

NEDELJKO B.  
MILOSAVLJEVIĆ  
NIKOLA Z. MILAŠINOVIĆ  
JOVANKA M. FILIPOVIĆ  
MELINA T.  
KALAGASIDIS KRUŠIĆ

Tehnološko-metalurški fakultet,  
Univerzitet u Beogradu, Beograd,  
Srbija

NAUČNI RAD

UDK 66.095.26:678.7

DOI: 10.2298/HEMIND100827057M

## SINTEZA I KARAKTERIZACIJA SEMI-INTER-PENETRIRAJUĆIH MREŽA HITOZANA I POLI(*N*-VINIL-2-PIROLIDONA)

*U ovom radu je prikazana sinteza i karakterizacija semi-IPM hitozana sa poli(*N*-vinil-2-pirolidonom) različitog sastava i stepena umreženja. FTIR analizom je utvrđeno da interakcije između hitozana i PVP-a potiču od amino grupa hitozana i karbonilnih grupa PVP. Utvrđeno je da semi-IPM imaju poroznu strukturu i da bubrenje zavisi od pH okolnog rastvora, koncentracije umreživača i sadržaja PVP-a. Dodatak PVP-a poboljšava mehanička svojstva, ali istovremeno zadržava zadovoljavajući stepen bubrenja što sintetisane semi-IPM čini pogodnim za primenu u raznim oblastima.*

Prirodni polimeri se u velikoj meri koriste za dobijanje hidrogelova zahvaljujući svojstvima kao što su biokompatibilnost, mala toksičnost i osetljivost na enzimsku degradaciju. Među njima posebno je interesantan hitozan koji se pokazao kao odličan nosač za aktivne supstance jer nije toksičan, stabilan je, biodegradabilan i može da se sterilise. Ova svojstva ga čine veoma interesantnim materijalom za primenu u medicini, farmaciji, industriji hrane, industriji papira, tekstilnoj industriji, itd. [1,2].

Hidrogelovi sa hitozanom se mogu dobiti u obliku tečnih gelova, prahova, zrna, filmova, tableta, kapsula, mikrosfera, mikročestica, nanovlakana, itd. U svakoj od navedenih formulacija hitozan je fizički ili hemijski umrežen kako bi obrazovao hidrogel [3]. Međutim, pored niza povoljnih svojstava, hitozan se odlikuje relativno slabim mehaničkim svojstvima što je značajan nedostatak kada je u pitanju njegova primena. Da bi se prevazišao ovaj problem, sintetišu se hidrogelovi na bazi hitozana koji u svom sastavu sadrže još neki monomer ili polimer, čija je uloga da poboljša mehanička svojstva. Postoji više načina da se to izvede, a jedan od njih je sinteza semi-interpenetrirajućih mreža (semi-IPM) kod kojih je jedan polimer umrežen, a drugi linearan [4].

Kao interpenetrant za sintezu semi-IPM na bazi hitozana najčešće se koriste poli(etilen glikol), PEG, poli(*N*-vinil-2-pirolidon), PVP, itd. [5]. Ovi polimeri imaju interesantna svojstva za različite primene, a naročito u medicini i farmaciji [6,7]. Promenom sastava i reakcionih uslova mogu se kontrolisati gustina umreženja, poroznost i jačina.

Tema ovog rada je sinteza semi-IPM hitozana sa poli(*N*-vinil-2-pirolidonom) koji se odlikuje dobrim mehaničkim svojstvima, pa se zbog toga često koristi kao komponenta u hidrogelovima. Fiziološki je inertan pa se koristi u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, tekstil-

noj industriji, industriji papira, industriji deterdženata i sapuna, kao pomoćni materijal pri drugim polimerizacijama, itd. [8].

U radu su sintetisane dve serije uzoraka u kojima je variran sadržaj umreživača i PVP-a, a zatim je urađena FTIR i SEM analiza. Ispitano je bubrenje u rastvorima različitih pH vrednosti, kao i mehanička svojstva.

### EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom radu su korišćeni sledeći reaktanti: hitozan molske mase 1537 kg/mol, Ch, (Fluka), poli(*N*-vinil-2-pirolidon) molske mase 36000 g/mol, PVP, (Aldrich), umreživač glutar aldehyd, GA, (Seachem), itakonska kiselina, IK, (Fluka). Svi reaktanti su korišćeni bez prethodnog prečišćavanja.

Medijumi za *in vitro* ispitivanje procesa bubrenja pripremljeni su korišćenjem sledećih supstanci: hlorovodonična kiselina (Lachema, Češka) i kalijum-hlorid (Alkaloid, Makedonija) za pripremu pufera pH vrednosti 2,0 i 2,2. Natrijum acetat (Zorka, Šabac) i acetatna kiselina (Lachema, Češka) upotrebljeni su za pripremu pufera pH vrednosti 4,0 i 4,5. Fosfatni puferi pH vrednosti 5,0, 6,0, 6,8, i 8,0 pripremljeni su sa natrijum-dihidrogenfosfatom (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) i natrijum-hidrogenfosfatom (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) (Lach-Ner g.r.).

