Priprema PCL/n TiO2 vlakana tehnikom elektropredenja

Puljić, Dajana

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:012481

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dajana Puljić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dajana Puljić

PRIPREMA PCL/n TIO_2 VLAKANA TEHNIKOM ELEKTROPREDENJA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić
Prof.dr.sc. Budimir Mijović
Dr.sc. Nina Vranješ Penava

Zagreb, srpanj 2015.

Zahvaljujem:

Mentorici prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić na predloženoj temi, na stručnom vodstvu, pomoći i savjetima prilikom izrade ovog rada.

Dr.sc. Budimiru Mijoviću na ustupanju uređaja potrebnog za provedbu elektropredenja.

Dr.sc. Nini Vranješ Penava na pomoći u izradi diplomskog rada.

Posebno hvala mojim roditeljima i bratu na podršci tijekom studiranja u svim trenutcima, i dobrim,i lošim i bez kojih sve ovo što sam postigla ne bi bilo moguće.

Hvala mojim prijateljicama na svim neprospavanim noćima zbog ispita, na podršci, bez VAS ovih pet godina ne bi prošlo ovako brzo, zanimljivo, ni lako.

Velika HVALA svima!

Sažetak

Elektropredenje je postupak priprave nanovlakana iz mlaza kapljevine u elektrostatičkom polju. Tehnikom elektropredenja moguće je proizvesti kontinuirana vlakana nanometarskih dimenzija iz različitih vrsta polimera.

Mikro- i nano-strukturirani vlaknasti mat na osnovi polikaprolaktona (PCL) u koji su dodane mikro- i nano-čestice TiO_2 te titanijeve nanocijevi u udjelu od 0,5 mas % pripravljene su postupkom elektropredenja iz otopine dobivene otapanjem PCL-a u otapalima N, N-dimetilformamidu i tetrahidrofuranu (THF: DMF, 1: 1). Elektropredenje vlakna provedeno je pri protoku otopine od 1 ml / h pri 18 kV i udaljenosti između igle i kolektora od 15 cm, pri T = 16,8^{o}C i relativnoj vlažnosti od 27%. Vlaknasti mat karakteriziran je prije i poslije UV zračenja primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), termogravimetrijske analize (TGA), pretražne elektronske mikroskopije (SEM) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR).

Ključne riječi: elektropredenje, polikaprolakton, nanokompoziti, nanovlakna

Abstract

Electrospinning is an efficient procedure for nanofibers fabrication from a liquid jet through a nozzle under the electrostatic field. It is possible to produce continuous fibers from different types of polymers at the nanometer scale by electrospinning technique.

Micro- and nano-structured nonwoven mates based on polycaprolactone (PCL), containing concentrations of 0,5 wt% of micro-and nano-particlesTiO_2 as well as titanate nanotubes were prepared by electrospinning a polymer tetrahydrofuran/N,N-dimethylformamide (THF:DMF, 1:1) solution. Electrospun PCL/TiO_2 nonwoven mates were produced using 1 ml/h solution flow rate, a 18 kV potential and 15 cm distance between the needle tip and the collector. The nonwoven mates were characterized before and 5 and 10 days of UV degradation by differential scanning calorimetry (DSC),thermogravimetric analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

Keywords: electrospinning, polycaprolactone, nanocomposites, nanofibers

Sadržaj

1) UVOD 1

2) TEORIJSKI DIO 2

2.1 Biorazgradivost 2

2.2 Polikaprolakton 4

2.3 Polimerni kompoziti 5

2.4 Nanokompozitni materijali 5

2.5 Polimerni nanokompoziti 6

2.5 Polimerni nanokompoziti ojačani česticama 7

2.6 Titanij dioksid 7

2.7 Postupak elektropredenja 9

2.7.1 Parametri obrade 10

2.7.2 Primjena elektropredenja 11

2.8 Tehnike za karakterizaciju 11

3) EKSPERIMENTALNI DIO 14

3.1 Materijali 14

3.2 Priprava polimernih otopina za elektropredenje 14

3.3 Uređaj za elektropredenje 14

3.4 Postupak elektropredenja 16

3.5 Eksperimentalne tehnike korištene za karakterizaciju 17

4) RASPRAVA 19

4.1 Rezultati dobiveni diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) 19

4.2 Rezultati TG analize 22

4.3 Određivanje morfološke strukture elektronskim pretražnim kalorimetrom (SEM) 25

4.4 Rezultati infracrvene spektrometrije uz Fourierovu transformaciju (FT-IR ATR) 31

5) ZAKLJUČAK 35

6) LITERATURA 37

ŽIVOTOPIS 39

1) UVOD

Eletropredenje je postupak proizvodnje vlakana u elektrostatskom polju. Proces elektropredenja vuče svoje korijene od postupka elektroprskanja kod kojeg nastaju kapljice krutog polimera umjesto vlakana. Vlakna pripravljena iz polimerne otopine ili taljevine mogu se primijeniti u različitim industrijama. Promjer vlakana dobivenih klasičnim postupkom elektropredenja kreće se od 5-500 μm.[1] Elektroispredene vlaknaste strukture (mata) imaju male pore, veliku poroznost i veliku površinu zbog toga se mogu koristiti u različite svrhe kao npr. vlakna za ojačavanje u kompozitnim materijalima. [2,3] Morfologija elektroispredenih vlakana ovisi o različitim parametrima kao što su: viskoznost otopine, konduktivitet i površinska adhezija, varijable koje se trebaju kontrolirati uključuju: hidrostatski tlak u kapilari, električni potencijal na igli, udaljenost između igle i kolektora dok atmosferski uvjeti uključuju temperaturu, vlažnost itd.[4]

U novije vrijeme, zbog velike količine nagomilanog otpada, teži se razvoju novih polimernih ekološki prihvatljivih materijala. Nerazgradivi polimerni materijali koriste se u svakodnevnom životu kao jednokratna ambalaža, vrećice za pakiranje, dijelovi uređaja i dr., nakon njihovog spaljivanja oslobađaju se velike količine štetnih plinova. Biorazgradivi polimerni materijali se postupno uvode u upotrebu, bilo kao ambalaža, materijali za vrećice, kao materijali za medicinske svrhe, za tekstilnu tehnologiju i drugo. Jedan od takvih polimernih materijala je i polikaprolakton (PCL). PCL se koristio 1970-tih i 1980-tih u inženjerstvu tkiva i dostavi lijekova. Kasnije je bio zamijenjen s brže resorbirajućim polimerima koji imaju dugoročniju razgradnju. Zbog njegovih dobrih reoloških i viskoelastičnih svojstava koristi se u području biomaterijala. Neka od njegovih svojstava moguće je još prilagoditi/poboljšati dodatkom punila ili drugih polimera. Katalitička reakcija može se definirati kao kemijska reakcija za čije je provođenje potreban katalizator. Fotokatalizator je tvar koja nakon apsorpcije određenog kvanta svjetlosti sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju međuprodukti, djeluje kao katalizator (ubrzava kemijsku reakciju). Fotokataliza se može definirati kao promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima, tj. fotokatalizatorima. Kao katalizatori u fotokatalitičkom procesu mogu se primijeniti različiti poluvodiči: TiO_2, MgO, ZnO, Fe_2O_3 i dr. Kako fotokatalizator djeluje samo na površini, djelovanje fotokatalizatora općenito je proporcionalno količini UV svjetla.

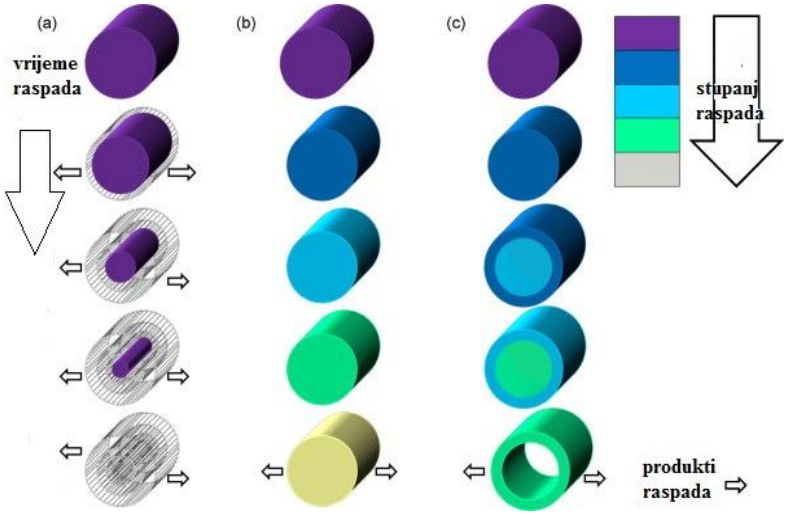
2) TEORIJSKI DIO

2.1 Biorazgradivost

Biorazgradivost je svojstvo čvrstih polimernih materijala da se razgrađuju pod utjecajem bioloških čimbenika. Biorazgradivi polimerni sustavi ili uređaji mogu biti izloženi biološkim čimbenicima, uslijed čega nastaju odgovarajući razgradni nusproizvodi. Važno je znati da ukoliko je polimer biorazgradiv nije i bioresorbirajući, što je bitno prilikom upotrebe polimernim materijala u biomedicinske svrhe.

Bioresorpcija predstavlja potpuno uklanjanje produkata razgradnje, bez ostatka. Čvrsti polimerni materijali kod kojih dolazi do površinske razgradnje spadaju u bioerozivne polimere, za razliku od bioapsorbirajućih čvrstih polimernih materijala koji se mogu otopiti u tjelesnim tekućinama bez cijepanja lanca polimera ili smanjenja molekulske mase. (5)

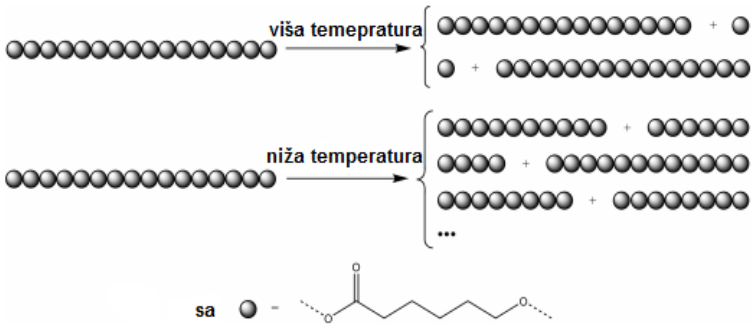
PCL može biti biološki razgrađen pomoću živih organizama (bakterija i gljivica), ali nije biorazgradiv u životinjskom i ljudskom tijelu zbog nedostatka odgovarajućih enzima. To ne znači da nije bioresorbirajući, već da proces traje mnogo duže, preko hidrolitičke razgradnje. Hidrolitička razgradnja poli (α-hidroksi) estera može biti površinska ili cjelokupna razgradnja. Površinska razgradnja ili erozija uključuje cijepanje lanaca polimera samo na površini, a dešava se u slučaju kada je hidrolitičko cijepanje lanca i proizvodnja oligomera i monomera, koji difundiraju u okruženje, veća od brzine prodiranja vode u polimer. Rezultat je stanjivanje polimera tijekom vremena, bez utjecaja na molekulsku masu unutar polimera (slika 1a). Prednost ove vrste erozije je predvidivost procesa, primjenjuje se kod dostave lijekova i njihovog otpuštanja. Cjelokupna razgradnje nastaje kada voda prodre u polimernu matricu i uzrokuje hidrolizu u polimernoj matrici (slika 1b). Dolazi do hidrolitičkog cijepanja lanca što dovodi do ukupnog smanjenja molekulske mase. U slučaju površinske erozije oligomeri i karboksilne grupe mogu slobodno difundirati u okolinu, u slučaju cjelokupne razgradnje unutarnja koncentracija autokataliziranih produkata može proizvesti kiseli gradijent zbog novonastalih krajnjih karboksilnih skupina nastalih tijekom cijepanja esterskih veza (slika 1c). Ovo ubrzava unutarnju razgradnju u odnosu na površinsku.



Slika 1. Načini razgradnje razgradivih polimera: erozija površine (a), cjelokupna razgradnja (b), cjelokupna razgradnja s autokatalizom (c).

Biorazgradivost PCL-a je od nekoliko mjeseci do nekoliko godina, ovisno o molekulskoj masi, stupnju kristalnosti polimera i uvjetima razgradnje. PCL je moguće u potpunosti razgraditi djelovanjem mikroorganizama.

