva vlaga iz uzoraka. Sušenje uzoraka prije mjerenja je nužno s obzirom da je PVA

izrazito hidrofilan, a vlaga djeluje kao omekšavalo. Mjerenja na neosušenim uzorcima rezultiraju nepravilnim krivuljama s velikim rasipanjem podataka.

Nakon sušenja, uzorak se postavlja u glavu uređaja između dvije čeljusti, pomične i nepomične, međusobno razmaknute 8,3 mm (slika 5.20).



Slika 5.20 Prikaz postavljanja uzorka u čeljusti uređaja

Za vrijeme samog ispitivanja softver bilježi vrijednosti modula pohrane E' , modula gubitka E'' i faktora prigušenja $\tan \delta$, u ovisnosti o temperaturi, koje daju mehanički spektar. Analizom mehaničkog spektra dobiven je detaljniji uvid u utjecaj umrežavala i nanopunila na strukturu i svojstva matrice.

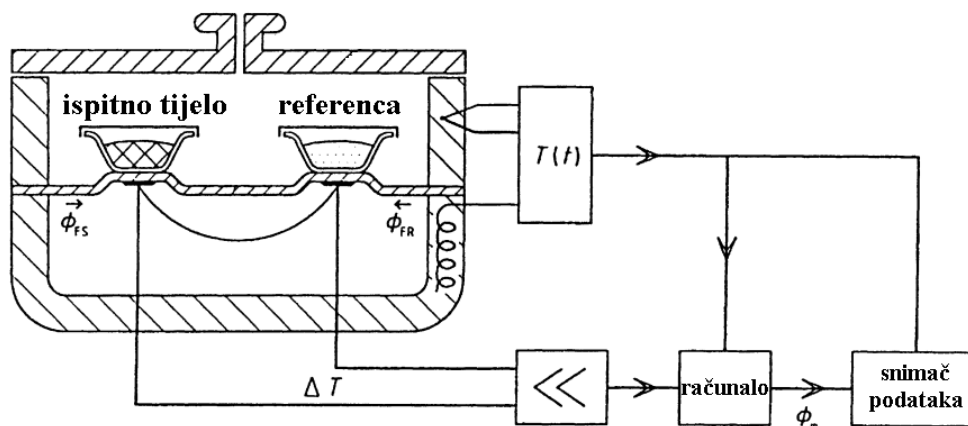
5.10.2. DSC analiza dobivenih filmova

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) (engl. *differential scanning calorimetry*) je metoda kod koje se mjeri razlika toplinskog toka između ispitnog tijela i referentnog materijala, ili snaga koja se dovodi ispitnom tijelu, u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, pri programiranom zagrijavanju, uz protjecanje određenog plina [40], [45], [281], [282], [283]. Ovom metodom mogu se pratiti transformacije materijala u čvrstom stanju, fazne promjene te odrediti termodinamički parametri tijekom kontroliranog zagrijavanja ili hlađenja materijala [283]. Isto tako, DSC metodom može se pratiti toplinska stabilnost materijala, fazne ravnoteže, kinetika reakcija te kompatibilnost mješavina [283]. Kod polimernih materijala ovom se metodom mogu odrediti temperature faznih prijelaza (temperatura staklastog prijelaza,

temperatura kristalizacije i talište), topline faznih prijelaza, stupanj kristalnosti, specifični toplinski kapacitet, promjena specifičnog toplinskog kapaciteta, itd. [40], [284].

Prednost DSC metode u odnosu na druge metode toplinske analize materijala je u vrlo maloj količini materijala potrebnog za analizu (par miligrama), jednostavnoj pripremi uzoraka te brzom izvedbi samog mjerenja [121]. DSC analiza temelji se na zagrijavanju ili hlađenju ispitnog tijela i referentnog materijala, kontroliranim temperaturnim programom. Za vrijeme mjerenja nema temperaturne razlike između ispitnog tijela i referentnog materijala, a da bi se to postiglo ispitnom tijelu treba dovesti ili odvesti određenu količinu topline. Kao referentni materijal koristi se materijal koji tijekom cijelog temperaturnog područja ne prolazi kroz nikakve fazne promjene (najčešće korund – Al_2O_3).

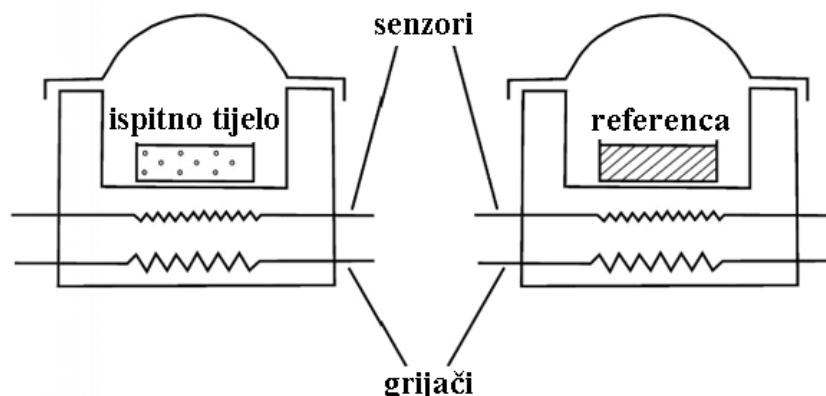
Za DSC analizu postoje dvije vrste uređaja, DSC analizator s toplinskim tokom i kompenzacijski DSC analizator [284]. DSC analizator s toplinskim tokom (slika 5.21) ima jedan grijač kojim se povisuje temperatura obiju ćelija te se istovremeno dovodi toplina ispitnom tijelu i referentnom materijalu preko vodljivog diska, pri čemu se prati promjena toplinskog toka nastala uslijed promjena temperatura između referentnog materijala i ispitnog tijela [283].



Slika 5.21 Shematski prikaz DSC uređaja s toplinskim tokom [283]

DSC kompenzacijski uređaj (slika 5.22) mjeri snagu grijača potrebnu da bi se temperatura i ispitnog tijela i referentnog materijala održala istom [283]. Kompenzacijski uređaj ima dvije gotovo identične (s obzirom na gubitke topline) mjerne ćelije, jednu s prihvatom ispitnog tijela, a drugu s držačem referentnog materijala. Obje ćelije odvojeno se zagrijevaju prema zadanom temperaturnom programu, a njihove se temperature mjere odvojenim senzorima. Princip metode je taj da temperature ispitnog tijela i referentnog materijala moraju uvijek biti jednake. Kada instrument registrira razliku temperatura, nastalu zbog nekog endotermnog ili

egzotermnog procesa u ispitnom tijelu, podešava ulazni signal snage te kontinuirano registrira promjenu snage u funkciji trenutne vrijednosti temperature ispitnog tijela [45].



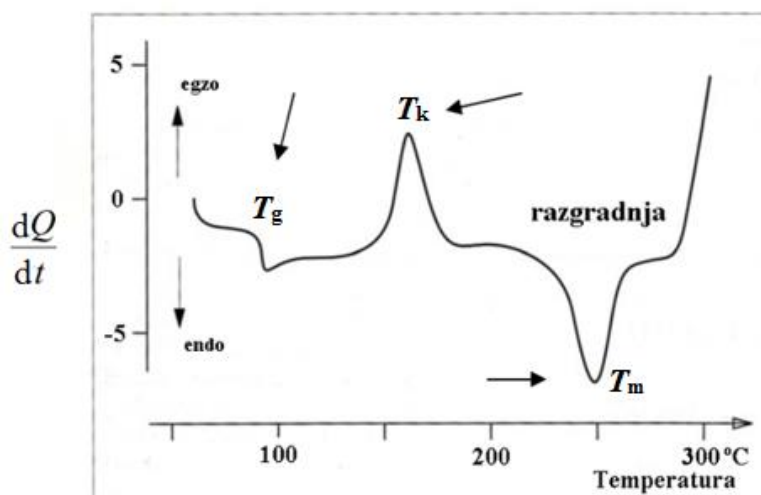
Slika 5.22 Shematski prikaz kompenzacijskog DSC uređaja [45]

Zagrijavanjem ili hlađenjem ispitnog tijela javljaju se toplinski prijelazi (taljenje, kristalizacija, itd.), što rezultira s endotermnom ili egzotermnom promjenom [40]. Količina topline koju je potrebno ispitnom tijelu dovesti ili odvesti, kako bi se održala konstantna razlika temperatura između ispitnog tijela i referentnog materijala, registrira se kao vrh na DSC krivulji. Ta vrijednost je ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u ispitnom tijelu.

Primjer jednog termograma dobivenog DSC analizom prikazan je na slici 5.23. Prvi prijelaz bazne linije u termogramu predstavlja temperaturu staklastog prijelaza T_g . Daljnjim zagrijavanjem pojavljuje se egzotermni vrh, koji je vezan uz kristalizaciju polimera. Iz maksimuma vrha očitava se temperatura kristalizacije T_k , dok se stupanj kristalnosti χ računa na temelju parcijalne topline, dobivene integriranjem površine ispod vrha ΔH_p i entalpije za 100 % kristalan polimer ΔH_0 prema jednadžbi:

$$\chi = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_0} \cdot 100 \% \quad (5.12)$$

Talište, odnosno u slučaju polimera, temperaturni interval taljenja T_m je fazni prijelaz prvog reda, pri kojem se apsorbira topline (porast entalpije). Određuje se iz maksimuma endotermnog vrha, a entalpija taljenja ΔH_m određuje se integriranjem površine ispod endotermnog vrha. Promjeni ukupnog toplinskog toka DSC krivulje doprinosi promjena topline uslijed promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala tijekom zagrijavanja.



Slika 5.23 Primjer DSC termograma [137]

DSC metoda također je jedna od najčešće korištenih metoda za analizu mješljivosti višefaznih polimernih sustava. Analizom polimernih mješavina moguće je pratiti temperature staklastog prijelaza svake pojedine faze. Na temelju pomaka staklišta pojedinih faza moguće je odrediti kompatibilnost polimerne mješavine, isto kao i kod dinamičko-mehaničke analize [283], [285].

Toplinska svojstva umreženih i neumreženih filmova čistog PVA i PVA/CS mješavina različitih sastava, kao i praha čistog hitozana, istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), na uređaju Mettler Toledo DSC 823e. Mjerenja su provedena na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

Iz tankih filmova izrezani su mali uzorci za provedbu mjerenja. Odvagani uzorci (5 mg) stavljeni su u male aluminijske posudice koje su hermetički zatvorene uz pomoć preše. Aluminijska posudica s uzorkom potom je stavljena u uređaj. Mjerenja su provedena u inertnoj struji dušika, pri protoku od 60 ml u minuti uz hlađenje hladnjakom u dva ciklusa zagrijavanja, prema sljedećem režimu rada:

1. hlađenje od 25 do 0 °C,
2. ugrijavanje od 0 do 220 °C, brzinom 10 °C min⁻¹, u atmosferi dušika pri protoku 60 ml min⁻¹,
3. držanje 2 minute na 220 °C,
4. hlađenje do 0 °C,
5. držanje 2 minute na 0 °C,
6. ugrijavanje od 0 do 350 °C, brzinom 10 °C min⁻¹, u atmosferi dušika pri protoku 60 ml min⁻¹.

DSC metoda temelji se na dva ciklusa zagrijavanja i jednom ciklusu hlađenja uzorka. Prvi ciklus provodi se kako bi se uklonila toplinska povijest pripreme uzorka. Na temelju rezultata prvog ciklusa hlađenja moguće je iz dobivenog termograma odrediti temperaturu kristalizacije i odgovarajuću entalpiju, dok se iz termograma dobivenog u drugom ciklusu zagrijavanja mogu odrediti vrijednosti staklišta, tališta i entalpije taljenja. U ovom istraživanju za analizu su korišteni termogrami dobiveni u drugom ciklusu zagrijavanja, na temelju kojih su određene vrijednosti staklišta, tališta i entalpije taljenja uzoraka.

5.10.3. FTIR analiza dobivenih filmova

FTIR analiza, opisana u poglavlju 5.7.2, veoma se često koristi za analizu polimernih mješavina, identifikaciju njihove kompatibilnosti, kao i za ispitivanje procesa njihove degradacije. FTIR spektroskopija je pogodna za analizu polimernih mješavina zato što fizikalna svojstva polimernih mješavina ovise o strukturi molekulskih lanaca. Ovisno o prirodi miješanja, različite polimerne mješavine pokazuju različite vrste interakcija, što može pomoći u predviđanju njihovih mehaničkih i fizikalnih svojstava [286].

S ciljem analize mješljivosti polimernih sustava, te potvrđivanja njihovih sastava, provedena je FTIR analiza na umreženim i neumreženim PVA i PVA/CS filmovima, kao i na nanokompozitnim PVA/CS/ZnO filmovima. Spektri prigušene unutarnje refleksijske infracrvene spektroskopije (ATR FTIR) snimljeni su na Shimadzu IRSpirit (QATR-S) spektrometru, u rasponu valnih brojeva od 400 do 4000 cm^{-1} i razlučenjem od 2 cm^{-1} . Spektri su snimljeni u Laboratoriju za analizu metala, na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Rezultati mjerenja prikazani su kao ovisnost apsorbancije o valnom broju. Dobiveni spektri uspoređeni su sa spektrima iz literature.

5.10.4. SEM analiza dobivenih filmova

Za određivanje morfologije polimernih sustava, najčešće se koriste tehnike elektronske mikroskopije. Za analiziranje nanočestica često se primjenjuje transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), međutim kako se uzorci za TEM izrađuju skidanjem čestica mikrotomskim nožem u vodi, ova se metoda nije pokazala prikladnom za polimere topive u vodi. Stoga su uzorci analizirani pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) (engl. *scanning electron microscopy*). Ovom metodom mogu se odrediti veličina i oblik čestica u materijalu, adhezija između komponenata u mješavini, homogenost mješavina itd. [128]. SEM mikroskop koristi snop elektrona koji pretražuje uzorak te izaziva niz reakcija s atomima

na površini. Snop elektrona se reflektira, a detektori registriraju raspršene elektrone, formirajući sliku na ekranu. S obzirom da SEM mikroskop pretražuje uzorak elektronskim snopom, promatrani uzorci moraju biti vodljivi. Uzorci koji nisu vodljivi naparaju se različitim vodljivim materijalima, najčešće tankim filmom zlata.

Uz pomoć pretražnog elektronskog mikroskopa analizirana je distribucija nanočestica u matrici. Pretražna elektronska mikroskopija provedena je elektronskim mikroskopom FEI Nova NanoLab 600 FIB/SEM na Institutu za fiziku materijala Georg-August sveučilišta u Göttingenu, Njemačka. Ovaj mikroskop visoke je rezolucije od 1,5 nm, a osnovna mu je namjena priprema nanostrukturiranih uzoraka i analiza nanostrukture. Mikroskopiranje je provedeno s energijom snopa od 2 kV, promjerom snopa (engl. *spot size*) na površini filma od 3 nm s polukutom konvergencije 0°, dok je povećanje 100 000 puta.

Uz SEM najčešće se koristi i EDS detektor (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) za analizu kemijskog sastava. Detektor je dioda koja energiju rendgenskih zraka pretvara u električni naboj proporcionalan energiji tih zraka. EDS analizom moguće je odrediti koji su elementi prisutni u mikrostrukтури te kakav je njihov raspored (engl. *mapping*).

SEM/EDS analiza PVA/ZnO filmova provedena je na Institutu za fiziku u Zagrebu. Analiza je provedena elektronskim mikroskopom Tescan Vega 3 LMU koji je opremljen detektorom X-zraka (EDS). Mikroskopiranje je provedeno s energijom snopa od 15 kV.

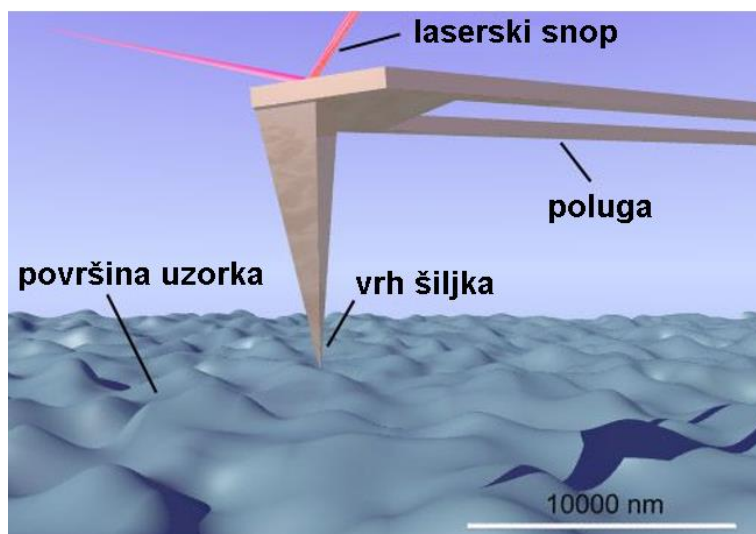
5.10.5. AFM analiza dobivenih filmova

Mikroskopija atomskih sila (AFM) (engl. *atomic force microscopy*) spada u nove tehnike mikroskopije s pretražnom probom. U usporedbi s elektronskom mikroskopijom (pretražnom i transmisijском), ovom metodom moguća su ispitivanja na zraku i u kapljevitoj fazi.

AFM se temelji na konceptu oslikavanja strukture površine uzorka, mjerenjem interakcije atomskih sila između oštrog šiljaka pričvršćenog na savitljivu podlogu (pretražne probe) i površine uzorka. AFM omogućuje stvarne topografske prikaze površina u tri dimenzije, s vertikalnim razlučivanjem do 0,01 nm i lateralnim do 1 nm. Ova metoda je poglavito važna za analizu bioloških struktura s obzirom da za razliku od elektronskih mikroskopija omogućava oslikavanje uzoraka u fiziološkim uvjetima [287].

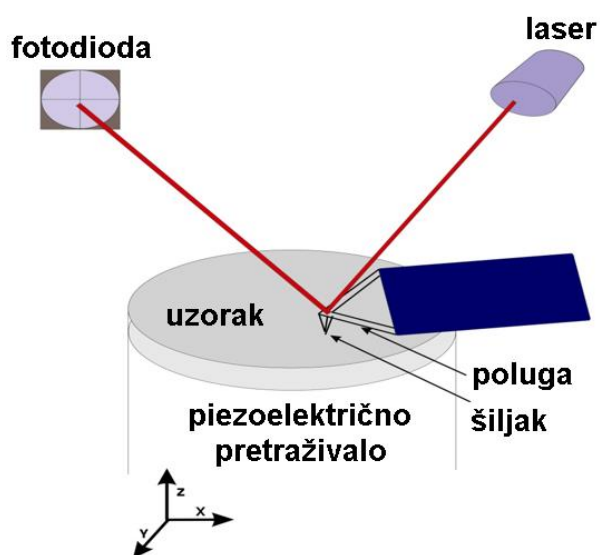
Mikroskop atomskih sila pretražuje površinu uzorka uz pomoć oštrog šiljaka duljine nekoliko mikrometara i promjera najčešće manjeg od 10 nm. Šiljak je smješten na slobodnom kraju

savijljive poluge duljine od 100 do 200 nm (slika 5.24). Sile između atoma šiljka i atoma površine uzorka uzrokuju otklon poluge.



Slika 5.24 Shematski prikaz šiljka i poluge AFM-a [263]

Otklon poluge proporcionalan je sili koja djeluje između šiljka i uzorka. Sustav za detekciju pomaka poluge, koji se sastoji od laserske diode i pozicijski osjetljive diode, prati otklon poluge i na taj način mjeri interakcijske sile koje ovise o udaljenosti između šiljka i površine uzorka (slika 5.25).



Slika 5.25 Shematski prikaz principa rada mikroskopa atomskih sila [287]

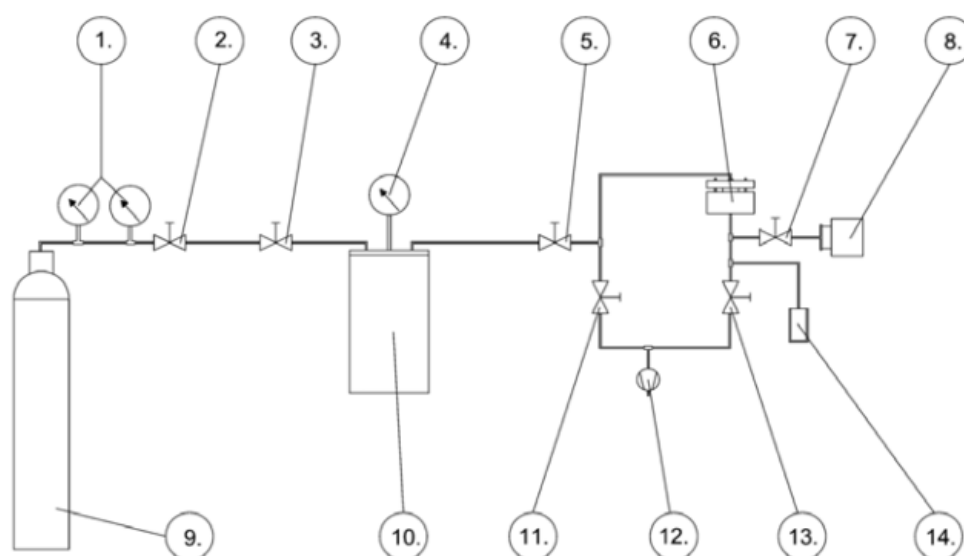
Za vrijeme snimanja uzorak se nalazi u piezoelektričnom pretraživalu s povratnom spregom koja omogućuje precizno pozicioniranje uzorka s preciznošću od svega nekoliko Å. Piezoelektrično pretraživalo izrađeno je od piezoelektrične keramike, koja se širi ili skuplja u ovisnosti o primijenjenom potencijalu te se na taj način kontrolira kretanje skenera u smjeru

sve tri osi. Povratni signal se pomoću računala pretvara u trodimenzionalnu topografsku sliku površine. Ovaj princip rada odgovara kontaktnom režimu oslikavanja u kojem je šiljak u stalnom kontaktu s uzorkom. Kod osjetljivih uzoraka kontaktni režim rada nije uvijek najpogodniji, pa se koristi tapkajući režim rada (engl. *tapping mode*) [287]. U tom modu šiljak samo povremeno dolazi u kontakt s analiziranom površinom. Poluga se ponaša poput oscilatora na koji je primijenjena vanjska sila za postizanje amplituda do 100 nm, što znači da poluga oscilira dok putuje preko uzorka i samo ga trenutno dodiruje.

AFM analiza površine PVA/ZnO filmova provedena je u Laboratoriju za biokoloide i površinsku kemiju na Zavodu za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković. Za analizu je korištena sljedeća oprema: MultiMode pretražni mikroskop atomskih sila za oslikavanje s kontrolerom Nanoscope IIIa (Bruker, Billerica, SAD) sa SJV-JV-130V ("J" skener s vertikalnim zahvatom); vertikalni (JV) skener od 125 μm (Bruker Instruments, Inc.); silikon probe (R-TESPA, Bruker, nom. frekv. 500 kHz, nom. konstanta opruge od 40 N/m). Oslikavanje je izvedeno u tapkajućem režimu rada.

5.10.6. Mjerenje permeabilnosti filmova *time-lag* metodom

Time-lag metoda je jedna od najjednostavnijih i najčešće korištenih metoda za mjerenje permeabilnosti materijala [288], [289], [290]. Shematski prikaz uređaja za mjerenje permeabilnosti prikazan je na slici 5.26.



Slika 5.26 Shematski prikaz uređaja za mjerenje permeabilnosti: regulator tlaka (1), manometar (4), ventili (2, 3, 5, 7, 11, 13), mjerna ćelija (6), dodatni volumen (8), boca s plinom (9), kontrolni volumen (10), vakuumaska pumpa (12), digitalni transmitter (14) [291]

Uređaj za mjerenje permeabilnosti sastoji se od niskotlačnog i visokotlačnog spremnika, između kojih se postavlja tanki film materijala koji se ispituje. Prostor u koji se postavlja tanki film naziva se mjerna ćelija. Ona predstavlja centralni dio uređaja i dijeli sustav na dva dijela. Mjerenje permeabilnosti ovom metodom, provodi se na način da je s niskotlačne strane folije vakuum, a s visokotlačne strane se nalazi plin pod određenim tlakom. Ovisno o propusnosti folije, nakon nekog određenog vremena, na niskotlačnu će stranu permeirati veća ili manja količina plina, koja se mjeri pomoću digitalnog transmitera postavljenog na niskotlačnoj strani [289].

Prije početka samog mjerenja potrebno je evakuirati zrak iz sustava, tj. iz niskotlačne i visokotlačne strane uređaja, kao i iz folije koja se ispituje. Što se više ukloni molekula zraka, otopljenih u polimernoj foliji uslijed držanja na zraku, to će mjerenje biti preciznije. Evakuiranje se provodi uz pomoć vakuumske pumpe, najčešće u trajanju od 24 sata, dok se ne postigne najbolji vakuum, u skladu s ograničenjima uređaja. Gašenjem vakuumske pumpe evakuiranje se zaustavlja te se uz pomoć ventila, sustav dijeli na dva dijela, niskotlačnu i visokotlačnu stranu. U kontrolni volumen na visokotlačnoj strani pušta se plin, a niskotlačna strana se ostavlja da miruje neko vrijeme, tj. da se stabilizira. Nakon što se sustav stabilizira, u cijelu se visokotlačnu stranu, iz kontrolnog volumena, pušta plin određenog tlaka. Zbog razlike parcijalnih tlakova, odnosno koncentracije, određeni broj molekula plina permeira kroz foliju, s visokotlačne strane na niskotlačnu stranu. Količina permeiranih molekula prati se preko promjene tlaka na niskotlačnoj strani sustava. Na niskotlačnoj strani sustava nalazi se uređaj za mjerenje promjene tlaka koji je spojen na osobno računalo. Proces mjerenja permeabilnosti najčešće traje 24 sata, pri sobnoj temperaturi i tlaku. Po završetku mjerenja zaustavlja se program na računalu te se zatvaranjem ventila zaustavlja dotok plina iz kontrolnog volumena. Kako bi se, na temelju dobivenih podataka, mogla izračunati permeabilnost, potrebno je poznavati volumen niskotlačnog dijela sustava, odnosno volumen dijela u koji permeira plin. Da bi to bilo moguće, na niskotlačnu stranu sustava je preko ventila nadograđen dodatni spremnik poznatog volumena. Volumen niskotlačne strane V_1 računa se pomoću tog dodatnog volumena V_2 . Dok je ventil otvoren oba se volumena evakuiraju do nekog tlaka p . Nakon toga, permeirajuća se strana odvaja ventilom od dodatnog volumena i napuni se plinom do nekog tlaka p_1 , dok je tlak u dodatnom volumenu ostao nepromijenjen, tj. p_2 je jednak p . Ventil koji razdvaja ta dva volumena se potom otvori i tlak u zajedničkom volumenu ($V_1 + V_2$) iznosi p_3 . Uz poznatu činjenicu da se ukupni broj molekula N nije promijenio nakon spajanja, volumen V_1 se može izračunati pomoću sljedećih izraza:

$$N_1 + N_2 = N_3 \quad (5.13)$$

$$N \sim p \cdot V \quad (5.14)$$

Uvrštavanjem jednadžbe 5.14 u jednadžbu 5.13 dobije se sljedeći izraz:

$$p_1 \cdot V_1 + p_2 \cdot V_2 = p_3 \cdot (V_1 + V_2) \quad (5.15)$$

Iz jednadžbe 5.15 može se izlučiti V_1 :

$$V_1 = \frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_3} \cdot V_2 \quad (5.16)$$

U radu [291] provedena su četiri mjerenja, te je uvrštavanjem dobivenih vrijednosti u jednadžbu 5.16 izračunat volumen niskotlačnog dijela sustava ($V_1 = 48,22 \pm 0,5 \text{ cm}^3$) pomoću kojeg se računa permeabilnost materijala.

Tijekom cijelog procesa mjerenja, svake minute računalo bilježi tlak na niskotlačnoj strani sustava. Permeabilnost materijala računa se prema sljedećoj formuli:

$$P = \left(\frac{dp}{dt} \right) \cdot \frac{VT_0}{A\Delta p} \cdot \frac{l}{Tp_0} \quad (5.17)$$

gdje je:

V – volumen niskotlačne strane sustava,

T_0 – standardna temperatura = 273,15 K,

l – debljina folije,

A – površina folije (za sve uzorke iznosi $12,56 \text{ cm}^2$),

Δp – razlika tlakova niskotlačne i visokotlačne strane sustava,

T – temperatura okoline = 293,15 K,

p_0 – standardni tlak = 1 atm (1,013 bar ili 760 mmHg).

Gradijent dp/dt dobiva se mjerenjem tlaka na niskotlačnoj strani sustava. Linearnom regresijom tlakova niskotlačne strane, dobiva se pravac $p=at+b$. Veličine a i b su koeficijenti smjera pravca, p je tlak, a t vrijeme. Derivacijom jednadžbe pravca, tj. tlaka po vremenu računa se gradijent dp/dt , odnosno gradijent je jednak koeficijentu smjera a .

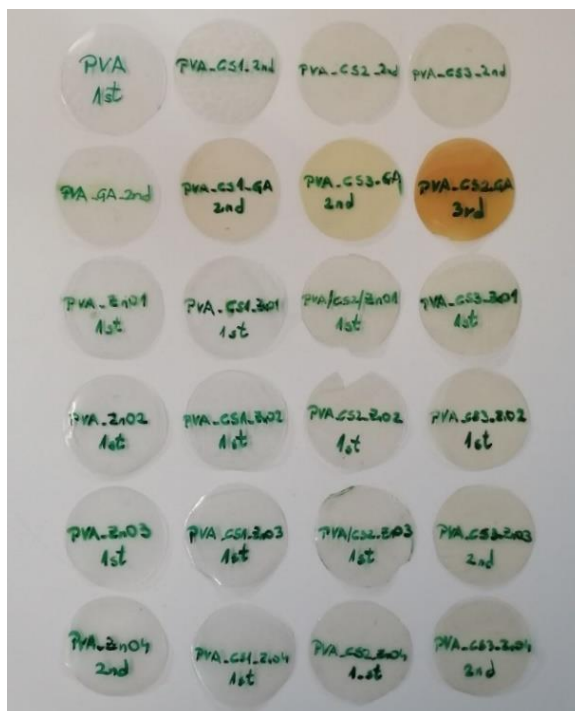
U ovom istraživanju, mjerenje permeabilnosti provedeno je na svim umreženim i neumreženim filmovima, kako bi se ispitaio utjecaj nanočestica i umreženosti na permeaciju malih molekula plina dušika kroz dobivene nanokompozitne filmove. Zbog izvedbe uređaja, uzorci za mjerenje permeabilnosti moraju biti kružnog oblika, promjera 40 mm. Za izradu takvih uzoraka koristi

se metalni žig, koji s donje strane ima oštri rub, kružnog oblika, promjera 40 mm. Metalni žig se okomito postavi na film, te udarcem čekićem s gornje strane, odsiječe uzorak točno propisanog oblika i dimenzija (slika 5.27).



Slika 5.27 Metalni žig za izrezivanje uzoraka za mjerenje permeabilnosti

Ovakav način izrade uzoraka mogao se koristiti samo kod fleksibilnih (savitljivih) filmova, dok je kod krutih i krhkih filmova (umreženi uzorci i uzorci s visokim udjelom hitozana) prilikom udarca čekićem došlo do pucanja cijelog filma. Kod takvih, krhkih filmova, ovim načinom nije bilo moguće izrezati kružni uzorak za mjerenje permeabilnosti, pa su se kod takvih filmova uzorci pažljivo izrezivali škarama. Na slici 5.28 prikazani su pripremljeni uzorci filmova za mjerenje permeabilnosti. Ukupno je pripremljeno 72 uzoraka, po tri za svaku skupinu materijala.



Slika 5.28 Uzorci filmova za mjerenje permeabilnosti

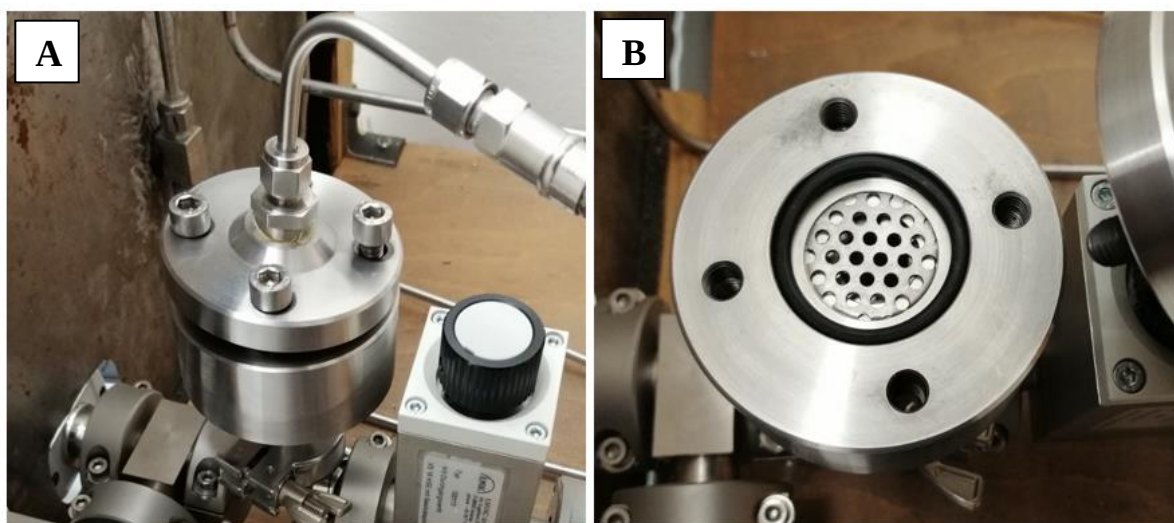
Permeabilnost materijala mjerena je opisanom *time-lag* metodom, pomoću uređaja prikazanog na slici 5.29.



Slika 5.29 Uređaj za mjerenje permeabilnosti

Uređaj je izrađen u Laboratoriju za polimere i kompozite, a sastoji se od dijelova proizvođača Swagelok, Pfeifer, Wika, i Ilmvac, te radionički izrađenih komponenata od nehrđajućeg čelika. Glavni dio uređaja je mjerna ćelija, tj. centralni dio prikazan na slici 5.30 (A). Mjerna se ćelija

fizički sastoji od dva dijela, međusobno spojena pomoću četiri vijka. Na slici 5.30 (B) prikazana je unutrašnjost mjerne ćelije u koju se postavlja uzorak filma kružnog oblika.



Slika 5.30 (A) Mjerna ćelija, centralni dio uređaja za mjerenje permeabilnosti; (B) unutrašnjost mjerne ćelije s pripadajućom metalnom pločicom i brtvenim prstenom

Film je zbog svoje izrazito male debljine veoma fleksibilan, pa se iz tog razloga u mjernoj ćeliji nalazi metalna pločica koja sprječava da film ispadne iz svog ležišta. U mjernoj ćeliji se također nalazi i gumeni brtveni prsten, koji sprječava prolazak permeanta pored filma. Za kvalitetan vakuum nužne su metalne brtve, međutim one bi potrgale polimerne filmove pri pritezanju. Stoga je kritično mjesto uređaja upravo na ovoj brtvi.

Prije početka samog mjerenja evakuiran je zrak iz sustava, tj. iz niskotlačne i visokotlačne strane uređaja, kao i iz uzorka filma koji se ispituje. Evakuiranje je provedeno uz pomoć vakuumske pumpe s rotirajućim krilcima Pfeiffer DUO 2.5, u trajanju od 24 sata, dok nije postignut vakuum manji od 6×10^{-3} mbar. Po završetku evakuiranja sustav je podijeljen na dva dijela, niskotlačnu i visokotlačnu stranu, te je u visokotlačnu stranu pušten plin dušik apsolutnog tlaka 1,9 bara, iz kontrolnog volumena. Na početku svakog mjerenja potrebno je postići tlak tog iznosa, pa se iz tog razloga prije svakog novog mjerenja kontrolni volumen nadopunjavao plinom iz boce. Relativni tlak u kontrolnom volumenu moguće je konstantno pratiti pomoću digitalnog manometra DG-10, proizvođača Wika. Zbog razlike parcijalnih tlakova između niskotlačne i visokotlačne strane uređaja, određeni broj molekula plina dušika permeirao je kroz film, s visokotlačne strane na niskotlačnu stranu. Količina permeiranih molekula plina praćena je preko promjene tlaka na niskotlačnoj strani sustava, uz pomoć digitalnog transmitera marke Pfeiffer, model RPT100, DN 16 CF. Transmitter tlaka ima piezo senzor za mjerenje većih tlakova i finiji pirani senzor koji mjeri promjenu toplinske provodnosti

s porastom gustoće. Mjerno područje transmitera je od $1 \cdot 10^{-4}$ do 1200 mbar. Točnost piezo senzora je 0,5 %, za područje od 5 do 1200 mbar, a točnost pirani senzora je 5 % za područje od $1 \cdot 10^{-3}$ do 1 mbar [292]. Transmitter tlaka spojen je na osobno računalo, preko RS-232 digitalnog sučelja i svaku minutu mjeri tlak na niskotlačnoj strani sustava, a računalo zapisuje podatke preko softwera DokuStar, koji dolazi uz uređaj.

Svi elementi sustava međusobno su povezani cijevima proizvođača Swagelok i Pfeiffer. Cijevi i prirubnice su standardizirane, tako da se za njihovo spajanje koriste standardni spojni elementi. Ventili korišteni u ovom sustavu su od proizvođača Swagelok i Ilmvac.

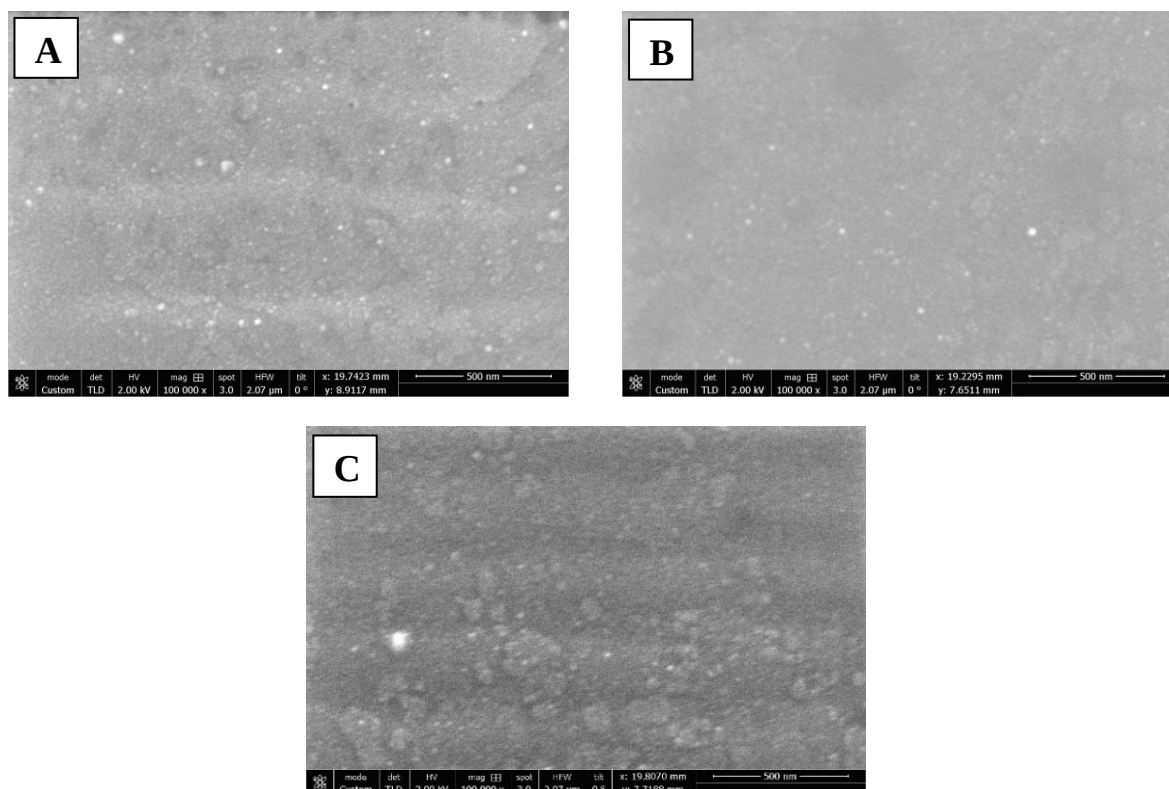
Proces mjerenja permeabilnosti proveden je pri sobnoj temperaturi i tlaku, u trajanju od 24 sata. Po završetku mjerenja, program na računalu je zaustavljen te je zatvaranjem ventila prekinut dotok plina iz kontrolnog volumena. Na temelju podataka dobivenih iz grafa, izračunata je permeabilnost za svaki uzorak filma.

6. ANALIZA REZULTATA

6.1. Rezultati karakterizacije PVA/CS filmova

6.1.1. Rezultati SEM analize PVA/CS filmova

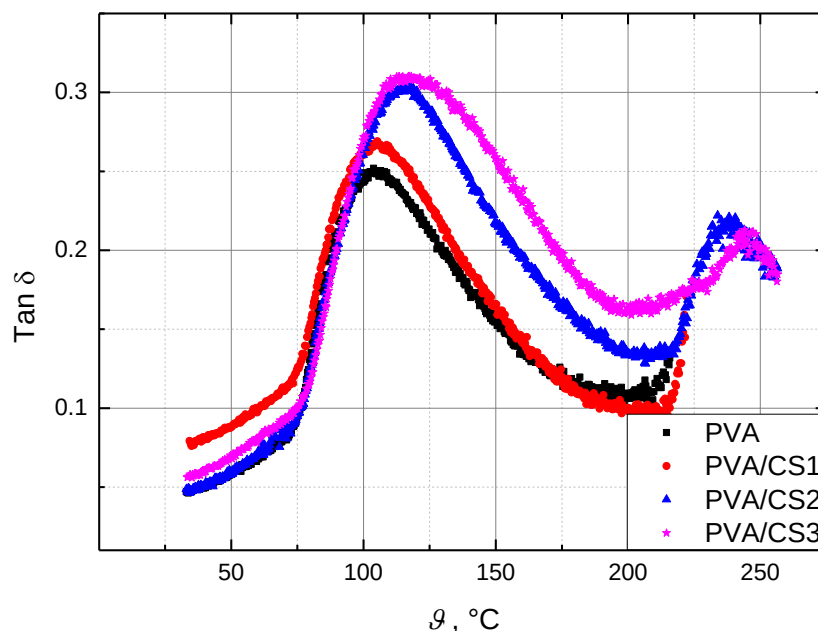
Površina PVA filmova, različitih udjela hitozana, analizirana je uz pomoć pretražnog elektronskog mikroskopa visoke rezolucije. Sve prikazane slike napravljene su pod istim povećanjem. Na slici 6.1 prikazane su površine čistog PVA (A), PVA s masenim udjelom CS od 5 % (B) i PVA s masenim udjelom CS od 35 % (C). Površine PVA i PVA s 5 % CS su slične, glatke su i s malo uključenih nepravilnosti. Površina filma s 35 % CS je puno hrapavija. CS pokazuje ravnomjernu raspodjelu u PVA matrici pri masenom udjelu od 5 %, što ukazuje na visoku kompatibilnost oba polimera te kompaktnu strukturu bez razdvajanja faza [5], [146]. U strukturi nisu primijećeni mjehurići zraka, pore, pukotine ili kapljice što dodatno potvrđuje visoku kompatibilnost PVA i CS [163]. Međutim, kad se sadržaj CS poveća, pojavljuju se grublja područja u strukturi, raste poroznost i pore postaju sve veće [168], [188]. Gruba područja primjećena su u strukturi PVA koji sadrži 35 % CS. Do toga dolazi zato što molekule CS narušavaju kompaktnu strukturu PVA matrice [150].



Slika 6.1 Morfologija površine PVA filmova koji sadrže različite masene udjele CS: (A) 0 %, (B) 5 %, (C) 35 %

6.1.2. Rezultati dinamičko-mehaničke analize PVA/CS filmova

Na slici 6.2 prikazan je DMA spektar PVA/CS filmova, različitih sastava, koji prikazuje faktor prigušenja $\tan \delta$ u ovisnosti o temperaturi.



Slika 6.2 Ovisnost faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)

Faktor prigušenja je veličina koja govori koliko efektivno materijal gubi energije zbog promjene konformacije njegovih molekula i njegovog unutarnjeg trenja. U ovom istraživanju analiziran je dio mehaničkog spektra u blizini staklišta, te nisu razmatrani manje izraženi relaksacijski procesi u niskom temperaturnom području koji se pripisuju kretanjima na manjoj skali (kretanje bočnih skupina, vibracije kovalentnih veza i sl.). U staklastom stanju prigušenje je nisko jer makromolekule ne mijenjaju konfiguraciju tijekom kratkog cikličkog opterećenja, već se deformacije događaju uslijed lokalnih gibanja atoma. Zagrijavanjem makromolekule se počinju gibati, a prigušenje raste do određene temperature kada dosegne svoj maksimum. Nakon dostizanja maksimuma faktora prigušenja, pokretljivost makromolekula je već dovoljno olakšana da se smanjuje otpor gibanju, dolazi do pada unutarnjeg trenja, što se očituje i u padu faktora prigušenja $\tan \delta$. Ova promjena dinamike makromolekula poznata je kao prijelaz iz staklastog u gumasto stanje ili α relaksacija. Temperatura staklišta određena je kao maksimum faktora prigušenja pri prijelazu iz staklastog u gumasto stanje. Pri tome valja imati na umu da

je jedan relaksacijski vrh zbroj različitih odgovora molekula na mehaničku uzbuđu, stoga se promjene u smjeru nehomogenosti mogu vidjeti kao širenje vrha.

U prikazanom spektru vidljivo je da α relaksacija čistog PVA počinje pri temperaturi 75 °C, a svoj maksimum doseže u 103,8 °C. S dodatkom CS, staklište PVA se pomiče u više temperature, što ukazuje na to da CS smanjuje fleksibilnost PVA. To znači da je potrebna veća količina energije za pokretanje makromolekula. Zbog unutarmolekulskih i međumolekulskih sila hitozan ima izrazito krutu strukturu, te se upravo loša mehanička svojstva (velika krutost i krhkost), navode kao njegov glavni nedostatak [144], [145]. Dodatkom 5 % CS, staklište se pomiče za 1,5 °C, kod 20 % CS za 10,8 °C, a kod 35 % CS za 13,4 °C u odnosu na čisti PVA. Temperature vrha relaksacije kao i temperature početka i završetka relaksacije PVA/CS mješavina različitih sastava, prikazane su u tablici 6.1.

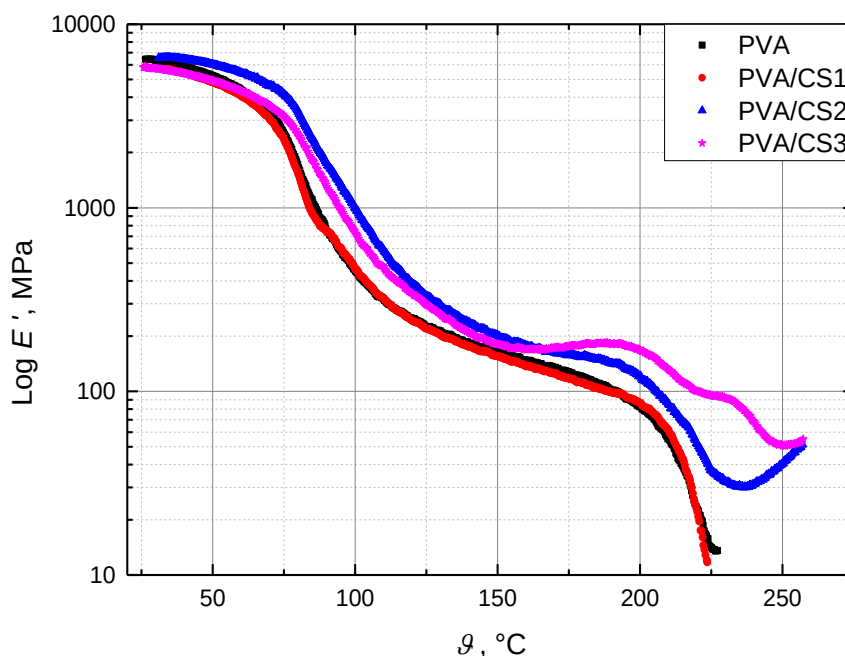
U prikazanom spektru također je vidljivo da CS smanjuje udio kristalne faze u PVA, što dovodi do većeg udjela amorfne faze, koja doprinosi intenzitetu α relaksacije ($\tan \delta_{\max}$). Vrijednosti $\tan \delta_{\max}$ za PVA/CS mješavine različitih sastava prikazane su u tablici 6.1. Najveći porast intenziteta relaksacije primijećen je porastom udjela CS s 5 na 20 % (razlika 11,8 %). Povećanjem udjela CS s 20 na 35 %, porast intenziteta relaksacije je veoma mali (razlika 1,6 %). U spektru je također primijećeno da hitozan proširuje relaksacijski vrh, što ukazuje na heterogenu strukturu.

