



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD

INŽENJERSTVO MATERIJALA

**FUNKCIONALNI MATERIJALI NA BAZI ELEKTROSPINOVANIH
NANOVLAKANA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: prof. dr Branka Pilić

Kandidat: MSc Aleksandra Miletić

Novi Sad, 2019. godine

Univerzitet u Novom Sadu

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET**

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Aleksandra Miletić
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	Prof. dr Branka Pilić, redovni professor
Naslov rada: NR	Funkcionalni materijali na bazi elektrospinovanih nanovlakana
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski / Engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Autonomna pokrajina Vojvodine
Godina: GO	2019
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad

Fizički opis rada: FO	poglavlja 8; strana 113, slika 63; tabela 30; referenci 193
Naučna oblast: NO	Tehničko-tehnološke nauke
Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	funkcionalni materijali, elektrospining tehnika, kozmetika, filtracija, senzori, aktivna ambalaža
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad
Važna napomena: VN	-
Izvod: IZ	Funkcionalni materijali na osnovu elektrospinovanih nanovlakana nalaze sve veću primenu u raznim oblastima industrije: biomedicina, farmacija, senzori, filtracija, ambalaža itd. Elektrospining tehnika je jedna od metoda za dobijanje materijala na osnovu nanovlakana iz polimernih rastvora korišćenjem visokog napona. Korišćenje elektrospining tehnike ima brojne prednosti u odnosu na konvencionalne tehnike, pre svega zbog lakoće inkorporacije aktivne komponente u polimernu matricu, a i specifične morfologije i 3D strukture, jer usled nanometarskih dimenzija, vlakna imaju veliki odnos specifične površine i zapremine i poroznosti, samim tim veliku kontaktnu površinu sa supstratima, reaktivnim agensima i mikroorganizmima. Zbog proizvodnje materijala na nanonivou, aktivna komponenta se fino dispergije u polimernoj matrici i time se obezbeđuje bolja aktivnost ovih materijala. Za razliku od konvencionalnih filmova, funkcionalni materijali na osnovu elektrospinovanih nanovlakana su aktivni po celoj zapremini. Cilj ove doktorske disertacije bio je optimizacija procesnih parametara elektrospininga i validacija aktivnosti funkcionalnih materijala za različite primene,

	<p>što je postignuto pravilnim odabirom materijala i aktivnih komponenti, optimizacijom sastava materijala, karakterizacijom materijala adekvatnim metodama i validacijom aktivnosti materijala. Razvijeni su materijali za primenu u oblasti kozmetike, ambalaže, filtracije, senzora, stomatologije i provodnih materijala, čija je aktivnost verifikovana u laboratorijskim uslovima (TRL 4).</p>
<p>Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP</p>	26.10.2017.
<p>Datum odbrane: DO</p>	
<p>Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO</p>	<p>predsednik: dr Jaroslava Budinski – Simendić, redovni profesor, Tehnološki fakulteta Novi Sad mentor: dr Branka Pilić, redovni profesor, Tehnološki fakulteta Novi Sad član: dr Ivan Ristić, docent, Tehnološki fakulteta Novi Sad član: dr Milan Vraneš, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakulteta Novi Sad član: dr Jasna Stajić-Trošić, naučni savetnik, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd</p>

University of Novi Sad
Faculty of Technology Novi Sad
Key word documentation

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	PhD thesis
Author: AU	Aleksandra Miletić
Mentor: MN	Branka Pilić, PhD, full professor, Faculty of Technology Novi Sad
Title: TI	Functional materials based on electrospun nanofibers
Language of text: LT	Serbian (latinic)
Language of abstract: LA	eng. / srp.
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	AP Vojvodina
Publication year: PY	2019
Publisher: PU	author reprint
Publication place: PP	Bulevard cara Lazara 1, Novi Sad

Physical description: PD	chapters 8; pages 113; figures 63; tables 30; references 193
Scientific field SF	Technological Engineering
Scientific discipline SD	Materials Engineering
Subject, Key words SKW	functional materials, electrospinning, cosmetics, filtration, sensors, active packaging
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Novi Sad, Bulevard cara Lazara 1, Novi Sad
Note: N	
Abstract: AB	<p>Functional materials based on electrospun nanofibers are increasingly used in various fields of industry: biomedicine, pharmacy, sensors, filtration, packaging, etc. Electrospinning technique is one of the methods for obtaining nanofibers from polymer solutions using high voltage. The use of electrospinning technique has many advantages over conventional techniques, primarily because of the ease of incorporation of the active component into the polymer matrix, as well as the specific morphology and 3D structure, because due to the nanometer dimensions, the fibers have a large ratio of specific surface area to volume and porosity, and thus a high contact surface with substrates, reactive agents, and microorganisms. Due to the production of materials at the nanoscale, the active component is finely dispersed within the polymer matrix, thereby ensuring better activity of these materials. Unlike conventional films, functional materials based on electrospun nanofibers are active throughout the volume. The aim of this PhD thesis was to optimize the electrospinning process parameters and validate the activity of functional materials for various applications, which was achieved by proper selection of materials and active components, optimization of material composition,</p>

	<p>characterization of materials by appropriate methods and validation of material activity. Materials have been developed for use in the fields of cosmetics, packaging, filtration, sensors, dentistry and conductive materials, the activity of which has been verified under laboratory conditions (TRL 4).</p>
<p>Accepted on Senate on: AS</p>	<p>26.10.2019.</p>
<p>Defended: DE</p>	
<p>Thesis Defend Board: DB</p>	<p>president: Jaroslava Budinski-Simendić, PhD, Full professor, Faculty of Technology Novi Sad mentor: Branka Pilić, PhD, Full professor, Faculty of Technology Novi Sad member: Ivan Ristić, PhD, Assistant professor, Faculty of Technology Novi Sad member: Milan Vraneš, PhD, Associate professor, Faculty of Sciences Novi Sad member: Jasna Stajić-Trošić, PhD, Research fellow, Institute for chemistry, technology and metalurgy</p>

Sadržaj

<u>Spisak slika</u>	i
<u>Spisak tabela</u>	a
<u>1. Uvod</u>	1
<u>2. Ciljevi istraživanja</u>	2
<u>3. Pregled literature</u>	3
<u>3.1. Funkcionalni materijali na osnovu polimera</u>	3
<u>3.2. Elektrospining tehnika</u>	4
<u>3.3. Parametri elektrospining procesa</u>	5
<u>3.3.1. Parametri rastvora</u>	5
<u>3.3.2. Procesni parametri</u>	6
<u>3.3.3. Konstrukcioni parametri</u>	7
<u>3.3.4. Parametri sredine</u>	8
<u>3.4. Prednosti i nedostaci elektrospining tehnike</u>	8
<u>3.5. Primena funkcionalnih materijala dobijenih elektrospiningom</u>	10
<u>3.5.1. Elektrospining nanovlakna u kozmetici, biomedicini i farmaciji</u>	10
<u>3.5.2. Elektrospinovana nanovlakna za primenu u stomatologiji</u>	11
<u>3.5.3. Elektrospining nanovlakna za primenu u ambalaži</u>	11
<u>3.5.4. Senzori</u>	12
<u>3.5.5. Filtracija</u>	12
<u>3.5.6. Provodni materijali</u>	13
<u>4. Materijali i metode</u>	15
<u>4.1. Spisak hemikalija</u>	15
<u>4.2. Metode karakterizacije</u>	17
<u>4.2.1. Metode za karakterizaciju morfologije funkcionalnih materijala</u>	17
<u>4.2.2. Metoda za ispitivanje hemijske strukture funkcionalnih materijala</u>	17
<u>Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom - FTIR</u>	17
<u>4.2.3. Metoda za određivanje kristalnih svojstava funkcionalnih materijala</u>	18
<u>Širokougaona rentgenska kristalografija - WAXS</u>	18
<u>4.2.4. Metoda za određivanje viskoznosti rastvora</u>	18
<u>Rotaciona viskozimetrija</u>	18
<u>4.2.5. Metode za određivanje toplotnih svojstava funkcionalnih materijala</u>	18
<u>4.2.6. Metoda za određivanje mehaničkih svojstava funkcionalnih materijala</u>	19

4.2.7.	<i>Metoda za određivanje površinskih svojstava funkcionalnih materijala</i>	19
4.2.8.	<i>Metode za validaciju aktivnosti funkcionalnih materijala</i>	20
5.	Rezultati i diskusija	24
5.1.	<u>Optimizacija parametara elektrospininga za dobijanje nanovlakana na osnovu različitih polimera</u>	24
5.2.	<u>Funkcionalni biomaterijali poboljšanih mehaničkih svojstava</u>	35
5.2.1.	<i>Priprema uzoraka elektrospining metodom</i>	35
5.2.2.	<i>Analiza morfologije funkcionalnih materijala</i>	36
5.2.3.	<i>Mehanička svojstva funkcionalnih materijala</i>	37
5.2.4.	<i>Toplotna svojstva funkcionalnih materijala</i>	39
5.2.5.	<i>Površinska svojstva funkcionalnih materijala</i>	41
5.3.	<u>Funkcionalni materijali za primenu u kozmetici</u>	43
5.3.1.	<i>Priprema uzoraka elektrospining metodom</i>	43
5.3.2.	<i>Analiza morfologije pripremljenih funkcionalnih materijala</i>	44
5.3.3.	<i>Analiza hemijske strukture</i>	46
5.3.4.	<i>Mehanička svojstva funkcionalnih materijala</i>	47
5.3.5.	<i>Toplotna svojstva funkcionalnih materijala</i>	48
5.3.6.	<i>Antioksidativna aktivnost funkcionalnih materijala</i>	50
5.4.	<u>Funkcionalni materijali za održavanje higijene usne duplje</u>	52
5.4.1.	<i>Priprema uzoraka elektrospiningom</i>	52
5.4.2.	<i>Morfološke karakteristike funkcionalnih materijala</i>	53
5.4.3.	<i>Analiza hemijske strukture funkcionalnih materijala</i>	53
5.4.4.	<i>Toplotna svojstva materijala</i>	54
5.4.5.	<i>Mehanička svojstva funkcionalnih materijala</i>	55
5.4.6.	<i>Antioksidativna aktivnost funkcionalnih materijala</i>	56
5.5.	<u>Materijali na osnovu nanovlakana za ojačanje dentalnog cementa</u>	57
5.5.1.	<i>Priprema uzoraka elektrospining metodom</i>	57
5.5.2.	<i>Analiza hemijske strukture</i>	57
5.5.3.	<i>Morfologija materijala funkcionalnih materijala</i>	58
5.5.4.	<i>Mehanička svojstva funkcionalnih materijala</i>	59
5.5.5.	<i>Toplotna svojstva funkcionalnih materijala</i>	60
5.6.	<u>Funkcionalni materijali sa antimikrobnim svojstvima</u>	62
5.6.1.	<i>Priprema uzoraka elektrospining metodom</i>	62
5.6.2.	<i>Određivanje viskoznosti rastvora za elektrospining</i>	62

5.6.3.	<i>Morfološke karakteristike materijala</i>	62
5.6.4.	<i>Mehanička svojstva funkcionalnih materijala</i>	63
5.6.5.	<i>Toplotna svojstva funkcionalnih materijala</i>	63
5.6.6.	<i>Antimikrobna svojstva funkcionalnih materijala</i>	64
5.7.	<u>Funkcionalni materijali za primenu u aktivnoj ambalaži</u>	66
5.7.1.	<i>Dizajn eksperimenta</i>	66
5.7.2.	<i>Priprema uzoraka elektrospiningom</i>	67
5.7.3.	<i>Karakterizacija funkcionalnih materijala pre upotrebe</i>	67
5.7.4.	<i>Karakterizacija materijala nakon upotrebe</i>	70
5.7.5.	<i>Testiranje održivosti upakovanog proizvoda</i>	73
5.7.6.	<u>Zaključak</u>	75
5.8.	<u>Funkcionalni materijali za primenu u filtraciji otpadnih voda</u>	76
5.8.1.	<i>Priprema uzoraka elektrospining metodom</i>	76
5.8.2.	<i>Morfološke karakteristike materijala na osnovu celuloze acetata</i>	77
5.8.3.	<i>Analiza hemijske strukture</i>	79
5.8.4.	<i>Mehanička svojstva materijala na osnovu celuloze acetata</i>	80
5.8.5.	<i>Ispitivanje moći adsorpcije boje</i>	81
5.8.6.	<u>Zaključak</u>	82
5.9.	<u>Senzori za vlagu na osnovu funkcionalnih materijala dobijenih elektrospiningom</u>	83
5.9.1.	<i>Priprema uzoraka elektrospining metodom</i>	83
5.9.2.	<i>Morfološke karakteristike senzora</i>	83
5.9.3.	<i>Analiza hemijske strukture funkcionalnih materijala</i>	85
5.9.5.	<i>Toplotna svojstva materijala</i>	86
5.9.6.	<i>Ispitivanje aktivnosti nanovlakana</i>	88
5.9.7.	<u>Zaključak</u>	90
5.10.	<u>Senzori za Fe³⁺ jone na osnovu funkcionalnih materijala dobijenih elektrospiningom</u>	91
5.10.1.	<i>Priprema materijala elektrospiningom</i>	91
5.10.2.	<i>Ispitivanje aktivnosti materijala</i>	91
5.10.3.	<i>Zaključak</i>	93
5.11.	<u>Provodni materijali na osnovu elektrospinovanih nanovlakana</u>	94
5.11.1.	<i>Priprema uzoraka elektrospining metodom</i>	94
5.11.2.	<i>Morfologija pripremljenih nanokompozitnih provodnih materijala</i>	95

<u>5.11.3.</u>	<u><i>Toplotna svojstva provodnih materijala</i></u>	98
<u>5.11.4.</u>	<u><i>Mehanička svojstva</i></u>	99
<u>6.</u>	<u>Zaključci</u>	101
<u>7.</u>	<u>Literatura</u>	103
<u>8.</u>	<u>Prilog</u>	113

Spisak slika

Slika 1. Šematski prikaz elektrospining sistema	4
Slika 2. Formiranje Taylor-ovog konusa	5
Slika 3. Uticaj viskoziteta na proces formiranja nanovlakana	6
Slika 4. Konstrukcije mlaznica za elektrospining	7
Slika 5. Različite konstrukcije kolektora koji se koriste u elektrospining procesu a) pločasti kolektor, b) paralelne electrode, c) rotirajući disk, d) rotirajući valjak i e) mrežasti kolektor	8
Slika 6. Kozmetička maska za lice na osnovu elektrospिनovanih nanovlakana	10
Slika 7. Funkcionalan višeslojni materijal na osnovu elektrospिनovanih nanovlakana za tretman desni	11
Slika 8. Prikaz procesa filtracije kroz membranu na osnovu nanovlakana	13
Slika 9. Mikrografije materijala na osnovu nanovlakana od poli(vinil alkohola) a) pre upotebe, b) nakon filtracije duvanskog dima, c) nakon filtracije dima od sagorevanja otada i d) izduvnih gasova automobila	13
Slika 10. SEM mikrografije materijala na osnovu PLA dobijenih elektrospiningom rastvora različitih koncentracija a) 8% PLA, b) i c) 10% PLA, d) 12% PLA	25-26
Slika 11. a) PLA-2%PEG (1700 μ l/h, 15 cm, 11 kV), b) PLA-THF (2000 μ l/h, 15 cm, 11,5 kV), c) i d) PLA-DMSO (2000 μ l/h, 15 cm, 11 kV), e) PLA-THF film i f) PLA-2%PEG film	27-28
Slika 12. SEM mikrografije materijala dobijenih elektrospiningom rastvora želatina različitih koncentracija korišćenjem različitih procesnih parametara a), b) i c) 15% Gel, d) i e) 16% Gel, f), g) i h) 17% Gel i i) 20% Gel	30-32
Slika 13. SEM mikrografije materijala dobijenih elektrospiningom rastvora celuloze acetata različitog sastava	33
Slika 14. SEM fotografije nanokompozitnih materijala a) PLA, b) PLA- 1%R812, c) PLA-2%200F, d) PLA-5%R812 i e) PLA-5%200F	36-37
Slika 15. Mehanička svojstva materijala na osnovu PLA sa dodatkom SiO ₂ nanočestica tipa R812	38
Slika 16. DSC termogrami a) poređenje nanokompozita sa istim udelom nanočestica različitog tipa sa toplotnim svojstvima PLA i b) porđenje toplotnih svojstava materijala iz serije sa dodatkom SiO ₂ R812	39-40
Slika 17. SEM mikrografije a) nanovlakana na osnovu PLA i b) nanovlakana na osnovu PVP-a	44
Slika 18. SEM mikrografija of biokompozitnih nanovlakana a) PLA + 10 mas.% ulja semenki nara i b) PLA + 5 mas.% ulja pasjeg trna	45
Slika 19. SEM mikrografije biokompozitnih nanovlakana a) PVP sa dodatkom 10mas.% ulja pasjeg trna, b) PVP sa dodatkom 5 mas.% ulja semenki nara i c) PVP sa dodatkom 10mas.% smeše ulja semenki nara i ekstrakta fermentisanog soka nara (odnos aktivnih komponenti 1:1)	45-46
Slika 20. IC spektri funkcionalnih materijala a) na osnovu PLA, b) na osnovu PVP	47
Slika 21. Termogrami materijala na osnovu PVP-a	49
Slika 22. SEM mikrografije uzoraka na osnovu PLA sa dodatkom a) smeše etarskih ulja žalfije i rtanjskog čaja u odnosu 70:30, b) 10 mas.% etarskog ulja žalfije i c) 5 mas.% etarskog ulja rtanjskog čaja	53
Slika 23. Poređenje IC spektara čistog PVP-a sa a) kompozitnim materijalima sa dodatkom čistih etarskih ulja žalfije i rtanjskog čaja i b) kompozitnim	54

materijalima sa dodatkom smeše etarskih ulja žalfije i rtajskog čaja u različitim odnosima	
Slika 24. Poređenje DSC termograma materijala na osnovu PVP-a sa dodatkom 5 i 10 mas.% etarskog ulja rtajskog čaja	55
Slika 25. Mehanička svojstva materijala na osnovu poli(vinil-pirolidona) za primenu u higijeni usne duplje	56
Slika 26. IC spektri dentalnog cementa nakon 24 h (crvena linija) i nakon 14 dana kondicioniranja (crna linija)	58
Slika 27. SEM mikrografija poprečnog preseka uzoraka ispitivanih 24 h nakon pripreme a) DC-PA8-DC i b) DC-PA16-DC	58
Slika 28. SEM mikrografije uzoraka ispitivanih nakon 14 dana kondicioniranja u fiziološkom rastvoru a) DC-PA8-DC i b) DC-PA16-DC	59
Slika 29. Poređenje mehaničkih svojstava nakon 24 h i nakon 14 dana kondicioniranja u fiziološkom rastvoru a) dubina prodiranja i b) napon	60
Slika 30. Toplotna svojstva materijala na osnovu PA nanovlakana	60
Slika 31. DSC termogrami serije uzoraka ispitivanih a) 24 h nakon pripreme i b) nakon 14 dana kondicioniranja u fiziološkom rastvoru na 37 °C	61
Slika 32. SEM mikrografija nanovlakana dobijenih elektrospiningom rastvora PLA sa udelom etarskog ulja čajnog drveta od 5 mas.%	63
Slika 33. Toplotna svojstva funkcionalnih materijala na osnovu PLA sa dodatkom etarskog ulja čajnog drveta	64
Slika 34. Stepem redukcije broja ćelija korišćenjem funkcionalnih materijala	64
Slika 35. Upakovano parče kobasice sa aktivnom podlogom na osnovu pripremljenog funkcionalnog materijala	66
Slika 36. Upakovani uzorci u rashladnoj vitrini	67
Slika 37. SEM mikrografije materijala nakon pripreme a) PLA + etarsko ulje kleke, b) PLA + etarsko ulje crnog kima i c) PLA + etarsko ulje majčine dušice	68
Slika 38. FTIR spektri materijala na osnovu PLA dobijeni elektrospiningom rastvora sa dodatkom a) etarskog ulja crnog kima i b) etarskog ulja komorača	69
Slika 39. DSC termogrami funkcionalnih materijala na osnovu PLA sa dodatkom etarskih ulja	70
Slika 40. Fotografije funkcionalnih materijala nakon upotrebe	70
Slika 41. Mikrografije materijala nakon 28 dana korišćenja u sistemu aktivne ambalaže a) PLA + etarsko ulje kleke, b) PLA + etarsko ulje crnog kima i c) PLA + etarsko ulje majčine dušice	71
Slika 42. IC spektri funkcionalnih materijala na osnovu PLA sa dodatkom etarskog ulja majčine dušice tokom testa održivosti kobasice	72
Slika 43. Poređenje IC spektara materijala na osnovu PLA pre i nakon ispitivanja i IC spektar ekstrahovane supstance	72
Slika 44. DSC termogrami materijala nakon pripreme i nakon upotrebe u sistemu aktivne ambalaže a) na osnovu čistog PLA, b) na osnovu PLA sa dodatkom etarskog ulja majčine dušice	73
Slika 45. Praćenje promene boje praćenjem odnosa R570/R650	74
Slika 46. Praćenje promene boje kod kobasice pakovane u aktivnu ambalažu na osnovu PLA sa dodatkom etarskog ulja komorača a) dan 0, b) dan 7, c) dan 14, d) dan 21 i e) dan 28	74
Slika 47. Rezultati ispitivanja lipidne oksidacije kobasice	75
Slika 48. Mikrografije ispitivanih materijala dobijenih elektrospiningom rastvora a) celuloze acetat, b) celuloze acetat sa 0,5 mas.% modMWCNT, c) celuloze acetat sa 2 mas.% modMWCNT, d) celuloze acetat sa 2 mas.% AU i	79