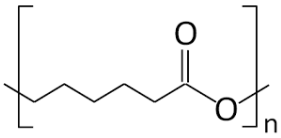
Prilikom toplinske razgradnje prvo se razgrađuje amorfna faza PCL-a, a zatim kristalna, odnosno s početkom razgradnje PCL-a povećava se stupanj kristalnosti polimera. U prvoj fazi dolazi do statističkog pucanja poliesterskog lanca preko reakcije pirolize estera (slika 2),dok u drugoj fazi dolazi do nastajanja ε-kaprolaktona (ciklički monomer). [1; 6]



Slika 2. Cijepanje polimernih lanaca prilikom razgradnje PCL-a

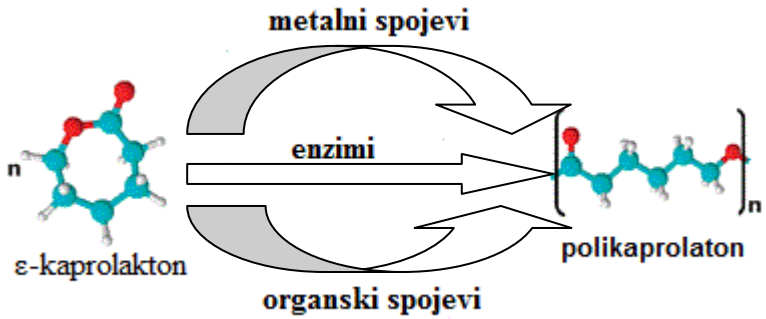
2.2 Polikaprolakton

Polikaprolakton (PCL) je sintetički polimer koji može biti razgrađen uz pomoć mikroorganizama (slika 3). Temperatura staklastog prijelaza PCL je -60 °C, temperatura taljenja je u intervalu od 59°C do 64°C.



Slika 3. Struktura PCL-a

Može se pripremiti na dva načina: otvaranjem prstena polimerizacijom ε-kaprolaktona koristeći različite anionske, kationske i koordinirajuće katalizatore (slika 4) ili polimerizacijom otvaranjem prstena slobodnim radikalom 2-metilen-1-3-dioksepana.



Slika 4. Dobivanje polikaprolaktona

Polikaprolakton je hidrofoban, semikristaličan polimer, klistalnost mu se smanjuje s povećanjem molekulske mase. Stupanj kristalnosti može doseći 69%. Razne funkcionalne skupine mogu se vezati na PCL i tako mijenjati neka od njegovih svojstava, čineći ga hidrofilinijim, adhezivnijim ili biokompatibilnijim.

2.3 Polimerni kompoziti

Polimerni kompoziti su višefazni sustavi koji se sastoje od polimerne matrice (plastomeri: -PA, PE, PP, ABS, visokotemperaturni plastomeri (PEEK, PPS, PEI); duromeri: -poliesterske, epoksidne, vinil esterske, fenolne smole itd.) kao kontinuirane faze i anorganske komponente, ojačala (staklena vlakna, ugljična vlakna, armidna vlakna, ostali vlaknasti materijali (B, SiC, Al_2O_3)) kao diskontinuirane faze.

Prednosti polimernih kompoziti su:

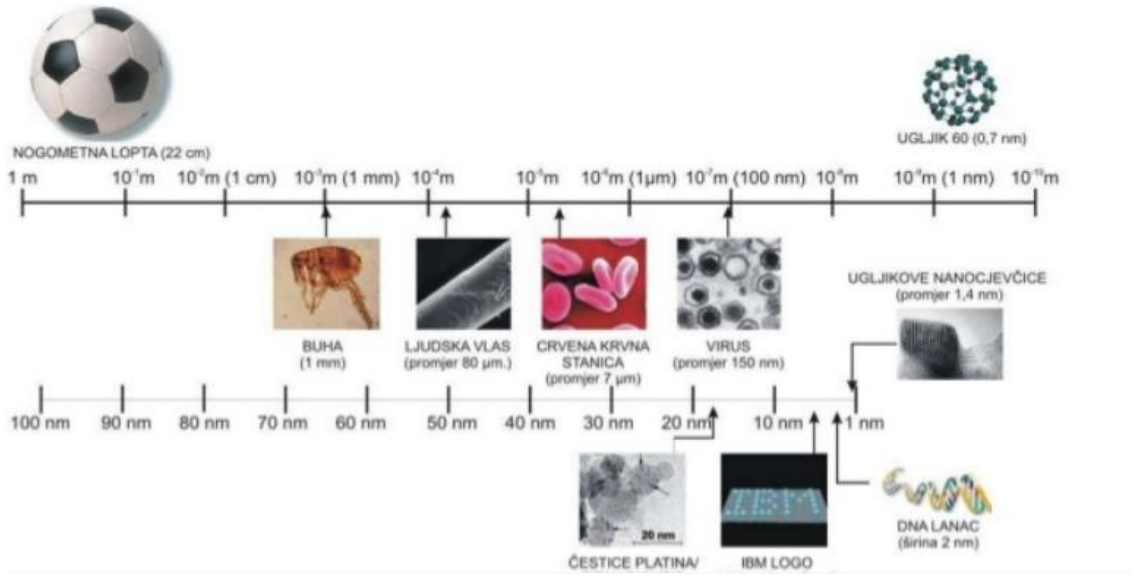
- dobra žilavost,
- dobra obradivost,
- izuzetna korozijska otpornost
- visoki omjer čvrstoća/težina.

Nedostaci polimernih kompozita su:

- niska krutost i čvrstoća,
- loša svojstva na visokim temperaturama.

2.4 Nanokompozitni materijali

Naziv nanokompozitni materijali ili nanokompozit koristi se za opisivanje širokog spektra materijala kojima bar jedna komponenta ima submikronske dimenzije[1] (< 1 μm = 10^{-6} m = 10^3 nm), slika 5. Prema mnogo boljoj i restriktivnijoj definiciji, pravi nanokompoziti su iz temelja novi materijali (hibridi) u kojima komponente ili strukture nanometarskih dimenzija pridonose istinski novim svojstvima koja ne posjeduju klasični kompoziti ili čiste komponente. Navedena definicija podrazumijeva da nanostrukture imaju dimenzije manje od karakteristične skale za fizikalno svojstvo materijala. Za elektronska svojstva vodiča ili poluvodiča npr. ta je skala povezana s De Broglievom valnom duljinom elektrona (koja je od nekoliko nanometara za metale do nekoliko stotina nanometara za poluvodiče), za mehanička svojstva polimera vezana je za veličinu polimernog klupka ili kristala (koja su od nekoliko nanometara do nekoliko stotina nanometara).



Slika 5. Nano, mikro te makro veličina

2.5 Polimerni nanokompoziti

Kod polimernih nanokompozita istinski nova svojstva u pravilu potječu iz promjene prirode polimera u blizini punila (npr. polimeri adsorbirani na površini punila ili ograničeni između slojeva punila). Kao i za polimerne mješavine, termodinamika miješanja polimera i nanopunila može se opisati bilancom entropijskih i entalpijskih čimbenika koji određuju hoće li se punilo dobro raspodijeliti u polimeru. Povoljna termodinamika miješanja ključna je za nanočestice budući da se one drže zajedno privlačnim silama i teško je očekivati da će isključivo mehanički postupci miješanja biti djelotvorni za njihovu dispergiranost. Dobra dispergiranost nanočestica u matrici rezultira pravim nanokompozitom pri relativno niskim koncentracijama punila (ispod 3 vol. % za tipične slojevite silikate ili 1 vol. % za jednostjene nanocjevčice). Bez dobre dispergiranosti ni nanometarska geometrija punila ni njihova ultravelika površina ne dolaze do izražaja i rezultirajući kompozit ubraja se u skupinu klasičnih kompozita (unatoč nanometarskoj veličini čestica).

Kod polimernih nanokompozita, uvođenje čestica punila nanometarskih dimenzija u polimernu matricu, osim što dovodi do poboljšanja mehaničkih svojstava, dovodi i do poboljšanja optičkih svojstava, bolje toplinske stabilnosti, bolje otpornosti na gorenje, smanjenje propustljivosti za plinove, povećanje električne provodljivosti, itd. Uvođenjem i

vrlo male količine ugljikovih nanocjevčica, koje posjeduju odlična fizička i mehanička svojstva, u polimernu matricu mogu se u velikoj mjeri promijeniti njena mehanička, električna i toplinska svojstva.

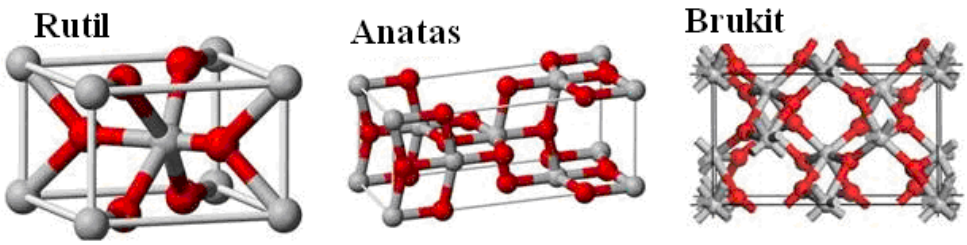
2.5 Polimerni nanokompoziti ojačani česticama

Nanočestice se u pravilu definiraju kao tijela promjera manjeg od 100 nm. Za pripravu polimernih nanokompozita upotrebljavaju se nanočestice metala (Al, Fe, Au, Ag itd.), oksida (ZnO, Al_2O_3, $CaCO_3$, TiO_2, SiO_2), karbida (SiC) i dr. Selekcija nanočestica ovisi o željenim toplinskim, mehaničkim i električnim svojstvima nanokompozita. Al nanočestice npr. često se odabiru zbog svoje vodljivosti, kalcijev karbonat zbog relativno niske cijene, silicijev karbid zbog visoke tvrdoće, čvrstoće i antikorozivnosti. U slučaju organsko-anorganskih nanokompozita, jakost ili razina djelovanja između organske i anorganske faze od ključne je važnosti. Fizičko ili čisto mehaničko miješanje podrazumijeva slaba fazna međudjelovanja (putem vodikovih veza, Van der Waalsovih sila i sl.). S druge strane, jaka kemijska kovalentna ili ionsko-kovalentna veza između organske i anorganske faze može se postići tzv. sol-gel postupkom.

2.6 Titanij dioksid

Punila se dodaju polimernim materijalima kako bi se postigle neke nove osobine koje odgovaraju komercijalnim primjenama. U mnogim slučajevima punila imaju znatan utjecaj na toplinsku i kemijsku stabilnost polimernog materijala. Titanij dioksid je jedno od važnijih i složenijih punila. Važno područje istraživanja fotokatalitičke aktivnosti titanij dioksida predstavlja pretvorba štetnih organskih tvari u bezopasne, za okoliš prihvatljive materijale, dok se drugo područje s druge strane bavi smanjenjem fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 kako bi se poboljšala izdržljivost organskih polimera i premaza. Pojam fotokatalizator označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti.[7] Da bi odgovarajući fotokatalizator bio prikladan, treba posjedovati sljedeća svojstva: veliku fotoaktivnost, biološku i kemijsku inertnost, otpornost prema fotokoroziji, treba biti netoksičan i jeftin. [8,9] U današnjim procesima fotokatalitičke oksidacije najviše se primjenjuje titanij (IV) oksid (TiO_2). TiO_2 se u prirodi pojavljuje u tri polimorfne modifikacije: rutil, anatas i brukit