Tablica 6.1 Temperature početka, maksimuma i završetka α relaksacije te vrijednosti intenziteta α relaksacije $\tan \delta_{\max}$ PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)

Materijal	α relaksacija			
	Početak	Maksimum	Završetak	$\tan \delta_{\max}$
PVA	74,8 °C	103,8 °C	168,5 °C	0,252
PVA/CS1	75,1 °C	105,3 °C	176,0 °C	0,269
PVA/CS2	75,1 °C	114,6 °C	185,1 °C	0,305
PVA/CS3	77,1 °C	117,2 °C	189,5 °C	0,310

Na slici 6.3 prikazan je DMA spektar PVA/CS mješavina različitih sastava, koji pokazuje ovisnost modula pohrane E' o temperaturi. Modul pohrane je mjera krutosti materijala [172]. U prikazanom spektru vidi se da je u staklastom stanju E' svih materijala visok. U tom području E' je puno viši od E'' , što znači da je mnogo više energije pohranjeno u materijalu, nego što se

izgubi periodičnim deformacijama. Uslijed cikličkog gibanja, s povećanjem temperature, dolazi do naglog pada E' , i to za nekoliko redova veličine, što odgovara staklastom prijelazu polimernog materijala.



Slika 6.3 Ovisnost modula pohrane E' o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)

Iz prikazanog spektra vidljivo je da se najveći pad modula odvija pri temperaturama oko 75 °C što odgovara početku relaksacije u $\tan \delta$ spektru. U tom temperaturnom području, dodatkom CS raste E' , što ukazuje na porast krutosti sustava. Ovi rezultati porasta E' podudaraju se s porastom temperature staklišta.

U početku ispitivanja, E' mješavina PVA/CS1 i PVA/CS3 je za 600 MPa niži u odnosu na modul čistog PVA (razlika 8,6 i 9,8 %), dok je modul mješavine PVA/CS2 viši za 150 MPa (razlika 3,6 %). Dakle, dodatkom 20 % CS raste krutost PVA u staklastom stanju, dok se kod masenog udjela 35 % krutost u staklastom stanju smanjuje. To se može objasniti činjenicom da molekule CS narušavaju kompaktnu strukturu PVA, tj. s porastom udjela CS u mješavini struktura postaje sve grublja i pojavljuju se područja nekompatibilnosti [160].

U tablici 6.2 prikazane su vrijednosti E' za sve materijale pri sobnoj temperaturi (25 °C), pri temperaturi početka relaksacije (75 °C), te pri srednjoj vrijednosti temperatura maksimuma relaksacije (110 °C).

Tablica 6.2 Modul pohrane PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3), pri karakterističnim temperaturama

Materijal	<i>E'</i> , MPa		
	25 °C	75 °C	110 °C
PVA	6359,6	2514,0	317,4
PVA/CS1	5813,3	2395,8	319,2
PVA/CS2	6597,6	4146,2	593,7
PVA/CS3	5732,6	3118,1	476,4

S porastom temperature (u području α relaksacije) E' svih filmova značajno pada, no kod mješavina koje sadrže 20 i 35 % CS pad E' je puno blaži u odnosu na pad kod čistog PVA, što također dokazuje da dodatkom CS dolazi do povećanja krutosti sustava. Primjerice, E' mješavine s 5 % CS na početku ispitivanja niži je od E' čistog PVA. S porastom temperature ta se razlika značajno smanjuje, do temperature 90 °C, kada oba uzorka poprimaju isti E' . Isto tako, E' mješavine s 35 % CS je na početku ispitivanje niži od E' čistog PVA. Pri temperaturi 62 °C moduli pohrane oba uzorka su jednaki, a nakon te temperature E' mješavine s 35 % CS je viši, nego kod čistog PVA. Pri temperaturi 90 °C modul pohrane ove mješavine je za 560 MPa veći od E' čistog PVA.

U gumastom stanju sve PVA/CS mješavine imaju viši E' od čistog PVA, pri čemu ta razlika kod mješavine s 5 % CS iznosi samo 1,8 MPa. Mješavina s 20 % CS pokazuje najviši E' od svih materijala i to u cijelom temperaturnom području, i u staklastom i u gumastom stanju (razlika 40 – 45 % u odnosu na čisti PVA). Pri temperaturi početka α relaksacija (75 °C) modul pohrane čistog PVA iznosi 2514 MPa, dok je kod uzorka s 20 % CS modul pohrane veći za 65 % (4146 MPa). U literaturi se upravo omjer PVA i CS 80:20, navodi kao najpovoljniji u pogledu mehaničkih svojstava [157], [166]. Pri tom omjeru filmovi su dovoljno čvrsti, a još uvijek posjeduju dobru fleksibilnost, dok se daljnjim porastom udjela CS pojavljuju područja nekompatibilnosti, o čemu svjedoče i brojne SEM analize PVA/CS mješavina. Analizom mnogih SEM mikroskopskih slika iz literature vidi se da su PVA i hitozan dobro raspršeni u omjeru (75:25) i tvore homogenu mješavinu. Smanjenjem udjela PVA, smanjuje se homogenost smjese te se uočavaju male i velike mrlje (engl. *spots*) u strukturi [148]. U radu [150] uočeno je da s porastom koncentracije CS u mješavini, sve više dolazi do razdvajanja faza i čestice CS postaju sve veće. Sustavi do 20 % CS pokazali su viši stupanj kompatibilnosti te su korišteni

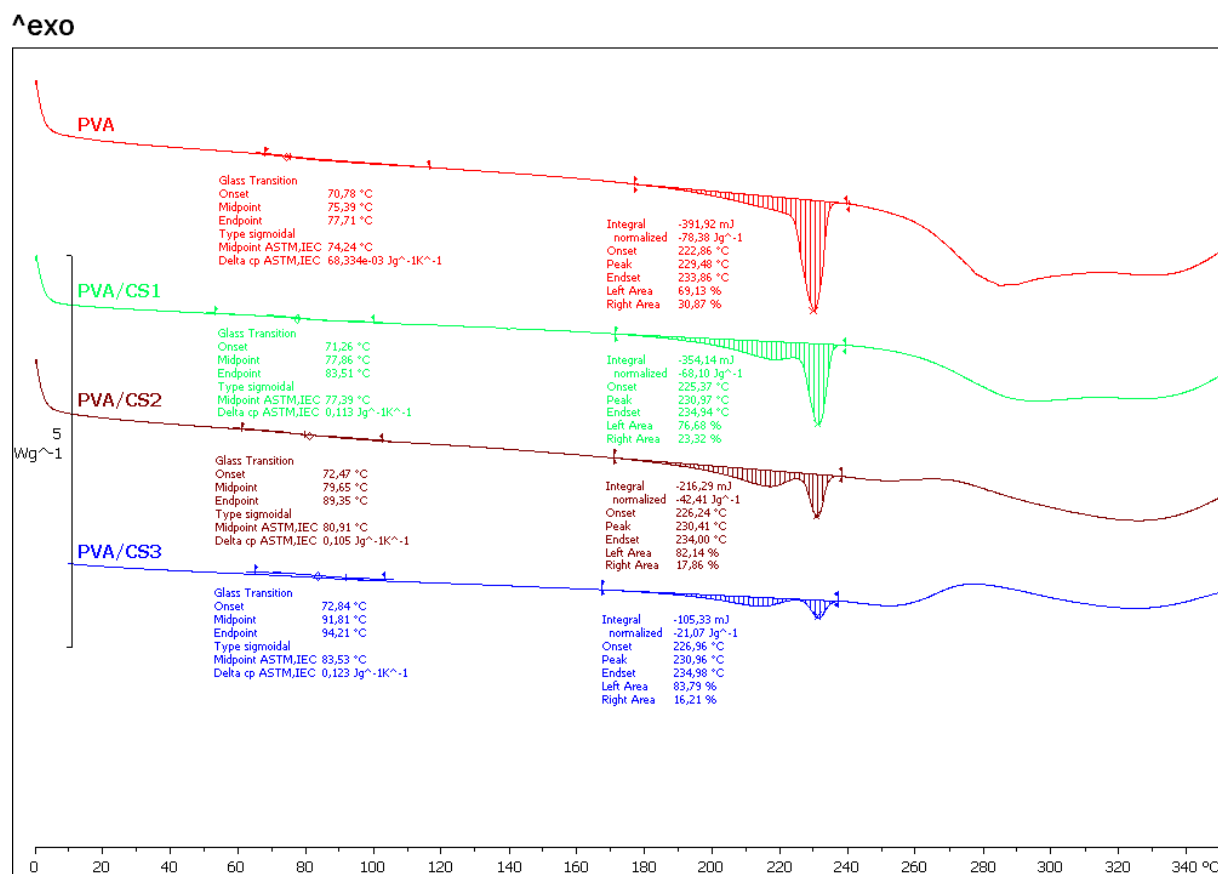
kao optimalni sastavi za dobivanje materijala zadovoljavajućih svojstava. U istraživanju [162] primijećene su zatvorene pore na gornjoj površini PVA/CS filma (omjera 50:50), što ukazuje na lošu kompatibilnost između PVA i CS u tom omjeru. Dodatkom CS raste poroznost strukture i pore postaju sve veće [168], [188]. U radu [146] analizirane su strukture PVA/CS mješavina koje sadrže 20, 25 i 30 % CS. Mješavine s 20 i 25 % CS pokazale su odličnu kompatibilnost i kompaktnu strukturu bez razdvajanja faza. Međutim, kod PVA/CS mješavina s 30 % CS, pojavila su se gruba područja u strukturi, zato što molekule CS narušavaju kompaktnu strukturu PVA. Sva ova istraživanja dokazuju da se s porastom udjela CS iznad 25 % smanjuje kompatibilnost između PVA i CS što može objasniti promjene u DMA spektru za uzorke mješavina koje sadrže 35 % CS.

U mehaničkom spektru PVA/CS mješavina, vidljiv je samo jedan vrh koji se nalazi u području između staklišta PVA i CS, što ukazuje na dobru mješljivost i kompatibilnost ovih materijala. Kako se u dijagramu na slici 6.2 vrhovi u spektru u velikoj mjeri preklapaju, lako ih je usporediti. Vidljivo je da je s visokotemperaturne strane došlo do širenja vrha za mješavinu s 35 % CS, što je vjerojatno posljedica razdvajanja faza. Staklište se mijenja s promjenom sastava mješavine što je u skladu s literaturnim podacima [176].

6.1.3. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije PVA/CS filmova

DSC analiza PVA/CS filmova, provedena je kako je opisano u poglavlju 5.10.2. Rezultati su prikazani u termogramu dobivenom u drugom ciklusu zagrijavanja (slika 6.4). Krivulje su međusobno pomaknute kako bi se olakšala prezentacija rezultata.

Na sve četiri krivulje pojavljuju se dvije endotermne promjene. Prva endotermna promjena u temperaturnom rasponu 75 – 85 °C povezana je sa staklastim prijelazom PVA. Druga endotermna promjena u području temperatura oko 230 °C odnosi se na taljenje PVA. Na temelju provedene analize dobivenog termograma određene su vrijednosti staklišta, tališta i entalpije taljenja pojedinih filmova (tablica 6.3).



Slika 6.4 DSC termogram PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)

Iz slike 6.4 vidljivo je da s povećanjem udjela CS u mješavini raste staklište PVA. To se slaže s interakcijama PVA i CS, kroz formiranje vodikovih veza, koje rezultiraju povećanjem T_g [157]. Povećanje jakosti međumolekulskih sila, potvrđuje da CS povećava krutost PVA. Dodatkom CS potrebna je veća energija da bi se pokrenulo gibanje makromolekula. Sve krivulje pokazuju samo jedan staklasti prijelaz što ukazuje na dobru mješljivost PVA i CS. Osim postojanja jednog staklastog prijelaza, kompatibilnost dvaju polimera podrazumijeva i da je staklište mješavine između temperatura staklastog prijelaza čistih polimera. Dobiveni porast T_g u mješavinama također ukazuje na dobru mješljivost ovih polimera [157].

U mnogim literaturnim izvorima navedeno je da s povećanjem udjela CS u mješavini pada talište PVA, što je jasni pokazatelj smanjenja stupnja kristalnosti PVA [143], [157], [158]. Smanjenje tališta s povećanjem sadržaja CS u mješavini sugerira da je narušena uređena struktura PVA i da postoje vodikove veze između dva polimerna lanca koje utječu na uređeni raspored molekula PVA u mješavini [143]. Usporedba rezultata DSC mjerenja različitih PVA/CS filmova, pokazuje da s povećanjem udjela CS u mješavini vrh endotermne krivulje taljenja nema značajnijih pomaka u temperaturi. Ako se dobivene vrijednosti zaokruže na cijeli

broj, svi se rezultati nalaze unutar jednog stupnja, što je za polimere jako mala promjena i to se ne uzima u obzir. Sličan rezultat zabilježen je u radu [162] u kojem je talište PVA/CS mješavine s čak 50 % CS u strukturi, bilo niže za samo 0,74 °C u odnosu na čisti PVA. Dodatkom CS talište se ne mijenja značajno, ali se smanjuje entalpija taljenja mješavine (površina ispod krivulje). Smanjenje entalpije taljenja mješavine je očekivano zbog smanjenja udjela PVA u mješavini. Kako bi se provjerilo da li je smanjenje entalpije taljenja samo posljedica smanjenja udjela PVA u mješavini, dobivena entalpija taljenja mješavine (J po gramu mješavine) podijeljena je s količinom (masom) PVA u 1 gramu uzorka, kako bi se analizirala samo promjena entalpije taljenja PVA ($\Delta H_{m(PVA)}$) (tablica 6.3). Analizom dobivenih vrijednosti uočava se da se dodatkom CS smanjuje entalpija taljenja PVA. To smanjenje entalpije taljenja PVA, s porastom udjela CS u mješavini, potvrđuje da hitozan smanjuje kristalnost PVA. Hitozan ne djeluje nukleacijski, već narušava uređenu kristalnu strukturu PVA, povećavajući time udio amorfne faze u strukturi. S druge strane, s povećanjem udjela PVA u mješavini endotermni vrh taljenja postaje veći i oštiji. Smanjenje stupnja kristalnosti i tališta smatra se mjerom kompatibilnosti mješavine [15], [157], [158]. Dodatkom CS primijećeno je i širenje područja staklastog prijelaza, kao i područja taljenja što ukazuje na heterogenost sustava.

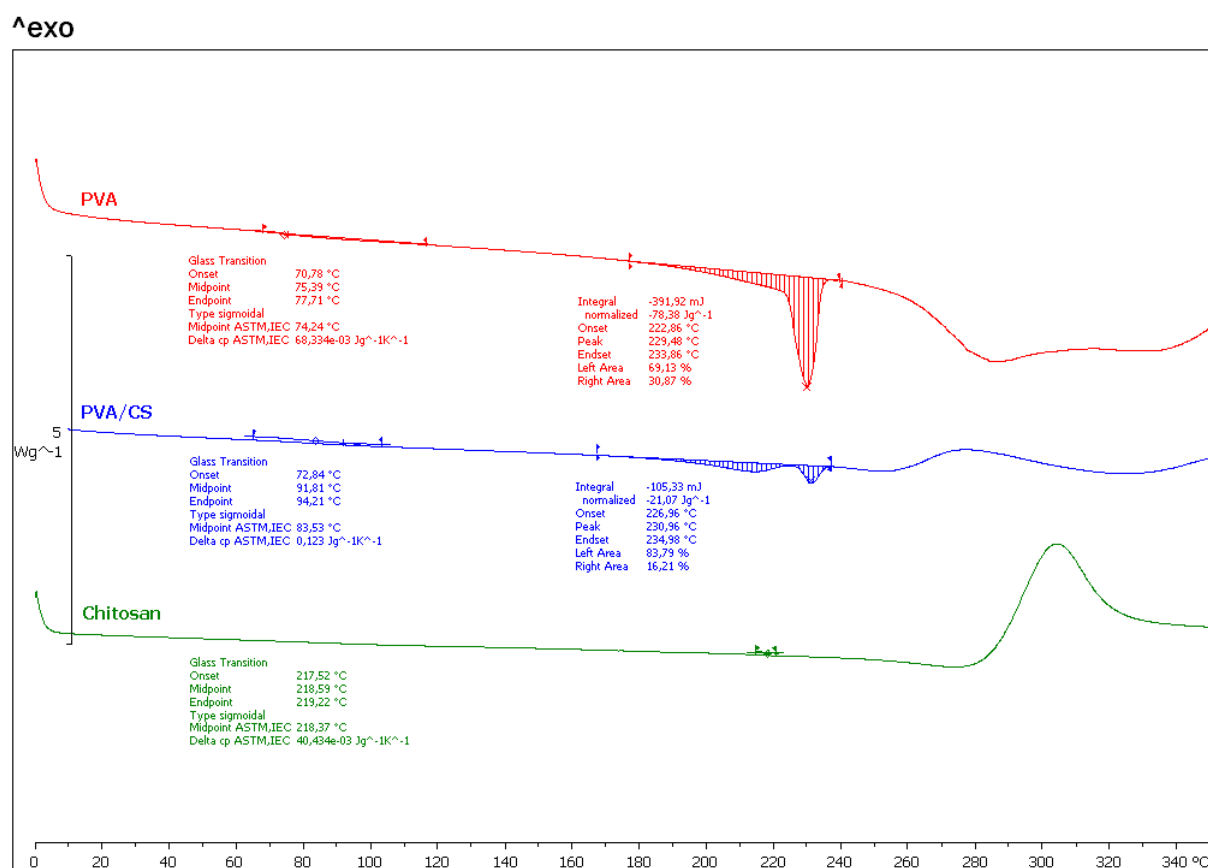
Tablica 6.3 Staklište, talište i entalpija taljenja PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3), dobiveni DSC analizom

Materijal	T_g , °C	T_m , °C	ΔH_m , J g ⁻¹	$\Delta H_{m(PVA)}$, J g ⁻¹
PVA	74,24	229,48	78,38	78,38
PVA/CS1	77,39	230,97	68,10	71,68
PVA/CS2	80,91	230,41	42,41	53,01
PVA/CS3	83,53	230,96	21,07	32,41

DSC analizom potvrđeni su rezultati DMA analize. Potvrđeno je da CS pomiče staklište PVA u više temperature te da mu smanjuje stupanj kristalnosti. Iako s porastom udjela CS, nije vidljiv pomak tališta PVA u niže vrijednosti, vidi se smanjenje entalpije taljenja koje dokazuje da CS smanjuje kristalnost PVA. Osim toga, smanjenje kristalnosti PVA s dodatkom CS dokazano je i DMA analizom, koja je puno osjetljivija od DSC analize.

Osim na tankim PVA/CS filmovima, DSC mjerenja provedena su i na uzorcima prahova čistog CS i čistog PVA u svrhu određivanja njihovih staklišta i tališta. Rezultati mjerenja prikazani su u termogramu na slici 6.5. Termogram prikazuje krivulje za prah čistog PVA, za prah čistog

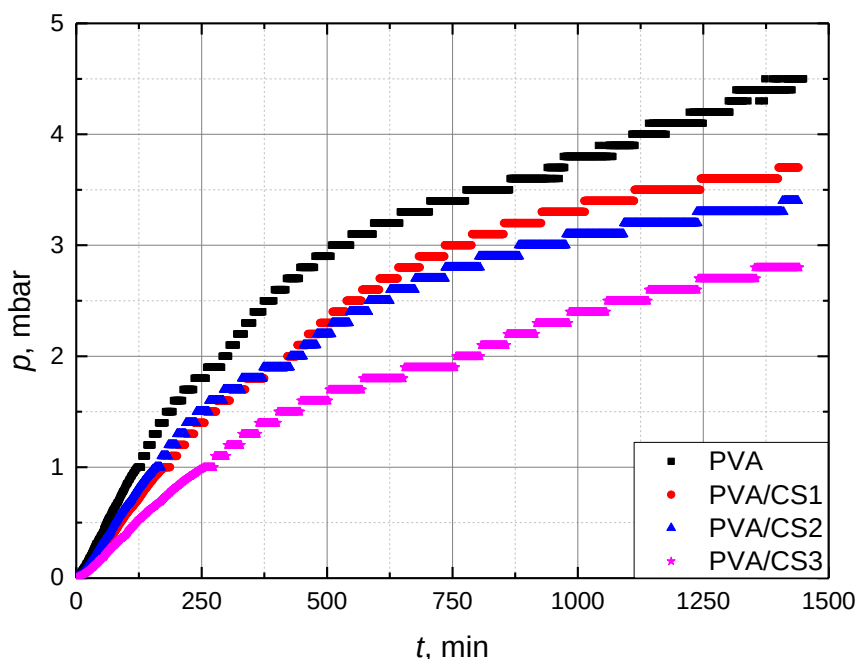
CS te za PVA/CS film s 35 % CS. Kod čistog CS, staklište nije jasno uočeno, vjerojatno zbog snažnih vodikovih veza između polisaharidnih makromolekulskih lanaca [168]. U literaturi postoje različiti podaci za staklište hitozana, no većina izvora se slaže da ona iznosi oko 220 °C [293]. Isto tako, nije otkriveno ni talište čistog hitozana s obzirom da polisaharidi ne pokazuju točno određeno talište već dolazi do njihove postupne razgradnje. Široki egzotermni vrh hitozana pri 300 °C odgovara toplinskoj degradaciji hitozana [163]. Čisti PVA jasno je pokazao staklište T_g i talište T_m , pri 75, odnosno 229 °C. Kod PVA/CS mješavine uočava se jedan staklasti prijelaz, a T_g se nalazi između T_g PVA i CS, što je dobar pokazatelj mješljivosti sustava. Krivulja PVA/CS mješavine također pokazuje da se dodatkom hitozana smanjuje entalpija taljenja PVA, zbog interakcije između PVA i hitozana. Vrh endotermne krivulje taljenja postaje manji sa smanjenjem udjela PVA u mješavini.



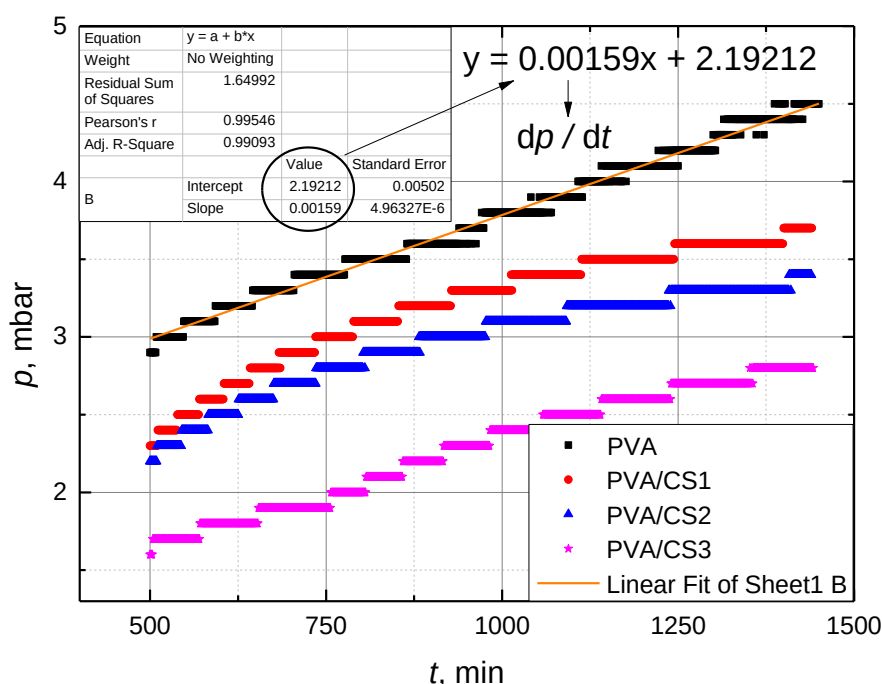
Slika 6.5 DSC termogram praha čistog PVA, praha čistog CS te PVA/CS filma s masenim udjelom CS od 35 %

6.1.4. Rezultati mjerenja permeabilnosti PVA/CS filmova

S ciljem analize utjecaja hitozana na permeabilnost PVA filmova, provedeno je mjerenje permeacije dušika kroz PVA/CS filmove, različitih udjela hitozana. Permeacija je ispitana ranije objašnjenom *time-lag* metodom. Za svaku vrstu materijala provedena su po tri mjerenja kako bi se dobila dobra ponovljivost. Važno je napomenuti da na početku mjerenja nije vidljivo područje kašnjenja (tzv. *time-lag*) gdje ne dolazi trenutno do prolaska plina kroz film, već prvo dolazi do adsorpcije plina s visokotlačne strane sustava, zatim sorpcije i u konačnici desorpcije na niskotlačnoj strani sustava. Stoga je promatrano samo stacionarno područje, gdje je ostvaren linearni prirast tlaka. Rezultati mjerenja permeacije prikazuju su grafički, te je na temelju podataka dobivenih iz grafa izračunata permeabilnost. Na slici 6.6 prikazani su rezultati mjerenja permeabilnosti za filmove od svake vrste PVA/CS mješavine. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da se do linearnog područja dolazi nakon otprilike 500 minuta od početka ispitivanja, stoga je za daljnju analizu promatrano samo to područje. Permeabilnost je računata prema formuli 5.17, navedenoj u poglavlju 5.10.6. Gradijent dp/dt , u izrazu 5.17, određuje se iz dobivenih grafova ovisnosti tlaka niskotlačne strane sustava o vremenu. Način određivanja gradijenta dp/dt prikazan je na primjeru rezultata mjerenja permeabilnosti uzorka PVA filma (crna krivulja) na slici 6.7.



Slika 6.6 Rezultati mjerenja permeabilnosti PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)



Slika 6.7 Prikaz određivanja gradijenta dp/dt linearnom regresijom tlakova dobivenih kao rezultat mjerenja permeabilnosti PVA filma

Na identičan način određeni su gradijenti dp/dt za sve filmove. U tablici 6.4 navedene su vrijednosti gradijenta dp/dt za sve PVA/CS filmove različitih sastava, kao i ostali parametri potrebni za izračun permeabilnosti (tlakovi visokotlačne i niskotlačne strane sustava p_1 i p_2 te debljine filmova l). U zadnjem stupcu tablice prikazane su izračunate vrijednosti permeabilnosti P , za svaki film. Za svaku skupinu materijala prikazana je srednja vrijednost permeabilnosti, dobivena na temelju tri ponovljena mjerenja, te standardna devijacija.

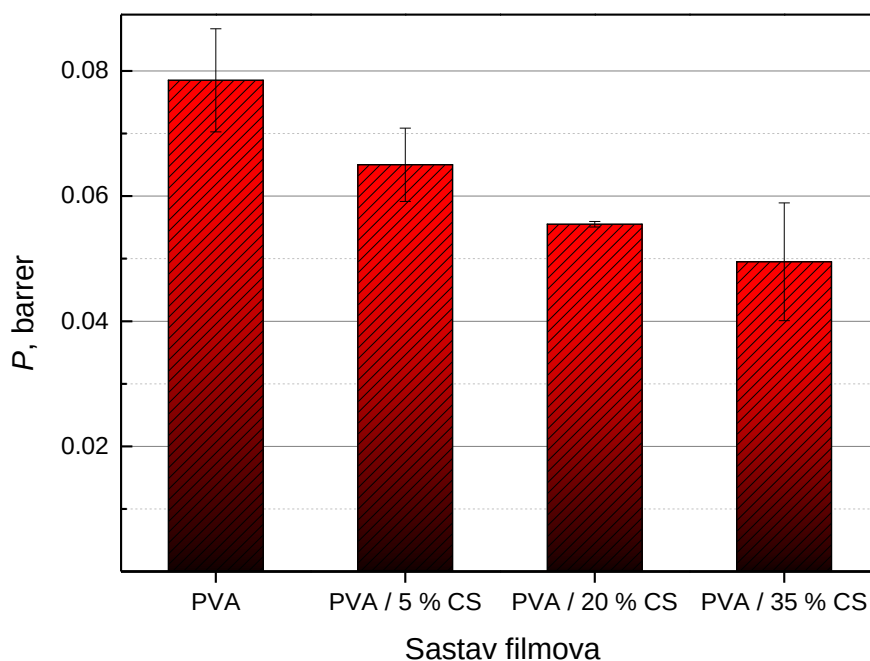
Tablica 6.4 Izračunate vrijednosti permeabilnosti PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3) te ulazni parametri potrebni za njeno računanje

Materijal	dp/dt , mbar min ⁻¹	p_1 , bar	p_2 , bar	l , μm	P , barrer
PVA_1	$0,00166 \pm 4,76 \cdot 10^{-6}$	1,843	$3,1 \cdot 10^{-6}$	110	0,0777
PVA_2	$0,00140 \pm 1,18 \cdot 10^{-5}$	1,708	$3,6 \cdot 10^{-6}$	110	0,0707
PVA_3	$0,00159 \pm 5,11 \cdot 10^{-6}$	1,861	$5,8 \cdot 10^{-6}$	110	0,0871
				$\bar{x}$	0,0785
				S	0,0082
PVA/CS1_1	$0,00116 \pm 5,81 \cdot 10^{-6}$	1,856	$3,2 \cdot 10^{-6}$	120	0,0588
PVA/CS1_2	$0,00132 \pm 1,16 \cdot 10^{-5}$	1,882	$4,6 \cdot 10^{-6}$	120	0,0660
PVA/CS1_3	$0,00153 \pm 7,16 \cdot 10^{-6}$	1,873	$7,2 \cdot 10^{-6}$	110	0,0704
				$\bar{x}$	0,0650
				S	0,0058
PVA/CS2_1	$0,00111 \pm 1,16 \cdot 10^{-5}$	1,739	$5,4 \cdot 10^{-6}$	110	0,0550
PVA/CS2_2	$0,00111 \pm 9,67 \cdot 10^{-6}$	1,871	$3,4 \cdot 10^{-6}$	120	0,0558
PVA/CS2_3	$0,00118 \pm 3,80 \cdot 10^{-6}$	1,873	$5,3 \cdot 10^{-6}$	120	0,0557
				$\bar{x}$	0,0555
				S	0,0004
PVA/CS3_1	$0,00089 \pm 8,05 \cdot 10^{-6}$	1,863	$3,6 \cdot 10^{-6}$	120	0,0449
PVA/CS3_2	$0,00088 \pm 7,71 \cdot 10^{-6}$	1,865	$3,9 \cdot 10^{-6}$	120	0,0434
PVA/CS3_3	$0,00120 \pm 9,10 \cdot 10^{-6}$	1,870	$4,6 \cdot 10^{-6}$	120	0,0604
				$\bar{x}$	0,0495
				S	0,0094

Na temelju izračunatih permeabilnosti, može se zaključiti da se dodatkom hitozana poboljšavaju barijerna svojstva PVA filmova na dušik. S obzirom da u literaturi nema dostupnih podataka o permeaciji dušika kroz PVA/CS filmove rezultati su uspoređeni s permeacijom kisika, koji je također nepolaran kao i dušik. Polarnost plinova određuje njihovu topljivost u polimeru, a permeabilnost je direktno proporcionalna topljivosti. Rezultati istraživanja [146], [162], [294], pokazali su da se dodatkom hitozana povećava permeacija kisika, no u ovom

istraživanju dobiveni su suprotni rezultati (slika 6.8) koji su pak u skladu s rezultatima drugih istraživanja, koji potvrđuju poboljšanje barijernih svojstava PVA dodatkom hitozana. U istraživanju [295], uočeno je značajno poboljšanje permeabilnosti kisika s porastom udjela PVA u PVA/CS filmovima. U tom istraživanju objašnjeno je da bi se molekule kisika, kao nepolarne molekule, u većoj mjeri otopile u manje polarnom polimeru, pa bi manje polarni film imao veću permeabilnost, zbog veće sorpcije kisika. Kada se PVA doda u matricu CS, polarnost matrice je oslabljena zbog smanjenja količine $-NH_2$ i $-OH$ skupina. Kao rezultat toga, filmovi PVA/CS mješavina pokazali su lošija barijerna svojstva s porastom udjela PVA.

U istraživanju [296], dodatkom hitozana, permeacija kisika kroz PVA filmove smanjivala se sve do omjera 50:50, nakon čega se s daljnjim porastom udjela hitozana, permeacija kisika ponovno povećavala. Dakle, najniža permeabilnost, tj. najbolja barijerna svojstva uočena su kod PVA/CS mješavina podjednakih omjera. Razlog tome može se pripisati visokim učincima umrežavanja nastalim međumolekulskim vodikovim vezama između molekula CS i PVA pri tom omjeru.



Slika 6.8 Utjecaj dodatka CS na permeabilnost PVA filmova; podaci su reprezentativni za rezultate ponovljenih pokusa ($n = 3$) i izraženi su kao srednja vrijednost

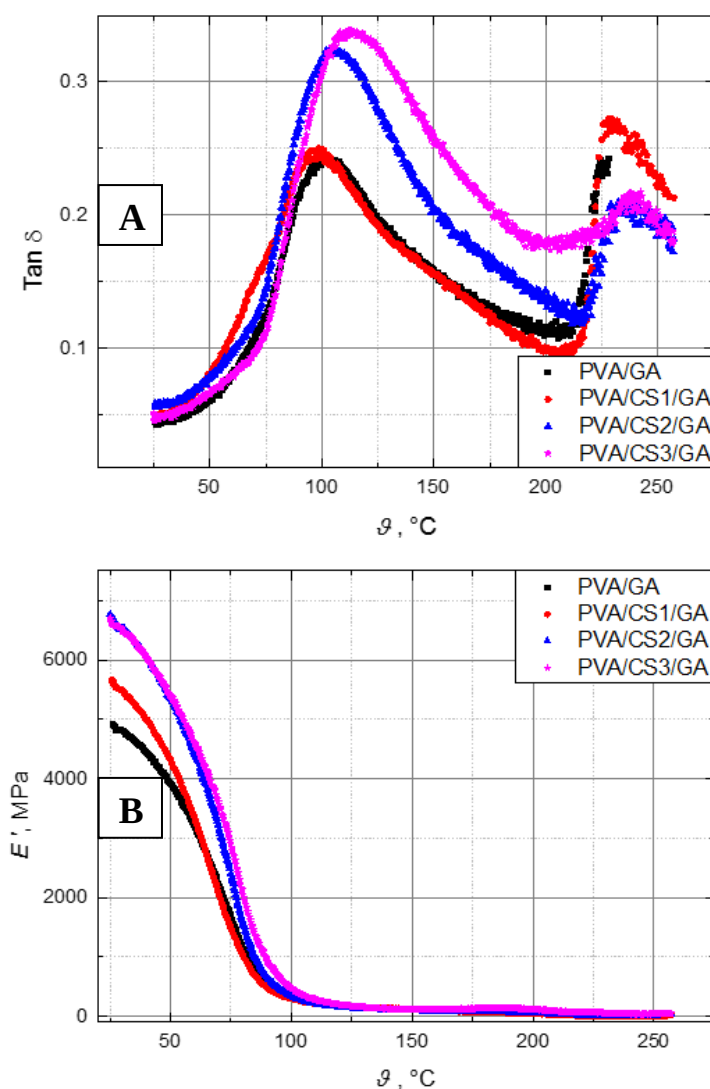
6.2. Rezultati karakterizacije umreženih PVA/CS filmova

6.2.1. Rezultati dinamičko-mehaničke analize umreženih PVA/CS filmova

DMA analiza prikladna je i za praćenje utjecaja umrežavanja na strukturu materijala. Umrežavanje ima veliki utjecaj na dinamičko-mehanička svojstva materijala, osobito u području staklastog prijelaza (α relaksacija). Općenito, u mehaničkom spektru s porastom stupnja umreženosti, staklasti prijelaz se odvija na širem temperaturnom području, pad E' s porastom temperature je znatno smanjen, a vrh $\tan \delta$ krivulje je niži (intenzitet prigušenja je smanjen) i pomaknut prema višim temperaturama [40].

Dodatkom umrežavala javljaju se dva suprotna, konkurentska efekta u strukturi materijala. S jedne strane, povećava se udio amorfne faze koja doprinosi α relaksaciji. Isto tako, raste udio slobodnog volumena u strukturi, što za posljedicu ima smanjenje krutosti sustava. S druge strane, dodatkom umrežavala, mobilnost unutar amorfne faze je otežana zbog umreženosti. Iz tog razloga, ovisno o količini umrežavala i udjelu amorfne strukture u materijalu, umrežavalo može imati različiti utjecaj na intenzitet relaksacije. Velika količina umrežavala smanjuje fleksibilnost, dok je mala količina umrežavala može čak i povećati.

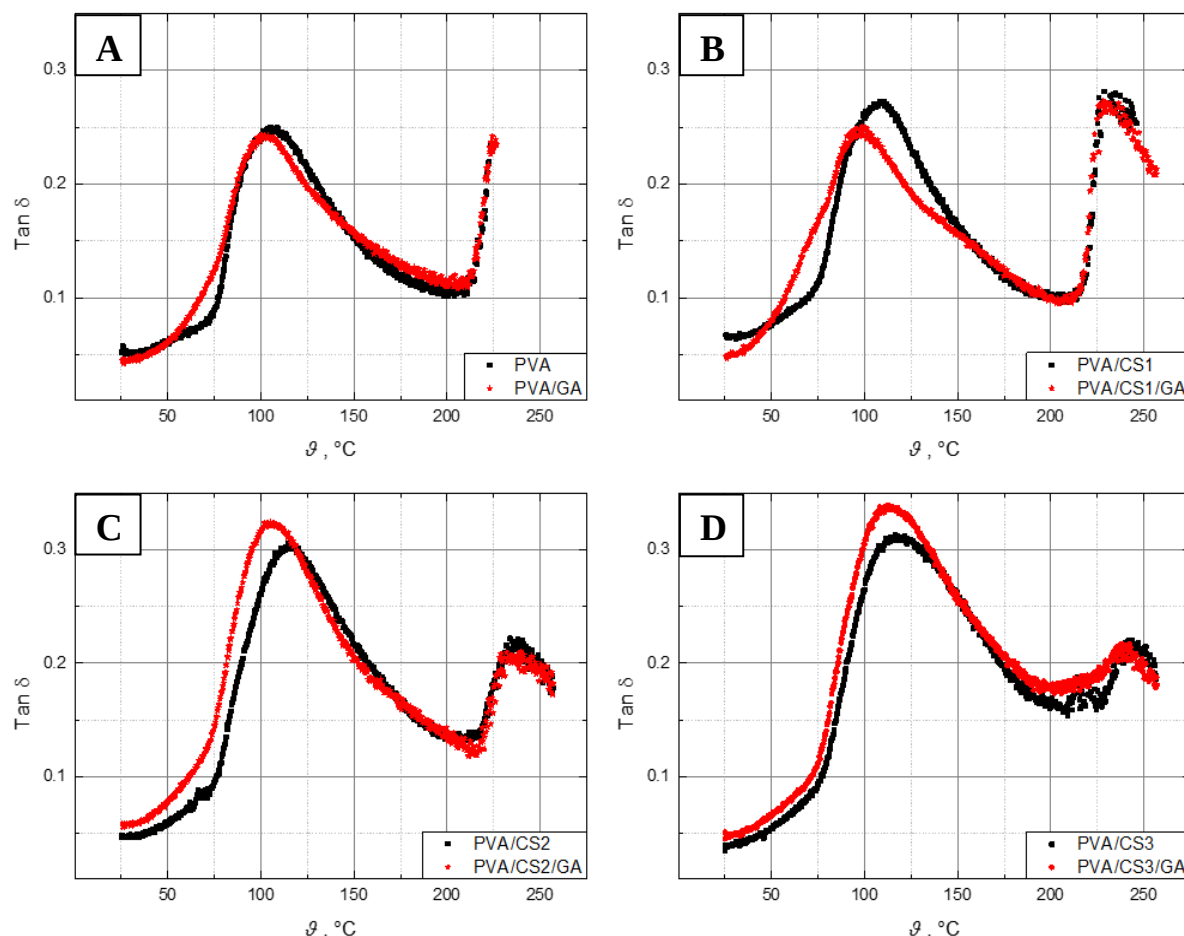
Na slici 6.9 prikazani su DMA spektri faktora prigušenja $\tan \delta$ i modula pohrane E' u ovisnosti o temperaturi, svih umreženih PVA/CS filmova zajedno.



Slika 6.9 DMA spektr svih umreženih PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3); (A) faktor prigušenja $\tan \delta$ u ovisnosti o temperaturi; (B) modul pohrane E' u ovisnosti o temperaturi

Na prikazanim spektrima vidljivo je da s porastom udjela CS u strukturi, umreženi filmovi prate isti trend kao što je to bio slučaj kod neumreženih filmova. S porastom udjela CS raste intenzitet relaksacije, zbog većeg udjela amorfnе faze u strukturi. Isto tako, s porastom udjela CS staklište PVA raste, što ukazuje na porast krutosti sustava, odnosno degradaciju mehaničkih svojstava. Porast krutosti umreženih filmova i u staklastom i u gumastom stanju, s porastom udjela CS, uočava se i u spektru modula pohrane. U DMA spektru umreženih PVA/CS filmova također se uočava da najveći rast modula pohrane i intenziteta relaksacije pokazuje povećanje masenog udjela CS s 5 na 20 %, dok je taj rast pri povećanju masenog udjela CS s 20 na 35 %, minimalan. S porastom udjela CS širi se relaksacijski vrh što ukazuje na porast heterogenosti sustava.

Na slici 6.10 prikazani su DMA spektri ovisnosti faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi, za umrežene i neumrežene uzorke PVA/CS filmova različitih sastava.



Slika 6.10 Faktor prigušenja $\tan \delta$ u ovisnosti o temperaturi umreženih i neumreženih filmova PVA sa sljedećim masenim udjelima hitozana: (A) 0 %, (B) 5 %, (C) 20 %, (D) 35 %

Analizom dobivenih spektara uočeno je da se dodatkom umrežavala (GA) staklasti prijelaz (kod svih filmova) odvija u nižem temperaturnom intervalu, što znači da je došlo do pada krutosti sustava, odnosno povećanja njegove fleksibilnosti. Iz samih početaka krivulja vidi se da relaksacija umreženih materijala počinje pri nižim temperaturama, što znači da je potrebno manje energije da se pokrene gibanje makromolekula, zbog većeg udjela slobodnog volumena. Općenito, u većini slučajeva staklište umrežavanjem raste, jer umrežavanje povećava krutost polimera. Kod PVA, hidroksilne skupine, vodikovim vezama doprinose krutosti polimera. Kada se broj hidroksilnih skupina umanjuje, umrežavanjem ili grananjem zbog cijepljenja molekula umrežavala, međumolekulske vodikove veze oslabljuju, a krutost se smanjuje, zato što umrežavalo inducira manju krutost od vodikove veze [109]. Dodatkom umrežavala jake vodikove veze zamjenjuju se s umreženjima, čime se smanjuje kristalnost PVA te raste udio

slobodnog volumena. Kao posljedica toga, umreženi PVA može imati fleksibilniju strukturu, a samim time i niže staklište od neumreženog PVA.

Iz rezultata DMA analize vidljivo je da dodatkom GA čistom PVA, nema neke značajne promjene maksimuma relaksacije, ali je razlika primijećena u temperaturi početka relaksacije, koja je puno niža kod umreženog PVA filma.

Kod PVA/CS filmova fleksibilnost umreženih filmova se također povećava, ali je razlika između umreženih i neumreženih filmova manja. S povećanjem udjela CS u strukturi smanjuje se razlika temperatura početka i maksimuma relaksacije između umreženih i neumreženih filmova, što znači da dodatak umrežavala ima puno veći utjecaj na sustave koji su u neumreženom obliku skloniji kristalizaciji, tj. sustave s većim udjelom PVA. Kod PVA/CS1 filmova, također je primijećen pomak početka relaksacije umreženog filma u niže temperature. Ova mješavina sadrži mali udio CS (5 %) što znači da struktura još uvijek ima visoki udio kristalne (uređene) strukture koja je zbijena. Dodatkom umrežavala povećava se udio slobodnog volumena koji doprinosi fleksibilnosti. Kod umreženih filmova PVA i PVA/CS1 početak krivulje je promijenjen u odnosu na neumrežene filmove što znači da su segmenti koji sudjeluju u relaksacijskim procesima pri nižim temperaturama zahvaćeni strukturnim promjenama. Dodatkom umrežavala vjerojatno je došlo do reakcije grananja cijepljenjem molekula umrežavala koje se počinju gibati pri nižim vrijednostima temperatura.

Filmovi PVA/CS2 i PVA/CS3 sadrže puno hitozana te imaju veliki udio amorfne faze u strukturi. Osim toga s porastom udjela hitozana raste i udio slobodnog volumena. Zbog velikog udjela amorfne faze i slobodnog volumena kod ovih se filmova dodatkom umrežavala tek neznatno povećava fleksibilnost, osobito na početku relaksacije. Utjecaj umrežavala na smanjenje krutosti materijala puno je izraženiji kod mješavina s manje hitozana u strukturi. Iz rezultata DMA analize vidljivo je da se najmanje razlike između neumreženih i umreženih mješavina, u slučaju temperature maksimuma α relaksacije, javljaju kod čistog PVA te PVA/CS mješavina s najvišim udjelom hitozana. Sve temperature početka i maksimuma α relaksacije umreženih i neumreženih PVA/CS filmova različitih sastava, kao i njihove razlike, prikazane su u tablici 6.5.