e) celuloze acetat sa 1 mas.% grafena	
Slika 49. Poređenje IC spektara funkcionalnih materijala na osnovu čiste celuloze acetata i a) materijala sa dodatkom modifikovanih MWCNT i b) materijala sa dodatkom grafena	80
Slika 50. Mehanička svojstva materijala na osnovu celuloze acetata	80
Slika 51. Procenat smanjenja koncentracije rastvora metilplavog usled adsorpcije korišćenjem različiti materijala na osnovu celuloze acetata	81
Slika 52. Mikrografije pripremljenih uzoraka a) čist PA, b) PA sa 0,5 mas.% jonske tečnosti i c) PA sa 1 mas.% jonske tečnosti	84
Slika 53. SEM mikrografije nanovlakana na osnovu a) čistog želatina, b) želatina sa dodatkom 5 mas.% jonske tečnosti i c) i d) želatina sa dodatkom 10 mas.% jonske tečnosti	85
Slika 54. Poređenje FTIR spektara a) serije uzoraka na osnovu poli(amida) i b) serije uzoraka na osnovu želatina sa dodatkom jonske tečnosti	85
Slika 55. WAXS kristalogrami za dobijene materijale a) serija uzoraka na osnovu poli(amida) i b) serija uzoraka na osnovu želatina	86
Slika 56. DSC termogrami serije materijala na osnovu a) poli(amida) i b) želatina	87
Slika 57. TGA krive serija materijala na osnovu a) poli(amida) i b) želatina	88
Slika 58. Uzorci na osnovu a) čistog želatina, b) želatina sa dodatkom 5 mas.% jonske tečnosti i c) želatina sa dodatkom 10 mas.% jonske tečnosti	89
Slika 59. Uzorak na osnovu PA sa dodatkom 5 mas.% jonske tečnosti	89
Slika 60. Uzorci materijala na osnovu PA nakon 30 min na različitim vlažnostima vazduha a) 0%, b) 26%, c) 56%, d) 100% i e) uzorci na kraju ispitivanja (nakon 6 sati)	90-91
Slika 61. Ispitivanje granice detekcije senzora na osnovu PA i želatina a) do koncentracije Fe ³⁺ jona od 0,02%, b) koncentracija Fe ³⁺ jona od 0,01% i c) sve ispitivane koncentracije	93
Slika 62. SEM mikrografije a) nanovlakana od čistog PLA b) nanokompozitnih nanovlakana na osnovu PLA sa 0,5 mas.% MWCNT i c) nanokompozitnih nanovlakana na osnovu PLA sa 3 mas.% MWCNT	96
Slika 63. TEM mikrografije a) nanovlakana od čistog PLA b) nanokompozitnih nanovlakana na osnovu PLA sa 0,5 mas.% MWCNT i c) nanokompozitnih nanovlakana na osnovu PLA sa 3 mas.% MWCNT	97

Spisak tabela

Tabela 1. Spisak hemikalija koje su korišćene u okviru istraživanja	15
Tabela 2. Viskoznost rastvora na osnovu PLA	24
Tabela 3. Viskoznost kompozitnih i rastvora dobijenih korišćenjem trokomponentnih rastvarača na osnovu PLA	26
Tabela 4. Viskoznost rastvora na osnovu želatina	29
Tabela 5. Viskoznost rastvora na osnovu celuloze acetata	33
Tabela 6. Procesni parametri elektrospininga	35
Tabela 7. Mehanička svojstva nanokompozita na osnovu PLA	
Tabela 8. Toplotna svojstva nanokompozitnih materijala	40
Tabela 9. Vrednosti uglja kvašenja za funkcionalne materijale na osnovu PLA	41-42
Tabela 10. Parametri rastvora i procesni parametri za dobijanje funkcionalnih materijala	43
Tabela 11. Srednji prečnik nanovlakana pripremljenih funkcionalnih materijala	46
Tabela 12. Mehanička svojstva funkcionalnih materijala	48
Tabela 13. Toplotna svojstva biokompozitnih materijala	49
Tabela 14. Rezultati ispitivanja antioksidativne aktivnosti funkcionalnih materijala	50
Tabela 15. Parametri rastvora i procesni parametri za dobijanje materijala za održavanje higijene usne duplje	52
Tabela 16. Temperature prelaska u staklasto stanje materijala na osnovu PVP	55
Tabela 17. Antioksidativna svojstva funkcionalnih materijala	56
Tabela 18. Dizajn uzoraka na osnovu dentalnog cementa	57
Tabela 19. Viskoznost pripremljenih rastvora	62
Tabela 20. Mehanička svojstva dobijenih materijala	63
Tabela 21. Spisak uzoraka sa procesnim parametrima	67
Tabela 22. Sastav rastvora i procesni parametri elektrospininga	76
Tabela 23. Smanjenje koncentracije početnog rastvora boje (%)	82
Tabela 24. Srednji prečnik nanovlakana sa standardnom devijacijom	84
Tabela 25. Toplotna svojstva pripremljenih materijala	88
Tabela 26. Parametri rastvora i elektrospining procesa pripremljenih materijala	91
Tabela 27. Procesni parametri za pripremu nanokompozitnih provodnih materijala	95
Tabela 28. Vrednosti za srednji prečnik vlakana dobijenih materijala	96
Tabela 29. Toplotna svojstva nanokompozitnih provodnih materijala	99
Tabela 30. Mehanička svojstva provodnih materijala	99

1. Uvod

Poslednjih godina intenzivno se radi na unapređenju svojstava postojećih i razvoju novih materijala na osnovu polimera koji sem dobrih mehaničkih, toplotnih, barijernih i drugih svojstava imaju odgovarajuću aktivnu funkciju. Tako nastaju funkcionalni materijali koji odgovaraju zahtevima modernog društva. Neki od funkcionalnih materijala nastaju iz realnih potreba za inovacijom u oblasti, kao što su npr. aktivni ambalažni materijali, koji vrše višestruku funkciju zaštite, očuvanja kvaliteta i produženja roka trajanja proizvoda. U oblasti biomedicine se od funkcionalnih materijala očekuje da sem zaštite ili potpore, obezbeđuju i aseptičnu sredinu, a u oblasti poljoprivrede da sem fizičke zaštite biljaka otpuštaju nutrijente u zemljište. Funkcionalni materijali su uglavnom rezultat inkorporacije aktivnih komponenata u polimernu matricu, pri čemu je potrebno pravilno definisati sastav materijala i tehnologiju proizvodnje. U današnje vreme, kada su tradicionalni polimerni materijali dobijeni iz naftnih sirovina u fokusu i vodi se kampanja protiv njihovog korišćenja, proizvođači su primorani da ih menjaju ekološki prihvatljivim alternativama. Svest potrošača o štetnosti određenih aktivnih komponenti koje su do sada korišćene, kao što su konzervansi, boje i sl., vraća upotrebu aktivnih komponenti prirodnog porekla u oblast materijala. Da bi odgovorili na sve potrebe potrošača, proizvođači se prilagođavaju promenom dizajnapostojećih materijala ili razvijaju potpuno nove materijale. Zajedno sa promenom koncepta korišćenja polimernih materijala i aktivnih komponenti, javlja se i potreba za novim tehnologijama prerade, jer tradicionalne tehnologije, poput brizganja i ekstruzije, imaju mnoge nedostatke, posebno u preradi prirodnih materijala. Osim toga, trend u strukturiranju materijala favorizuje „*bottom-up*“ pristup, odnosno građenje materijala sa nanonovoa na makronivo, čime se postižu mnogo bolja svojstva materijala. Relativno nova tehnika koja je svoju primenu našla u strukturiranju i proizvodnji funkcionalnih materijala jeste elektrospining (eng. *electrospinning*), čijim se korišćenjem dobijaju materijali na osnovu nanovlakana. Ovako strukturirani materijali imaju brojne prednosti u odnosu na tradicionalne materijale, što proizilazi iz specifične 3D strukture i velike dodirne površine.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije bave se celokupnim procesom proizvodnje funkcionalnih materijala korišćenjem elektrospining metode, od dizajna i formulisanja materijala, preko dobijanja, karakterizacije i validacije aktivnosti.

2. Ciljevi istraživanja

Glavni cilj ove doktorske disertacije jeste razvoj funkcionalnih materijala na osnovu nanovlakana za različite primene, koji su nastali kao rezultat procesa odabira materijala i aktivnih komponenti, optimizacije parametara elektrospininga, karakterizacije materijala i analize dobijenih rezultata, uz „*proof-of-concept*“ uspešnosti strukturiranja materijala elektrospiningom, na osnovu rezultata ispitivanja aktivnosti materijala. Da bi se postigao glavni cilj doktorske disertacije, definisani su specifični ciljevi.

Prilikom definisanja specifičnih ciljeva, korišćen je „*top-down*“ pristup, pa je najpre definisana oblast primene i forma proizvoda koji će se razvijati. Tako je definisano 6 oblasti primene:

1. kozmetika
2. stomatologija
3. aktivna ambalaža
4. filtracija
5. senzori
6. provodni materijali

Na osnovu definisanih oblasti primene, izabrani su polimerni materijali i aktivne komponente koje će činiti funkcionalne materijale, određen je sastav materijala u pogledu udela aktivnih komponenti i definisane su metode karakterizacije svakog pojedinačnog materijala. Polimerni materijali i aktivne komponente odabrane su na osnovu eko-dizajna materijala, tako što su izabrani polimeri koji su dobijeni iz obnovljivih sirovina, biorazgradivi i/ili biokompatibilni, dok su aktivne komponente uglavnom prirodnog porekla. Kako je prilikom dizajna funkcionalnog materijala sagledavan njegov kompletan životni ciklus, rastvarači su izabrani na osnovu predviđenog ekološkog koncepta funkcionalnih materijala.

Dobijeni funkcionalni materijali okarakterisani su u pogledu osnovnih svojstava, analizirana je morfologija, ispitana mehanička i toplotna svojstva, a adekvatnim metodama potvrđena je i predviđena aktivnost svakog pojedinačnog materijala. Cilj je bio razviti svaki funkcionalni materijal do nivoa prototipa čija je aktivnost ispitana u laboratorijskim uslovima (eng. *Technology Readiness Level*, TRL 4), sa idejom da se u budućnosti izvrši transfer tehnologije sa laboratorijskog na industrijski nivo i ovi funkcionalni materijali nađu na tržištu.

Deo Rezultati i diskusija podeljen je na deset zasebnih celina, od kojih svaka predstavlja razvoj i ispitivanje jednog proizvoda. Na početku svakog dela date su glavne ideje i motivacija za korišćenje određenih polimera i aktivnih komponenti za dobijanje funkcionalnih materijala, dok je na kraju dat kratak zaključak o postignutim rezultatima.

3. Pregled literature

3.1. Funkcionalni materijali na osnovu polimera

Razvoj industrije i tehnologije uticao je na promenu načina sagledavanja polimernih materijala i njihovih svojstava. Za razliku od ranijeg pristupa kada se materijal razvijao pa onda predlagala krajnja primena, danas se materijali razvijaju ciljano i od njih se zahteva da imaju određena svojstva koja će zadovoljiti potrebe krajnje primene. Na osnovu ovog pristupa uveden je koncept funkcionalnih materijala, koji imaju adekvatnu aktivnost određenu predviđenom upotrebom. Funkcionalni materijali se sve češće upotrebljavaju u farmaciji, biomedicini, filtraciji i dr.

Razvoj funkcionalnih materijala zahteva multidisciplinarni pristup i jasno definisana svojstva materijala koja treba postići. Funkcionalizacija polimernih materijala može se vršiti na više načina: modifikacijom materijala tokom sinteze, inkorporacijom aktivnih komponenti u polimernu matricu tokom procesa prerade polimernih materijala ili naknadnom modifikacijom površine polimernih materijala korišćenjem različitih agenasa za funkcionalizaciju. Modifikacija materijala tokom sinteze podrazumeva korišćenje funkcionalizovanih monomera ili funkcionalizaciju polimera nakon polimerizacije, a sam proces može biti težak za optimizaciju [1-4]. Korišćenje metode modifikacije površine materijala je vrlo jednostavno rešenje za funkcionalizaciju polimera, ali često podrazumeva korišćenje vrlo agresivnih agenasa koji mogu da utiču na svojstva krajnjeg materijala, pri čemu je bitno voditi računa o potencijalnim problemima koje ti agensi mogu izazvati u slučaju razvoja materijala za kontakt sa kožom ili hranom [5]. Najčešće korišćena metoda jeste inkorporacija aktivne komponente tokom procesa prerade i dobijanje kompozitnih funkcionalnih materijala fizičkim umešavanjem [6, 7]. Ovakav način funkcionalizacije polimera je najprihvatljiviji i od strane industrije, jer su potrebne neznatne modifikacije u procesu proizvodnje materijala, što doprinosi finansijskoj isplativosti.

Aktivne komponente koje se dodaju polimernim materijalima definisane su krajnjom primenom rezultujućeg funkcionalnog materijala, ali i strategijom korišćenja komponenti prirodnog porekla. Od prirodnih aktivnih komponenti se pre svega koriste komponente poreklom iz biljaka, kao što su ekstrakti i etarska ulja, koja imaju izražena antioksidativna, antimikrobna, antiinflamatorna i druga svojstva [8-11]. Sem njih, u polimernu matricu se mogu inkorporirati različiti antimikrobni agensi sintetskog porekla, različite nanočestice oksida metala, ugljenična mikro- i nanopunila i dr. Ograničavajući činilac prilikom inkorporacije aktivnih komponenti u polimere jeste postizanje dobre disperzije unutar polimerne matrice, koja će osigurati zadovoljavajuću aktivnost funkcionalnog materijala.

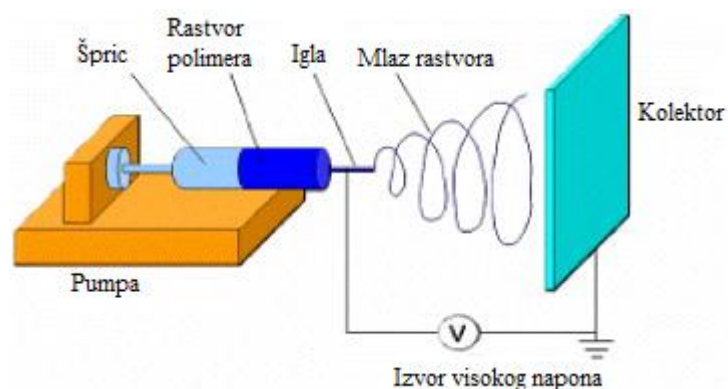
Prerada polimernih kompozitaza dobijanje funkcionalnih materijala, u industrijskim uslovima, uglavnom se vrši konvencionalnim tehnologijama prerade, kao što su ekstruzija, brizganje ili termoformiranje. U svim tim procesima koriste se visoka temperatura i visok pritisak za proizvodnju materijala, što sa stanovišta dobijanja funkcionalnih materijala predstavlja određen nedostatak. Aktivne komponente, posebno one prirodnog porekla,

veoma su osjetljive na povišenu temperaturu i pritisak, i u tim uslovima dolazi do deaktivacije ili denaturacije, a ponekad i razdradnje aktivne komponente. Da bi se izbegla deaktivacija aktivne komponente tokom prerade, jedan od mogućih pristupa jeste enkapsulacija aktivne komponente u polimerne čestice koje štite osjetljive komponente od negativnih uticaja temperature/pritiska i dodatak tih čestica u polimerni rastop. Osim toga, veliki izazov u proizvodnji predstavlja postizanje dobre disperzije aktivne komponente unutar polimerne matrice. Takođe, materijali dobijeni konvencionalnim tehnikama funkcionalni su samo na površini, tako da je potrebno osigurati prisustvo određene količine aktivne komponente na površini materijala dovoljne za ispoljavanje predviđene aktivnosti. Pri tom se aktivna komponenta mora dodati u višku zbog pomenutih procesa denaturacije i deaktivacije, što dodatno poskupljuje krajnji proizvod.

Desetak godina unazad za razvoj i dobijanje funkcionalnih materijala koristi se elektrospining tehnika, koja predstavlja rešenje za prevazilaženje nedostataka konvencionalnih tehnologija za preradu polimernih materijala [12]. Uz jednostavnu izvedbu i nisku cenu proizvodnje, elektrospining postaje konkurentna tehnika na tržištu, koja u ovim trenucima doživljava ekspanziju na tržištu [13-16].

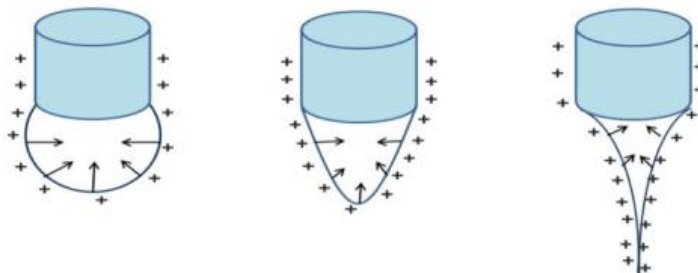
3.2. Elektrospining tehnika

Elektrospining predstavlja elektrohidrodinamički proces za dobijanje materijala koje u osnovi čini mreža nanovlakana prečnika od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara, iz viskoznih rastvora ili rastopa polimera i polimernih kompozita [17-20]. Elektrospining iz rastvora polimera je češće u upotrebi zbog jednostavnosti procesa i neograničenih mogućnosti u pogledu različitih polimera od kojih se nanovlakna mogu dobiti, dok se elektrospining iz rastopa polimera koristi u malom broju slučajeva, prvenstveno zbog procesnih parametara (visoka temperatura potrebna da se polimer istopi), dobijanja nanovlakana većih prečnika i veoma male brzine proizvodnje materijala. Proces elektrospininga iz rastvora odvija se na sobnoj temperaturi, što ga čini veoma povoljnim za korišćenje u proizvodnji funkcionalnih materijala za mnoge primene. Elektrospining sistem sastoji se iz pumpe, kolektora i izvora visokog napona, a šematski prikaz dat je na Slici x.



Slika 1. Šematski prikaz elektrospining sistema [21]

Pomoću pumpe pokreće se rastvor polimera u špricu, pri čemu se na kraju pozitivno naelektrisane igle formira kap rastvora polimera, koja se pod uticajem visokog napona, koji se javlja između igle i kolektora, deformiše [22]. U trenutku kada vrednost napona pređe kritičnu vrednost i savlada površinski napon kapi, formira se Taylor-ov konus i započinje formiranje nanovlakana (Slika 2). Na putu polimernog rastvora od igle do kolektora, pod uticajem visokog napona dešavaju se dva paralelna procesa: viskoelastičan rastvor se isteže i dolazi do isparavanja rastvarača. Na kolektoru, koji je negativno naelektrisan, deponuje se mreža suvih nanovlakna, u kojima nema zaostalog rastvarača.



Slika 2. Formiranje Taylor-ovog konusa [23]

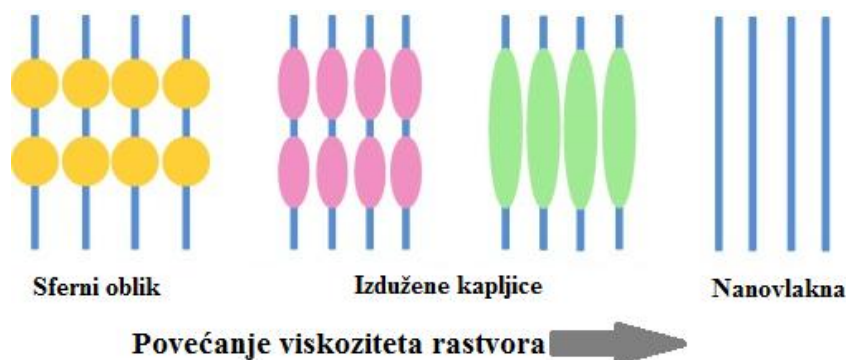
Uspešnost elektrospining procesa verifikuje se analizom morfoloških karakteristika materijala na osnovu nanovlakana, pa skenirajuća elektronska mikroskopija predstavlja najbitniju tehniku za karakterizaciju ovih materijala. Pravilna morfologija odlikuje se kontinualnom mrežom nanovlakana, koju čine glatka i okrugla nanovlakna uniformnih vrednosti srednjeg prečnika.