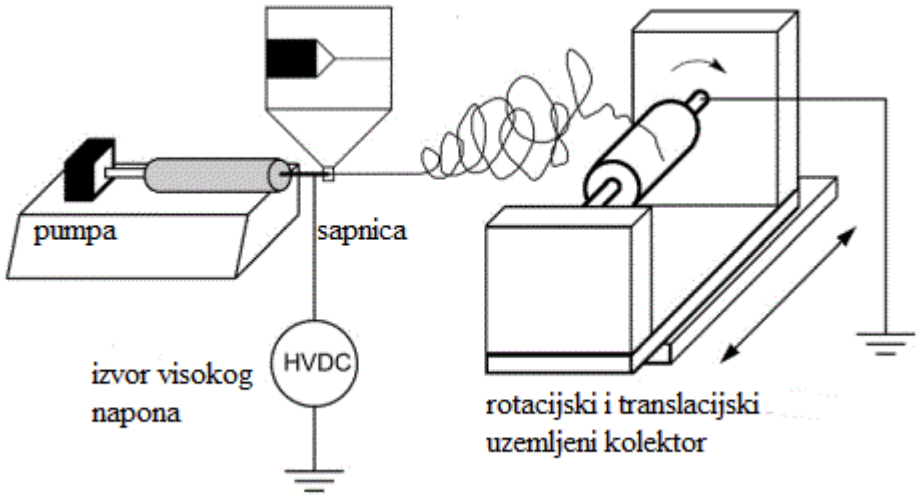
(slika 6). Broj istraživanja u području fotokatalize naglo je porastao nakon otkrića fotokatalitičkih svojstava TiO_2 te nakon utvrđivanja njegove učinkovitosti pri stvaranju hidroksilnih radikala u prisutnosti UV zračenja.[9] TiO_2 učinkovito ubrzava reakcije, nije opasan po ljude ni okoliš, a cijenom je pristupačan, tako da se pokazao kao odličan poluvodički fotokatalizator. Korištenjem UV svjetla, fotokatalizator TiO_2 može razgraditi brojne organske tvari poput ulja, ugljikovodika iz ispušnih plinova automobila, industrijski smog, hlapljive organske spojeve koji se nalaze u različitom građevnom materijalu i namještaju. Fotokataliza koja se zasniva na uporabi titanijeva dioksida ne dovodi do nastajanja sporednih produkata za razliku od nekih kemijskih procesa oksidacije organskih zagađivala .[9] Nedostatak TiO_2 jest što se ne aktivira vidljivom svjetlošću, već djelovanjem UV svjetla. Aktivnost titanijeva dioksida zavisna je primarno o sastavu te načinu i vrsti pobude njegove površine .[9] Anatasni oblik najčešće je primjenjivani oblik titanijeva dioksida u postupcima fotokatalitičke oksidacije. Amorfne čestice TiO_2 ne pokazuju značajnu fotokatalitičku aktivnost, zbog brojnih defekata u unutrašnjosti.[10] Iako je prema definiciji fotokataliza jednostavan proces, tijekom njegove provedbe istovremeno se odigravaju dvije reakcije: prva koja uključuje oksidaciju na generiranoj šupljini, a druga uključuje redukciju na generiranom elektronu u vodljivoj vrpci. Obje reakcije moraju biti jako dobro usklađene, kako ne bi došlo do promjene samog katalizatora, što je jedan od osnovnih uvjeta za katalitičko djelovanje.[10] Kako TiO_2 teži aglomeriranju može doći do smanjenja ili gubitka njegove fotokatalitičke aktivnosti.



Slika 6. Kristalne strukture TiO_2 [11]

2.7 Postupak elektropredenja

Eletropredenje je postupak proizvodnje vlakana u elektrostatskom polju. Uređaj za elektropredenje može se koristiti za oblikovanje vlakana, kapljica ili zrnaste strukture ovisno o različitim parametrima postupka, kao što je npr. udaljenost između igle i kolektore. Postupkom elektropredenja mogu se dobiti vlakna promjera od 100-500 nm, odnosno nanovlakana.



Slika 7. Shema uređaja za elektropredenje

Kod postupka elektropredenja polimerni materijal može biti u obliku taljevine ili otopine kako bi se mogla propustiti kroz kapilarni uređaj za predenje, koji je ujedno jedna od elektroda spojena na izvor visokog napona te se na drugoj elektrodi (kolektoru) skuplja vlaknasta tvorevina (mata). [12] Ovaj postupak koristi izvor visokog napona kako bi se injektirala polarizirana polimerna otopina ili taljevina, koja se tada ubrzava prema kolektoru suprotne polarnosti (slika 7). Mlaz vlakna putuje kroz atmosferu omogućavajući da se otapalo ispari, što vodi taloženju krutih polimernih vlakana na kolektor. Vlakna proizvedena ovim postupkom obično imaju promjer na granici nekoliko mikrometara do nekoliko desetaka nanometara.

2.7.1 Parametri obrade

Parametri obrade postupka uvelike utječu na svojstva nastalih vlakana. Promjer vlakana je izravno ovisan o viskoznosti otopina, s višom viskoznosti dobiju se vlakana većeg promjera. Promjer vlakana se jednolično ne smanjuje s povećanjem primijenjenog električnog polja, odnosno postoji optimalno područje snage električnog polja za određeni sustav polimer/otapalo. Općenito vlakna elektroispredena iz taljevine imaju relativno veće promjere od vlakana ispredenih iz otopine. Promjer vlakna je u obrnutom odnosu s temperaturom taljenja. Promjer vlakana i veličina pora povećava se povećanjem protoka.

Vrsta kolektora također utječe na karakteristike vlaknaste strukture, upotreba stacionarnih kolektora rezultirat će nastajanju nasumično orijentiranih vlakana. Zakretni kolektor može se koristiti za dobivanje prostirke s usklađenim vlaknima. Nevodljivi kolektori daju vlaknaste strukture veće poroznosti. Pretpostavlja se da vodljivi kolektori odvode preostali naboj vlakana, dok nevodljivi kolektori nemaju tu mogućnost tako da se prikupljena vlakna međusobno odbijaju, čime se smanjuje gustoća pakiranja.

Osim parametara obrade nekoliko parametra otopine imaju važnu ulogu u oblikovanju vlakana i strukture. Po redoslijedu njihovog utjecaja na proces elektropredenja to su: koncentracija polimera, hlapljivost otapala i vodljivost otapala.

Koncentracija polimera određuje predivost otopine, odnosno da li se vlakno formira. Otopina mora imati dovoljno visoku koncentraciju polimera da se dogodi zaplitanje lanaca. Koncentracija polimera utječe i na viskoznost i površinsku napetost otopine, također važne parametre za proces elektropredenja. Otopina ne smije biti jako razrijeđena ili previše koncentrirana. Ukoliko je otopina jako razrijeđena polimerna vlakna će se razbiti u kapljice prije dolaska do kolektora zbog djelovanja površinske napetosti. Suprotno ako je otopina koncentrirana onda se vlakna ne mogu formirati zbog visoke viskoznosti, što dovodi do teškog kontroliranja protoka otopine kroz kapilaru. Postoji optimalan raspon koncentracija polimera u kojem vlakna mogu biti elektropredena kada su svi ostali parametri konstantni. U mnogim eksperimentima pokazano je da se u optimalnom rasponu koncentracije polimera promjer vlakana povećava s povećanjem koncentracije polimera.

Na proces uvelike utječe hlapljivost otapala, zbog činjenice da dok mlaz vlakana putuje kroz atmosferu prema kolektoru javlja se razdvajanje faza prije nego što nastanu vlakna čvrstog polimera. Veličina pora povećava se kako se hlapljivost otapala smanjuje.

Vodljivost otopine može utjecati na veličina vlakana s 1-2 reda veličine. Polumjer mlaza vlakna je inverzno povezan s drugim korijenom vodljivosti otopine.
Vrlo vodljive otopine su krajnje nestabilne u prisutnosti jakih električnih polja, što uzrokuje nestabilnost na savijanje, kao i široku raspodjelu promjera. (13)

2.7.2 Primjena elektropredenja

Razvoj u području nanovlakana doveo je do znatne primjene procesa elektropredenja zbog njihove potencijalne primjene u filtraciji, zaštitnoj odjeći i biološkim primjenama, kao što su mreže za inženjerstvo tkiva i uređaja za dostavu lijekova.
Elektropredenjem se mogu proizvesti vlakna od mikro do nano veličine te visoke poroznosti slične prirodnom izvanstaničnom matriksu (ECM). Mogu se elektroispredati različiti materijali uključujući: biorazgradive, nerazgradive i prirodne materijale. Elektroispredena vlakna mogu biti usmjerena ili nasumično raspoređena. U elektroispredenu vlaknastu strukturu mogu se ugraditi lijekovi u rasponu od antibiotika, antitumorskih supstanci do proteina, DNA i RNA. Velike površine unutrašnjosti prema volumenu elektroispredene vlaknaste strukture mogu poboljšati povezanost stanica, količine lijeka i svojstva prijenosa. Primjena elektropredenja u inženjerstvu tkiva i dostavi lijekova su gotovo neograničene. (13)

2.8 Tehnike za karakterizaciju

2.8.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska tehnika kojom se mjeri apsorbirana (endotermna) ili otpuštena (ezgotermna) energija u funkciji temperature ili vremena. Koristi se kako bi se karakterizirale fizikalne promjene: temperatura taljenja, talište (T_m), kristalište (T_c), staklište (T_g), toplina taljenja (ΔH_m/Jg^{-1}) i kristalizacije (ΔH_k/Jg^{-1}) te se može izračunati postotak kristalnosti (χ/%). Površina ispod pika proporcionalna je količini utrošene/oslobođene energije.

2.8.2 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza ili termogravimetrija (TGA) prati promjenu mase uzorka (gubitak ili povećanje uzrokovano npr. raspadom ili oksidacijom uzorka) u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Mjerenja se izvode pomoću termogravimetrijske vage. Zdjelica u koju se stavlja uzorak uvlači se u peć gdje se uzorak zagrijava. Atmosfera u peći je podesiva

npr. inertna (tada se najčešće koristi dušik), reaktivna (npr. za oksidaciju kisik) ili vakuum. Vaga je zaštićena toplinskim omotačem i propuhuje se inertnim plinom da bi se njena preciznost održala stalnom. Termogravimetrija ima široku primjenu. Koristi se za istraživanje reakcija kod kojih dolazi do promjene mase (ispitivanje toplinske stabilnosti organskih tvari, oksidacije metala, uvjeta razgradnje polimera i sl.). Tako se koristi za specificiranje odgovarajućih uvjeta sušenja osjetljivih uzoraka i određivanje udjela vlage, hlapljivih ili gorivih komponenti u uzorku. U kombinaciji s diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) ili diferencijalnom toplinskom analizom (DTA) služi za identifikaciju uzorka. TGA je kvantitativna analiza, pomoću nje se mogu odrediti udjeli poznatih komponenti u smjesi preko promjene mase tj. stehiometrijskih koeficijenata reakcija do kojih dolazi prilikom analize.

2.8.3 FTIR analiza

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom je spektroskopska metoda koja se zasniva na analizi spektra prema kojemu je moguće odrediti vrstu (kvalitativna analiza) i koncentraciju (kvantitativna analiza) uzorka. Mjeri se apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini. Intenzitet apsorpcije je izravno proporcionalan koncentraciji.

Kako bi došlo do pojave apsorpcijskog pika atomi i molekule u uzorku moraju titrati (titranje električnog dipolnog momenta) s frekvencijama u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Prema položaju pika u infracrvenom spektru određuje se molekulska struktura tvari. Atomi u metalu nemaju takvih dipolnih oscilacija, stoga se ova metoda ne koristi za metale. Sve frekvencije se mjere istovremeno i dobiveni interferogram se kompjuterski obrađuje. FTIR se može koristi i za površinsku karakterizaciju, pogotovo poluvodičkih materijala.

2.8.4 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je tehnika za kemijsku analizu malih područja čvrstih uzoraka u kojoj se X zrake emitiraju uz pomoć fokusirajućeg elektronskog snopa. Metoda je osmišljena više za slikanje nego za analizu. Slike nastaju skeniranjem snopom dok se prikazuje signal elektronskog detektora na ekranu. Pomoću sistema elektromagnetskih leća elektroni se usmjeravaju prema površini uzorka, a razlučivanje i dubina prodiranja ovise o naponu, materijalu uzorka i veličini presjeka snopa na mjestu dodira

s uzorkom. Promjer fokusirajućeg elektronskog snopa je promjera 5 nm i struja snopa oko 10-11 A. Upadni elektroni se vraćaju bilo kao primarno raspršeni prema natrag ili kao sekundarno raspršeni koji se najviše koriste za istraživanje površina. Sekundarni elektroni su niskih energija (manje od 50 eV) tako da samo oni stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka mogu izaći i biti detektirani. Primarni elektroni mogu također pobuditi karakteristično rendgensko zračenje kojim se analizira kemijski sastav uzorka.

3) EKSPERIMENTALNI DIO

Postupak elektropredenja proveden je u Zavodu za temeljne prirodne i tehničke znanosti, Laboratorij za nanotehnologiju Tekstilno tehnološkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

3.1 Materijali

U radu je korišten polikaprolakton (PCL) trgovačkog naziva 2 – oxepanone homopolymer, 6 – caprolactone polymer (molekulske mase 70 000 – 90 000) proizvođača ALDRICH Chemistry. Kao punilo korišten je titanijev dioksid, TiO_2 (Aeroxide P25, Titania, Titanium dioxide) kao nanopunilo, srednjeg promjera čestica 21 nm i gustoće 4,26 g cm^{-3} i mikropunilo TiO_2 , srednjeg promjera čestica 500 μm i gustoće 3,9 g cm^{-3}, istog proizvođača. Udio mikro i nano punila bio je 0,5 mas. %. Ti-nanocijevi korištene u radu sintetizirane su iz $nTiO_2$. TiO_2-nanocijevi (Ti-NT) sintetizirane su hidrotoplinskom obradbom TiO_2 u koncentriranoj NaOH. 6 g TiO_2 praha dodano je u 10 M vodenu otopinu NaOH ova smjesa zagrijavana je na temperaturu od 120°C na kojoj je držana 20 sati. Nakon toga dobivene TiO_2-nanocijevi isprane su vodom do vrijednosti pH 10. Slijedi filtracija i sušenje dobivenih TiO_2-nanocijevi postupkom liofilizacije (freeze-drying postupak). Ovim postupkom dolazi do najmanjeg loma i sljepljivanja nanocijevi.

