Priprema TPU/nTiO2 vlakana elektropredenjem: primjena u tekstilnoj industriji

Grbavac, Mijo

Undergraduate thesis / Završni 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:149:937429

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mijo Grbavac

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mijo Grbavac

PRIPREMA TPU/nTiO_2 VLAKANA ELEKTROPREDENJEM: PRIMJENA U TEKSTILNOJ INDUSTRIJI

ZAVRŠNI 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, rujan 2015.

Zahvala

Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić na stručnom vodstvu te pomoći pri izradi rada. Također se zahvaljujem prof.dr.sc. Budimiru Mioviću na pomoći pri eksperimentalnom dijelu.

SAŽETAK

Elektropredenje kao relativno novija tehnika i pojavom nanotehnologije nalazi sve veću primjenu u industriji. Razlog tome je mogućnost priprave vlakana nano dimenzija. Nanovlakna imaju bolja svojstva od vlakana dobivenih konvencionalnim metodama. Prednost elektropredenja je svestranost u primjeni u raznim područjima kao što su biosenzori, filtracija, inženjerstvo tkiva, medicina itd. Vlakna se dobivaju podvrgavanjem otopine ili taline polimera električnom polju. Najveći problem kod elektropredenja je mala količina vlakana dobivena postupkom, što čini proces izrazito dugotrajnim, te ne osobito prikladnim za industrijsku primjenu. Vlakna proizvedena elektropredenjem imaju velike prednosti uključujući veliki omjer površine i volumena, podesivu poroznost i podesivost kako bi se dobila određena funkcija za određenu primjenu. Obrađeni su parametri rada koji utječu na elektropredenje kao što su viskoznost, koncentracija, molekulska masa, napon, površinska napetost.

Ključne riječi: elektropredenje, nanovlakna, polimerna otopina, kolektor, napon, protok, površinska napetost, koncentracija

ABSTRACT

With the emergence of nanotechnology ,electrospinning as a relatively new technique is finding greater application in industry. Main reason is the ability to prepare fibers on nanoscale. Nanofibers have better properties than fibers prepared by conventional methods. The advantage of electrospinning is the versatility in it's application in various fields such as: biosensors, filtration, tissue engineering, medicine... Fibers are gained by applying polymer solution or melt to the electric field. The greatest problem in electrospinning is the small amount of fibers, which makes process extremely longlasting and not especially appropriate for application in industry. Fibers made by electrospinning have various advantages such as: great surface to volume ration, tunable porosity and adjustability to the certain properties for certain application. Various parameters are explained which have an effect on electrospinning such as viscosity, concentration, molecular weight, voltage, surface tension...

Keywords: electrospinning, nanofibers, polymer solution, collector, voltage, flow-rate, surface tension, concentration

SADRŽAJ

1. UVOD 7
2. TEORIJSKI DIO 8
2.1. Povijest elektropredenja 8
2.2. Princip elektropredenja 9
2.3. Utjecaj različitih parametara na elektropredenje 10
2.3.1. Parametri otopine 11
2.3.1.1. Koncentracija 11
2.3.1.2. Molekulska masa 11
2.3.1.3.Viskoznost 12
2.3.1.4. Površinska napetost 12
2.3.1.5. Provodljivost /gustoća površinskog naboja 13
2.3.2. Parametri procesa 13
2.3.2.1. Električni napon 13
2.3.2.2. Protok polimerne otopine 14
2.3.2.3. Vrste kolektora 14
2.3.2.4. Razmak između mlaznice i kolektora 14
2.3.3. Parametri okoline 15
2.3.3.1. Temperatura i vlažnost 15
2.4. Nanočestice u tekstilnim materijalima 15
2.4.1.Sinteza nanočestica TiO_2 17
2.4.2.Sinteza nanočestica TiO_2 iz tekuće faze 17
2.4.3.Sol-gel metoda 17
2.4.4.Emulzijska metoda ..... Error! Bookmark not defined.
2.4.6.Oksidacijska metoda 19
2.4.7. Sinteza nanočestica iz plinovite faze 19
2.5. Karakterizacija elektroispredenih vlakana 21
2.5.1. Geometrijska karakterizacija 21
2.5.2. Kemijska karakterizacija 22
2.5.3. Mehanička karakterizacija 22
2.6. Primjena 22
2.7. Poliuretani (PU) 23
2.7.1. Strukrura poliuretana 24
3. EKSPERIMENTALNI DIO 25
3.1. Materijali 25
3.2. Priprava polimernih otopina za elektropredenje 25
3.3.Uređaj za elektropredenje 25
3.4. Postupak elektropredenja 26
3.5. Eksperimentalne tehnike korištene za karakterizaciju 27
3.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) 27
3.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) 28
4. REZULTATI I RASPRAVA ..... Error! Bookmark not defined.
4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije ..... Error! Bookmark not defined.
4.2. Rezultati termogravimetrijske analize 31
5. ZAKLJUČAK 33
6.LITERATURA 35
7. ŽIVOTOPIS 39

1. UVOD

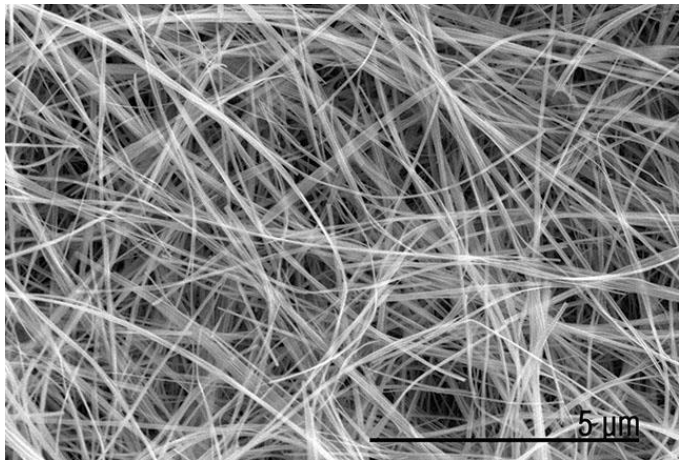
Elektropredenje je tehnika kojom se iz polimernih otopina ili talina uz pomoć električnog polja proizvode vlakna veličine od 2 *nm* do nekoliko mikrometara.Vlakna dobivena elektropredenjem manjih su dimenzija od onih dobivenih konvencionalnim tehnikama te kao takva imaju manje pore i visoki omjere površine prema volumenu, što ima utjecaj na bolja fizikalno-kemijska svojstva. Zbog veće površine u odnosu na volumen, podesive poroznosti, mogućnosti variranja sastava vlakana te mogućnosti primjene, elektropredenje se intenzivno počelo istraživati zadnjih par godina. Zbog problema pri takozvanom "scale up-u" sa jednom mlaznicom, počelo se razmišljati o dvoslojnim sustavima pri čemu je donji sloj feromagnetična suspenzija, a gornji polimerna otopina i višestruke mlaznice poredane u liniju ili krug. Scale up sa jednom mlaznicom nije pogodan. [1-4]

U svojim istraživanjima znanstvenici su u cilju proizvodnje velike količine vlakana koristili cijev s porama kako bi dobili veći broj mlaznica. [5-7] Jedno od područja primjene vlakana dobivenih elektropredenjem je inženjerstvo tkiva. Osnovni problem u inženjerstvu tkiva je slaba infiltracija stanica u mrežu vlakana. Primjenom vlakana dobivenih postupkom elektropredenja pojavljuju se s vremenom isprepletena područja s velikom gustoćom. Otkriveno je da smanjenjem promjera niti dolazi do porasta broja kontakata vlakno-vlakno po dužini i smanjenja srednjeg promjera pore u mreži. Zbog svih ovih razloga nužno je pronaći način za poboljšanje interakcije stanica s mrežom. Prva od tri osnovne metode koristi koelektropredenje glavnog polimera (*m*PCL/Col) s polimerom topivim u vodi (želatin) kako bi se povećao volumen pora. Druga koristi mikronski polimer (*μm*PCL/Col) kako bi se povećao razmak između vlakana i samim time veličina pore.Treća koristi kodepoziciju *μm*PCL/Col sa heprasilom (modificirana hijaluronska kiselina) kako bi se stvorila biorazgradiva matrica s gusto raspoređenim vlaknima kroz koju mogu prolaziti stanice. Metoda sa heprasilom se pokazala kao najučinkovitija. Također je moguće proizvesti višeslojne mreže od alternirajućih slojeva mikro i nano vlakana kako bi se omogućila i infiltracija stanica u unutrašnjost mreže. [8]