Tablica 6.5 Temperature početka i maksimuma α relaksacije umreženih i neumreženih PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)

Materijal	Temperatura početka α relaksacije, °C			Temperatura maksimuma α relaksacije, °C		
	Umreženi	Neumreženi	Razlika	Umreženi	Neumreženi	Razlika
PVA	52,1	74,8	22,7	100,2	105,1	4,9
PVA/CS1	49,3	75,1	25,8	98,6	108,5	9,9
PVA/CS2	69,9	75,1	5,2	105,0	114,6	9,6
PVA/CS3	73,2	77,1	3,9	112,3	116,3	4,0

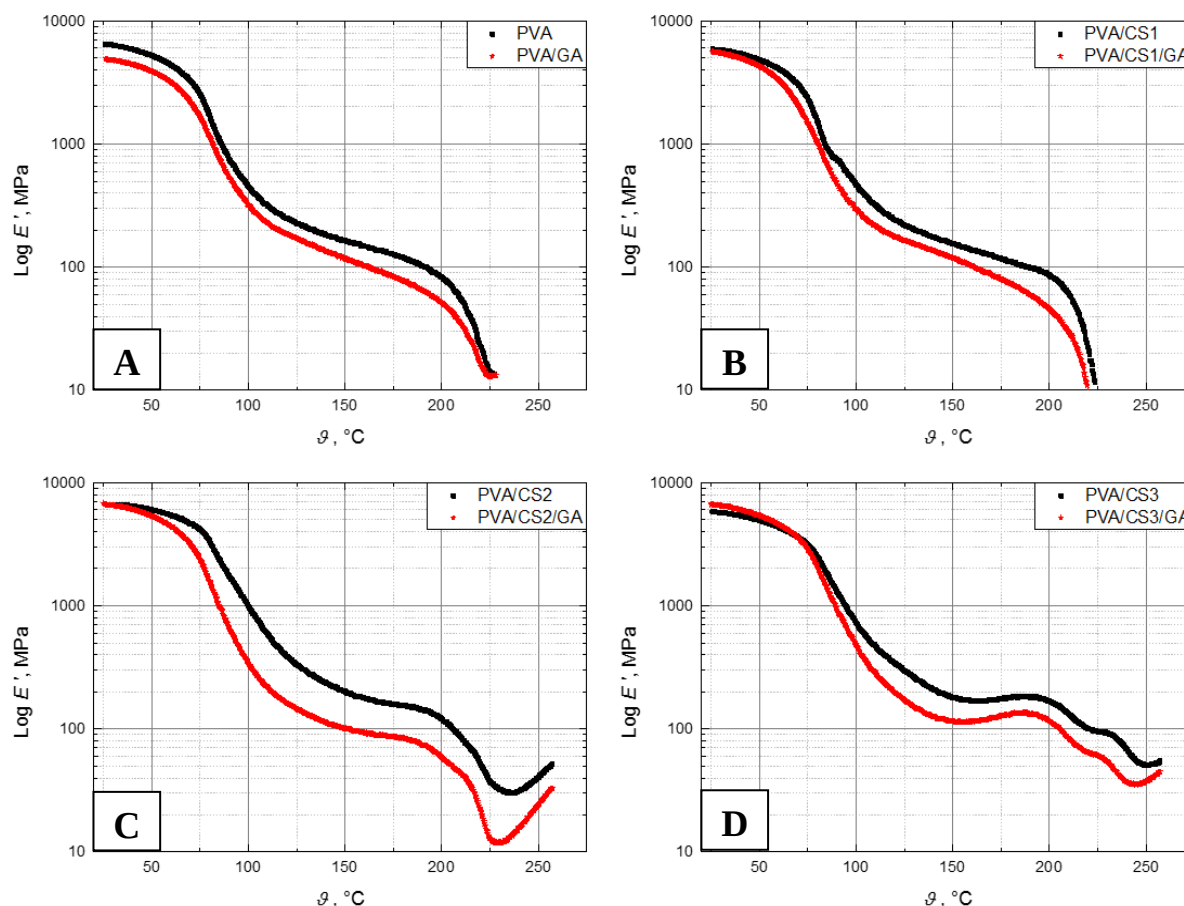
Analizom intenziteta relaksacije pojedinih filmova uočeno je da se kod čistog PVA i PVA/CS1, dodatkom umrežavala, intenzitet relaksacije smanjuje, dok se kod filmova PVA/CS2 i PVA/CS3 povećava (tablica 6.6). Razlog tome su različiti stupnjevi uređenosti strukture i udjeli slobodnog volumena. Molekule PVA, CS i GA imaju sposobnost međusobnog prodiranja i ispreplitanja jedna s drugom, pri čemu nastaju interpenetrirajuće mreže [174]. To međusobno ispreplitanje molekula jako narušava njihov pravilan raspored, smanjujući kristalnost i PVA i hitozana. Prema tome, dodatkom umrežavala, dodatno se poveća udio amorfne strukture koji doprinosi α relaksaciji, a s obzirom na njegovu malu količinu, stupanj umreženosti nije dovoljan da oteža mobilnost makromolekula. Dodatkom umrežavala, u DMA spektru svih filmova uočavaju se širi relaksacijski vrhovi koji ukazuju na porast heterogenosti sustava.

Tablica 6.6 Intenzitet α relaksacije $\tan \delta_{\max}$ umreženih i neumreženih PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)

Materijal	$\tan \delta_{\max}$		
	Umreženi	Neumreženi	Razlika
PVA	0,243	0,250	2,8 %
PVA/CS1	0,250	0,272	8,0 %
PVA/CS2	0,324	0,305	5,8 %
PVA/CS3	0,339	0,313	7,6 %

Na slici 6.11 prikazani su DMA spektri ovisnosti modula pohrane E' o temperaturi, za umrežene i neumrežene PVA/CS filmove različitih udjela hitozana. Analizom prikazanih spektara uočava

se da je E' umreženih materijala općenito niži od E' neumreženih materijala što je u skladu s rezultatima mjerenja faktora prigušenja. Pad E' dokazuje da mala količina umrežavala GA povećava fleksibilnost PVA/CS filmova.

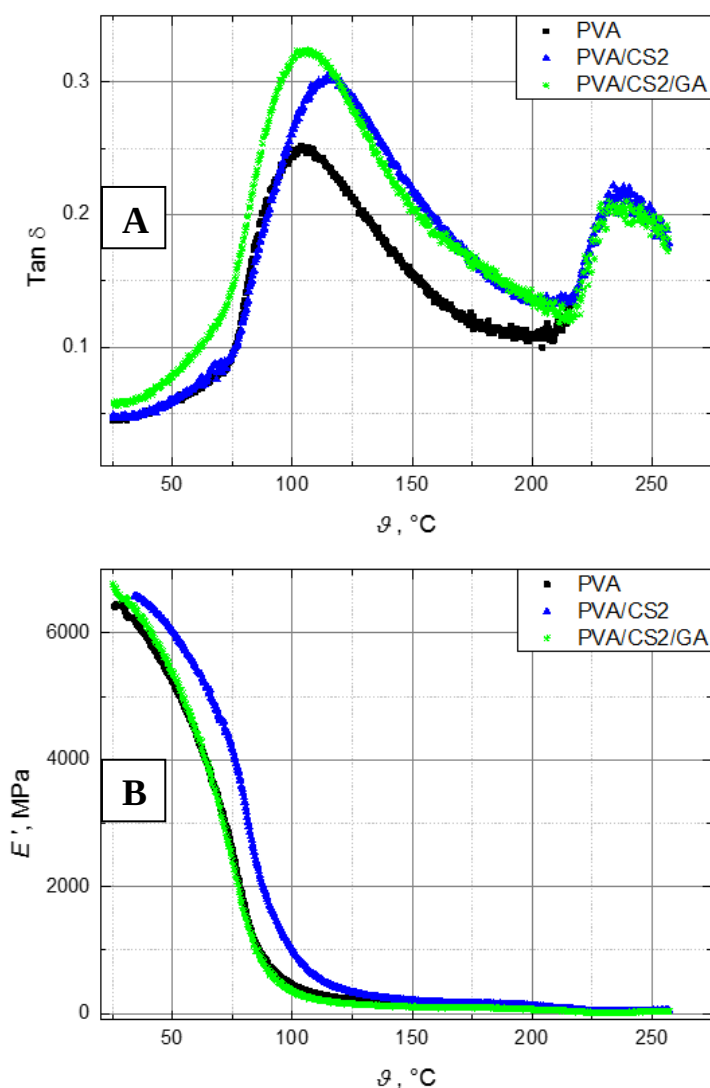


Slika 6.11 Modul pohrane E' u ovisnosti o temperaturi umreženih i neumreženih PVA filmova sa sljedećim masenim udjelima hitozana: (A) 0 %, (B) 5 %, (C) 20 %, (D) 35 %

Analizom staklastog stanja (početnog dijela spektra) vidljivo je da se promjenom masenog udjela hitozana mijenja odnos krutosti umreženih i neumreženih filmova. U staklastom stanju s porastom udjela hitozana u strukturi raste E' umreženih filmova. To ukazuje da hitozan dodatno pospješuje djelovanje umrežavala. Umreženi film čistog PVA u staklastom stanju ima 25 % niži modul od neumreženog PVA filma, kao i film umreženog PVA/CS1 materijala, ali uz manju razliku (4,7%). Kod PVA/CS2 mješavina, umreženi filmovi pokazuju viši E' do temperature 30 °C, nakon čega modul umreženih filmova počinje padati u odnosu na neumrežene filmove. Kod PVA/CS3 mješavina koje imaju najveći udio hitozana, E' umreženih materijala viši je od modula pohrane neumreženih materijala do temperature 70 - 75 °C, što odgovara temperaturom području početka α relaksacije. Tijekom α relaksacije pad modula umreženog PVA/CS3 filma puno je veći od pada modula neumreženog filma, što ukazuje na

veću fleksibilnost umreženog filma. Pri sobnoj temperaturi razlika E' umreženog i neumreženog PVA/CS3 filma iznosi 11,3 % u korist umreženog filma. Više vrijednosti E' umreženih PVA/CS2 i PVA/CS3 filmova u staklastom stanju (pri sobnoj temperaturi) podudaraju se s velikom krhkošću izrađenih PVA/CS2 i PVA/CS3 filmova. U gumastom stanju svi umreženi filmovi pokazuju niži E' od neumreženih filmova, što dokazuje da se dodatkom umrežavala povećava njihova fleksibilnost.

Na slici 6.12 prikazani su DMA spektri faktora prigušenja $\tan \delta$ i modula pohrane E' u ovisnosti o temperaturi za čisti PVA, PVA s dodatkom 20 % CS i PVA s dodatkom 20 % CS koji je dodatno umrežen. Za ovu analizu odabran je film PVA koji sadrži 20 % CS, zato što se omjer PVA i hitozana 80:20 u literaturi često spominje kao omjer koji daje najpovoljnija mehanička svojstva, visoku čvrstoću i zadovoljavajuću fleksibilnost.



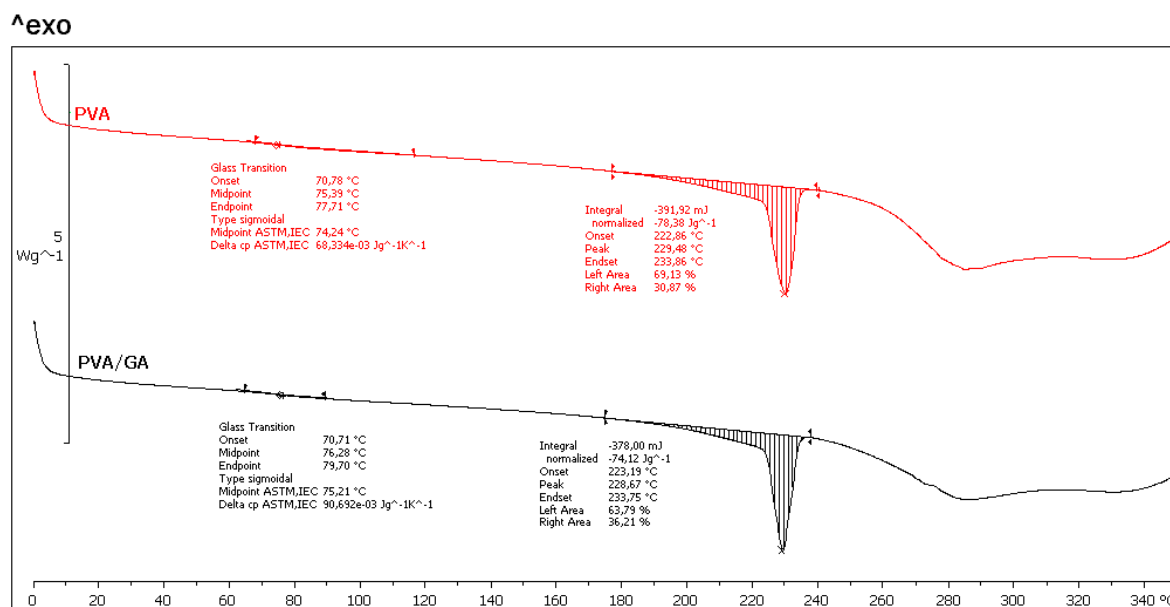
Slika 6.12 DMA spektri filmova čistoga PVA, PVA s masenim udjelom CS od 20 % (CS2) i umreženog PVA s masenim udjelom CS od 20 % (CS2/GA); (A) faktor prigušenja $\tan \delta$ u ovisnosti o temperaturi; (B) modul pohrane E' u ovisnosti o temperaturi

Analizom prikazanog spektra jasno je vidljivo da dodatkom hitozana dolazi do degradacije mehaničkih svojstava PVA, no svojstva je moguće poboljšati dodatkom umrežavala. U spektru koji prikazuje faktor prigušenja u ovisnosti o temperaturi (slika 6.12 A) hitozan pomiče staklište PVA prema višim vrijednostima temperatura, te povećava krutost sustava. Dodatkom umrežavala staklište PVA/CS mješavina se vraća u niže vrijednosti temperatura i povećava se njihova fleksibilnost. Dodatkom hitozana raste intenzitet relaksacije zbog većeg udjela amorfne faze u strukturi, no dodatkom umrežavala moguće je smanjiti mobilnost amorfne faze. Kod mješavina s malim udjelom hitozana, a samim time i malim udjelom amorfne faze, mobilnost amorfne faze može se smanjiti dodatkom umrežavala od 1 %. Kod mješavina s većim udjelom hitozana ta količina umrežavala nije dovoljna da smanji mobilnost velikog udjela amorfne faze. Naprotiv, kod takvih mješavina umrežavalo još dodatno povećava udio amorfne faze, a stupanj umreženosti nije dovoljan da spriječi njenu mobilnost, što rezultira većim intenzitetom relaksacije. Upravo taj slučaj prikazan je na slici 6.12 (A). U DMA spektru koji pokazuje modul pohrane u ovisnosti o temperaturi, jasno je vidljivo da dodatak hitozana povećava krutost PVA, koju je pak moguće reducirati dodatkom umrežavala (slika 6.12 B). U spektru se vidi da dodatkom umrežavala, modul PVA/CS filmova pada na vrijednosti koje odgovaraju vrijednostima modula čistog PVA filma.

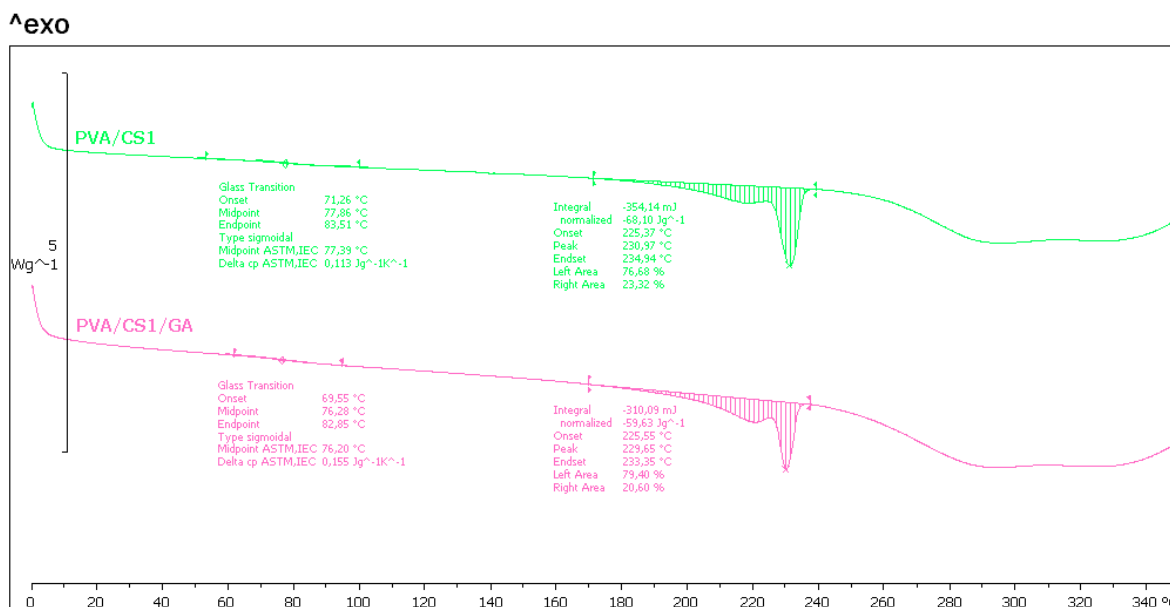
6.2.2. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije umreženih PVA/CS filmova

Na slikama 6.13 – 6.16 prikazani su termogrami koji pokazuju rezultate DSC mjerenja PVA/CS filmova različitih udjela hitozana. Termogrami su dobiveni u drugom ciklusu zagrijavanja prema režimu koji je opisan u poglavlju 5.10.2. U svakom termogramu nalaze se dvije krivulje koje pokazuju rezultate umreženog i neumreženog uzorka istog materijala. Analizom dobivenih krivulja određene su vrijednosti staklišta, tališta i entalpije taljenja pojedinih filmova (tablica 6.7). Čisti PVA (slika 6.13) pokazuje relativno veliku i oštru endotermnu krivulju taljenja s vrhom oko 230 °C. Umrežavanjem s GA, endotermni vrh taljenja PVA smanjio se uz neznatni pad temperature (s 229,5 na 228,6 °C). Smanjenje topline taljenja kemijski modificiranog PVA rezultat je smanjenja stupnja kristalnosti umreženih molekula. Pad tališta uzrokovan je morfološkim učincima izazvanim reakcijom između PVA i GA. Kao što je već i ranije spomenuto dodatkom umrežavala mogu se pojaviti dvije vrste reakcija, umrežavanje i grananje cijepljenjem molekula GA. Obje reakcije oslabljuju međumolekulske vodikove veze i smanjuju stupanj kristalnosti.

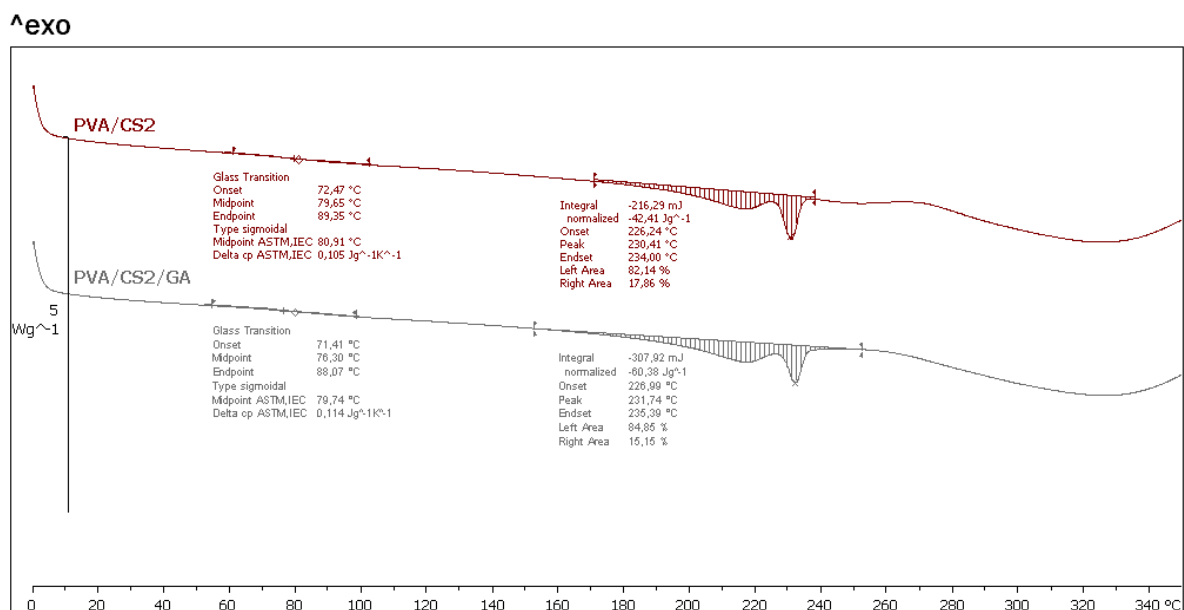
Dodatkom umrežavala primijećen je neznatni porast staklišta PVA od 0,89 °C. DSC analiza nije dovoljno osjetljiva da bi se ovaj podatak mogao razmatrati sa sigurnošću. S druge strane, DMA analizom, koja je puno osjetljivija od DSC analize utvrđeno je da se dodatkom umrežavala staklišta PVA smanjuje.



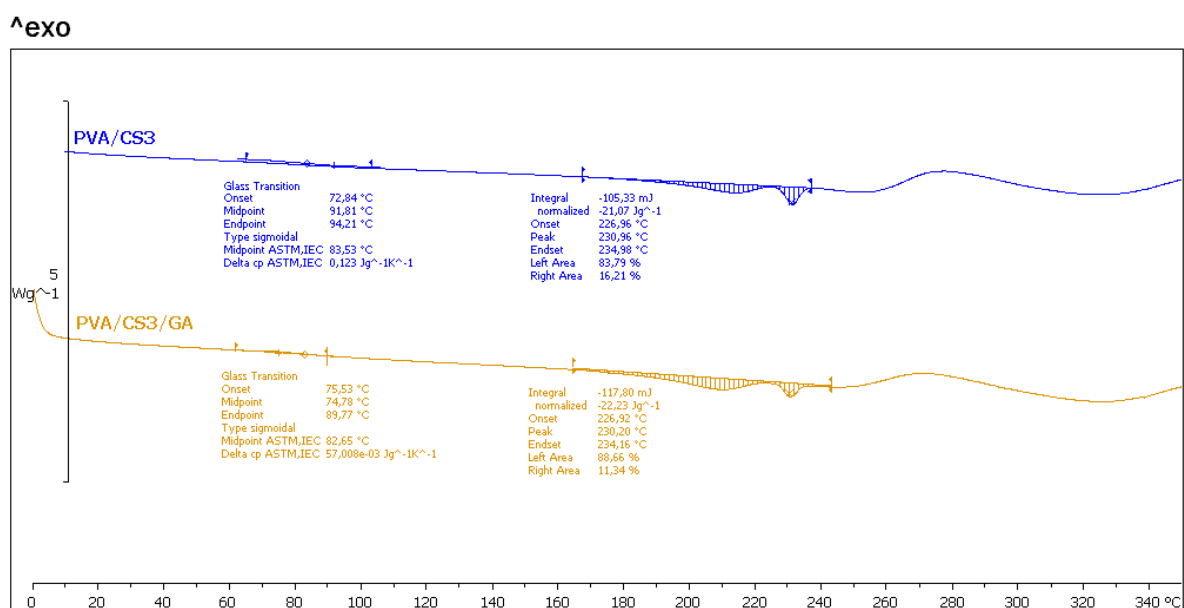
Slika 6.13 DSC termogram umreženog i neumreženog PVA filma



Slika 6.14 DSC termogram umreženog i neumreženog PVA filma s masenim udjelom CS od 5 %



Slika 6.15 DSC termogram umreženog i neumreženog PVA filma s masenim udjelom CS od 20 %



Slika 6.16 DSC termogram umreženog i neumreženog PVA filma s masenim udjelom CS od 35 %

Analizom rezultata DSC mjerenja PVA/CS filmova vidljivo je da se umrežavanjem staklište nije značajno promijenilo. Vrijednosti staklišta umreženih i neumreženih materijala nalaze se unutar jednog stupnja, što se kod ove metode ne smatra nekom značajnom razlikom. Unatoč neznatnoj razlici, umreženi materijali (osim onoga od čistog PVA) pokazuju malo niže staklište u usporedbi s istovrsnim neumreženim materijalima. To smanjenje staklišta dodatkom umrežavala rezultat je slabljenja vodikovih veza te smanjenja stupnja kristalnosti PVA i

podudara se s rezultatima koji su dobiveni DMA analizom. Ova razlika u rezultatima DMA i DSC analize, može se objasniti manjom osjetljivošću DSC analize u odnosu na DMA analizu, što otežava točno određivanje staklišta. Općenito, staklišta svih filmova, određena DSC analizom, niža su od onih određenih DMA analizom, što potvrđuje da je staklište kinetička veličina, a ne termodinamička, odnosno da ovisi o brzini zagrijavanja, frekvenciji, tj. samoj metodi ispitivanja.

Tablica 6.7 Staklište, talište i entalpija taljenja, dobiveni DSC analizom, za umrežene i neumrežene PVA filmove s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)

Materijal	T_g , °C	T_m , °C	ΔH_m , J g ⁻¹	$\Delta H_{m(PVA)}$, J g ⁻¹
PVA	74,24	229,48	78,38	78,38
PVA/GA	75,21	228,67	74,12	74,12
PVA/CS1	77,39	230,97	68,10	71,68
PVA/CS1/GA	76,20	229,65	59,63	62,76
PVA/CS2	80,91	230,41	42,41	53,01
PVA/CS2/GA	79,74	231,74	-	-
PVA/CS3	83,53	230,96	21,07	32,41
PVA/CS3/GA	82,81	230,20	22,23	34,20

Što se tiče tališta PVA/CS mješavina utvrđeno je da nema neke značajne razlike između umreženih i neumreženih filmova. Umreženi filmovi pokazuju neznatno smanjenje tališta u rasponu od 0,76 do 1,32 °C u usporedbi s neumreženim PVA/CS filmovima, osim filma PVA/CS2 kod kojeg je umrežavanjem zabilježen porast tališta od 1,33 °C. Ako sve vrijednosti svedemo na cijele brojeve, onda je ta razlika u talištu umreženih i neumreženih materijala zanemariva. Općenito, smanjenje tališta s umrežavanjem, ukazuje na dobru mješljivost uslijed molekularnih interakcija između molekula PVA/CS i molekula umrežavala GA [297].

Usporedbom entalpija taljenja primijećeno je da se kod PVA filma s masenim udjelom CS od 5 %, umrežavanjem smanjuje entalpija taljenja što je u skladu s literaturnim vrijednostima [297]. Do smanjenja entalpije taljenja dolazi zbog smanjenja stupnja kristalnosti umreženih molekula. Kod PVA filma s masenim udjelom CS od 20 %, došlo je do pogreške prilikom određivanja entalpije taljenja (drugačije je postavljen položaj graničnika) i rezultat se ne može smatrati pouzdanim. Kod PVA filma s masenim udjelom CS od 35 %, razlika entalpija taljenja

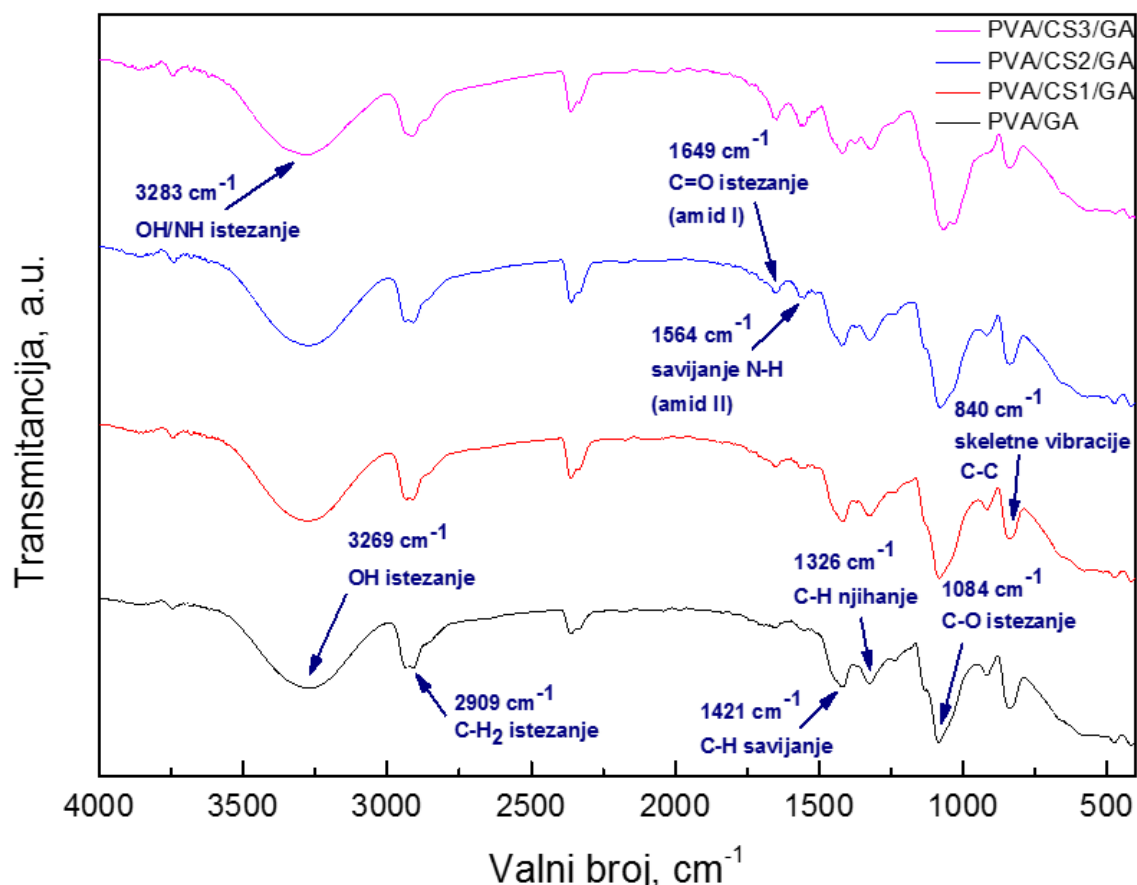
umreženog i neumreženog filma je zanemariva. Kod tog materijala kristalnost PVA je već toliko narušena da umrežavalo nema neki utjecaj na smanjenje kristalnosti. Kako bi se provjerio utjecaj umrežavala na smanjenje kristalnosti PVA, u tablici 6.7, u zadnjem stupcu, određene su entalpije taljenja za PVA, s obzirom na njegov udio u mješavini. Analizom dobivenih vrijednosti, vidljivo je da se dodatkom umrežavala smanjuje kristalnost PVA. S obzirom na malu količinu dodanog umrežavala i slabu osjetljivost DSC metode, kod većine filmova nisu uočene jasne razlike između umreženih i neumreženih materijala, koje su primjerice uočene kod puno osjetljivije DMA analize.

6.2.3. Rezultati FTIR analize umreženih PVA/CS filmova

Slika 6.17 prikazuje strukturnu karakterizaciju umreženih PVA/CS filmova različitih udjela hitozana. U FTIR spektru čistog PVA vidljiv je karakteristični široki pojas u području valnih brojeva $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$, s maksimumom u 3269 cm^{-1} . Ova vrpca povezana je s vibracijama istezanja hidroksilne (-OH) skupine iz unutarmolekulskih i međumolekulskih vodikovih veza [5], [140], [141], [150], [185]. Asimetrična vibracija istezanja pronađena je na 2909 cm^{-1} . Ona se odnosi na vibracije istezanja C-H veze iz alkilnih skupina i ukazuje na prisutnost metilenske skupine (-CH₂-) [141], [147], [150], [195], [197]. PVA je hidroksilni polimer i sadrži veliki broj -CH₂ i -CH skupina čije se vibracijske vrpce protežu između 2900 cm^{-1} i 2954 cm^{-1} [143]. Pored toga, i druge vrpce su odgovarale prisutnosti -CH₂ skupina u polimernom lancu: vibracija savijanja C-H veze na 1421 cm^{-1} i vibracija njihanja C-H veze na 1326 cm^{-1} [141].

Prema literaturi kod čistog PVA može se pojaviti i vrpca na 1735 cm^{-1} koja odgovara vibracijama istezanja C=O i C-O veza preostalih jedinica vinil acetata u PVA [5], [160], [195]. S obzirom da je u ovom istraživanju korišten potpuno hidrolizirani PVA, sa stupnjem hidrolize preko 99 %, u spektru čistog PVA ova vrpca nije uočena, što potvrđuje njegov sastav.

Vrpca na 1238 cm^{-1} odnosi se na vibraciju savijanja O-H veze [141]. Vrpca na 1125 cm^{-1} nastaje zbog vibracije C-O veza i osjetljiva je na kristalnost PVA. Pojavljuje se kao rame koje u potpunosti nestaje s povećanjem sadržaja CS u PVA/CS mješavini [32]. Vrpca na 1084 cm^{-1} pripisuje se istezanju C-O veze acetilne skupine u lancu PVA [141], [145], [147], [150], [297], dok je vrpca na 840 cm^{-1} dodijeljena istezanju C-C veze [147].



Slika 6.17 FTIR spektar umreženih PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)

FTIR spektri PVA/CS filmova pokazali su postojanje relevantnih funkcionalnih skupina i PVA i hitozana s određenim pomakom apsorpcijskih vrpce otkrivajući neke interakcije između PVA i hitozana. Usporedbom FTIR spektra filmova čistog PVA i PVA/CS mješavina otkrivene su određene razlike u područjima vrpce, koje su pokazatelj promjene u sva tri uzorka, a odnose se na učinak različitih omjera polimera u mješavini. Neke vrpce su pomaknute prema višim ili nižim valnim brojevima. Glavna promjena u spektru PVA/CS mješavina u odnosu na spektar čistog PVA je povećanje transmitancije. Do povećanja transmitancije došlo je zbog stvaranja unutar-molekulskih i međumolekulskih vodikovih veza kao posljedica interakcije između -OH i -NH skupina PVA i hitozana [195], [297]. Spektri svih PVA/CS mješavina pokazuju karakteristične vrpce i PVA i hitozana te vrpce na 1649 cm^{-1} , povezanu s iminskom C=N vezom (Schiff-ova baza) nastalom reakcijom amino skupina hitozana i aldehidnih skupina iz umrežavala (glutaraldehyd) [298]. Kod identifikacije Schiff-ovih baza infracrvenom spektroskopijom važnu ulogu ima iminska skupina. Područje istezanja C=N dvostruke veze imino spojeva općenito se može opaziti kao jaka vrpca u području od 1680 do 1603 cm^{-1} .

Sve vrpce koje se pojavljuju u PVA/CS mješavinama navedene su u tablici 6.8. Sve PVA/CS mješavine sadrže vibracijske vrpce u rasponu $3268 - 3283 \text{ cm}^{-1}$, koje se odnose na vibracije istezanja -OH i -NH skupina PVA i CS [173]. Sljedeća vrpca, smještena između 3000 i 2800 cm^{-1} , odgovara CH skupinama koje su također prisutne u obje komponente, i u PVA i u CS [148], [173]. Za razliku od čistog PVA, kod PVA/CS mješavina pojavljuju se nove vrpce oko 1649 cm^{-1} i 1564 cm^{-1} , koje se pripisuju vibracijama istezanja C=O veze amida acetiliranih jedinica hitozana (amid I vrpca) i vibracijama savijanja N-H veze i istezanja C-N veze (amid II vrpca), zbog prisutnosti amino (-NH₂) skupina u CS [140], [141], [145], [148], [173]. Ove vrpce karakteristične su za CS, te nisu uočene u spektru čistog PVA. Kao što je već ranije spomenuto, kod PVA/CS mješavina vrpca na oko 1649 cm^{-1} također dokazuje formiranje (C=N) Schiff-ove baze, reakcijom amino skupina hitozana i aldehidnih skupina glutaraldehida [168], [174]. Vrpce oko 1421 cm^{-1} i 1326 cm^{-1} nastaju zbog istezanja C-H veze CH₂ i CH₃ skupina te savijanja CH-OH skupina prisutnih i u PVA i u CS [32], [142], [148], [173], [297]. Primijećene su i vrpce na 1084 i 840 cm^{-1} zbog vibracija istezanja C-O i C-C veza u PVA/CS mješavini [173].

Tablica 6.8 Karakteristične vibracijske vrpce PVA/CS mješavina u FTIR spektru

Materijal		Valni broj, cm ⁻¹				
PVA	3269	2908	-	-	1084	840
PVA/CS1	3278	2909	1649	1564	1082	840
PVA/CS2	3269	2915	1649	1553	1079	840
PVA/CS3	3283	2908	1657	1559	1067	841
	-OH/-NH	ν _{CH}	ν _{C=O}	ν _{NH}	C-OH	C-C
			„amid I“	„amid II“		

PVA i CS posjeduju veliki broj funkcionalnih skupina (-OH skupine u PVA i obje -OH i -NH₂ skupine u hitozanu) koje sudjeluju u stvaranju vodikovih veza. Miješanje PVA i CS rezultira prekidom postojećih vodikovih veza, dok se nove koje povezuju PVA i CS mogu formirati [141]. Iz tog razloga, promjenom sastava mješavine mogu se primijetiti određene promjene u spektru. Kako se mijenja sadržaj CS u mješavini tako se, karakteristična vrpca PVA na 3269 cm^{-1} (-OH istezanje, koje se preklapa s -NH istezanjem) pomiče prema višim ili nižim vrijednostima valnih brojeva. Prema literaturi [15], [32], [143] ovi pomaci pokazuju promjenu količine međumolekulskih vodikovih veza između amino skupina CS i hidroksilnih skupina

PVA. Općenito, povezivanje -OH i -NH skupina vodikovim vezama, u ovom području uzrokuje pomak vrpce u niže valne brojeve [299]. Kod uzorka PVA/CS2 (20 % CS) uočava se pomak maksimuma apsorpcijske vrpce (3269 cm^{-1}) u niže vrijednosti valnih brojeva što ukazuje na to da je kod tog udjela CS došlo do porasta količine vodikovih veza. Isto tako, kod tog uzorka primijećeno je smanjenje intenziteta vrpce na 3269 cm^{-1} , što može ukazivati na to da su pri tom sastavu najbolje međusobne interakcije PVA i CS, pri čemu dolazi do prekida postojećih vodikovih veza i formiranja novih veza koje povezuju PVA i hitozan.

Vibracijska vrpca na 2909 cm^{-1} , tipična za istezanje C-H veze, dodatkom CS blago se pomiče u više vrijednosti valnih brojeva. Uz to, intenzitet vrha apsorpcije opada s porastom CS u mješavini [32]. Do toga dolazi zbog stvaranja vodikovih veza između PVA i CS [147].

Dodatkom CS raste intenzitet vrpce amid I i amid II [150]. Karakteristična vrpca hitozana (amid I), sa smanjenjem udjela PVA pomaknula se s 1649 cm^{-1} na 1657 cm^{-1} , što ukazuje na postojanje umrežavanja u mješavinama preko vodikovih veza i kovalentnih veza između amino skupina hitozana i aldehidnih skupina glutaraldehida [140].

Vrpca amid II koja se pojavljuje u mješavini, s porastom udjela CS postaje oštrija i jača te se prebacuje u niže vrijednosti valnih brojeva (od 1564 cm^{-1} do 1551 cm^{-1}). Pomak vrha apsorpcije ukazuje na interakciju vodikovih veza između CS i PVA [143]. Porastom udjela PVA u mješavinama dolazi do smanjenja intenziteta vrpce (amid II) na 1564 cm^{-1} , koja se odnosi na savijanje N-H veze [32], [150]. Vrpca je potpuno nestala u spektru čistog PVA filma zbog odsutnosti funkcionalne skupine -NH [147].

Intenzitet vibracijskih vrpce na 1421 cm^{-1} i na 1326 cm^{-1} , karakterističnih za PVA, koje se odnose na vibracije savijanja i njihanja C-H veza, smanjuje se dodatkom CS. Vrpca na 1125 cm^{-1} , koja je osjetljiva na kristalnost PVA, potpuno je nestala u spektru PVA/CS3 mješavine (PVA + 35 % CS) što ukazuje na to da se miješanjem PVA i CS smanjio stupanj kristalnosti PVA [140].

Vrpca čistog PVA na 1084 cm^{-1} , koja se javlja zbog vibracija istezanja C-O veze, dodatkom hitozana kontinuirano se pomiče u niže vrijednosti valnih brojeva. Kod PVA/CS mješavine s 35 % CS pomaknuta je na 1067 cm^{-1} , što ukazuje na međumolekulske interakcije između molekula PVA i hitozana [140], [145], [162]. Uz to, intenzitet apsorpcijske vrpce na 840 cm^{-1} , koji se odnosi na C-C istezanje pada s porastom udjela hitozana u mješavini [32]. U literaturi je potvrđeno da kasnije kod većih udjela, (preko 50 % CS) potpuno nestane [147], [150].

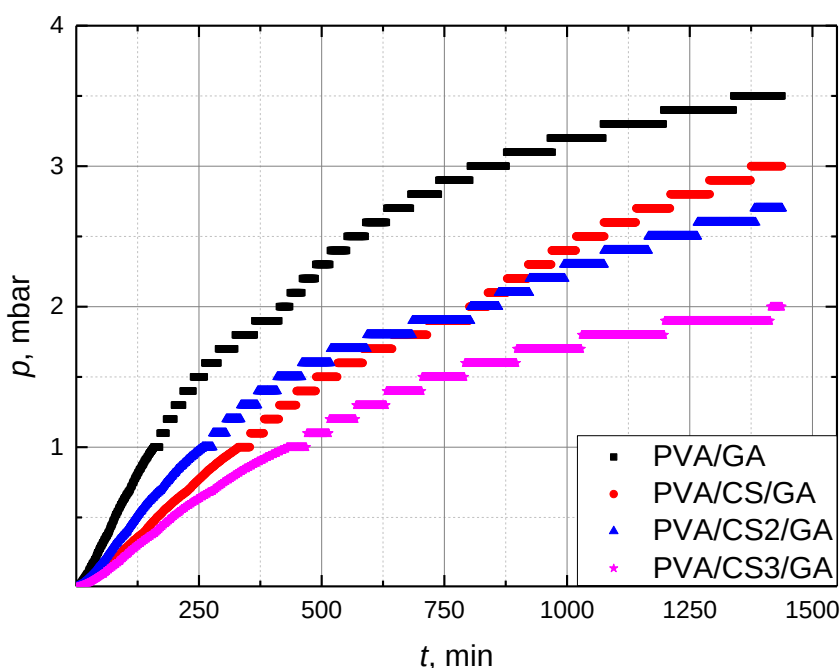
Sve ove promjene u položaju i intenzitetu vrpce pokazuju da kada se dva ili više polimera miješaju zajedno, pojava kemijskih interakcija uzrokuje promjene u karakterističnim vrpca

spektra. Sva ova opažanja u spektru PVA/CS mješavina pokazuju dobru mješljivosti između PVA i CS te se može zaključiti da postoji snažna interakcija i međufazna adhezija između njih. Najvjerojatniji razlog tome je stvaranje međumolekulskih vodikovih veza između -OH i -NH skupina u hitozanu i -OH skupina u PVA [147].

Osim toga, ako dva polimera u mješavini nisu kompatibilna, svaki polimer ima isto okruženje kao čisti polimer, a vršni položaji i transmitancija u spektrima mješavine slični su transmitanciji i položaju čistih sastojaka. Međutim, ako su dva polimera pomiješana, moguće interakcije između pojedinih polimernih lanaca dovode do pomaka u valnom broju i transmitanciji u spektru mješavina. U ovom istraživanju spektri PVA/CS mješavina su različiti od onih čistih polimera, a pomak u valnom broju i obliku vrpce je dokaz interakcije između PVA i CS. Prema [160] izostanak novih vrpca u spektru PVA/CS mješavina u usporedbi s spektrima čistih PVA i CS, također ukazuje na njihovu odličnu kompatibilnost. Dakle, očekivane vodikove veze ova dva polimera u mješavini mogu se utvrditi iz spektra mješavine. Rezultati FTIR analize potvrdili su stvaranje Schiff-ove baze (C=N) i međumolekulskih vodikovih veza između CS i PVA [168].

6.2.4. Rezultati mjerenja permeabilnosti umreženih PVA/CS filmova

S ciljem analize utjecaja umrežavala GA na permeabilnost PVA/CS filmova, provedeno je mjerenje permeacije dušika kroz umrežene PVA/CS filmove, različitih udjela hitozana. Za svaku vrstu materijala provedena su po tri mjerenja. Na slici 6.18 prikazani su rezultati mjerenja permeabilnosti za po jedan uzorak filma od svake vrste PVA/CS/GA mješavine. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da se do linearnog područja dolazi, kao i kod neumreženih filmova, nakon otprilike 500 minuta od početka ispitivanja, stoga je samo to područje promatrano za daljnju analizu i za određivanje gradijenta dp/dt , koji je potreban za izračun permeabilnosti filmova. Izračunate vrijednosti permeabilnosti, kao i svi ulazni parametri potrebni za njeno računanje, prikazani su u tablici 6.9.



Slika 6.18 Rezultati mjerenja permeabilnosti umreženih PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3)

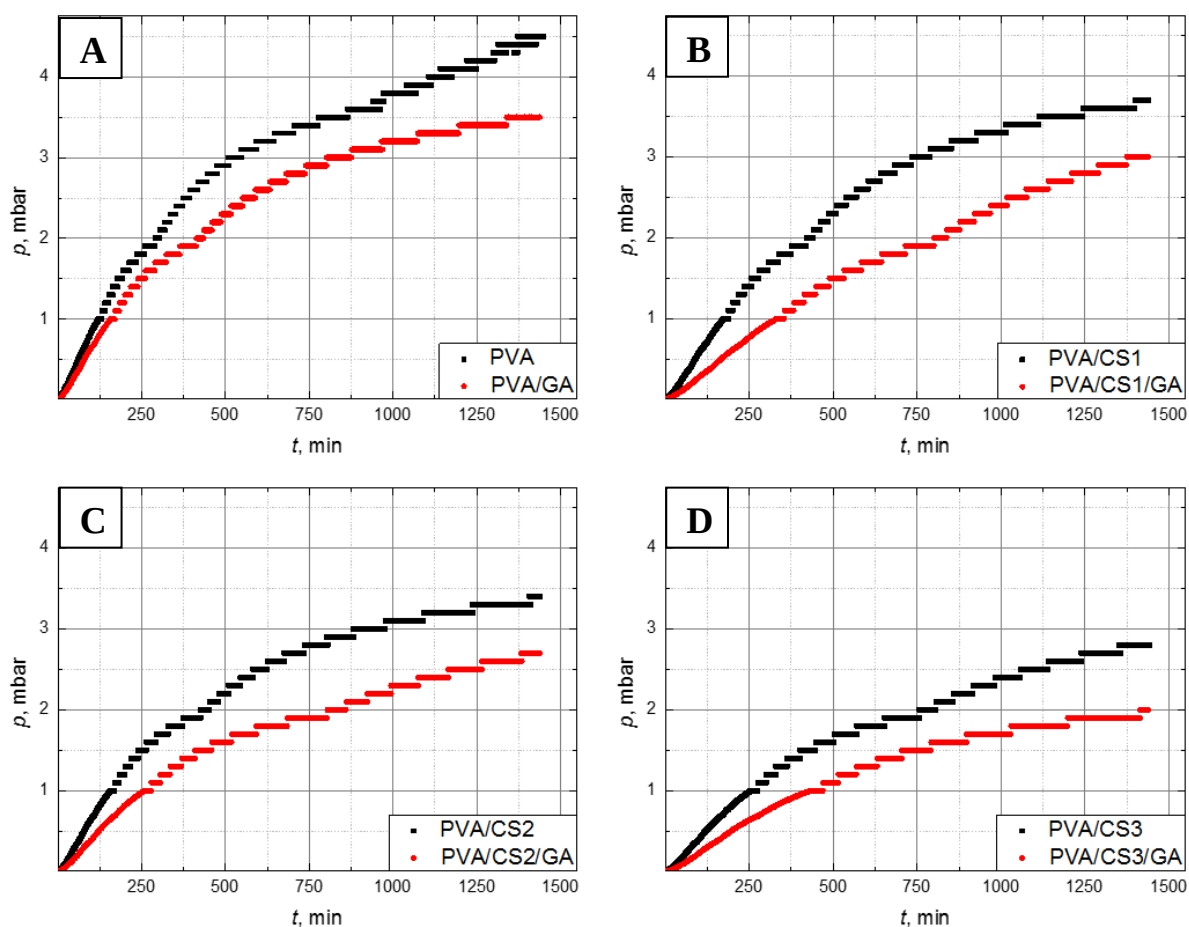
Tablica 6.9 Izračunate vrijednosti permeabilnosti umreženih PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3) te ulazni parametri potrebni za njeno računanje

Materijal	dp/dt , mbar min ⁻¹	p_1 , bar	p_2 , bar	l , μm	P , barrer
PVA/GA_1	$0,00143 \pm 5,65 \cdot 10^{-6}$	1,873	$3,1 \cdot 10^{-6}$	110	0,0658
PVA/GA_2	$0,00113 \pm 9,35 \cdot 10^{-6}$	1,733	$3,6 \cdot 10^{-6}$	120	0,0613
PVA/GA_3	$0,00148 \pm 5,90 \cdot 10^{-6}$	1,869	$3,9 \cdot 10^{-6}$	110	0,0683
				$\bar{x}$	0,0651
				S	0,0035
PVA/CS1/GA_1	$0,00171 \pm 5,61 \cdot 10^{-6}$	1,860	$3,3 \cdot 10^{-6}$	100	0,0721
PVA/CS1/GA_2	$0,00120 \pm 1,01 \cdot 10^{-5}$	1,733	$3,1 \cdot 10^{-6}$	110	0,0597
PVA/CS1/GA_3	$0,00112 \pm 4,73 \cdot 10^{-6}$	1,868	$3,7 \cdot 10^{-6}$	110	0,0517
				$\bar{x}$	0,0611
				S	0,0102
PVA/CS2/GA_1	$0,00112 \pm 4,57 \cdot 10^{-6}$	1,853	$4,1 \cdot 10^{-6}$	110	0,0521
PVA/CS2/GA_2	$0,00132 \pm 5,73 \cdot 10^{-6}$	1,861	$3,1 \cdot 10^{-6}$	100	0,0556
PVA/CS2/GA_3	$0,00119 \pm 4,42 \cdot 10^{-6}$	1,865	$3,8 \cdot 10^{-6}$	110	0,0500
				$\bar{x}$	0,0525
				S	0,0028
PVA/CS3/GA_1	$0,00125 \pm 4,24 \cdot 10^{-6}$	1,854	$3,0 \cdot 10^{-6}$	100	0,0528
PVA/CS3/GA_2	$0,00082 \pm 7,20 \cdot 10^{-6}$	1,855	$3,3 \cdot 10^{-6}$	110	0,0381
PVA/CS3/GA_3	$0,00095 \pm 8,15 \cdot 10^{-6}$	1,875	$4,4 \cdot 10^{-6}$	110	0,0437
				$\bar{x}$	0,0448
				S	0,0074

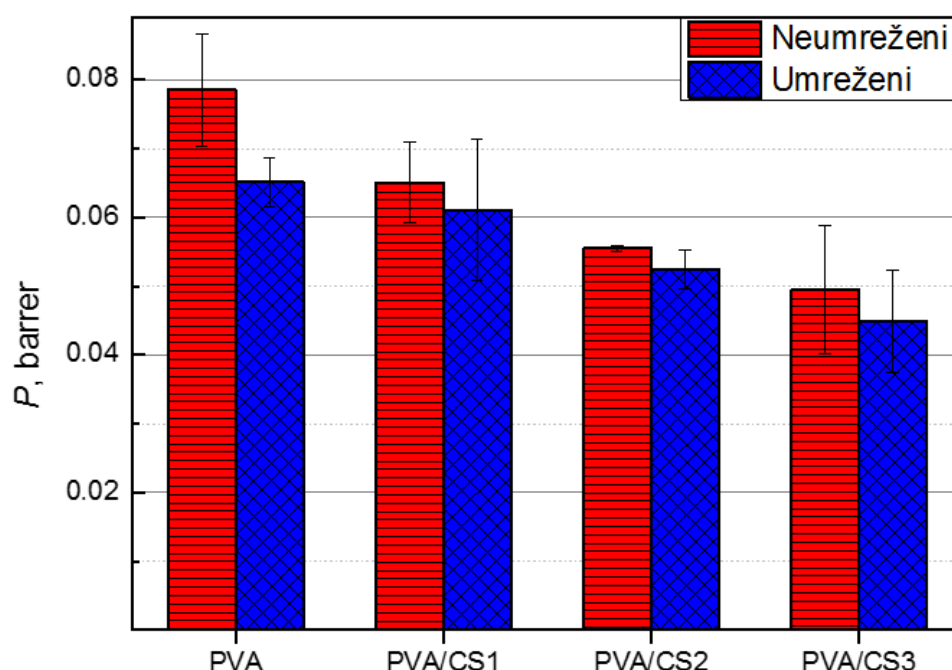
Na temelju izračunatih permeabilnosti, može se zaključiti da se i kod umreženih filmova dodatkom hitozana pojavljuje isti trend kao i kod neumreženih filmova, tj. poboljšavaju se barijerna svojstva PVA na dušik. Usporedbom permeabilnosti umreženih i neumreženih filmova uočava se da umreženi filmovi pokazuju niže vrijednosti permeabilnosti, odnosno umrežavanjem se poboljšavaju barijerna svojstva PVA/CS mješavina te se smanjuje propusnost dušika kroz filmove. Do poboljšanja barijernih svojstava vjerojatno dolazi zbog gusto slagane

ravnomjerne raspodjele GA u strukturi PVA/CS mješavina. U istraživanju [114] navedeno je da postoji izravna korelacija između permeacije molekula kisika (nepolaran kao i dušik) i stupnja umreženosti polimernog filma. U tom radu, najveća permeacija molekula kisika zabilježena je kod PVA filma najmanjeg stupnja umreženosti. S porastom stupnja umreženosti smanjivala se permeacija molekula kisika kroz PVA film. U istraživanjima [111] i [300] također je zabilježeno poboljšanje barijernih svojstava PVA filmova na kisik, dodatkom umrežavala GA.