3.2 Priprava polimernih otopina za elektropredenje

Otopina polikaprolaktana (PCL) pripravljena je otapanjem 2 g PCL-a u 14 cm^3 mješavine otapala dimetilformamida i tetrahidrofurana u omjeru 1:1 na sobnoj temperaturi. U ovako dobivenu otopinu dodano je punilo čija homogenizacija je provedena na magnetskoj mješalici i ultrazvukom (sonifikacijom).

3.3 Uređaj za elektropredenje

Osnovne komponente uređaja za elektropredenje su izvor visokog napona, kapilarna cijev s pipetom ili iglom malog promjera (sapnica), sisaljka i sabirnica (kolektor) (slika 8). Električno polje postavljeno je na kraju kapilarne cijevi i suprotstavlja se površinskoj

napetosti tekućine i indicira naboj na površini otopine. Pod utjecajem električnog polja polimerna otopina izlazi iz kapilarne cijevi u obliku mlaza.

Slika 8. Uređaj za elektropredenje na Tekstilno-tehnološkom fakultetu u Zagrebu

Jedan od osnovnih procesnih parametara sustava je napon koji može biti u rasponu 15 – 25 kV (ConverTech SHV 300). Sabirnica (kolektor) uređaja je rotacijski bubanj s mogućnošću reguliranja brzine vrtnje i pozicioniranja udaljenosti između sapnice i sabirnice (kolektora) u rasponu 5 – 20 cm. Sisaljka s termočlankom ima mogućnost regulacije protoka od 0,5 – 122 cm^3/h .

3.4 Postupak elektropredenja

Prije uzimanja otopine sapnicom, sapnica i kapilara moraju se temeljito oprati i pročistiti i tako prije svakog uzimanja polimerne otopine. Na sabirnicu (kolektor) se stavlja aluminijska folija na kojoj se sakupljaju elektropredena nanovlakna. Odgovarajući volumen polimerne otopine postavlja se u spremnik sa sisaljkom i sapnicom koji se postavlja na nosač. Namjesti se željena udaljenost sapnice od kolektora, spoji se jedna elektroda na sapnici dok je druga pričvršćena na sabirnicu (kolektor). Nakon toga odredi se željeni protok mlaza, te iznos napona za pokretanje uređaja.

Pripravljena polimerna otopina PCL/TiO_2 stavljena je u spremnik sa sapnicom, na udaljenost 15 cm od sabirnice (kolektora) omotane aluminijskom folijom. Na generatoru visokog napona određena je jačina električnog polja od 18 kV, brzina rotacije bubnja (kolektora) od 1,5 o/min, brzina horizontalnog pomicanja bubnja 26 o/min te brzina istjecanja polimerne otopine od 1 cm^3/h te se započeto s postupkom elektropredenja. Nakon što je sva polimerna otopina potrošena uzorak vlaknastog mata (slika 9) skinut je sa sabirnice (kolektora) te je 48 sati ostavljen u eksikatoru kako bi se isparilo preostalo otapalo. Na taj način pripravljeni uzorak korišten je za daljnje analize.

Slika 9. Fotografija vlaknastog mata dobivenog elektropredenjem

3.5 Eksperimentalne tehnike korištene za karakterizaciju

3.5.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva određena su na DSC instrumentu Mettler Toledo DSC 822^e (slika 10.). Uzorci (9-11 mg) zagrijani su od 25°C do 120°C brzinom zagrijavanja od 10°C/min i držani su na toj temperaturi 10 minuta da se „zaboravi“ toplinska povijest uzorka u postupku priprave. Uzorci su nakon toga ohlađeni na -100°C brzinom od 10°C/min., nakon čega slijedi ciklus zagrijavanja od -100°C do 120°C. Iz donjeg ciklusa dobivene su vrijednosti faznih prijelaza i entalpije korištenih u radu. Hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom. Kroz cijeli eksperiment korišten je inertni plin dušik.

Slika 10. DSC instrument Mettler Toledo DSC 822^e

3.5.2 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Za određivanje toplinske stabilnosti korišten je TGA analizator Q500 tvrtke TA Instruments (slika 11). Uzorci od oko 10 mg analizirani su u struji dušika uz brzinu zagrijavanja od 10°C/min, u temperaturnom području od 25°C do 700°C.

Slika 11. TGA analizator Q500, TA Instruments

3.5.3 FT-IR analiza

Promjene u kemijskoj strukturi nastale kao posljedica UV zračenja karakterizirana su FT-IR spektroskopijom. U tu svrhu korišten je FT-IR spektrofotometar, FT-IR Spectrum One, Perkin Elmer uz ATR komoru. Mjerenja su provedena na uzorcima PCL-a, FT-IR spektri snimljeni su prije i nakon 5 i 10 dana UV zračenja. Na slici 12 prikazan je FT-IR uređaj.

Slika 12. FTIR uređaj

3.5.4 *SEM analiza*

Ispitivanje morfologije prije i nakon 5 i 10 dana UV zračenja provedeno je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) Tescan VEGA 3 Brno, Češka. Uzorci za snimanje pripremljeni su tako da su prethodno napareni slojem zlata.

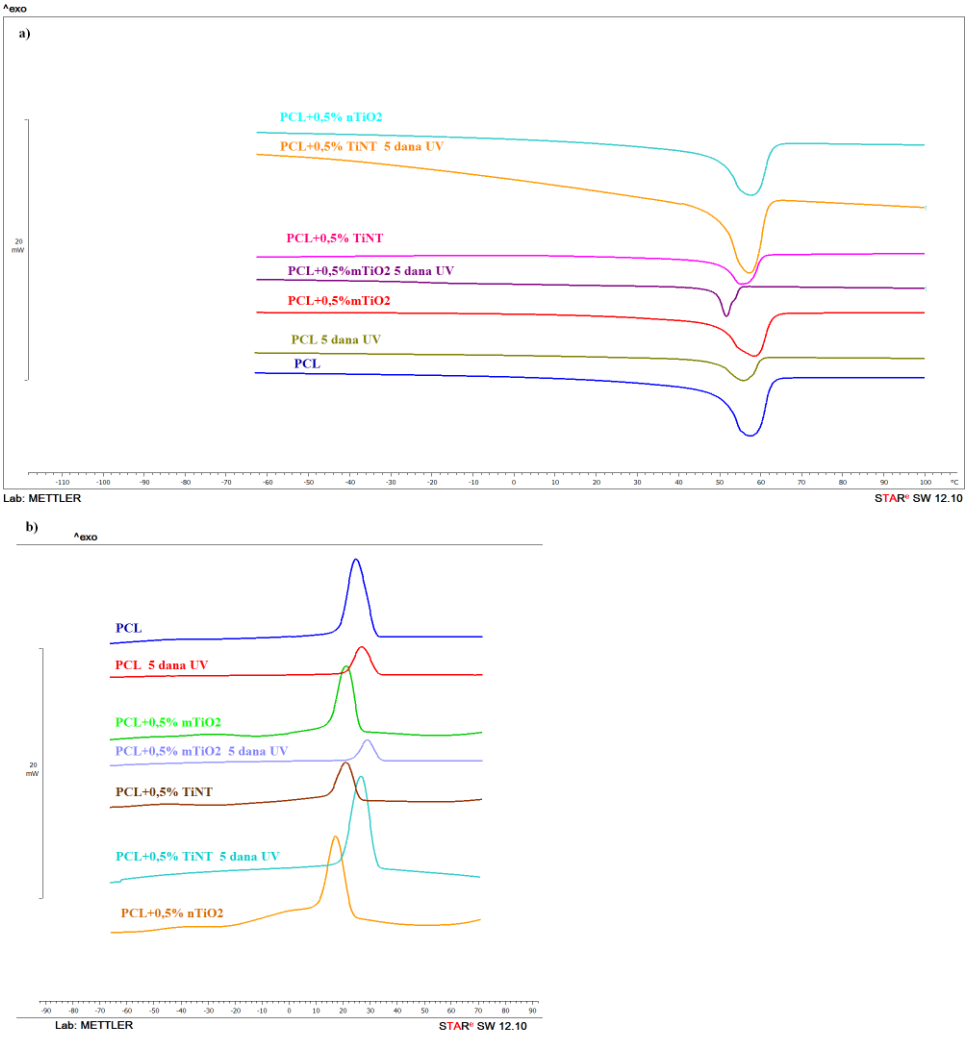
4) RASPRAVA

4.1 Rezultati dobiveni diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) spada u skupinu toplinskih tehnika pomoću koje se u polimernim materijalima mogu jednostavno odrediti fazni prijelazi I i II reda. U ovom radu iz DSC rezultata određen je utjecaj dodatka i vrste punila (TiO_2) na temperaturu staklastog prijelaza, staklište ($\boldsymbol{T_g}$), temperaturu taljenja, talište ($\boldsymbol{T_m}$), temperaturu kristalizacije, kristalište ($\boldsymbol{T_c}$) i stupanj kristalnosti $\boldsymbol{\chi_c}$ PCL/TiO_2 vlaknastog mata. DSC termogrami dobiveni nakon drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja za PCL/TiO_2 vlaknasti mat prije (svi ispitani PCL kompoziti) i nakon 5 dana izlaganja UV zračenju (PCL, PCL/mTiO_2 i PCL/TiNT, struktura PCL/nTiO_2 vlaknastog mata, vjerojatno zbog male debljine doslovno je nestala i bila neupotrebljiva nakon par dana UV zračenja) prikazani su na slici 13 a) odnosno 13 b), vrijednosti očitane iz DSC krivulja unesene su u tablicu 1. Polikaprolakton (PCL) spada u skupinu semikristaliničnih (kristalastih) polimera što znači da u svojoj strukturi sadrži amorfnu i kristalnu fazu. Amorfna faza daje mu elastomerne karakteristike dok mu kristalna faza daje dimenzionalnu stabilnost odnosno uređenost molekula u strukturi. Raspored molekula amorfne i kristalne faze, kao i stupanj kristalnosti jako su ovisni o parametrima postupka elektropredenja.

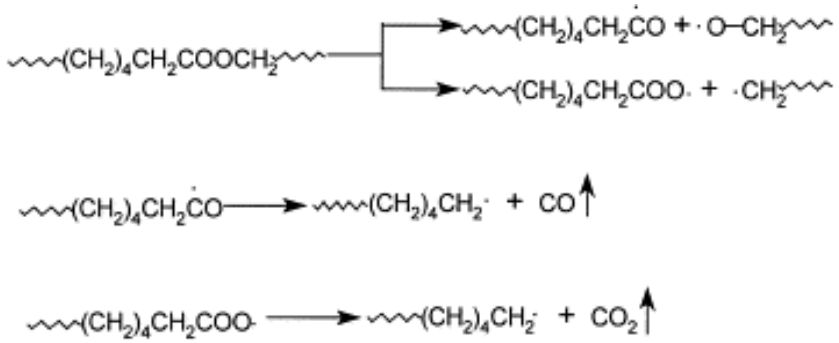
Na krivulji zagrijavanja čistog PCL vlaknastog mata prije UV zračenja (slika 13a) dobiveno je staklište na -64,3 ^oC i talište na 57,5^oC [14,15] dok je na krivulji hlađenja (slika 13b) dobiven egzotermni prijelaz vezan za kristalizaciju kristalastog PCL-a s temperaturom kristalizacije na 24,9^oC. Nakon 5 dana UV zračenja T_g čistog PCL vlaknastog mata ostaje na istoj temperaturi dok je T_m pomaknuto na nižu temperaturu uslijed nastajanja slabije uređene kristalne strukture nakon zračenja. Kristalizacija nakon UV zračenja započinje nešto ranije u odnosu na neozračeni PCL vlaknasti mat i dolazi do porasta stupnja kristalnosti kao posljedica nastajanja umreženih struktura nakon UV zračenja. Dodatkom mikro TiO_2 (mTiO_2) u PCL T_g se neznatno povisuje u odnosu na čisti PCL ovakvo ponašanja može biti posljedica smještanja mTiO_2 u amorfnu fazu PCL-a uslijed čega dolazi do smanjene pokretljivosti molekula u amorfnoj fazi i povećanja slobodnog volumena. [16] Uslijed interakcija između polimera i TiO_2 može doći do pomaka T_g-a zbog H-veza i Van der Waals-ovih interakcija između hidrofilnog TiO_2 i polarnog PCL-a. [17] Stupanj kristalnosti se smanjio u PCL/mTiO_2 vlaknastom matu i

kristalizacija započinje kasnije (21,2 ^{o}C) u odnosu na čisti PCL (24,9 ^{o}C), talište je na višoj temperaturi i endoterm vezan za taljenje kristalne faze se proširuje također je vidljiva pojava pika kao rame na endotermu taljenja što može biti vezano za taljenje kristala različite savršenosti.[18]



Slika 13. Krivulje zagrijavanja a) i hlađenja b) PCL-a i PCL/TiO_2 vlaknastog mata prije i nakon UV zračenja

Nakon 5 dana UV zračenja u PCL/mTiO_2 vlaknastom matu T_g se pomiče na nižu temperaturu (-68,0 ^{o}C) u odnosu na neozračeni PCL/mTiO_2 vlaknasti mat, te čisti PCL (-64,3 ^{o}C). U tijeku procesa fotorazgradnje karbonilna skupina apsorbira energiju i dolazi do pucanja lanca PCL-a uz nastajanje slobodnih radikala ,shema 1[19,20]:



uslijed čega se povećava pokretljivost amorfne faze prema nižim temperaturama. Stupanj kristalnosti se smanjio uslijed ubrzane fotokatalitičke razgradnje potpomognute $mTiO_2$.