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Povijest elektropredenja

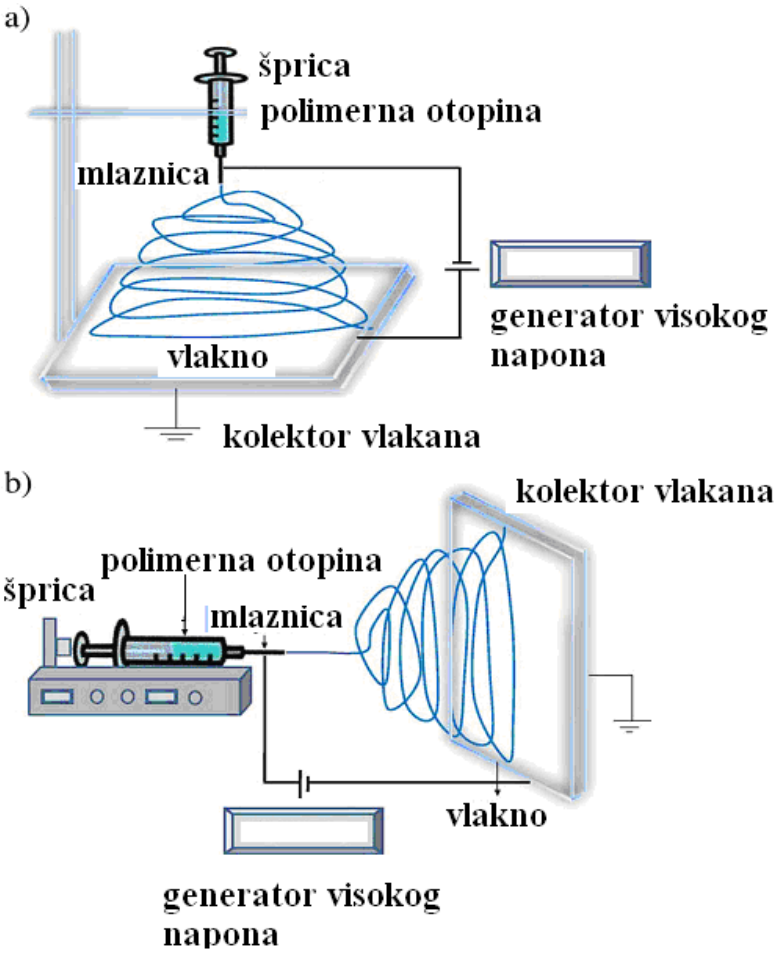
Elektropredenje spada u starije tehnike dobivanja materijala. Prva istraživanja vezana za elektropredenje započeo je Rayleigh 1897 godine. . Dok temelj elektropredenja predstavlja Taylorov rad napisan 1969 godine u kojem je korištena mlaznica na električni pogon. U svom radu Taylor je proučavao oblik polimerne kapljice na izlasku iz vrha mlaznice i dokazao je da polimerna otopina stvara stožasti oblik, a do izbacivanja mlaza dolazi pri samom vrhu stožca.[9] . Riječ „elektropredenje“ izvedena je iz pojma „elektrostatskog predenja“ te se koristi od 1994. godine. Formhals je opisao eksperimentalni postupak dobivanja polimernih vlakana koristeći elektrostatsku silu. [10] Formhals-ov postupak (kojeg je i patentirao) sastojao se od pomičnog kolektora koji je skupljao istegnute niti slično kao konvencionalni vrteći bubanj kod predenja. U posljednjih 60-ak godina objavljeno je preko 50 patenata iz područja elektropredenja polimernih otopina i talina. Vonnegut i Newbauer su 1952. godine izumili jednostavnu aparaturu za električnu atomizaciju pomoću koje su proizveli mlazove elektriziranih jednolikih kapi promjera oko 0.1 mm. [11] Nadalje je Drozin 1955. godine proučavao disperziju niza tekućina u aerosoli pod velikim naponima. [12] Aparaturu za proizvodnju ne-tkanih, ultra tankih vlakana s različitim modelima koristeći elektropredenje 1966. godine patentirao je Simons. [13] Od 1980-ih dolazi do postepenog razvoja postupka elektropredenje zbog sve većeg interesa za nanotehnologiju jer se elektropredenjem mogu proizvesti ultrafina vlakna i vlaknaste strukture mikro i nano dimenzija (Slika 1)koji nalaze primjenu u različitim područjima (filtracija, medicina,zaštitna odjeća, itd.).



Slika 1. Prikaz nanovlakana [14]

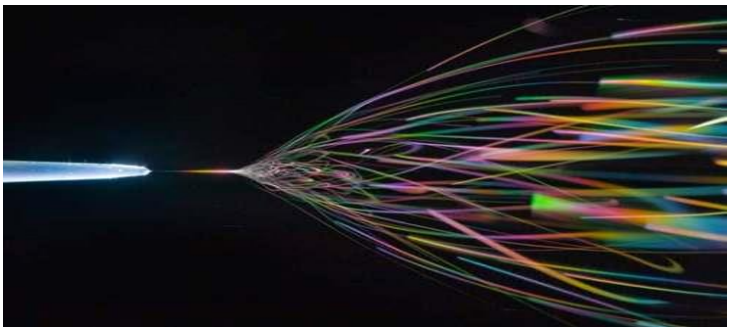
2.2. Princip elektropredenja

Elektropredenje je jedinstvena tehnika predenja kod koje se primjenom elektrostatskih sila proizvode fina vlakna iz polimernih otopina ili taljevina koja imaju manji promjer i veći udio površine u odnosi na volumen od onih dobivenih konvencijalnim postupcima. Nadalje, potrebna je istosmjerna struja napona nekoliko desetaka *kV*. Razne tehnike kao što su elektrostatski precipitatori i sprejevi rade na sličnom kod kojeg električne odbojne sile nadjačaju površinsku napetost polimerne otopine/taljevine te na taj način uzrokuju izbacivanje električki nabijenog mlaza. Elektropredenje se provodi na sobnoj temperaturi. Dvije osnovne aparature za elektropredenje su vertikalna i horizontalna aparatura (slika 2.). [15]



Slika 2. Dva osnovna tipa aparature za elektropredenje: a) vertikalna b) horizontalna [15]

Aparatura za elektropredenje sastoji se od tri glavne komponente: izvora struje visokog napona, iglaste mlaznice i kolektora (obično metalna ploča ili valjak) spojenog na elektrodu suprotnog naboja koji koristi izvor visokog napona kako bi se dobio naboj određenog polariteta u polimernoj otopini ili taljevini koja se onda izbacuje prema kolektoru suprotne polarnosti. Otapanjem polimera u otapalu nastaje polimerna otopina koja se uvodi u mlaznicu za elektropredenje. Pojedini polimeri otpuštaju neugodne ili čak toksične mirise pa se proces treba voditi u prostorijama sa dobrom ventilacijom. Pri elektropredenju na vrhu mlaznice se kapljica otopine električki nabija djelovanjem električnog polja visokog napona koji nastaje između iglaste mlaznice i suprotno nabijene elektrode te se preoblikuje u kapljicu stožastog oblika. Kada električna sila premaši kritičnu vrijednost, otopina se izbaci s vrha stošca tvoreći mlaz. Taj mlaz u kojemu je električni naboj, postupno se isteže u dugu nit uslijed intenzivne interakcije s električnim poljem i silom odbijanja, uslijed iste vrste naboja unutar mlaza. [2] Mlaz je jedino stabilan na mlaznici dok se između kolektora i mlaznice javlja nestabilnost (slika 3) .[16]



Slika 3. Prikaz nestabilnosti mlaza u električnom polju [17]

2.3. Utjecaj različitih parametara na elektropredenje

Parametri koji utječu na elektropredenje mogu se podijeliti na:

-parametre otopine

-parametre procesa

-parametre okoline

Parametri otopine su: viskoznost, provodljivost, molekulska masa i površinska napetost.

Parametri procesa su: električni napon (kV), udaljenost od mlaznice do kolektora, protok polimerne otopine/taljevine (ml/h) te vrijeme ispredanja.

Parametri okoline su:temperatura okoline (^oC) i relativna vlažnost zraka (%).

Svaki od navedenih parametara značajno utječe na morfologiju vlakana dobivenih elektropredenjem te se variranjem ovih parametara mogu dobiti vlakna željene morfologije i promjera. Uz navedeno su također značajni i parametri okoliša koji uključuju vlažnost i temperature te imaju veliki utjecaj na morfologiju i promjer dobivenih vlakana. [18, 19]

2.3.1. Parametri otopine

2.3.1.1. Koncentracija

Kod elektropredenja je potrebna minimalna koncentracija kako bi se formirala vlakna. Istraživanjima je potvrđeno da se kod niskih koncentracija stvara i zrnata morfologija vlakana jer ne postoji dovoljna isprepletenost polimernih lanaca da bi se stvorila kontinuirana, jednolična vlakna te nastaju tanja vlakna. Porastom koncentracijezrnata struktura postaje vretenastija što rezultira većim promjerom vlakna (i manjim područjem nakupljanja na ploči kolektora). [20,21] Mora postojati optimalna koncentracija otopine kod koje nastaju jednolična vlakana. Znanstvenici su u svojim istraživanjima dokazali eksponencijalnu ovisnostizmeđu koncentracije i promjera vlakana. Povećavanjem koncentracije otopine, raste i promjer vlakana.

Površinska napetost i viskoznost također imaju značajan utjecaj kod određivanja koncentracije pogodne za dobivanje jednoličnih vlakana kod elektropredenja. [22-24]

2.3.1.2. Molekulska masa

Molekulska masa ima značajan utjecaj na reološka i električna svojstva kao što su viskoznost, površinska napetost, provodljivost i morfološku strukturu elektroispredenih vlakana.Općenito se koriste polimeri visokih molekulskih masa jer imaju viskoznost pogodnu za nastajanje jednoličnih vlakana. Uočeno je da otopine male molekulske mase imaju tendenciju stvaranja zrnate strukture, dok otopine velikih molekulskih masa daju vlakna većeg promjera. Molekulska masa je odraz isprepletenosti u polimernim lancima

tj.viskoznosti. Polimeri koji imaju nisku molekulsku masu, ali imaju isprepletenu strukturu mogu osigurati dovoljnu viskoznost otopine kako bi se proizveo jednoliki mlaz i smanjili utjecaji površinske napetosti koja ima značajnu ulogu u stvaranju zrnate strukture. Istraživanja su pokazala da porastom molekulske mase dolazi do smanjenja broja zrnatih struktura. Uočeno je također da molekulska masa nije presudna za elektropredenje ako se mogu osigurati dovoljne međumolekulske interakcije kako bi zamjenile isprepletenost. [25-26]

2.3.1.3.Viskoznost

Viskoznost otopine igra važnu ulogu u određivanju veličine i morfologije vlakana. Utvrđeno je da kod otopina s niskom viskoznošću ne dolazi do nastajanjajednoličnih, neprekinutih vlakana. Dok kod otopina s visokom viskoznošću dolazi do poteškoća pri izbacivanju polimerne otopine iz mlaznice tako da je potrebno odrediti optimalnu viskoznost za elektroispredanje. Dokazana je povezanost između viskoznosti, koncentracije i molekulske mase. . Ovisnosti između viskoznosti otopine i njezine koncentracije i vlakana proučavane su u brojnim polimernim sustavima (PLGA,PEO,PVA).