3.3. Parametri elektrospining procesa

Parametri koji utiču na uspešnost elektrospining procesa i morfološke karakteristike dobijenih materijala na osnovu nanovlakana, mogu se podeliti u 4 grupe: parametri rastvora, procesni parametri, konstrukcioni parametri i parametri sredine. Prve publikacije iz oblasti korišćenja elektrospining tehnike odnosile su se na optimizaciju sastava rastvora polimera, u pogledu koncentracije polimera i odabira rastvarača, i ispitivanje uticaja procesnih parametara na morfologiju nanovlakana [23-38]. Zaključci o uticaju pojedinačnih parametara na morfologiju nanovlakana na osnovu navedenih naučnih radova, dati su u nastavku poglavlja 3.3.

3.3.1. Parametri rastvora

U parametre rastvora spadaju svojstva polimera i rastvarača koji se koriste za pripremu rastvora za elektrospining. Bitna je pre svega priroda polimera, da li je u pitanju prirodni ili sintetski polimer ili smeša polimera, njegova struktura i molekulska masa, od čega zavisi viskoznost rastvora. Polimeri su neprovodni i inertni, tako da neohodnu provodnost rastvoru zapravo daje rastvarač koji se koristi. U praksi, redak je slučaj korišćenja samo jednog rastvarača za pripremu rastvora, uglavnom se koristi binarni (dvokomponentni) sistem kompatibilnih rastvarača. Pravilnim odabirom koncentracije polimera i sastava rastvarača dobijaju se nanovlakna pravilnih morfoloških karakteristika.



Slika 3. Uticaj viskoziteta na proces formiranja nanovlakana [23]

Ukoliko je koncentracija polimera, a posredno i viskoznost polimernog rastvora (Slika 3), premala, ne dolazi do formiranja vlakana već dolazi do formiranja čestica pravilnog i nepravilnog oblika, što predstavlja elektrosprejng efekat. U određenim situacijama se teži ka postizanju ovog efekta, koji predstavlja granični slučaj elektrospininga. Ukoliko je koncentracija polimera previsoka, može doći do smanjenja provodljivosti rastvora usled manjeg udela rastvarača, tako da ni u ovom slučaju ne dolazi do formiranja pravilnih nanovlakana. U oba slučaja može doći do formiranja mehurića duž nanovlakana (eng. *beads on the string*), koji su direktna posledica loše optimizovanih parametara rastvora. Odabir rastvarača, odnosno sistema rastvarača, takođe utiče na uspešnost formiranja vlakana, sa stanovišta isparljivosti i provodljivosti rastvora. Ukoliko je odabran rastvarač koji previše brzo isparava pri ambijentalnim uslovima, elektrospining proces neće biti kontinualan što takođe negativno utiče na morfologiju dobijenih materijala. Upotrebom rastvarača koji imaju visoku tačku ključanja i teško isparavaju dolazi do formiranja velikih kapi na vrhu igle koje se odvajaju i remete makromorfologiju materijala, a na nanonivou dolazi do pojave kapljica u strukturi nanovlakana, udruženog procesa elektrospininga i elektrosprejng ili fenomena spajanja (razlivanja) nanovlakana, usled nemogućnosti rastvarača da ispari na putu do kolektora.

3.3.2. Procesni parametri

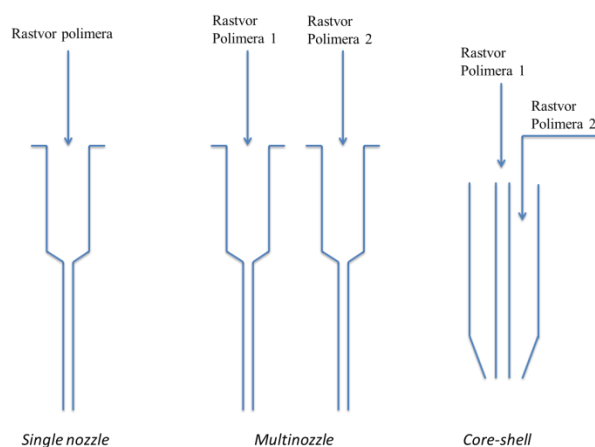
Nakon optimizacije sastava rastvora, potrebno je optimizovati procesne parametre u cilju dobijanja nanovlakana željene strukture i morfologije. U procesne parametre spadaju brzina protoka rastvora, rastojanje igle od kolektora i napon, koji u laboratorijskim uslovima može da se kreće od 0 do 50 kV. Procesni parametri utiču na morfologiju nanovlakana u pogledu srednje vrednosti prečnika i poroznosti nanovlakana i optimizuju se za svaki pojedinačan rastvor. Brzinu protoka rastvora određuje isparljivost rastvarača; što je isparljivost rastvarača veća i brzina protoka se povećava. Na rastojanje igle od kolektora takođe utiče isparljivost rastvarača, manje rastojanje je potrebno ukoliko se koriste lako isparljivi rastvarači, i obrnuto, dok je napon uslovljen sa prethodna dva procesna parametra.

Ukoliko je brzina protoka rastvora premala ili prevelika, ne dolazi do formiranja nanovlakana pravilnog oblika i kontinualnost procesa je narušena. Rastojanje igle

odkolektora i napon direktno utiču na srednji prečnik i uniformnost nanovlakana, a rastojanje igle od kolektora dodatno i na pakovanje, odnosno poroznost mreže nanovlakana. Ukoliko je rastojanje igle od kolektora premalo dobijaju se nanovlakna većih srednjih prečnika, dok se udaljavanjem kolektora rastvor više isteže i dobijena nanovlakna imaju manji srednji prečnik. Pod uticajem visokog napona veće vrednosti dolazi do većeg istezanja polimernog rastvora, samim tim i intenzivnijeg izduživanja mlaza rastvora, pa takva nanovlakna imaju manji srednji prečnik u odnosu na ona dobijena pri manjim vrednostima napona.

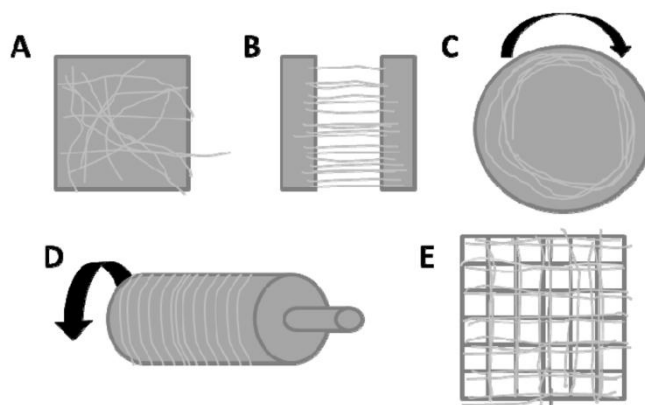
3.3.3. Konstrukcioni parametri

Konstrukcioni parametri odnose se na način formiranja elektrospining sistema. Pre svega, sistem se može formirati kao vertikalni ili horizontalni, što bitno utiče na proces optimizacije procesnih parametara. Postoje tri vrste igala, odnosno mlaznica, koje se mogu upotrebiti u procesu elektrospininga: igla za jedan rastvor (eng. *single nozzle*), čijim se korišćenjem dobijaju nanovlakna iz samo jednog rastvora polimera ili polimernih kompozita, sistem sa više igala (eng. *multi nozzle*), gde se istovremeno može vršiti elektrospining više različitih rastvora (broj igala je određen je brojem pumpi, najčešće se koriste dve pumpe) i sistem „igla u igli“, čijim se korišćenjem dobijaju nanovlakna složene strukture „jezgo-omotač“ (eng. *core-shell*), pri čemu jedan polimer formira jezgro, a drugi omotač vlakna. Različite konstrukcije mlaznica prikazane su na Slici 4.



Slika 4. Konstrukcije mlaznica za elektrospining

Oblik kolektora, takođe, određuje morfologiju dobijenih materijala na osnovu nanovlakana u pogledu 3D strukture mreže nanovlakana. Postoje različite konstrukcije kolektora (Slika 5), od kojih se najčešće koriste pločasti i rotacioni kolektor (valjak), ali je u zavisnosti od krajnje primene moguće modifikovati oblik kolektora. Korišćenjem pločastog kolektora, mreža nanovlakana je neuređena i vlakna su isprepletana i porozna, dok se korišćenjem rotacionog kolektora dobijaju paralelna nanovlakna, koja imitiraju morfologiju glatkog mišićnog tkiva.



Slika 5. Različite konstrukcije kolektora koji se koriste u elektrospining procesu a) pločasti kolektor, b) paralelne electrode, c) rotirajući disk, d) rotirajući valjak i e) mrežasti kolektor [39]

3.3.4. Parametri sredine

S obzirom da se elektrospining proces vodi pri ambijentalnim uslovima, sobna temperatura i relativna vlažnost vazduha imaju veliki uticaj na uspešnost elektrospining procesa. Ukoliko je temperatura sredine visoka ili relativna vlažnost vazduha niska, dolazi do isušivanja rastvarača iz rastvora i narušavanja kontinualnosti elektrospining procesa. Suprotna pojava, niska temperatura i visoka relativna vlažnost vazduha, utiče na smanjenje isparavanja rastvarača, tako da se parametri u ovom slučaju moraju iznova optimizovati. Optimalnim uslovima sredine za elektrospining proces smatraju se temperatura od 25 °C i relativna vlažnost vazduha od 40-60%. U laboratorijskim uslovima je još uvek nemoguće kontrolisati uticaj parametara sredine na elektrospining proces, ali je kod mašina velikog kapaciteta to rešeno uvođenjem autonomnih sistema u samoj mašini koji kontrolišu uslove unutar mašine i stvaraju „mikroklimu“ pogodnu za elektrospining proces.

Svi navedeni parametri čine kompleksan sistem parametara koji utiču na uspešnost elektrospining procesa, tako da se promenom samo jednog od njih menjaju i svi ostali. Stoga je elektrospining multivarijantni sistem i optimizacija procesnih parametara za određen sistem polimer-rastvarač je veoma složen i dugotrajan posao. Prilikom optimizacije procesnih parametara, u cilju dobijanja materijala pravilne morfologije nanovlakana, najbolje je određene parametre postaviti kao konstante (npr. brzinu protoka rastvora ili sastav smeše rastvarača) i varirati samo neke od njih, u suprotnom bi ceo postupak podrazumevao pripremu ogromne serije uzoraka. Prilikom optimizacije procesa, glavna i jedina analiza koja daje podatak o uspešnosti dobijanja materijala željene strukture jeste skenirajuća elektronska mikroskopija.

3.4. Prednosti i nedostaci elektrospining tehnike

Prednosti korišćenja elektrospining tehnike mogu se posmatrati iz dva aspekta: strukturnog i funkcionalnog. Što se tiče strukturnog aspekta, on se odnosi na specifičnu morfologiju materijala, koju je moguće postići isključivo korišćenjem ove tehnike[40]. Pre svega,

vlakna koja čine materijal su nanodimenzija, sa srednjim prečnikom vlakana od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara, u zavisnosti od odabranog sistema polimer-rastvarač. Kao takva, imaju veliki odnos specifične površine i zapremine, što utiče na senzitivnost i adhezivnost na određene supstrate. Materijali na osnovu nanovlakana su mikroporozna, ukoliko se radi o neuređenoj mreži nanovlakana. Dobijanje materijala elektrospiningom sa sobom nosi ogromne mogućnosti modifikacije unutrašnje strukture materijala kontrolom srednjeg prečnika nanovlakana ili poroznosti, što ukazuje na mogućnost strukturiranja materijala na osnovu zahteva kranje primene.

Funkcionalne prednosti elektrospininga odnose se pre svega na mogućnost dobijanja nanovlakana iz polimernih rastvora širokog spektra polimera, prirodnog i sintetskog porekla, ali i njihove kombinacije. Elektrospining je jedna od retkih tehnika koja omogućava proizvodnju materijala koji čine smešu prirodnih i sintetskih polimera, a da pri tom oba polimera zadrže svoja dobra svojstva. S obzirom da se proces vodi pri ambijentalnim uslovima, i da nije potrebno korišćenje povišene temperature i/ili pritiska, elektrospining tehnika je prepoznata kao tehnika za proizvodnju funkcionalnih materijala koji sadrže termosenzitivne aktivne komponente. Zbog toga se elektrospining koristi za enkapsulaciju aktivnih komponenti prirodnog porekla, pri čemu nanovlakna imaju dvostruku ulogu, služe kao nosači aktivne komponente u isto vreme obezbeđujući njenu aktivnost i štiteći je od denaturacije duži vremenski period. Ovo predstavlja glavnu prednost elektrospininga nad konvencionalnim tehnikama kao što su ekstruzija ili brizganje, jer usled visokih temperatura prerade dolazi do denaturacije aktivnih komponenti, što smanjuje aktivnost rezultujućeg materijala. Materijali na osnovu nanovlakana dobijeni elektrospiningom, kao posledicu svoje strukture, imaju odličan profil kontrolisanog otpuštanja aktivne komponente, što je relativno teško postići drugim tehnikama prerade. Elektrospining je relativno jednostavna tehnika i cena proizvodnje materijala je dovoljno niska da može biti konkurentna konvencionalnim tehnikama. S obzirom na dimenzije nanovlakana, materijali na osnovu nanovlakana imaju odlična mehanička svojstva.

Elektrospining pruža mogućnost građenja materijala sa nanonivoa na makronivo (eng. *bottom-up* pristup); povrh toga, prilikom enkapsulacije aktivnih komponenti, elektrospiningom se vrši dodatno dispergovanje aktivne komponente unutar polimerne matrice, formiranjem finih čestica nanodimenzija. Tako dispergovana aktivna komponenta često ima veću aktivnost u odnosu aktivnu komponentu homogenizovanu u klasičnom kompozitu.

Nedostaci elektrospining tehnike ogledaju se u velikoj osetljivosti procesa na uslove sredine, jer se dešava da se iz istog rastvora polimera ne mogu dobiti nanovlakna korišćenjem istih procesnih parametara, ukoliko su uslovi sredine različiti. U industrijskim sistemima je ovaj problem rešen uvođenjem automatizovanih sistema za kontrolu temperature i vlažnosti vazduha unutar mašine. Drugi nedostatak je korišćenje velike količine rastvarača, najčešće organskih, koji nakon isparavanja odlaze u atmosferu, sem u slučaju kada postoji sistem recirkulacije rastvarača. U skorije vreme se sve češće razvijaju materijali koji se dobijaju elektrospiningom vodenih rastvora ili rastvora pripremljenih

ekološki prihvatljivim rastvaračima poput etanola ili acetona, kako bi se smanjio uticaj ovih materijala na životnu sredinu sa stanovišta predviđanja životnog ciklusa.

3.5. Primena funkcionalnih materijala dobijenih elektrospiningom

Materijali na osnovu nanovlakana mogu se koristiti samostalno ili služiti kao jedan sloj kod višeslojnih materijala, često kontaktni aktivni sloj. Usled odličnih svojstava materijala u pogledu kontrolisanog otpuštanja aktivnih komponenti, najveću ekspanziju su doživeli za primenu u farmaciji i biomedicini, ali se sa uspehom koriste i u drugim oblastima kao što su kozmetika, filtracija, ambalaža, senzori i dr [41-43]. Danas postoje i komercijalni proizvodi koji su dobijeni upravo od materijala na osnovu nanovlakana dobijenih elektrospiningom.

3.5.1. Elektrospining nanovlakna u kozmetici, biomedicini i farmaciji

Već je spomenuta velika prednost materijala na osnovu nanovlakana u pogledu uspešnosti enkapsulacije različitih aktivnih komponenti u polimernu matricu. Kako se trend u kozmetici menja i potrošači imaju povećanu svest i interesovanje vezano za sastojke i materijale od kojih su ti proizvodi napravljeni, industrija kozmetike se vratila korišćenju aktivnih komponenti prirodnog porekla. Polimerni materijali koji se koriste za dobijanje kozmetičkih proizvoda na osnovu nanovlakana uglavnom su prirodnog porekla i vodorastvorni, da bi se postigla što bolja kompatibilnost sa kožom i lakše otpuštanje komponenti. Za primene u kozmetici, materijali na osnovu elektrospिनovanih nanovlakana najpogodniji su za primenu u obliku maski za lice sa različitom aktivnošću, u obliku proizvoda za čišćenje lica i tretman nesavršenosti na koži (Slika 6.).



Slika 6. Kozmetička maska za lice na osnovu elektrospिनovanih nanovlakana

U ovom slučaju, aktivacija proizvoda vrši se vodom, koja pospešuje difuziju aktivnih komponenti iz proizvoda na kožu. Još jedna prednost ovako dobijenih kozmetičkih proizvoda jeste što su u suvom stanju, dakle smanjena je mogućnost mikrobiološke kontaminacije, tako da ne sadrže konzervanse, koji mogu da izazovu osetljivost na određeni proizvod.

Sem u kozmetici, materijali na osnovu nanovlakana pronašli su primenu i u farmaciji, u sistemima za kontrolisano otpuštanje lekova i u biomedicini za proizvodnju implanata [42, 44-76].

3.5.2. Elektrospिनovana nanovlakna za primenu u stomatologiji

Materijali na osnovu nanovlakana se u stomatologiji primenjuju za različite namene: za ojačanje dentalnih kompozita, regeneraciju koštanog tkiva i desni, kao i za održavanje higijene usne duplje i sprečavanje mikrobiološke kontaminacije na mestu oštećenja desni [77, 78].

U svrhu ojačanja dentalnih kompozita koriste se materijali na osnovu polimernih nanovlakana dobijenih od sintetskih polimera, kao što su poli(laktid) ili poli(amid) koji imaju dobra mehanička svojstva [79, 80]. Od dodatih materijala se očekuje da poboljšaju mehanička svojstva dentalnih kompozita, pre svega njegovu elastičnost. Najveći uticaj na mehanička svojstva dentalnih kompozita ima dodatak malog udela materijala na osnovu nanovlakana, dok se sa povećanjem tog udela mehanička svojstva pogoršavaju usled lošije kompatibilnosti među slojevima materijala različite prirode.



Slika 7. Funkcionalan višeslojni materijal na osnovu elektrospिनovanih nanovlakana za tretman desni [81]

Inkorporacijom različitih antimikrobnih agenasa i drugih aditiva u elektrospिनovana nanovlakna razvojeni su materijali sa antimikrobnim i antioksidativnim svojstvima, koji se mogu koristiti u sprečavanju infekcija unutar usne duplje. Velika dodirna površina nanovlakana pospešuje kontakt mikroorganizama sa aktivnom komponentom inkorporiranom u funkcionalni materijal, čime se postiže odlična antimikrobna aktivnost [79, 81-91].

3.5.3. Elektrospining nanovlakna za primenu u ambalaži

Pored velike količine plastičnog otpada koji se generiše usled neodgovorne upotebe plastičnih materijala i nedovoljno razvijene svesti ljudi o potrebi za recikliranjem istih, javlja se i problem otpada od hrane kao globalni problem modernog društva. Čest je slučaj da ljudi ne planiraju kupovinu, pa tako 1/3 hrane proizvedene u svetu završi u otpadu, i predstavlja sve veći problem u pogledu uticaja na životnu sredinu. U cilju produžetka roka

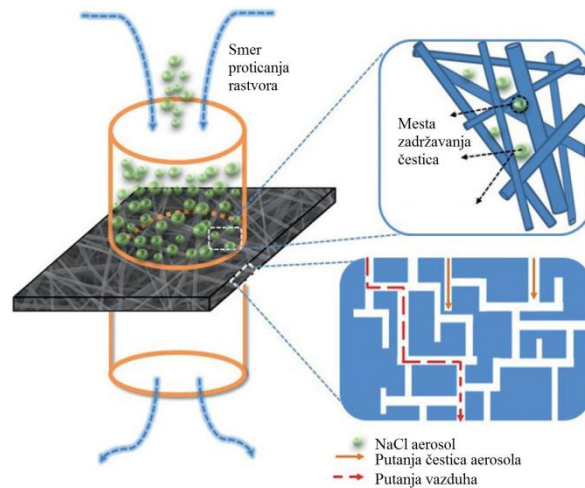
trajanja hrane, sa posebnim akcentom na osetljive kategorije kao što su meso i mesne prerađevine, voće i povrće, razvijen je novi sistem ambalaže koja "komunicira" sa proizvodom ili atmosferom upakovanog sadržaja i reagujući na određene stimulanse održava kvalitet proizvoda. Ovakva ambalaža naziva se aktivna ambalaža i može biti sam ambalažni materijal ili nezavistan materijal koji se u obliku kesice ili aktivne podloge ubacuje u postojeće pakovanje. Reakcija aktivne ambalaže može biti dvojaka: aktivna ambalaža može da sadrži aktivne komponente koje se kontrolisano otpuštaju u atmosferu upakovanog sadržaja ili aktivne komponente koje apsorbuju agense koje proizvod emituje, a koje direktno utiču na proces kvarenja hrane. Jedna od ideja razvoja aktivne ambalaže jeste i smanjenje upotrebe konzervanasa u hrani, jer funkcionalni materijal sam po sebi ima ulogu u očuvanju kvaliteta proizvoda. Za potrebe aktivne ambalaže, funkcionalni materijali na osnovu elektrospिनovanih nanovlakana razvijeni su inkorporacijom aktivnih komponenti uglavnom prirodnog porekla, a validacijom antimikrobnih svojstava pokazano da se ovi materijali sa uspehom mogu koristiti za održanje kvaliteta prehrambenih proizvoda [13, 92-107].