### Sinteza semi-IPM hitozana i PVP

Sinteza semi-IPM je izvedena polikondenzacijom na 37 °C tokom 72 h. Sintetisane su dve serije, sIPM VPI i sIPM VPPII, u kojima je variran sadržaj umreživača i sadržaj poli(*N*-vinil-2-pirolidona). U prvoj seriji je sintetisano četiri uzorka: sIPM VPI-1, sIPM VPI-2, sIPM VPI-3 i sIPM VPI-4 (sadržaj umreživača je bio 4, 8, 10 i 20 mas% računato na reakcionu smešu), dok je odnos hitozana i PVP-a bio konstantan (1:1). U drugoj seriji uzoraka koncentracija umreživača je bila konstantna (4 mas%), a variran je maseni odnos hitozan/PVP 1:0 (CLCh), 1:0,25 (sIPM VPPII-1), 1:0,5 (sIPM VPPII-2), 1:0,75 (sIPM VPPII-3), 1:1,0 (sIPM VPPII-4) i 1:1,5 (sIPM VPPII-5).

Autor za prepisku: M.T. Kalagasidis Krušić, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karneگیjeva 4, 11000 Beograd, Srbija.  
E-pošta: meli@tmf.bg.ac.rs  
Rad primljen: 27. avgust, 2010  
Rad prihvaćen: 29. septembar, 2010

Hitozan je rastvoren u 5 mas% rastvoru IK, a zatim je dodat PVP i glutar-aldehid. Reakciona smeša je izlivena u kalup koji se sastoji od dve staklene ploče zatvorene PVC crevom i stavljena u sušnicu na 37 °C. Po završetku reakcije, dobijeni gel je isečen u diskove prečnika 10 mm. Diskovi su potopljeni u destilovanu vodu da bi se odstranile neproreagovale materije. Prikupljena voda je uparena do suva, a ostatak po uparavanju je odmeren na vagi. Nakon toga gelovi su ostavljeni da se suše na sobnoj temperaturi do konstantne mase. Prečnik suvih uzoraka bio je  $6\pm 0,01$  mm, a debljina  $0,8\pm 0,01$  mm.

### Karakterizacija

#### Bubrenje hidrogelova

Bubrenje je praćeno gravimetrijski u puferima različite pH vrednosti: 2,0, 2,2, 4,0, 4,5, 5,0, 6,0, 6,8 i 8,0. Stepen bubrenja je računat prema jednačini [9]:

$$q_t (\%) = 100(m_t/m_0) \quad (1)$$

gde je  $m_0$  masa suvog uzorka, a  $m_t$  masa nabubrela gela u trenutku  $t$ .

Mehanizam transporta tečnosti u hidrogel je određen iz logaritamskog oblika jednačine [9]:

$$(m_t/m_e) = kt^n \quad (2)$$

gde je  $m_e$  masa apsorbovane tečnosti u stanju ravnoteže,  $k$  konstanta proporcionalnosti karakteristična za određenu vrstu gela i  $n$  difuzioni eksponent.

Koeficijent difuzije,  $D$ , izračunat je iz sledeće jednačine [9]:

$$\frac{m_t}{m_e} = 4 \left( \frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

gde je  $l$  debljina suvog uzorka. Iz nagiba pravolinijske zavisnosti  $m_t/m_e$  od  $t^{1/2}$  izračunat je koeficijent difuzije.

#### FTIR analiza

Za snimanje FTIR spektara korišćen je instrument Bomem MB 100 FTIR spektrofotometar. Snimanje je izvedeno pomoću KBr pločica.

#### Mehanička svojstva hidrogelova

Mehanička svojstva hidrogelova ispitana su na mehaničkom spektrometru Rheometrics 605. Korišćena je geometrija paralelnih ploča prečnika 25 mm. Hidrogelovi su izloženi konstantnom naponu na smicanje od 20% pri promeni frekvencije u intervalu od 0,1 do 100 rad/s. Ispitana su mehanička svojstva hidrogelova nabubrela do ravnoteže u rastvoru pH vrednosti 2,2 na 25 °C.