Porast viskoznosti ili koncentracije dovodi do većih i jednolikijih promjera vlakana.Viskoznost igra značajnu ulogu kod određivanja raspona koncentracija iz kojih se mogu dobiti neprekinuta vlakna.

Za otopine niske viskonosti površinska napetost je dominantan čimbenik i dolazi do stvaranja samo zrnate strukture ili vlakana sa zrnatom strukturom dok iznad kritične koncentracije dolazi do nastajanja neprekinutih vlakana čija morfologija ovisi o koncentraciji otopine. Iz svega navedenog može se zaključiti da za svaki polimer postoje određene optimalne vrijednosti viskoznosti za elektropredenje i također da viskoznost ima značajan utjecaj na morfologiju vlakana. [27]

2.3.1.4. Površinska napetost

Površinska napetost ima vrlo važnu ulogu u procesu elektropredenja. Smanjivanjem površinske napetosti, mogu se dobiti vlakna bez zrnate strukture. Različita otapala mogu doprinijeti s različitom površinskom napetošću. Općenito govoreći, visoka površinska napetost utječe na nestabilnost mlaza i stvaranja zrnate strukture.Nastajanje zrnate strukture i vlakana ovisi o površinskoj napetosti i niža napetost omogućava da se elektropredenje odvija

uz niže električno polje. Međutim, ne mora nužno niža površinska napetost biti pogodnija za elektropredenje. U principu površinska napetost određuje donju i gornju granicu za elektropredenje ako su ostale varijable konstantne. [28,29] Općenito uzevši, polimerne otopine s nižom površinskom napetošću su prikladnije za elektropredenje.

2.3.1.5. Provodljivost /gustoća površinskog naboja

Polimeri su većinom vodiči uz nekoliko iznimki, a ioni u polimernoj otopini imaju veliki utjecaj kada su u mlazu. Provodljivost polimerne otopine određuje vrsta polimera, otapalo i prisutnost dodataka (npr.ionizirajućih soli). Dokazano je da porastom električne provodljivosti polimerne otopine dolazi do smanjenja promjera elektroispredenih vlakana dok kod niske provodljivosti polimerne otopine dolazi do pojave zrnate strukture zbog slabe jakosti električnog polja. Općenito se vlakna s najmanjim promjerom mogu dobiti s velikom električnom provodljivošću i primjećen je pad u veličini vlakana uslijed porasta električne vodljivosti. Uočeno je da je radijus obrnuto proporcionalan trećem korijenu električne vodljivosti. Prirodni polimeri su polielektroliti, npr. želatina. Ioni povećavaju kapacitet mlaza što dovodi do veće napetosti u primjenjenom električnom polju. Zbog toga želatina slabije formira vlakna u usporedbi sa sintetskim polimerima. Dodatkom ionskih soli (npr. kuhinjske soli te natrijevih i kalijevih dihidrogenfosfata) povećava se provodljivost polimerne otopine te su dobivena vlakna bez zrnate strukture i relativno malog promjera (200-1000*n*m). [30-32]

2.3.2. Parametri procesa

2.3.2.1. Električni napon

Električni napon (mV) ima značajan utjecaj na proces elektropredenja jer utječe na stabilnost mlaza, a time i morfologiju elektroispredenih vlakana. Nakon što se električni napon postavi na odgovarajuću optimalnu vrijednost dolazi do formiranje vlakana. Mnogi znanstvenici istraživali su učinak veličine primijenjenog napona na promjer vlakna i ustanovili su da na promjer vlakana utječe smanjenje kao i povećanje električnog napona. U svojim istraživanjima Reneker i Chun pokazali su da električno polje nema značajan utjecaj na promjer vlakana polietilen oksida. [33] Prema nekim istraživanjima porastom napona dolazi do izbacivanja veće količine polimerne otopine što dovodi do formiranja vlakana manjeg promjera. [34] U većini slučajeva veći električni napon uzrokuje smanjenje promjera elektroispredenih vlakana i brzo isparavanje otapala, a moguće je i formiranje zrnate

strukture. [35, 36] Larrondo i Manley su u svojim istraživanjima dobili da kada se udvostruči električno polje dolazi do smanjenja promjera vlakana za pola. Može se zaključiti da električni napon u ovisnosti o koncentraciji polimerne otopine i udaljenosti između mlaznice i kolektora elektroispredenih vlakana utječe na promjer vlakana. [37]

2.3.2.2. Protok polimerne otopine

Brzina protoka polimerne otopine značajan je parametar kod procesa elektropredenja jer utječe na brzinu mlaza i brzinu prijenosa polimerne otopine na kolektor. Manji protok je povoljniji jer otapalo ima dovoljno vremena za isparavanje. Potreban je minimalni protok kako bi došlo do nastajanja vlakana. Uočeno je i da promjer vlakana i pora raste s porastom protoka. Visoki protoci rezultiraju stvaranjem kapljica na elektroispredenom materijalu zbog nedovoljnog vremena za sušenje prije dolaska na kolektor.[38,39]

2.3.2.3. Vrste kolektora

U procesu elektropredenja kolektor spada u glavnu komponentu aparature za elektropredenje jer na njemu dolazi do skupljanja elektroispredenih vlakana. Obično se koriste aluminijske folije, međutim zbog poteškoća u prijenosu nakupljenih vlakana kao i dobivanja jednolikih vlakana za različite primjene koriste se i drugi materijali (provodljivi papir, provodljiva odjeća, žičana mreža, rotirajući valjak itd.). Korištene su dvije vrste aluminijske folije i žičani zaslon te je dokazano da slabije vodljivi dio žičanog zaslona ima negativan učinak na skupljanje vlakana zbog formiranja zrnate strukture usljed manje površine. U slučaju žičanog zaslona s i bez aluminijske folije, žičani zaslon bez aluminijske folije bolji je kolektor jer je prijenos vlakana na druge supstrate lakši. Raspored i orijentacija vlakana ovisi o vrsti i brzini vrtnje kolektora. Vlakna se nasumično talože na kolektoru zbog nestabilnosti visoko nabijenog mlaza. Grupa istraživača pokazala je kako korištenje rotirajućeg bubnja, rotirajućeg kotača i metalnog okvira kao kolektora omogućava dobivanje paralelnih elektroispredenih vlakana. [40, 41]. Za dobivanje paralelnih vlakana koriste se i kolektori sastavljeni od dva vodljiva supstrata s prazninom između koje se skupljaju vlakana. [42]

2.3.2.4. Razmak između mlaznice i kolektora

Razmak između mlaznice i kolektora je također jedan od bitnih parametara procesa elektropredenja vezano za kontrolu promjera i morfologije elektroispredenih vlakana. Potrebna je minimalna udaljenost između mlaznice i kolektora kako bi vlakna imala dovoljno vremena za sušenje prije nego dođu do kolektora. U suprotnom u slučaju prevelikog ili premalog razmaka dolazi do formiranja zrnate strukture. Vezano za morfologiju vlakana smanjenjem razmaka između mlaznice i kolektora mogu se dobiti ravnija vlakna, dok se povećanjem razmaka dobiju sferičnija vlakna. [43]

2.3.3. Parametri okoline

2.3.3.1. Temperatura i vlažnost

Na process elektropredenja utječu i parametri okoline koji uključuju temperaturu okoline, vlažnost zraka, brzinu strujanja zraka itd. Provedena su istraživanja utjecaja temperature na elektropredenje poliamidnih (PA6) vlakana u temperaturnom području od 25 ^{o}C do 60^{o}C i istraživanja su pokazala da porastom temperature dolazi do nastajanja vlakana s manjim promjerom, što se pripisuje smanjenju viskoznosti porastom temperature. Viskoznost i temperature su obrnuto proporcionalni. Istražen je utjecaj relativne vlažnosti na elektropredenje otopine polistirena (PS) i dokazano je da povećani udio vlage u zraku uzrokuje pojavu malih pora kružnog oblika, a daljnjim porastom relativne vlažnosti zraka dolazi do spajanja pora. Kod malog udjela vlage u zraku dolazi do ispravanja hlapljivih otapala što može dovesti do začepljenja mlaznice.[44]

2.4. Nanočestice u tekstilnim materijalima

Čovjek u svakodnevnom životu koristi tekstilne materijale da bi se zaštitio od vanjskih utjecaja. Postoje podatci da su prve tkanine od konoplje, pamuka i svile nastale još u 3 stoljeću prije nove ere dok se pojava modificiranja i bojenja tkanina vezuje za staru Kinu i Egipat. Do početka XX stoljeća u upotrebi su bili tekstilni materijali od prirodnih sirovina kao što su pamuk, konoplja, vuna, svila itd. Pojavom sintetskih vlakana ona preuzimaju značajno mjesto u tekstilnoj industriji. Povećane potrebe stanovništva za

tekstilnim materijalima određenih upotrebnih svojstava uvjetovale su razvoj i proizvodnju vlakana specijalne namjene. Da bi odgovorili na suvremene zahtjeve tržišta, a istovremeno ostali u granicama ekonomske isplativosti sve više istraživanja usmjereno je prema pronalažanju adekvatnih postupaka za modificiranje već postojećih tekstilnih materijala. Površinskim modificiranjem tekstilnih materijala dobivaju se nova upotrebna svojstva. Suvremeni trendovi modificiranja tekstilnog materijala kreću se u cilju postizanja multifunkcionalnosti. Multifunkcionalni tekstilni materijali trebaju imati mehaničku, kemijsku, fotokemijsku i toblinsku stabilnost, sposobnost samočišćenja, kao odgovarajuću UV i antibakterijsku zaštitu. Multifunkcionalnost tekstilnog materijala može se postići modificiranjem određenim organskim, neorganskim i biološki aktivnim spojevima, polimerima i biopolimerima, česticama metala ili senzorima. Nanočestice titan-dioksida (TiO_2) su poluprovodniči n tipa. Poznato je da nanočestice TiO_2 pod utjecajem UV svjetlosti stvaraju parove elektona (e^-) i šupljina (h^+) koji u kontaktu s vodom i vodikom iz zraka stvaraju niz reaktivnih čestica koje su sposobne za razgradnju velikog broja organskih spojeva do CO_2 i H_2O.[45] Također je utvrđeno da nakon fotodjelovanja ove nanočestice štetno djeluju na bakterije, gljivice i viruse sprečavajući njihov dalji rast. Stoga se nanočestice TiO_2 nalaze u mnogim sustavima za dezinfekciju vode, zraka i raznih površina. Posljednjih godina mnoga istraživanja su usmjerena na ispitivanje mogućnosti primjene nanočestica TiO_2 za dobijanje multifunkcionalnih tekstilnih materijala. Dosadašnja istraživanja pokazala su da tekstilni materijali modificirani nanočesticama TiO_2 pod utjecajem UV svjetlosti pokazuju odlična i postojana antibakterijska svojstva, sposobnost UV zaštite i samočišćenja.