Na slici 6.19 prikazani su rezultati mjerenja permeabilnosti umreženih i neumreženih PVA/CS filmova različitih udjela hitozana. Na svim grafovima jasno se vidi da je prilikom mjerenja permeabilnosti umreženih filmova, tlak na niskotlačnoj strani sustava niži, u usporedbi s mjerenjima neumreženih filmova, što ukazuje na njihovu nižu permeabilnost. Na slici 6.20, grafički su prikazane sve izračunate vrijednosti permeabilnosti, umreženih i neumreženih PVA/CS filmova, različitih sastava.



Slika 6.19 Rezultati mjerenja permeabilnosti umreženih i neumreženih filmova PVA sa sljedećim masenim udjelima hitozana: (A) 0 %, (B) 5 %, (C) 20 %, (D) 35 %



Slika 6.20 Utjecaj dodatka umrežavala na permeabilnost PVA filmova s masenim udjelom hitozana od 0 % (PVA), 5 % (CS1), 20 % (CS2) i 35 % (CS3); podaci su reprezentativni za rezultate ponovljenih pokusa ($n = 3$) i izraženi su kao srednja vrijednost

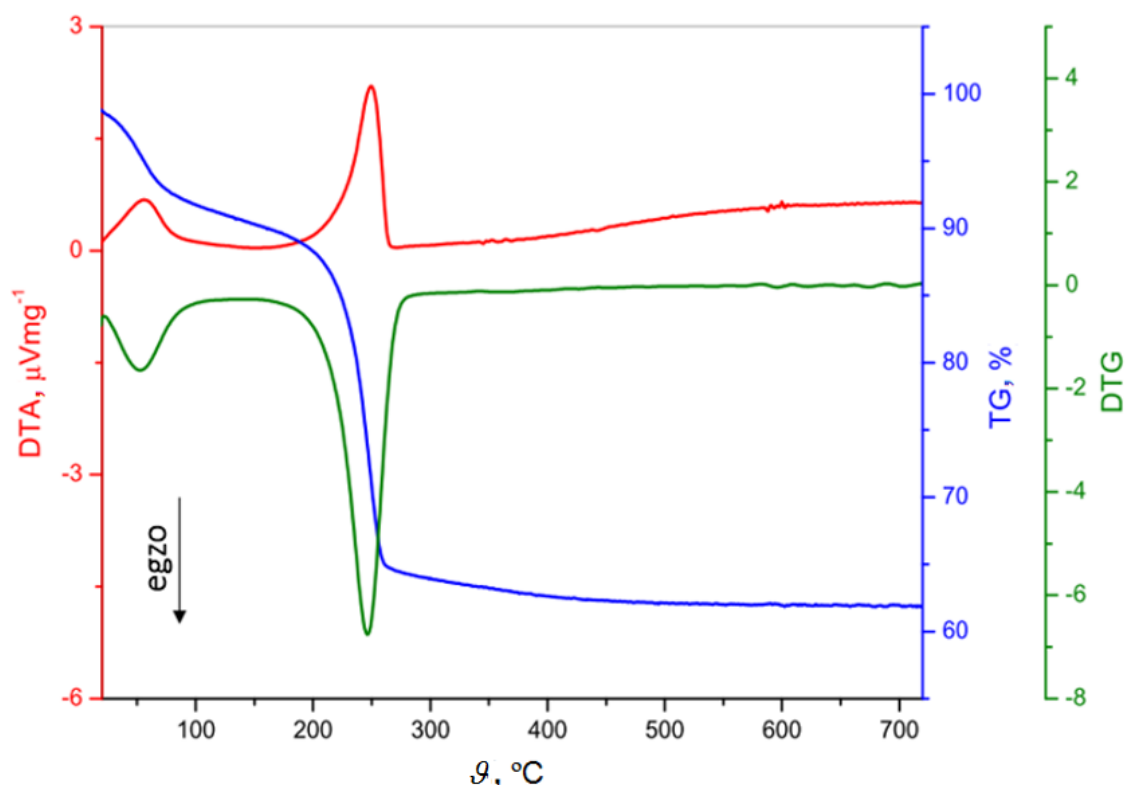
Na temelju prikazanih rezultata na slici 6.20 vidi se da umreženi PVA/CS filmovi (plavo) pokazuju niže vrijednosti permeabilnosti od neumreženih PVA/CS filmova (crveno), tj. posjeduju bolja barijerna svojstva. Isto tako, jasno se može vidjeti da se dodatkom hitozana poboljšavaju barijerna svojstva PVA, tj. smanjuje mu se permeabilnost.

6.3. Rezultati karakterizacije precipitata cinkova karbonata

S ciljem određivanja temperature kristalizacije precipitata cinkova karbonata, tj. temperature njegove pretvorbe u cinkov oksid, provedena je simultana DTA/TGA analiza.

6.3.1. Rezultati DTA i TGA analize precipitata cinkova karbonata

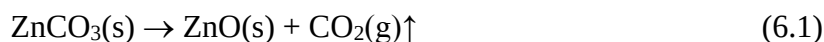
Na slici 6.21 prikazani su rezultati DTA i TGA analize precipitata cinkova karbonata (ZnCO_3). Precipitat je zagrijavao od sobne temperature do 720 °C u kontroliranim uvjetima, u prisustvu sintetskog zraka.



Slika 6.21 Rezultati DTA i TGA analize prekursora cinkova karbonata

Krivulja koja prikazuje TGA analizu (plava krivulja) može se podijeliti na nekoliko područja:

- Postupni gubitak mase od 50 °C do 200 °C uslijed isparavanja vlage. Gubitak mase iznosi oko 10 %.
- Nagli gubitak mase (oko 25 %) od 200 °C do 250 °C uslijed raspada prekursora cinkova karbonata na cinkov oksid i ugljikov dioksid, koji isparava. Jednadžba kemijske reakcije glasi:



- Konstantna masa od 250 °C nadalje, koja pokazuje da nema daljnjih kemijskih reakcija i da je stvaranje nanokristalnog ZnO produkt razgradnje precipitata.

Kao što je vidljivo iz TG krivulje, prekursor ZnCO_3 se potpuno raspada na ZnO toplinskom obradom na 250 °C. Deriviranjem TG krivulje dobiva se tzv. DTG krivulja (zelena krivulja) koja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi te pokazuje vrh (na 250 °C) koji odgovara razgradnji uzorka, tj. transformaciji ZnCO_3 u ZnO i CO_2 .

Na temelju rezultata termogravimetrijske analize, za toplinsku obradu cinkova karbonata odabrana je temperatura od 250 °C, na kojoj će se ZnCO_3 transformirati u ZnO i CO_2 .

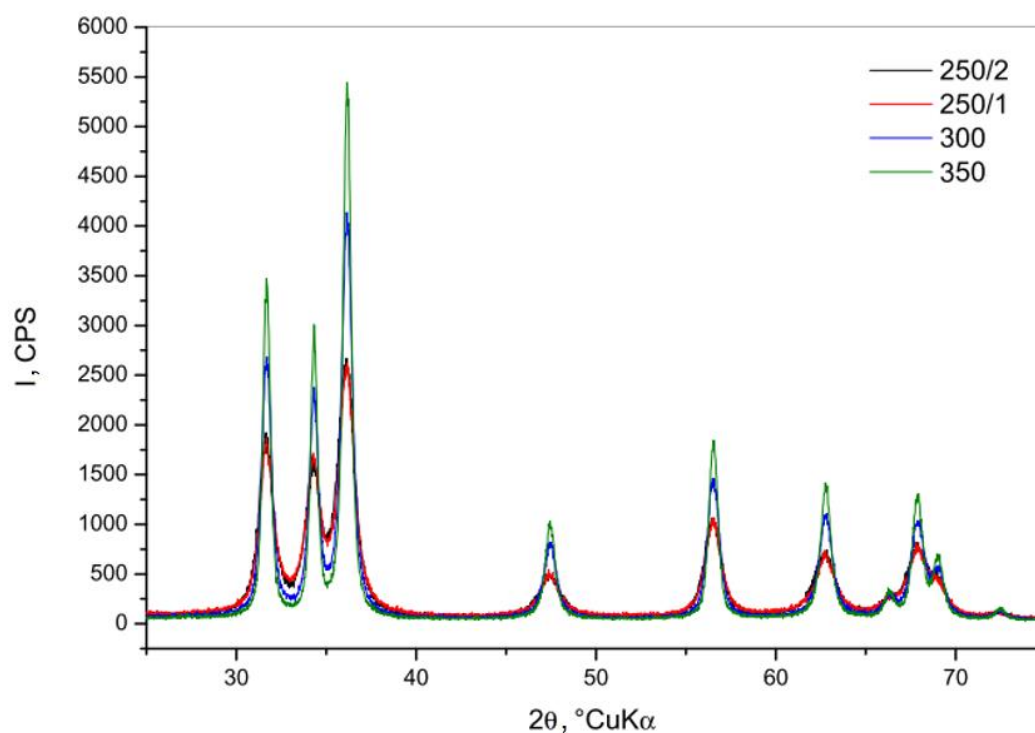
Rezultati DTA analize prikazani crvenom krivuljom pokazuju da je reakcija endotermna. Značajno je temperaturno područje oko 250 °C gdje se nalazi veliki endotermni vrh, koji korespondira s padom mase opisanim na TGA dijagramu i izražava primanje najveće količine energije. Skok oko 250 °C označava kraj reakcije (završetak degradacije) i pretvorbu svog ZnCO_3 u ZnO i CO_2 .

6.4. Rezultati karakterizacije nanočestica cinkova oksida

6.4.1. Fazni sastav nanočestica cinkova oksida

U svrhu određivanja faznog sastava nanočestica ZnO provedena je rendgenska difrakcijska analiza (XRD) te infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).

Na slici 6.22 prikazan je dobiveni difraktogram nanočestica ZnO, dobivenih toplinskom obradom precipitata ZnCO_3 pri različitim temperaturama (250, 300, 350 °C).

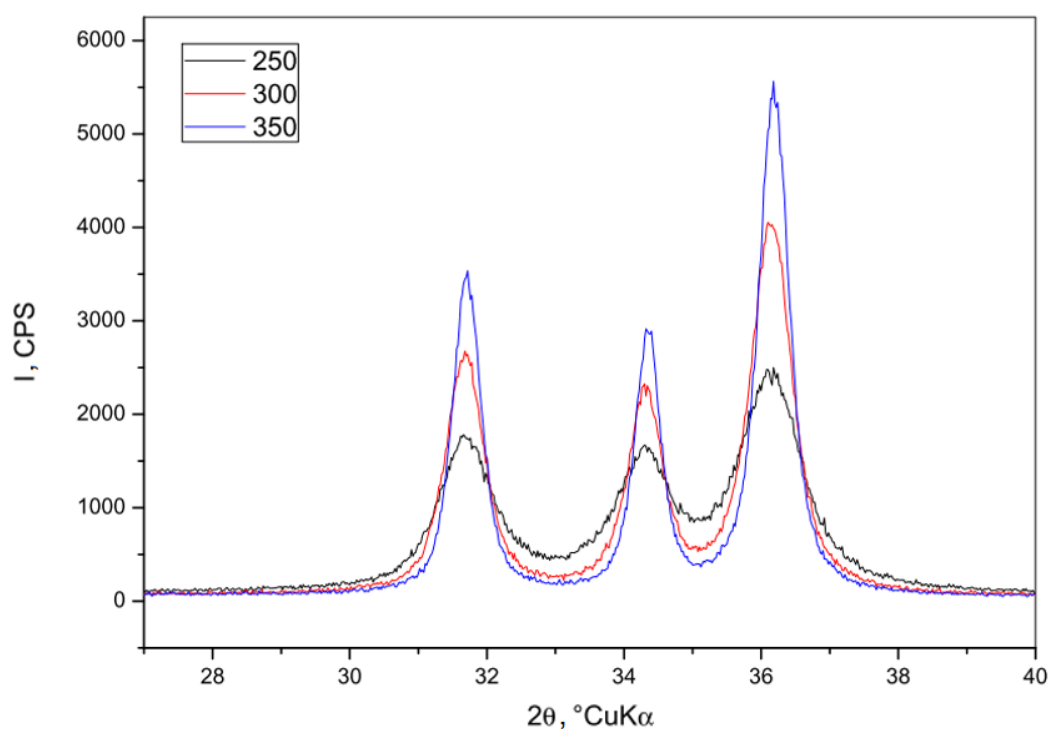


Slika 6.22 XRD difraktogram nanočestica ZnO toplinski obrađenih na različitim temperaturama (250, 300 i 350 °C); 250/1 i 250/2 - dva različita uzorka nanočestica ZnO toplinski obrađenih pri temperaturi 250 °C

Slika 6.22 pokazuje tipični difraktogram ZnO te potvrđuje literaturne vrijednosti [219]. Difrakcijski vrhovi pod kutovima (2θ) oko 31°, 35°, 37°, 48°, 56°, 62°, 68° i 69° odgovaraju refleksiji kristalnih ravnina 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200 i 112 [30], [227], [243], [301], [302], [303]. Oštri difrakcijski vrhovi ukazuju na nanokristalnu prirodu ZnO i identični su

heksagonskoj fazi s vurcitnom strukturom [221], [229], [244], [245]. Što su vrhovi oštriji veličina kristalita je veća. Svi difrakcijski vrhovi pripadaju vurcitnoj strukturi ZnO te nisu uočeni difrakcijski vrhovi nikakvih drugih faza ZnO, ni nečistoća. Time je dokazan fazni sastav, tj. heksagonalna vurcitna struktura ZnO.

Na slici 6.23 prikazan je difraktogram nanočestica ZnO, toplinski obrađenih na 250, 300 i 350 °C, na kojem su izdvojeni difrakcijski vrhovi najvećeg intenziteta (pod kutovima 31°, 35° i 37°, na ravninama (100), (002) i (101)).



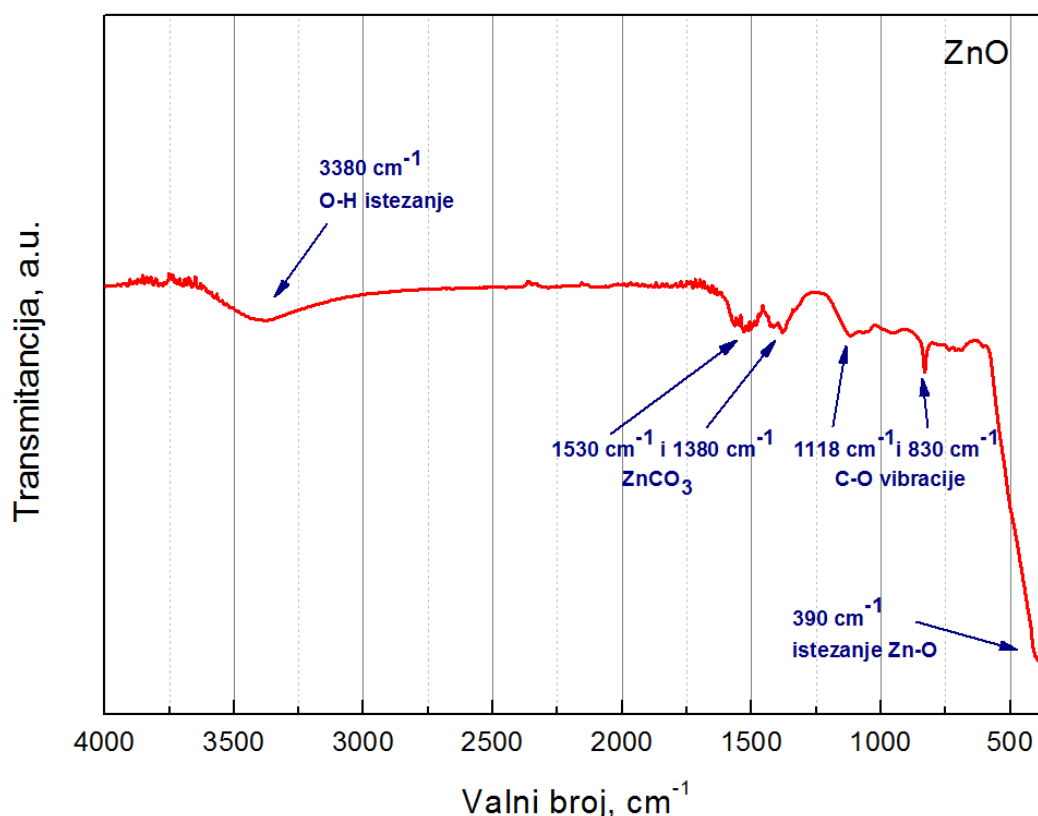
Slika 6.23 XRD difraktogram nanočestica ZnO, toplinski obrađenih pri 250, 300 i 350 °C; izdvojeni difrakcijski vrhovi najvećeg intenziteta

Na temelju analize ovog XRD difraktograma uočeno je da struktura kristala ZnO ostaje nepromijenjena pri toplinskoj obradi pri visokim temperaturama, ali se veličina kristala povećava (difrakcijski vrhovi su už i većeg su intenziteta) [222], [240], [304]. To jasno pokazuje da se promjenom temperature toplinske obrade mogu dobiti nanočestice ZnO iste vrste, ali različite veličine kristalita [239]. Isto tako, na veličinu kristalita može se utjecati i različitim vremenom trajanja toplinske obrade [305].

Na slici 6.24 prikazan je FTIR spektar nanočestica ZnO s naznačenim valnim brojevima vrpce. U prikazanom spektru može se vidjeti široka apsorpcijska vrpca na 3880 cm⁻¹ koja ukazuje na malu prisutnost hidroksilnih skupina. Vrpce malog intenziteta na 1530 cm⁻¹ i 1380 cm⁻¹ odnose se na ZnCO₃, dok se vrpce u rasponu od 1118 cm⁻¹ do 830 cm⁻¹ odnose na vibraciju

CO₃ skupine [239], [240], što pokazuje da nije došlo do potpunog raspada cinkova karbonata žarenjem pri temperaturi 250 °C. Metalni oksidi općenito imaju apsorpcijske vrpce ispod 1000 cm⁻¹, a prema literaturi, karakteristične vrpce vibracija ZnO kreću se u rasponu od 400 – 700 cm⁻¹ [306]. U prikazanom spektru jasno se vidi vrpca na 390 cm⁻¹ koja je posljedica istezanja veze Zn-O [30], [307].

Dobiveni spektar dodatno je potvrdio fazni sastav ZnO koji je već ranije određen XRD analizom. Isto tako, spektar pokazuje prisutnost površinskih -OH skupina te nepotpunu razgradnju cinkova karbonata.



Slika 6.24 FTIR spektar nanočestica ZnO

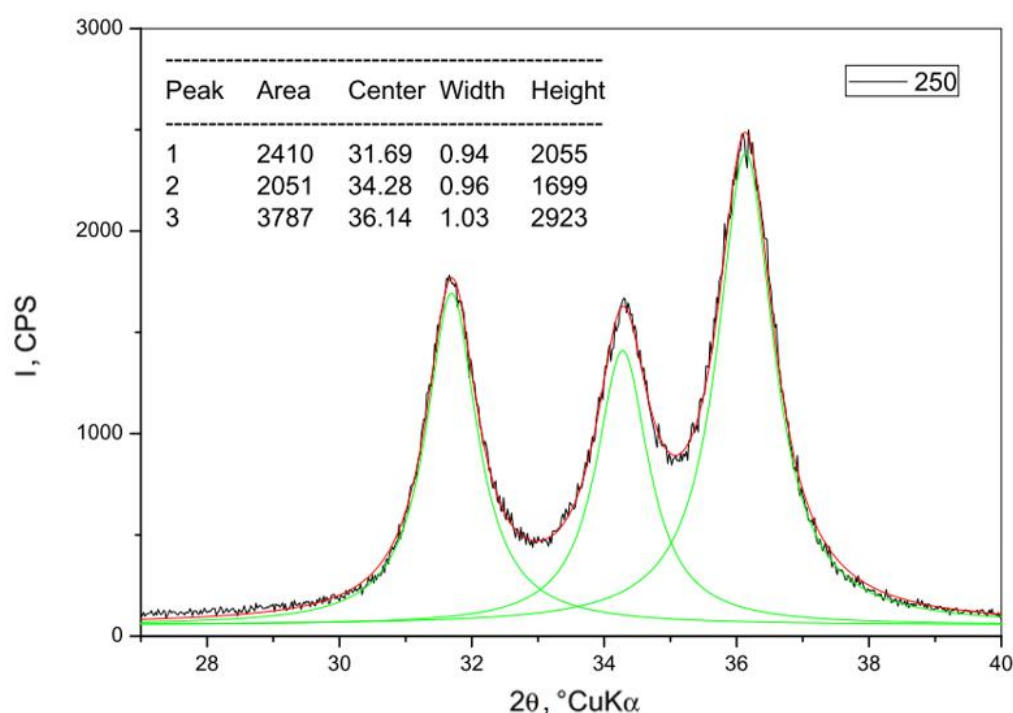
6.4.2. Veličina kristalita nanočestica cinkova oksida

S ciljem određivanja veličine kristalita sintetiziranih nanočestica ZnO analizirani su difrakcijski vrhovi u difraktogramu dobivenom nakon provedene XRD analize.

Scherrerovom metodom izračunata je veličina kristalita ZnO [30], [235], [240], [245]. Korištena je ranije navedena formula:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.2)$$

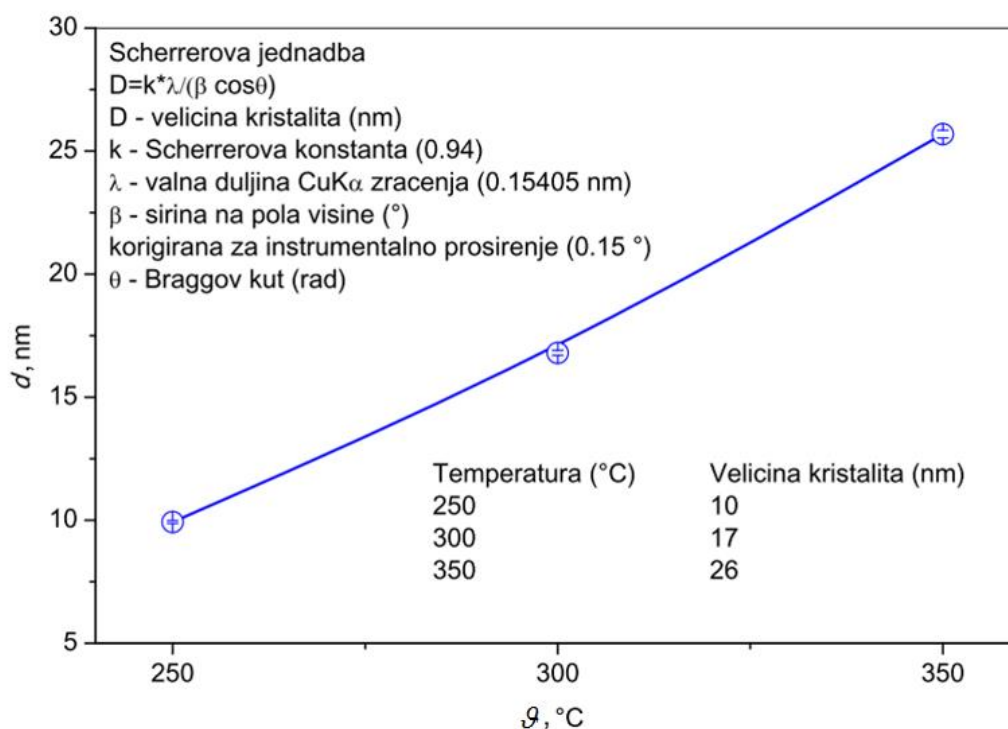
Za analizu su odabrani difrakcijski vrhovi na $31,69^\circ$, $34,28^\circ$ i $36,14^\circ$, koji se pojavljuju u svim difraktogramima. Kut β određen je prema širini na polovici visine odabranog difrakcijskog vrha, korigiranoj za instrumentalno proširenje i preračunatoj u radijane. On je fitan po Lorentzovom modelu, čime je relativno precizno određena polovica visine. Primjer postupka obrade difrakcijskih vrhova prikazan je na slici 6.25. Iznos koeficijenta K određen je kao 0.94, koji se u literaturi najčešće koristi za ZnO, λ iznosi 0,15405 nm, koliko je valna duljina Cu-K α radijacije.



Slika 6.25 Primjer obrade difrakcijskih vrhova za nanočestice ZnO, toplinski obrađene pri 250 °C

Računanjem veličine kristalita prema Scherrerovoj jednadžbi određene su veličine kristalita za nanočestice ZnO dobivene toplinskom obradom precipitata ZnCO_3 na različitim temperaturama, kako slijedi (slika 6.26):

- ZnCO_3 toplinski obrađen na 250 °C u trajanju 1 sat – 10 nm
- ZnCO_3 toplinski obrađen na 300 °C u trajanju 1 sat – 17 nm
- ZnCO_3 toplinski obrađen na 350 °C u trajanju 1 sat – 26 nm



Slika 6.26 Grafički prikaz izračunatih veličina kristalita pomoću Scherrerove jednadžbe, za nanočestice ZnO dobivene toplinskom obradom pri različitim temperaturama

Izračunate veličine kristalita ZnO, za različite temperature toplinske obrade precipitata ZnCO_3 , podudaraju se s literaturnim vrijednostima [240]. Na temelju izračunatih veličina kristalita, moguće je zaključiti da se najsitniji kristaliti ZnO (oko 10 nm) postižu toplinskom obradom precipitata ZnCO_3 pri 250 °C.

Na temelju provedene DTA i TGA analize precipitata cinkova karbonata i XRD analize dobivenog cinkova oksida, zaključeno je da će se u ovom istraživanju za izradu nanokompozita koristiti nanočestice ZnO dobivene toplinskom obradom precipitata ZnCO_3 pri 250 °C, jer se upravo obradom na toj temperaturi dobivaju čestice najmanjih veličina kristalita.

6.4.3. Stabilnost nanočestica cinkova oksida

U svrhu određivanja stabilnosti nanočestica ZnO mjeren je elektrokinetički potencijal i hidrodinamički promjer nanočestica ZnO.

Pri kontaktu površine krute koloidne čestice s vodenom otopinom elektrolita, dolazi do stvaranja razlike potencijala na granici čvrste i kapljevite faze i nastaje električki međupovršinski sloj (engl. *Electrical Intrefacial Layer*, EIL) [308]. Razlog nastajanja razlike potencijala može biti ionizacija kemijskih skupina na površini čestice ili adsorpcija iona iz otopine. Metali i metalni oksidi se u kontaktu s vodenom otopinom elektrolita hidratiziraju te

nastaju amfoterne površinske skupine. Amfoterne površinske skupine mogu primati i otpuštati H^+ ione. Naboj na površini ovisi o aktivitetu potencijal-odredbenih iona (engl. *potential-determining ions*). Kod metala i metalnih oksida potencijal-odredbeni ioni su H^+ i OH^- ioni. Nastali naboj kompenzira se pokretljivim ionima elektrolita čiji je naboj suprotnog predznaka od površinskog naboja čestice. Pokretljivi ioni elektrolita nazivaju se protuioni (engl. *counterions*) i raspoređuju se u blizini nabijene površine pod utjecajem kemijskih sila kratkog dometa. Električki međupovršinski sloj sastoji se od dva dijela, unutrašnjeg i vanjskog dijela. Unutrašnji dio čine ioni koji su adsorbirani na površini, dok vanjski ili difuzni čine ioni čija je raspodjela određena ravnotežom između elektrostatskih sila i slučajnih termičkih gibanja. Za objašnjenje interakcija između međupovršine i otopine potrebno je poznavati svojstva međupovršinskog sloja kao i reakcije do kojih dolazi na pojedinim slojevima međupovršine. Općeniti model kojim se opisuju površinske reakcije za metalne okside je generalni model električkog međupovršinskog sloja (engl. *General Model of the Electrical Interfacial Layer*, GM-EIL) [308] ili model električkog trosloja i ima definirane četiri plohe. Na površini metalnog oksida nalaze se amfoterne površinske skupine koje reagiraju s potencijal-odredbenim ionima (H^+ i OH^- ioni) i pritom nastaju pozitivno ili negativno nabijena površinska mjesta. Kad je broj pozitivno i negativno nabijenih mjesta jednak, ukupni površinski naboj jednak je nuli i sustav se nalazi u točki nul-naboja. Na pozitivno ili negativno nabijena površinska mjesta mogu se vezati i suprotno nabijeni ioni (protuioni) iz otopine. Na vezanje protuiona utječe električki naboj i potencijal površine.

Nabijanje čvrste površine u kapljevinu posljedica je interakcije iona iz otopine sa površinskim skupinama na čvrstoj površini. Proces nabijanja površine opisuje se s dvije reakcije jer može doći do reakcija protonacije i deprotonacije neutralnih površinskih skupina pri čemu dolazi do stvaranja pozitivnog, odnosno negativnog površinskog naboja. Nabijanje površine posljedica je dviju ovisnih reakcija, od kojih je svaka karakterizirana odgovarajućom standardnom konstantom ravnoteže.

Reakcija protonacije dana je sljedećom jednačinom



Reakcija deprotonacije dana je sljedećom jednačinom

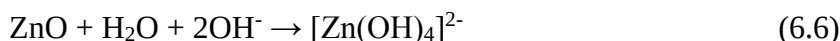


Isti princip može se primijeniti i na ZnO nanočestice, s obzirom da je ZnO amfoterni oksid i reagira različito u ovisnosti o pH vrijednosti otopine.

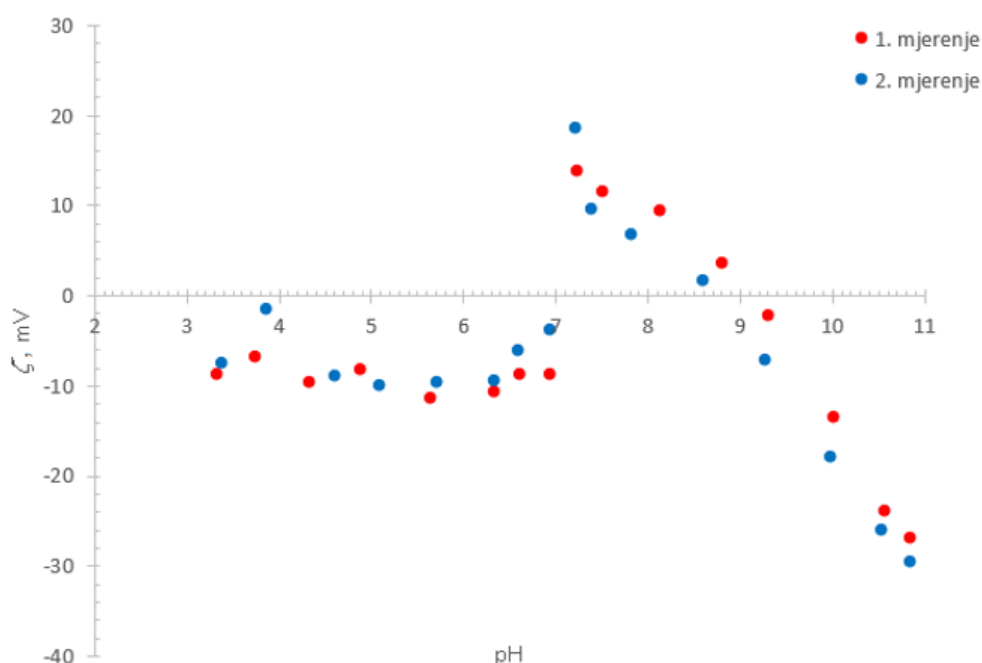
U kiseloj otopini:



U lužnatoj otopini:



Na slici 6.27 prikazani su rezultati određivanja elektrokinetičkog (zeta) potencijala ZnO nanočestica u ovisnosti o pH, pri ionskoj jakosti $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Prema dobivenim rezultatima može se uočiti da je izoelektrična točka, pH_{iep} (pH pri kojem je površina ZnO nanočestica nenabijena) ZnO nanočestica u intervalu $8,6 \leq \text{pH}_{\text{iep}} \leq 9,1$, što znači da je površina ZnO nanočestica pozitivno nabijena pri nižem pH od pH_{iep} , a negativno pri pH višem od pH_{iep} . U intervalu $3 < \text{pH} < 7$ elektrokinetički potencijal ima stalnu negativnu vrijednost. To se može objasniti otapanjem ZnO nanočestica pri nižim $\text{pH} < 7$. Detaljan opis svih procesa koji prate ZnO nanočestice može se naći u [309].

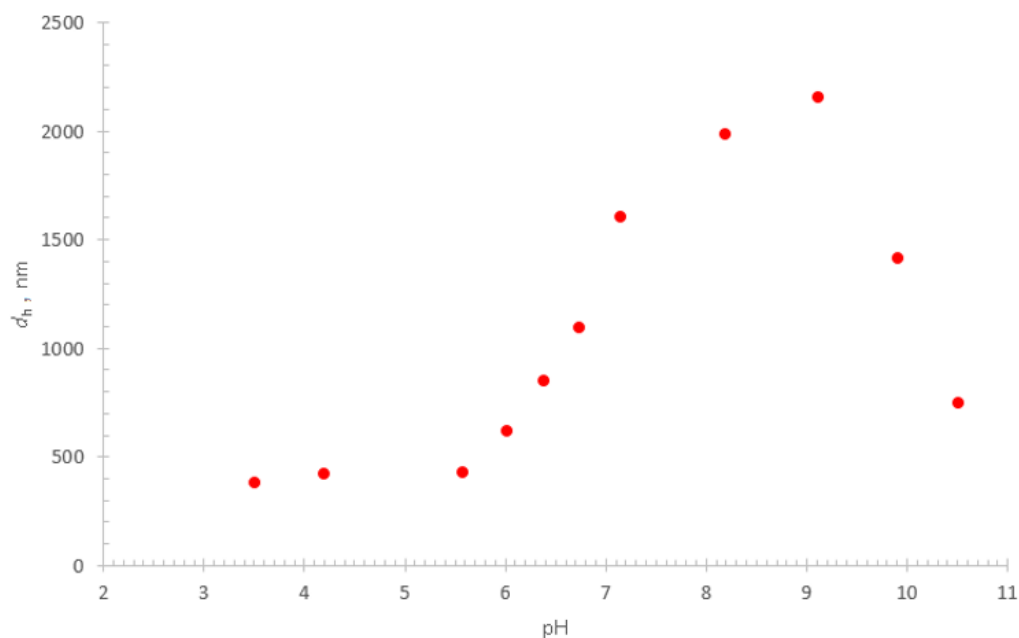


Slika 6.27 Elektrokinetički potencijal ZnO nanočestica u vodenoj otopini NaCl pri ionskoj jakosti $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Na slici su prikazana dva mjerenja. $\gamma = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$, $\theta = 25^\circ \text{C}$.

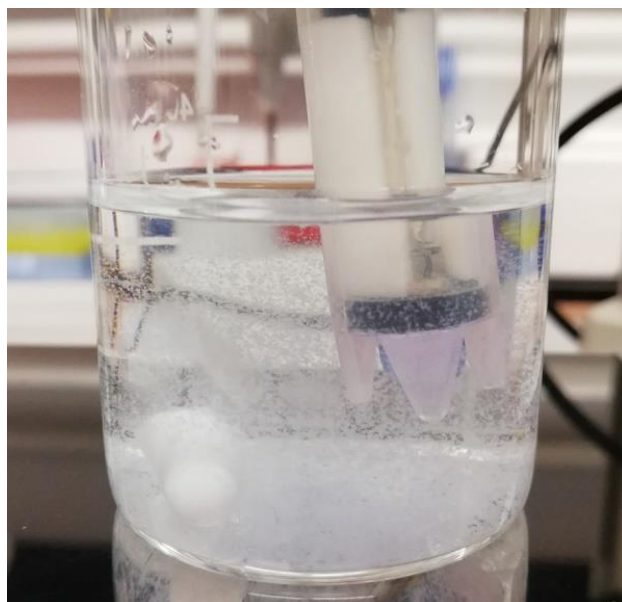
Na slici 6.28 prikazani su rezultati mjerenja hidrodinamičkog promjera ZnO nanočestica u ovisnosti o pH, pri ionskoj jakosti $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Opaženi maksimum pri $\text{pH} \approx 9$ i $d_h \approx 2000 \text{ nm}$ odgovara izoelektričnoj točki pri čemu dolazi do aglomeracije ZnO nanočestica jer je površina nenabijena, što se može vidjeti na slici 6.29. Daljnjim smanjenjem pH smanjuje

se i hidrodinamički promjer, što je u dobrom slaganju s mjerenjima elektrokinetičkog potencijala gdje je pokazano da dolazi do otapanja ZnO nanočestica.

Dobiveni rezultati mjerenja elektrokinetičkog potencijala i hidrodinamičkog promjera nanočestica ZnO, podudaraju se s literaturnim vrijednostima [309].



Slika 6.28 Hidrodinamički promjer ZnO nanočestica u vodenoj otopini NaCl pri ionskoj jakosti $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Na slici su prikazana dva mjerenja. $\gamma = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$, $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

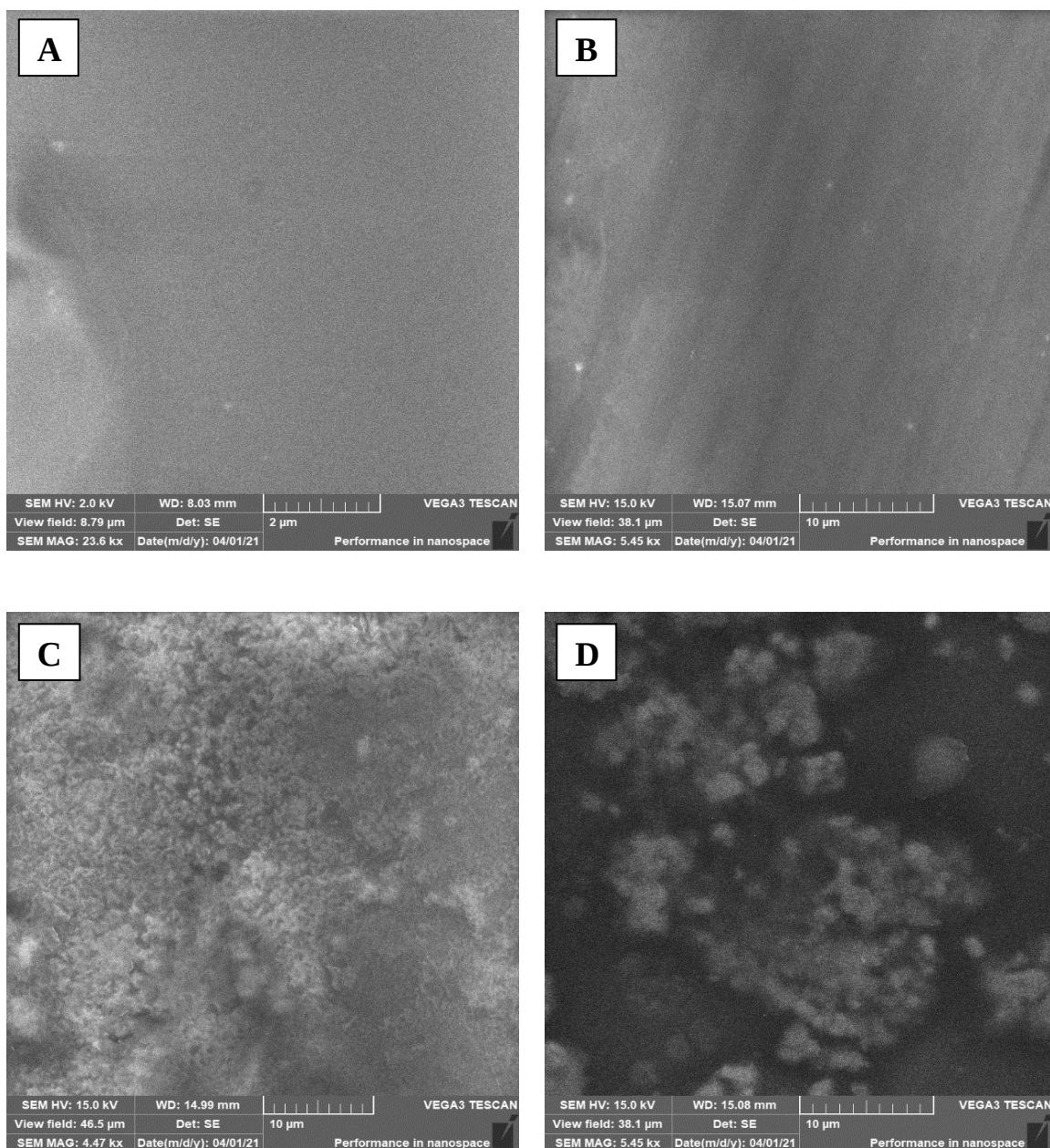


Slika 6.29 Aglomeracija ZnO nanočestica pri $\text{pH} \approx 9$ i $d_h \approx 2000 \text{ nm}$

6.5. Rezultati karakterizacije nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova

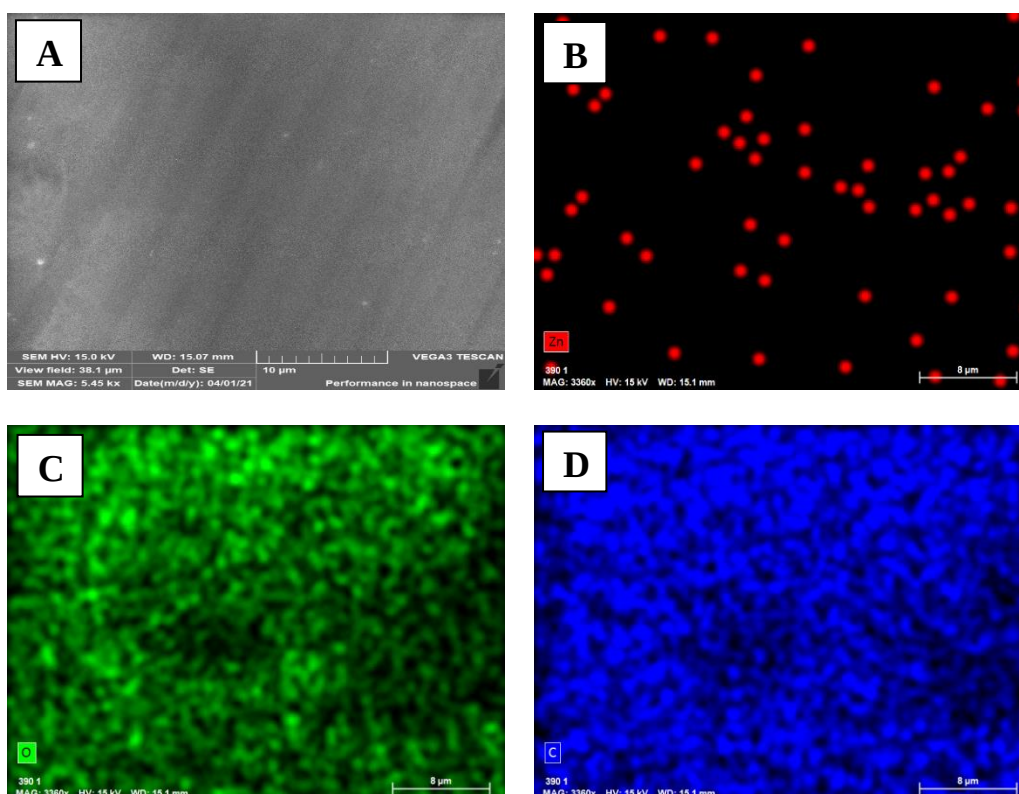
6.5.1. Rezultati SEM/EDS analize nanokompozitnih PVA/ZnO i PVA/CS/ZnO filmova

Na slici 6.30 prikazane su površine čistog PVA (A), PVA s masenim udjelom ZnO od 0,2 % (B), PVA s masenim udjelom ZnO od 1 % (C) i PVA s masenim udjelom ZnO od 1,5 % (D). Površine čistog PVA i PVA s 0,2 % ZnO su slične, glatke su i s veoma malo uključenih nepravilnosti (slika 6.30 A i B). Površina filma s 1 % CS je puno grublja (slika 6.30 C), dok se na površini filma s 1,5 % ZnO primjećuje da dolazi do razdvajanja faza (slika 6.30 D).