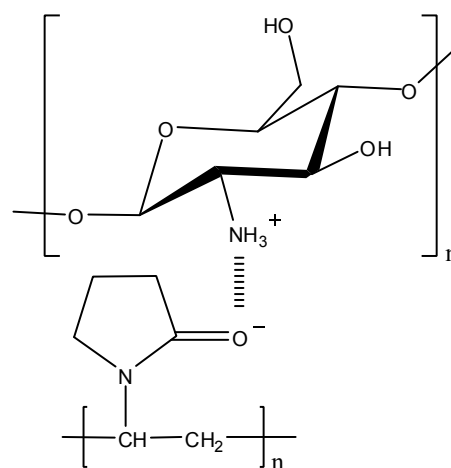
#### Skenirajuća elektronska mikroskopija

Ispitivanja su izvedena na elektronskom mikroskopu JEOL JSM-5800. Pre snimanja semi-IPM su liofilizirane, a zatim potopljene u tečni azot da bi se izbegle deformacije prilikom loma. Nakon tretmana tečnim azo-

tom, uzorak je stavljen u evaporator (Polaron SC502) kako bi se metalizirao pomoću platine.

### REZULTATI I DISKUSIJA

Hitozan poseduje nekoliko grupa koje mogu da obrazuju vodonične veze sa poli(*N*-vinil-2-pirolidonom). Kao što se može videti iz njihove hemijske strukture (slika 1), amino, zaostale amido grupe nakon deacetilacije i hidroksilne grupe hitozana mogu da formiraju vodonične veze sa amido grupom PVP-a. Iako su vodonične veze koje potiču od amino i hidroksilnih grupa jače nego one koje potiču od amido grupa, u oblasti talasnog broja 3000–3600  $\text{cm}^{-1}$  na FTIR spektrima dolazi do preklapanja O–H i N–H veza istežanja u hitozanu. Zbog toga je vrlo često teško uočiti ove promene nakon formiranja semi-IPM. Međutim, potvrda o uspostavljanju vodoničnih veza se može objasniti promenom u amidnoj vezi.



Slika 1. Jedna od mogućih interakcija između hitozana i poli(*N*-vinil-2-pirolidona).

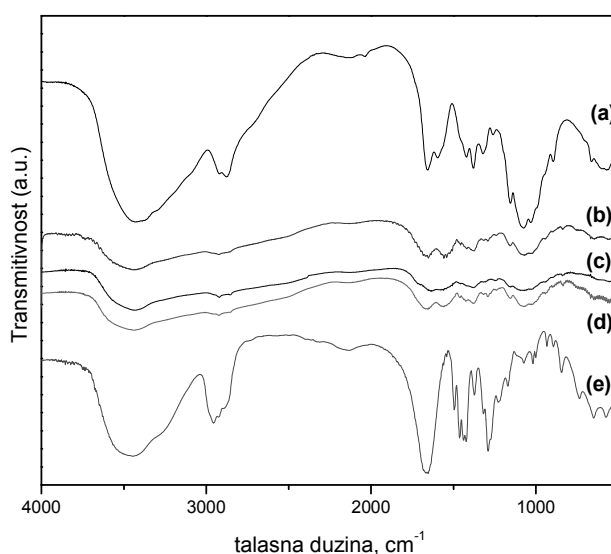
Figure 1. A possible interaction between chitosan and poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone).

U tabeli 1 prikazane su karakteristične trake koje se javljaju u spektrima čistog hitozana i poli(*N*-vinil-2-pirolidona), a na slici 2 prikazani su FT-IR spektri čistog hitozana, PVP-a i odgovarajućih semi-IPM [7,10].

Čist hitozan pokazuje apsorpcione veze na 1655 i 1074  $\text{cm}^{-1}$ , koje potiču od istežanja amidne veze i C–O veze, redom. Amidna veza u PVP pokazuje pik na 1653  $\text{cm}^{-1}$ , pri čemu je on pomeren ka nižim talasnim dužinama u poređenju sa karbonilnom vezom u spektru hitozana. U svim spektrima sintetisanih semi-IPM sa PVP-om javlja se pik na 1648  $\text{cm}^{-1}$ , što ukazuje na postojanje interakcija između hitozana i PVP-a. Najverovatnije je da ove interakcije potiču od amino grupa hitozana i karbonilnih grupa PVP-a. Poređenjem intenziteta pikova na 1280  $\text{cm}^{-1}$ , slika 2, krive (b) i (d), može se zaključiti da se intenzitet pika povećava sa dodatkom PVP.

Tabela 1. Analiza FTIR spektra čistog hitozana i PVP-a  
Table 1. Analysis of FTIR spectra of pure chitosan and PVP

Hitozan		PVP	
Talasna dužina, $\text{cm}^{-1}$	Odgovarajuća grupa	Talasna dužina, $\text{cm}^{-1}$	Odgovarajuća grupa
oko 3430	– Vibracije istezanja O-H i/ili N-H grupa – Intermolekulske vodonične veze	3000	C-H vibracije rastezanja iz $=\text{CH}_2$ grupe
2920 i 2876	C–H vibracije istezanja	1653	C=O vibracije istezanja
1655	Amidna traka I (C=O)	1492	CH deformacije $\text{CH}_2$ grupe iz prstena
1421 i 1379	Vibracije rastezanja C–H iz metilenske grupe	1280	C–N istezanje
1322	Amidna traka III (C–N istezanje)	732	C–H vibracije ljuljanja iz $\text{CH}_2$
1074 i 1030	C–O vibracije istezanja	648	Amidna traka VI
1155 i 896	Istezanje C–O–C mosta	–	–