3.5.4. Senzori

Veliki odnos specifične površine i zapremine nanovlakana i mikroporoznost materijala, čine ove materijale idealnim kandidatima za primenu u obliku različitih senzora. Postoje dve vrste senzora, oni koji emituju određeni signal usled reakcije sa adekvatnim agensom i oni koji detektuju prisustvo određenih molekula. Senzori na osnovu elektrospिनovanih nanovlakana sastoje se od polimerne matrice u koju su enkapsulirane komponente koje reaguju na određene stimulanse. S obzirom na to da se tokom procesa elektrospininga aktivna komponenta fino disperguje, duž nanovlakana se formiraju aktivna mesta koja mogu da reaguju sa agensima čije se prisustvo prati. Dodirna površina senzora i agensa je velika, usled specifične 3D strukture materijala na osnovu nanovlakana, tako da je senzor reaktivan ne samo po površini, kao što je to slučaj sa konvencionalnim sensorima, već su reaktivni i unutrašnji slojevi nanovlakana, čime se povećava osetljivost i granica detekcije senzora [59, 108-121].

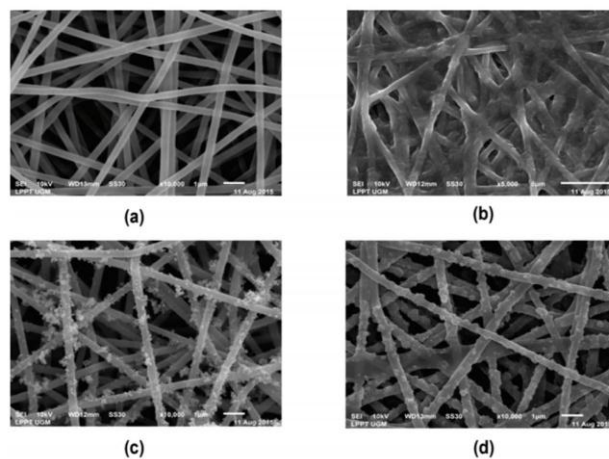
3.5.5. Filtracija

Veliku primenu su materijali na osnovu nanovlakana našli u filtraciji i razdvajanju različitih smeša. Razvijeni su materijali za filtraciju vode, vazduha, za razdvajanje smeša komponenti različite hemijske prirode (hidrofilne/hidrofobne) i vezivanje određenih štetnih agenasa. Funkcionalni materijali za filtraciju mogu se dobiti na dva načina: direktnom enkapsulacijom aktivne komponente u polimerna nanovlakna ili naknadnom funkcionalizacijom nanovlakana dobijenih od čistih polimera. U oba slučaja dobijaju se veoma efikasni materijali, čija je glavna prednost u odnosu na do sada korišćene filter materijale to što prilikom propuštanja tečnosti za filtiranje nema pada pritiska kroz membranu [41, 122-164].



Slika 8. Prikaz procesa filtracije kroz membranu na osnovu nanovlakana [165]

Često se za potrebe protektivnih proizvoda kao što su maske za lice (za zaštitu organa za disanje), u materijale za filtraciju dodaju antimikrobni agensi koji ih čine aseptičnim (Slika 9.).



Slika 9. Mikrografije materijala na osnovu nanovlakana od poli(vinil alkohola) a) pre upotebe, b) nakon filtracije duvanskog dima, c) nakon filtracije dima od sagorevanja otada i d) izduvnih gasova automobila [166]

Membrane za tretman vode koriste se za prečišćavanje vode u smislu uklanjanja čvrstih čestica i soli, ali i adsorpcije štetnih komponenata iz vode i otpadnih voda, poput teških metala, boja i hemikalija. Korišćenjem filtera na osnovu elektrospिनovanih nanovlakana za prečišćavanje vode postignuto je dobro zadržavanje čvrstih čestica veoma malih veličina, adsorpcija teških metala, adsorpcija boja iz otpadnih voda, uklanjanja soli [41, 122-164, 166-168].

3.5.6. Provodni materijali

Ideja o zameni metala polimernim materijalima postoji već godinama, ali je veoma teško postići provodna svojstva kod polimera. Predloženo je više metoda za modifikaciju

polimernih materijala u cilju indukovanja provodnosti, kao što su modifikacija tokom sinteze ugradnjom provodnih liganada u samu strukturu polimernog lanca ili modifikacija pravljenjem kompozita sa agensima koji imaju provodna svojstva, najčešće ugljenični materijali (aktivni ugalj, nanocevi, grafen) ili oksidi metala. U oba slučaja su rezultujući materijali veoma skupi, pa ne mogu da budu konkurentni metalima u pogledu masovnije proizvodnje i upotrebe. Postoje dve strategije u strukturiranju provodnih materijala elektrospiningom, jedna je korišćenje provodnih polimera kao što su poli(piról) ili poli(anilin), koji imaju funkcionalne grupe koje obezbeđuju provodnost materijala, dok je druga strategija vezana za inkorporaciju provodnih aditiva u polimernu matricu, pri čemu se najčešće koriste ugljenična punila: jednoslojne i višeslojne ugljenične nanocevi i grafen. Jedan od izazova koji se postavlja u procesu dobijanja materijala blendiranjem jeste postizanje dobre disperzije provodnih materijala unutar polimerne matrice. Kako su provodni materijali naelektrisani, među njima postoje jake sile privlačenja i oni formiraju agregate, koji smanjuju provodna svojstva. Stoga je teško konvencionalnim tehnikama postići homogenost i dobru disperziju. Upotreba elektrospining tehnike u proizvodnji funkcionalnih provodnih materijala ima prednosti pre svega u pogledu postizanja dobre disperzije provodnih agenasa u polimernoj matrici i orijentaciji čestica agenasa u električnom polju koje pospešuje provodljivost [169-180].

4. Materijali i metode

4.1. Spisak hemikalija

Tabela 1. Spisak hemikalija koje su korišćene u okviru istraživanja

Hemikalije	Karakteristike
Materijali	
- Poli(laktid) (PLA)	Proizvođač AiSun, Kina, tip 1031
- Želatin (Gel)	jestivi želatin, Bloom 220
- Celuloza acetat (CA)	Proizvođač Sigma Aldrich, srednja brojčana molekulska masa $M_n \sim 50\ 000$ određeno GPC metodom
- Poli(amid)-6 (PA)	Proizvođač DSM, Akulon-6®, srednja do visoka viskoznost
- Poli(vinil-pirolidon) (PVP)	Proizvođač Acros Organics, srednja masena molekulska masa $MW \sim 1\ 300\ 000$
- Dentalni cement DiaFil™	Proizvođač DiaDent®, sadrži oko 70 mas.% neorganske faze
Aktivne komponente	
- Nanočestice silicijum(IV)-oksida R812	Proizvođač Evonik, hidrofobne čestice prečnika 7 nm, specifična površina 260 ± 30
- Nanočestice silicijum(IV)-oksida 200F	Proizvođač Evonik, hidrofilne čestice prečnika 12 nm, specifična površina 200 ± 25
- Ulje pasjeg trna (UPT)	Proizvođač Natura Siberica, hladno ceđeno organsko ulje bobica pasjeg trna
- Ulje semenki nara (USN)	Proizvođač Granum (Subotica), Organsko ulje semenki nara dobijeno postupkom hladnog ceđenja semena organski proizvedenog narovog ploda
- Ekstrakt fermentisanog soka nara (EFSN)	Proizvođač Granum (Subotica), proizvedenood soka dobijenog ceđenjem plodova divljeg nara koji je sertifikovanog organskog porekla. Sok zatim prolazi kroz proces fermentacije, čime se višestruko pojačava njegova farmakološka vrednost.
- Nemodifikovane višeslojne ugljenične nanocevi (nmMWCNT)	Sintetisane u Laboratoriji za Fizičku hemiju Tehnološkog fakulteta Novi Sad[181]
- Višeslojne ugljenične nanocevi sa modifikovanom površinom (modMWCNT)	Sintetisane u Laboratoriji za Fizičku hemiju Tehnološkog fakulteta Novi Sad[181]
- Grafen (Gr)	Raslojen u DMF-u
- Aktivni ugalj (AU)	Sintetisan u Laboratoriji za Fizičku hemiju Tehnološkog fakulteta Novi Sad
- Etarsko ulje čajnog drveta (UČ)	Proizvođač Kirka Pharma
- Etarsko ulje komorača	Dobijeno u Laboratoriji za Farmaceutsko inženjerstvo Tehnološkog fakulteta Novi Sad
- Etarsko ulje kleke	Dobijeno u Laboratoriji za Farmaceutsko inženjerstvo Tehnološkog fakulteta Novi Sad

- Etarsko ulje majčine dušice	Dobijeno u Laboratoriji za Farmaceutsko inženjerstvo Tehnološkog fakulteta Novi Sad
- Etarsko ulje crnog kima	Dobijeno u Laboratoriji za Farmaceutsko inženjerstvo Tehnološkog fakulteta Novi Sad
- Etarsko ulje majčine dušice	Dobijeno u Laboratoriji za Farmaceutsko inženjerstvo Tehnološkog fakulteta Novi Sad[182]
- Etarsko ulje žalfije	Dobijeno u Laboratoriji za Farmaceutsko inženjerstvo Tehnološkog fakulteta Novi Sad
- 1-Butil-3-metilimidazolijum heksafluorofosfat – fluoresceinat ([bmim]-fluoresceinat)	Sintetisan u Laboratoriji za Analitičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet
- 1-Butil-3-metilimidazolijum heksafluorofosfat – salicilat ([bmim]-salicilat)	Sintetisan u Laboratoriji za Analitičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet[183]
Rastvarači	
- Dihlormetan (DHM)	Proizvođač CarloErba
- Dimetilformamid (DMF)	Proizvođač Centrohem
- Etanska (Glacijalna sirćetna) kiselina	Proizvođač Fischer Scientifique
- Metanska (Mravlja) kiselina	Proizvođač CarloErba
- Etilacetat (EtAc)	Proizvođač CarloErba
- Aceton (Ac)	Proizvođač CarloErba
- Etanol (EtOH)	Proizvođač
- Tetrahidrofuran (THF)	Proizvođač Sigma Aldrich
- Dimetilsulfoksid (DMSO)	Proizvođač LachNer
Reagensi	
- 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH)	Proizvođač Sigma Aldrich
- 2,4,6-tris(2-pyridil)-s triazine (TPZT)	Proizvođač Sigma Aldrich
- Diamonijumova so 2,2'-azino-bis-(-3-ethylbenzotiazolin-6-sulfonske kiseline) (ABTS)	Proizvođač Sigma Aldrich
- Metilenplavo	Proizvođač Sigma Aldrich
- Gvožđe(III)-hlorid heksahidrat	Proizvođač LachNer

4.2. Metode karakterizacije

4.2.1. Metode za karakterizaciju morfologije funkcionalnih materijala

Skenirajuća elektronska mikroskopija– SEM

Elektronski mikroskop umesto snopa vidljive koristi snop elektrona koji usmerava ka uzorku i detektuje fotone koji se emituju sa uzorka. S obzirom na to da je talasna dužina fotona mnogo manja nego talasna dužina vidljive svetlosti, rezolucija elektronskog mikroskopa je mnogo manja, tako da se najsavremenijim modelima može analizirati materijal na atomskom nivou. Uvećanje koje se može postići elektronskim mikroskopom je do 100 000 puta.

Analiza morfoloških karakteristika materijala dobijenih elektrospining metodom korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa prvi je korak u ispitivanju ovih materijala, jer se ovom metodom potvrđuje uspešnost optimizacije elektrospining procesa. Za potrebe ispitivanja materijala dobijenih elektrospiningom dovoljna su uvećanja do 20 000 puta, jer su prečnici vlakana u opegu od 50 nm do par μm , a svi defekti na vlaknima vidljivi su na manjim uvećanjima.

U okviru ove doktorske disertacije korišćeno je više SEM uređaja za karakterizaciju materijala:

1. JEOL JSM6460LV (Univerzitetski centar za elektronskumikroskopiju u Novom Sadu, UCEM-NS)
2. Hitachi Tabletop TM3030 (Institut Biosense Novi Sad)
3. Tescan Lyra (Institut za nuklearne nauke Vinča)
4. S-4800 Hitachi (Tokyo, Japan) (Univerzitet u Valensiji)

Transmsiona elektronska mikroskopija– TEM

Za razliku od detektora SEM-a koji detektuje fotone emitovane sa površine uzorka, kod TEM-a je detektor postavljen ispod uzorka i detektuje propuštene fotone. Uglavnom se koristi za analizu nanokompozitnih materijala, jer dobijene mikrografije odlično ilustruju unutrašnju strukturu, oblik i raspored nanočestica inkorporiranih u polimernu matricu. U okviru ove doktorske disertacije, odgovarajući materijali su analizirani korišćenjem Tecnai G2 F20, FEI, USA, koji je dostupan na Institutu za fiziku čvrstog stanja (Riga, Letonija).

4.2.2. Metoda za ispitivanje hemijske strukture funkcionalnih materijala

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom - FTIR

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom jedna je od najčešće korišćenih metoda za određivanje hemijske strukture materijala, s obzirom na to da infracrveni spektar određene supstance predstavlja njen „otisak prsta“ i karakterističan je za datu supstancu. U okviru ove doktorske disertacije, FTIR analiza korišćena je za ispitivanje

materijala u pogledu mogućih promena u hemijskoj strukturi polimera, usled interakcija sa inkorporiranim aktivnom komponentom ili promena nastalih tokom rastvaranja.

U okviru ove doktorske disertacije korišćena je modifikovana metoda, ATR-FTIR, kojom se meri totalna refleksija uzorka, neinvanzivna je tehnika i omogućava ispitivanje uzoraka u čvrstoj ili tečnoj formi direktno, bez posebne pripreme.

Svi uzorci su snimani u opsegu 400 do 4000 cm^{-1} sa rezolucijom 4 cm^{-1} , a korišćena su dva instrumenta:

1. Bruker Tensor 37 FTIR uređaj (Rheinstetten, Germany) sa nastavkom za ATR Golden Gate of Specac, Ltd. (Orpington, U.K.) (Institut za agrohemiju i tehnologiju hrane, Univerzitet u Valensiji)

2. Shimadzu IRAffinity-1S (Laboratorija za polimerne materijale, Tehnološki fakulteta Novi Sad)

4.2.3. Metoda za određivanje kristalnih svojstava funkcionalnih materijala

Širokougaona rentgenska kristalografija - WAXS

Širokougaona rentgenska kristalografija je jedna od standardnih metoda za ispitivanje kristalnih svojstava polimernih materijala. Može se koristiti za određivanje sastava filmova polimera i oblika i veličine kristala prisutnih unutar polimerne matrice. U okviru istraživanja, materijali na osnovu nanovlakana skenirani su na sobnoj temperaturi, u refleksionom modu koristeći zračenje Cu K-alfa ($k = 1.54 \text{ \AA}$), dok je generator bio postavljen na 40 kV i 40 mA. Podaci su analizirani u 2θ opsegu od $2-40^\circ$. Analiza materijala rađena je na instrumentu Bruker AXS D4 ENDEAVOR diffractometer (Billerica, MA, USA) dostupnom na Univerzitetu u Valensiji.

4.2.4. Metoda za određivanje viskoznosti rastvora

Rotaciona viskozimetrija

Viskoznost rastvora pripremljenih za elektrospining proces određena je korišćenjem rotacionih viskozimetara Viscotech VR3000 (Tehnološki fakultet Novi Sad, Laboratorija za polimere), koji koristi Brookfeild-ovu metodu za određivanje viskoznosti i Brookfield-ovim viskozimetrom DV-II+PRO (Prirodno-matematički fakultet Novi Sad).

4.2.5. Metode za određivanje toplotnih svojstava funkcionalnih materijala

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija - DSC

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija predstavlja metodu za ispitivanje toplotnih svojstava i jedna je od standardnih metoda za karakterizaciju materijala. Korišćenjem ove metode mogu se detektovati temperature faznih prelaza karakteristične za materijale, kao i meriti entalpije faznih prelaza i pratiti procesi kao što su isparavanje, umrežavanje itd. Cilj

korišćenja ove metode u okviru eksperimenata jeste ispitivanje uticaja inkorporiranih aktivnih komponenti na toplotna svojstva polimera. Za ispitivanje korišćeni su sledeći uređaji:

1. TA Instruments Q20 (Laboratorija za polimerne materijale Tehnološkog fakulteta Novi Sad)

2. Setaram 151R instrument (software SETSOFT 2000 from Setaram) (Institut za nuklearne nauke Vinča)

3. DSC 7 analyzer PerkinElmer, Inc. (Waltham, MA, USA) (Institut za agrohemiju i tehnologiju hrane, Univerzitet u Valensiji)

Termogravimetrijska analiza - TGA

Toplotna stabilnost materijala uobičajeno se ispituje korišćenjem termogravimetrijske analize pomoću koje se može odrediti kinetika razgradnje materijala. Zagrevanje materijala najčešće se vrši do 900 °C i prate se temperature na kojima dolazi do promena u materijalu koje ukazuju na razgradnju. Za potrebe ispitivanja materijala u okviru eksperimenata korišćeni su sledeći uređaji:

1. SetaramSetsys Evolution-1750 instrument (Institut za nuklearne nauke Vinča)

2. TG-STDA Mettler Toledo model TGA/SDTA851e/LF/1600 (Institut za agrohemiju i tehnologiju hrane, Univerzitet u Valensiji)

4.2.6. Metoda za određivanje mehaničkih svojstava funkcionalnih materijala

Istezanje materijala pri konstantnoj brzini pomeraja

Zatezna jačina i izduženje pri kidanju najčešće su veličine na osnovu kojih se određuju primenska svojstva materijala. Za ispitivanje ovih svojstava koristi se univerzalna mašina za istezanja, tzv. kidalica, koja mereći silu istezanja i pomeraj, daje podatak o naponu i izduženju koji su relevantni kod ispitivanja mehaničkih svojstava. U okviru ove doktorske disertacije korišćena su dva uređaja za karakterizaciju materijala dostupna u Laboratorija za polimerne materijale Tehnološkog fakulteta Novi Sad:

1. Instron Universal Testing Machine 1122

2. Shimadzu EZ-Test

4.2.7. Metoda za određivanje površinskih svojstava funkcionalnih materijala

Određivanje ugla kvašenja

U cilju određivanja površinskih svojstava materijala, koja bitno utiču na krajnju primenu funkcionalnih materijala, određivan je ugao kvašenja u odnosu na destilovanu vodu pomoću instrumenta Surface Energy Evaluation System, Advex Instruments (Brno, Czech

Republic) koji je dostupan na Tehnološkom fakultetu u Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu. Na osnovu vrednosti ugla kvašenja dobija se podatak o hidrofilitnosti/hidrofobnosti materijala, a može se pratiti uticaj određenih aktivnih komponenti na površinska svojstva funkcionalnih materijala.

4.2.8. Metode za validaciju aktivnosti funkcionalnih materijala

Određivanje antioksidativnih svojstava funkcionalnih materijala

Antioksidativna svojstva funkcionalnih materijala određena su *in vitro*, korišćenjem tri testa, na različite vrste slobodnih radikala: DPPH radikale, Fe³⁺ jone i ABTS radikale. Tri uporedna testa su rađena usled složenosti aktivnih komponenata i očekivanog različitog mehanizma pojedinih sastojaka sa različitim radikalima. Procedure testova opisane su u nastavku.

DPPH test

Antioksidativna aktivnost na DPPH radikale određena je modifikovanom metodom Brand-Williams i saradnika [184]. U metanolni rastvor DPPH radikala, koncentracije 65 µM, pripremljenog neposredno pred ispitivanje, dodat je metanol do postizanja apsorbance 0,7. 2,9 ml DPPH reagensa, 0,1 ml metanola i 10 mg uzorka materijala na osnovu nanovlakana pomešano je u staklenim kivetama i inkubirano na sobnoj temperaturi u trajanju od 60 minuta. Apsorbanca je merena na 517 nm korišćenjem UV-VIS spektrofotometra 6300 Spectrophotometer, Jenway, UK, dostupnom u Laboratoriji za farmaceutsko inženjerstvo (Tehnološki fakultet Novi Sad). Inhibicija DPPH radikala izračunata je na osnovu jednačine [185]

$$\text{Inhibicija [\%]} = \frac{(A_{\text{kontrola}} - A_{\text{uzorak}})}{A_{\text{kontrola}}} \times 100$$

gde su A_{kontrola} i A_{uzorak} vrednosti apsorbanci DPPH rastvora pre i nakon kontakta sa funkcionalnim materijalima.