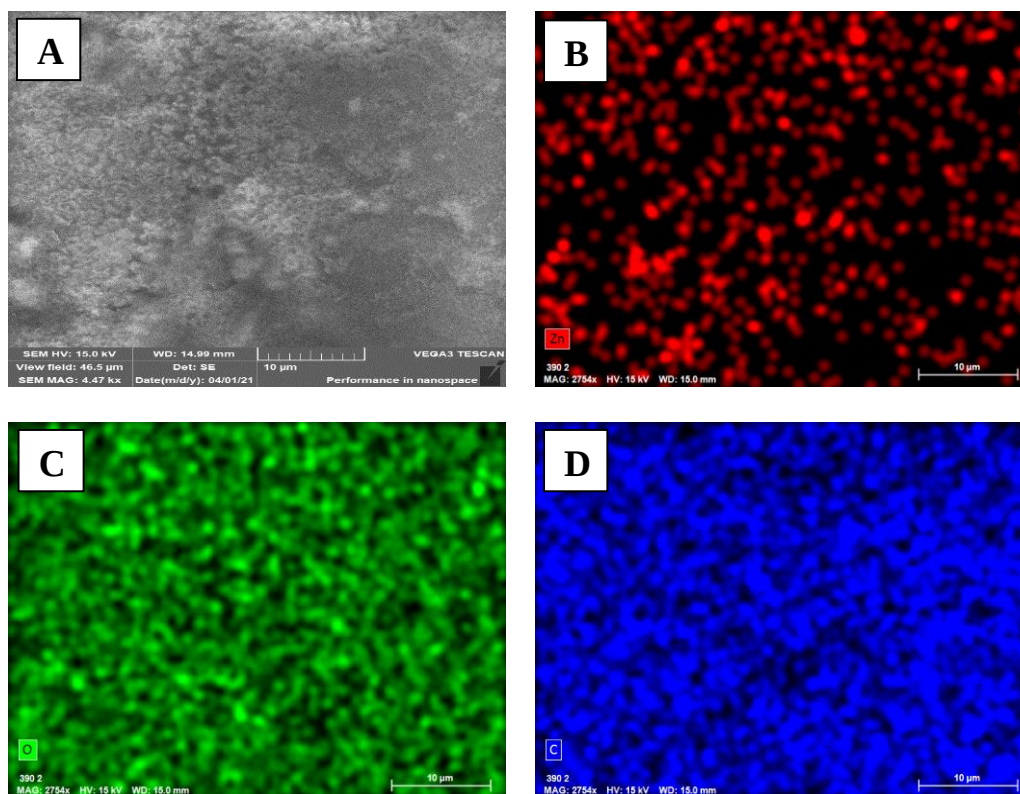


Slika 6.30 Morfologija površine PVA filmova koji sadrže različite masene udjele nanočestica ZnO: (A) 0 %, (B) 0,2 %, (C) 1 %, (D) 1,5 %

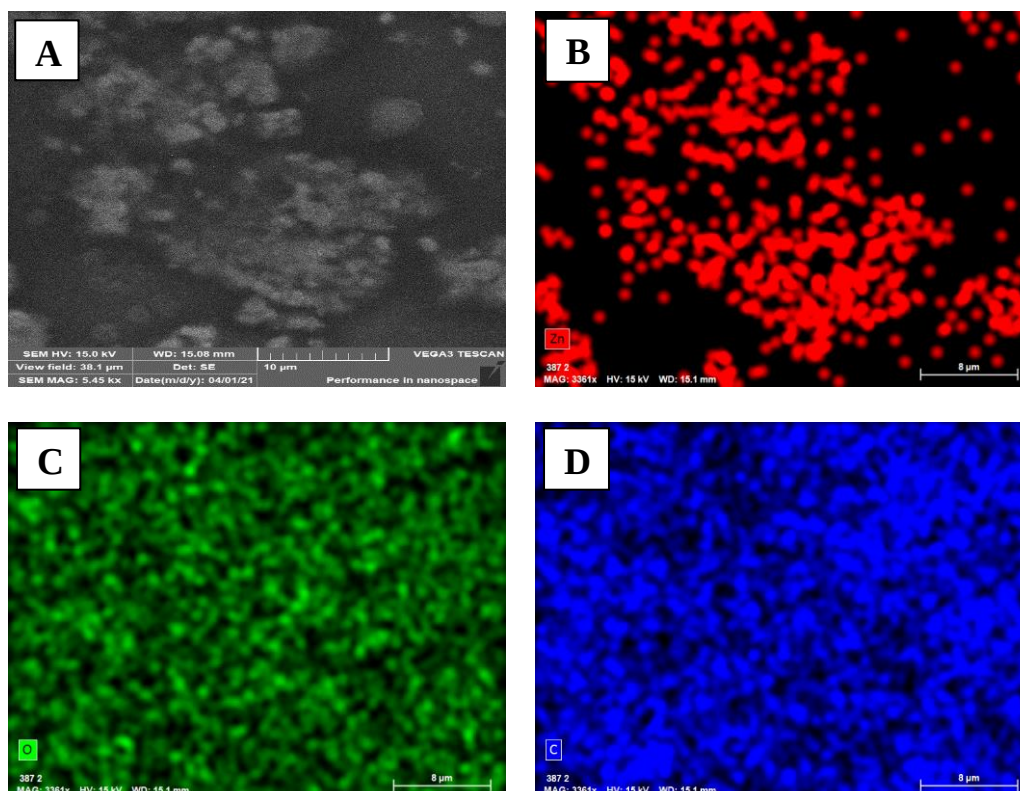
Energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS) snimljen je elementni sastav površine, a SEM/EDS mapiranjem raspodjela kemijskih elemenata po površini filmova. Spektri analiziranih PVA/ZnO filmova pokazuju prisutnost ugljika, kisika i cinka, a mapiranjem je utvrđen njihov raspored po površini. Raspodjela kisika, ugljika i cinka po površini PVA/ZnO filmova prikazana je na slikama 6.31 – 6.33. Vidljivo je da su kisik i ugljik homogeno raspoređeni kod svih PVA/ZnO filmova. Cink je homogeno raspoređen kod PVA filmova s masenim udjelom ZnO od 0,2 i 1 % (slika 6.31 B i slika 6.32 B), dok su kod PVA filma s masenim udjelom ZnO od 1,5 % primijećena područja nehomogenosti (slika 6.33 B).



Slika 6.31 EDS mapiranje površine PVA filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0,2 %;
(A) analizirana površina; raspodjela kemijskih elemenata: (B) cink; (C) kisik; (D) ugljik

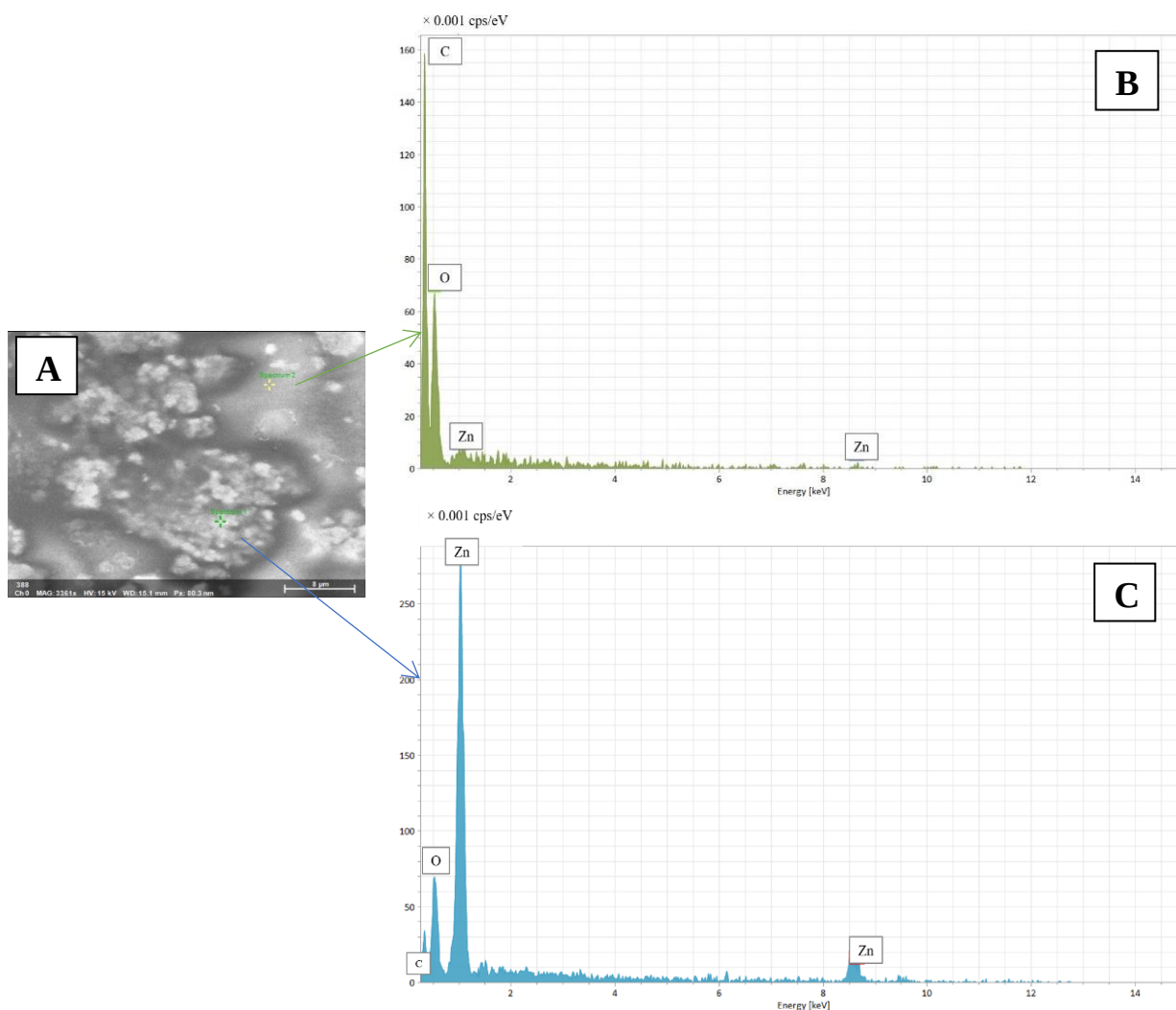


Slika 6.32 EDS mapiranje površine PVA filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 1 %; (A) analizirana površina; raspodjela kemijskih elemenata: (B) cink; (C) kisik; (D) ugljik



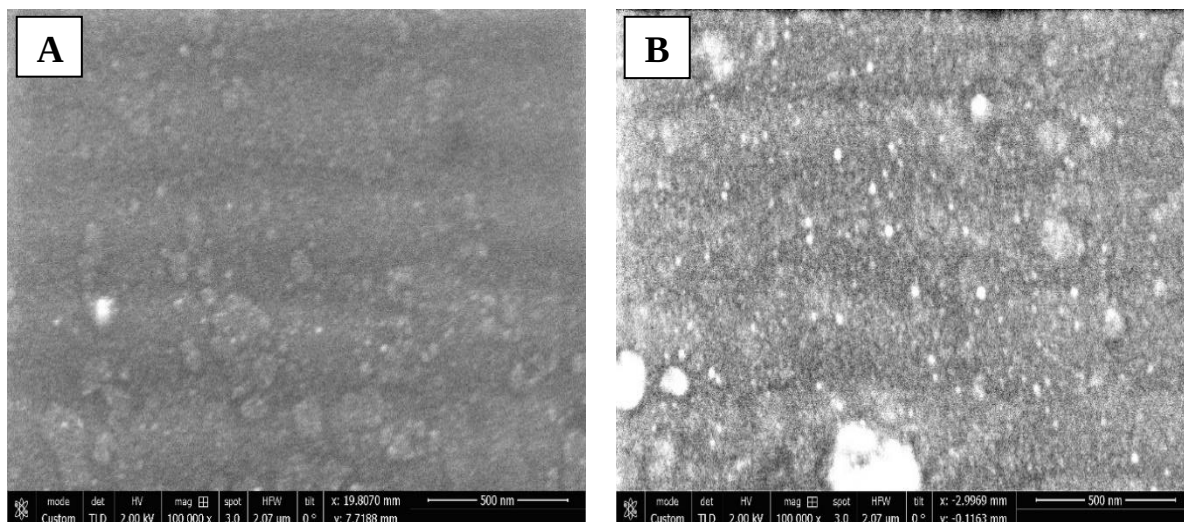
Slika 6.33 EDS mapiranje površine PVA filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 1,5 %; (A) analizirana površina; raspodjela kemijskih elemenata: (B) cink; (C) kisik; (D) ugljik

Na uzorku PVA filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 1,5 % dodatno je provedena EDS točkasta analiza kako bi se potvrdilo da područja nehomogenosti, primijećena na analiziranoj površini, odgovaraju nakupinama nanočestica ZnO. Jedna analiza provedena je u točki u kojoj je površina izrazito gruba, dok je druga analiza provedena u točki koja se nalazi na glatkoj površini (slika 6.34 A). Dobiveni EDS spektri pokazuju da gruba područja sadrže visoke udjele nanočestica ZnO (slika 6.34 C), dok su područja glatke površine bez prisustva nanočestica ZnO (slika 6.34 B). Time je potvrđeno da gruba područja primijećena na analiziranoj površini odgovaraju nakupinama nanočestica ZnO.



Slika 6.34 EDS mapiranje u točki (A); odgovarajući EDS spektri za točku bez prisutnih ZnO čestica (B) i s visokim udjelom ZnO čestica (C)

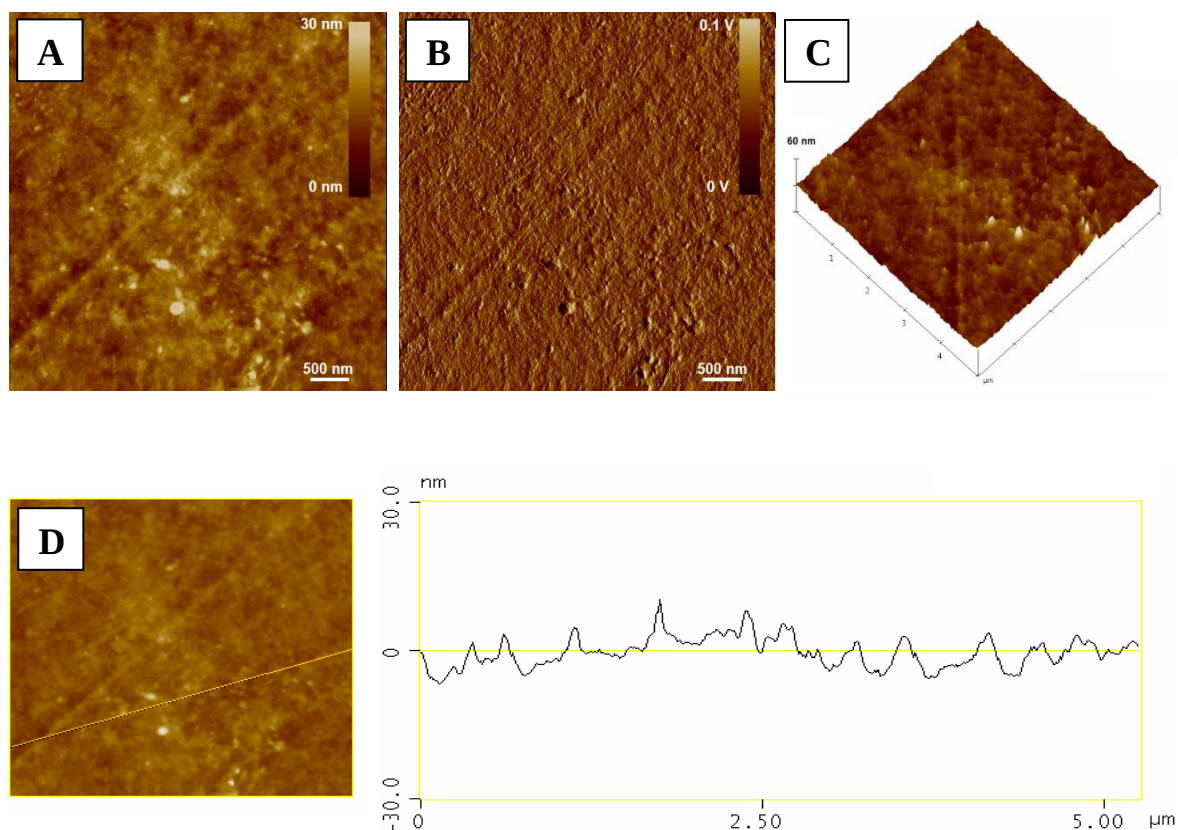
Na slici 6.35 prikazan je utjecaj malog masenog udjela od 0,2 % nanočestica ZnO na PVA/CS mješavinu s najvećim masenim udjelom (35 %) hitozana. Iz slike je vidljivo da već i mali udio nanočestica ZnO čini površinu PVA/CS filma hrapavijom, što je zabilježeno i u radu [310]. U usporedbi s čistim PVA filmom koji sadrži 0,2 % nanočestica ZnO, očito je da je efekt pojave grublje strukture s dodatkom nanočestica, puno izraženiji kod materijala koji sadrže veliki udio hitozana, pri čemu se vidi heterogenija struktura. Kako je maseni udio čestica jako nizak (0,2 %), defekti na slici 6.35 B nisu posljedica aglomeracije čestica.



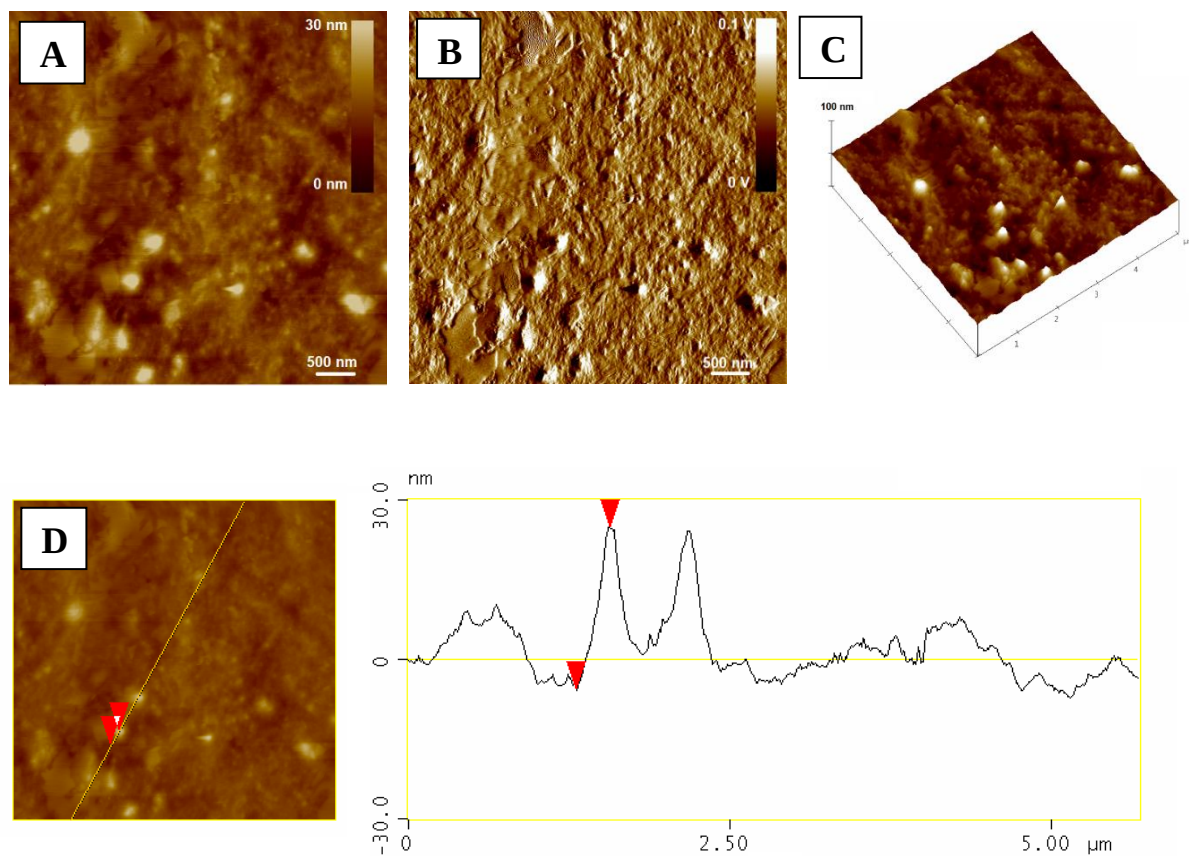
Slika 6.35 Utjecaj malog masenog udjela nanočestica ZnO (0,2 %) na morfologiju PVA/CS mješavine s najvećim masenim udjelom (35 %) hitozana; (A) morfologija površine PVA/CS filma bez nanočestica; (B) morfologija površine PVA/CS filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0,2 %

6.5.2. Rezultati AFM analize nanokompozitnih PVA/ZnO filmova

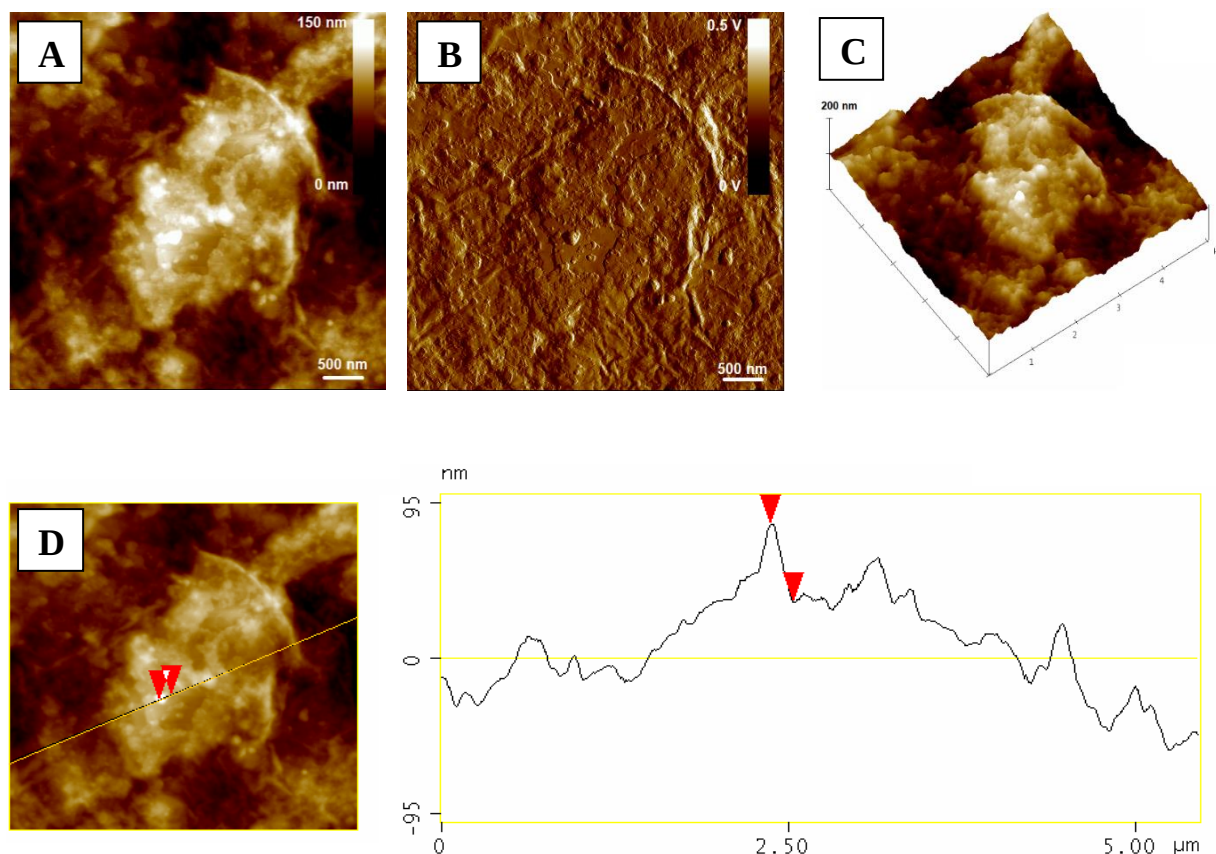
Morfologija površine čistog PVA filma (slika 6.36), PVA filma s masenim udjelom ZnO od 0,2 % (slika 6.37) i PVA filma s masenim udjelom ZnO od 1 % (slika 6.38) analizirana je mikroskopom atomskih sila (AFM).



Slika 6.36 AFM analiza čistog PVA filma: (A) 2D-topografska slika visina površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (B) 2D-topografska slika amplitude površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (C) 3D-topografska slika visina površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (D) poprečni presjek (desno) duž 2D-topografske slike visine površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ duž naznačene linije.



Slika 6.37 AFM analiza PVA filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0.2 %: (A) 2D-topografska slika visina površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (B) 2D-topografska slika amplitude površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (C) 3D-topografska slika visina površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (D) poprečni presjek (desno) duž 2D-topografske slike visine površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ duž naznačene linije.



Slika 6.38 AFM analiza PVA filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 1 %: (A) 2D-topografska slika visina površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (B) 2D-topografska slika amplitude površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (C) 3D-topografska slika visina površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (D) poprečni presjek (desno) duž 2D-topografske slike visine površine $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ duž naznačene linije.

U tablici 6.10 dane su vrijednosti AFM veličina čestica i hrapavosti. Nakon pažljive analize površina filmova, iz topografskih slika vidi se utjecaj nanočestica na strukturu polimera. Površina filma čistog PVA bez dodatka nanočestica ZnO je glatka, homogene strukture, a hrapavost iznosi 2 nm. Dodatkom 0,2 % nanočestica ZnO struktura polimera se mijenja, postaje grublja, a iz matrice polimera uočavaju se nanočestice ZnO koje su uglavnom homogeno raspoređene po površini filma. Analizom veličina nanočestica iz očitavanja visina, vidljivo je da je srednja visina čestica 17 ± 6 nm, dok je srednji promjer nanočestica 86 ± 67 nm. Hrapavost filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0,2 % lagano se povišila na 2,7 nm i vidljivo je da je fina struktra čistog PVA narušena. Kod PVA filma s masenim udjelom nanočestica ZnO od 1 %, hrapavost je porasla na 19,3 nm, ukazujući da je struktura polimera još više narušena, iako je raspoređenost nanočestica ZnO i dalje ostala jednaka kao i kod PVA filma s 0,2 % nanočestica ZnO. Ovdje je srednja visina čestica 38 ± 8 nm, ukazujući da su one više izašle na površinu. Srednji promjer nanočestica je sličan kao i kod udjela 0,2 %, 72 ± 54 nm.

Tablica 6.10 AFM analiza veličina čestica i hrapavosti PVA filmova s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0 %, 0,2 % i 1 %

Materijal	h_{ave} , nm	h_{min} , nm	h_{max} , nm	d_{ave} , nm	d_{min} , nm	d_{max} , nm	Hrapavost R_a , nm
PVA	-	-	-	-	-	-	2,0
PVA + 0,2 % ZnO	17 ± 6	11	26	86 ± 67	8	181	2,7
PVA + 1 % ZnO	38 ± 8	32	60	72 ± 54	11	178	19,3

6.5.3. Rezultati dinamičko-mehaničke analize nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova

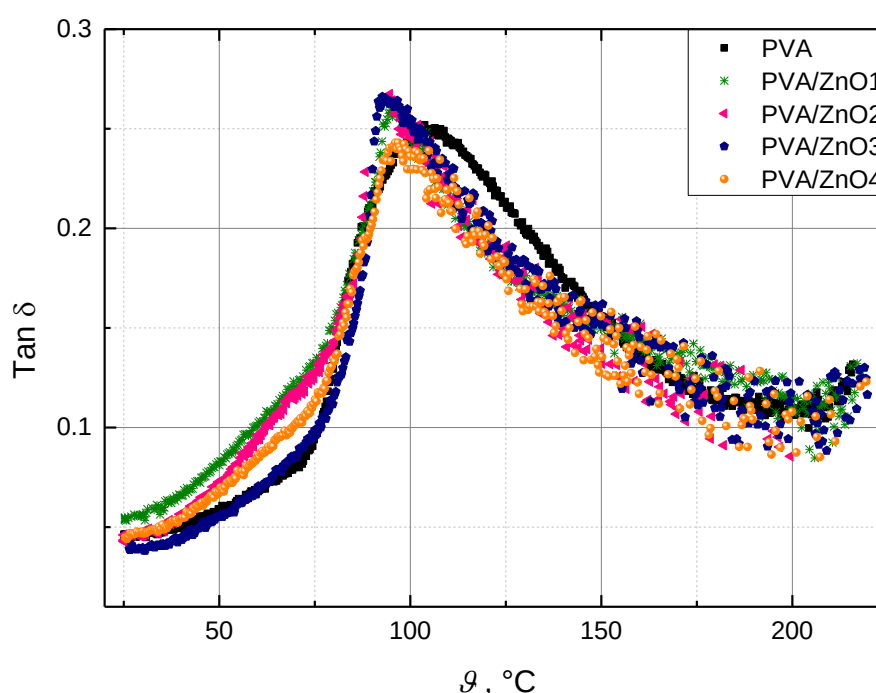
S ciljem analize utjecaja nanočestica ZnO na dinamičko-mehanička svojstva PVA/CS mješavina provedena su DMA mjerenja na uzorcima nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova, s različitim udjelima hitozana (0, 5, 20 i 35 %) i različitim udjelima nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %). Na slici 6.39 prikazan je DMA spektar ovisnosti faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi, za film čistog PVA s 0 % CS, koji sadrži različite masene udjele nanočestica ZnO. U prikazanom spektru može se vidjeti da se dodatkom nanočestica ZnO staklište PVA snižava, što znači da nanočestice ZnO povećavaju fleksibilnost čistog PVA. Svi uzorci PVA, koji sadrže nanočestice ZnO u strukturi, pokazuju 7 do 11,1 °C niže staklište u odnosu na staklište čistog PVA (tablica 6.11).

Osim toga, u prikazanom spektru vidi se da dodatkom nanočestica ZnO raste mobilnost makromolekula PVA. Maksimumi $\tan \delta$ krivulja filmova s nanočesticama (osim PVA/ZnO4), pokazuju više vrijednosti od maksimuma $\tan \delta$ krivulje čistog PVA, što ukazuje na veću pokretljivost strukturnih jedinica u području staklastog prijelaza (tablica 6.11).

Tablica 6.11 Vrijednosti staklišta, modula pohrane (pri 25 °C) i intenziteta α relaksacije PVA filmova s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0 % (PVA), 0,2 % (ZnO1), 0,5 % (ZnO2), 1 % (ZnO3) i 1,5 % (ZnO4)

Materijal	PVA	PVA/ZnO1	PVA/ZnO2	PVA/ZnO3	PVA/ZnO4
T_g , °C	103,8	96,5	94,6	92,7	96,8
E' , MPa	6445,2	5281,2	4511,0	5494,0	4382,2
$\tan \delta_{max}$	0,251	0,260	0,267	0,266	0,242

Čisti PVA, visokog stupnja kristalnosti, sadrži veliki broj hidroksilnih skupina, koje vodikovim vezama doprinose krutosti polimera, stvarajući pritom čvrstu kompaktnu strukturu. Implementacijom nanočestica u strukturu PVA dolazi do narušavanja njegove kompaktne strukture, pri čemu se oslabljuje međumolekulska vodikova veza. Kao rezultat slabljenja međumolekulske vodikove veze PVA ima fleksibilniju strukturu, a samim time i niže staklište. Osim toga, nanočestice imaju učinak omekšavala [185], što također objašnjava pad staklišta.

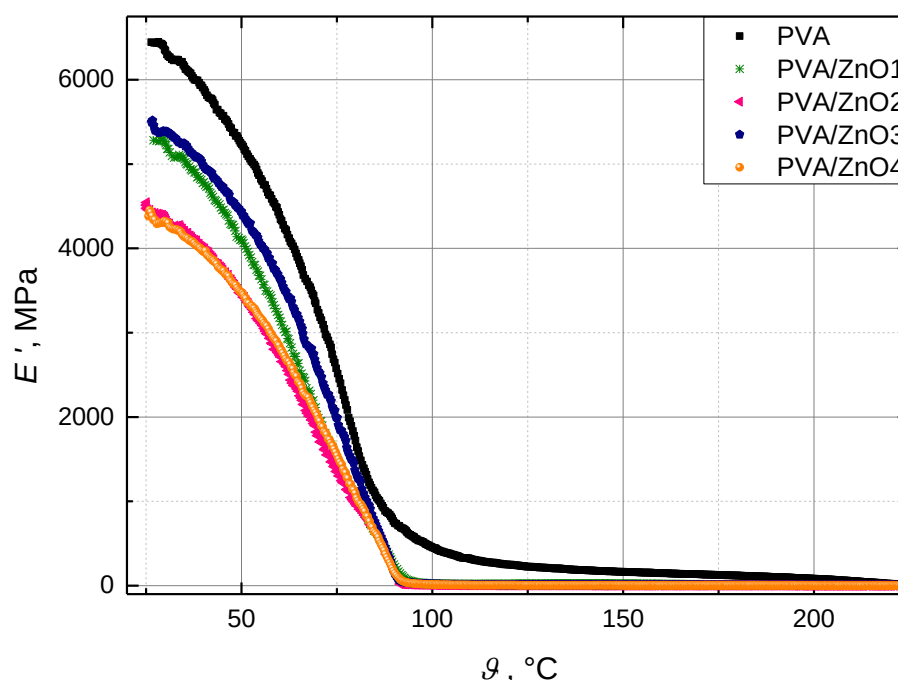


Slika 6.39 Ovisnost faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0 % (PVA), 0,2 % (ZnO1), 0,5 % (ZnO2), 1 % (ZnO3) i 1,5 % (ZnO4)

U staklastom stanju (do 75 °C) svi PVA/ZnO filmovi pokazuju povećanu pokretljivost u odnosu na film čistog PVA, od kojih PVA s masenim udjelom nanočestica ZnO od 1 % (PVA/ZnO3) pokazuje najmanju pokretljivost, sličnu onoj čistog PVA. U temperaturnom području staklastog prijelaza jedino film s masenim udjelom nanočestica ZnO od 1,5 % pokazuje niže vrijednosti $\tan \delta$ u odnosu na film čistog PVA, što daje naslutiti da je na sučelju PVA i nanočestica ZnO došlo do nastanka međufaze slabije pokretljivosti. Dakle, dodatkom nanočestica ZnO, kod čistog PVA javljaju se dva suprotna efekta. S jedne strane, nanočestice ZnO narušavaju kompaktnu strukturu PVA, čime se povećava pokretljivost dok s druge strane na sučelju faza dolazi do formiranja međufaze slabije pokretljivosti koja smanjuje mobilnost strukturnih jedinica. Pri malim udjelima nanočestica dominantniji je efekt narušavanja kompaktne strukture

PVA, dok je kod većih udjela dominantniji efekt nastanka međufaze slabije pokretljivosti koja smanjuje mobilnost. Prema tome, iako se dodatkom nanočestica ZnO narušava kompaktna struktura PVA, čime se povećava pokretljivost makromolekula, pri dovoljnom udjelu nanočestica (1,5 %), količina novonastale međufaze slabije pokretljivosti na sučelju faza, dovoljna je da se ta povećana pokretljivost smanji.

Na slici 6.40 prikazan je DMA spektar ovisnosti modula pohrane E' o temperaturi, za čisti PVA te za PVA s masenim udjelima nanočestica ZnO od 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %.



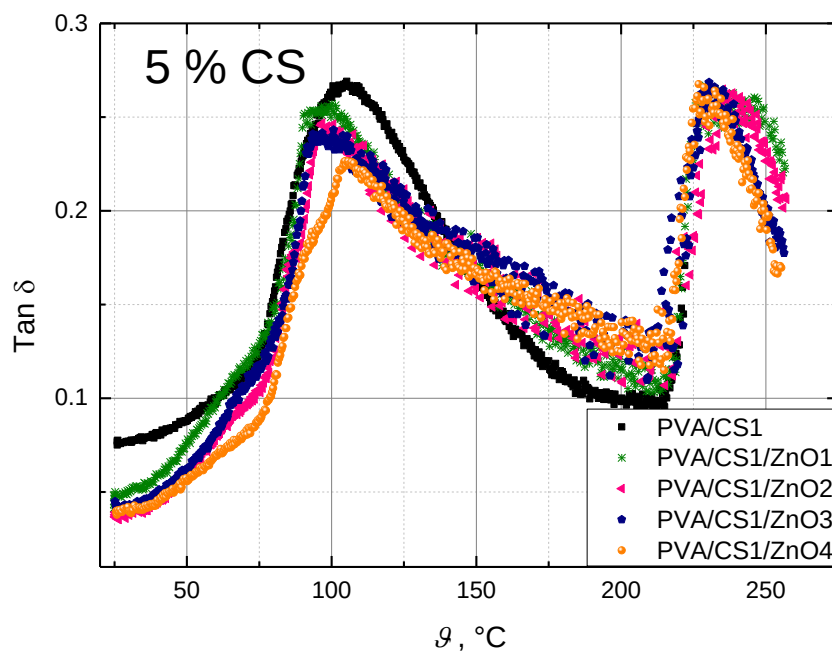
Slika 6.40 Ovisnost modula pohrane E' o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom nanočestica ZnO od 0 % (PVA), 0,2 % (ZnO1), 0,5 % (ZnO2), 1 % (ZnO3) i 1,5 % (ZnO4)

Iako se u literaturi mogu pronaći rezultati koji pokazuju da dodatkom nanočestica ZnO raste krutost PVA [30], analizom dobivenog spektra uočeno je da dodatkom nanočestica ZnO krutost PVA pada. Svi uzorci PVA, koji sadrže nanočestice ZnO pokazuju niže vrijednosti modula pohrane od uzorka čistog PVA, i to u cijelom temperaturnom području. Ovi rezultati u skladu su s rezultatima dobivenim u $\tan \delta$ dijagramu, koji pokazuju da dodatkom nanočestica pada staklište PVA. Rezultati E' također potvrđuju činjenicu da nanočestice ZnO narušavaju kompaktnu strukturu PVA, što za posljedicu ima porast fleksibilnosti. U tablici 6.11 prikazane su vrijednosti E' pri sobnoj temperaturi, PVA filmova koji sadrže različite masene udjele nanočestica ZnO.

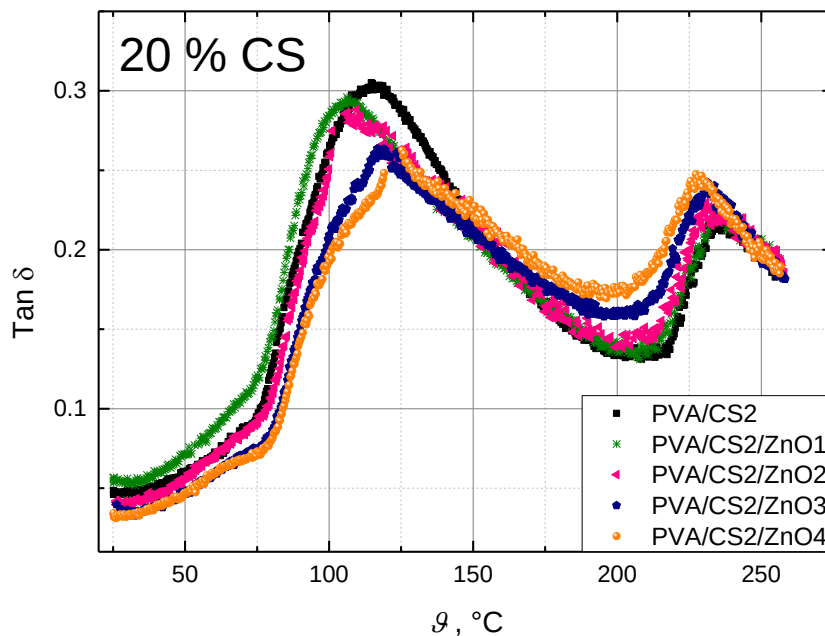
Važno je napomenuti da u staklastom stanju najveći E' od svih filmova s nanočesticama ZnO pokazuje PVA film s masenim udjelom ZnO od 1 % (PVA/ZnO₃). Dodatkom 1 % nanočestica ZnO modul pohrane PVA pri sobnoj temperaturi pada za 950 MPa (s 6445,2 na 5494 MPa), dok je najveće povećanje fleksibilnosti, tj. najveći pad modula zabilježen kod filma s masenim udjelom ZnO od 1,5 % (PVA/ZnO₄). Kod ovog uzorka, pri sobnoj temperaturi, modul je pao za čak 2000 MPa (s 6445,2 na 4382,2 MPa).

Analizom dobivenih rezultata može se zaključiti da nanočestice ZnO povećavaju fleksibilnost čistog PVA. Maseni udio nanočestica od 1 % pokazuje najmanji porast fleksibilnosti, dok maseni udio od 1,5 % pokazuje najveći porast fleksibilnosti i najmanju pokretljivost u području staklastog prijelaza.

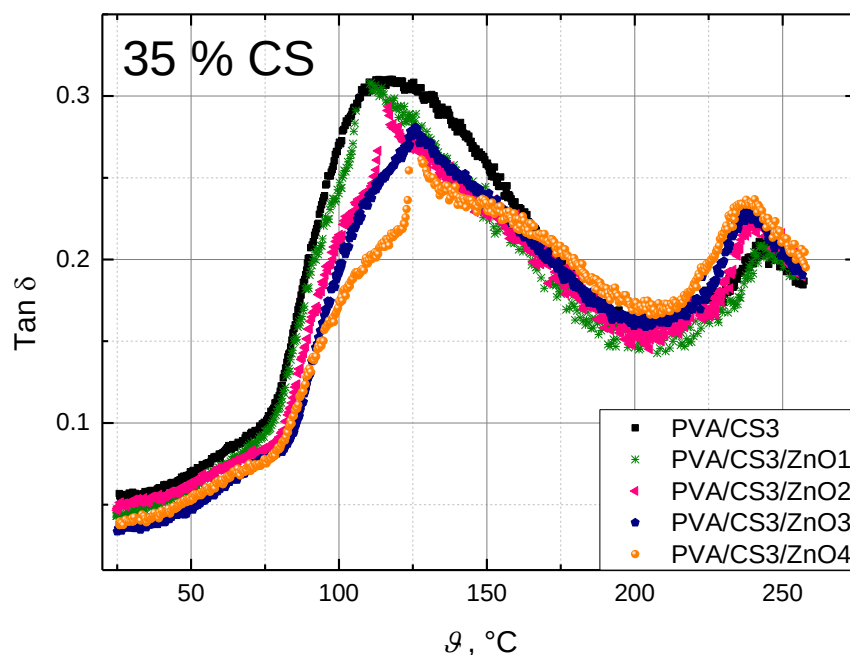
Na slikama 6.41 – 6.43 prikazani su DMA spektri koji pokazuju ovisnost faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi, za PVA filmove s masenim udjelom CS od 5, 20 i 35 %, koji sadrže različite masene udjele nanočestica ZnO. Analizom dobivenih spektara može se zaključiti da dodatkom male količine nanočestica ZnO (0,2 %) staklište PVA/CS mješavina pada, tj. raste fleksibilnost filmova u području staklastog prijelaza (tablica 6.12). Međutim, daljnjim povećanjem masenog udjela nanočestica u PVA/CS mješavini dolazi do porasta staklišta, što ukazuje na to da s porastom udjela nanočestica u mješavini raste krutost sustava. Neki PVA/CS/ZnO filmovi (većih udjela ZnO) imaju čak i više staklište od staklišta istih takvih PVA/CS filmova bez nanočestica, što znači da se kod tih materijala dodatkom nanočestica povećala krutost u području staklastog prijelaza. Prema tome zaključuje se da je dodatkom male količine nanočestica ZnO moguće povećati fleksibilnost PVA/CS filmova, dok se dodatkom veće količine čestica fleksibilnost PVA/CS filmova smanjuje.



Slika 6.41 Ovisnost faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom CS od 5 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)



Slika 6.42 Ovisnost faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)



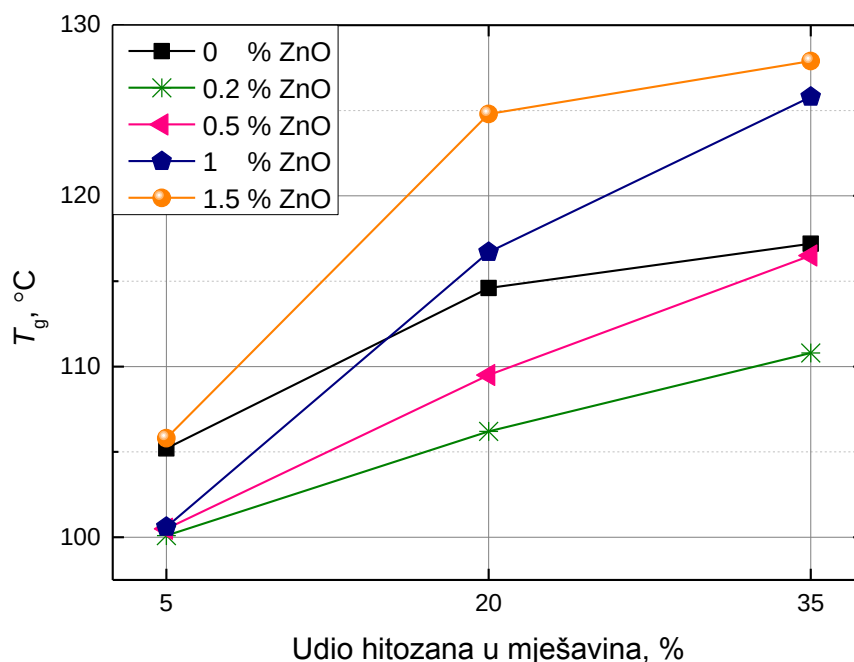
Slika 6.43 Ovisnost faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom CS od 35 % CS i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)

Tablica 6.12 Staklišta nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova različitih masenih udjela CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)

Materijal	T_g , °C				
	0 % ZnO	0,2 % ZnO	0,5 % ZnO	1 % ZnO	1,5 % ZnO
PVA/CS1	105,2	100,1	100,5	100,6	105,8
PVA/CS2	114,6	106,2	109,5	116,7	124,8
PVA/CS3	117,2	110,8	116,5	125,8	127,9

Važno je napomenuti i to da s porastom udjela hitozana u mješavini staklišta PVA/CS/ZnO filmova sve više raste (slika 6.44). Osim toga, s porastom udjela CS sve je veći utjecaj nanočestica na staklišta polimerne matrice, te su razlike između staklišta mješavina sa i bez nanočestica puno veće. Kod većih udjela CS dodatkom istog udjela nanočestica veći je pomak staklišta u odnosu na uzorak bez nanočestica. Iz toga se može zaključiti da je interakcija nanočestica ZnO s hitozanom puno jača nego s PVA, odnosno da na sučelju CS i nanočestica

ZnO nastaje međufaza puno manje pokretljivosti od međufaze koja nastaje na sučelju PVA i ZnO.



Slika 6.44 Distribucija vrijednosti staklišta nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova u ovisnosti o različitim masenim udjelima CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)

Kod nanokompozitnih PVA/CS1/ZnO filmova koji sadrže 5 % CS (slika 6.41) skoro svi filmovi imaju niže staklišće u odnosu na PVA/CS1 film bez nanočestica. Samo PVA/CS1/ZnO4 film koji sadrži 1,5 % nanočestica ZnO ima staklišće za 0,3 °C više u odnosu na film bez nanočestica. PVA/CS1 film sadrži veliki udio PVA (95 %), što znači da ima visoki stupanj uređenosti strukture. Dodatkom nanočestica ZnO narušava se kompaktna struktura PVA, što za posljedicu ima povećanje fleksibilnosti cijelog sustava.

Kod nanokompozitnih PVA/CS2/ZnO filmova koji sadrže 20 % CS (slika 6.42), filmovi s 0,2 i 0,5 % ZnO imaju niže staklišće od PVA/CS2 filma bez nanočestica, dok već filmovi s 1 i 1,5 % ZnO imaju više staklišće i raste im krutost. Kod PVA/CS2 filmova, puno je više hitozana u strukturi (20 %), koji reagira s nanočesticama ZnO što rezultira povećanjem krutosti. S druge strane s porastom udjela CS, sve je manje PVA u strukturi te je manji utjecaj nanočestica ZnO na povećanje fleksibilnosti PVA/CS filmova. Što je manji udio PVA u strukturi to će ista količina nanočestica ZnO imati manji utjecaj na povećanje fleksibilnosti PVA/CS filmova.