Zahvaljujući odličnim fotokatalitičkim svojstvima, netoksičnosti,niskoj cijeni, sposobnosti apsorpcije UV zračenja i velikom indeksu loma nanočestice TiO_2 primenjuju se u proizvodnji stakla, keramike, filtera, boja, krema, vlakana itd.

Stakla koja posjeduju sposobnost samočišćenja, ogledala koja ne magle, antimikrobne pločice, antimikrobni dijelovi medicinskih uređaja, filteri za pročišćavanje zraka i vode su samo neki na tržištu već dostupni proizvodi koji sadrže nanočestice TiO_2. Razvojem metoda za sintezu nanočestica TiO_2 visoke kristaliničnosti na nižim temperaturama postalo je moguće ispitati i njihovu primjenu na toplinski osjetljivim materijalima kao što su tekstil i polimeri.

2.4.1.Sinteza nanočestica TiO_2

Veličina, oblik, kristalna struktura i specifična površina određuju fotokatalitičku aktivnost nanočestica TiO_2, a time i njegovu funkcionalnost. Navedene fizikalne karakteristike nanočestica zavise od načina njihove sinteze. Nanočestice TiO_2 mogu se dobiti sintezom iz tekuće ili plinske faze.[46]

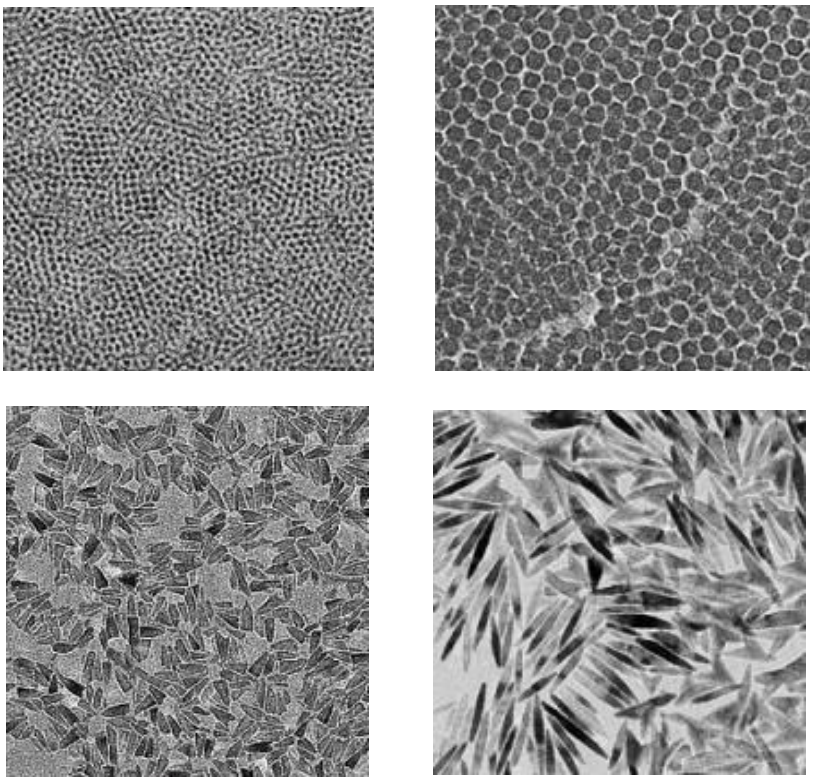
2.4.2.Sinteza nanočestica TiO_2 iz tekuće faze

Prednost sinteze nanočestica iz tekuće faze je u mogućnosti stehiometrijske kontrole reakcije kao i mogućnosti dobivanja kompozitnih i homogenih materijala. Glavni nedostatak sinteze nanočestica TiO_2 iz tekuće faze je u dužini trajanja sinteze i potrebi za skupim reaktantima. Sinteza nanočestica iz tekuće faze može se podijeliti na: sol-gel, emulzijsku, sol i oksidacijsku metodu.

2.4.3.Sol-gel metoda

Tipična sol-gel metoda zasniva se na hidrolizi i umreživanju (kondenzaciji) prekursora metala tj. titana. Prekursori su obično soli i alkoholati titana.[47] Postupak dobivanja koloida polazeći od soli (kloridi, nitati, acetati karbonati itd.) zahtjeva naknadno uklanjanje neorganskog aniona iz otopine tako da se za sintezu koloidnoe otopine češće koristi hidroliza alkoholata titana. Hidrolizom alkoholata titana stvaraju se odgovarajući hidroksidi koji u većim koncentracijama nisu stabilni tako da dolazi do njihove kondenzacije koja vodi stvaranju nanočestica.Uvjeti u kojima se odvija sinteza (pH vrijednost otopine, temperatura, koncentracija, otapalo) utječu na razvoj i veličinu nanočestica. Nastajanje Ti-O-Ti lanaca je potaknuto sporijom hidrolizom, manjim sadržajem vode i uz alkoholat titana u suvišku. Ukoliko je hidroliza prekursora brza dolazi do stvaranja $Ti(OH)_4$ što ometa nastajanje pravilne kristalne rešetke. Za razliku od procesa hidrolize u toku polimerizacije Ti-O-Ti lanaca potreban je velika količina vode. U cilju bolje kontrole sinteze poželjno je odvojiti reakciju hidrolize titan alkoholata i reakciju kondenzacije. Ovo se može postići kiselo/bazno kataliziranom hidrolizom ili vezivanjem alkoholata za spojeve koji sporije hidroliziraju kao što su karboksilati ili β-diketoni. U kiselo kataliziranoj reakciji hidrolize

dolazi do potpune hidrolize reaktanata pri čemu se dobivaju nanočestice visoke kristalnosti. Baznom katalizom ne dolazi do potpune hidrolize reaktanata čime se stvara amorfna struktura nanočestica. Veća kristalnost nanočestica TiO_2 može se postići daljom toplinskim obradom. Nanočestice TiO_2 različite veličine i oblika mogu se dobiti hidrolizom i polikondenzacijom titanium-alkoholata u prisustvu trimetilamonijum- hidroksida. [48] Poslije toplinske obrade na temperaturama 170 i 200 °C nanočestice TiO_2 imaju anatas kristalnu strukturu (Slika 4.).



Slika 4. TEM mikrofotografije nanočestica TiO_2 dobivenih hidrolizom $Ti(OR)_4$ u prisustvu tetrametilamonij hidroksida (Chemseddine, 1999)

2.4.4.Emulzijska metoda

Emulzijska metoda bazira se na sol-gel metodi samo što se u reakcijskoj smjesi osim prekursora (titan-alkoholat) i otapala (voda ili organsko otapalo) nalazi još i površinski aktivna tvar koja u vodenim i nevodenim otopinama stvara agregate različitih veličina koji se nazivaju micele. Ukoliko se sinteza nanočestica odvija u vodenoj sredini rast Ti-O-Ti lanca se odvija u miceli [49] odnosno u inverznoj miceli ukoliko se sinteza odvija u organskom otapalu. Nanočestice TiO_2 sintetizirane emulzijskom metodom obično amorfne su strukture tako da je za povećanje njihove kristalnosti potrebna daljanja toplinska obrada.

2.4.5. Sol metoda

Sol metoda je u osnovi sol-gel metoda kod koje je izostavljen stupanj hidrolize prekursora. Zasniva se na reakciji između halogenida titana i neke elektron donorske molekule kao što je alkoholat metala (reakcija 1) ili organski eter (reakcija 2).

$TiX_4 + Ti(OR)_4 \rightarrow 2\ TiO_2 + 4\ RX$ (1)

$TiX_4 + 2\ ROR \rightarrow TiO_2 + 4\ RX$ (2)

U reakciji između Ti-X i Ti-OR stvaraju se Ti-O-Ti lanci. Pokazano je da veličina CH lanca R nema utjecaja na veličinu nanočestica TiO_2 dok se s porastom CH lanca reakcija znatno ubrzava. (Trentler et al., 1999). Veličina sintetiziranih nanočestica TiO_2 ovisi o veličine halogenog iona. Nanočestice TiO_2 su manje ukoliko je veličina halogenog iona veća.Veličina nanočestice kreće se u intervalu od 3,8 nm ukoliko je reaktant TiI_4 odnosno 9,2 nm za TiF_4.

2.4.6.Oksidacijska metoda

Nanočestice TiO_2 različitih oblika mogu se dobiti i oksidacijom titanskih ploča pomoću oksidacijskih sredstava ili anodiziranjem istih. Oksidacijom titanskih ploča pomoću vodikovog-peroksida mogu se dobiti nanoštapići. [50]

Na visokim temperaturama aceton se pokazao kao dobar izvor kisika u toku sinteze TiO_2 nanoštapića. Anodnom oksidacijom titanijevih folija mogu se dobiti TiO_2 nanocijevi.