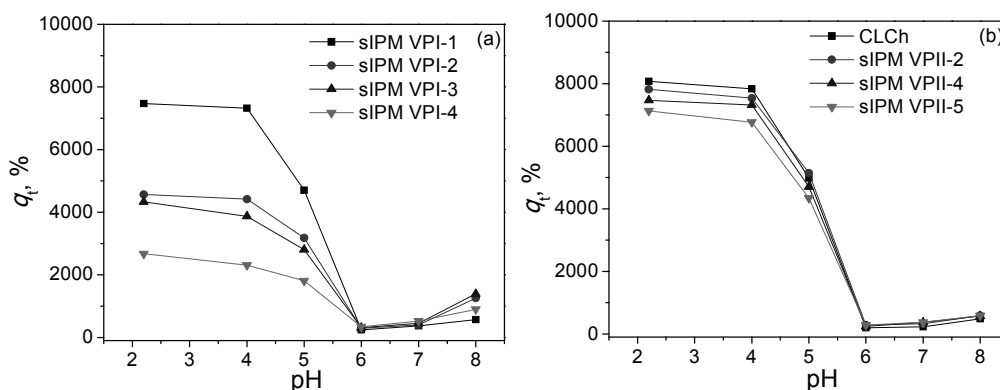
Slika 2. FTIR spektar: (a) Ch; (b) sIPM VPI-1; (c) sIPM VPI-4; (d) sIPM VPPII-5; (e) PVP.  
Figure 2. FTIR spectra: (a) Ch; (b) sIPM VPI-1; (c) sIPM VPI-4; (d) sIPM VPPII-5; (e) PVP.

Na slici 3 prikazana je zavisnost stepena bubrenja od pH vrednosti rastvora. Kao što je poznato, ravnotežni stepen bubrenja jonskih hidrogelova u velikoj meri zavisi od koncentracije grupa koje mogu da jonizuju. U oblasti nižih pH vrednosti amino grupe hitozana su protonovane i nalaze se u  $-\text{NH}_3^+$  obliku. Usled elektrostatičkog odbijanja istoimenog naelektrisanja dolazi do porasta ravnotežnog stepena bubrenja jer se povećava prostor između polimernih lanaca gde difunduju molekuli tečnosti. Sa porastom pH, broj jonizovanih  $-\text{NH}_3^+$  grupa se smanjuje, a samim tim se smanjuje i hidrofilitnost mreže, pa stepen bubrenja opada. Najnižu vrednost stepena bubrenja semi-IPM dostižu kada je pH rastvora oko 6,0. S obzirom na to da je  $\text{pK}_a$  vrednost hitozana oko 6,5 [3], većina  $\text{NH}_2$  grupa su u nejonizovanom obliku, pa je stepen bubrenja mali. Na slici 3 vidi se i blagi porast bubrenja iznad pH 6,0 što potiče od uticaja kontra jona.

Pored pH okolnog rastvora, na bubrenje semi-IPM utiče i sadržaj umreživača i PVP-a, što se može videti

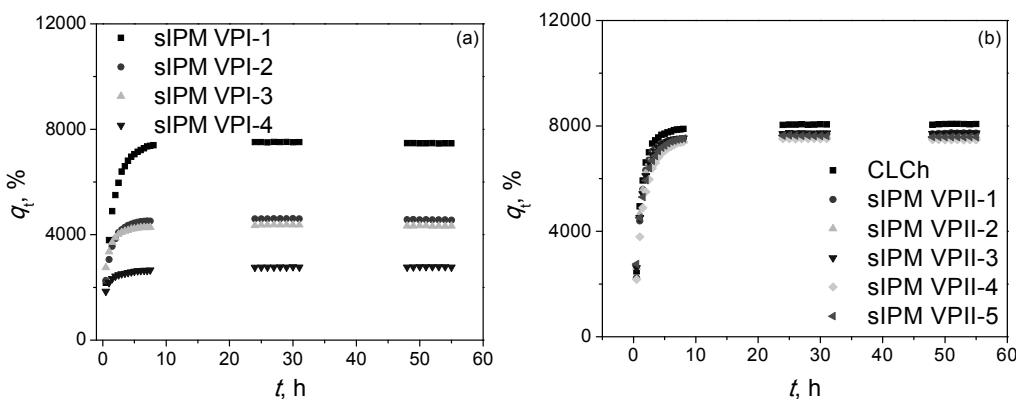
na slikama 4a i 4b, redom. Stepen bubrenja i ravnotežni stepen bubrenja opadaju sa porastom stepena umreženja, što je i očekivano, jer veći sadržaj umreživača povećava gustinu mreže i pri tome smanjuje pokretljivost polimernih lanaca i elastičnost mreže. Rezultat je manja količina upijenog pufera i niži ravnotežni stepen bubrenja.