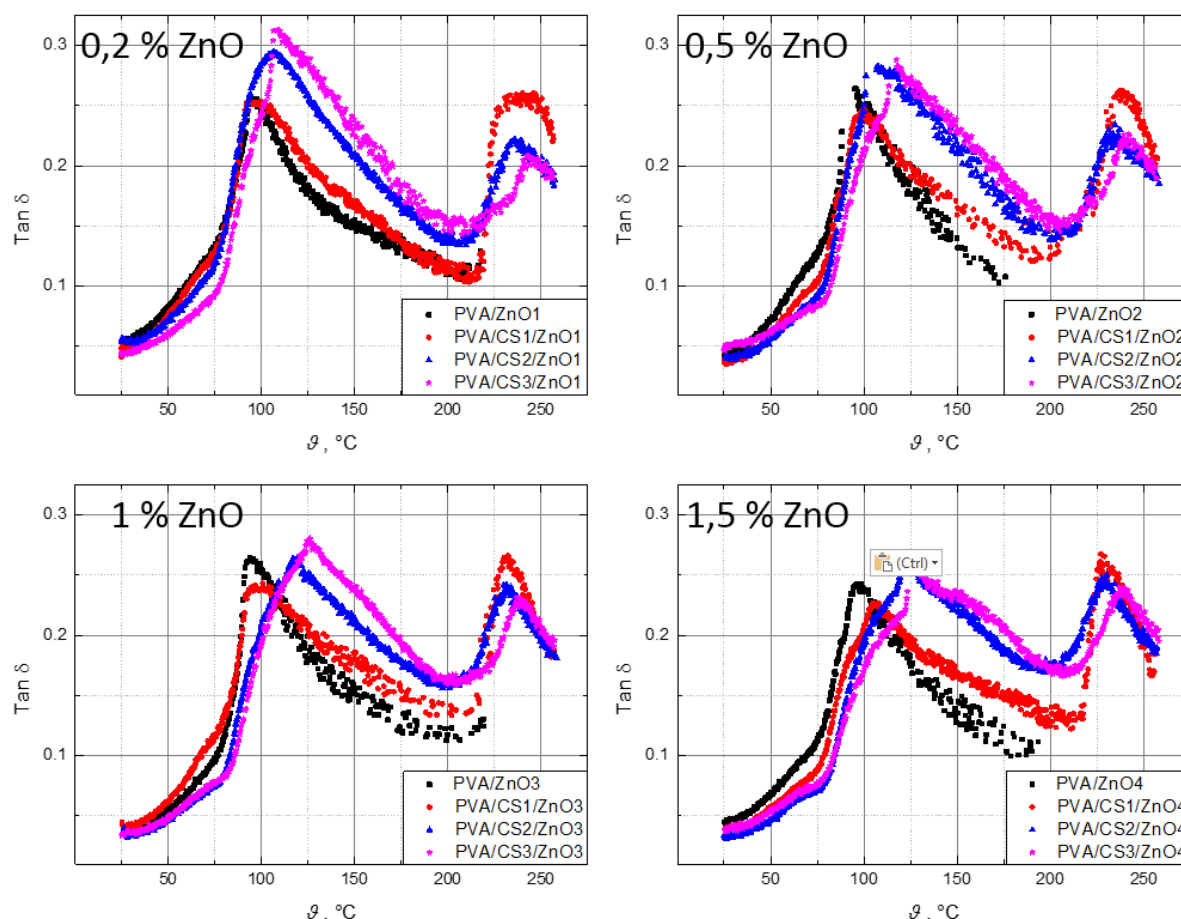
Kod nanokompozitnih PVA/CS3/ZnO filmova koji sadrže 35 % CS (slika 6.43), jedino film s 0,2 % nanočestica ZnO ima veću fleksibilnost od PVA/CS3 filma bez nanočestica. Film s 0,5 % nanočestica ZnO ima staklište približno jednako staklištu PVA/CS3 filma bez nanočestica, dok filmovi s 1 i 1,5 % nanočestica imaju više staklište u usporedbi s PVA/CS3 filmom koji ne sadrži nanočestice. Iz ovoga svega može se zaključiti da kod PVA/CS mješavina s većim udjelom PVA, dodatkom nanočestica ZnO staklište pada, dok kod mješavina s većim udjelom CS, dodatkom nanočestica ZnO, staklište mješavine raste. To dokazuje da nanočestice ZnO narušavaju kompaktnu strukturu PVA, povećavajući mu fleksibilnost, dok hitozanu dodatno povećavaju krutost.

Analizom intenziteta relaksacije svih nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova uočeno je da se dodatkom nanočestica ZnO smanjuje intenzitet α relaksacije (tablica 6.13). Također s daljnjim porastom udjela nanočestica ZnO intenzitet relaksacije se sve više smanjuje. Ovaj slučaj primijećen je kod svih PVA/CS/ZnO filmova bez obzira na udio CS u mješavini. Dodatkom nanočestica ZnO, na sučelju faza vjerojatno je došlo do stvaranja međufaze slabije pokretljivosti, koja rezultira smanjenom mobilnosti makromolekula. S porastom udjela nanočestica u strukturi raste njihova ukupna površina, a samim time i količina novonastalog međufaznog područja smanjene pokretljivosti. Postoje mnoga istraživanja koja dokazuju da velika specifična površina (omjer površina/volumen) čestica uzrokuje stvaranje međufaznog polimernog sloja, pričvršćenog na jezgru čestica, koji ima različita svojstva od svojstava polimera [210], [211]. Ako postoje privlačne sile između nanočestica i tog međufaznog sloja, smanjuje se pokretljivost polimernih lanaca, čime se povećava staklište [209]. S druge strane, ako pak postoje odbojne sile između nanočestica i međufaznog sloja, dolazi do efekta omekšavanja, pokretljivost polimernih lanaca se povećava te se staklište smanjuje.

Tablica 6.13 Intenzitet α relaksacije nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova različitih masenih udjela CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)

Materijal	tan $\delta_{\max}$				
	0 % ZnO	0,2 % ZnO	0,5 % ZnO	1 % ZnO	1,5 % ZnO
PVA/CS1	0,269	0,257	0,246	0,243	0,226
PVA/CS2	0,305	0,295	0,288	0,263	0,261
PVA/CS3	0,310	0,308	0,293	0,280	0,262

Utjecaj nanočestica ZnO na staklište i intenzitet α relaksacije PVA/CS mješavina, ovisno o udjelu CS u mješavini, prikazan je na slici 6.45 koja pokazuje ovisnost faktora prigušenja $\tan \delta$ o temperaturi za sve nanokompozitne PVA/CS/ZnO filmove, različitih sastava. Na slici su prikazana 4 spektra, svaki za različiti udio nanočestica ZnO. Svaki spektar prikazuje promjenu dinamičko-mehaničkih svojstava s porastom udjela CS u mješavini, za sustave s različitim udjelima nanočestica ZnO.



Slika 6.45 Utjecaj dodatka CS na dinamičko-mehanička svojstva PVA filmova koji sadrže različite masene udjele nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %); faktor prigušenja $\tan \delta$ u ovisnosti o temperaturi

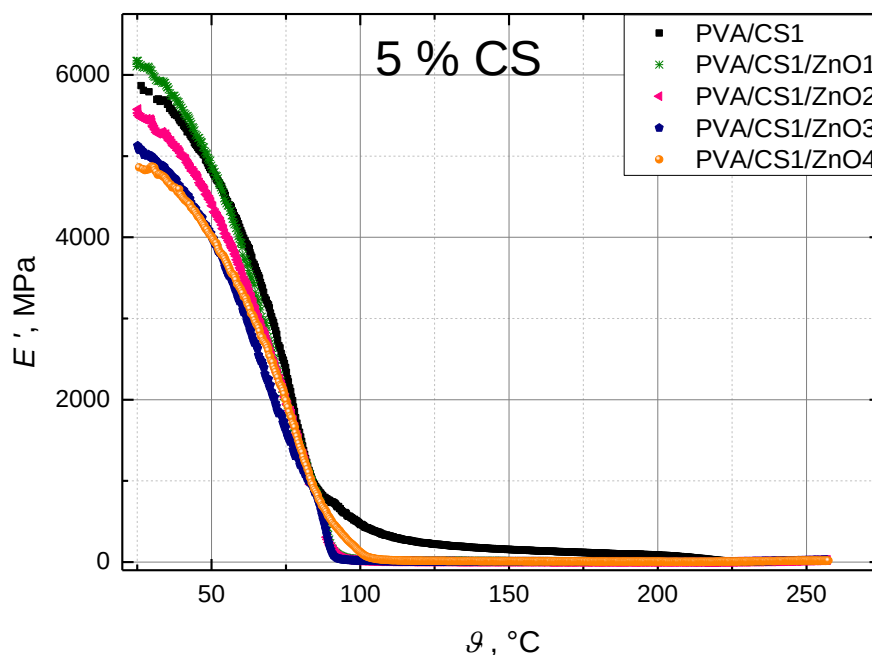
U prikazanim spektrima vidljivo je da s porastom udjela CS raste staklište PVA, o čemu je već pisano u poglavlju 6.1.2., zato što hitozan povećava krutost fleksibilnog PVA. Isto tako može se vidjeti da kod sustava s većim udjelima nanočestica, dodatkom CS staklište PVA/ZnO filmova raste puno više, što ukazuje na interakciju CS i nanočestica ZnO, tj. na povećanje krutosti sustava reakcijom ova dva materijala.

Dodatkom CS također raste pokretljivost strukturnih jedinica PVA, jer hitozan smanjuje kristalnost PVA, povećavajući time udio amorfne faze, koja doprinosi intenzitetu relaksacije.

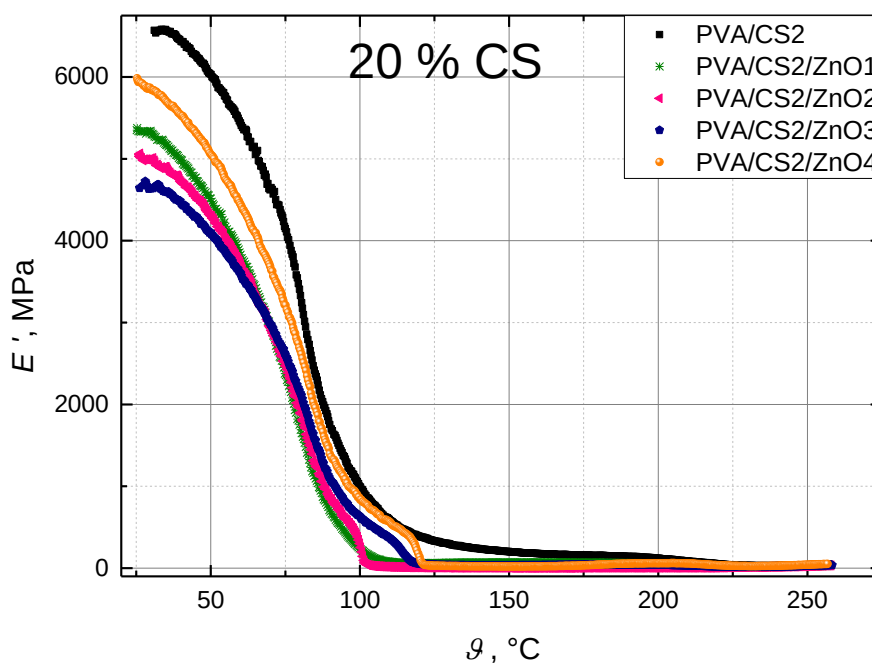
Analizom nanokompozitnih PVA/CS/ZnO sustava, uočava se da je porast intenziteta relaksacije, dodatkom CS, puno manji kod sustava s većim udjelima nanočestica ZnO, što opet ukazuje na interakciju CS i nanočestica ZnO, tj. na nastanak međufaze slabije pokretljivosti na sučelju faza ova dva materijala.

Na slikama 6.46 – 6.48 prikazani su DMA spektri koji pokazuju ovisnost modula pohrane E' o temperaturi, za uzorke PVA filmova s 5, 20 i 35 % hitozana, koji sadrže različite udjele nanočestica ZnO. Analizom dobivenih spektara može se zaključiti da se dodatkom nanočestica ZnO smanjuje krutost PVA/CS filmova, osobito u staklastom stanju. Većina PVA/CS filmova koji sadrže nanočestice ZnO, u cijelom temperaturnom području, pokazuju niže vrijednosti E' od PVA/CS filmova bez nanočestica. Razlika u modulima pohrane najveća je u staklastom stanju (tablica 6.14), dok se s povećanjem temperature ta razlika smanjuje. S porastom udjela nanočestica u mješavini, u području staklastog prijelaza, krivulje modula pohrane pokazuju blaži pad. To ukazuje na povećanje krutosti sustava s povećanjem udjela nanočestica ZnO, što je u skladu s rezultatima porasta staklišta.

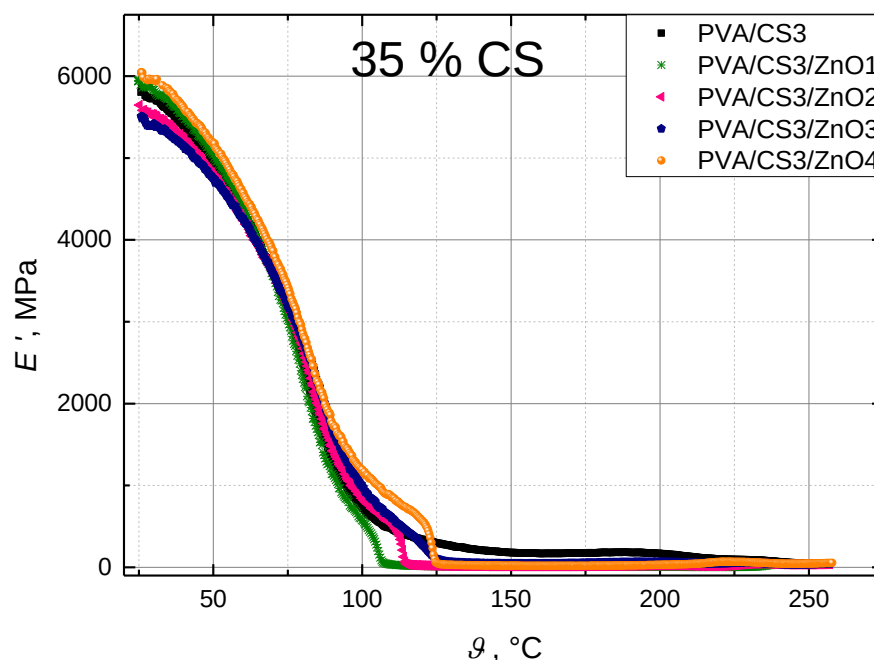
Kod nanokompozitnih PVA/CS1/ZnO filmova koji sadrže 5 % CS (slika 6.46) u području staklastog prijelaza filmovi s 0,2, 0,5 i 1 % ZnO pokazuju niže vrijednosti modula od filma bez nanočestica, dok film s 1,5 % ZnO pokazuje približno iste vrijednosti modula kao i film bez nanočestica. To je u skladu s vrijednostima staklišta, gdje filmovi s 0,2, 0,5 i 1 % ZnO pokazuju niže vrijednosti staklišta od filma bez nanočestica, dok film s 1,5 % ZnO pokazuje približno iste vrijednosti staklišta kao i film bez nanočestica. Kod ovih sustava, udio nanočestica od 1 % pokazuje najniže vrijednosti E' u području staklastog prijelaza.



Slika 6.46 Ovisnost modula pohrane E' o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom CS od 5 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)



Slika 6.47 Ovisnost modula pohrane E' o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)



Slika 6.48 Ovisnost modula pohrane E' o temperaturi za PVA filmove s masenim udjelom CS od 35 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)

Tablica 6.14 Vrijednosti modula pohrane nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova različitih masenih udjela CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %), pri temperaturi 25 °C

Materijal	E' , MPa				
	0 % ZnO	0,2 % ZnO	0,5 % ZnO	1 % ZnO	1,5 % ZnO
PVA/CS1	5868,1	6173,2	5572,4	5127,6	4860,1
PVA/CS2	6570,3	5349,4	5058,1	4641,6	5984,2
PVA/CS3	5803,1	5945,5	5647,0	5509,6	6047,1

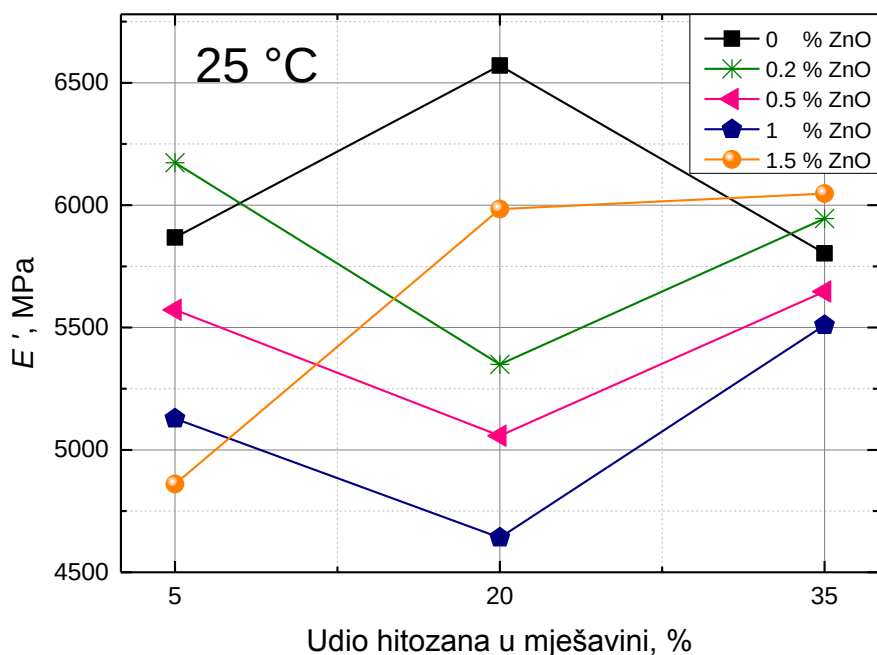
Kod nanokompozitnih PVA/CS2/ZnO filmova koji sadrže 20 % CS (slika 6.47), u cijelom temperaturnom području filmovi koji sadrže nanočestice ZnO pokazuju niži E' od filmova bez nanočestica. Pri tome, u staklastom području, filmovi s 1,5 % nanočestica ZnO (PVA/CS2/ZnO4) pokazuju najviše vrijednosti modula, dok filmovi s 1 % nanočestica ZnO (PVA/CS2/ZnO3) pokazuju najniže vrijednosti modula, tj. najveće povećanje fleksibilnosti. S porastom temperature, krivulje modula pohrane filmova koji sadrže nanočestice ZnO,

pokazuju blaži pad od krivulje modula pohrane filma bez nanočestica ZnO, što pokazuje da je dodatkom nanočestica došlo do porasta krutosti u području staklastog prijelaza.

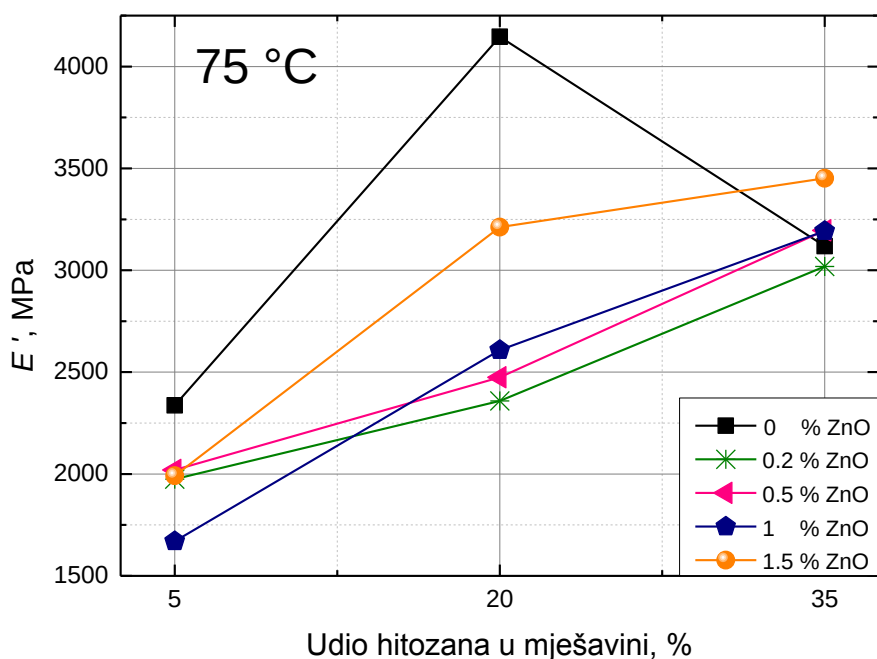
Kod nanokompozitnih PVA/CS3/ZnO filmova koji sadrže 35 % CS (slika 6.48), nema neke značajnije razlike u krivuljama modula pohrane. U staklastom stanju filmovi s 0,5 i 1 % nanočestica ZnO pokazuju malo niže, dok filmovi s 0,2 i 1,5 % pokazuju nešto malo više vrijednosti modula pohrane u odnosu na film bez nanočestica. U području staklastog prijelaza filmovi s 0,5, 1 i 1,5 % ZnO imaju viši E' od filma bez nanočestica, što je u skladu s rezultatima pomaka staklišta.

Analizom modula pohrane u staklastom stanju (pri 25 °C) uočava se da dodatak 1 % nanočestica ZnO najviše povećava fleksibilnost PVA/CS filmova s 20 i 35 % CS, dok je kod filmova s 5 % CS najveće povećanje fleksibilnosti zabilježeno pri udjelu nanočestica od 1,5 % (slika 6.49). Usporedbom svih nanokompozitnih PVA/CS/ZnO sustava uočeno je da najniži E' u staklastom stanju ima kompozit koji sadrži 20 % CS i 1 % nanočestica ZnO, pri čemu dodatkom 1 % nanočestica E' pada za čak 2000 MPa.

Analizom modula pohrane u području početka α relaksacije (75 °C), kod nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova s 5 % CS, najniži E' pokazuju uzorci s 1 % nanočestica ZnO, dok kod filmova s 20 i 35 % CS, najniži E' pokazuju sustavi s 0,2 % ZnO (slika 6.50). Pri udjelima CS 20 i 35 % mala je razlika (175 – 250 MPa) u modulima pohrane između filmova koji sadrže 0,2, 0,5 i 1 % nanočestica ZnO u strukturi.

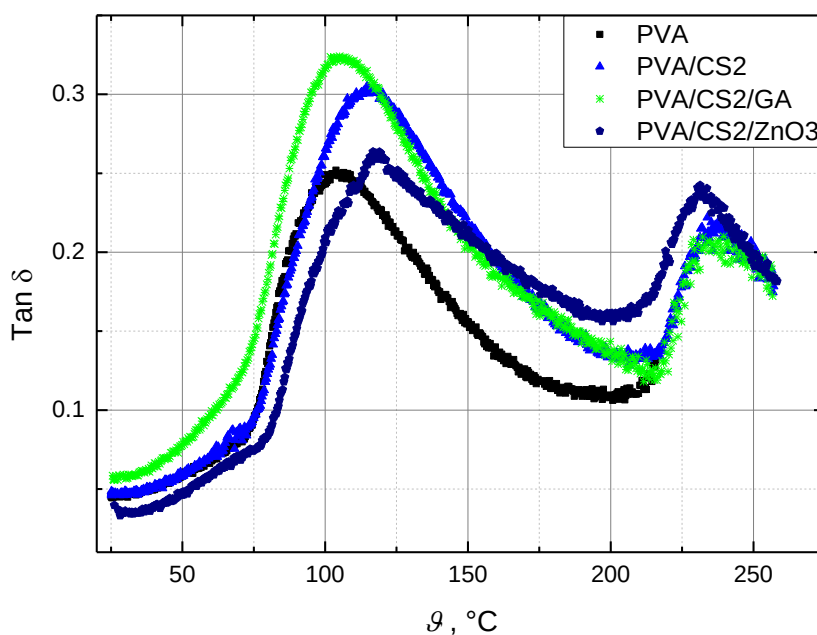


Slika 6.49 Distribucija vrijednosti modula pohrane nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova u ovisnosti o različitim masenim udjelima CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %), pri temperaturi 25 °C

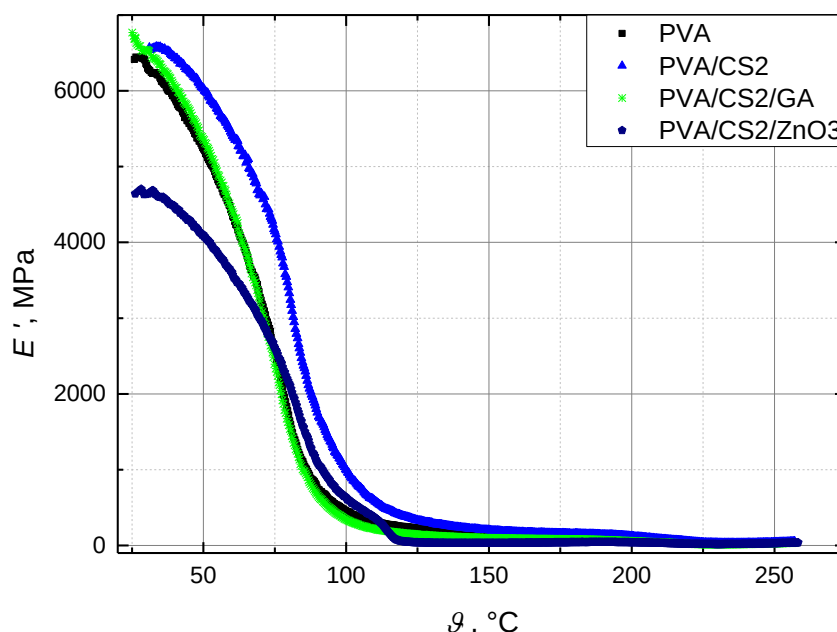


Slika 6.50 Distribucija vrijednosti modula pohrane nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova u ovisnosti o različitim masenim udjelima CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %), pri temperaturi 75 °C

Analizirajući E' pri sobnoj temperaturi (25 °C) i pri temperaturi početka relaksacije (75 °C), može se zaključiti da se najveće povećanje fleksibilnosti PVA/CS filmova, svih sastava, postiže dodatkom 1 % nanočestica ZnO. Općenito, dodatkom CS dolazi do degradacije mehaničkih svojstava PVA, no ona se mogu poboljšati dodatkom nanočestica ZnO. Najveće poboljšanje mehaničkih svojstva (najveću fleksibilnost) PVA/CS filmova pokazuje upravo dodatak nanočestica ZnO od 1 %. Osim dodatkom nanočestica ZnO, svojstva PVA/CS filmova moguće je poboljšati i dodatkom umrežavala, o čemu je više rečeno u poglavlju 6.2.1. Na slikama 6.51 i 6.52, prikazani su DMA spektri faktora prigušenja $\tan \delta$ i modula pohrane E' u ovisnosti o temperaturi, za filmove čistog PVA, PVA/CS mješavine koja sadrži 20 % CS, umrežene PVA/CS mješavine koja sadrži 20 % CS te nanokompozitne PVA/CS/ZnO mješavine koja sadrži 20 % CS i 1 % nanočestica ZnO. U istom spektru prikazan je utjecaj dodatka CS na dinamičko-mehanička svojstva PVA filma te utjecaj dodatka umrežavala GA i nanočestica ZnO na dinamičko-mehanička svojstva PVA/CS filma.



Slika 6.51 Utjecaj dodatka CS na dinamičko-mehanička svojstva PVA filma te utjecaj dodatka umrežavala GA i nanočestica ZnO na dinamičko-mehanička svojstva PVA/CS filma; faktor prigušenja $\tan \delta$ u ovisnosti o temperaturi.



Slika 6.52 Utjecaj dodatka CS na dinamičko-mehanička svojstva PVA filma te utjecaj dodatka umrežavala GA i nanočestica ZnO na dinamičko-mehanička svojstva PVA/CS filma; modul pohrane E' u ovisnosti o temperaturi

Analizom DMA spektara na slikama 6.51 i 6.52, vidljivo je da dodatkom CS raste krutost PVA filmova. U spektru $\tan \delta$, dodatkom CS staklište PVA raste. Istovremeno dodatkom CS modul PVA raste u cijelom temperaturnom području. To su jasni pokazatelji da je dodatkom CS došlo do porasta krutosti sustava. Osim toga, u spektru faktora prigušenja, dodatkom CS maksimum $\tan \delta$ krivulje postaje sve viši, tj. raste intenzitet relaksacije. Hitozan narušava kristalnu strukturu PVA, povećavajući time udio amorfne faze, koja doprinosi intenzitetu relaksacije. Porast krutosti i intenziteta relaksacije pokazuje da dodatkom CS dolazi do degradacije mehaničkih svojstava PVA.

Dodatkom umrežavala glutaraldehida PVA/CS filmovima se povećava fleksibilnost. U spektru $\tan \delta$, dodatkom umrežavala vidljivo je snižavanje staklišta PVA/CS filma, dok je u spektru modula pohrane umrežavanjem uočen pad E' , i to čak na vrijednosti koje odgovaraju vrijednostima modula čistog PVA filma. Pad modula pohrane i staklišta, jasni su pokazatelji da se dodatkom umrežavala smanjila krutost sustava, odnosno povećala se fleksibilnost PVA/CS filmova, što znači da je došlo do poboljšanja mehaničkih svojstava.

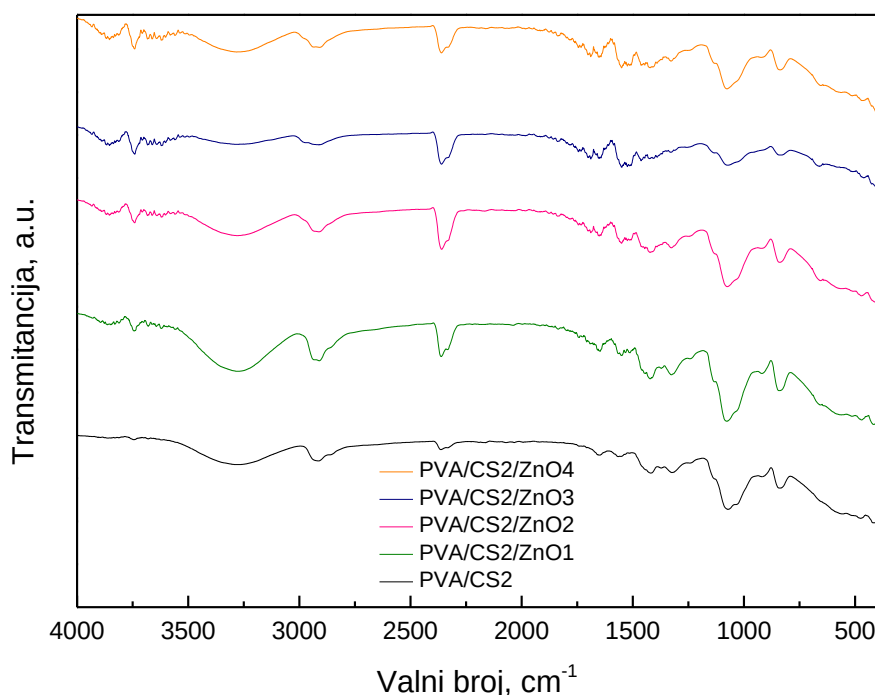
Dodatkom nanočestica ZnO, također je došlo do poboljšanja mehaničkih svojstava PVA/CS filmova. U spektru $\tan \delta$, dodatkom nanočestica ZnO uočen je pad staklišta PVA/CS filmova,

dok je u spektru modula pohrane uočen pad modula u cijelom temperaturnom području, i u staklastom i u gumastom stanju. Osim toga, u spektru $\tan \delta$, dodatkom nanočestica ZnO, uočeno je smanjenje maksimuma $\tan \delta$ krivulje PVA/CS filmova, što znači da je došlo do smanjenja intenziteta relaksacije. Dodatkom nanočestica ZnO, na sučelju faza PVA/CS i nanočestica ZnO dolazi do nastanka međufaze slabije pokretljivosti koja smanjuje intenzitet relaksacije u spektru.

Sve navedene promjene staklišta, modula pohrane i intenziteta relaksacije, jasno pokazuju da dodatkom umrežavala GA i nanočestica ZnO dolazi do poboljšanja dinamičko-mehaničkih svojstava PVA/CS filmova.

6.5.4. Rezultati FTIR analize nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova

Na slici 6.53 prikazan je FTIR spektar PVA filma s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO.

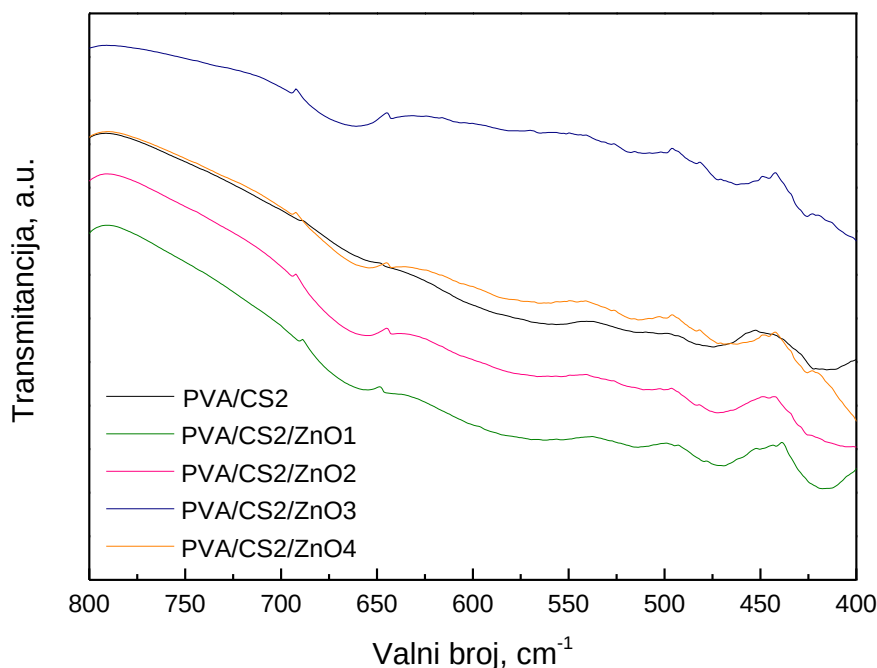


Slika 6.53 FTIR spektar PVA filma s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)

FTIR spektri nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova pokazali su postojanje karakterističnih funkcionalnih skupina i PVA i CS. Sve vrpce vidljive kod PVA/CS filmova, pojavljuju se i kod nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova. Svi nanokompozitni PVA/CS/ZnO filmovi različitih

udjela nanočestica ZnO sadrže vibracijske vrpce u rasponu $3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, koje odgovaraju vibracijama istezanja -OH i -NH skupina PVA i CS [173]. Vrpca smještena na oko 2910 cm^{-1} odgovara -CH skupinama prisutnima i u PVA i u hitozanu [148]. Vrpce na 1647 cm^{-1} i 1552 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanja C=O veze amida acetiliranih jedinica CS (amid I) i vibracijama savijanja N-H veze i istezanja C-N veze (amid II), zbog amino skupina prisutnih u hitozanu [140], [141]. Vrpce na 1417 cm^{-1} i 1323 cm^{-1} nastaju zbog istezanja C-H veze -CH₂ i -CH₃ skupina prisutnih i u PVA i u hitozanu [32], [142]. Vrpce na 1080 i 840 cm^{-1} nastaju zbog vibracija istezanja C-O i C-C veza u PVA/CS mješavini [173].

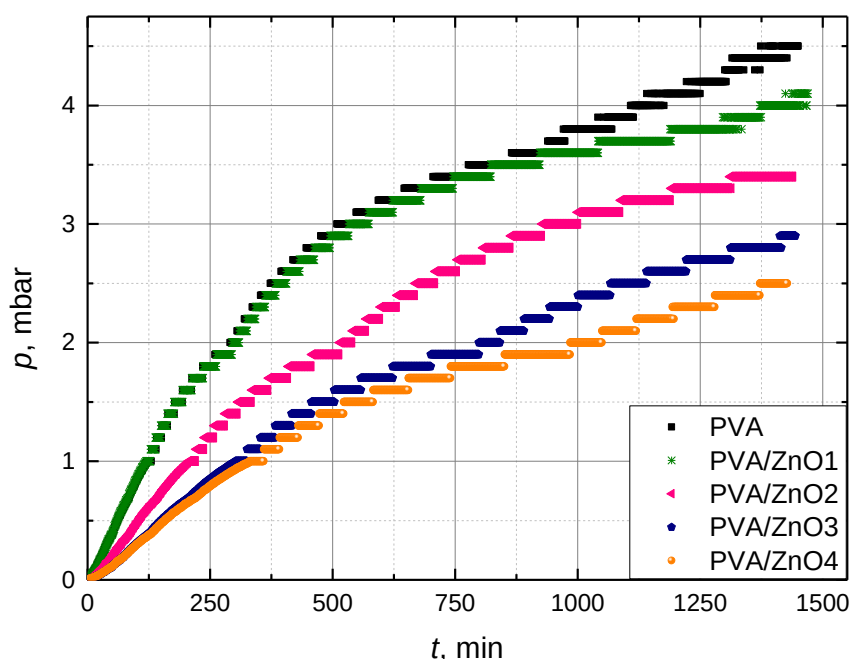
Kao što je navedeno u poglavlju 6.4.1. metalni oksidi općenito imaju apsorpcijske vrpce ispod 1000 cm^{-1} , a karakteristične vrpce vibracija ZnO kreću se u rasponu $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ [306]. U prikazanom FTIR spektru čistih nanočestica ZnO na slici 6.24, jasno se vidi snažna apsorpcijska vrpca u rasponu $350 - 585 \text{ cm}^{-1}$ s vrhom na 390 cm^{-1} , koja je posljedica istezanja veze Zn-O [30], [307]. U spektru nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova vrpca na 390 cm^{-1} se ne vidi, vrlo vjerojatno zbog malog udjela nanočestica ZnO. No, u spektru se pojavljuje nova vrpca u rasponu valnih brojeva od $645 - 690 \text{ cm}^{-1}$ koja nije primijećena u spektru PVA/CS filmova bez nanočestica (slika 6.54). Ova vrpca može se pripisati istezanju amidnih skupina vezanih na nanočestice ZnO [311] i dokazuje prisutnost nanočestica ZnO u PVA/CS mješavini.



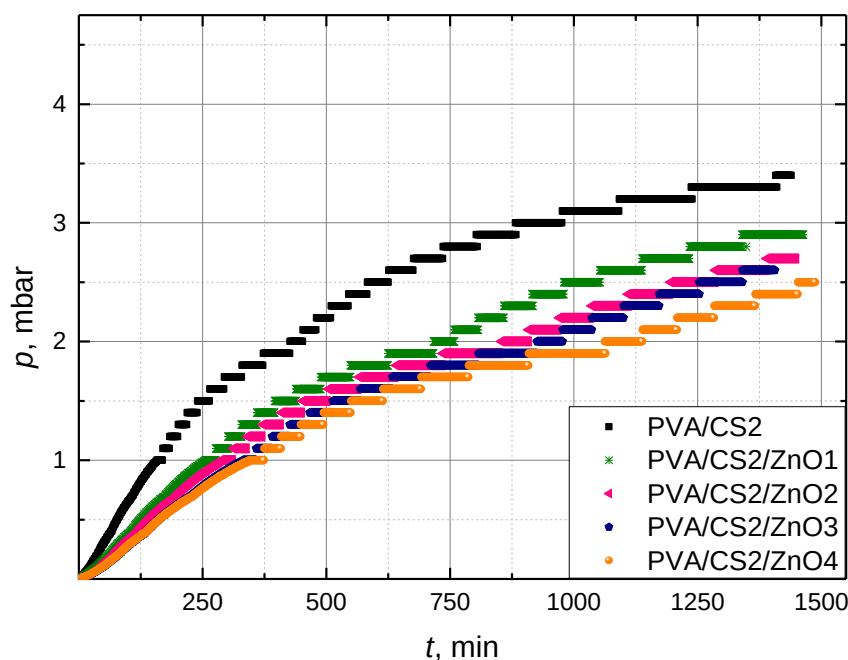
Slika 6.54 FTIR spektar PVA filma s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %); raspon prikazanog spektra od $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$

6.5.5. Rezultati mjerenja permeabilnosti nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova

Na slici 6.55 prikazani su rezultati mjerenja permeabilnosti čistih PVA filmova s 0 % CS, koji sadrže različite masene udjele nanočestica ZnO u strukturi, dok su na slici 6.56 prikazani rezultati mjerenja permeabilnosti filmova samo jedne PVA/CS mješavine i to one s masenim udjelom CS od 20 %, koja sadrži različite masene udjele nanočestica u strukturi. Prikazane krivulje predstavljaju prirast tlaka na niskotlačnoj strani sustava, u jedinici vremena. Što je prirast tlaka na niskotlačnoj strani sustava veći to je veća permeabilnost ispitivanog filma.



Slika 6.55 Rezultati mjerenja permeabilnosti čistih PVA filmova s 0 % CS i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)



Slika 6.56 Rezultati mjerenja permeabilnosti PVA filmova s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0, 0,2, 0,5, 1 i 1,5 %)

Analizom dobivenih krivulja na slikama 6.55 i 6.56, vidljivo je da se dodatkom nanočestica ZnO smanjuje permeabilnost dušika za sve sastave. Na temelju podataka dobivenih iz grafova izračunata je permeabilnost za svaki film posebno. U tablicama 6.15 – 6.18 prikazane su izračunate vrijednosti permeabilnosti za sve nanokompozitne PVA/CS/ZnO filmove, različitih udjela CS i nanočestica ZnO. Za svaku skupinu materijala prikazana je srednja vrijednost permeabilnosti, dobivena na temelju tri ponovljena mjerenja, te standardna devijacija. Osim toga, u tablicama su prikazani i svi ulazni parametri potrebni za računanje permeabilnosti.

Tablica 6.15 Izračunate vrijednosti permeabilnosti PVA filmova s 0 % CS i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %) te ulazni parametri potrebni za njeno računanje

Materijal	dp/dt , mbar min ⁻¹	p_1 , bar	p_2 , bar	l , μm	P , barrer
PVA/ZnO1_1	$0,00106 \pm 6,95 \cdot 10^{-6}$	1,867	$3,4 \cdot 10^{-6}$	120	0,0534
PVA/ZnO1_2	$0,00184 \pm 6,89 \cdot 10^{-6}$	1,743	$3,8 \cdot 10^{-6}$	120	0,0993
PVA/ZnO1_3	$0,00114 \pm 4,51 \cdot 10^{-6}$	1,870	$3,5 \cdot 10^{-6}$	130	0,0621
				$\bar{x}$	0,0716
				S	0,0243
PVA/ZnO2_1	$0,00157 \pm 6,82 \cdot 10^{-6}$	1,867	$7,4 \cdot 10^{-6}$	100	0,0659
PVA/ZnO2_2	$0,00150 \pm 1,29 \cdot 10^{-6}$	1,850	$4,2 \cdot 10^{-6}$	100	0,0636
PVA/ZnO2_3	$0,00147 \pm 6,03 \cdot 10^{-6}$	1,866	$3,1 \cdot 10^{-6}$	110	0,0679
				$\bar{x}$	0,0658
				S	0,0021
PVA/ZnO3_1	$0,00147 \pm 5,28 \cdot 10^{-6}$	1,870	$3,6 \cdot 10^{-6}$	120	0,0740
PVA/ZnO3_2	$0,00090 \pm 2,74 \cdot 10^{-6}$	1,863	$3,0 \cdot 10^{-6}$	130	0,0492
PVA/ZnO3_3	$0,00086 \pm 6,63 \cdot 10^{-6}$	1,870	$3,4 \cdot 10^{-6}$	130	0,0469
				$\bar{x}$	0,0567
				S	0,0150
PVA/ZnO4_1	$0,00113 \pm 5,12 \cdot 10^{-6}$	1,851	$3,7 \cdot 10^{-6}$	110	0,0526
PVA/ZnO4_2	$0,00114 \pm 4,52 \cdot 10^{-6}$	1,851	$3,6 \cdot 10^{-6}$	110	0,0531
PVA/ZnO4_3	$0,00111 \pm 5,39 \cdot 10^{-6}$	1,875	$3,3 \cdot 10^{-6}$	120	0,0557
				$\bar{x}$	0,0535
				S	0,0016

Tablica 6.16 Izračunate vrijednosti permeabilnosti PVA filmova s masenim udjelom CS od 5 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %) te ulazni parametri potrebni za njeno računanje

Materijal	dp/dt , mbar min ⁻¹	p_1 , bar	p_2 , bar	l , μm	P , barrer
PVA/CS1/ZnO1_1	$0,00134 \pm 6,86 \cdot 10^{-6}$	1,865	$4,4 \cdot 10^{-6}$	120	0,0676
PVA/CS1/ZnO1_2	$0,00126 \pm 5,31 \cdot 10^{-6}$	1,741	$3,4 \cdot 10^{-6}$	120	0,0681
PVA/CS1/ZnO1_3	$0,00095 \pm 3,18 \cdot 10^{-6}$	1,857	$3,1 \cdot 10^{-6}$	130	0,0521
				$\bar{x}$	0,0626
				S	0,0090
PVA/CS1/ZnO2_1	$0,00110 \pm 5,10 \cdot 10^{-6}$	1,869	$3,6 \cdot 10^{-6}$	130	0,0600
PVA/CS1/ZnO2_2	$0,00098 \pm 3,75 \cdot 10^{-6}$	1,865	$3,3 \cdot 10^{-6}$	140	0,0577
PVA/CS1/ZnO2_3	$0,00092 \pm 5,02 \cdot 10^{-6}$	1,871	$3,1 \cdot 10^{-6}$	140	0,0540
				$\bar{x}$	0,0572
				S	0,0030
PVA/CS1/ZnO3_1	$0,00095 \pm 7,25 \cdot 10^{-6}$	1,863	$3,9 \cdot 10^{-6}$	140	0,0560
PVA/CS1/ZnO3_2	$0,00092 \pm 2,80 \cdot 10^{-6}$	1,866	$3,2 \cdot 10^{-6}$	140	0,0541
PVA/CS1/ZnO3_3	$0,00089 \pm 7,35 \cdot 10^{-6}$	1,865	$3,3 \cdot 10^{-6}$	140	0,0524
				$\bar{x}$	0,0541
				S	0,0018
PVA/CS1/ZnO4_1	$0,00101 \pm 8,97 \cdot 10^{-6}$	1,861	$3,3 \cdot 10^{-6}$	120	0,0510
PVA/CS1/ZnO4_2	$0,00095 \pm 7,97 \cdot 10^{-6}$	1,856	$3,3 \cdot 10^{-6}$	130	0,0522
PVA/CS1/ZnO4_3	$0,00110 \pm 4,07 \cdot 10^{-6}$	1,864	$3,1 \cdot 10^{-6}$	120	0,0555
				$\bar{x}$	0,0529
				S	0,0023

Tablica 6.17 Izračunate vrijednosti permeabilnosti PVA filmova s masenim udjelom CS od 20 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %) te ulazni parametri potrebni za njeno računanje

Materijal	dp/dt , mbar min ⁻¹	p_1 , bar	p_2 , bar	l , μm	P , barrer
PVA/CS2/ZnO1_1	$0,00094 \pm 9,27 \cdot 10^{-6}$	1,737	$3,2 \cdot 10^{-6}$	140	0,0594
PVA/CS2/ZnO1_2	$0,00091 \pm 5,93 \cdot 10^{-6}$	1,857	$3,4 \cdot 10^{-6}$	140	0,0538
PVA/CS2/ZnO1_3	$0,00079 \pm 4,24 \cdot 10^{-6}$	1,733	$3,5 \cdot 10^{-6}$	140	0,0500
				$\bar{x}$	0,0544
				S	0,0047
PVA/CS2/ZnO2_1	$0,00109 \pm 1,00 \cdot 10^{-5}$	1,866	$3,6 \cdot 10^{-6}$	120	0,0549
PVA/CS2/ZnO2_2	$0,00083 \pm 6,36 \cdot 10^{-6}$	1,851	$3,6 \cdot 10^{-6}$	130	0,0457
PVA/CS2/ZnO2_3	$0,00125 \pm 4,25 \cdot 10^{-6}$	1,882	$3,1 \cdot 10^{-6}$	120	0,0625
				$\bar{x}$	0,0543
				S	0,0084
PVA/CS2/ZnO3_1	$0,00079 \pm 8,35 \cdot 10^{-6}$	1,867	$4,1 \cdot 10^{-6}$	140	0,0464
PVA/CS2/ZnO3_2	$0,00106 \pm 9,83 \cdot 10^{-6}$	1,882	$3,8 \cdot 10^{-6}$	130	0,0574
PVA/CS2/ZnO3_3	$0,00098 \pm 5,93 \cdot 10^{-6}$	1,883	$3,2 \cdot 10^{-6}$	130	0,0530
				$\bar{x}$	0,0522
				S	0,0055
PVA/CS2/ZnO4_1	$0,00111 \pm 1,00 \cdot 10^{-5}$	1,879	$3,3 \cdot 10^{-6}$	120	0,0556
PVA/CS2/ZnO4_2	$0,00091 \pm 8,44 \cdot 10^{-6}$	1,883	$3,6 \cdot 10^{-6}$	120	0,0455
PVA/CS2/ZnO4_3	$0,00106 \pm 4,65 \cdot 10^{-6}$	1,881	$3,6 \cdot 10^{-6}$	120	0,0530
				$\bar{x}$	0,0512
				S	0,0052

Tablica 6.18 Izračunate vrijednosti permeabilnosti PVA filmova s masenim udjelom CS od 35 % i različitim masenim udjelima nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %) te ulazni parametri potrebni za njeno računanje

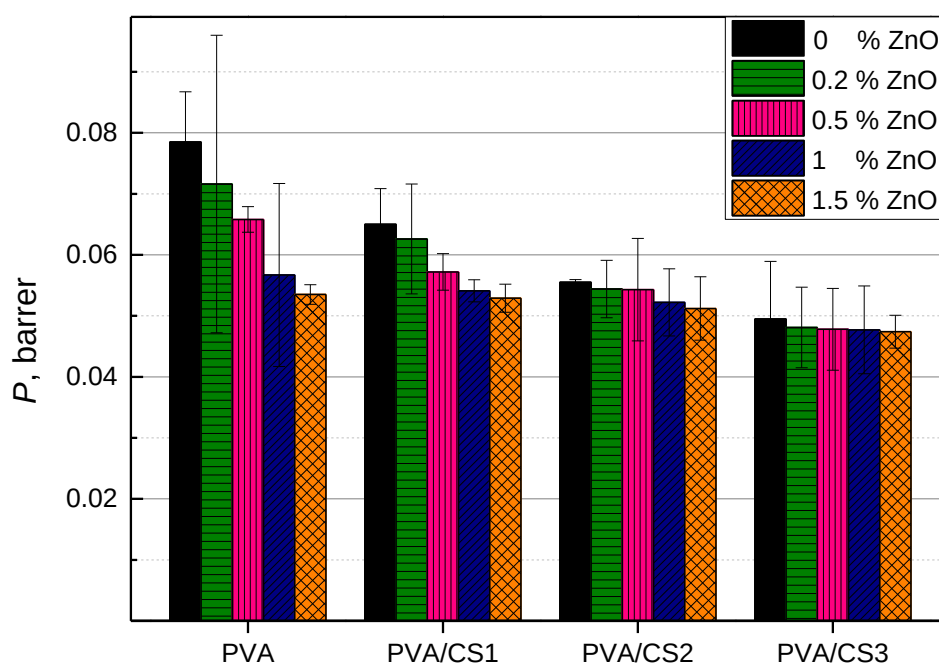
Materijal	dp/dt , mbar min ⁻¹	p_1 , bar	p_2 , bar	l , μm	P , barrer
PVA/CS3/ZnO1_1	$0,00089 \pm 7,49 \cdot 10^{-6}$	1,852	$3,8 \cdot 10^{-6}$	120	0,0452
PVA/CS3/ZnO1_2	$0,00080 \pm 4,01 \cdot 10^{-6}$	1,872	$4,4 \cdot 10^{-6}$	130	0,0435
PVA/CS3/ZnO1_3	$0,00111 \pm 8,54 \cdot 10^{-6}$	1,871	$4,6 \cdot 10^{-6}$	120	0,0558
				$\bar{x}$	0,0481
				S	0,0066
PVA/CS3/ZnO2_1	$0,00132 \pm 7,86 \cdot 10^{-6}$	1,883	$3,3 \cdot 10^{-6}$	100	0,0549
PVA/CS3/ZnO2_2	$0,00113 \pm 4,14 \cdot 10^{-6}$	1,879	$3,9 \cdot 10^{-6}$	100	0,0471
PVA/CS3/ZnO2_3	$0,00089 \pm 6,28 \cdot 10^{-6}$	1,852	$3,6 \cdot 10^{-6}$	110	0,0414
				$\bar{x}$	0,0478
				S	0,0067
PVA/CS3/ZnO3_1	$0,00073 \pm 5,18 \cdot 10^{-6}$	1,866	$7,5 \cdot 10^{-6}$	130	0,0398
PVA/CS3/ZnO3_2	$0,00106 \pm 8,76 \cdot 10^{-6}$	1,850	$3,8 \cdot 10^{-6}$	120	0,0539
PVA/CS3/ZnO3_3	$0,00098 \pm 8,78 \cdot 10^{-6}$	1,866	$5,2 \cdot 10^{-6}$	120	0,0494
				$\bar{x}$	0,0477
				S	0,0072
PVA/CS3/ZnO4_1	$0,00102 \pm 8,57 \cdot 10^{-6}$	1,865	$3,6 \cdot 10^{-6}$	110	0,0471
PVA/CS3/ZnO4_2	$0,00089 \pm 7,95 \cdot 10^{-6}$	1,870	$4,4 \cdot 10^{-6}$	120	0,0448
PVA/CS3/ZnO4_3	$0,00099 \pm 4,24 \cdot 10^{-6}$	1,850	$3,0 \cdot 10^{-6}$	120	0,0503
				$\bar{x}$	0,0474
				S	0,0027

Na temelju izračunatih permeabilnosti nanokompozitnih PVA/CS/ZnO filmova i usporedbom s permeabilnostima PVA/CS filmova koji ne sadrže nanočestice ZnO, može se sa sigurnošću potvrditi da se dodatkom nanočestica ZnO poboljšavaju barijerna svojstva svih PVA/CS filmova, bez obzira na njihov sastav. Također, s porastom udjela nanočestica u mješavini, permeabilnost nanokompozitnih filmova se smanjuje. U tablici 6.19, zajednički su prikazane dobivene vrijednosti permeabilnosti za sve PVA filmove, različitih masenih udjela CS i

različitih masenih udjela nanočestica ZnO, dok je na slici 6.57 grafički prikazana njihova međusobna usporedba.