FRAP test

Kapacitet redukcije Fe³⁺ jona korišćenjem funkcionalnih materijala na osnovu nanovlakana određen je modifikovanom metodom koju su prezentovali Benzie and Strain [186]. FRAP reagens pripremljen je od 300 mM acetatnog pufera (pH=3,6), 10 mM 2,4,6-tris(2-piridil)-s triazine (TPZT), 40 mM rastvora HCl i 20 mM vodenog rastvora FeCl₃. Rastvori su pomešani u zapreminskom odnosu 10:1:1. Pomešano je 10 mg uzorka funkcionalnog materijala, 2,8 ml FRAP reagensa i 0,1 ml acetatnog pufera i inkubirano u mraku na 37 °C u trajanju od 10 min. Apsorbanca je merena na 593 nm korišćenjem UV-VIS spektrofotometra 6300 Spectrophotometer, Jenway, UK, dostupnom u Laboratoriji za farmaceutsko inženjerstvo (Tehnološki fakultet Novi Sad) i rezultati su prikazani kao procenat smanjenja koncentracije Fe³⁺ jona.

ABTS test

Sposobnost funkcionalnih materijala na osnovu nanovlakana za „hvatanje“ ABTS slobodnih radikala, određena je korišćenjem modifikovane metode koja je ranije objavljena [187]. Rastvor ABTS radikala je pripremljen mešanjem 2,45 mM vodenog rastvora kalijum-persulfata i vodenog rastvora 7 mM ABTS-a i ostavljena u mraku na sobnoj temperaturi u toku 16 h. Osnovni rastvor je razblažen korišćenjem 300 mM acetatnog pufera (pH=3,6) do postizanja apsorbance od 0,70. Uzorak funkcionalnog materijala mase 10 mg pomešan je sa 2,9 ml ABTS reagensa i 0,1 ml acetatnog pufera i smeša je ostavljena 5 h na tamnom mestu na sobnoj temperaturi. Nakon toga je apsorbancia merena na 734 nm korišćenjem UV-VIS spektrofotometra 6300 Spectrophotometer, Jenway, UK, dostupnom u Laboratoriji za farmaceutsko inženjerstvo (Tehnološki fakultet Novi Sad) i rezultati su prikazani kao procenat inhibicije ABTS radikala.

Određivanje antimikrobnih svojstava funkcionalnih materijala

Antimikrobna svojstva funkcionalnih materijala testirana su korišćenjem standardnih sojeva *E.coli* i *S.aureus* mikroorganizama. Svaka od bakterijskih kultura je umnožavana u hranljivoj bujoni u trajanju od 18 h na 37 °C. Dobijena kultura je centrifugirana na 7000 rpm u trajanju od 10 min. Biomasa je isprana sterilnim rastvorom fosfatnog pufera i resuspendovana je u fiziološkom rastvoru sa ciljem da se postigne koncentracija od 10⁸ CFU/ml. Rastvor agara pripremljen je rastvranjem 0,3 g agara u 100 ml fiziološkog rastvora. Rastvor je sterilisan na 121 °C u autoklavu u trajanju od 30 min, ohlađen na oko 40 °C i inokulisana sa 1 ml pripremljene ćelijske suspenzije. Uzorci funkcionalnih materijala su nakvašeni sterilnim fiziološkim rastvorom, stavljeni u Petri ploče i inokulisani sa 0,25 ml inokuliranog rastvora agara. Nakon što se agar osušio, u Petri ploče je postavljena posuda sa destilovanom vodom, da se izbegne isušivanje uzorka za vreme inkubacije. Nakon inkubacije, koja vođena 24 h na sobnoj temperaturi, uzorci funkcionalnih materijala su prebačeni u sterilne epruvete sa 10 ml fiziološkog rastvora i mešani 3 min da bi se postiglo kompletno odvajanje agara od uzorka. Napravljena je serija razblaženja, zasejana na Miler-Hinton agar i inkubirana 24 h na 37 °C.

Merenje provodljivosti funkcionalnih materijala

Provodljivost materijala je određena merenjem otpornosti filma [188]. Otpornost filma na osnovu nanokompozita PLA/MWCNT izmerena je uređajem sa 4 kontaktne tačke, uzimanjem u obzir 5 različitih mesta na površini kompozita. Sva merenja su urađena na sobnoj temperaturi.

Određivanje adsorpcione moći funkcionalnih materijala – UV-VIS Spektrofotometrija

Spektrofotometrijska analiza rađena je na instrumentu UV-VIS spektrofotometar UV-1800 (Shimadzu), dostupnom u Laboratoriji za biohemijско inženjerstvo na Tehnološkom fakultetu Novi Sad. Tehnika je korišćena za ispitivanje adsorpcione moći materijala na osnovu nanovlakana od celuloze acetata sa dodatkom ugljeničnih punila. Test je rađen

korišćenjem vodenog rastvora metilen plavog koncentracije 0,02 g/l, uranjanjem uzorka materijala dimenzija 40*40 mm, mase oko 20 mg, u rastvor i merenja apsorbance rastvora nakon 5 min kontakta na talasnoj dužini 664 nm. Moć adsorpcije boje je računat kao stepen smanjenja koncentracije metilen plavog u polaznom rastvoru, korišćenjem jednačine [167]

$$\text{Redukcija koncentracije rastvora metil plavog(\%)} = \frac{OD_i - OD_f}{OD_i} \cdot 100$$

gde je OD_i inicijalna apsorbance rastvora metilen plavog, a OD_f je apsorbance nakon tretmana odgovarajućim kompozitnim materijalom

Ispitivanje fluorescencije funkcionalnih materijala

U cilju određivanja osetljivosti uzoraka funkcionalnih materijala na priustvo vlage, korišćeno je 4 eksikatorasa različitim relativnim vlažnostima vazduha: 0%, 26%, 56% and 100% (destilovana voda).Uzorak funkcionalnog materijala svakog uzorka stavljen je u odgovarajući eksikator i ispitivani pojave fluorescencije, za šta je korišćena UV lampa Ultra-Vitalux OSRAM Lighting S.L. (Madrid, Španija). Lampa radi na struju snage 300 W, emitujući zračenje veoma slično prirodnom svetlu, koje je generisano korišćenjem kvarcne tube za pražnjenje i volframove niti [189]. Uzorci su posmatrani na svakih 30 min.

Određivanje boje

Određivanje promene boje kobasice analizirano je korišćenjem instrumenta Konic Chroma Meter CR-410, standardnom metodom za nedestruktivno određivanje boje, čijim se korišćenjem kao rezultat dobijaju vrednosti za L^* (belina), a^* (crveni-zeleni tonovi) i b^* (žuti-plavi tonovi), koji su određeni korišćenjem sistema 1976 CIELAB system.Instrument je kalibrisan pre ispitivanja svake serije uzoraka. Prikazani rezultati su srednje vrednosti tri merenja na različitim mestima na istom parčetu kobasice.

Određivanje količine produkata lipidne peroksidacije – TBARS metoda

Metoda za merenje produkata lipidne peroksidacije zasniva se na merenju količine supstanci koje reaguju sa tiobarbiturnom kiselinom i određene su po sledećem protokolu: 2 g mlevene kobasice homogenizovano je sa 20 ml 1,2M rastvora HCl koji sadrži 0,1 mas./zap.% propil-galata i 0,1 mas./zap.% EDTA korišćenjem ULTRA-TURRAX® homogenizatora tokom 30 s. Homogenizovana smeša je centrifugirana na 5000 rpm tokom 10 min. Supernatant je odvojen i injektovan u kontinualni analizer Futura System (Alliance Instruments, Frepillon, France). Rastvor HClkoncentracije 1,2 M, koji sadrži 0,327% tiobarbiturne kiseline i 0,5% Brij-35 je takođe injektovan u sistem. Sistem se sastoji od kupatila na temeperaturi od 90 °C u kom se izaziva reakcija i kolorimetra podešenog na talasnu dužinu od 531 nm, koji služi za detekciju proizvoda reakcije malondialdehida (MDA). Kalibraciona kriva je dobijena korišćenjem 1,1,3,3,-tetaetoksipropana kao standard, a rezultati su prikazani kao mg MDA/kg kobasice.

Supstance koje reaguju sa tiobarbiturnom kiselinom se dobijaju kao nusproizvodi lipidne peroksidacije (npr. kao rezultat razgradnje masti), koje se mogu detektovati ovom metodom. Metoda je indirektna jer detektuje količinu proizvoda koji je rezultat oksidativnog stresa, a ne direktno supstance koje ga izazivaju. TBARS metoda se određuje količina malondialdehida (MDA) koja se nalazi u uzorku, kao i malondialdehid koji je proizvod lipidne oksidacije. MDA je jedan od nekoliko molekula male molske mase koji se formiraju razgradnjom određenih primarnih i sekundarnih produkata lipidne peroksidacije.

5. Rezultati i diskusija

5.1. Optimizacija parametara elektrospininga za dobijanje nanovlakana na osnovu različitih polimera

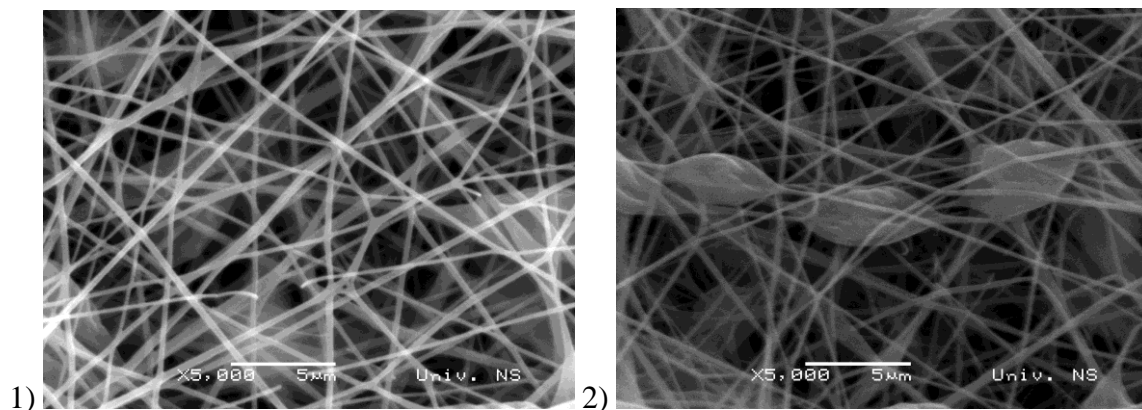
Parametri rastvora i procesni parametri glavni su činioci koji utiču na uspešnost elektrospining procesa, koja se ogleda u dobijanju kontinualne mreže nanovlakana strukturirane od uniformnih nanovlakana bez nedostataka. Prvi korak u procesu optimizacije parametara je odabir odgovarajućeg rastvarača, odnosno sistema rastvarača, koji će rastvor učiniti dovoljno provodnim i čije će ispravanje biti optimalno za zadate uslove. Drugi, veoma bitan parametar jeste koncentracija polimera u odabranom rastvaraču, jer koncentracija direktno utiče na viskozitet rastvora i morfologiju vlakana. Podešavanjem procesnih parametara (brzine protoka rastvora, udaljenosti igle od kolektora i napona), može se malo uticati ukoliko parametri rastvora nisu dobro optimizovani. Procesni parametri utiču prvenstveno na morfologiju vlakana u pogledu kontrole prečnika i gustine pakovanja vlakana (poroznosti).

5.1.1. Optimizacija procesnih parametara elektrospininga rastvora na osnovu poli(laktida)

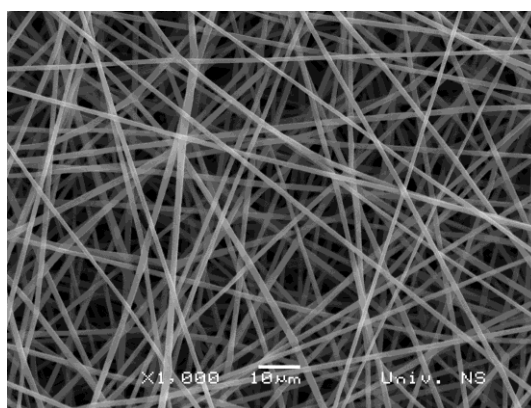
Poli(laktid) je osnova više funkcionalnih materijala razvijenih u okviru ove doktorske disertacije. U slučaju polilaktida, sistem rastvarača je postavljen kao konstanta, odnosno odabrani su dihlormetan i dimetilformamid u odnosu 6:4, i korišćeni za pripremu rastvora različitih koncentracija. Kako je tačka ključanja dihlormetana 39,6 °C, usled čega lako isparava na niskoj temperaturi, dodatak dimetilformamida, koji ključa na 153 °C je neophodan kako bi isparljivost rastvora bila zadovoljavajuća. Kao što se može zaključiti povezivanjem podataka o viskoznosti rastvora (Tabela 2.) i morfoloških karakteristika uzoraka (Slika 10.) koji su dobijeni elektrospiningom istih, za uspešan proces elektrospininga poli(laktida) potreban je rastvor viskoznosti oko 400 mPa s. Ukoliko je viskoznost rastvora niža, dobijaju se materijali strukturirani od nanovlakana sa nedostacima u vidu mehurića, koji su posledica niske koncentracije polimera.

Tabela 2. Viskoznost rastvora na osnovu PLA

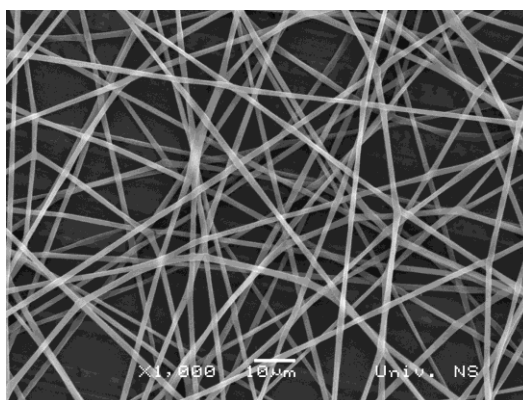
Uzorci	Viskoznost (mPa s)
8% PLA	58
10% PLA	280
12% PLA	400



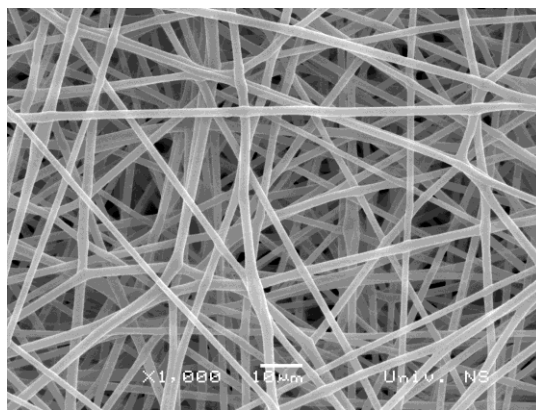
a) 8% PLA DCM:DMF 6:4 2000 $\mu\text{l/h}$, 15 cm, 19 kV



b) 10% PLA 3000 $\mu\text{l/h}$, 22cm, 20 kV



c) 10% PLA DCM:DMF 6:4 2000 $\mu\text{l/h}$, 20 cm, 17 kV



1)

d) 12% PLA DCM:DMF 6:4 3000 µl/h, 15 cm, 14 kV

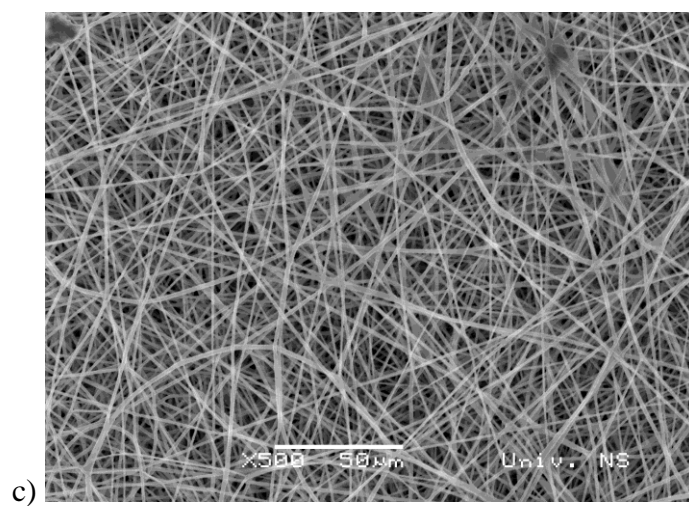
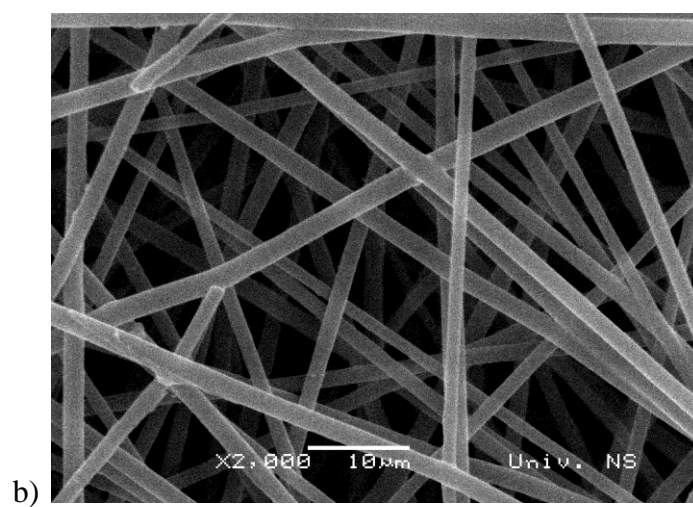
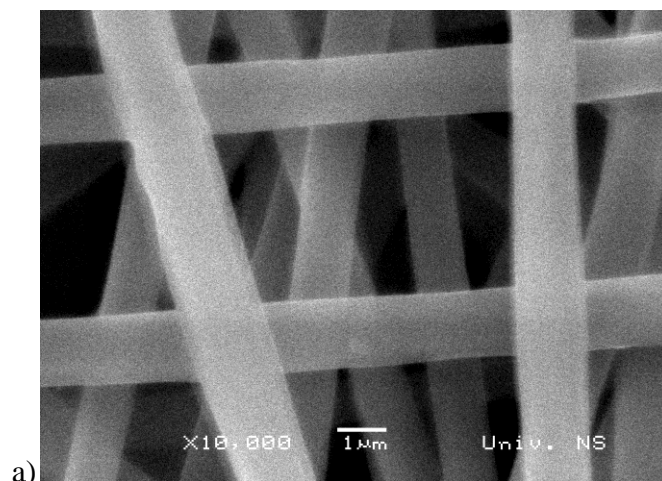
Slika 10. SEM mikrografije materijala na osnovu PLA dobijenih elektrospiningom rastvora različitih koncentracija a) 8% PLA, b) i c) 10% PLA, d) 12% PLA

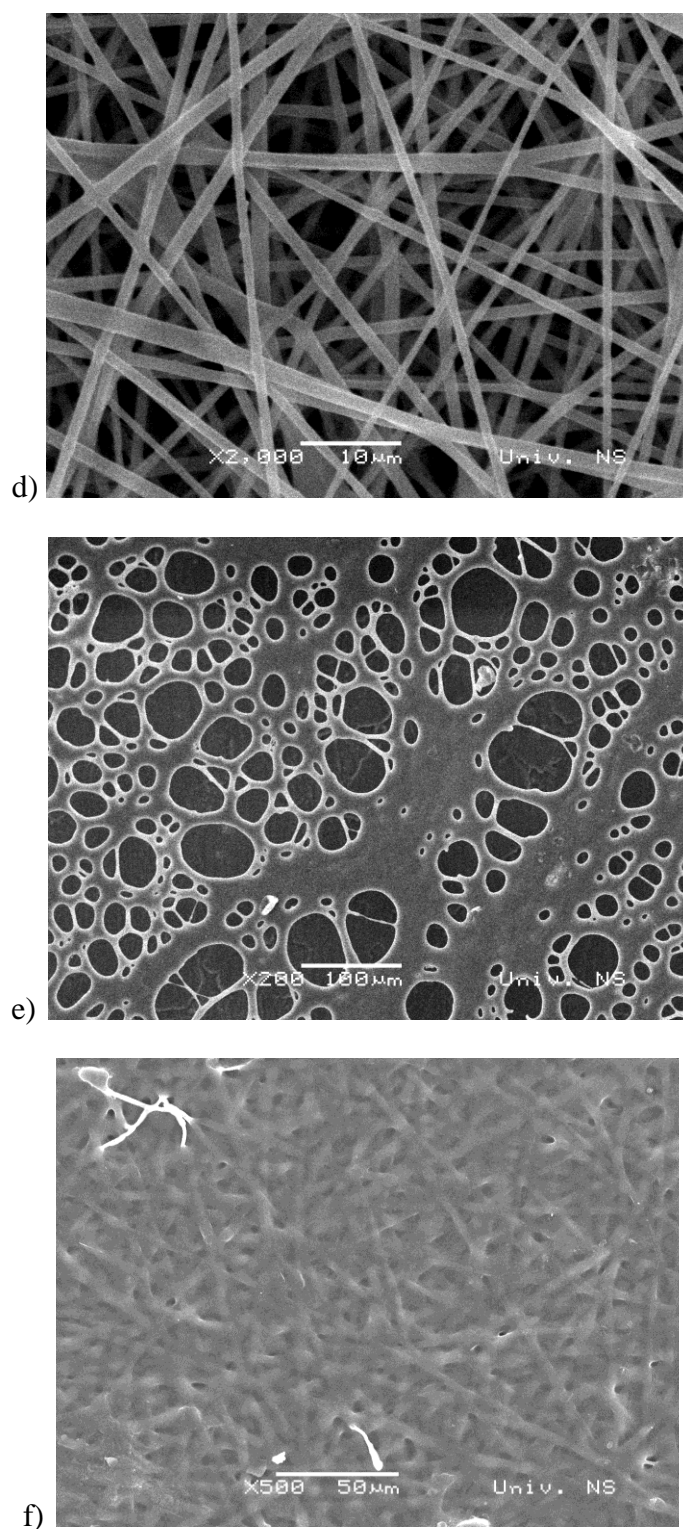
Materijali na osnovu nanovlakana mogu se dobiti elektrospiningom rastvora koji sadrže određene aditive, kao što su plastifikatori, koji mogu pospešiti viskozitet rastvora (Tabela 3.), pri čemu ne utiču na morfološke karakteristike nanovlakana.