S druge strane, semi-IPM ne pokazuju značajnu promenu stepena bubrenja sa promenom sadržaja PVP-a (slika 4b). Uočeno ponašanje je posledica formiranja vodoničnih veza između OH ili  $\text{NH}_3^+$  grupa hitozana i karbonilne grupe PVP-a, što deluje kao dodatno umreženje i dovodi do opadanja stepena bubrenja u odnosu na uzorak koji ne sadrži PVP. Očekivalo bi se da će se sa porastom sadržaja PVP-a u većoj meri formirati H-veze i da će umreženje biti veće, a samim tim i niži stepen bubrenja. Međutim, sa slike 4b se vidi da je praktično stepen bubrenja za sve semi-IPM isti bez obzira na sadržaj PVP-a. Razlog tome je veliki i krut prsten piroolidona u molekulu PVP-a koji ometa formiranje H-veza.



Slika 3. Ravnotežni stepen bubrenja u zavisnosti od pH vrednosti rastvora za semi-IPM hitozana i PVP: a) uticaj koncentracije umreživača; b) uticaj sadržaja PVP (CLCh je umrežen hitozan).

Figure 3. Equilibrium degree of swelling vs. pH for semi-IPNs of chitosan and PVP: a) effect of crosslinking agent concentration; b) effect of PVP content. CLCh is crosslinked chitosan.



Slika 4. a) Uticaj stepena umreženja na stepen bubrenja hidrogelova hitozana i PVP; b) uticaj sadržaja PVP-a na stepen bubrenja hidrogelova hitozana i PVP.

Figure 4. a) Effect of crosslinking degree on the swelling of chitosan/PVP hydrogels; b) effect of PVP content on the swelling of chitosan/PVP hydrogels.

Iz rezultata bubrenja, pomoću jednačina (2) i (3) proračunati su kinetički parametri bubrenja, a dobijeni rezultati su prikazani u tabelama 2 i 3.

Na osnovu prikazanih vrednosti difuzionog eksponenta za prvu seriju semi-IPM, utvrđeno je da transport tečnosti kroz semi-IPM kontroliše difuzija po Fick-ovom zakonu [10] jer su vrednosti za  $n$  za sve uzorke manje od 0,5 i opadaju sa porastom stepena umreženja. Takođe, sa porastom stepena umreženja opada i koeficijent difuzije jer se smanjuje pokretljivost i fleksibilnost polimernih lanaca, kao i stepen bubrenja.

Za čist hidrogel hitozana, CLCh, difuzioni eksponent je 0,73, odnosno bubrenje je kontrolisano difuzi-

jom i relaksacijom polimernih lanaca (tabela 3). Dodatak PVP-a u semi-IPM hitozana smanjuje vrednost difuzionog eksponenta, ali je njegova vrednost i dalje veća od 0,5, što ukazuje da je bubrenje kontrolisano i difuzijom vode i relaksacijom polimernih lanaca [10]. Koeficijent difuzije opada sa porastom sadržaja PVP-a, što je i očekivano.