Tablica 6.19 Permeabilnost PVA filmova, različitih masenih udjela CS (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %); podaci su reprezentativni za rezultate ponovljenih pokusa ($n = 3$) i izraženi su kao srednja vrijednost

Materijal	P, barrer				
	0 % ZnO	0,2 % ZnO	0,5 % ZnO	1 % ZnO	1,5 % ZnO
PVA	0,0785	0,0716	0,0658	0,0567	0,0535
PVA/CS1	0,0650	0,0626	0,0572	0,0541	0,0529
PVA/CS2	0,0555	0,0544	0,0543	0,0522	0,0512
PVA/CS3	0,0495	0,0481	0,0478	0,0477	0,0474



Slika 6.57 Utjecaj dodatka hitozana (5, 20 i 35 %) i nanočestica ZnO (0,2, 0,5, 1 i 1,5 %) na permeabilnost PVA filmova; podaci su reprezentativni za rezultate ponovljenih pokusa ($n = 3$) i izraženi su kao srednja vrijednost

Usporedbom vrijednosti permeabilnosti svih ispitnih materijala može se zaključiti da se barijerna svojstva PVA filma mogu poboljšati i dodatkom CS i dodatkom nanočestica ZnO. S porastom udjela i CS i nanočestica ZnO u mješavini, permeabilnost PVA filmova se smanjuje. I CS i nanočestice ZnO imaju najveći utjecaj na smanjenje permeabilnosti upravo kod filmova čistog PVA. Kad se udio jedne komponente u mješavini povećava, utjecaj dodatka druge komponente na smanjenje permeabilnosti filmova puno je manji. Na primjer, dodatkom 1,5 % nanočestica ZnO, permeabilnost čistog PVA filma smanjila se za 32 %, dok se permeabilnost PVA filma s 35 % CS smanjila za 4,25 %. Isto tako dodatkom 35 % CS permeabilnost čistog PVA filma smanjila se za 37 %, dok se permeabilnost PVA filma s 1,5 % nanočestica ZnO smanjila za 11,4 %. S obzirom na promatrane udjele hitozana i nanočestica ZnO, može se zaključiti da nanočestice ZnO imaju puno veći utjecaj na smanjenje permeabilnosti PVA filmova, od hitozana. Najmanju permeabilnost, tj. najbolja barijerna svojstva pokazao je PVA film koji sadrži 35 % CS i 1,5 % nanočestica ZnO. Kod tog nanokompozitnog filma, permeabilnost je smanjena za 40 % u odnosu na film čistog PVA. U dostupnoj literaturi trenutno ne postoje istraživanja barijernih svojstava ovih sustava, no postoje istraživanja u kojima je zabilježeno da je dodatkom nanočestica SiO₂ permeabilnost PVA/CS filmova smanjena za 25 % [312].

7. ZAKLJUČAK

Hitozan i PVA kompatibilni su polimeri. Postojanje interakcije između PVA i CS, nužno za entalpiju miješanja, potvrđeno je DMA, DSC i FTIR analizom. Ipak, kompatibilnost pri sobnoj temperaturi nije za sve sastave jednaka. Iz općeg dijagrama miješanja polimera (slika 3.6) vidljivo je da su binarne mješavine mješljive kod manjeg udjela jedne komponente, dok je najslabija mješljivost za sastave u blizini 50 %, a najbolja mješljivost je pri koncentracijama za sastave B1 i B2, koji čine binodalnu liniju.

U radu su pripremljeni tanki jednolični filmovi od polimernih mješavina PVA/CS s masenim udjelom CS od 0, 5, 20 i 35 %. S porastom udjela hitozana rasla je viskoznost otopine i krhkost filmova. PVA i CS moguće je kemijski umrežiti dodavanjem GA, pri čemu polimeri umrežavaju međusobno i sami sa sobom. Nanočestice cinkova oksida sintetizirane su precipitacijskom metodom. Dodavanjem 0,2, 0,5, 1 i 1,5 % nanočestica ZnO u sve neumrežene polimerne matrice dobiveni su nanostrukturirani kompoziti. SEM/EDS analizom kompozitnih PVA/ZnO filmova utvrđeno je da kod masenih udjela nanočestica 0,2 i 1 % nema značajnih aglomerata nanočestica, već su one homogeno raspoređene u polimernoj matrici. Kod masenog udjela nanočestica od 1,5 % primijećene su nehomogenosti u strukturi. AFM analizom PVA/ZnO filmova utvrđeno je da se dodatkom nanočestica ZnO narušava fina struktura PVA, koja postaje grublja, a nanočestice su uglavnom homogeno raspoređene po površini filma.

Iz DMA i DSC analize, vidljivo je da mješavine pokazuju jedno staklište, koje se nalazi između staklišta čistih materijala, što ukazuje na njihovu dobru mješljivost i kompatibilnost. Mala količina CS ne utječe bitno na PVA, najpovoljniji je sastav s 20 % CS, dok je kod sastava s 35 % CS vidljivo da se javlja nekompatibilnost mješavine. SEM analizom utvrđena je povećana hrapavost kod uzorka s 35 % CS.

DSC analiza pokazala je da dodavanjem hitozana u PVA pada entalpija taljenja, dok je analiza mehaničkog spektara DMA pokazala da raste intenzitet α relaksacije koja odgovara prelasku iz staklastog u gumasto stanje, a posljedica je dinamike molekula u amorfnoj fazi. Time je dokazano da CS ne djeluje nukleacijski, već se u PVA smanjuje udio kristalne faze, a raste udio amorfne faze. Nasuprot tome, FTIR analiza pokazala je da miješanjem CS i PVA dolazi do stvaranja vodikovih veza između ovih polimera. Smanjivanjem stupnja kristalnosti slabe međumolekulske veze u PVA, dok se istovremeno stvaraju nove veze između PVA i CS. Mehanička svojstva direktno su povezana s jakosti veza unutar materijala, te će konačna svojstva ovisiti o tome koji od ova dva konkurentna efekta će biti dominantniji. Također iz

DMA analize vidljivo je da je efekt različit u ovisnosti o temperaturi, pri čemu se najveće povećanje krutosti s dodatkom CS vidi u temperaturnom području prijelaza iz staklastog u gumasto stanje. Temperaturni interval staklastog prijelaza se širi s dodatkom CS što ukazuje na povećanu heterogenost sustava s dodatkom CS. Najveći efekt CS na mehanički spektar je upravo u sastavu s 20 % CS.

Efekt CS na PVA vidi se i u permeabilnosti dušika gdje se očekuje da se povećanjem udjela amorfnе faze koja ima veći slobodni volumen permeacija poveća, međutim krutost strukture zbog stvaranja novih međumolekulskih veza ima suprotan efekt te se barijerna svojstva poboljšavaju s dodatkom CS. Dodatno poboljšavanje barijernih svojstava vidljivo je nakon umrežavanja. Dodavanjem nanočestica ZnO barijerna svojstva se dodatno poboljšavaju. Najbolja barijerna svojstva pokazuje PVA film koji sadrži 35 % hitozana i 1,5 % nanočestica ZnO, gdje je permeabilnost za 40 % niža u usporedbi s filmom čistog PVA.

Umrežavanjem se smanjuje pokretljivost molekula i povećava količina kovalentnih veza u materijalu, međutim istovremeno se javlja cijepljenje molekula koje rezultira većom ukupnom pokretljivošću u materijalu [109]. Gustoća umrežavanja ovisi o količini umrežavala. Kao rezultat umrežavanja, mehanička svojstva zbog prisutnosti veće količine kovalentnih veza pri sobnoj temperaturi rastu, ali staklište kao posljedica povećane pokretljivosti pada. Budući da se umrežavanje odvija u otopini, utjecaj je veći na sustave koji su skloniji kristalizaciji (0 i 5 % CS) pri čemu umrežavanje sprječava kristalizaciju, no nove kovalentne veze povećavaju krutost materijala, odnosno smanjuju efekt pada stupnja kristalnosti. Modul pohrane umreženog PVA je za 25 % niži od modula pohrane neumreženog PVA, i u staklastom i u gumastom stanju. Tijekom prijelaza iz staklastog u gumasto stanje umrežavanje reducira dinamiku molekula upravo kod sustava s malim udjelom CS, dok se kod sustava s većim udjelom CS dinamika povećava, što ukazuje na dodatni porast amorfnе faze.

Sintetizirane nanočestice ZnO imaju čistu heksagonalnu vurtitnu strukturu, a prosječna veličina kristalita povećava se s povećanjem temperature toplinske obrade precipitata cinkova karbonata (ZnCO_3). Najmanja veličina kristalita ZnO (oko 10 nm) postiže se toplinskom obradom precipitata cinkova karbonata pri 250 °C.

U neumrežene matrice dodane su nanočestice ZnO. Rezultati FTIR-a potvrđuju interakciju nanočestica ZnO s matricom. Dodatkom nanočestica krutost i staklište svih kompozita se snižava, što ukazuje na povećan slobodni volumen i pokretljivost molekula. Za medicinsku primjenu fleksibilnost folija s antimikrobnim djelovanjem za oblaganje rana je poželjno svojstvo, pri čemu je zbog antimikrobnog djelovanja poželjan što veći udio CS i ZnO.

Utjecaj na fleksibilnost je ovisan o tome dodaje li se mala količina čestica ili veća. Najniži modul pohrane u staklastom stanju, dobiva se kod materijala koji sadrži 20 % hitozana i 1 % nanočestica ZnO. Kod filmova koji sadrže 5 % CS najniži modul postiže se dodatkom 1,5 % nanočestica ZnO, a kod filmova koji sadrže 35 % CS dodatkom 1 % nanočestica ZnO. Kod sastava s 20 % CS, dodatkom 1 % nanočestica modul pohrane pada za čak 30 %. Povećanjem udjela čestica, efekt redukcije krutosti se smanjuje, a na temelju drugih istraživanja može se zaključiti da bi veći udio čestica povećao krutost polimerne matrice [252], [256]. Utjecaj nanočestica slabiji je na čisti PVA, nego na mješavine. Kod kompozita s većim udjelom hitozana, dolazi do stvaranja heterogenije strukture, a dodatkom čestica struktura postaje još heterogenija. Dodatkom nanočestica ZnO smanjuje se intenzitet α relaksacije. Na sučelju faza vjerojatno je došlo do stvaranja međufaze slabije pokretljivosti, koja rezultira smanjenom mobilnosti makromolekula. Porast intenziteta relaksacije, uzrokovan dodatkom hitozana, puno je manji kod sustava s većim udjelima nanočestica ZnO, što ukazuje na interakciju hitozana i nanočestica ZnO, tj. na nastanak međufaze slabije pokretljivosti na sučelju faza ova dva materijala.

Za primjenu u medicini, potrebno je optimirati sastav kompozita, budući da ZnO i CS ne djeluju na isti spektar bakterija [313].

Iz svega navedenog može se zaključiti da su ostvareni postavljeni ciljevi istraživanja:

1. Pripravljene su jednolične filmove željene debljine od poli(vinil-alkohola) (PVA) i od polimernih mješavina PVA i hitozana različitih omjera, lijevanjem otopina u staklene kalupe. Mješavine su kemijski umrežene dodatkom GA.
2. Poboľšana su rastezna i barijerna svojstva polimernih filmova dodavanjem anorganskih nanočestica ZnO u različitim omjerima.
3. Analizom eksperimentalnih rezultata opisana je promjena strukture uslijed miješanja osnovnog polimera s hitozanom i nanočesticama ZnO te uslijed kemijskog umrežavanja.

Na temelju provedene karakterizacije i analize dobivenih rezultata hipoteze rada su potvrđene:

1. Dodavanjem anorganskih nanočestica ZnO u biokompatibilnu polimernu matricu moguće je poboljšati rastezna i barijerna svojstva nanokompozita.
2. Na sučelju nanočestica s polimernom osnovom nastat će međufaza smanjene pokretljivosti molekula. Ova promjena u strukturi biti će vidljiva kroz pomak

temperaturnog intervala staklastog prijelaza u više temperaturno područje u odnosu na odgovarajuću matricu, širenje relaksacijskih vrhova u dinamičko-mehaničkom spektru, te smanjenje intenziteta relaksacije.

Izvorni znanstveni doprinos ovog istraživanja:

1. Vrednovan je utjecaj dodatka hitozana i nanočestica ZnO na dinamičko-mehanička i barijerna svojstva PVA filmova.
2. Dodatkom nanočestica ZnO poboljšana su dinamičko-mehanička i barijerna svojstva PVA/CS mješavina.
3. Opisane su promjene u strukturi uslijed miješanja PVA s hitozanom i ZnO te uslijed kemijskog umrežavanja.

Mogući smjerovi nastavka istraživačkog rada:

1. Pripraviti nanokompozitne PVA/CS/ZnO filmove s finijim promjenama udjela hitozana.
2. Ispitati utjecaj različitih udjela umrežavala na svojstva materijala.
3. Utvrditi stupanj umreženosti analizom bubrenja.
4. Povećati udio nanočestica, kako bi se utvrdilo povećanje krutosti i ostalih mehaničkih svojstava za primjene gdje je krutost poželjna.
5. Provesti antimikrobna ispitivanja ovih sustava te analizirati postoji li sinergijski efekt CS i ZnO na antimikrobni učinak PVA/CS/ZnO filmova.
6. Istražiti mogućnost primjene ovih nanokompozitnih filmova u biomedicini.

8. POPIS LITERATURE

- [1] Golmohammadi R, Najar-Peerayeh S, Tohidi Moghadam T, Hosseini SMJ. Synergistic antibacterial activity and wound healing properties of selenium-chitosan-mupirocin nanohybrid system: an in vivo study on rat diabetic staphylococcus aureus wound infection model. *Scientific Reports*. 2020;10(1):1–10. doi. 10.1038/s41598-020-59510-5.
- [2] Karwowska E. Antibacterial potential of nanocomposite-based materials – a short review. *Nanotechnology Reviews*. 2017;6(2):243–254.
- [3] Bui VKH, Park D, Lee YC. Chitosan combined with ZnO, TiO₂ and Ag nanoparticles for antimicrobial wound healing applications: a mini review of the research trends. *Polymers*. 2017;9(1):21. doi. 10.3390/polym9010021.
- [4] Islam MM, Shahruzzaman M, Biswas S, Nurus Sakib M, Rashid TU. Chitosan based bioactive materials in tissue engineering applications - a review. *Bioactive Materials*. 2020;5(1):164–183. doi. 10.1016/j.bioactmat.2020.01.012.
- [5] Abdelrazek EM, Elashmawi IS, Labeeb S. Chitosan filler effects on the experimental characterization, spectroscopic investigation and thermal studies of PVA/PVP blend films. *Physica B: Condensed Matter*. 2010;405(8):2021–2027. doi. 10.1016/j.physb.2010.01.095.
- [6] Briscoe B, Luckham P, Zhu S. The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions. *Polymer*. 2000;41:3851–3860.
- [7] Sumithraj Premkumar P. Preparation and electrical studies on pure and oxygen plasma treated polyvinyl alcohol films. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(2):2232–2237. doi. 10.1016/j.jmrt.2018.12.023.
- [8] Marin E, Rojas J, Ciro Y. A review of polyvinyl alcohol derivatives: promising materials for pharmaceutical and biomedical applications. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 2014;8(24):674–684. doi. 10.5897/AJPP2013.3906.
- [9] Muppalaneni S, Omidian H. Polyvinyl alcohol in medicine and pharmacy: a perspective. *Journal of Developing Drugs*. 2013;2(3):1–5. doi. 10.4172/2329-6631.1000112.
- [10] Kamoun EA, Chen X, Mohy MS, Kenawy ES. Crosslinked poly(vinyl alcohol)

- hydrogels for wound dressing applications: a review of remarkably blended polymers. *Arabian Journal of Chemistry*. 2015;8(1):1–14. doi. 10.1016/j.arabjc.2014.07.005.
- [11] Baker MI, Walsh SP, Schwartz Z, Boyan BD. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*. 2012;100(5):1451–1457. doi. 10.1002/jbm.b.32694.
- [12] Karimi A, Navidbakhsh M, Yousefi H. Mechanical properties of polyvinyl alcohol sponge under different strain rates. *International Journal of Materials Research*. 2014;105:404–408.
- [13] Karimi A, Navidbakhsh M, Karimi A, Navidbakhsh M. Mechanical properties of PVA material for tissue engineering applications. *Materials Technology: Advanced Performance Materials*. 2014;29(2):90–100. doi. 10.1179/1753555713Y.0000000115.
- [14] Matsumura S. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) and its copolymers. In: *Biopolymers online*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005. doi. 10.1002/3527600035.
- [15] Kumar HMPN, Prabhakar MN, Prasad CV, Rao KM, Kumar TVA, Rao KC, Subha MCS. Compatibility studies of chitosan/PVA blend in 2 % aqueous acetic acid solution at 30 °C. *Carbohydrate Polymers*. 2010;82(2):251–255. doi. 10.1016/j.carbpol.2010.04.021.
- [16] Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2006;31:603–632. doi. 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.
- [17] Qin C, Li H, Xiao Q, Liu Y, Zhu J, Du Y. Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*. 2006;63:367–374. doi. 10.1016/j.carbpol.2005.09.023.
- [18] Abdelgawad AM, Hudson SM, Rojas OJ. Antimicrobial wound dressing nanofiber mats from multicomponent (chitosan/silver-NPs/polyvinyl alcohol) systems. *Carbohydrate Polymers*. 2014;100:166–178. doi. 10.1016/j.carbpol.2012.12.043.
- [19] Hang AT, Tae B, Park JS. Non-woven mats of poly(vinyl alcohol)/chitosan blends containing silver nanoparticles: fabrication and characterization. *Carbohydrate Polymers*. 2010;82(2):472–479. doi. 10.1016/j.carbpol.2010.05.016.
- [20] T. Nishi, Wang TT. Melting point depression and kinetic effects of cooling on

- crystallization in poly(vinylidene fluoride) - poly(methyl methacrylate) mixtures. *Macromolecules*. 1975;8(6):909–915.
- [21] Miura K, Kimura N, Suzuki H, Miyashita Y. Thermal and viscoelastic properties of alginate/poly(vinyl alcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate. *Carbohydrate Polymers*. 1999;39:139–144.
- [22] Garnica M. Influence of natural and synthetic crosslinking reagents on the structural and mechanical properties of chitosan-based hybrid hydrogels. *Carbohydrate Polymers*. 2016;151:1073-1081. doi. 10.1016/j.carbpol.2016.06.036.
- [23] Kumar PTS, Lakshmanan V, Anilkumar TV, Ramya C, Reshmi P, Unnikrishnan AG, Nair SV, Jayakumar R. Flexible and microporous chitosan hydrogel/nano ZnO composite bandages for wound dressing: in vitro and in vivo evaluation. *Applied Materials and Interfaces*. 2012;4:2618–2629. doi. 10.1021/am300292v.
- [24] Yoksan R, Chirachanchai S. Silver nanoparticle-loaded chitosan – starch based films: fabrication and evaluation of tensile, barrier and antimicrobial properties. *Materials Science & Engineering C*. 2010;30(6):891–897. doi. 10.1016/j.msec.2010.04.004.
- [25] Altheus H, Henle J, Kaskel S. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers. *Chemical Society Reviews*. 2007;36(9):1454–1465.
- [26] Duncan T. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;363(1):1–24. doi. 10.1016/j.jcis.2011.07.017.
- [27] Mbhele ZH, Salemane MG, Sittert CGCE Van, Nedeljkovic JM, Luyt AS. Fabrication and characterization of silver - polyvinyl alcohol nanocomposites. *Chemistry of Materials*. 2003;15(25):5019–5024. doi. 10.1021/cm034505a.
- [28] Oun AA, Rhim J. Food hydrocolloids carrageenan-based hydrogels and films: effect of ZnO and CuO nanoparticles on the physical, mechanical, and antimicrobial properties. *Food Hydrocolloids*. 2017;67:45–53. doi. 10.1016/j.foodhyd.2016.12.040.
- [29] Silvestre C, Duraccio D, Cimmino S. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science*. 2011;36(12):1766–1782. doi. 10.1016/j.progpolymsci.2011.02.003.
- [30] Gharoy Ahangar E, Abbaspour-Fard MH, Shahtahmassebi N, Khojastehpour M,

- Maddahi P. Preparation and characterization of PVA/ZnO nanocomposite. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2015;39(6):1442–1451. doi. 10.1111/jfpp.12363.
- [31] Yamamoto O. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *International Journal of Inorganic Materials*. 2001;3:643–646.
- [32] Koosha M, Mirzadeh H. Electrospinning, mechanical properties, and cell behavior study of chitosan/PVA nanofibers. *Journal of Biomedical Materials Research A*. 2015;103A(9):3081–3093. doi. 10.1002/jbm.a.35443.
- [33] Raos P, Šercer M. Teorijske osnove proizvodnje polimernih tvorevina. Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku: Slavonski brod; 2010.
- [34] Janović Z. Polimeri u čvrstom stanju. In: *Polimerizacije i polimeri*. Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa: Zagreb; 1997 pp.53–70.
- [35] Shaw MT, Mc Knight WJ. Introduction to polymer viscoelasticity. Third edi. A John Wiley and Sons, Inc.: New Jersey; 2005.
- [36] Chartoff PR. The basis for characterizing transitions and relaxations in polymers. In: *Thermal characterization of polymeric materials*. Turi E. Editor. Academic Press: San Diego; 1997 pp.484–730.
- [37] Brazel CS, Rosen SL. Fundamental principles of polymeric materials. Third edi. A John Wiley and Sons, Inc.: New Jersey; 2012.
- [38] Meyers M, Chawla K. Elasticity and viscoelasticity. In: *Mechanical behavior of materials*. Cambridge University: Cambridge; 2009 pp.71–155.
- [39] Rubinstein M, Colby RH. Polymer physics. Oxford University Press: New York; 2003.
- [40] Akay M. Introduction to polymer science and technology. Ventus Publishing ApS; 2012.
- [41] Menard KP. Dynamic mechanical analysis: a practical introduction. CRC Press; 1999.
- [42] Ferry JD. Viscoelastic properties of polymers. Second edi. John Wiley and Sons, Inc.: New York; 1970.
- [43] Batchelor GK. An introduction to fluid dynamics. Cambridge University Press; 2000.
- [44] Moczo P, Kristek J, Galis M. Rheological models of a continuum. The finite-difference modelling of earthquake motions: waves and ruptures. 2014:18–57. doi.

10.1017/CBO9781139236911.005.

- [45] Kovačić T. Struktura i svojstva polimera [sveučilišni udžbenik]. Sveučilište u Splitu 2010. doi. <https://www.yumpu.com/xx/document/read/23981372/struktura-i-svojstva-polimera-kemijsko-tehnoloaki-fakultet>.
- [46] Barrer. <https://en.wikipedia.org/wiki/Barrer> [cited 2020 Aug 7].
- [47] Leja K, Lewandowicz G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers - a review. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2010;19(2):255–266.
- [48] Tokić I, Fruk G, Jemrić T. Biorazgradiva ambalaža za čuvanje voća i drugih hortikulturnih proizvoda: materijali, svojstva i učinak na kakvoću. *Journal of Central European Agriculture*. 2011;12(1):226–238. doi. 10.5513/JCEA01/12.1.903.
- [49] Bhatt R, Shah D, Patel KC, Trivedi U. PHA-rubber blends: synthesis, characterization and biodegradation. *Bioresource Technology*. 2008;99(11):4615–4620. doi. 10.1016/j.biortech.2007.06.054.
- [50] Gautam R, Bassi AS, Yanful EK. A review of biodegradation. *Applied Biochemistry And Biotechnology*. 2007;141(2):85–108.
- [51] Ghanbarzadeh B, Almasi H. Biodegradable polymers. In: *Biodegradation - life of science*. Chamy R, Rosenkranz F. Editors. 2012 pp.141–185. doi. 10.1016/j.colsurfa.2011.12.014.
- [52] Vroman I, Tighzert L. Biodegradable polymers. *Materials*. 2009;2(2):307–344. doi. 10.3390/ma2020307.
- [53] Tanaka M, Sato K, Kitakami E, Kobayashi S, Hoshiba T, Fukushima K. Design of biocompatible and biodegradable polymers based on intermediate water concept. *Polymer Journal*. 2015;47(2):114–121. doi. 10.1038/pj.2014.129.
- [54] Lovegrove A, Edwards CH, De Noni I, Patel H, El SN, Grassby T, Zielke C, Ulmius M, Nilsson L, Butterworth PJ, Ellis PR, Shewry PR. Role of polysaccharides in food, digestion, and health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2017;57(2):237–253. doi. 10.1080/10408398.2014.939263.
- [55] Bemiller JN. Polysaccharides. In: *Carbohydrate chemistry for food scientist*. Woodhead Publishing and AACC International Press: Indiana; 2019 pp.103–157. doi.

10.1016/B978-0-12-812069-9.00005-4.

- [56] Di Donato P, Poli A, Taurisano V, Nicolaus B. Polysaccharides: applications in biology and biotechnology/polysaccharides from bioagro-waste new biomolecules-life. Polysaccharides. 2014;1–29. doi. 10.1007/978-3-319-03751-6.
- [57] Guo MQ, Hu X, Wang C, Ai L. Polysaccharides: structure and solubility. In: Solubility of polysaccharides. InTech; 2017. doi. 10.5772/intechopen.71570.
- [58] Chandra R, Rustgi R. Biodegradable polymers. Progress in Polymer Science. 1998;23(97):1273–1335.
- [59] Tan YN, Lee PP, Chen WN. Microbial extraction of chitin from seafood waste using sugars derived from fruit waste-stream. AMB Express. 2020;10(1). doi. 10.1186/s13568-020-0954-7.
- [60] Strnad S, Šauperl O, Fras L, Jazbec A. Hitozan - vsestransko uporaben biopolimer. Tekstilec. 2007;50(10–12):243–261.
- [61] Rinaudo M, Perez S. From chitin to chitosan. In: Chitosan-Based Hydrogels: Functions and Applications. First edi. CRC Press; 2011 pp.1–38.
- [62] Gallo M, Naviglio D, Caruso AA, Ferrara L. Applications of chitosan. Elsevier Inc.; 2016. doi. 10.1016/B978-0-12-804308-0/00013-3.
- [63] Pillai CKS, Paul W, Sharma CP. Chitosan: manufacture, properties and uses. In: Chitosan: manufacture, properties and usage. Nova Science Publishers, Inc.: New York; 2011 pp.133–216.
- [64] Teng WL, Khor E, Tan TK, Lim LY, Tan SC. Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi. Carbohydrate Research. 2001;332(3):305–316. doi. 10.1016/S0008-6215(01)00084-2.
- [65] Ibrahim HM, El-Zairy EMR. Chitosan as a biomaterial - structure, properties, and electrospun nanofibers. In: concepts, compounds and the alternatives of antibacterials. InTech; 2012 p.13. doi. 10.1016/j.colsurfa.2011.12.014.
- [66] Čalija B, Milić J, Krajišnik D, Račić A. Karakteristike i primena hitozana u farmaceutskim/biomedicinskim preparatima. Arhiv za Farmaciju. 2013;63(4):347–364.
- [67] Renata C-B, Diana J, Bozena R, Piotr U, Janusz M.R. Determination of degree of

- deacetylation of chitosan - comparison of methods. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. 2012;17:5–20.
- [68] Soldo A, Miletić M, Auad ML. Biopolymers as a sustainable solution for the enhancement of soil mechanical properties. *Scientific Reports*. 2020;10(1):1–13. doi. 10.1038/s41598-019-57135-x.
- [69] Lang X, Wang T, Sun M, Chen X, Liu Y. Advances and applications of chitosan-based nanomaterials as oral delivery carriers: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;154:433–445. doi. 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.148.
- [70] Hussain R, Maji TK, Maji TK. Determination of degree of deacetylation of chitosan and their effect on the release behavior of essential oil from chitosan and chitosan-gelatin complex microcapsules. *International Journal of Advanced Engineering Applications*. 2013;2(4):4–12. doi. 10.1152/jn.00961.2010.
- [71] Andrade-Del Olmo J, Pérez-Álvarez L, Ruiz-Rubio L, Vilas-Vilela JL. Antibacterial chitosan electrostatic/covalent coating onto biodegradable poly(l-lactic acid). *Food Hydrocolloids*. 2020;105:105835. doi. 10.1016/j.foodhyd.2020.105835.
- [72] Bulanov E, Silina N, Lelet M, Knyazev A, Smirnova L, Aleynik D, Charykova I. Study of physicochemical properties of nanohydroxyapatite–chitosan composites. *Bulletin of Materials Science*. 2020;43(1):1–6. doi. 10.1007/s12034-020-2065-0.
- [73] Yuan Y, Chesnutt BM, Haggard WO, Bumgardner JD. Deacetylation of chitosan: material characterization and in vitro evaluation via albumin adsorption and pre-osteoblastic cell cultures. *Materials*. 2011;4(8):1399–1416. doi. 10.3390/ma4081399.
- [74] Romanazzi G, Gabler FM, Margosan D, Mackey BE, Smilanick JL. Effect of chitosan dissolved in different acids on its ability to control postharvest gray mold of table grape. *Phytopathology*. 2009;99(9):1028–1036. doi. 10.1094/PHYTO-99-9-1028.
- [75] Pillai CKS, Paul W, Sharma CP. Chitin and chitosan polymers: chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2009;34(7):641–678. doi. 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001.
- [76] Onishi H, Takahashi H, Yoshiyasu M, Machida Y. Preparation and in vitro properties of N-succinylchitosan- or carboxymethylchitin-mitomycin C conjugate microparticles with specified size. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 2001;27(7):659–667. doi.

10.1081/DDC-100107322.

- [77] Remya S, Mohan CO, Bindu J, Sivaraman GK, Venkateshwarlu G, Ravishankar CN. Effect of chitosan based active packaging film on the keeping quality of chilled stored barracuda fish. *Journal of Food Science and Technology*. 2016;53(1):685–693. doi. 10.1007/s13197-015-2018-6.
- [78] Thong CC, Teo DCL, Ng CK. Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: a review of its engineering properties and microstructure behavior. *Construction and Building Materials*. 2016;107:172–180. doi. 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.188.
- [79] Bellelli M, Licciardello F, Pulvirenti A, Fava P. Properties of poly(vinyl alcohol) films as determined by thermal curing and addition of polyfunctional organic acids. *Food Packaging and Shelf Life*. 2018;18(August):95–100. doi. 10.1016/j.fpsl.2018.10.004.
- [80] Nagarkar R, Patel J. Polyvinyl alcohol: a comprehensive study. *Acta Scientific Pharmaceutical Sciences*. 2019;3(4):34–44.
- [81] Umoren SA, Obot IB, Madhankumar A, Gasem ZM. Effect of degree of hydrolysis of polyvinyl alcohol on the corrosion inhibition of steel: theoretical and experimental studies. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2015;29(4):271–295. doi. 10.1080/01694243.2014.985281.
- [82] Kawai F, Hu X. Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2009;84(2):227–237. doi. 10.1007/s00253-009-2113-6.
- [83] Peppas NA, Hassan CM. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. *Advances in Polymer Science*. 2000;153:37–65. doi. 10.1002/app.10696.
- [84] De Rosa C, Auriemma F, Di Girolamo R. Poly(vinyl alcohol) hydrogels. In: *Polymeric cryogels macroporous gels with remarkable properties*. Okay O. Editor. Springer: New York; 2014 pp.172–199. doi. 10.1007/978-3-319-05846-7.
- [85] Polyvinyl acetate polymer chemical structure, 2D and 3D illustration, vector on white background. https://www.123rf.com/photo_62474116_stock-vector-polyvinyl-acetate-polymer-chemical-structure-2d-and-3d-illustration-vector-on-white-background.html

[cited 2020 Apr 14].

- [86] 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;58(12):2119–2132. doi. 10.1002/pen.24855.
- [87] Poly(vinyl acetate). <https://pslc.ws/macrog/PVA.htm> [cited 2020 Apr 17].
- [88] Gajra B, Pandya SS, Vidyasagar G, Rabari H, Dedania RR, Rao S. Poly vinyl alcohol hydrogel and its pharmaceutical and biomedical applications: a review. *International Journal of Pharmaceutical Research*. 2012;4(2):20–26.
- [89] Marin E, Rojas J. Evaluation of crosslinking on the water sorption properties of poly(vinyl) alcohol. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. 2015;30(2):189–194.
- [90] Polyvinyl alcohol polymer chemical structure, 2D and 3D illustration, vector on white background. https://www.123rf.com/photo_62474112_stock-vector-polyvinyl-alcohol-polymer-chemical-structure-2d-and-3d-illustration-vector-on-white-background.html [cited 2020 Apr 14].
- [91] Gohil JM, Ray P. Polyvinyl alcohol as the barrier layer in thin film composite nanofiltration membranes: preparation, characterization, and performance evaluation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;338(1):121–127. doi. 10.1016/j.jcis.2009.06.020.
- [92] 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;85:68–75. doi. 10.1016/j.porgcoat.2015.03.005.
- [93] Birck C, Degoutin S, Tabary N, Miri V, Bacquet M. New crosslinked cast films based on poly(vinyl alcohol): preparation and physico-chemical properties. *Express Polymer Letters*. 2014;8(12):941–952. doi. 10.3144/expresspolymlett.2014.95.
- [94] Musetti A, Paderni K, Fabbri P, Pulvirenti A, Al-Moghazy M, Fava P. Poly(vinyl alcohol)-based film potentially suitable for antimicrobial packaging applications. *Journal of Food Science*. 2014;79(4). doi. 10.1111/1750-3841.12375.

- [95] LaMastro V, Brewer E, Lowman A. Crystallinity, reversibility, and injectability of physically crosslinked poly(vinyl alcohol) and poly(ethylene glycol) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020;137(25). doi. 10.1002/app.48706.
- [96] Pandit S, Kundu S. Optical and structural behaviors of crosslinked polyvinyl alcohol thin films. *AIP Conference Proceedings*. 2018;1942. doi. 10.1063/1.5028863.
- [97] Feng J, Dogan F. Aqueous processing and mechanical properties of PLZT green tapes. *Materials Science and Engineering: A Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. 2000;283:56–64.
- [98] Fong RJ, Robertson A, Mallon PE, Thompson RL. The impact of plasticizer and degree of hydrolysis on free volume of poly(vinyl alcohol) films. *Polymers*. 2018;10(9):1–15. doi. 10.3390/POLYM10091036.
- [99] PVA water soluble pods for laundry detergent. <https://www.polyva-PVAFilm.com/polyva-brand-cold-PVA-detergent-water-soluble-film-suppliers-liquidpowder> [cited 2020 Apr 16].
- [100] Watersol Laundry Bags. <http://www.watersolublefilm.com/gallery.html> [cited 2020 Apr 15].
- [101] Cao M, Liu Z, Xie C. Effect of steel-PVA hybrid fibers on compressive behavior of CaCO₃ whiskers reinforced cement mortar. *Journal of Building Engineering*. 2020;31:101314. doi. 10.1016/j.job.2020.101314.
- [102] Krumova M, López D, Benavente R, Mijangos C, Pereña JM. Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer*. 2000;41(26):9265–9272. doi. 10.1016/S0032-3861(00)00287-1.
- [103] do Nascimento FC, de Aguiar LCV, Costa LAT, Fernandes MT, Marassi RJ, Gomes A de S, de Castro JA. Formulation and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) membranes: effects of the crosslinking agents. *Polymer Bulletin*. 2021;78(2) doi. 10.1007/s00289-020-03142-2.
- [104] Bolto B, Tran T, Hoang M, Xie Z. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2009;34(9):969–981. doi. 10.1016/j.progpolymsci.2009.05.003.

- [105] Rynkowska E, Fatyeyeva K, Marais S, Kujawa J, Kujawski W. Chemically and thermally crosslinked PVA-based membranes: effect on swelling and transport behavior. *Polymers*. 2019;11(11):7–9. doi. 10.3390/polym11111799.
- [106] Matty FS, Sultan MT, Amine AK. Swelling behavior of cross-link PVA with glutaraldehyde. *Ibn AL- Haitham Journal For Pure and Applied Science*. 2015;28(282).
- [107] Gebben B, van den Berg H, Bargeman D, Smolders CA. Intramolecular crosslinking of poly(vinyl alcohol). *Polymer*. 1985;26(11):1737–1740.
- [108] U.S. Department of health and human services. Toxicology and carcinogenesis studies of glutaraldehyde. Research Triangle Park, North Carolina; 1999.
- [109] Park JS, Park JW, Ruckenstein E. On the viscoelastic properties of poly(vinyl alcohol) and chemically crosslinked poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*. 2001;82(7):1816–1823. doi. 10.1002/app.2023.
- [110] dos Reis EF, Campos FS, Lage AP, Leite RC, Heneine LG, Vasconcelos WL, Lobato ZIP, Mansur HS. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption. *Materials Research*. 2006;9(2):185–191. doi. 10.1590/s1516-14392006000200014.
- [111] Figueiredo KCS, Alves TLM, Borges CP. Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008;111:3074–3080. doi. 10.1002/app.
- [112] Ahmad AL, Yusuf NM, Ooi BS. Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: effect of crosslinking time towards its morphology. *Desalination*. 2012;287:35–40. doi. 10.1016/j.desal.2011.12.003.
- [113] Jamnongkan T, Wattanakornsiri A, Wachirawongsakorn P, Kaewpirom S. Effects of crosslinking degree of poly(vinyl alcohol) hydrogel in aqueous solution: kinetics and mechanism of copper(ii) adsorption. *Polymer Bulletin*. 2014;71(5):1081–1100. doi. 10.1007/s00289-014-1112-7.
- [114] Rudra R, Kumar V, Kundu PP. Acid catalysed cross-linking of poly vinyl alcohol (PVA) by glutaraldehyde: effect of crosslink density on the characteristics of PVA membranes used in single chambered microbial fuel cells. *RSC Advances*. 2015;5(101):83436–83447. doi. 10.1039/c5ra16068e.

- [115] Ma'ruf MT, Siswomihardjo W, Soesatyo MHNE, Tontowi AE. Effect of glutaraldehyde as a crosslinker on mechanical characteristics of catgut reinforced polyvinyl alcohol-hydroxyapatite composite as bone-fracture fixation material. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2015;10(15):6359–6364.
- [116] Hasimi A, Stavropoulou A, Papadokostaki KG, Sanopoulou M. Transport of water in polyvinyl alcohol films: effect of thermal treatment and chemical crosslinking. *European Polymer Journal*. 2008;44(12):4098–4107. doi. 10.1016/j.eurpolymj.2008.09.011.
- [117] Miranda TMR, Gonçalves AR, Amorim MTP. Ultraviolet-induced crosslinking of poly(vinyl alcohol) evaluated by principal component analysis of FTIR spectra. *Polymer International*. 2001;50(10):1068–1072. doi. 10.1002/pi.745.
- [118] Park HH, Ko SC, Oh GW, Heo SJ, Kang DH, Bae SY, Jung WK. Fabrication and characterization of phlorotannins/poly(vinyl alcohol) hydrogel for wound healing application. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 2018;29(7–9):972–983. doi. 10.1080/09205063.2017.1374030.
- [119] Fukumori T, Nakaoki T. High strength poly(vinyl alcohol) films obtained by drying and then stretching freeze/thaw cycled gel. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014;132(1):1–7. doi. 10.1002/app.41318.
- [120] Holloway JL, Lowman AM, Palmese GR. The role of crystallization and phase separation in the formation of physically cross-linked PVA hydrogels. *Soft Matter*. 2013;9(3):826–833. doi. 10.1039/c2sm26763b.
- [121] Hale A, Bair H. Polymer blends and block copolymers. In: *Thermal characterization of polymeric materials*. Turi EA. Editor. Academic Press: San Diego; 1997 pp.745–878.
- [122] Parameswaranpillai J, Thomas S, Grohens Y. Polymer blends: state of the art, new challenges, and opportunities, In: *Characterization of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces*. Parameswaranpillai J, Thomas S, Grohens Y. Editors. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim; 2014. doi. 10.1002/9783527645602.ch01.
- [123] Utracki LA, Favis BD. Polymer alloys and blends. In: *Handbook of polymer science and technology*. Cheremisinoff PN. Editor. Marcel Dekker, inc.: New York; 1989 pp.121–202.

- [124] Olabisi O, Robeson LM, Shaw MT. Polymer-polymer miscibility. Academic Press: New York; 1979.
- [125] Janović Z. Polimerne smjese i mješavine. In: Polimerizacije i polimeri. Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa: Zagreb; 1997 pp.121–130.
- [126] Rogošić M, Mencer HJ. Osnove termodinamike polimernih mješavina. Kemija u industriji. 1997;46(4):145–170.
- [127] Bogdanić G, Erceg Kuzmić A, Vuković R. Definicije osnovnih pojmova koji se odnose na polimerne mješavine, kompozite i višefazne polimerne materijale. Kemija u industriji. 2009;58(9):387–403.
- [128] Govorčin Bajsić E. Polimerne mješavine [skripta]. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije: Zagreb 2012.
- [129] Paul DR, Newman S. Polymer blends. Paul DR. Editor. Academic Press: New York; 1978.
- [130] Bucknall CB. Toughened plastics. Applied Science Publishers; 1977. doi. 10.1002/pol.1978.130160714.
- [131] Coleman J, Graf F, Painter PC. Specific interactions and the miscibility of polymer blends. Technomic Publishing CO.: Lancaster; 1991.
- [132] Jyotishkumar P, Özdilek C, Moldenaers P, Sinturel C, Janke A, Pionteck J, Thomas S. Dynamics of phase separation in poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)-modified epoxy/DDS system: kinetics and viscoelastic effects. The Journal of Physical Chemistry B. 2010;114(42):13271–13281. doi. 10.1021/jp101661t.
- [133] Jabbar Braihi A. Miscibility of polymer blends. www.uobabylon.edu.iq/eprints/pubdoc_2_9987_348.docx [cited 2020 May 15].
- [134] George SM, Puglia D, Kenny JM, Causin V, Parameswaranpillai J, Thomas S. Morphological and mechanical characterization of nanostructured thermosets from epoxy and styrene-block-butadiene-block-styrene triblock copolymer. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013;52(26):9121-9129. doi. 10.1021/ie400813v.
- [135] Immiscible polymer Blends. <http://pslc.ws/macrog/iblend.htm> [cited 2020 May 16].
- [136] Inoue T. Morphology of polymer blends. In: Polymer blends handbook. Utracki LA.