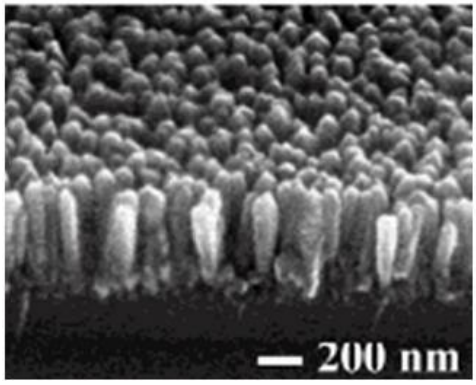
2.4.7. Sinteza nanočestica iz plinovite faze

2.4.7.1. Kemijsko naparavnje

Kemijsko naparavanje je proces koji se često koristi u industriji za oblaganje različitih materijala u cilju poboljšanja mehaničke, toplinske, optičke i korozijske otpornosti.

U tipičnom procesu naparavanja supstrat je izložen pari prekursora titana koji kemijski reagiraju i/ili se razlažu na površini supstrata stvarajući tanki film. Nanočestice TiO_2 veličine 10 nm ili TiO_2 filmovi debljine manje od 30 nm mogu se dobiti pirolizom titan-tetraizopropoksida u atmosferi helija i kisika.[51]

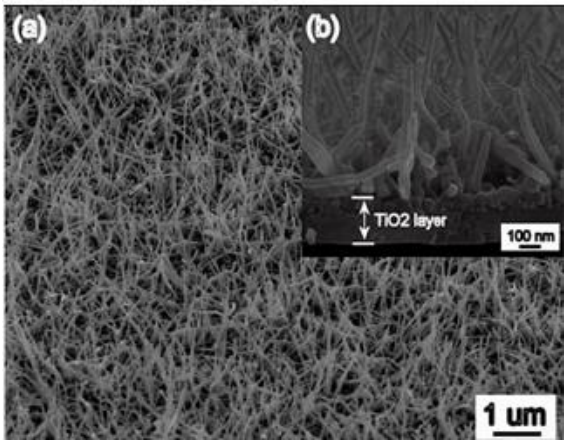
Ukoliko se naparavanje odvija na nižoj temperaturi od 90^{o}C dobivaju se nanočestice amorfne strukture koje je potrebno dalje toplinski obrađivati.[52] Wu i suradnici su metodom kemijskog naparavanja na temperaturama od 500 do 700 °C sintetizirali TiO_2 nanoštapiće na staklu (Slika 5). [53]



Slika 5. SEM mikrofotografija TiO_2 nanoštapićadobivenih metodom kemijskog naparavnja na 560 °C (Wu i surad., 2009)

2.4.7.2. Fizičko naparavanje

Fizičko naparavanje je još jedan način sinteze tankih filmova na čvrstom supstratu.
U odnosu na kemijsko naparavanje gdje prekursor metala (titan) kemijski reagira na površini supstrata stvarajući tanki film za fizičko naparavanje je karakteristično da nema kemijske reakcije. Najčešće korištena tehnika nanošenja prekursora titana na supstrat je termička depozicija. Djelovanjem visokih temperatura dolazi do isparavanja prekursora koji se strujom određenog plina vodi do supstrata gdje se vezuje. Često se naparavanje odvija pod sniženim tlakom da bi se izbjegli sudari u plinovitoj fazi. SEM mikrofotografija TiO_2 nanožica sintetiziranih postupkom fizičkog naparavanja prikazana je na Slici 6. (Wu i surad., 2009)



Slika 6 . SEM mikrofotografija TiO_2 nanožica sintetiziranih metodom fizičkog naparavanja (Wu i surad., 2009)

2.5. Karakterizacija elektroispredenih vlakana

Karakterizacija vlakana dobivenih procesom elektropredenja može biti složena budući da se rijetko dobiju pojedinačna vlakna.Kako bi se procesom elektropredenja dobili jednolična vlakna, procjena čitavog procesa od izbora polimera do mehaničkog testiranja treba biti precizna. Općenito se kod elektroispredenih polimernih materijala provodi: fizikalna, mehanička i kemijska karakterizacija. Veliki broj istraživanja provodi se na nanovlaknima zbog njihove velike površine, male veličine pora i mogućnosti 3D pripreme interesantnih za razvoj naprednih materijala. Istraživanja se provode u cilju razumijevanja strukture i morfologije nanovlakana u funkciji procesnih parametara, značajki materijala te načina elektropredenja.

2.5.1. Geometrijska karakterizacija

Karakterizacija fizikalnih i mehaničkih svojstava nanostrukturiranih vlakana vezana je za njihovu strukturu i morfologiju. Geometrijska svojstva (morfološka svojstva) nanovlakana uključuju promjer vlakana, raspodjelu vlakana prema promjeru, orijentaciju vlakna i morfologiju vlakna (oblik poprečnog presjeka i oblik površine). Za karakterizaciju morfoloških svojstava elektroispredenih vlakana koriste se tehnike kao što su pretražna elektronska mikroskopija (SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) i mikroskopija atomskih sila (AFM). SEM tehnika koristi se za istraživanje strukture elektroispredenih vlakana. TEM služi za određivanje promjera vlakana (<300 nm). AFM se koristi za određivanje interakcija atomskih sila na maloj udaljenosti (0.1 do 10 nm) stoga je

AFM najbolja tehnika za određivanje morfologije površine. Kako bi se odredila kristalnost uzorka koristi se optički mikroskop s polariziranim svjetlom kao i WAXS (raspršenje rendgenskog zračenja pod velikim kutom) te SAXS (raspršenje rendgenskog zračenja pod malim kutom) tehnika i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Za karakterizaciju kemijske strukture elektroispredenih vlakana koristi se Fourier-ova FTIR spektrofotometrija i mjerenja kontaktnog kuta.

2.5.2. Kemijska karakterizacija

Karakterizacija molekulske strukture nanovlakna može se provesti FTIR i nuklearnom magnetnom rezonancijom (NMR) tehnikama. U slučaju binarne polimerne mješavine moguće je odrediti strukturu svakog polimera u mješavini te međumolekulske interakcije koristeći ove dvije tehnike. Nadmolekulska struktura vezana je za konfiguraciju makromolekula u nanovlaknu i karakterizira se sa optičkim mikroskopom (OM), WAXD, SAXS i DSC tehnikom. Površinska kemijska svojstva nanovlakana mogu se procijeniti na temelju hidrofilnosti, koja se može odrediti mjerenjem kontaktnog kuta nanomembrane s vodom. Za promjene na molekulskom nivou koriste se Ramanova spektroskopija i FTIR.

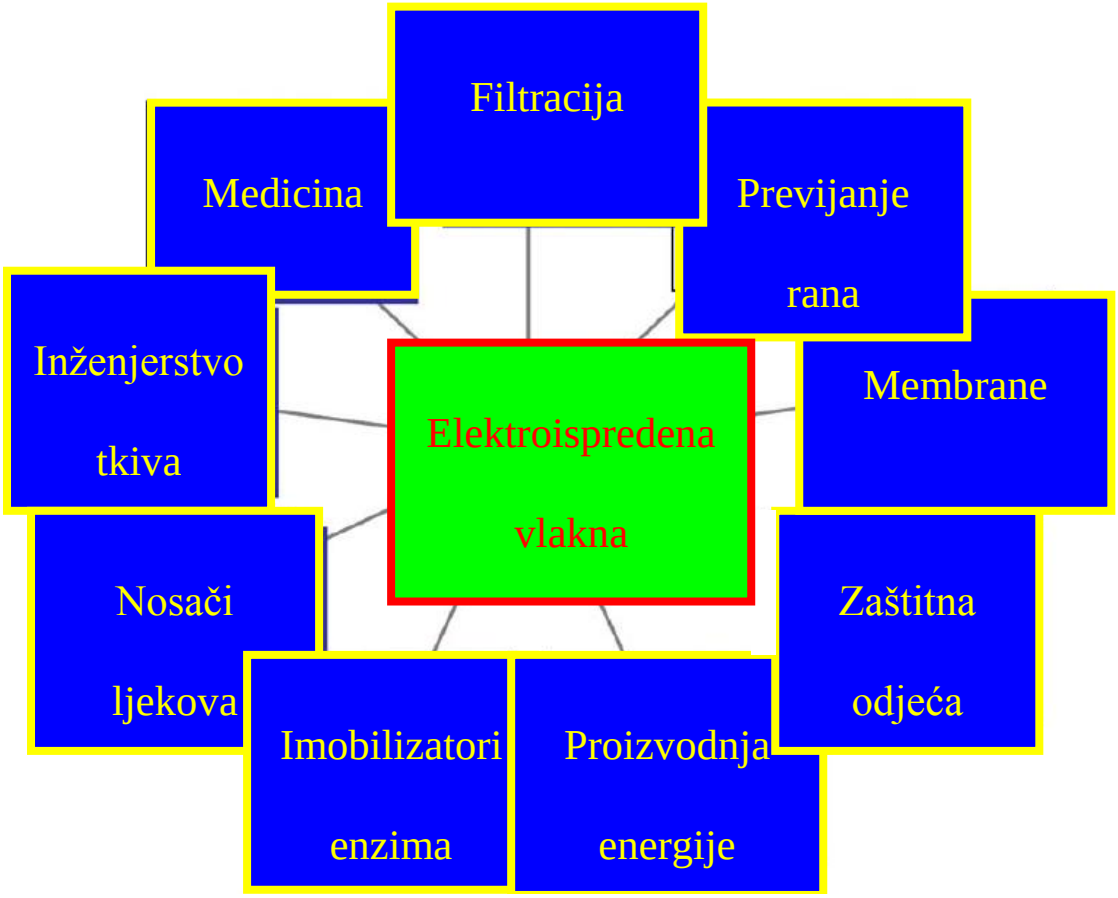
2.5.3. Mehanička karakterizacija

Karakterizacija mehaničkih svojstava provodi se rasteznim testom na mehaničkoj kidalici na epruvetama pripravljenim od ultra finih matova. Tijekom karakterizacije jednog vlakna potreban je veliki oprez kako se uzorak ne bi oštetio pri rukovanju ili došlo do promjene svojstava.