Tabela 3. Viskoznost kompozitnih i rastvora dobijenih korišćenjem trokomponentnih rastvarača na osnovu PLA

Uzorci	Viskoznost (mPa s)
PLA-2%PEG	415
PLA-DMSO	410
PLA-THF	420

U ovom slučaju korišćen je poli(etilen-glikol) molekulske mase 400, kao dodatak optimizovanom rastvoru PLA iz prethodnog dela, u koncentraciji 2 mas.% računato na masu polimera (Slika 11a). Osim dvokomponentnih, elektrospining proces dozvoljava korišćenje i trokomponentnih rastvarača, pri čemu je to jako redak slučaj. Na Slici 11b i 11c, prikazana je morfolologija materijala koji su dobijeni elektrospiningom rastvora na osnovu poli(laktida), rastvorenog u sistemu rastvarača dihlormetan : dimetilformamid : tetrahidrofuran i dihlormetan : dimetilformamid : dimetilsulfoksid. Dodatak trećeg rastvarača nije uticao na morfologiju nanovlakana na osnovu PLA, što je veoma bitno, s obzirom da se ovi trokomponentni rastvarači mogu koristiti u slučajevima kada je aktivna komponenta, koja treba da se enkapsulira u polimernu matricu, nerastvorna u dihlormetanu i dimetilformamidu.





Slika 11. a) PLA-2%PEG (1700 $\mu\text{l/h}$, 15 cm, 11 kV), b) PLA-THF (2000 $\mu\text{l/h}$, 15 cm, 11,5 kV), c) i d) PLA-DMSO (2000 $\mu\text{l/h}$, 15 cm, 11 kV), e) PLA-THF film i f) PLA-2%PEG film

Materijali na osnovu nanovlakana mogu se koristiti u izvornom obliku, u obliku takozvanog nepredenog tekstila, koji ima vlaknastu strukturu i neproziran je, a mogu se i termički obraditi presovanjem na temperaturi između temperature prelaska u staklasto

stanje i temperature topljenja. Postupkom presovanja dobijaju se transparentni filmovi koji imaju bolja mehanička svojstva i lakša su za manipulaciju u odnosu na neobrađene materijale. Na Slici 11e i 11f prikazana je morfologija tako dobijenih uzoraka, presovanjem materijala na osnovu PLA iz trokomponentnog sistema rastvarača sa tetrahidrofuranom i materijala sa dodatkom PEG-a, respektivno. Tretman je urađen presovanjem na 155 °C. Kao što se može videti, ova dva uzorka imaju potpuno drugačije morfološke karakteristike, koje su verovatno uslovljene unutrašnjim karakteristikama rastvora i međusobnim položajem susednih lanaca poli(laktida). Uzorak na osnovu materijala sa dodatkom PEG-a je zadržao vlaknastu strukturu, s tim da je poroznost materijala smanjena i vlakna spojena termičkim tretmanom, a na površini uzorka je formiran tanak film.

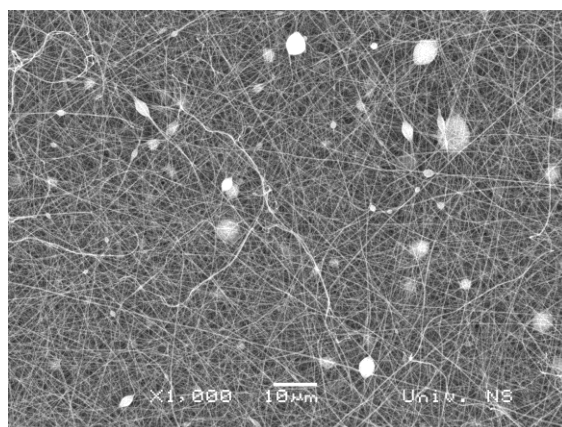
5.1.2. Optimizacija procesnih parametara elektrospininga rastvora na osnovu želatina

Želatin spada u polimere prirodnog porekla koji u vodi bubri pri jako malim koncentracijama, tako da je za potrebe elektrospininga bilo potrebno razviti sistem rastvarača koji nije na vodenoj bazi. U okviru ove doktorske disertacije, želatin je rastvoren u smeši sirćetne i mravlje kiseline u odnosu 1:1, u različitim koncentracijama (Tabela 4). Pri niskim koncentracijama želatina, u morfologiji materijala na osnovu nanovlakana javljaju se kapljice, kao što se može videti na mikrografijama koje su snimljene pri malim uvećanjima, međutim kada se materijal analizira pri većim uvećanjima (oko 5000 puta), vidi se da nanovlakna imaju dobar oblik koji se poboljšava sa povećanjem koncentracije polimera. Postizanjem optimalne koncentracije, postiže se pravilna kontinualna morfologija nanovlakana, vlakna su pravilnijeg oblika i uniformnijih prečnika.

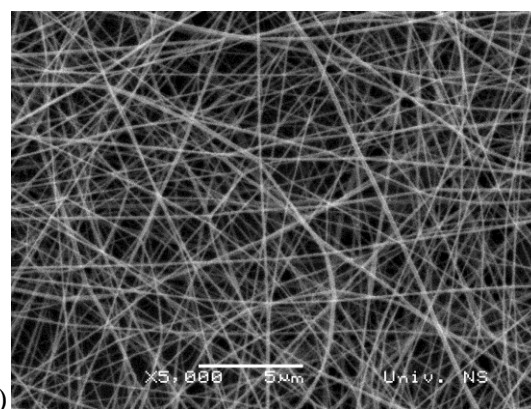
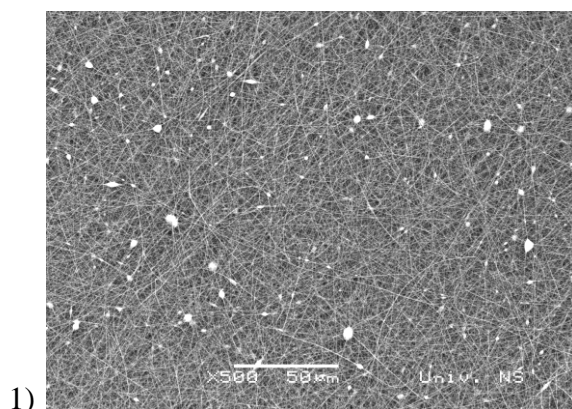
Tabela 4. Viskoznost rastvora na osnovu želatina

Uzorci	Viskoznost (mPa s)
15% Gel	240
16% Gel	310
17% Gel	350
20% Gel	790

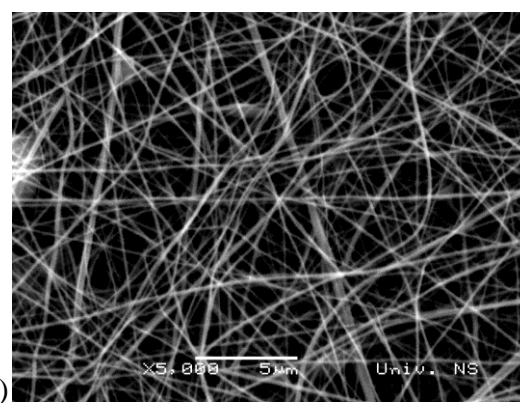
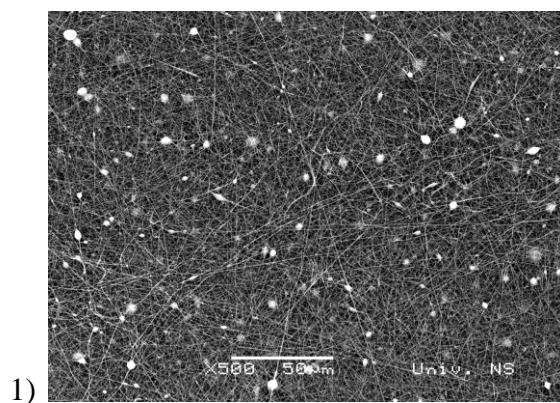
Slika 11. ilustruje proces optimizacije procesnih parametara elektrospininga rastvora na osnovu želatina. Krenuvši od rastvora male koncentracije (15% želatina), koji nije dao zadovoljavajuću morfologiju prilikom elektrospininga, jer vlakna u strukturi sadrže dosta nedostataka, koncentracija je polako povećavana do 20% pri čemu su postignute i zadovoljavajuća 3D struktura i zadovoljavajuća morfologija nanovlakana na osnovu želatina.



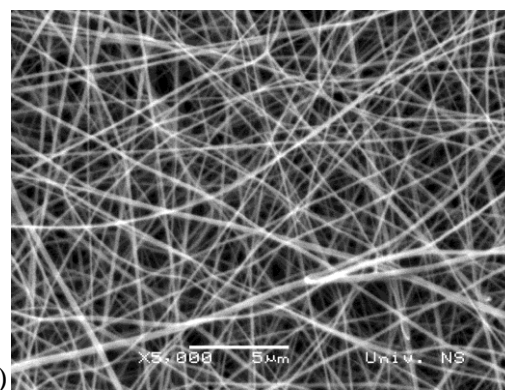
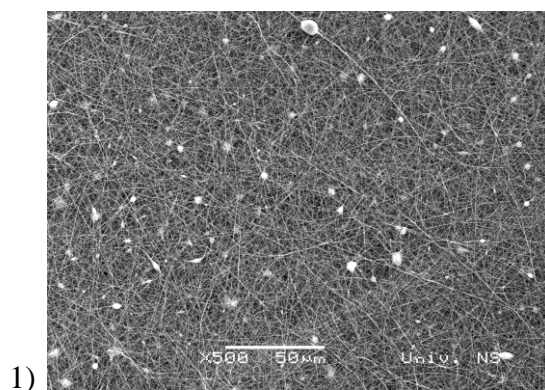
a) 15% Gel500 μl/h, 20 cm, 27 kV



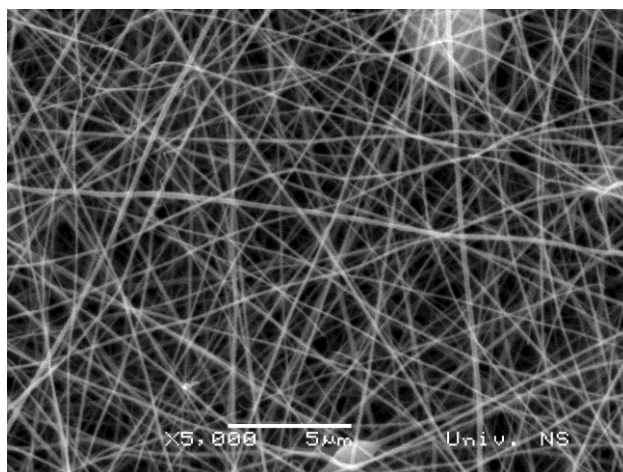
b) 15% Gel 300 μl/h, 20 cm, 22 kV



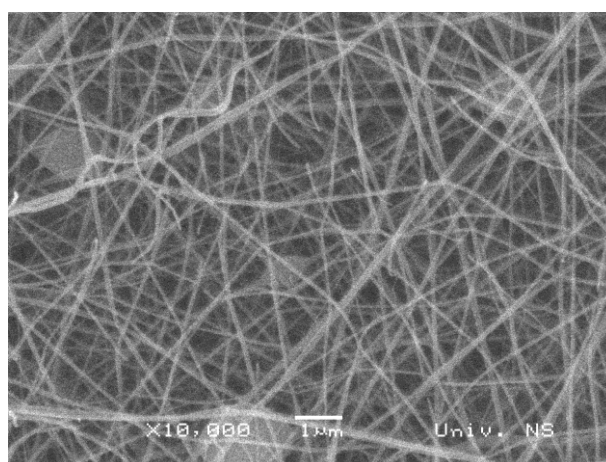
c) 15% Gel 300 μl/h, 15 cm, 21 kV



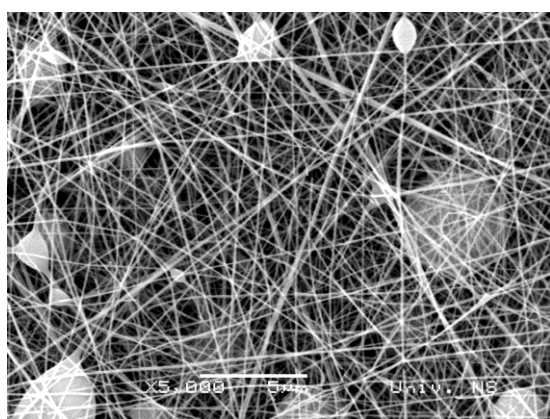
d) 16% Gel 300 μl/h, 15 cm, 20 kV



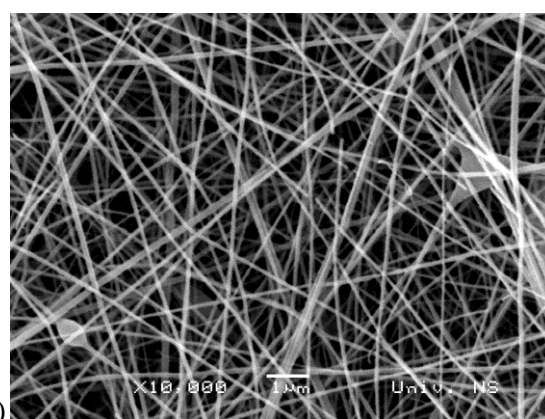
e) 16% Gel 500 μl/h, 15 cm, 22 kV



f) 17% Gel 300 μl/h, 10 cm, 22 kV

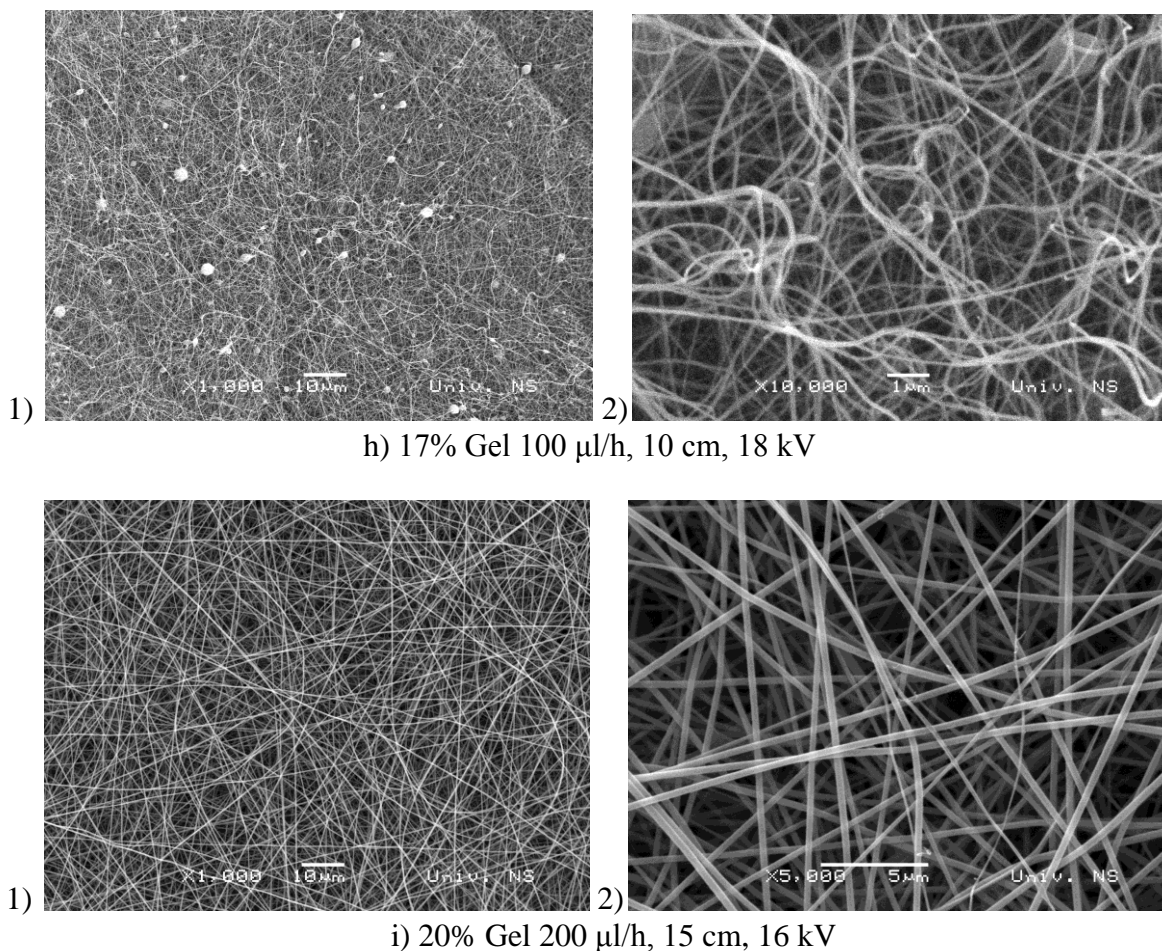


1)



2)

g) 17% Gel 200 μl/h, 8 cm, 19 kV



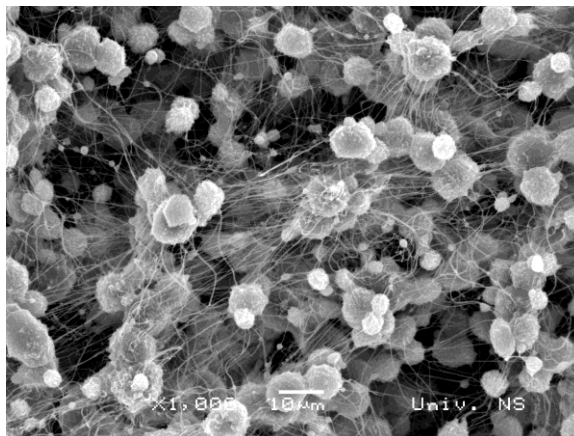
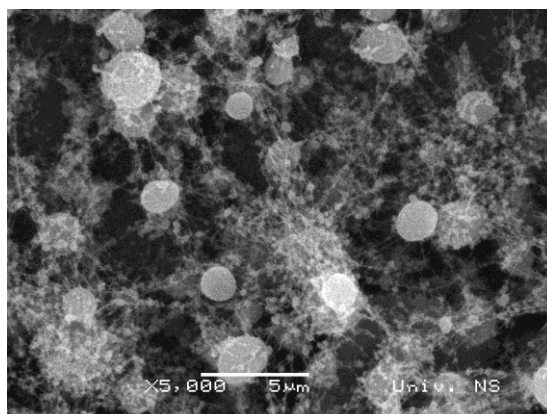
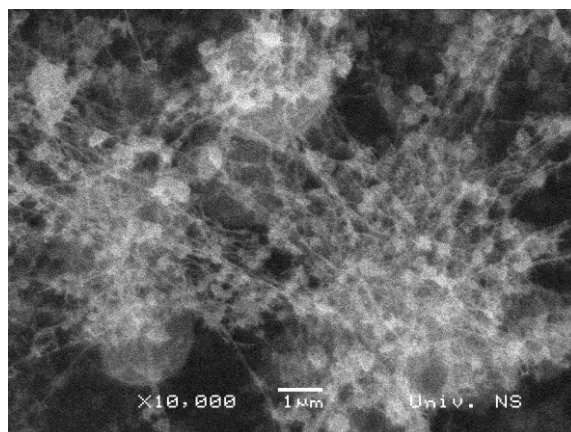
Slika 12. SEM mikrografije materijala dobijenih elektrospiningom rastvora želatina različitih koncentracija korišćenjem različitih procesnih parametara a), b) i c) 15% Gel, d) i e) 16% Gel, f), g) i h) 17% Gel i i) 20% Gel

5.1.3. Optimizacija procesnih parametara elektrospininga rastvora na osnovu celuloze acetata

Celuloza acetat je jedan od često korišćenih polimera za dobijanje nanovlakana. Na osnovu literaturnih podataka napravljeni su rastvori celuloze acetata u dimetilsulfoksidu i dimetilformamidu, koji i pored dobre viskoznosti rastvora, elektrospiningom nisu dali materijale očekivane morfologije (Tabela 5.). Razlog je verovatno loša isparljivost rastvora, jer su i dimetilsulfoksid i dimetilformamid rastvarači sa visokim tačkama ključanja. Ovo je i dokaz da se u retkim slučajevima koristi samo jedan rastvarač za pripremu rastvora za elektrospining. Slika 13. ilustruje morfologiju materijala na osnovu nanovlakana od celuloze acetata, koji ukazuju na efekat elektrosprejanga, jer su u strukturi prisutne sferne nanočestice i veoma tanka vlakna, tako da se može zaključiti da su ovi procesni parametri zapravo granični u korist nanočestica. Morfologija uzorka dobijenog elektrospiningom iz dvokomponentnog rastvora (rastvor na osnovu etilacetata i etanola) biće prikazana u diskusiji rezultata o funkcionalnim materijalima za primene u filtraciji.