Dodatak nano TiO_2 ($nTiO_2$) i Ti nanocijevi (TiNT) u PCL nema utjecaj na T_g i T_m u odnosu na čisti PCL, stupanj kristalnosti smanjuje se u oba vlaknasta mata (PCL/$nTiO_2$ i PCL/TiNT). Nanočestice djeluju kao nukleacijski agensi kojima se postiže brža nukleacija lanaca, dolazi do narušavanja lamelarne strukture, a bolje interakcije između punila i polimera uvjetuju manju kristalnost u nanokompozitima. Fitzgerald je u svojim istraživanju pokazao da čimbenici kao što su veličina čestica anaorganskog punila, jednolična raspodjela punila unutar organske faze (polimera) i međupovršinske adhezije između dvije faze značajno utječu na strukturu i svojstva materijala. Nakon izlaganja PCL/TiNT vlaknastog mata UV zračenju dolazi do porasta T_g, što ukazuje na manju pokretljivost amorfne faze PCL-a , također dolazi do porasta T_m, T_c - kristalizacija započinje prije (na višoj temperaturi) te χ_c. Može se zaključiti da se djelovanjem UV zračenja ubrzava razgradnja i zbog velike specifične površine TiNT može doći do stvaranja umreženja koja povećavaju kristalnost.

Tablica 1. Rezultati dobiveni DSC analizom PCL-a i PCL/TiO_2 vlaknastih struktura (mat)

UZORAK	T_g °C	T_m °C	T_c °C	ΔH_m Jg^{-1}	ΔH_k Jg^{-1}	χ_c %
PCL	-64,3	57,5	24,9	55,64	46,77	39,2
PCL 5 dana UV	-64,5	55,6	26,9	61,67	52,58	43,4
PCL + 0,5% m TiO_2	-63,8	58,4	21,2	35,57	40,60	26,4
PCL + 0,5% m TiO_2 5 dana UV	-68,0	51,5	28,9	35,47	70,05	26,3
PCL + 0,5% n TiO_2	-64,0	57,4	17,4	44,09	69,08	32,7
PCL + 0,5% TiNT	-65,2	55,2	21,1	38,31	40,17	28,4
PCL + 0,5% TiNT 5 dana UV	-64,5	56,8	27,0	53,37	52,71	39,6

Stupanj kristalnosti (χ/%) izračunat je prema izrazu (1) iz dobivenih vrijednosti topline taljenja ($\Delta H_m/Jg^{-1}$) vlaknastog mata i topline taljenja 100% kristalnog PCL-a ($\Delta H°_m/Jg^{-1}$) koja iznosi 142,0 Jg^{-1} [21,22] i masenog udjela punila TiO_2 (w/%):

$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H^0{}_m \times \left(1 - \frac{\%w_{TiO_2}}{100} \right)} \right) \times 100 \qquad (1)$$

4.2 Rezultati TG analize

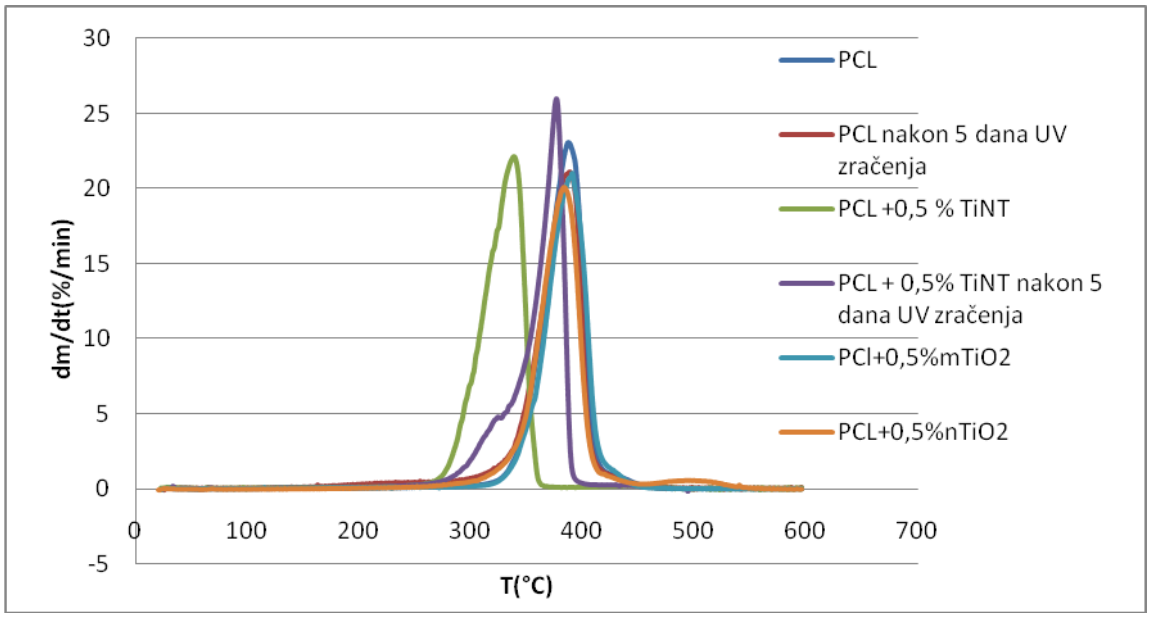
U cilju određivanja toplinske stabilnosti PCL-a i PCL/TiO_2 vlaknastih struktura (mat) dobivenih elektropredenjem, kao i utjecaja mikro- i nano- TiO_2 punila te TiNT na toplinsku stabilnost provedena su termogravimetrijska mjerenja prije i nakon 5 dana UV zračenja. Općenito se toplinska stabilnost prati iz promjene temperature na kojoj dolazi do početka razgradnje, odnosno gubitka mase. Ako se ova temperatura u prisutnosti punila pomiče na višu temperaturu u odnosu na čisti polimer dobiveno je povećanje toplinske stabilnosti polimera u prisutnosti čestica punila. Međutim čestice punila ne moraju nužno utjecati na toplinsku stabilnost polimerne matrice u smislu njezinog poboljšanja. S druge strane punilo može usporiti proces razgradnje u slučaju jakih interakcija s polimernim lancem i/ili lancima nastalih radikala, što može ograničiti pokretljivost polimernog lanca i usporiti reakciju propagacije. [23]

Prema literaturi [24] razgradnja PCL- a odvija se preko hidrolitičkog cijepanja esterskih (C=O) skupina pri čemu dolazi do nasumičnog rasporeda lanca PCL-a. Osim preko poliesterske skupine PCL se lagano razgrađuje i preko pet hidrofilnih ponavljajućih -CH_2- skupina. Toplinska razgradnja PCL-a odvija se u jednom stupnju razgradnje s temperaturom početka razgradnje na 344,3 ^oC i maksimalnom brzinom razgradnje na temperaturi od 387,5^oC što se vidi iz DTG i TG krivulja (slika 14 i 15) i tablice 2 . Nakon 5 dana UV zračenja početak razgradnje pomiče se na nižu temperaturu (303,9 ^oC) u odnosu na neozračeni PCL odnosno dolazi do smanjenja toplinske stabilnosti PCL-a UV zračenjem. Ovakvo ponašanje bilo je za očekivati s obzirom da djelovanjem UV svjetla dolazi do cijepanja lanca polimera i stvaranja radikala koji dalje učestvuju u propagaciji razgradnje.

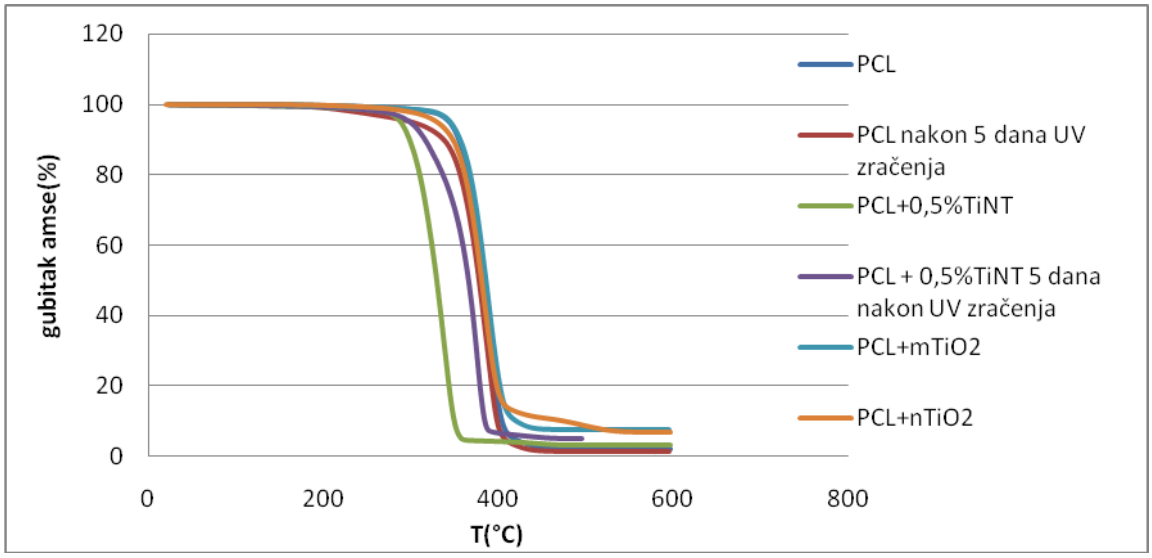
Proces razgradnje završava na nižoj temperaturi (431,0 ^oC) u odnosu na čisti PCL (453, 4 ^oC). Ostatak dobiven nakon 700 ^oC je viši nakon UV zračenja kao posljedica nastajanja umrežene strukture pod utjecajem UV svjetla. Dodatkom mikro- i nano-čestica TiO_2 te Ti nanocijevi dobiveno je neznatno poboljšanje toplinske stabilnosti dodatkom mikro-čestica TiO_2 (PCL/mTiO_2 vlaknasti mat) dok je najmanja toplinska stabilnost dobivena kod PCL/TiNT vlaknastog mata. Ovaj rezultat može se objasniti stvaranjem aglomerata TiNT čestica koje dovode do nehomogenosti strukture koja ima za posljedicu slabiju toplinsku stabilnost.

Toplinska stabilnost PCL/mTiO_2 i PCL/nTiO_2 nakon UV zračenja nije istražena zbog nedostatne količine vlaknastog mata. Praćena je toplinska stabilnost PCL/TiNT vlaknastog mata nakon 5 dana UV zračenja i vidljivo je poboljšanje toplinske stabilnosti koje se može pripisati nastajanju umreženih struktura koje nastaju fotorazgradnjom, a na koje upućuje i povećanje ostatka nakon 700°C.

Dobiveni rezultat ne ukazuje na fotokatalitičko djelovanje čestica TiNT.