2.6. Primjena

Vlakna dobivena procesom elektropredenja zbog njihovih izvanrednih svojstava kao što su veliki omjer površine i volumena, visoka poroznost, dobra fizikalno-mehanička svojstva te mogućnosti podešavanja parametara polimerne otopine i procesnih parametara u cilju dobivanja željene morfologije i dobrih mehaničkih svojstava imaju primjenu u medicini, inženjerstvu tkiva, previjanje rana, kontrolirano otpuštanje ljekova, filtraciji, kao membane, kao imobilizatori enzima, kao vaskularni implantati malog promjera, biotehnologiji, ekoinženjerstvu, obrani i zaštiti te pohrani i proizvodnji energije (slika 7). Od posebne je važnosti primjena procesa elektropredenja u elektronici, gdje se elektroispredena vlakna koriste u projektiranju strujnih krugova. U medicini se nanovlakna i mreže koriste za

prenošenje lijeka direktno u unutarnje tkivo. Nanovlakna koja se razgrađuju u tijelu smanjuju mogućnost nastanka infekcije i gubitka krvi, a ostaju apsorbirana u tkivu.



Slika 7. Prikaz područja primjene nanovlakana

2.7. Poliuretani (PU)

Poliuretani su visoko postojani polimeri vrlo kompleksne strukture, koja im pruža široku primjenu. Dobivaju se stupnjevitom polimerizacijom diizocijanata i diola prema reakciji:

$$nO{=}C{=}N\text{-}R_1\text{-}N{=}C{=}O \; + \; HO\text{-}R_2\text{-}OH \rightarrow (\text{-}O\text{–}CO\text{–}NH\text{-}R_1\text{–}NH\text{–}CO\text{-}O\text{-}R_2\text{-})_n$$

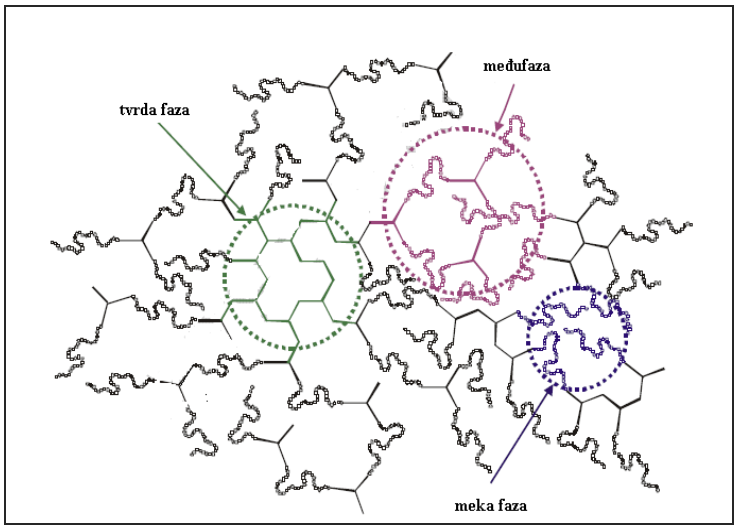
Kompleksna struktura poliuretana zasniva se na tri osnovne komponente u temeljnom lancu makromolekula, a to su:

- ✓ dugolančani poliester ili poliester diol
- ✓ diizocijanat

- ✓ niskomolekularni glikol ili diamin kao produživač lanca

2.7.1. Strukrura poliuretana

Osnovna struktura poliuretana sastoji se od nasumično raspoređenih mekih i tvrdih segmenata (slika 8).



Slika 8. Morfološka struktura poliuretana

Tvrdi segmenti su podložni kristalizaciji, te utječu na krutost poliuretana, a meki segmenti na elastičnost. Na fazno razdvajanje segmenata utječu dužina segmenta, sposobnost kristalizacije, težnja formiranju vodikovih veza, struktura komponenata i postupak dobivanja.

Na morfološke karakteristike, kao što su stupanj makro- i mikro- razdvajanja mekih i tvrdih segmenata, njihovu veličinu i stupanj kristalnosti imaju utjecaj struktura i maseni udio, molekulska masa, kao i uvjeti sinteze. Gustoća tvrdih segmenata ovisi o nekoliko strukturnih parametara: veličini i simetriji izocijanata, dužini i funkcionalnosti produživača lanca, strukturi lanca poliola, molekulnoj masi i funkcionalnosti poliola.

Poliuretani zbog svoje strukture imaju sposobnost interakcije sa neorganskim polarnim česticama jer sadrže tvrde i meke segmente različite polarnosti i hidrofilnosti. Za ojačanje poliuretana mogu se koristiti različite nanočestice koje im poboljšavaju mehanička, električna, optička i toplinska svojstva.

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 termoplastični poliuretan (TPU) trgovačkog naziva DESMOPAN 588E proizvođača Bayer, Germany. 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 te titanijeve nanocijevi (TiNT) . 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 termoplastičnog poliuretana (TPU) 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 **0,5 mas%** punila 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 9). 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 9. 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 TPU/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 10) 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 10. 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 11). Uzorci (9-11 mg) zagrijani su od 25°C do 180°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 180°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 11. 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 12). 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.



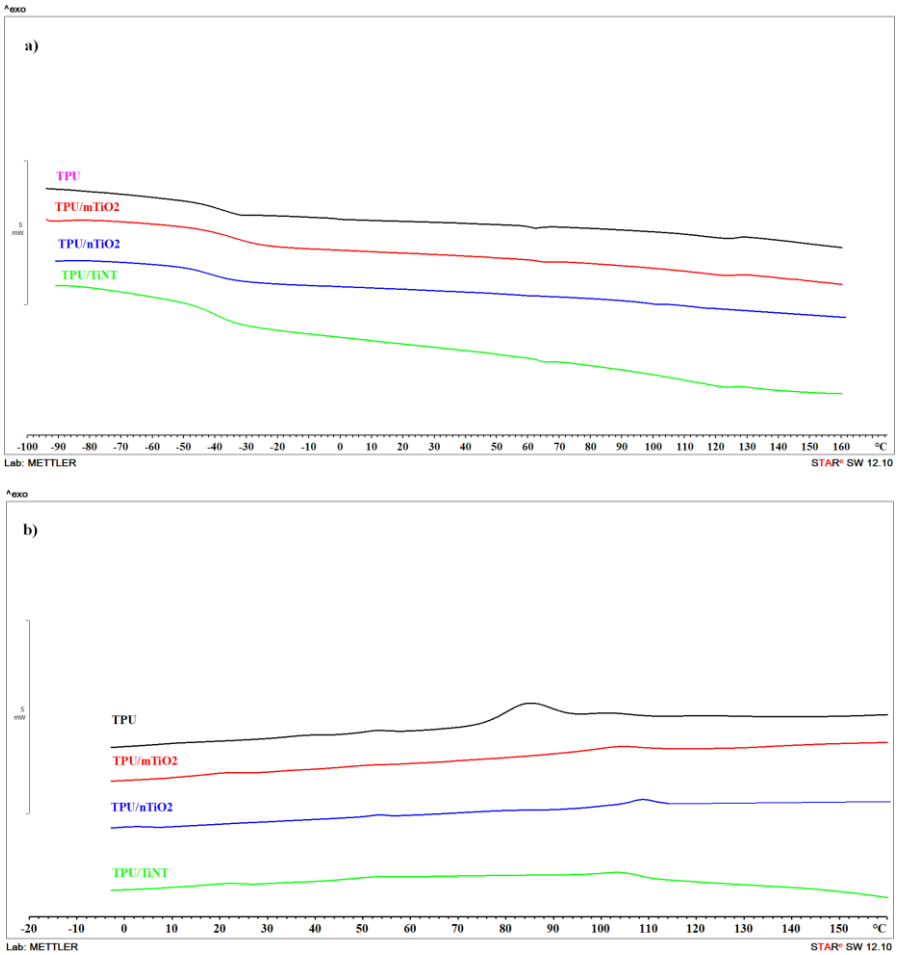
Slika 12. TGA analizator Q500, TA Instruments

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je instrumentalna tehnika koja se koristi za karakterizaciju toplinskih svojstava materijala u koja su uključena, staklište (T_g), kristalište (T_c) i talište materijala (T_m).

Uvid u morfološku strukturu i fazne prijelaze u čistom TPU-u i TPU/TiO_2 vlaknastom matu dobiven je iz DSC krivulja prikazanih na slici 13, a vrijednosti dobivene iz DSC krivulja prikazane su u tablici 1 . Endotermni i egzotermni prijelazi na krivuljama ukazuju na djelomičnu kristalastu strukturu TPU. Na slici 13 prikazane su DSC krivulje zagrijavanja (slika 13 a) i hlađenja (slika 13 b) za čisti TPU i TPU/TiO_2 vlaknasti mat s dodatkom mikro i nano TiO_2 te TiO_2 nanocijevima (TiNT).



Slika 13. DSC krivulje zagrijavanja (a) i hlađenja (b) za TPU i TPU/TiO2 vlaknasti mat.

Na DSC krivulji zagrijavanja na temperaturi od -40,2 °C javlja se prijelaz vezan za staklište (T_g) mekog segmenta TPU-a dok se na višim temperaturama javljaju dva endotermna prijelaza koja odgovaraju taljenju niskouređenih domena tvrdog segmenta (T_{m1} na 62,1 °C) i taljenju visokouređenih domena tvrdog segmenta (T_{m2} na 122,5 °C). [54,55]

Dodatkom 0,5 mas % mikro TiO_2 i TiNT u TPU dolazi do neznatnog pomaka staklišta mekog segmenta na više temperature što ukazuje na smanjenje pokretljivosti mekog segmenta dodatkom TiO_2. Dok se dodatkom nano TiO_2 T_g pomiče na niže temperature u odnosu na čisti TPU i TPU mikro vlaknasti mat te TPU/TiNT vlaknasti mat kao posljedica veće odijeljenosti između mekog i tvrdog segmenta u TPU-u dodatkom nano punila.