- Editor. Springer: Dordrecht; 2003. doi. https://doi.org/10.1007/0-306-48244-4_8.
- [137] Holjevac Grgurić T. Struktura i svojstva materijala [skripta]. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije: Zagreb.
- [138] Islam A, Yasin T, Gull N, Khan SM, 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;82:551–556. doi. 10.1016/j.ijbiomac.2015.09.073.
- [139] Miscible polymer blends. <http://pslc.ws/macrog/blend.htm> [cited 2020 May 16].
- [140] Pokhrel S, Adhikari R, Yadav PN. Fabrication and characterization of biodegradable poly(vinyl alcohol)/chitosan blends. *Asian Journal of Chemistry*. 2017;29(7):1602–1606. doi. 10.14233/ajchem.2018.21473.
- [141] Olewnik-Kruszkowska E, Gierszewska M, Jakubowska E, Tarach I, Sedlarik V, Pummerova M. Antibacterial films based on PVA and PVA-chitosan modified with poly(hexamethylene guanidine). *Polymers*. 2019;11(2093):1–21. doi. 10.3390/polym11122093.
- [142] El-Hefian EA, Nasef MM, Yahaya AH. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) blended films: mechanical, thermal and surface investigations. *E-Journal of Chemistry*. 2011;8(1):91–96. doi. 10.1155/2011/969062.
- [143] Gui-zhen K, Kun-di Z, Yi fei L. Structure and properties of chitosan and polyvinyl alcohol blend film. *Key Engineering Materials*. 2017;727:895–899. doi. 10.4028/www.scientific.net/KEM.727.895.
- [144] Rafique A, Mahmood Zia K, Zuber M, Tabasum S, Rehman S. Chitosan functionalized poly(vinyl alcohol) for prospects biomedical and industrial applications: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016;87:141–154. doi. 10.1016/j.ijbiomac.2016.02.035.
- [145] Chen C, Wang F, Mao C, Yang C. Studies of chitosan. I. preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) blend films. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;105:261086–261092. doi. DOI 10.1002/app.26257.
- [146] Liu Y, Wang S, Lan W, Qin W. Fabrication and testing of PVA/chitosan bilayer films for strawberry packaging. *Coatings*. 2017;7(8):1–16. doi. 10.3390/coatings7080109.

- [147] Choo K, Ching YC, Chuah CH, Julai S, Liou NS. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-chitosan composite films reinforced with cellulose nanofiber. *Materials*. 2016;9(644):1–16. doi. 10.3390/ma9080644.
- [148] Mulchandani N, Shah N, Mehta T. Synthesis of chitosan-polyvinyl alcohol copolymers for smart drug delivery application. *Polymers and Polymer Composites*. 2017;25(3):241–246. doi. 10.1177/096739111702500311.
- [149] Zhuang PY, Li YL, Fan L, Lin J, Hu QL. Modification of chitosan membrane with poly(vinyl alcohol) and biocompatibility evaluation. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2012;50(3):658–663. doi. 10.1016/j.ijbiomac.2012.01.026.
- [150] Parparita E, Cheaburu CN, Vasile C. Morphological, thermal and rheological characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blends. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2012;46(9–10):571–581.
- [151] Taherian AR, Lacasse P, Bisakowski B, Lanctôt S, Fustier P. A comparative study on the rheological and thermogelling properties of chitosan/polyvinyl alcohol blends in dairy products. *LWT - Food Science and Technology*. 2019;113:108305. doi. 10.1016/j.lwt.2019.108305.
- [152] Nakano Y, Bin Y, Bando M, Nakashima T, Okuno T, Kurosu H, Matsuo M. Structure and mechanical properties of chitosan/poly(vinyl alcohol) blend films. *Macromolecular Symposia*. 2007;258:63–81. doi. 10.1002/masy.200751208.
- [153] Gholipour KA, Bahrami SH, Nouri M. Chitosan-poly(vinyl alcohol) blend nanofibers: morphology, biological and antimicrobial properties. *E-Polymers*. 2009;133:1–12. doi. 10.1515/epoly.2009.9.1.1580.
- [154] Cho YW, Nam CW, Jang J, Ko SW. Preparation and characterization of chitin/poly(vinyl alcohol) blends using aqueous acetic acid solution as a cosolvent. *Journal of Macromolecular Science - Physics*. 2001;40B(1):93–104. doi. 10.1081/MB-100000056.
- [155] Yang S, Lei P, Shan Y, Zhang D. Preparation and characterization of antibacterial electrospun chitosan/poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composite nanofibrous membrane. *Applied Surface Science*. 2018;435:832–840. doi. 10.1016/j.apsusc.2017.11.191.
- [156] Gil-Castell O, Teruel-Juanes R, Arenga F, Salaberria AM, Baschetti MG, Labidi J, Badia

- JD, Ribes-Greus A. Crosslinked chitosan/poly(vinyl alcohol)-based polyelectrolytes for proton exchange membranes. *Reactive and Functional Polymers*. 2019;142:213–222. doi. 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.003.
- [157] Bonilla J, Fortunati E, Atarés L, Chiralt A, Kenny JM. Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol-chitosan biodegradable films. *Food Hydrocolloids*. 2014;35:463–470. doi. 10.1016/j.foodhyd.2013.07.002.
- [158] Lewandowska K. Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures. *Thermochimica Acta*. 2009;493(1–2):42–48. doi. 10.1016/j.tca.2009.04.003.
- [159] Naghavi Alhosseini S. The schematic of intermolecular and intramolecular hydrogen bonds that occurred after blending PVA with chitosan. https://www.researchgate.net/figure/The-schematic-of-intermolecular-and-intramolecular-hydrogen-bonds-that-occurred-after_fig1_221776024 [cited 2020 Jun 19].
- [160] Wu Y, Ying Y, Liu Y, Zhang H, Huang J. Preparation of chitosan/poly vinyl alcohol films and their inhibition of biofilm formation against *Pseudomonas aeruginosa* PAO1. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;118:2131–2137. doi. 10.1016/j.ijbiomac.2018.07.061.
- [161] Lu L, Peng F, Jiang Z, Wang J. Poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membranes for pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;101(1):167–173. doi. 10.1002/app.23158.
- [162] Narasagoudr SS, Hegde VG, Chougale RB, Masti SP, Dixit S. Influence of boswellic acid on multifunctional properties of chitosan/poly(vinyl alcohol) films for active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;154:48–61. doi. 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.073.
- [163] Tripathi S, Mehrotra GK, Dutta PK. Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2009;45(4):372–376. doi. 10.1016/j.ijbiomac.2009.07.006.
- [164] Zu Y, Zhang Y, Zhao X, Shan C, Zu S, Wang K, Li Y, Ge Y. Preparation and characterization of chitosan-polyvinyl alcohol blend hydrogels for the controlled release of nano-insulin. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2012;50(1):82–87.

- doi. 10.1016/j.ijbiomac.2011.10.006.
- [165] Aziz SB, Abdullah OG, Hussein SA, Ahmed HM. Effect of PVA blending on structural and ion transport properties of CS:AgNt-based polymer electrolyte membrane. *Polymers*. 2017;9(11):622. doi. 10.3390/polym9110622.
- [166] Srinivasa PC, Ramesh MN, Kumar KR, Tharanathan RN. Properties and sorption studies of chitosan-polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers*. 2003;53(4):431–438. doi. 10.1016/S0144-8617(03)00105-X.
- [167] Kulish EI, Kolesov SV. A study of structure formation in chitosan-polyvinyl alcohol blends by turbidity spectroscopy. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2005;78(9):1486–1488. doi. 10.1007/s11167-005-0543-1.
- [168] Narasagoudr SS, Hegde VG, Vanjeri VN, Chougale RB, Masti SP. Ethyl vanillin incorporated chitosan/poly(vinyl alcohol) active films for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*. 2020;236(February):116049. doi. 10.1016/j.carbpol.2020.116049.
- [169] Bahrami SB, Kordestani SS, Mirzadeh H, Mansoori P. Poly(vinyl alcohol)-chitosan blends: preparation, mechanical and physical properties. *Iranian Polymer Journal*. 2002;12(2):139–146.
- [170] Kim JH, Kim JY, Lee YM, Kim KY. Properties and swelling characteristics of cross-linked poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membrane. *Journal of Applied Polymer Science*. 1992;45(10):1711–1717. doi. 10.1002/app.1992.070451004.
- [171] Santos C, Silva CJ, Büttel Z, Guimarães R, Pereira SB, Tamagnini P, Zille A. Preparation and characterization of polysaccharides/PVA blend nanofibrous membranes by electrospinning method. *Carbohydrate Polymers*. 2014;99:584–592. doi. 10.1016/j.carbpol.2013.09.008.
- [172] Yang JM, Su WY, Leu TL, Yang MC. Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes. *Journal of Membrane Science*. 2004;236(1–2):39–51. doi. 10.1016/j.memsci.2004.02.005.
- [173] Garnica-Palafox IM, Estrella-Monroy HO, Vázquez-Torres NA, Álvarez-Camacho M, Castell-Rodríguez AE, Sánchez-Arévalo FM. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the physico-chemical and biological responses of chitosan-based hybrid

- hydrogels. Carbohydrate Polymers. 2020;236(January):115971. doi. 10.1016/j.carbpol.2020.115971.
- [174] Hu H, Hu H, Xin JH, Chan A, He L. Glutaraldehyde-chitosan and poly(vinyl alcohol) blends, and fluorescence of their nano-silica composite films. Carbohydrate Polymers. 2013;91(1):305–313. doi. 10.1016/j.carbpol.2012.08.038.
- [175] Mucha M, Piekietna J, Wiczeorek A. Characterisation and morphology of biodegradable chitosan/synthetic polymer blends. Macromolecular Symposia. 1999;144:391–412. doi. 10.1002/masy.19991440137.
- [176] Mudigoudra BS, Masti SP, Chougale RB. Thermal behavior of poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone)/chitosan ternary polymer blend films. Research Journal of Recent Sciences. 2012;1(9):83–86.
- [177] He Z, Xiong L. Evaluation of physical and biological properties of polyvinyl alcohol/chitosan blend films. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. 2012;51(9):1705–1714. doi. 10.1080/00222348.2012.657584.
- [178] Lv Y, Liu Q, Xu W, Li J. Research development of biodegradable modification of poly(vinyl alcohol) film. Advanced Materials Research. 2012;380:234–237. doi. 10.4028/www.scientific.net/AMR.380.234.
- [179] Tripathi S, Mehrotra GK, Dutta PK. Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly(vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications. Carbohydrate Polymers. 2010;79(3):711–716. doi. 10.1016/j.carbpol.2009.09.029.
- [180] Jahan F, Mathad RD, Farheen S. Effect of mechanical strength on chitosan-PVA blend through ionic crosslinking for food packaging application. Materials Today: Proceedings. 2016;3(10):3689–3696. doi. 10.1016/j.matpr.2016.11.014.
- [181] Maitra J, Shukla VK. Cross-linking in hydrogels - a review. American Journal of Polymer Science. 2014;4(2):25–31. doi. 10.5923/j.ajps.20140402.01.
- [182] Dodda JM, Bělský P, Chmelař J, Remiš T, Smolná K, Tomáš M, Kullová L, Kadlec J. Comparative study of PVA/SiO₂ and PVA/SiO₂/glutaraldehyde (GA) nanocomposite membranes prepared by single-step solution casting method. Journal of Materials Science. 2015;50(19):6477–6490. doi. 10.1007/s10853-015-9206-7.
- [183] Nandi S, Winter HH. Swelling behavior of partially cross-linked polymers: a ternary

- system. *Macromolecules*. 2005;38(10):4447–4455. doi. 10.1021/ma048335e.
- [184] Petrovčić T, Pilipović A. Hidrogelovi. *Polimeri*. 2011;32(1):31–33.
- [185] Părpăriță E, Cheaburu CN, Pațachia SF, Vasile C. Polyvinyl alcohol/chitosan/montmorillonite nanocomposites preparation by freeze/thaw cycles and characterization. *Acta Chemica Iasi*. 2015;22(2):75–96. doi. 10.2478/achi-2014-0008.
- [186] Khan S, Ranjha NM. Effect of degree of cross-linking on swelling and on drug release of low viscous chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogels. *Polymer Bulletin*. 2014;71(8):2133–2158. doi. 10.1007/s00289-014-1178-2.
- [187] Kim SJ, Park SJ, Kim SI. Swelling behavior of interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan. *Reactive and Functional Polymers*. 2003;55(1):53–59. doi. 10.1016/S1381-5148(02)00214-6.
- [188] Figueroa-Pizano MD, Vélaz I, Peñas FJ, Zavala-Rivera P, Rosas-Durazo AJ, Maldonado-Arce AD, Martínez-Barbosa ME. Effect of freeze-thawing conditions for preparation of chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogels and drug release studies. *Carbohydrate Polymers*. 2018;195:476–485. doi. 10.1016/j.carbpol.2018.05.004.
- [189] Yang X, Liu Q, Chen X, Yu F, Zhu Z. Investigation of PVA/ws-chitosan hydrogels prepared by combined γ -irradiation and freeze-thawing. *Carbohydrate Polymers*. 2008;73(3):401–408. doi. 10.1016/j.carbpol.2007.12.008.
- [190] Mallakpour S, Rashidimoghadam S. Preparation, characterization, and in vitro bioactivity study of glutaraldehyde crosslinked chitosan/poly(vinyl alcohol)/ascorbic acid-MWCNTs bionanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;144:389–402. doi. 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.073.
- [191] Svang-Ariyaskul A, Huang RYM, Douglas PL, Pal R, Feng X, Chen P, Liu L. Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of Membrane Science*. 2006;280(1–2):815–823. doi. 10.1016/j.memsci.2006.03.001.
- [192] Bengisu M, Yilmaz E. Gelcasting of alumina and zirconia using chitosan gels. *Ceramics International*. 2002;28(4):431–438. doi. 10.1016/S0272-8842(01)00115-8.
- [193] Abraham A, Soloman PA, Rejini VO. Preparation of chitosan-polyvinyl alcohol blends and studies on thermal and mechanical properties. *Procedia Technology*. 2016;24:741–

748. doi. 10.1016/j.protcy.2016.05.206.
- [194] Mansur HS, de S. Costa Jr. E, Mansur AAP, Barbosa-Stancioli EF. Cytocompatibility evaluation in cell-culture systems of chemically crosslinked chitosan/PVA hydrogels. *Materials Science and Engineering C*. 2009;29(5):1574–1583. doi. 10.1016/j.msec.2008.12.012.
- [195] Costa-Júnior ES, Barbosa-Stancioli EF, Mansur AAP, Vasconcelos WL, Mansur HS. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*. 2009;76(3):472–481. doi. 10.1016/j.carbpol.2008.11.015.
- [196] 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;84(1):465–470. doi. 10.1016/j.carbpol.2010.12.006.
- [197] Costa-Junior ES, Pereira MM, Mansur HS. Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PVA and chemically crosslinked. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2009;20(2):553–561. doi. 10.1007/s10856-008-3627-7.
- [198] Kumar AP, Depan D, Singh Tomer N, Singh RP. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2009;34(6):479–515. doi. 10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002.
- [199] Dantas de Oliveira A, Augusto Gonçalves Beatrice C. Polymer nanocomposites with different types of nanofiller. In: *Nanocomposites - recent evolutions*. IntechOpen; 2019. doi. 10.5772/intechopen.81329.
- [200] Masoud EM, Liu L, Peng B. Synthesis, characterization, and applications of polymer nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. 2020;2020:10–12. doi. 10.1155/2020/5439136.
- [201] Okpala CC. Nanocomposites – an overview. *International Journal of Engineering Research and Development*. 2013;8(11):17–23.
- [202] Ivanković M. Polimerni nanokompoziti. *Polimeri*. 2007;28(3):156–167.
- [203] Harito C, Bavykin DV, Yuliarto B, Dipojono HK, Walsh FC. Polymer nanocomposites having a high filler content: synthesis, structures, properties, and applications. *Nanoscale*. 2019;11(11):4653–4682. doi. 10.1039/c9nr00117d.

- [204] Hooshmand Zaferani S. Introduction of polymer-based nanocomposites. In: Polymer-based nanocomposites for energy and environmental applications. Jawaid M, Mansoob Khan M. Editors. Elsevier Ltd.; 2018 pp.1–25. doi. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102262-7.00001-5>.
- [205] Crosby AJ, Lee JY. Polymer nanocomposites: the “nano” effect on mechanical properties. *Polymer Reviews*. 2007;47(2):217–229. doi. 10.1080/15583720701271278.
- [206] Tavares MIB, da Silva EO, da Silva PRC, de Menezes LR. Polymer nanocomposites. In: Nanostructured materials - fabrication to applications. Seehra M. Editor. 2017 pp.135–151. doi. 10.1002/9781118480793.ch31.
- [207] Relja M. Primjena polimernih nanokompozita za pakiranje hrane [doktorska disertacija]. Sveučilište sjever. 2019.
- [208] Li S, Meng Lin M, Toprak MS, Kim DK, Muhammed M. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. *Nano Reviews*. 2010;1(1):5214. doi. 10.3402/nano.v1i0.5214.
- [209] Hanemann T, Szabó DV. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials (Basel)*. 2010;3(6):3468–3517. doi. 10.3390/ma3063468.
- [210] Schadler LS, Brinson LC, Sawyer WG. Polymer nanocomposites: a small part of the story. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 2007;59(3):53–60. doi. 10.1007/s11837-007-0040-5.
- [211] Latif I, E. AL-Abodi E, H. Badri D, Al Khafagi J. Preparation, characterization and electrical study of (carboxymethylated polyvinyl alcohol/ZnO) nanocomposites. *American Journal of Polymer Science*. 2013;2(6):135–140. doi. 10.5923/j.ajps.20120206.01.
- [212] Vaseem M, Umar A, Hahn Y. ZnO nanoparticles: growth, properties, and applications. In: Metal oxide nanostructures and their applications. Umar A, Hahn Y-B. Editors. 2010 Vol. 5, pp.1–36.
- [213] Muñoz-Bonilla A, Fernández-García M. Polymeric materials with antimicrobial activity. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2012;37(2):281–339. doi. 10.1016/j.progpolymsci.2011.08.005.
- [214] Carbone M, Donia DT, Sabbatella G, Antiochia R. Silver nanoparticles in polymeric

- matrices for fresh food packaging. *Journal of King Saud University - Science*. 2016;28(4):273–279. doi. 10.1016/j.jksus.2016.05.004.
- [215] Hezma AM, Abdelghany AM, Abdel-Aziz MS, Elashmawi IS. Chitosan/polyvinyle alcohol with silver nanoparticles for antimicrobial applications. *Der Pharma Chemica*. 2016;8(18):78–86.
- [216] Cascaval CN, Cristea M, Rosu D, Ciobanu C, Paduraru O, Cotofana C. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol - colloidal silver nanocomposites. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2007;9(7):2116–2120.
- [217] Li CW, Fu RQ, Yu CP, Li ZH, Guan HY, Hu DQ, Zhao DH, Lu LC. Silver nanoparticle/chitosan oligosaccharide/poly(vinyl alcohol) nanofibers as wound dressings: a preclinical study. *International Journal of Nanomedicine*. 2013;8:4131–4145. doi. 10.2147/IJN.S51679.
- [218] Gonzalez JS, Maiolo AS, Ponce AG, Alvarez VA. Composites based on poly (vinyl alcohol) hydrogels for wound dressing. XVIII The Argentine Congress of Bioengineering and Clinical Engineering Conference. 2011:6–9.
- [219] Ahmed D, Osman M, Mustafa MA. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using zinc acetate dihydrate and sodium hydroxide. *Journal of Nanoscience and Nanoengineering*. 2015;1(4):248–251.
- [220] Mansour AF, Mansour SF, Abdo MA. Improvement structural and optical properties of ZnO/ PVA nanocomposites. *IOSR Journal of Applied Physics*. 2015;7(2):60–69. doi. 10.9790/4861-07226069.
- [221] Brintha SR, Ajitha M. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles via aqueous solution, sol-gel and hydrothermal methods. *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 2015;8(11):66–72. doi. 10.9790/5736-081116672.
- [222] Kolodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T. Zinc oxide-from synthesis to application: a review. *Materials*. 2014;7(4):2833–2881. doi. 10.3390/ma7042833.
- [223] Moezzi A, McDonagh A, Cortie M. Zinc oxide particles: synthesis, properties and application. *Chemical Engineering Journal*. 2012;1(22):185–186. doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076
- [224] Ma H, Williams PL, Diamond SA. Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles - a

- review. *Environmental Pollution*. 2013;172:76–85. doi. 10.1016/j.envpol.2012.08.011.
- [225] Serpone N, Dondi D, Albini A. Inorganic and organic UV filters: their role and efficacy in sunscreens and suncare products. *Inorganica Chimica Acta*. 2007;360(3):794–802. doi. 10.1016/j.ica.2005.12.057.
- [226] Chang YN, Zhang M, Xia L, Zhang J, Xing G. The toxic effects and mechanisms of CuO and ZnO nanoparticles. *Materials*. 2012;5(12):2850–2871. doi. 10.3390/ma5122850.
- [227] Jurablu S, Farahmandjou M, Firoozabadi TP. Sol-gel synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles: study of structural and optical properties. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*. 2015;26(3):281–285.
- [228] Borysiewicz MA. ZnO as a functional material, a review. *Crystals*. 2019;9(10):505. doi. 10.3390/cryst9100505.
- [229] Kumari L, Li WZ, Vannoy CH, Leblanc RM, Wang DZ. Zinc oxide micro- and nanoparticles: synthesis, structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*. 2010;45(2):190–196. doi. 10.1016/j.materresbull.2009.09.021.
- [230] Xu HY, Wang H, Zhang YC, He WL, Zhu MK, Wang B, Yan H. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology. *Ceramics International*. 2004;30(1):93–97. doi. 10.1016/S0272-8842(03)00069-5.
- [231] Tonto P, Mekasuwandumrong O, Phatanasri S, Pavarajarn V, Praserttham P. Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols. *Ceramics International*. 2008;34(1):57–62.
- [232] Wu Y, Gu Y, Tong L, Chen R, Xie N. Electrochemical synthesis of ZnO nanoparticles and preparation of pea starch/ZnO composite for active food packaging application. *International Journal of Electrochemical Science*. 2019;14:10745–10753. doi. 10.20964/2019.12.38.
- [233] Tsuzuki T, McCormick P. ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing. *Scripta Materialia*. 2001;44:1731–1734. doi. 10.1088/1742-6596/26/1/075.
- [234] Lee SD, Nam SH, Kim MH, Boo JH. Synthesis and photocatalytic property of ZnO nanoparticles prepared by spray-pyrolysis method. *Physics Procedia*. 2012;32:320–326. doi. 10.1016/j.phpro.2012.03.563.

- [235] Ghaffarian HR, Saiedi M, Sayyadnejad MA. Synthesis of ZnO nanoparticles by spray pyrolysis method. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2011;30(1):1–6.
- [236] Guan YF, Pedraza AJ. Synthesis and alignment of Zn and ZnO nanoparticles by laser-assisted chemical vapor deposition. *Nanotechnology*. 2008;19(4):045609. doi. 10.1088/0957-4484/19/04/045609.
- [237] Yang Y, Chen H, Zhao B, Bao X. Size control of ZnO nanoparticles via thermal decomposition of zinc acetate coated on organic additives. *Journal of Crystal Growth*. 2004;263(1–4):447–453. doi. 10.1016/j.jcrysgro.2003.12.010.
- [238] Komarneni S, Bruno M, Mariani E. Synthesis of ZnO with and without microwaves. *Materials Research Bulletin*. 2000;35(11):1843–1847. doi. 10.1016/S0025-5408(00)00385-8.
- [239] Wang Y, Zhang C, Bi S, Luo G. Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor. *Powder Technology*. 2010;202(1–3):130–136. doi. 10.1016/j.powtec.2010.04.027.
- [240] Salahuddin NA, El-kemary M, Ibrahim EM. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles via precipitation method: effect of annealing temperature on particle size. *Nanoscience and Nanotechnology*. 2015;5(4):82–88. doi. 10.5923/j.nn.20150504.02.
- [241] Nejati K, Rezvani Z, Pakizevand R. Synthesis of ZnO nanoparticles and investigation of the ionic template effect on their size and shape. *International Nano Letters*. 2011;1(2):75–81.
- [242] Vafaei M, Ghamsari MS. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol – gel route. *Materials Letters*. 2007;61:3265–3268. doi. 10.1016/j.matlet.2006.11.089.
- [243] Wahab HA, Salama AA, El-Saeid AA, Nur O, Willander M, Battisha IK. Optical, structural and morphological studies of (ZnO) nano-rod thin films for biosensor applications using sol gel technique. *Results in Physics*. 2013;3:46–51. doi. 10.1016/j.rinp.2013.01.005.
- [244] Hasnidawani JN, Azlina HN, Norita H, Bonnia NN, Ratim S, Ali ES. Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. *Procedia Chemistry*. 2016;19:211–216. doi.

10.1016/j.proche.2016.03.095.

- [245] Changchun C, Liu P, ChunHua L. Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. *Chemical Engineering Journal*. 2008;144:509–513. doi. 10.1016/j.cej.2008.07.047.
- [246] Perspectives on the science and technology of nanoparticle synthesis. In: *Nanomaterials handbook*. Gogotsi Y. Editor. CRC Press; 2006.
- [247] Metoda sinteze cink praha. <http://primijenjenahemija.blogspot.com/2016/03/moderne-neorganske-sinteze.html> [cited 2020 Sep 17].
- [248] Demir MM, Muñoz-Espí R, Lieberwirth I, Wegner G. Precipitation of monodisperse ZnO nanocrystals via acid-catalyzed esterification of zinc acetate. *Journal of Materials Chemistry*. 2006;16(28):2940–2947. doi. 10.1039/b601451h.
- [249] Hong R, Pan T, Qian J, Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2006;119(2–3):71–81. doi. 10.1016/j.cej.2006.03.003.
- [250] Lanje AS, Sharma SJ, Ningthoujam RS, Ahn JS, Pode RB. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. *Advanced Powder Technology*. 2013;24(1):331–335. doi. 10.1016/j.appt.2012.08.005.
- [251] Ravishankar RV, Jamuna BA. Nanoparticles and their potential application as antimicrobials. *Formatex*. 2011;February:197–209.
- [252] Rashmi SH, Madhu GM, Kittur AA, Suresh R. Synthesis, characterization and physico-chemical properties of nano zinc oxide and PVA composites. *International Journal of Environmental and Ecological Engineering*. 2013;7(12):677–679.
- [253] Srikanth C, Sridhar BC, Prasad MVNA, Mathad RD. Characterization and DC conductivity of novel ZnO doped polyvinyl alcohol (PVA) nano-composite films. *Journal of Advanced Physics*. 2016;5(2):105–109. doi. 10.1166/jap.2016.1235.
- [254] Youssef AM, El-nagar IE, El-Torky AMM, El-Hakim AA. Development and characterization of CMC/PVA films loaded with ZnO-nanoparticles for antimicrobial packaging application. *Der Pharma Chemica*. 2017;9(9):157–163.
- [255] Farouk A, Moussa S, Ulbricht M, Textor T. ZnO nanoparticles-chitosan composite as antibacterial finish for textiles. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*.

- 2012;2012:1–8. doi. 10.1155/2012/693629.
- [256] Abdeen ZI, El Farargy AF, Negm NA. Nanocomposite framework of chitosan/polyvinyl alcohol/ZnO: preparation, characterization, swelling and antimicrobial evaluation. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;250(February):335–343. doi. 10.1016/j.molliq.2017.12.032.
- [257] Vicentini DS, Smania A, Laranjeira MCM. Chitosan/poly(vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers. *Materials Science and Engineering C*. 2010;30(4):503–508. doi. 10.1016/j.msec.2009.01.026.
- [258] Kumar S, Krishnakumar B, Sobral AJFN, Koh J. Bio-based (chitosan/PVA/ZnO) nanocomposites film: thermally stable and photoluminescence material for removal of organic dye. *Carbohydrate Polymers*. 2019;205:559–564. doi. 10.1016/j.carbpol.2018.10.108.
- [259] Gutha Y, Pathak JL, Zhang W, Zhang Y, Jiao X. Antibacterial and wound healing properties of chitosan/poly(vinyl alcohol)/zinc oxide beads (CS/PVA/ZnO). *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017;103:234–241. doi. 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.020.
- [260] Xu J, Zhang Y, Gutha Y, Zhang W. Antibacterial property and biocompatibility of chitosan/poly(vinyl alcohol)/ZnO (CS/PVA/ZnO) beads as an efficient adsorbent for Cu(II) removal from aqueous solution. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017;156:340–348. doi. 10.1016/j.colsurfb.2017.05.028.
- [261] Khorasani MT, Joorabloo A, Moghaddam A, Shamsi H, Mansoori Moghadam Z. Incorporation of ZnO nanoparticles into heparinised polyvinyl alcohol/chitosan hydrogels for wound dressing application. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;114(2017):1203–1215. doi. 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.010.
- [262] Principle of differential thermal analysis (DTA). <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dta.html> [cited 2021 Jan 21].
- [263] Salopek S. Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO₂ prevlaka na nehrđajućem čeliku [rad za rektorovu nagradu]. Fakultet strojarstva i brodogradnje: Zagreb 2011.

- [264] Bowen AW. The importance of x-ray diffraction in the non-destructive characterisation of high-strength aluminium alloy. In: *Nondestructive characterization of materials IV*. Springer: New York; 1991 pp.247–257.
- [265] Klug HP, Alexander LE: *X-ray diffraction procedures*. Second edi. Editor. John Wiley and Sons, Inc.; 1974.
- [266] Cullity DB. *Elements of x-ray diffraction*. Second edi. Addison-Wesley reading; 1967.
- [267] Tibljaš D. *Mineralogija, difrakcija rendgenskih zraka [interne podloge za predavanja]*. Prirodoslovno-matematički fakultet: Zagreb 2006.
- [268] Tonejc A. *Metode pripreme i karakterizacije materijala [skripta]*. Prirodoslovno matematički fakultet: Zagreb 2012.
- [269] Sumadiyasa M, Manuaba IBS. Determining crystallite size using scherrer formula, williamson-hull plot, and particle size with SEM. *Buletin Fisika*. 2018;19(1):28–35.
- [270] Smith BC. *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy*. Second edi. CRC Press: Florida; 2011.
- [271] Crompton TR. *Characterisation of polymers*. Smithers Rapra Technology Limited: Shawbury; 2008.
- [272] Hong RY, Li JH, Chen LL, Liu DQ, Li HZ, Zheng Y, Ding J. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technology*. 2009;189(3):426–432. doi. 10.1016/j.powtec.2008.07.004.
- [273] Naboj površine i zeta potencijal. <https://www.anton-paar.com/hr-hr/proizvodi/skupina/naboj-povrsine-i-zeta-potencijal/> [cited 2021 Jan 21].
- [274] Majić Renjo M. *Poboljšanje svojstava Al₂O₃ keramike dodatkom nanočestica ZrO₂ [doktorski rad]*. Fakultet strojarstva i brodogradnje: Zagreb 2016.
- [275] Goldburg WI. Dynamic light scattering. *American Journal of Physics*. 1999;67(12):1152.
- [276] Grisley R. *Polymer process engineering*. Chapman & Hall: New York; 1995.
- [277] Murayama T. *Dynamic mechanical analysis of polymeric materials*. Elsevier Science Publishing Co.: Amsterdam; 1982.

- [278] Montgomery TS, Mc Knight WJ. Introduction to polymer viscoelasticity. Third edi. J. Wiley & Sons: New York; 2005.
- [279] Cacopardo L. Dynamic Mechanical Analysis and Viscoelasticity. <https://www.centropiaggio.unipi.it/sites/default/files/course/material/dma.pdf> [cited 2020 Jul 13].
- [280] TA Instruments. Measurement of the glass transition temperature using dynamic mechanical analysis. <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TS64.pdf> [cited 2020 Jul 16].
- [281] Henies PJ. Thermal methods of analysis. Chapman & Hall: Glasgow; 1995.
- [282] Durowoju IB, Bhandal KS, Hu J, Carpick B, Kirkitadze M. Differential scanning calorimetry — a method for assessing the thermal stability and conformation of protein antigen. *Journal of Visualized Experiments*. 2017;2017(121):1–8. doi. 10.3791/55262.
- [283] Hohne G, Hemminger WF, Flammersheim HJ. Differential scanning calorimetry. Second rev. Springer Berlin Heidelberg: Berlin; 2003. doi. 10.1007/978-3-662-06710-9.
- [284] Principle of Differential Scanning Calorimetry (DSC). <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dsc.html>. [cited 2020 Jul 20].
- [285] Datta S, Lohse DJ. Polymeric compatibilizers. Hanser Publishers: Munchen; 1996.
- [286] Thomas S, Grohens Y, Jyotishkumar P. Characteriazation of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim; 2015. doi. 10.1002/9783527645602.ch20.
- [287] Svetličić V, Žutić V, Mišić T. Mikroskopija atomskih sila. In: Metode u molekularnoj biologiji. Ambriović Ristov A, Brozović A, Bruvo Mađarić B. Editors. Institut Ruđer Bošković: Zagreb; 2007 pp.764–770.
- [288] Rutherford SW, Do DD. Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes. *Adsorption*. 1997;3(4):283–312. doi. 10.1007/BF01653631.
- [289] Kruczek B, Al-Lsmaily M, Wijmans JG. A shortcut method for faster determination of permeability coefficient from time lag experiments. *Procedia Engineering*.

- 2012;44:1396–1398. doi. 10.1016/j.proeng.2012.08.801.
- [290] Fraga SC, Monteleone M, Lanč M, Esposito E, Fuoco A, Giorno L, Pilnáček K, Friess K, Carta M, McKeown NB, Izák P, Petrusová Z, Crespo JG, Brazinha C, Jansen JC. A novel time lag method for the analysis of mixed gas diffusion in polymeric membranes by on-line mass spectrometry: method development and validation. *Journal of Membrane Science*. 2018;56(1):39-58. doi. 10.1016/j.memsci.2018.04.029.
- [291] Fulanovic L. Permeacija malih molekula kroz višeslojne polimerne folije [diplomski rad]. Fakultet strojarstva i brodogradnje: Zagreb, 2012.
- [292] Pfeiffer RPT100, DN 16 CF. <http://www.fergutech.com/wp-content/uploads/2014/07/Pfeiffer-PPT-100.pdf> [cited 2020 Aug 27].
- [293] Pizzoli M, Ceccorulli G, Scandola M. Molecular motions of chitosan in the solid state. *Carbohydrate Research*. 1991;222:205–213. doi. 10.1016/0008-6215(91)89018-B.
- [294] Liu Y, Wang S, Lan W. Fabrication of antibacterial chitosan-PVA blended film using electrospray technique for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;107(PartA):848–854. doi. 10.1016/j.ijbiomac.2017.09.044.
- [295] Wang H, Zhang R, Zhang H, Jiang S, Liu H, Sun M, Jiang S. Kinetics and functional effectiveness of nisin loaded antimicrobial packaging film based on chitosan/poly(vinyl alcohol). *Carbohydrate Polymers*. 2015;127:64–71. doi. 10.1016/j.carbpol.2015.03.058.
- [296] Dominguez-Martinez BM, Martínez-Flores HE, Berrios JDJ, Otoni CG, Wood DF, Velazquez G. Physical characterization of biodegradable films based on chitosan, polyvinyl alcohol and opuntia mucilage. *Journal of Polymers and the Environment*. 2017;25(3):683–691. doi. 10.1007/s10924-016-0851-y.
- [297] Garnica-Palafox IM, Sánchez-Arévalo FM. Influence of natural and synthetic crosslinking reagents on the structural and mechanical properties of chitosan-based hybrid hydrogels. *Carbohydrate Polymers*. 2016;151:1073–1081. doi. 10.1016/j.carbpol.2016.06.036.
- [298] Dias LLS, Mansur HS, Donnici CL, Pereira MM. Synthesis and characterization of chitosan-polyvinyl alcohol-bioactive glass hybrid membranes. *Biomater*. 2011;1(1):114–119. doi. 10.4161/biom.1.1.17449.

- [299] Gaffney JS, Marley NA, Jones DE. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In: Characterization of materials. Kaufmann EN. Editor. A John Wiley and Sons, Inc.; 2012.
- [300] Ben Dhieb F, Tabatabaei SH, Mighri F, Ajji A. Comparison of crosslinking efficiency in dip and roll-deposited coatings on their oxygen barrier. ACS Omega. 2019;4(14):15772–15779. doi. 10.1021/acsomega.9b00950.
- [301] Xie J, Li Y, Zhao W, Bian L, Wei Y. Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies. Powder Technology. 2011;207(1–3):140–144. doi. 10.1016/j.powtec.2010.10.019.
- [302] Gu F, Wang SF, Lu MK, Zhou GJ, Xu D, Yuan DR. Structure evaluation and highly enhanced luminescence of $\text{dy } 3^+$ -doped ZnO nanocrystals by Li^+ doping via combustion method. Langmuir. 2004;20(9):3528–3531. doi. 10.1021/la049874f.
- [303] Conde MN, Dakhsi K, Zouihri H, Abdelouahdi K, Laanab L, Benaissa M, Jaber B. Preparation of ZnO nanoparticles without any annealing and ripening treatment. Journal of Materials Science and Engineering. 2011;1:985–990.
- [304] Ye J, Zhou R, Zheng C, Sun Q, Lv Y, Li C, Hou X. Size-controllable synthesis of spherical ZnO nanoparticles: size- and concentration-dependent resonant light scattering. Microchemical Journal. 2012;100(1):61–65. doi. 10.1016/j.microc.2011.09.002.
- [305] Harun K, Mansor N, Ahmad ZA, Mohamad AA. Electronic properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel method: A LDA+U calculation and experimental study. Procedia Chemistry. 2016;19:125–132. doi. 10.1016/j.proche.2016.03.125.
- [306] Jankovic S, Milisavić D, Okolić T, Jelić D. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by solvent free method. Contemporary Materials. 2018;IX(1):48–52. doi. 10.7251/COMEN1801048J.
- [307] Nagaraju G, Ashoka S, Chithaiah P, Tharamani CN, Chandrappa GT. Surfactant free hydrothermally derived ZnO nanowires, nanorods, microrods and their characterization. Materials Science in Semiconductor Processing. 2010;13(1):21–28. doi. 10.1016/j.mssp.2010.02.002.
- [308] Kovačević D, Preočanin T, Žalac S, Čop A. Equilibria in the electrical interfacial layer revisited. Croatica Chemica Acta. 2007;80(3–4):287–301.
- [309] Fatehah MO, Aziz HA, Stoll S. Stability of ZnO nanoparticles in solution. Influence of

- pH, dissolution, aggregation and disaggregation effects. *Journal of Colloid Science and Biotechnology*. 2014;3(1):75–84. doi. 10.1166/jcsb.2014.1072.
- [310] Sheikh M, Asghari M, Afsari M. Effect of tiny amount of zinc oxide on morphological and thermal properties of nanocomposite PEBA thin films. *Alexandria Engineering Journal*. 2018;57(4):3661–3669. doi. 10.1016/j.aej.2018.01.016.
- [311] Hezma AM, Rajeh A, Manna MA. An insight into the effect of zinc oxide nanoparticles on the structural, thermal, mechanical properties and antimicrobial activity of CS/PVA composite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019;581:123821. doi. 10.1016/j.colsurfa.2019.123821.
- [312] Yu Z, Li B, Chu J, Zhang P. Silica in situ enhanced PVA/chitosan biodegradable films for food packages. *Carbohydrate Polymers*. 2018;184:214–220. doi. 10.1016/j.carbpol.2017.12.043.
- [313] Rezić I, Haramina T, Rezić T. Metal nanoparticles and carbon nanotubes—perfect antimicrobial nano-fillers in polymer-based food packaging materials. In: *Food packaging*. Grumezescu AM. Editor. Elsevier: Amsterdam; 2017 pp.497–532.

ŽIVOTOPIS

Daniel Pugar rođen je 25. srpnja 1990. godine u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole u Bistri, upisuje srednju školu Ban Josip Jelačić u Zaprešiću, u kojoj maturira 2009. godine i stječe zvanje tehničar za računalstvo. Iste godine upisuje studij strojarstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao je 2014. godine na Katedri za materijale i tribologiju, s diplomskim radom pod naslovom „*Analiza svojstava i primjene APM pjena*“. Diplomski studij završava s pohvalom SUMMA CUM LAUDE.

Od 2015. godine zaposlen je kao asistent u istraživanju i nastavi na Katedri za materijale i tribologiju, pri Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Iste godine upisuje poslijediplomski doktorski studij smjera Inženjerstvo materijala.

Tijekom rada na fakultetu aktivno sudjeluje u izvođenju nastave na kolegijima preddiplomskog studija Materijali I, Materijali II, i Polimeri i kompoziti, te je također uključen u ostale znanstvene i stručne djelatnosti Katedre za materijale i tribologiju, od kojih je najznačajniji rad u Laboratoriju za polimere i kompozite. Uz znanstveni i nastavni rad uključen je i u nekoliko projektnih aktivnosti. Od 2018. godine sudjeluje kao suradnik na projektu financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) pod nazivom „Napredna simulacija samoobnavljajućih kompozita“, voditelja prof. dr. sc. Ivice Smojvera.

Član je povjerenstva za odnose s javnošću Fakulteta strojarstva i brodogradnje, a od 2015. do 2017. bio je predstavnik asistenata u Fakultetskom vijeću. Aktivni je član Hrvatskog društva za materijale i tribologiju (HDMT), te organizacijskog odbora međunarodne konferencije MATRIB.

Autor ili koautor je nekoliko stručnih i znanstvenih radova iz područja materijala, koji su objavljeni u međunarodnim časopisima i u znanstvenim i stručnim zbornicima radova u Hrvatskoj i inozemstvu. Sudjelovao je na više međunarodnih, stručnih i znanstvenih simpozija. Služi se engleskim jezikom u govoru i pismu te pasivno njemačkim jezikom.

BIOGRAPHY

Daniel Pugar was born on July 25th 1990 in Zagreb. After finishing primary school in Bistra, he enrolled in the high school Ban Josip Jelačić in Zaprešić, where he graduated in 2009 and acquired the title of computer technician. The same year he enrolled the mechanical engineering studies at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb. He graduated in 2014 at the Department of Materials, Chair for Materials and Tribology with the Master Thesis entitled "Analysis of properties and applications of APM foam". He received SUMMA CUM LAUDE award from University of Zagreb.

Since 2015, he has been employed as a teaching and research assistant at the Chair of Materials and Tribology, Department of Materials, at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture. In the same year, he enrolled postgraduate doctoral study of Materials Engineering.

In his work he actively participates in undergraduate courses such as: Materials I, Materials II, Polymers and composites, and is also involved in other scientific and professional activities of the Chair of Materials and Tribology, mostly in Laboratory for polymers and composites. In addition to scientific and teaching work, he is involved in several project activities. Since 2018, he has been participating in the research under the project "Advanced simulation of self-healing composites", led by professor Ivica Smojver, PhD, funded by the Croatian Science Foundation (HRZZ).

He is a member of the public relations committee of the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, and in period between 2015 and 2017 he was representative of research assistants at the Faculty Council. He is an active member of Croatian Society for Materials and Tribology (HDMT), and the organizing committee of the international conference MATRIB.

He is an author or co-author of several professional and scientific papers in the field of materials, which have been published in international journals and in scientific and professional proceedings of conferences held in Croatia and abroad. He has participated in several international, professional and scientific symposia.

He speaks and writes English and has a comprehensive knowledge of German.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

Znanstveni i pregledni radovi u časopisima

1. Haramina T, Pugar D, Ivančević D, Smojver I. Mechanical properties of poly(ethylene-co-methacrylic acid) reinforced with carbon fibers. *Polymers*. 2021;13(1):165-178. doi:10.3390/polym13010165.
2. Zimak A, Pugar D, Haramina T. Toplinski aktivirano samoobnavljanje ionomera nakon balističkog testa - mehanička svojstva. *Tehnički glasnik*. 2015;9(4):410-414.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova

1. Pugar D. Polimer - najzastupljeniji ambalažni materijal današnjice. In: Mikota M. (ur.). *Proceedings of 20th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications BLAŽ BAROMIĆ 2016*; Senj, 07. – 10.09.2016. Zagreb: Hrvatsko društvo grafičara; 2016., 260-281.
2. Zimak A, Pugar D, Haramina T. Toplinski aktivirano smoobnavljanje ionomera nakon balističkog testa - mehanička svojstva. In: Ćorić D, Žmak I. (ur.). *Proceedings of 16th International Conference on Materials, Wear and Recycling MATRIB 2015*; Vela Luka, 25. – 27.06.2015. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2015., 380-388.
3. Pugar D, Sakoman M, Malović M. Aditivni postupci proizvodnje polimernih prototipova. In: Mikota M. (ur.). *Proceedings of 18th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications BLAŽ BAROMIĆ 2014*; Senj, 01. – 04.10.2014. Zagreb: Hrvatsko društvo grafičara; 2014., 423-437.
4. Pugar D, Marić G. Ispitivanje mehaničkih svojstava hibridnih APM pjena kao ispuna za šuplje konstrukcije. In: Šolić S, Šnajdar Musa M. (ur.). *Proceedings of 15th International Conference on Materials, Tribology and Recycling MATRIB 2014*; Vela Luka, 26. – 28.06.2014. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2014., 666-678.
5. Kralj S, Marić G, Kožuh Z, Bušić M, Pugar D. Tehnologije spajanja aluminijskih pjena. In: Alar Ž, Jakovljević S, Šolić S. (ur.). *Proceedings of 14th International Conference on Materials, Tribology and Recycling MATRIB 2013*; Vela Luka, 27. – 29.06.2013. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2013., 235-247.

Drugi radovi u zbornicima skupova

1. Pugar D, Haramina T. Aktivna i inteligentna ambalaža za pakiranje hrane. In: Žmak I, Aleksandrov Fabijanić T, Ćorić D. (ur.). Proceedings on USB of 17th International Conference on Materials, Tribology and Recycling MATRIB 2016; Vela Luka, 23. – 25.06.2016. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju; 2016., 324-335

Sažeci u zbornicima skupova

1. Pugar D, Haramina T, Jagar M. Preparation and mechanical properties of a self-healing thermoplastic resin reinforced with carbon fibres. In: Book of abstracts. Frontiers in polymer science 2019; Budimpešta, Mađarska, 2019.
2. Pugar D, Haramina T. Preparation and characterization of poly(vinyl-alcohol)/chitosan blends with ZnO nanoparticles. In: Srdić V. (ur.). Book of abstracts of 12th Conference for Young Scientists in Ceramics; Novi Sad, Srbija, 2017.
3. Pugar D, Haramina T, Ćurković L. Dynamic mechanical analysis of poly(vinyl-alcohol)/chitosan blends with ZnO nanoparticles. In: Book of abstracts. European Polymer Congress Lyon 2017; Lyon, Francuska, 2017.
4. Pugar D, Haramina T. Dynamic Mechanical Analysis of PVA/CS Blends With ZnO Nanoparticles. In: Juribašić Kulcsar M, Halasz I. (ur.). Book of abstracts and programme. Solid-State Science & Research; Zagreb, 28. – 30.06.2017. Zagreb: Institut Ruđer Bošković; 2017.
5. Pugar, D. Dinamičko-mehanička svojstva polimernih filmova sa dodatkom nanočestica ZnO. In: Mikota M. (ur.). Book of abstracts of 21st International Conference on Printing, Design and Graphic Communications BLAŽ BAROMIĆ 2017; Senj, 13. – 16.09.2017. Zagreb: Hrvatsko društvo grafičara; 2017.
6. Pugar D, Ćurković L, Kerolli-Mustafa M, Šokčević Z. Mechanical properties of polyester based hybrid composites reinforced with jarosite/glass fibers. In: Katančić Z, Koprivanac N, Lončarić Božić A, Kušić H, Hrnjak Murgić Z. (ur.). Book of abstracts of 4th International Symposium on Environmental Management - Towards Circular Economy; Zagreb, 07. – 09.12.2016. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2016.

7. Pugar D, Ćurković L, Primorac I, Šokčević Z, Kerolli-Mustafa M. Hybrid composites prepared from industrial waste: microstructure, water adsorption and mechanical properties. In: Marković S. (ur.). Program and the Book of Abstracts of 15th Young Researchers' Conference Materials Sciences and Engineering; Beograd, Srbija, 07. – 09.12.2016. Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts; 2016.

Uredničke knjige

1. Book of Abstracts - 20th International Conference on Materials - MATRIB 2019, Zagreb: HDMT – Hrvatsko Društvo za Materijale i Tribologiju, 2019.
2. Conference Proceedings - 20th International Conference on Materials - MATRIB 2019, Zagreb: HDMT – Hrvatsko Društvo za Materijale i Tribologiju, 2019.