Slika 14. DTG krivulje PCL-a i PCL/TiO_2 vlaknastog mata prije i nakon UV zračenja



Slika 15. DTG krivulje PCL-a i PCL/TiO_2 vlaknastog mata prije i nakon UV zračenja

Tablica 2. Rezultati dobiveni TG analizom

UZORAK	T_5 °C	T_{max} °C	T_{kon} °C	W %	*Ostatak nakon 700°C* %
PCL	344,3	387,5	453, 4	97,6	2,4
PCL 5 dana UV	303,9	388,1	431,0	96,8	3,2
PCL + mTiO2	345,9	389,1	429,3	91,5	8,5
PCL + nTiO2	330,7	383,4	478,0	92,9	7,1
PCL +0,5% TiNT	288,6	338,7	349,3	96,0	4,0
PCL + 0,5% TiNT 5 danaUV	300,1	376,6	384,6	94,4	5,6

4.3 Određivanje morfološke strukture elektronskim pretražnim kalorimetrom (SEM)

Morfološka struktura PCL-a i PCL/TiO_2 vlaknastog mata prije i nakon UV zračenja određena je pomoću pretražne elektronske mikroskopije (*engl*. SEM – *scanning electron microscope*). SEM tehnika zasniva se na pretraživanju površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona koji pobuđuje elektrone u atomima uzorka. Energija pobuđenih elektrona u uzorku mjeri se na specijalnim detektorima te se računalnom obradom signala stvara pseudoslika. Prije SEM analize izvršeno je naparivanje uzoraka legurom zlata kako bi se povećala električna vodljivost uzoraka.

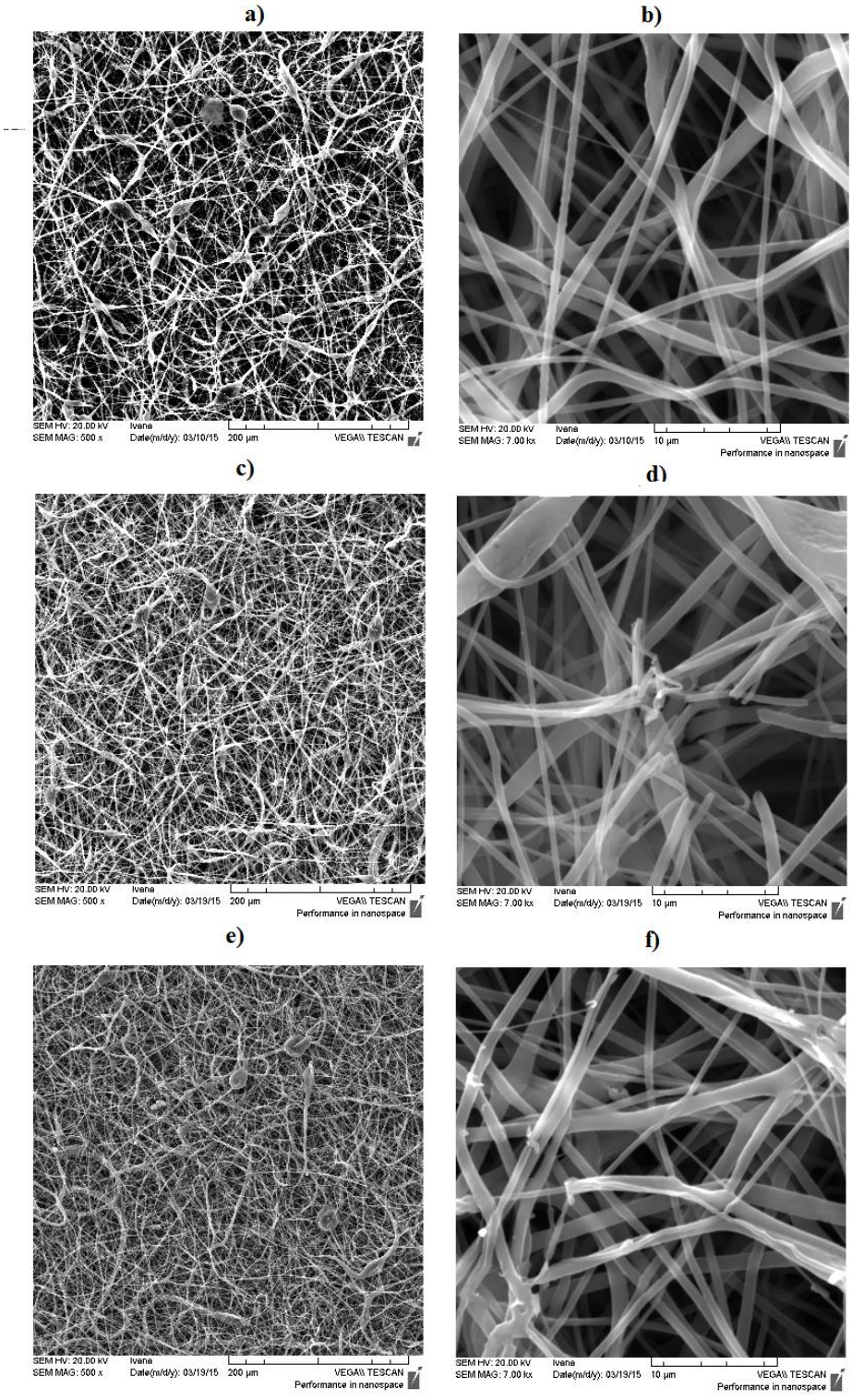
Usporedba SEM mikrografija PCL vlaknastog mata prije i nakon UV zračenja od 5 i 10 dana prikazana je na slici 16. Na prikazanim SEM mikrografijama vidljiva je struktura i morfologija elektroispredenog PCL vlaknastog mata. Vidljiva su vlakna različitog promjera i kružnog poprečnog presjeka.

SEM mikrografije snimljene nakon UV zračenja pokazuju da dolazi do pucanja vlakana i njihove razgradnje djelovanjem UV svjetla. Prije UV zračenja vlakna imaju kružni oblik dok nakon UV zračenja pojedina vlakna imaju oblik vrpca.

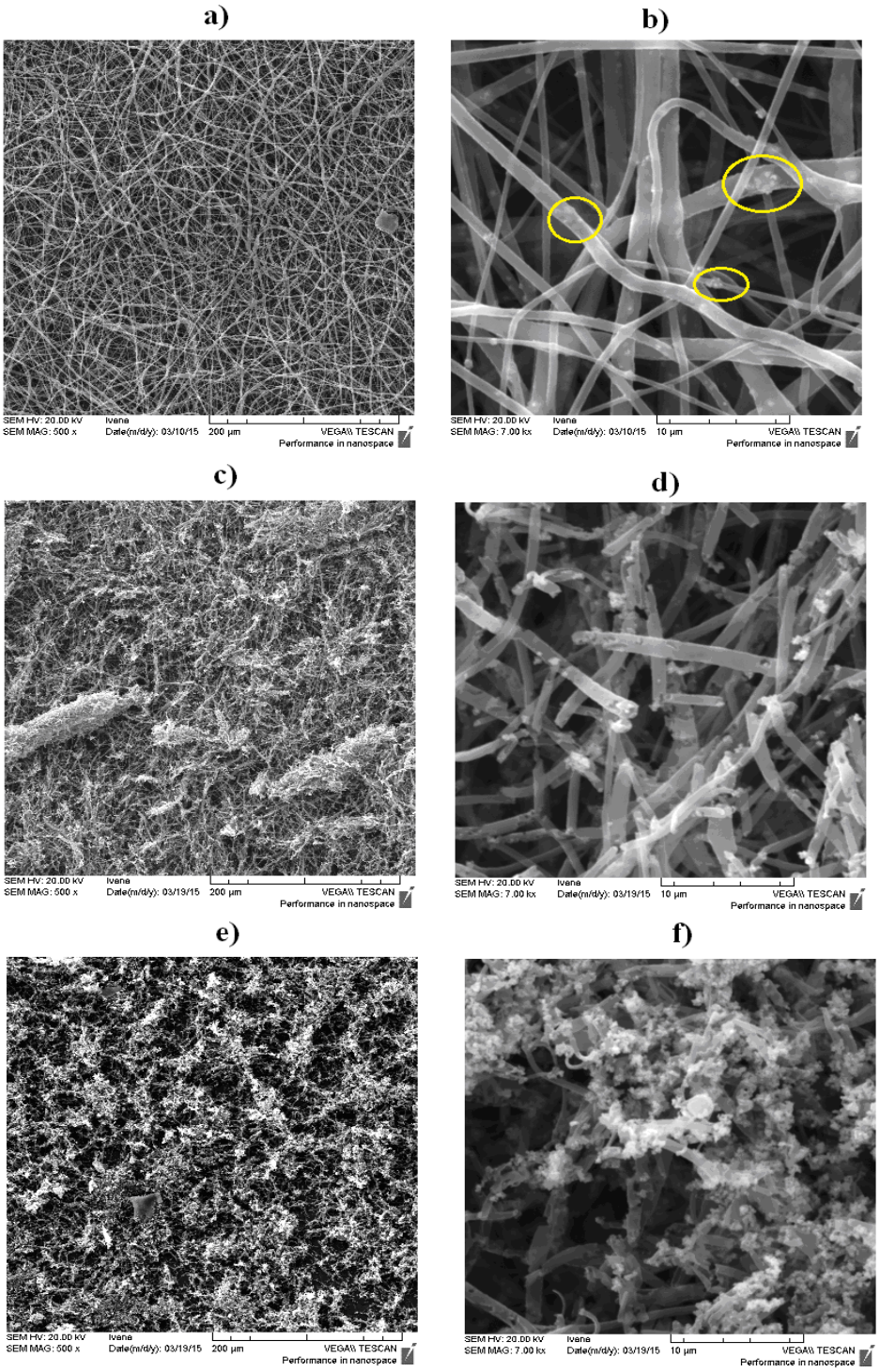
Na SEM mikrografijama PCL vlaknastog mata u koji su dodane čestice mTiO_2 prije UV zračenja (slika 17) jasno su vidljive čestice mTiO_2 raspoređene unutar vlakana. Međutim osim

homogeno raspoređenih čestica $mTiO_2$ vidljiva je i pojava aglomerata (označeno žuto na slici 17), koji mogu predstavljati loše mjesto u strukturi.

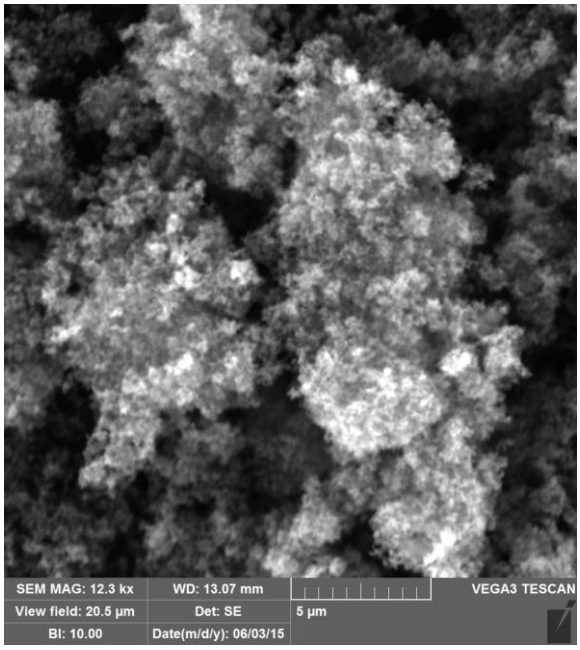
SEM mikrografije dobivene nakon UV zračenja pokazuju jaku razgradnju vlakana koja ima za posljedicu pucanje vlakana , također su vidljive velike površine aglomeriranog $mTiO_2$ (bijele nakupine). Nakon 10 dana UV zračenja vlaknasta struktura je potpuno razgrađena, vlakna su gotovo nestala, a ostale su čestice TiO_2, na slici 18 prikazana je SEM mikrografija čestica $mTiO_2$ koji je korišten u radu.