Kod TPU/TiO_2 vlaknastog mata u koji je dodano nanopunilo dolazi do sniženja temperature taljenja u odnosu na čisti TPU (s 62,1° C na 60,2° C) što se može dovesti u vezu s manjim stupnjem uređenosti mekog segmenta dodatkom nano punila. Dodatak mikropunila i nanocijevi povisuje temperaturu taljenja niskouređenog segmenta (sa 62,1° C na 65,0° C i 65,1° C) zbog veće sređenosti.

Temperatura taljenja visokouređenih domena se snizuje dodatkom svih punila. Ovakvo ponašanje može se dovesti u vezu s narušavanjem strukture koja ima za posljedicu manje uređenu strukturu tvrdog segmenta.

Kristalište se znatno povisilo dodatkom mikropunila i nanocijevi (sa 84,7 °C na 103,8 °C) što ukazuje na bržu kristalizaciju u odnosu na TPU/nTiO_2 vlaknasti mat kod kojeg kristalizacija započinje na nižoj temperaturi u odnosu na čisti TPU i TPU/mTiO_2 te TPU/TiNT (sa 84,7 °C na 53,4 °C).

Tablica 1. Prikaz vrijednosti dobivenih DSC tehnikom

Uzorak	T_g (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_c (°C)
TPU	-40,2	62,1	122,5	84,7
TPU/mTiO_2	-39,0	65,1	121,7	103,8
TPU/nTiO_2	-41,4	60,2	100,9	53,4
TPU/TiNT	-39,7	65,0	121,6	103,8

T_g- staklište

T_{m1}- taljenje niskouređenih domena tvrdog segmenta

T_{m2}- taljenje visokouređenih domena tvrdog segmenta

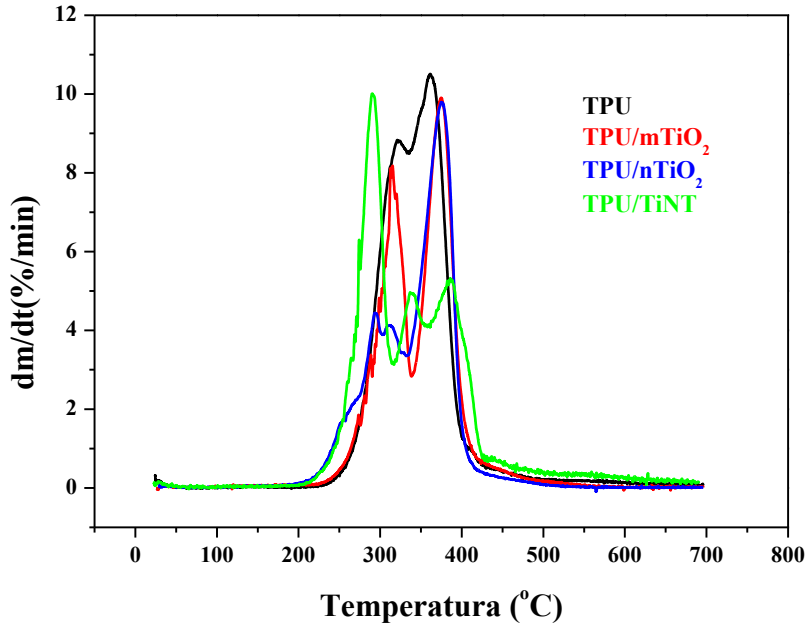
T_c- kristalište

4.2. Rezultati termogravimetrijske analize

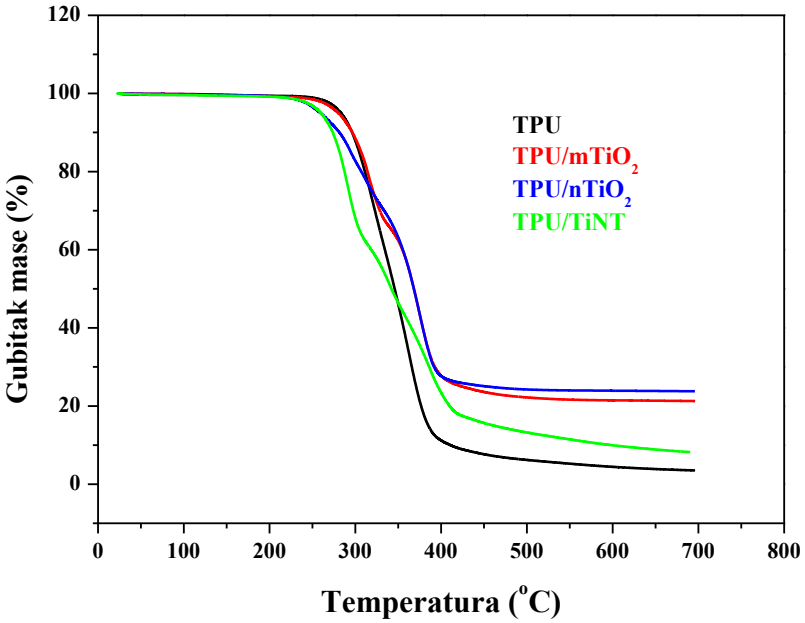
Termogravimetrija je proces u kojem se polimer razgrađuje u prisutnosti topline, te dolazi do pucanja veza unutar molekula. Pri kontroliranom toplinskom programu dolazi do gubitka mase uzorka u funkciji temperature.

U cilju određivanja toplinske stabilnosti TPU-a i TPU/TiO_2 vlaknastog mata provedena su termogravimetrijska (TG) i derivativno termogravimetrijska (DTG) mjerenja.
Iz rezultata je vidljivo da se toplinska razgradnja TPU-a odvija se u dva stupnju razgradnje, prvi stupanj razgradnje s temperaturom početka razgradnje na 283,2 ^oC i maksimalnom brzinom razgradnje na temperaturi od 320,9 ^oC vezan je za razgradnju tvrdog segmenta, dok je drugi stupanj razgradnje s maksimalnom brzinom razgradnje na temperaturi od 361,2 ^oC vezan za razgradnju mekog segmenta u TPU-u (slika 14 i 15) . Karakteristične vrijednosti dane su u tablici 2.

Lee i ostali autori termogravimetrijskom tehnikom istraživali su toplinsku stabilnost poliuretana rezultati njihovog istraživanja pokazuju da se razgradnja odvija preko dva odvojena stupnja razgradnje. [56] Prvi stupanj razgradnje predstavlja razgradnju tvrdog segmenta, dok drugi stupanj razgradnje predstavlja razgradnju mekog segmenta.



Slika 14. Prikaz DTG krivulja za čisti TPU i TPU/TiO_2 vlaknasti mat



Slika 15. Prikaz TG krivulja za čisti TPU i TPU/TiO_2 vlaknasti mat

Tablica 2. Prikaz vrijednosti dobivenih s TGA tehnikom

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	T_{kon} (°C)	T_{max}^1 (°C)	T_{max}^2 (°C)	Ostatak nakon 700 °C (%)
TPU	283,2	388,4	320,9	361,2	3,59
TPU/mTiO₂	280,0	395,3	315,2	375,1	21,30
TPU/nTiO₂	259,5	393,8	293,7	375,0	23,84
TPU/TiNT	259,5	411,0	290,4	386,2	8,13

$T_{5\%}$- temperatura na kojoj se razgradilo 5% uzorka

T_{kon}- temperatura završetka razgradnje

T_{max}^1- temperatura maksimalne brzine razgradnje tvrdog segmenta

T_{max}^2- temperatura maksimalne brzine razgradnje mekog segmenta

Na osnovu podataka u tablici 2 za temperaturu početka razgradnje TPU-a vidljivo je da se dodatkom 0,5 mas % mikro- i nano-punila te nanocijevi značajno smanjuje temperaturu početka razgradnje TPU-a (s 283,2 °C na 280,0 °C kod mikropunila, na 259,5 °C kod nanopunila i kod nanocijevi na 259,5 °C) odnosno dolazi do smanjenja toplinske stabilnosti.

Smanjenje toplinske stabilnosti može se dovesti u vezu sa stvaranjem aglomerata unutar nanopunila i nanocijevi koji predstavljaju loše mjesto u strukturi vlakna i dolazi do pucanja veza odnosno brže razgradnje.

Razgradnja TPU-a završava na višim temperaturama dodatkom svih korištenih punila (s 388,4 ^{o}C na 395,3 ^{o}C s mikropunilom, na 393,8 ^{o}C s nanopunilom i s nanocijevima na 411,0 ^{o}C). Do ovakvog ponašanja može doći smještanjem punila u meki segment i pomaka završetka razgradnje na višu temperaturu razgradnje što je vidljivo na TG krivulji (slika 15). Iz TG krivulja također je vidljivo da se početak razgradnje mekog segmenta pomiče na više temperature dodatkom mikro- i nano-punila što ukazuje na povećanje toplinske stabilnosti mekog segmenta.

Iz maksimuma DTG krivulja koji definiraju temperaturu maksimalne brzine razgradnje prikazanih na slici 15 vidljivo je da se dodatkom 0,5 mas % mikro- i nano-punila te nanocijevi maksimum vezan za tvrdi segment pomiče prema višim temperaturama što ukazuje na sporiju razgradnju. Obrnuti rezultat dobiven je za maksimum mekog segmenta kod kojeg se maksimum pomiče na niže temperature dodatkom punila kao posljedica brže razgradnje. Ostatak nakon razgradnje je veći uz dodatak punila u odnosu na čisti TPU (s 3,59% na 21,30% s mikropunilom, s nanopunilom na 23,84% i s nanocijevima na 8,13%).

5. ZAKLJUČAK

- Elektropredenje je jednostavna, jedinstvena i jeftina tehnika kod koje se pomoću elektrostatičkih sila iz polimerne otopine ili taljevine dobivaju fina vlakna s visokim omjerom površine i volumena, podesivom poroznošću. Zbog tih svojstava postupak ima veliki potencijal za primjenu u inženjerstvu tkiva.