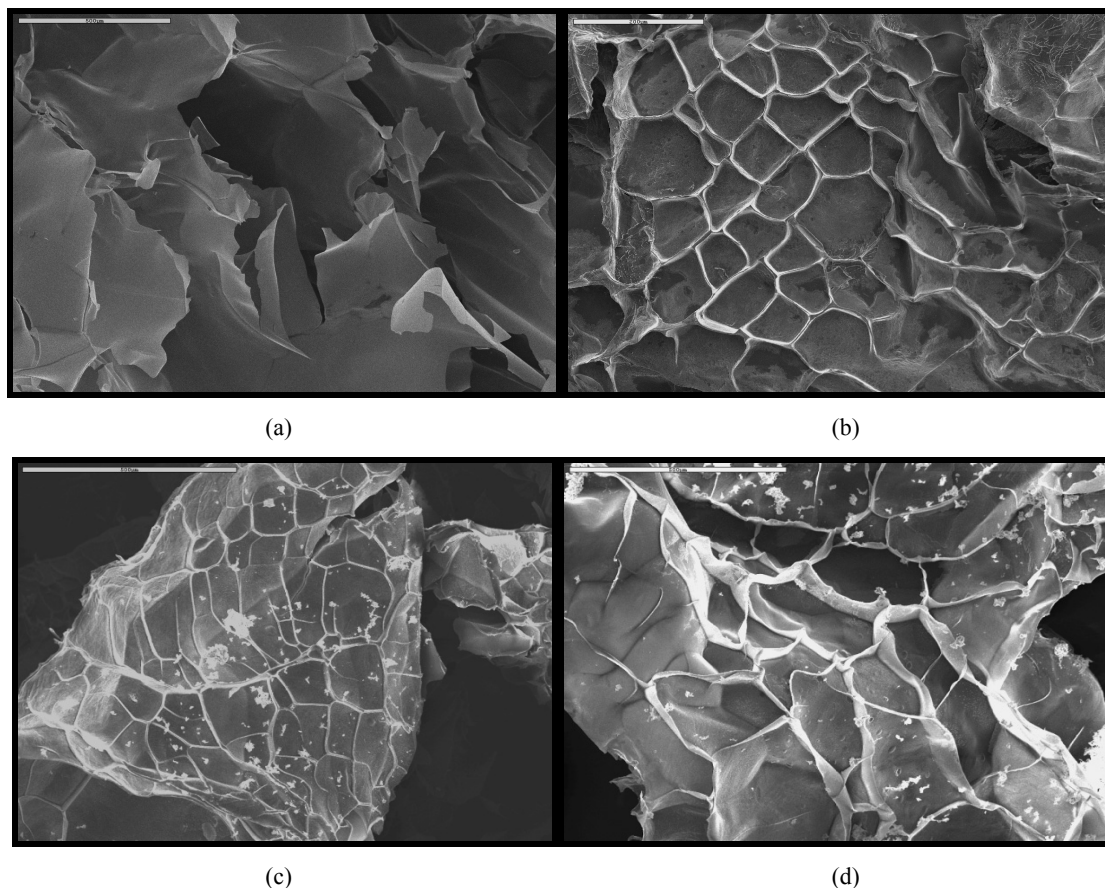
Morfologija sintetisanih semi-IPM je ispitana skenirajućom elektronskom mikroskopijom (slika 5). SEM mikrografije pokazuju da semi-IPM imaju poroznu strukturu, kao i da veličina pora zavisi od sastava. Dodatkom umreživača i PVP-a smanjuju se pore što je u skladu sa rezultatima bubrenja.

Tabela 2. Uticaj sadržaja umreživača na kinetičke parametre bubrenja semi-IPM  
Table 2. Effect of crosslinking agent concentration on swelling kinetic parameters

Uzorak	$k \times 10^3 / \text{min}^{-1/2}$	$n$	$R^2$	$D \times 10^7, \text{cm}^2 \text{min}^{-1}$
sIPM VPI-1	8,09	0,58	0,996	1,83
sIPM VPI-2	10,9	0,36	0,998	1,13
sIPM VPI-3	12,7	0,23	0,998	0,693
sIPM VPI-4	12,7	0,18	0,991	0,415

Tabela 3. Uticaj sadržaja PVP-a na kinetičke parametre bubrenja semi-IPM  
 Table 3. Effect of PVP content on swelling kinetic parameters

Uzorak	$k \times 10^3 / \text{min}^{-1/2}$	$n$	$R^2$	$D \times 10^7, \text{cm}^2 \text{min}^{-1}$
CLCh	9,21	0,73	0,9691	2,582
sIPM VP1I-1	8,74	0,65	0,9853	2,647
sIPM VP1I-2	9,46	0,64	0,9803	2,080
sIPM VP1I-3	9,11	0,58	0,9827	1,842
sIPM VP1I-4	8,09	0,58	0,9960	1,830
sIPM VP1I-5	9,31	0,50	0,9812	1,280