Tabela 5. Viskoznost rastvora na osnovu celuloze acetata

Uzorci	Viskoznost (mPa s)
15% CA u DMSO	12800
15% CA u DMF	2880
12% CA u EtAc:EtOH=8:2	860

a) 15% CA u DMSO 2000 $\mu\text{l/h}$, 15 cm, 25 kVb) 15% CA u DMF 300 $\mu\text{l/h}$, 10 cm, 27 kVc) 15% CA u DMF 100 $\mu\text{l/h}$, 15 cm, 26 kV

Slika 13. SEM mikrografije materijala dobijenih elektrospiningom rastvora celuloze acetata različitog sastava

Na osnovu iskustva stečenog u procesu razvoja parametara elektorspininga za rastvore pomenutih polimera, procesni parametri elektrospininga za rastvore na osnovu poli(vinil-pirolidona) i poli(amida) optimizovani su iskustveno korišćenjem literaturnih podataka.

5.2. Funkcionalni biomaterijali poboljšanih mehaničkih svojstava

Biopolimeri na osnovu obnovljivih sirovina često, pored dobrih svojstava u pogledu biorazgradivosti i biokompatibilnosti, imaju nedostatak u vidu slabijih mehaničkih ili toplotnih svojstava u odnosu na polimer koji bi trebalo da zamene u primeni. Poli(laktid) koji predstavlja biopolimer sa najvećom zastupljenošću u istraživanjima i do sada najvećom primenom u industriji, veoma je krta materijal, što mu ograničava još širu primenu. U cilju poboljšanja mehaničkih svojstava, pre svega istezanja pri kidanju i zatezne jačine, u PLA se dodaju različiti aditivi, među kojima i nanočestice oksida metala[190]. Nanočestice, za razliku od makropunila, imaju prednost u vidu velike specifične površine, zbog čega se najbolji efekat korišćenja postiže inkorporacijom jako malih koncentracija do nekoliko procenata. Ukoliko se upotrebi veća količina nanočestica za ojačavanje, dešava se njihova agregacija i dolazi do suprotnog efekta, tj. pogoršanja svojstava.

5.2.1. Priprema uzoraka elektrospining metodom

Za pripremu materijala poboljšanih mehaničkih svojstava na osnovu PLA korišćena su dva tipa nanočesticasilicijum(IV)-oksida sa modifikovanom površinom, jedan hidrofobne (Evonik R812), a drugi hidrofilni (Evonik 200F) i ispitivan je njihov uticaj na mehanička i toplotna svojstva PLA. Na osnovu prethodnih istraživanja na ovu temu¹, definisana je količina dodatih nanočestica i to 0,2, 1, 2, 3 i 5 mas.%, računato na masu polimera. Rastvori za elektrospining pripremani su tako što je odgovarajuća količina nanočestica dispergovana korišćenjem ultrazvučnog kupatila u smeši rastvarača dihlormetan i dimetilformamid, u odnosu 6:4, u trajanju od 10 min na sobnoj temperaturi, nakon čega je u disperziju dodat PLA. Krajnja koncentracija PLA u pripremljenom rastvoru bila je 12 mas.%. Tako pripremljeni nanokompozitni rastvori mešani su na magnetnoj mešalici tokom 24 h na sobnoj temperaturi.

Tabela 6. Procesni parametri elektrospininga

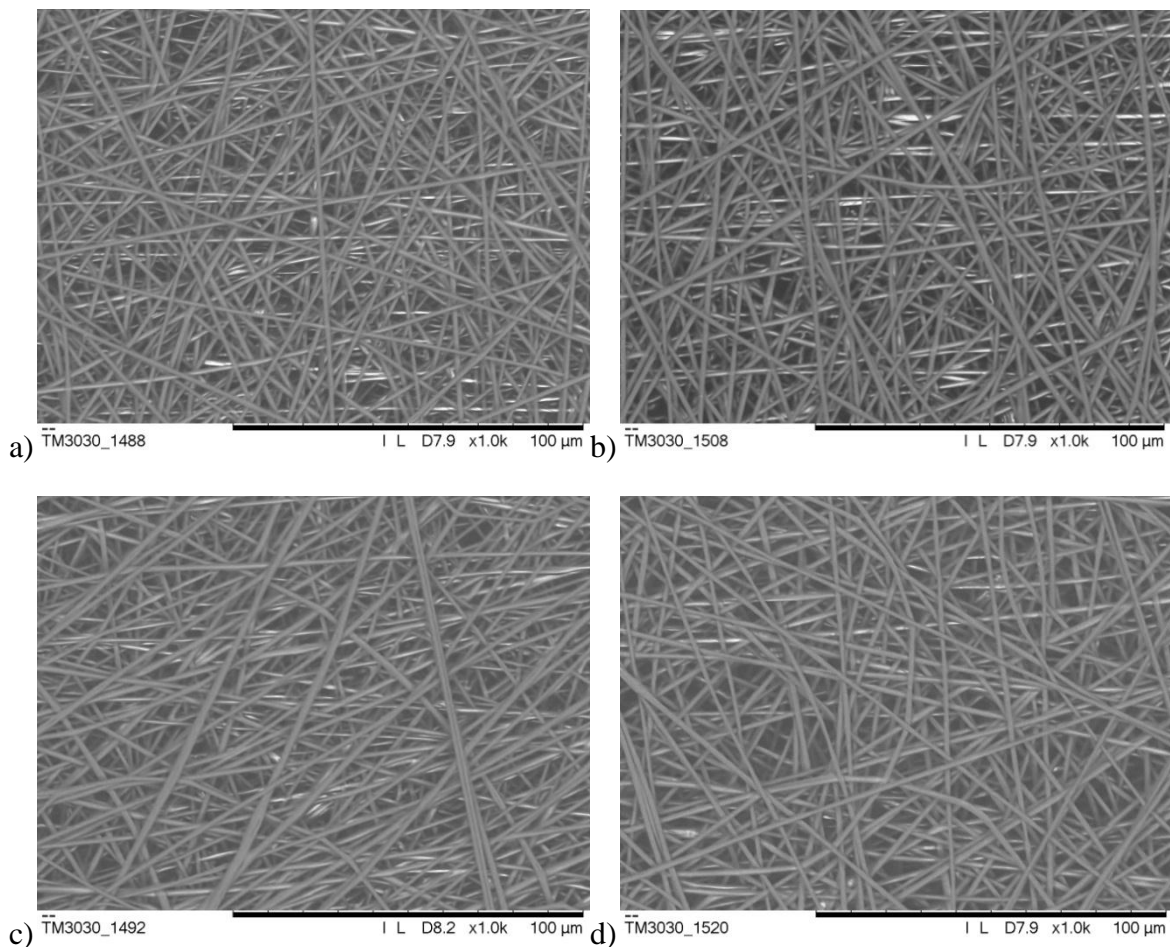
Uzorak	Brzina protoka rastvora (μl/h)	Rastojanje od igle do kolektora (cm)	Jačina visokog napona (kV)
PLA	2000	12	16
PLA-0,2%R812	2000	17	11
PLA-1%R812	2000	17	11
PLA-2%R812	2000	17	10
PLA-3%R812	2000	17	9,50
PLA-5%R812	2000	16	9
PLA-0,2%200F	2000	17	10
PLA-1%200F	1500	17	10
PLA-2%200F	1500	17	10
PLA-3%200F	2000	17	11
PLA-5%200F	2000	17	10,6

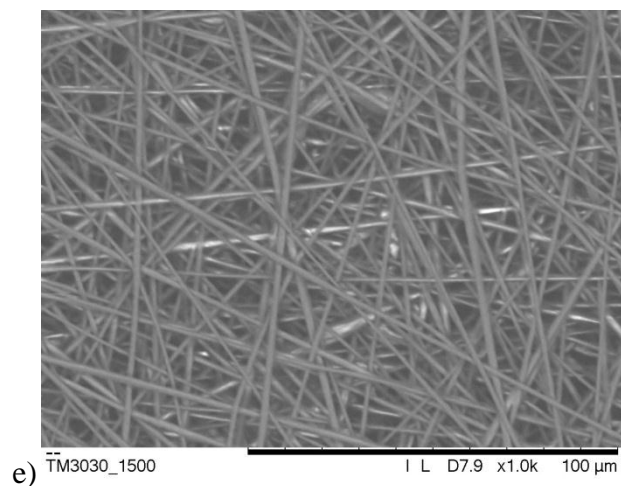
¹ Tanja Radusin, doktorska disertacija

Parametri elektrospining procesa podešeni su za svaki uzorak posebno i sumirani su u Tabeli 6. Usled prisustva određene količine naelektrisanja na površini nanočestica, menjaju se provodna svojstva rastvora, što direktno utiče na procesne parametre. Sa povećanjem udela nanočestica u matrici PLA, vrednost visokog napona koja je potrebna za formiranje kontinualne mreže nanovlakana se smanjuje.

5.2.2. Analiza morfologije funkcionalnih materijala

Nanokompozitna nanovlakna dobijena elektrospining metodom prvo su vizuelno ocenjena i nakon što je utvrđeno da na materijalu nema vidljivih nedostataka, uzorci su ispitani skenirajućim elektrosnkim mikroskopom. Slika x ilustruje morfološke karakteristike različitih uzoraka pripremljenih materijala na osnovu PLA sa dodatkom nanočestica.





Slika 14. SEM fotografije nanokompozitnih materijala a) PLA, b) PLA-1%R812, c) PLA-2%200F, d) PLA-5%R812 i e) PLA-5%200F

Na Slici 14a.prikazan je uzorak dobijen od čistog PLA, sa koje se može zaključiti da je dobijena pravilna kontinualna mreža nanovlakana, bez nepravilnosti u strukturi. Ovo ukazuje na dobro optimizovane procesne parametre elektrospininga. Na Slikama 14b do 14e prikazani su uzorci koji sadrže različite količine nanočestica silicijum(IV)-oksida, pri čemu se razlike u morfološkim karakteristikama uzoraka ne mogu utvrditi. Kod svih uzoraka nanovlakna su okrugla, glatka i bez prisustva mehurića i kapljica.

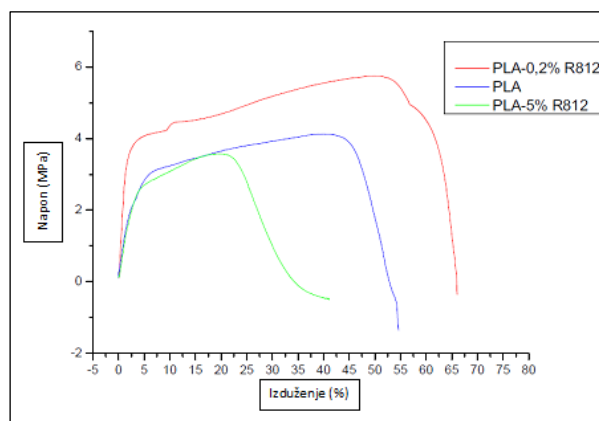
5.2.3. Mehanička svojstva funkcionalnih materijala

Pripremljeni materijali na osnovu PLA sa dodatkom različitih udela nanočestica SiO_2 podvrgnuti su mehaničkom ispitivanju u pogledu svojstava pri istezanju, pri čemu je mereno iztezanje pri kidanju i zatezna jačina (napon pri kidanju). U Tabeli 7. sumirani su rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava i istaknuti uzorci koji su imali najveće povećanje izduženja i napona pri kidanju. U skladu sa pretpostavkom i prethodnim iskustvom u radu sa nanokompozitima, rezultati su pokazali da je najmanji udeo nanočestica imao najveći uticaj na mehanička svojstva, pa je tako dodatkom 0,2% SiO_2 tipa R812 izduženje pri kidanju povećano 3,5 puta, a daljim povećanjem udela nanočestica u PLA matrici izduženje se smanjuje u odnosu na uzorak PLA-0,2%R812 (Slika 15). Najveći uticaj na vrednost napona pri kidanju imao je dodatak 2% R812, dok su ostali nanokompozitni materijali imali nepromenjen ili niži napon pri kidanju.

Tabela 7. Mehanička svojstva nanokompozita na osnovu PLA

Udeo nanočestica (mas.%)	Tip nanočestica		Evonik 200F	
	Evonik R812	Evonik 200F	ε (%)	σ (MPa)
0	24,15	4,5	24,15	4,5
0,2	81,09	5,77	37,03	13,65
1	50,57	4,77	22,16	2,85
2	65,79	6,11	25,215	2,767
3	70,32	4,088	53,33	4,39
5	34,09	3,75	54,27	3,57

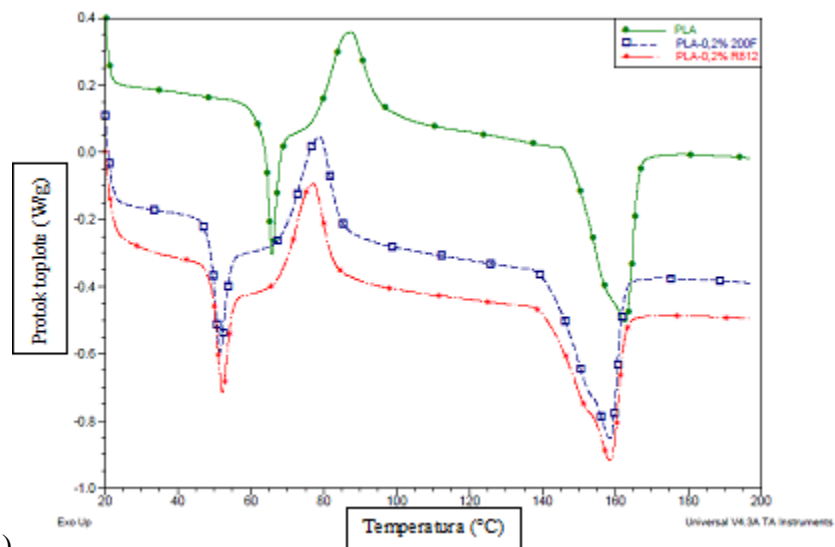
Kada se posmatra serija materijala na osnovu PLA sa dodatkom nanočestica SiO_2 tipa 200F, može se zaključiti da najveći uticaj na napon pri kidanju ima dodatak 0,2% čestica u PLA, dok je najveće izduženje postignuto dodatkom 5% pomenutih čestica. Uzorak sa najvećom vrednošću izduženja ima nisku vrednost izduženja napona pri kidanju, samo 3,57 MPa, što je za 1 Mpa manje u odnosu na uzorak dobijen od čistog PLA, pa u projektovanju sastava nanokompozita treba naći optimalnu koncentraciju koja će podjednako uticati na izduženje i napon. Ovakvi rezultati posledica su interakcija PLA i različitih tipova nanočestica, usled različite hemijske prirode komponenti i afiniteta nanopunila prema matrici.

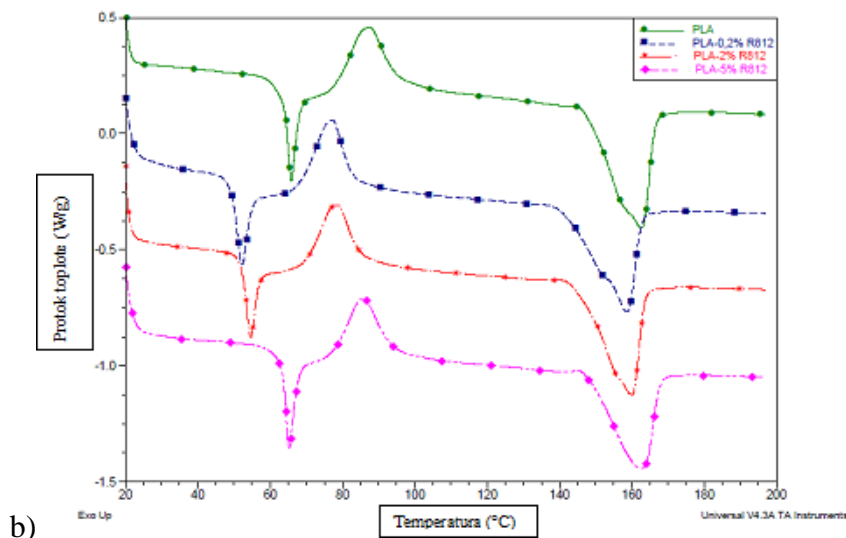
Slika 15. Mehanička svojstva materijala na osnovu PLA sa dodatkom SiO_2 nanočestica tipa R812

5.2.4. Toplotna svojstva funkcionalnih materijala

Toplotna svojstva nanokompozitnih materijala na osnovu poli(laktida) određena su DSC metodom zagrevanjem uzoraka u opsegu temperatura od 20 do 200 °C brzinom zagrevanja 10 °C/min. Slike xa i xb prikazuju poređenje DSC termograma različitih uzoraka sa termogramom uzorka dobijenog elektrospiningom rastvora čistog PLA, a temperature faznih prelaza za sve uzorke su sumirane u Tabeli 8.

Ukoliko se porede toplotna svojstva uzoraka sa istim udelom dva različita tipa nanočestica sa uzorkom na osnovu PLA (uzorci sa 0,2 mas.% SiO₂ tipa 200 F i R812), Slika 16a, može se zaključiti da dodatak iste količine različitih tipova nanočestica ima isti uticaj na toplotna svojstva PLA, snižavajući temperature prelaska u staklasto stanje, kristalizacije i topljenja za skoro istu vrednost (Tabela 8). Razlog tome je što su nanočestice generalno agensi za nukleaciju i dodatkom nanočestica u polimernu matricu olakšava se kristalizacija polimera, što automatski snižava T_c, a samim tim i T_g i T_m. Manji udeo nanočestica u PLA nanovlaknima ima veći uticaj na toplotna svojstva PLA i izaziva snižavanje T_g-a za čak 15 °C u odnosu na T_g materijala na osnovu čistog PLA. Temperatura kristalizacije se smanjuje od 2 do 10 °C, obrnuto srazmerno udelu nanočestica u PLA matrici, dok je prisustvo nanočestica SiO₂ imalo najmanji uticaj na temperaturu topljenja nanokompozitnih materijala.





Slika 16. DSC termogrami a) poređenje nanokompozita sa istim udelom nanočestica različitog tipa sa toplotnim svojstvima PLA i b) poređenje toplotnih svojstava materijala iz serije sa dodatkom SiO₂ R812

Kada se posmatraju uzorci u okviru jedne serije, koja se dobija dodatkom različite količine SiO₂ nanočestica istog tipa u PLA matricu, može se zaključiti da najniži udeo nanočestica najznačajnije utiče na toplotna svojstva PLA. Ova pojava posledica je bolje disperzije nanočestica u PLA matrici, kada se dodaju u malim količinama, i velikog broja aktivnih mesta na kojima dolazi do kristalizacije. Sa povećanjem koncentracije nanočestica, dešava se njihova agregacija i broj aktivnih mesta se smanjuje, što za posledicu ima manji uticaj na toplotna svojstva PLA (Slika 16b., Tabela 8).




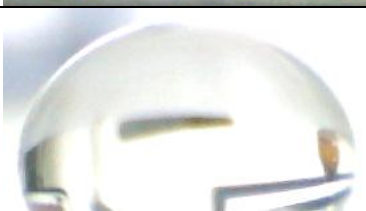

Tabela 8. Toplotna svojstva nanokompozitnih materijala

Uzorak	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)
PLA	65,09	87,19	162,73
PLA-0,2%R812	51,01	77	158,64
PLA-1%R812	50,6	77,66	157,71
PLA-2%R812	53,66	78,49	159,96
PLA-3%R821	52,68	78,09	160
PLA-5%R812	64,56	85,82	162,01
PLA-0,2%200F	50,4	78,82	158,38
PLA-1%200F	56,79	84,77	161,91
PLA-2%200F	55,48	81,79	159,41
PLA-3%200F	49,41	77,33	156,18
PLA-5%200F	57,74	84,81	160,44

5.2.5. Površinska svojstva funkcionalnih materijala

Dodatkom nanočestica različitih površinskih svojstava, očekuje se određeni uticaj na površinska svojstva samih nanovlakana PLA. U Tabeli 9. sumirani su rezultati merenja ugla kvašenja za nanokompozitne materijale na osnovu PLA, sa odgovarajućom fotografijom kapi na površini materijala. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da dodatak hidrofilnih i hidrofobnih nanočestica uzrokuje promenu ugla kvašenja u poređenju sa materijalom od čistog poli(laktida). Dodatak hidrofobnih nanočestica u PLA matricu uzrokuje povećanje ugla kvašenja od 2 do 6 °C, samim tim i povećanje hidrofobnosti površine u odnosu na materijal dobijen od čistog PLA, dok je dodatak hidrofilnih nanočestica uzrokovao suprotan efekat, u skladu sa očekivanjima. Povećanje, odnosno smanjenje, ugla kvašenja dodatkom nanočestica SiO₂ nije drastično, dolazi do promena od maksimalno ±6 °C, ali predstavlja dokaz da se sem mehaničkih i toplotnih svojstava kod materijala mogu menjati i površinska svojstva na osnovu zahtevanih primenskih svojstava.