Slika 16. SEM mikrografije PCL-a prije UV zračenja uvećane a) 500, b) 7000 puta , nakon 5 dana UV zračenja uvećane c) 500, d) 7000 puta i nakon 10 dana UV zračenja uvećane e) 500, f) 7000 puta

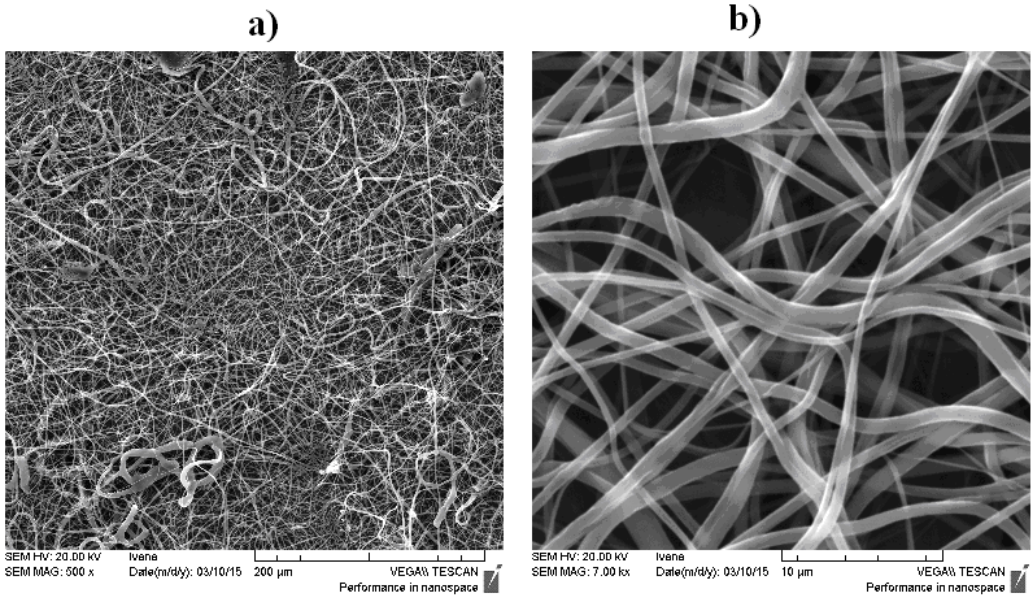


Slika 17. SEM mikrografije PCL+ 0,5 % mTiO_2 vlaknastog mata prije UV zračenja uvećane a) 500, b) 7000 puta , nakon 5 dana UV zračenja uvećane c) 500, d) 7000 puta i nakon 10 dana UV zračenja uvećane e) 500, f) 7000 puta



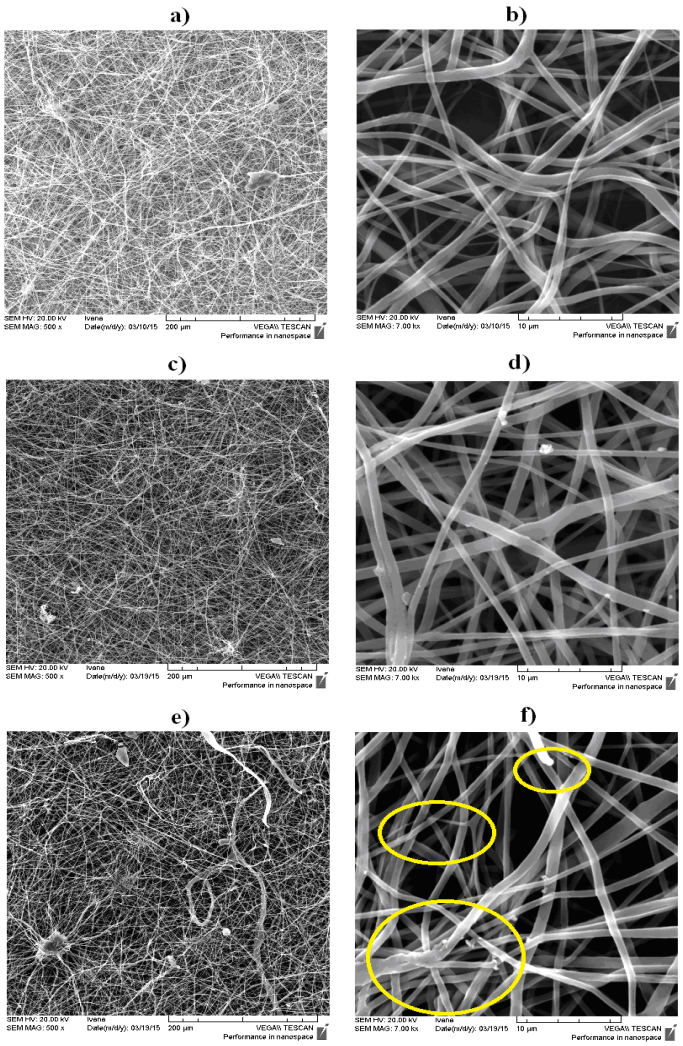
Slika 18. SEM mikrografija $mTiO_2$ koji je korišten u radu

SEM mikrografija PCL/$nTiO_2$ vlaknastog mata prije UV zračenja prikazana je pri različitom povećanju na slici 19. Vidljivo je da vlakna imaju više oblik vrpci u odnosu na čisti PCL vlaknasti mat, da bi se vidjele čestice $nTiO_2$ potrebno je napraviti snimanje pri višem povećanju.



Slika 19. SEM mikrografije PCL+0,5 % $nTiO_2$ vlaknastog mata prije UV zračenja uvećane a) 500, b) 7000 puta

Na kraju je napravljena SEM analiza PCL/TiNT vlaknastog mata prije i nakon UV zračenja od 5 i 10 dana, rezultati analize prikazani su na slici 20. Kao i kod PCL/nTiO_2 vlaknastog mata i na ovim mikrografijama vidljiv je više vrpčasti oblik vlakana nego kružni, promjer vlakana nije isti po cijeloj površini vlaknastog mata. Nakon UV zračenja od 5 dana nije vidljiva veća promjena u strukturi vlakana koja bi ukazivala na svjetlosnu razgradnju. Međutim nakon 10 dana UV zračenja na SEM mikrografiji uočava se pucanje pojedinih vlakana te njihovo sljubljivanje i stanjivanje (označeno žuto na slici) što ukazuje na početak razgradnje.



Slika 20. SEM mikrografije PCL 0,5 % TiNT vlaknastog mata prije UV zračenja uvećane a) 500, b) 7000 puta , nakon 5 dana UV zračenja uvećane c) 500, d) 7000 puta i nakon 10 dana UV zračenja uvećane e) 500, f) 7000 puta

Na osnovi dobivenih rezultata provedenih SEM analizom može se zaključiti da $mTiO_2$ djeluje kao fotokatalizator, tj ubrzava kemijsku reakciju razgradnje što je vidljivo iz veće razgradnje nakon UV zračenja kao posljedice fotokatalitičke aktivnosti $mTiO_2$.

4.4 Rezultati infracrvene spektrometrije uz Fourierovu transformaciju (FT-IR ATR)

FTIR spektroskopija prikladna je tehnika za razumijevanje kemijskih veza i termodinamičkih interakcija.

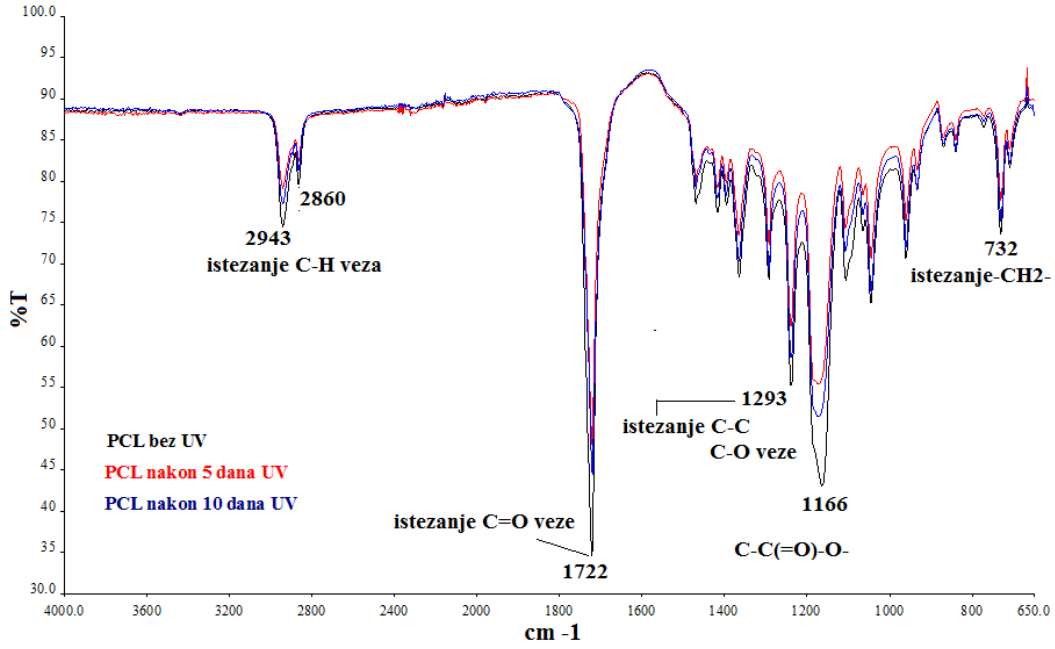
Na slici 21 prikazan je FTIR spektrogram PCL vlaknastog mata prije i nakon UV zračenja. Javljaju se karakteristične vrpce na 2943 i 2860 cm^{-1} koje odgovaraju istezanju C-H veza,vrpce na 1722 cm^{-1} pripisuju se vibracijama istezanja esterske karbonilne veze (C = O) u amorfnoj fazi. [25] Vrpca na 1466 cm^{-1} javlja se zbog kutnih deformacija C-H veze.

Na 1293 cm^{-1} javlja se vrpca koja odgovara istezanju veza kristalne faze PCL-a (C-C i C-O). Deformacija -C-C(=O)-O- skupina vidljiva je na 1166 cm^{-1}, dok je na 732 cm^{-1} vidljivo istezanje -CH_2-skupina. [26]

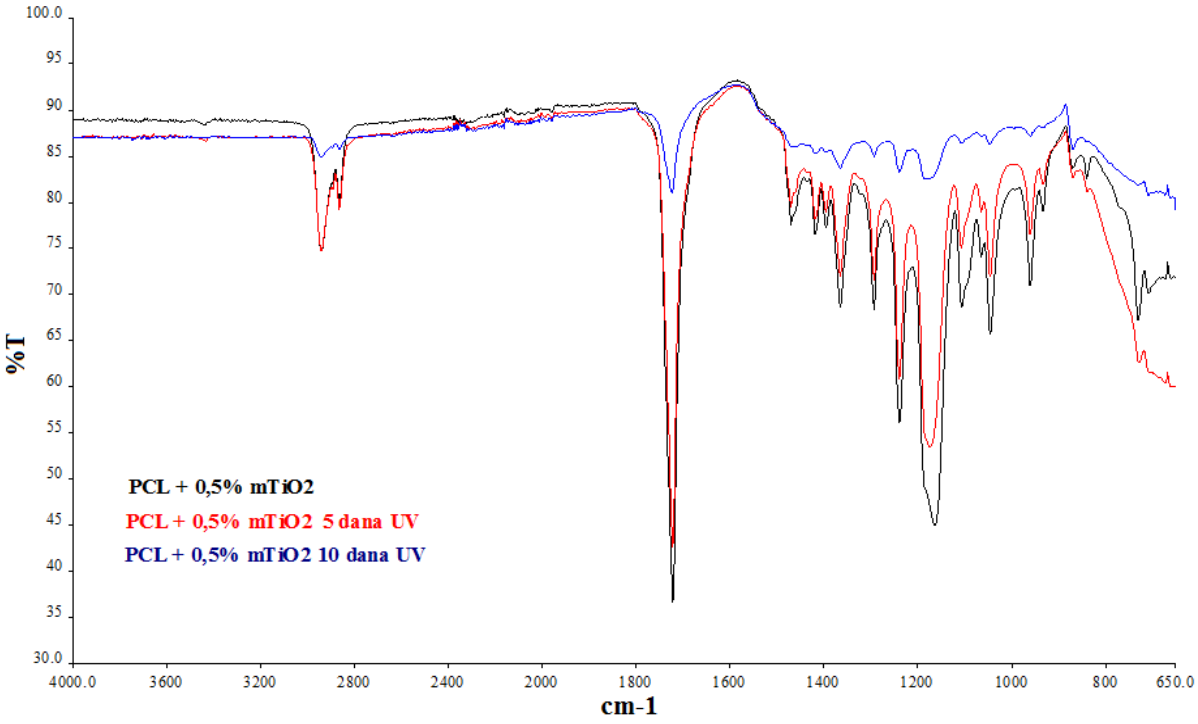
Nakon 5 i 10 dana UV zračenja čistog PCL vlaknastog mata dolazi do neznatnog sniženja intenziteta svih navedenih apsorpcijskih vrpci što ukazuje na svjetlosnu razgradnju.

FTIR spektrogrami PCL/$mTiO_2$ i PCL/TiNT vlaknastog mata prije i nakon 5 i 10 dana UV zračenja prikazani su na slikama 22 i 23 . Intenzitet apsorpcijskih vrpci za sve elektropredene ozračene uzorke značajno se smanjuje nakon 10 dana UV zračenja u usporedbi s neozračenim uzorcima i čistim PCL vlaknastim matom.