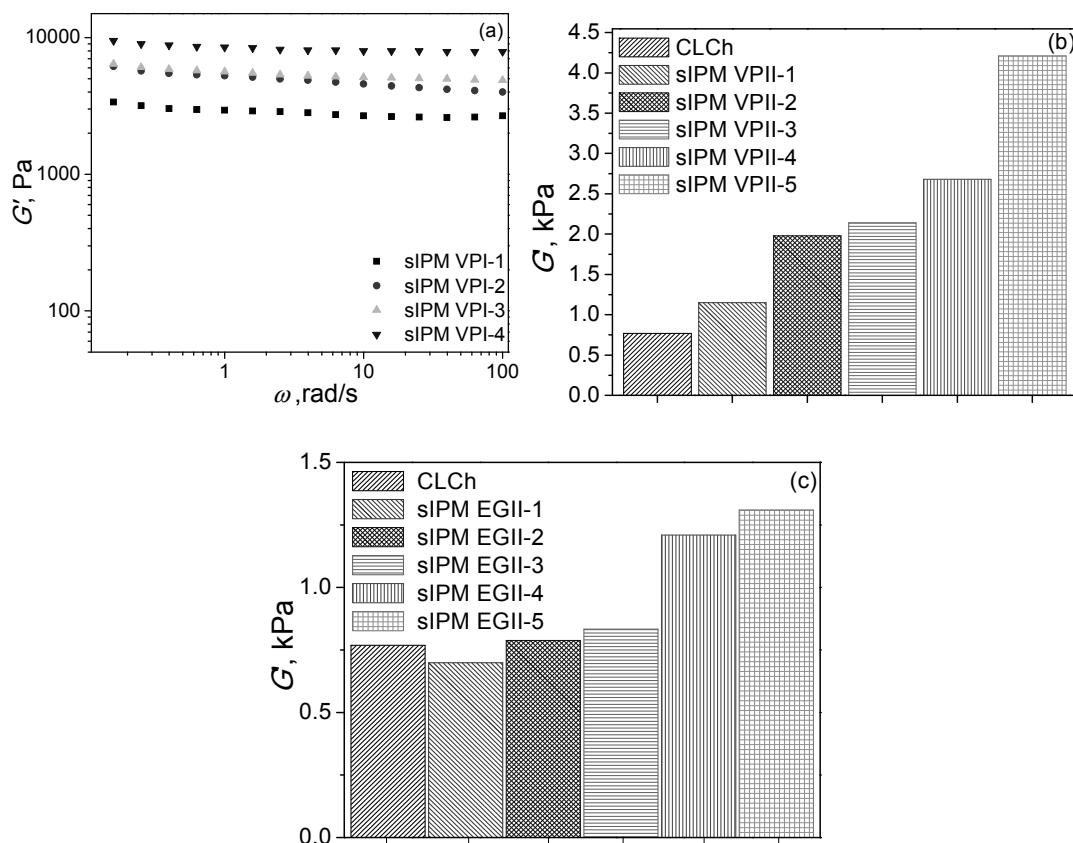
Slika 5. SEM mikrofografije: a) CLCh; b) sIPM VPI-1; c) sIPM VPI-4; d) sIPM VP1I-5.  
 Figure 5. SEM micrographs: a) CLCh; b) sIPM VPI-1; c) sIPM VPI-4; d) sIPM VP1I-5.

Kao što je pomenuto ranije, hidrogelovi sa hitozanom imaju veoma dobra svojstva kao što su biokompatibilnost i biodegradabilnost, ali nemaju baš zadovoljavajuća mehanička svojstva. Da bi ovi hidrogelovi bili pogodni za primenu kao biomaterijali neophodno je poboljšati njihova mehanička svojstva što se može postići na više načina. U ovom radu su mehanička svojstva hitozana poboljšana sintezom semi-IPM, odnosno ugradnjom linearnog PVP-a u hidrogel hitozana. Pri ispitivanju mehaničkih svojstava semi-IPM praćena je zavisnost modula sačuvane energije u funkciji frekvencije,  $\omega$ , na 25 °C. Na slici 6 prikazan je uticaj sadržaja umreživača i PVP-a na modul sačuvane energije,  $G'$ . S obzirom da semi-IPM najveći stepen bubrenja dostižu u

pH 2,2, što znači da su im tada najslabija mehanička svojstva, za ova ispitivanja su semi-IPM ostavljene da bubre do ravnoteže u rastvoru pH 2,2.

Kao što se sa slike 6 može videti, dodatkom PVP-a u hidrogelove hitozana uspelo se u nameri da se poboljšaju mehanička svojstva. Sa porastom sadržaja PVP-a u semi-IPM rastu vrednosti za  $G'$ , odnosno dobijaju se jače semi-IPM (slika 6b). Pri tome se stepen bubrenja semi-IPM nije mnogo promenio i na taj način su dobijeni hidrogelovi koji dovoljno bubre i istovremeno imaju dobra mehanička svojstva, što ih čini pogodnim za primenu u raznim oblastima.

Modul sačuvane energije ne zavisi od frekvencije, ali raste sa porastom koncentracije umreživača, što je i



Slika 6. Modul sačuvane energije u zavisnosti od frekvencije za hidrogelove nabubrele do ravnoteže: a) uticaj koncentracije umreživača; b) uticaj sadržaja PVP; c) semi-IPM sa PEG-om.

Figure 6. Shear moduli vs frequency for hydrogels swollen to equilibrium: a) effect of the crosslinking agent concentration; b) effect of the PVP content; c) semi-IPNs with PEG

očekivano (slika 6a). Veće vrednosti modula sačuvane energije su uočene kod uzoraka koji imaju niži stepen bubrenja. Najnižu vrednost za  $G'$  ima uzorak sIPM VPI-1 koji dostiže najveći stepen bubrenja.

U prethodnom radu [11] ispitivan je uticaj dodatka PEG-a na mehanička svojstva, pri čemu je količina PEG-a u semi-IPM bila ista kao i u ovom radu. Utvrđeno je da su bolja mehanička svojstva dobijena za uzorke čiji je maseni odnos PEG/Ch veći od 0,75:1, dok najbolja mehanička svojstva ima uzorak u kome je odnos PEG/Ch = 1:1. Za niže sadržaje PEG-a mehanička svojstva se pogoršavaju (slika 6c).