- Parametri otopine i procesa kao što su viskoznost, molekulska masa, koncentracija polimera u otopini, napon, udaljenost mlaznice od kolektora, vodljivost otopine itd. značajno utječu na morfologiju vlakana te se promjenom tih parametara dobivaju željena svojstva za određenu primjenu .

- Dodatak 0,5 mas % mikro TiO_2 i TiNT u TPU smanjuje pokretljivosti mekog segmenta.

- Dodatkom nano TiO_2 dolazi do veće odijeljenosti između mekog i tvrdog segmenta u TPU-u .

- TPU/TiO_2 vlaknasti mat s mikropunilom i nanocijevima pokazuje veću uređenost niskouređenih domena.

- Dodatak svih punila narušava strukturu visokouređenih domena u TPU-u

- Rezultati TGA mjerenja pokazali su da dolazi do smanjenja toplinske stabilnosti dodatkom 0,5 mas % mikro- i nano-punila te nanocijevi što se može dovesti u vezu sa stvaranjem aglomerata unutar punila koji predstavljaju loše mjesto u strukturi vlakna i dolazi do pucanja veza odnosno brže razgradnje.

5. LITERATURA

1. Ahn YC, Park SK, Kim GT, Hwang YJ, Lee CG, Shin HS, et al. Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. Curr Appl Phys 2006;6:1030–5.

2. Lannutti J, Reneker D, Ma T, Tomasko D, Farson D. Electrospinning for tissue engineering scaffolds. Mater Sci Eng C 2007;27:504–9.

3. Hunley MT, Long TE. Electrospinning functional nanoscale fibers: a perspective for the future. Polym Int 2008;57:385–9.

4. Reneker DH, Yarin AL. Electrospinning jets and polymer nanofibers. Polymer 2008;49: 2387–425.

5. Yarin AL, Zussman E. Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers. Polymer 2004;45:2977–80.

6. Dosunmu OO, Chase GG, Kantaphinan W, Reneker DH. Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface. Nanotechnology 2006;17: 1123–7.

7. Varabhas JS, Chase GG, Reneker DH. Electrospun nanofibers from a porous hollow tube. Polymer 2008;49:4226–9.

8. Pham QP, Sharma U, Mikos AG. Electrospun poly (ε-caprolactone) microfiber and multilayer nanofiber/microfiber scaffolds: characterization of scaffolds and measurement of cellular infiltration. Biomacromolecules 2006;7:2796–805.

9. Taylor GI. Electrically Driven Jets. Proc R Soc Lond, A Math Phys Sci, (1934–1990),

1969;313, 453-75.

10. Formhals,A.Process and apparatus for preparing artifical threads.U.S. Patent No.1, 1934;

975:504.

11. Vonnegut B, Newbauer RL. Production of monodisperse liquid particles by electrical atomization. J Colloid Sci 1952;7:616–22.

12. Drozin VG. The electrical dispersion of liquids as aerosols. J Colloid Sci 1955;10:158–64. Duan B, Dong C, Yuan X, Yao K. Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly(ethylene oxide). J Biomater Sci Polym Ed 2004;15:797–811.

13. Simons HL. Process and Apparatus for Producing Patterned Nonwoven Fabrics. US patent 3, 280, 229, 1966.

14. http://www1.lehigh.edu/sites/default/files/media/resolve15kundu.jpg

15. http://ppl.ippt.gov.pl/images/electrospinning.jpg

16. Yarin AL, Koombhongse S, Reneker DH. Bending instability in electrospinning of nanofibers. J Appl Phys 2001;89:3018–26.

17.http://33.media.tumblr.com/6ca2d33077271f962d84c5fc250b75c7/tumblr_inline_nby73jtP

2B1sue702.jpg

18. Chong EJ, Phan TT, Lim IJ, Zhang YZ, Bay BH, Ramakrishna S, et al. Evaluation of electrospun PCL/gelatin nanofibrous scaffold for wound healing and layered dermal

reconstitution. Acta Mater 2007;3:321–30.

19. Li D, Xia Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel. Adv Mater 2004;16: 1151–70.

20. Deitzel JM, Kleinmeyer J, Harris D, Tan NCB. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. Polymer 2001;42:261–72.

21. Haghi AK, Akbari M. Trends in electrospinning of natural nanofibers. Phys Status Solidi 2007;204:1830–4.

22. Sukigara S, Gandhi M, Ayutsede J, Micklus M, Ko F. Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning—part 1:processing parameters and geometric properties. Polymer 2003;44:5721–7.

23. Jun Z, Hou H, Schaper A, Wendorff JH, Greiner A. Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning — influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. e-Polym 2003;9:1–9.

24. Deitzel JM, Kleinmeyer J, Harris D, Tan NCB. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. Polymer 2001;42:261–72.

25. Tan SH, Inai R, Kotaki M, Ramakrishna S. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. Polymer 2005b;46:6128–34.

26. Burger C, Hsiao BS, Chu B. Nanofibrous marterials and their applications. Annu Rev Mater Res 2006;36:333–68.
327–39.

27. Doshi J, Reneker DH. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. J Electrost 1995;35:151–6.

28. Hohman MM, Shin M, Rutledge G, Brenner MP. Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications. Phys Fluids 2001;13:2221–36.

29. Fong H, Chun I, Reneker DH. Beaded nanofibers formed during electrospinning. Polymer 1999;40:4585–92.

30. Hayati I, Bailey AI, Tadros TF. Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids. 1. Effect of electric-field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. J Colloid Interface Sci 1987;117:205–21.

31. Zong X, Kim K, Fang D, Ran S, Hsiao BS, Chu B. Structure and process relationship of electrospun bioadsorbable nanofiber membrane. Polymer 2002a;439:4403–12.

32. Zuo WW, Zhu MF, Yang W, Yu H, Chen YM, Zhang Y. Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. Polym Eng Sci 2005;45:704–9.

33. Reneker DH, Chun L. Nanometre diameters of polymer, produced by electrospinning. Nanotechnology 1996;7:216–23.

34. Demir MM, Yilgor I, Yilgor E, Erman B. Electrospinning of polyurethane fibers. Polymer 2002;43:3303–9.

35. Buchko CJ, Chen LC, Shen Y, Martin DC. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. Polymer 1999;40: 7397–407.

36. Megelski S, Stephens JS, Chase DB, Rabolt JF. Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. Macromolecules 2002;35:8456–66.

37. Yordem OS, Papila M, Menceloğlu YZ. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: an investigation by response surface methodology. Mater Des 2008;29:34–44.

38. Wannatong L, Sirivat A, Supaphol P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. Polym Int 2004;53:1851–9.

39. Zuo WW, Zhu MF, Yang W, Yu H, Chen YM, Zhang Y. Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. Polym Eng Sci 2005;45:704–9.

40. Doshi J, Reneker DH. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. J Electrost 1995;35:151–6.

41. Fong H, Liu WD, Wang CS, Vaia RA. Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6-montmorillonite nanocomposite. Polymer 2002;43:775–80.

42. Li D, Ouyang G, McCann JT, Xia Y. Collecting electrospun nanofibers with patterned electrodes. Nano Lett 2005b;5:913–6.

43. Jalili R, Hosseini SA, Morshed M. The effects of operating parameters on the morphology of electrospun polyacrilonitrile nanofibres. Iran Polym J 2005;14:1074–81.

44. Casper CL, Stephens JS, Tassi NG, Chase DB, Rabolt JF. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity andmolecular weight in theelectrospinning process. Macromolecules 2004;37:573–8.

45. Fuishima, A., Zhanog, X., Tryk, D.A., TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena Surf. Sci. Rep. 2008; 63: 515-582.

46. Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Ch.* 2004;32 : 33-177.

47. Chen X, Mao S.S.,Titanium dioxide nanomaterials:synthesis, properties, modification and aplications.Chem.Rev. 2007;107 : 2891-2959).

48. Chemseddine, A., Moritz, T., Nanostructuring titania: control over nanocrystal structure, size, shape and organization. Eur. J. Inorg. Chem. 1999; 2: 235-245.

49. Kim, K.D., Kim, S.H., Kim, H.T., Applaing the Taguchi method to the optimatization fot the synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolisis of TEOT in micelles. Colloids Surf.A 2005; 254: 99-105

50. Wu, J.M., Zhang, T.W., Zeng, Y.W., Hayakawa, S., Tsuru, K., Osaka, A., Large-scale preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity. Langmuir 2005; 21: 6995.

51. Seifried, S., Winterer, M., Hahn, H., Nanocrystalline titania films and particles by chemical vapor synthesis. Chem. Vap. Deposition 2000; 6 : 239-244.

52.Pradhan, S.K., Reucroft, P.J., Yang, F., Dozier, Growth of TiO_2 nanorods by metalorganic chemical vapor deposition. A., J. Cryst. Growth 2003;256: 83-88.

53. Wu, D., Long, M., Zhou, J., Cai, W., Zhu, X., Chen, C., Wu, Y.,Synthesis and and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO_2 through a facile approach. Surf. Coat. Tech. 2009;203 : 3728-3733.

54.Seefried, C.G, Koleske ,J.V., Critchfield, F.E., Thermoplastic urethane elastomers. II. Effects of variations in hard-segment concentration. J.Appl.Polym.Sci. 1975; 19: 2503

55. Ng H.N., Alegrezza A.E., R.W. Seymour, S.L. Cooper, Effect of segment size and polydispersity on the properties of polyurethane block polymers Polymer 1973;14 :255

56. Lee H. K., Ko S.W., Structure and thermal properties of polyether polyurethaneurea elastomers J.Appl.Polym.Sci., 1993; 50 :1269-1280.

6. ŽIVOTOPIS

Rođen sam u Splitu 6. prosinca 1992. godine. Osnovnu školu sam završio u Tučepima. Nakon osnovne škole završavam opću gimnaziju u Makarskoj. Nakon toga upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala u Zagrebu.