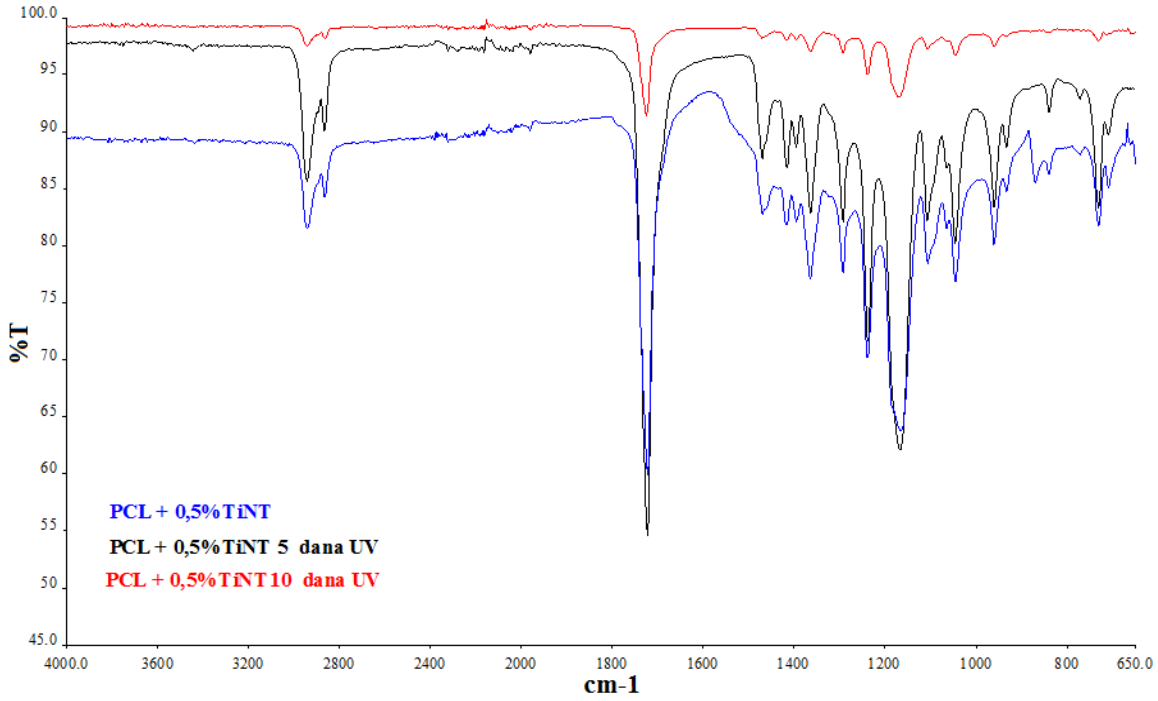
Dobiveni rezultati ukazuju na svjetlosnu razgradnju koja je dodatno potpomognuta fotokatalitičkim djelovanjem TiO_2 punila koje ubrzava razgradnju.



Slika 21. Spektrogram PCL vlaknastog mata prije i nakon 5 i 10 dana UV zračenja

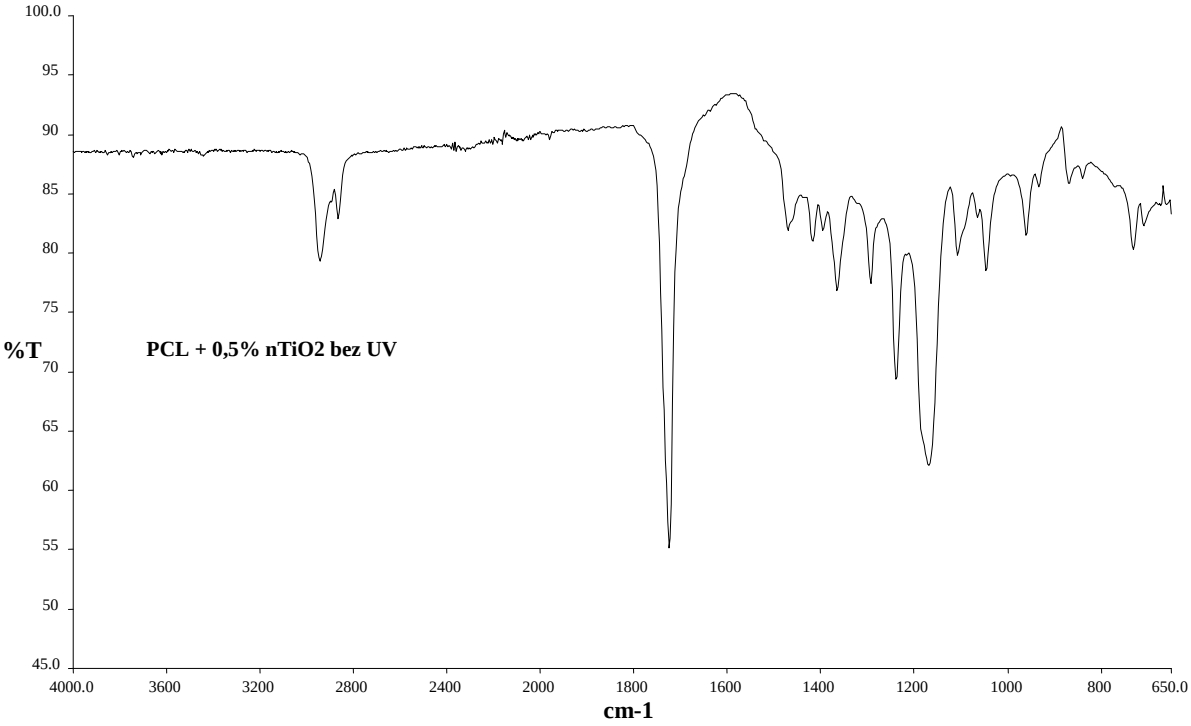


Slika 22. Spektrogram PCL+ 0,5 % $mTiO_2$ vlaknastog mata prije i nakon 5 i 10 dana UV zračenja



Slika 23. Spektrogram PCL+0,5% TiNT vlaknastog mata prije i nakon 5 i 10 dana UV zračenja

FTIR spektrogrami PCL/nTiO2 vlaknastog mata nakon UV zračenja nisu prikazani jer je došlo do njegove potpune razgradnje u vrlo kratkom vremenu.



Slika 24. Spektrogram PCL+0,5% $nTiO_2$ vlaknastog mata prije izlaganja UV zračenju

5) ZAKLJUČAK

Nakon 5 dana UV zračenja T_g čistog PCL vlaknastog mata ostaje na istoj temperaturi dok je T_m pomaknuto na nižu temperaturu uslijed nastajanja slabije uređene kristalne strukture nakon zračenja.

Kristalizacija nakon UV zračenja započinje nešto ranije u odnosu na neozračeni PCL vlaknasti mat i dolazi do porasta stupnja kristalnosti kao posljedica nastajanja umreženih struktura nakon UV zračenja.

Dodatkom mikro TiO_2 ($mTiO_2$) u PCL T_g se neznatno povisuje u odnosu na čisti PCL uslijed smještanja $mTiO_2$ u amorfnu fazu PCL-a -smanjena pokretljivost

Dodatak nano TiO_2 ($nTiO_2$) i Ti nanocijevi (TiNT) u PCL nema utjecaj na T_g i T_m u odnosu na čisti PCL,

Nakon UV zračenja PCL/TiNT vlaknastog mata dolazi do porasta T_g, što ukazuje na manju pokretljivost amorfne faze PCL-a , dolazi do porasta T_m, T_c te χ_c. Može se zaključiti da se djelovanjem UV zračenja ubrzava razgradnja

Toplinska razgradnja PCL-a odvija se u jednom stupnju razgradnje s temperaturom Djelovanjem UV svjetla dolazi do cijepanja lanca polimera i stvaranja radikala koji dalje učestvuju u propagaciji razgradnje što je potvrđeno nižemo temperaturom početka razgradnje ozračenog uzorka PCL-a.

Dodatkom mikro- i nano-čestica TiO_2 te Ti nanocijevi dobiveno je neznatno poboljšanje toplinske stabilnosti dodatkom mikro-čestica TiO_2 (PCL/$mTiO_2$ vlaknasti mat) dok je najmanja toplinska stabilnost dobivena kod PCL/TiNT vlaknastog mata.

Na osnovi dobivenih rezultata provedenih SEM analizom može se zaključiti da $mTiO_2$ djeluje kao fotokatalizator, tj ubrzava kemijsku reakciju razgradnje što je vidljivo iz veće razgradnje nakon UV zračenja kao posljedice fotokatalitičke aktivnosti $mTiO_2$.

Nakon 10 dana UV zračenja vlaknasta struktura je potpuno razgrađena, vlakna su gotovo nestala, a ostale su čestice TiO_2.

Na mikrografijama PCL/TiNT i PCL/$nTiO_2$ vlaknastog mata vidljiv je vrpčasti oblik vlakana, promjer vlakana nije isti po cijeloj površini vlaknastog mata. Kod PCL/TiNT nakon UV zračenja od 5 dana nije vidljiva veća promjena u strukturi vlakana koja bi ukazivala na svjetlosnu razgradnju.

Rezultati dobiveni FTIR-om ukazuju na svjetlosnu razgradnju koja je dodatno potpomognuta fotokatalitičkim djelovanjem TiO_2 punila koje ubrzava razgradnju.

6) LITERATURA

1. J.M.Deitzel, J.Kleinmeyer, D.Harris, N.C.Beck Tan, Polymer, 42 (2001)261.
2. J.Doshi, D.H.J. Reneker, Electrostat, 35 (1995) 151.
3. P.W.Gibson, H.L.Schreuder-Gibson, D.Riven, AIChE J, 45 (1999) 190.
4. D.H. Reneker, I. Chun, Nanotechnol, 7 (1996) 216.
5. M.A.Woodruff, D.W. Hutmacher, *The return of forgotten polymer: Polycaprolactone in the 21st century.* 2010.
6. M.Labet , W.Thielmans, Chem Soc Rev, (2009) 3484.
7. V.Tomašić, F. Jović, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za pročišćavanje zraka, *Kem. Ind.* **60** (2011) 387.
8. M. Birnie, S. Riffat, M. Gillot, International Journal of Low Carbon Technologies, 1 (2006) 47.
9. H. Choi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou, E. Stathatos, P. Lianos, Sust Sci Eng, 2 (2010) 229.
10. A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, Surface Science Reports**,** 63 (2008) 515.
11. https://pavemaintenance.wikispaces.com/file/view/TiO2_ball_and_stick.jpg/ 321232034/880x220/TiO2_ball_and_stick.jpg
12. A. Agić, Teorijske osnove i procesni parametri elektropredenja. Polimeri, (2005) 116.
13. T.J.Sill, H.A. von Recum, Biomaterials 206 (2008) 1989.
14. S.Percec, L.Melamud, High Perform Polym ,73 (1989) 83.
15. H.Bittiger; R.H. Marchessault, Acta Crystallogr Sect B, 26 (1970) 1923.
16. M. Avella, M.E. Errico, P. Laurienzo, E. Martuscelli, M. Raimo, R. Rimedio, Polymer (2000) 3875.
17. C.S.Wu, J Appl Polym Sci, 92 (2004) 1749.

18. C. P. Fonseca, F. Cavalcante Jr., F.A. Amaral, C. A. Zani Souza, S. Neves, Internac Journal of Electrochemical Sci, (2007) 52 .

19. J. Bei, W. He, X. Hu, S. Wang**,** Polym Degrad Stab, (2000) 375.

20. H. Tsujia, Y. Echizena, Y. Nishimurab**,** Polym Degrad Stab, (2006) 1128.

21. H. Tsuji, T. Ishizaka., Macromal Biosci 1 (2001) 59.

22. V. Crescenzi, G. Manzini, G. Galzolari, C. Borri, Eur Polym J 8 (1972) 449.

23. A.S.Luyt, Express Polym Lett, 9 (2015) 756.

24. Dzquierdo-Barba, A-L.Doadrio, M.Vallet-Regi, Polym Degrad Stab, 91 (2006) 1424.

25. S. Zhou, X. Deng, H. Yang**,** Biomaterials. (2003) 3563.

26. M. Shoja, K. Shambeli, M. B. Ahmad, K. Kalantari, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures (2015) 169.

ŽIVOTOPIS

Dajana Puljić rođena je 11. prosinca 1991. godine u Sarajevu. Osnovnu školu završila je u Kiseljaku, 2006. upisala opću gimnaziju „Ivan Goran Kovačić“, također u Kiseljaku. Po završetku srednjoškolskog obrazovanja upisala je 2010. godine Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Primijenjene kemije. Stručnu praksu odradila je u tvornici mineralne vode i sokova „Sarajevski kiseljak“. 2013.godine završila je prediplomski studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije s titulom sveučilišna prvostupnica primijenjene kemije.