Poređenjem uzoraka semi-IPM sa PEG-om i PVP-om može se zaključiti da su mehanička svojstva znatno bolja kada se PVP koristi kao interpenetrant. Jedno od mogućih objašnjenja je da su interakcije između hitozana i PVP-a mnogo jače nego interakcije između hitozana i PEG-a.

## ZAKLJUČAK

U ovom radu su ispitana svojstva semi-IPM na bazi hitozana i poli(*N*-vinil-2-pirolidona) različitog sastava i stepena umreženja. FTIR analiza je pokazala da inter-

akcije između hitozana i PVP-a potiču od amino grupa hitozana i karbonilnih grupa PVP-a. SEM analizom je utvrđena porozna struktura semi-IPM. Pokazano je da na bubrenje semi-IPM utiče pH okolnog rastvora zbog prisustva amino grupa u hitozanu, koncentracija umreživača i sadržaj PVP-a, a bubrenje je kontrolisano difuzijom i relaksacijom polimernih lanaca. Dodatak PVP-a poboljšava mehanička svojstva, ali istovremeno zadržava zadovoljavajući stepen bubrenja što ih čini pogodnim za primenu u raznim oblastima.

## Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije za finansijsku podršku ovom radu u okviru projekta br. 142023: Sintaza i karakterizacija polimera i polimernih (nano)kompozita definisane molekulske i nadmolekulske strukture.

## LITERATURA

- [1] S.J. Kim, S.J. Park, S.I. Kim, Swelling behavior of interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan, *React. Funct. Polym.* **55** (2003) 53–59.

- [2] J. An, X. Yuan, Q. Luo, D. Wang, Preparation of chitosan-graft-(methyl methacrylate)/Ag nanocomposite with antimicrobial activity, *Polym. Int.* **59** (2010) 62–70.
- [3] J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, N.A. Peppas, R. Gurny, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **5** (2004) 19–34.
- [4] M. Zhang, X.H. Li, Y.D. Gong, N.M. Zhao, X.F. Zhang, Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG, *Biomaterials* **23** (2002) 2641–2648.
- [5] X. Yang, Q. Liu, X. Cheng, F. Yu, Z. Zhu, Investigation of PVA/ws-chitosan hydrogels prepared by combined  $\gamma$ -irradiation and freeze-thawing, *Carbohydr. Polym.* **73** (2008) 401–408.
- [6] S.J. Bryant, K.S. Anseth, Hydrogel properties influence ECM production by chondrocytes photoencapsulated in poly(ethylene glycol) hydrogels, *J. Biomed. Mater. Res.* **59** (2002) 63–72.
- [7] M. Şen, E.N. Avci, Radiation synthesis of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)-kappa-carrageenan hydrogels and their use in wound dressing applications. I. Preliminary laboratory tests, *J. Biomed. Mater. Res. A.* **74** (2005) 187–96.
- [8] J-P. Chen, T-H. Cheng, Preparation and evaluation of thermo-reversible copolymer hydrogels containing chitosan and hyaluronic acid as injectable cell carriers, *Polymer* **50** (2009) 107–116.
- [9] N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **50** (2000) 27–46.
- [10] T. Wang, M. Turhan, S. Gunasekaran, Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel, *Polym. Int.* **53** (2004) 911–918.
- [11] N.B. Milosavljević, M.T. Kalagasidis Krušić, J.M. Filipović, Semi-interpenetrirajuće mreže hitozana i poli(etilen glikola), *Hem. ind.* **62** (2008) 345–351.

## SUMMARY

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SEMI-INTERPENETRATING NETWORKS OF CHITOSAN AND POLY(*N*-VINYL-2-PYRROLIDONE)

Nedeljko B. Milosavljević, Nikola Z. Milašinović, Jovanka M. Filipović, Melina T. Kalagasidis Krušić

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Semi-interpenetrating networks (semi-IPNs) based on chitosan and poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) were prepared in order to achieve better mechanical properties. The samples were characterized by FTIR, SEM, DMA analysis and the swelling behavior at different pHs (2.0–8.0). The semi-IPNs composition was found to have a great impact on the hydrogel structure, mechanical properties, morphology and swelling kinetics. The gels demonstrated substantial change in buffer absorbency with the change of pH, high for acid buffers and lower for pH values above 6 where the swelling was considerably slow. Incorporation of PVP led to better mechanical strength of semi-IPNs while keeping a satisfactory degree of swelling, which makes them suitable for various applications.

Ključne reči: Hitozan • Poli(*N*-vinil-2-pirolidon) • FTIR analiza • Mehanička svojstva • Bubrenje  
Key words: Chitosan • Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) • FTIR analysis • Mechanical properties • Swelling behavior