Tabela 9. Vrednosti ugla kvašenja za funkcionalne materijale na osnovu PLA

Uzorci	Ugao kvašenja (°)	Fotografija kapi
PLA	98,33	
PLA-0,2%R812	103,86	
PLA-1%R812	104,96	
PLA-2%R812	100,1	
PLA-3%R812	104,88	

PLA-5%R812	104,69	
PLA-0,2%200F	89,13	
PLA-1%200F	94,99	
PLA-2%200F	103,07	
PLA-3%200F	97,4	
PLA-5%200F	100,57	

5.2.6. Zaključak

Inkorporacijom nanočestica silicijum(IV)-oksida u nanovlakna na osnovu poli(laktida) dobijeni su materijali unapređenih mehaničkih svojstava. Udeo nanočestica koji je dovoljan za postizanje najboljih mehaničkih svojstava je ispod 1%, što je uslovljeno specifičnim svojstvima nanočestica. Prisustvo nanočestica u materijalu na osnovu nanovlakana od poli(laktida) utiče i na površinska svojstva materijala. Ovim pristupom moguće je strukturirati materijale željenih svojstava za specifične primene.

5.3. Funkcionalni materijali za primenu u kozmetici

U skladu sa trendovima koji poslednjih godina vladaju u kozmetičkoj industriji o korišćenju materijala i sastojaka prirodnog porekla i potpunog izbacivanja petrohemijskih derivata, materijali za primenu u kozmetici pripremljeni su na osnovu poli(laktida) i poli(vinil-pirolidona) sa dodatkom aktivnih komponenti poreklom iz nara i pasjeg trna. Ovako dobijeni materijali mogu se upotrebiti u vidu maski za lice ili flastera za ožiljke, s obzirom na sastav i poznato dejstvo navedenih aktivnih sastojaka. Aktivne komponente enkapsulirane u pomenute polimere bile su ulje pasjeg trna, ulje semenki nara i ekstrakt fermentisanog soka nara, kao i mešavina USN i EFSN, pri čemu je ideja bila postizanje bolje biološke aktivnosti usled sinergističkog efekta dve komponente. Ulja pasjeg trna i nara odabrana su na osnovu povećanog korišćenja pomenutih komponenti u kozmetičkim proizvodima dostupnih na tržištu, usled blagotvornog delovanja na kožu [60].

5.3.1. Priprema uzoraka elektrospining metodom

Za dobijanje funkcionalnih materijala elektrospining metodom, pripremljeni su rastvori polimera i u njih dodate aktivne komponente u količini od 5 i 10 mas.%, računato na masu polimera. Rastvor poli(laktida) pripremljen je kao 12 mas.% u smeši rastvarača dihlormetana i dimetilformamida (odnos 6:4), dok je rastvor poli(vinil-pirolidona) pripremljen u etanolu u koncentraciji 9 mas.%. Nakon homogenizacije rastvora čistih polimera u trajanju od 24 h na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi, aktivne komponente su dodate u rastvor polimera 30 min pre elektrospining procesa. Sem biokompozitnih funkcionalnih materijala, pripremljeni su materijali od čistih polimera koji su predstavljali slepu probu. Detaljan spisak i sastav pojedinačnih uzoraka prikazani su u Tabeli 10.

Tabela 10. Parametri rastvora i procesni parametri za dobijanje funkcionalnih materijala

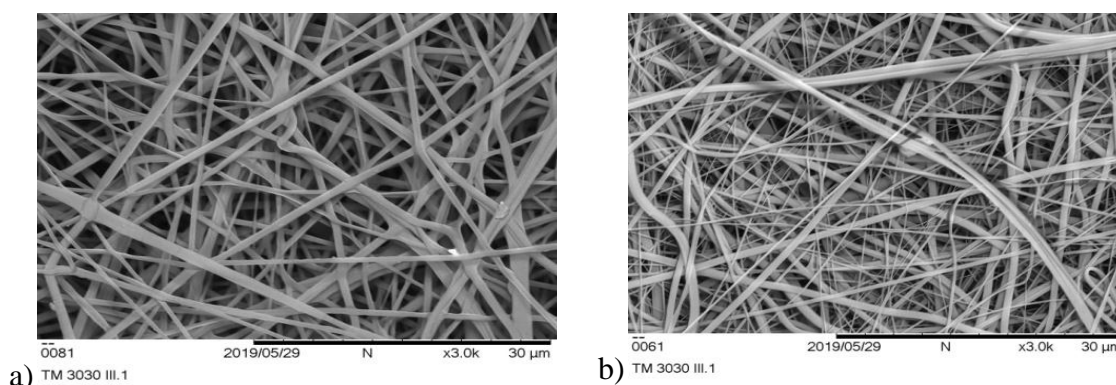
Uzorak	Masa polimera (g)	Masa aktivne komponente (g)	Brzina protoka rastvora ($\mu\text{l/h}$)	Rastojanje od igle do kolektora (cm)	Napon (kV)
PLA	1.6	-	2000	12	16
PVP	0.78	-	500	10	12
PLA-5UPT	1.614	0.08	2200	13	15.5
PLA-10UPT	1.625	0.162	2500	15	15
PVP-5UPT	0.784	0.0392	750	10	13
PVP-10UPT	0.788	0.078	1000	12	14
PLA-5USN	1.614	0.08	2200	12	15
PLA-10USN	1.625	0.162	2200	15	14
PVP-5 USN	0.784	0.0392	750	12	12
PVP-10 USN	0.788	0.078	1000	12	14
PLA-5 USN 5EFSN	1.625	0.162	2000	12	13
PVP-5 USN 5EFSN	0.788	0.078	1000	10	12
PVP-10EFSN	0.788	0.078	1000	10	11

Procesni parametri elektrospininga optimizovani su najpre za pripremu materijala od čistih polimera, a nakon toga su korigovani u odnosu na pojedinačne kompozitne rastvore i njihova svojstva. U slučaju dobijanja materijala na osnovu PLA, protok rastvora je bio u rangu 2000-2500 $\mu\text{l/h}$, rastojanje od igle do kolektora od 12-15 cm, dok je vrednost visokog napona bila između 13 i 15 kV. Usled drugačijih osobina rastvora na osnovu PVP-a, procesni parametri elektrospininga se značajno razlikuju, pa je protok rastvora je bio u rangu 500-1000 $\mu\text{l/h}$, rastojanje od igle do kolektora od 10-12 cm, dok je vrednost visokog napona bila između 12 i 14 kV. Procesni parametri elektrospininga za svaki pojedinačan uzorak prikazani su u Tabeli 10.

5.3.2. Analiza morfologije pripremljenih funkcionalnih materijala

Kao što je već napomenuto, uspešnost procesa elektrospininga se prvo kontroliše ispitivanjem morfologije, i to vizuelnim ispitivanjem uzoraka i proverom da li su na površini prisutni defekti u vidu kapljica i rupica, a nakon toga se posmatra struktura i morfologija vlakana korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

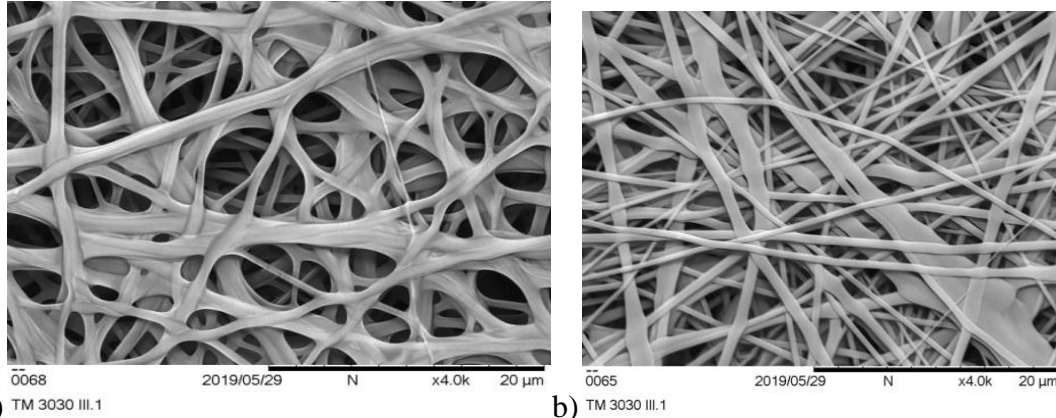
SEM mikrografije materijala pripremljenih od čistih polimera prikazane su na Slici 17. Kao što se može videti, vlakna obe grupe materijala su regularnog oblika, glatka i bez nedostataka u vidu kapljica i mehurića duž vlakana, što ukazuje na to da su procesni parametri elektrospininga korektno podešeni.



Slika 17. SEM mikrografije a) nanovlakana na osnovu PLA i b) nanovlakana na osnovu PVP-a

Nakon ispitivanja morfologije uzoraka koji su dobijeni elektrospiningom biokompozitnih rastvora, utvrđeno je dodatak aktivne komponente bitno utiče na morfologiju vlakana (Slika 18). Upoređivanjem nanovlakana dobijenih od čistog PLA i nanovlakana na osnovu PLA sa dodatkom 10 mas.% ulja semenki nara može se primetiti bitna razlika pre svega u obliku i volumenu vlakana, kao i u 3D strukturi samog materijala. Čini se da su pojedina vlakna nastala podelom jednog većeg, pod uticajem razlike potencijala koja nastaje između igle i kolektora, što utiče na diverzitet prečnika vlakana i veću standardnu devijaciju u odnosu na srednju vrednost prečnika. U slučaju inkorporacije ulja pasjeg trna, morfologija vlakana je drugačija, javljaju se proširenja duž vlakana, za koje se smatra da su ispunjena uljem, vlakna izgledaju pljosnatije i imaju veći dijametar u poređenju sa vlaknima od

čistog PLA (Tabela 11). Nepravilnosti u morfologiji nanovlakana dobijenih elektrospiningom biokompozitnih rastvora na osnovu PLA mogu nastati usled slabe mešljivosti komponenti i nekompatibilnosti polimera i ulja, usled čega dolazi do razdvajanja faza i loše disperzije ulja unutar polimernih vlakana.

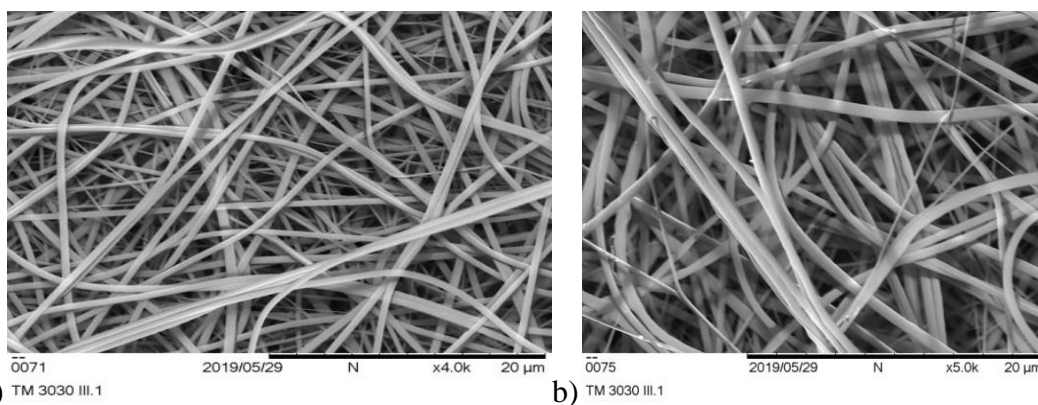


a) TM 3030 III.1

b) TM 3030 III.1

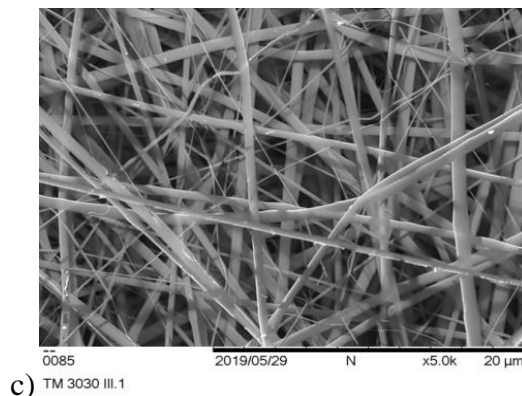
Slika 18. SEM mikrografija of biokompozitnih nanovlakana a) PLA + 10 mas.% ulja semenki nara i b) PLA + 5 mas.% ulja pasjeg trna

Sa druge strane, morfologija vlakana na osnovu PVP-a je, na prvi pogled, nepromenjena, jer su vlakna okrugla, glatka, kontinualna i bez pojave mehurića i proširenja (Slika 19a i 19b), ali je detaljnom analizom utvrđeno da u odnosu na nanovlakna od čistog PVP-a imaju veći dijametar (Tabela 11). Ovaj efekat povećanja volumena vlakana dodatkom aktivnih komponenata i drugih aditiva je u skladu sa literaturnim podacima, a dešava se usled promene u svojstvima rastvora dodatkom aktivnih sastojaka. Na Slici 19 prikazana su vlakna dobijena dodavanjem smeše ulja semenki nara i ekstrakta fermentisanog soka nara u međusobnom odnosu 1:1, pri čemu je EFSN u praškastom stanju. Dodavanjem ovih komponenti nije narušena morfologija vlakana, vlakna su glatka, s tim da su na površini vlakana vidljive čestice EFSN u vidu tačkica svetlije boje.



a) TM 3030 III.1

b) TM 3030 III.1



Slika 19. SEM mikrografije biokompozitnih nanovlakana a) PVP sa dodatkom 10mas.% ulja pasjeg trna, b) PVP sa dodatkom 5 mas.% ulja semenki nara i c) PVP sa dodatkom 10mas.% smeše ulja semenki nara i ekstrakta fermentisanog soka nara (odnos aktivnih komponenti 1:1)

U Tabeli 11. prikazane su vrednosti srednjeg prečnika nanovlakana (srednja vrednost \pm standardna devijacija). Poređenjem vrednosti srednjeg prečnika biokompozitnih nanovlakana sa nanovlaknima od čistih polimera, primećuje se trend povećanja srednjeg prečnika sa povećanjem koncentracije aktivne komponente dodate u polimerni rastvor.

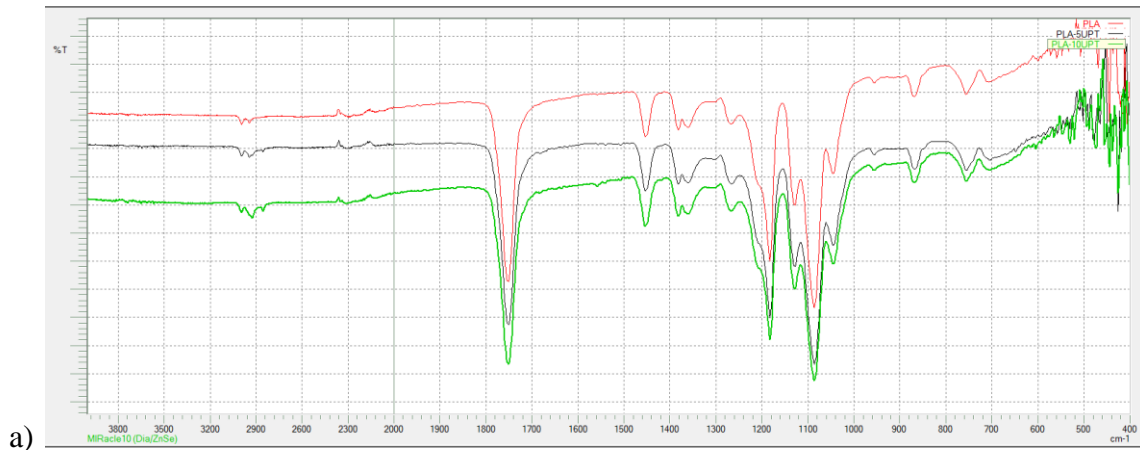
Tabela 11. Srednji prečnik nanovlakana pripremljenih funkcionalnih materijala

Uzorak	Prečnik vlakana \pm standardna devijacija (μm)
PLA	0.88 ± 0.22
PVP	0.755 ± 0.067
PLA-5UPT	0.92 ± 0.37
PLA-10UPT	0.98 ± 0.45
PVP-5UPT	0.788 ± 0.083
PVP-10UPT	0.93 ± 0.15
PLA-5USN	1.05 ± 0.22
PLA-10 USN	1.6 ± 0.3
PVP-5 USN	0.82 ± 0.15
PVP-10 USN	0.91 ± 0.09
PLA-5 USN5EFSN	0.9 ± 0.15
PVP-5 USN5EFSN	0.87 ± 0.15
PVP-10EFSN	0.83 ± 0.12

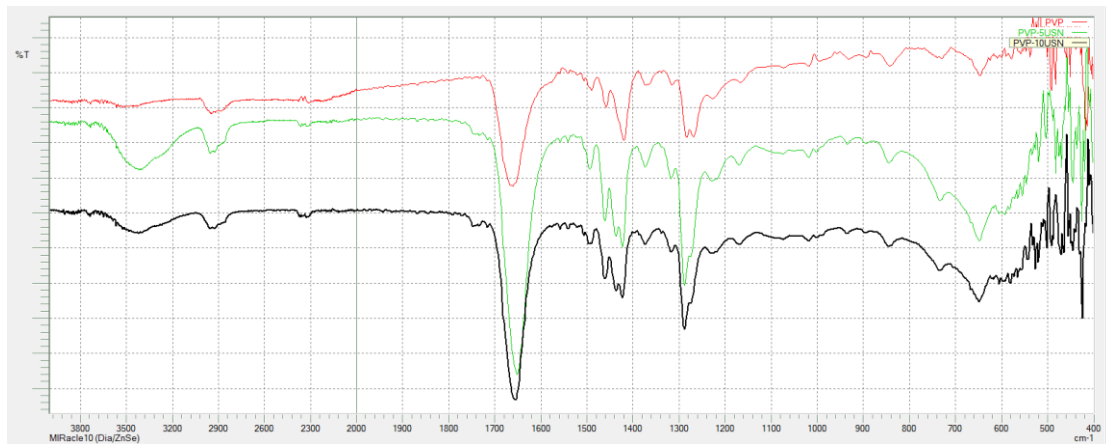
5.3.3. Analiza hemijske strukture

U cilju utvrđivanja promena u hemijskoj strukturi polimera koje potencijalno mogu da nastanu usled interakcija sa aktivnom komponentom, snimljeni su IC spektri pripremljenih materijala dobijenih elektrospiningom rastvora čistih polimera i biokompozitnih rastvora. Slika 20. ilustruje poređenje spektara materijala dobijenih elektrospiningom rastvora čistog PLA i biokompozitnih rastvora dobijenih dodatkom UPT u koncentracijama 5 i 10 mas.%. Detaljnom analizom IC spektara nije utvrđena razlika između istih, što ukazuje na postojanje samo fizičkih interakcija između aktivne komponente i polimera i odsustvo

hemijske reakcije među njima. Ovaj fenomen je značajan kod primene i otpuštanja aktivnih komponenti, jer se fizički vezane aktivne komponente mnogo lakše otpuštaju iz vlakana u odnosu na hemijski vezane. Isti trend potvrđen je na IC spektrima uzoraka na osnovu PVP-a sa dodatkom 5 i 10 mas.% USN i mešavine USN i EFSN.



a)



b)

Slika 20. IC spektri funkcionalnih materijala a) na osnovu PLA, b) na osnovu PVP

5.3.4. Mehanička svojstva funkcionalnih materijala

Kod primene funkcionalnih materijala u kozmetičkoj industriji, mehanička svojstva su važna u pogledu manipulacije samim proizvodom, jer korisnik mora lako i bez poteškoća da nanese i koristi proizvod. Mehanička svojstva su u ovom slučaju određena istezanjem materijala i merenjem maksimalnog napona i izduženja pri kidanju, što je sumirano u Tabeli 12.

Inkorporacijom UPT u PLA vlakna, maksimalni napon je povećan 2 puta, dok je izduženje pri kidanju povećano 2 i 4 puta dodatkom 5 mas.% i 10 mas.% UPT, respektivno, u odnosu na iste veličine merene na vlaknima od čistog PLA. Mehanička svojstva funkcionalnih materijala dobijenih elektrospiningom biokompozita sa USN poboljšana su dodatkom ulja, ali se sa povećanjem koncentracije izduženje pri kidanju nije drastično promenilo.

Tabela 12. Mehanička svojstva funkcionalnih materijala

Uzorak	Maksimalni napon (N/mm ²)	Izduženje pri kidanju (%)
PLA	3.82	15.97
PVP	5.77	8.77
PLA-5UPT	6.44	31.81
PLA-10UPT	6.33	61.05
PVP-5UPT	8.61	18.39
PVP-10UPT	3.49	13.88
PLA-5USN	5.69	33.42
PLA-10USN	6.78	44.36
PVP-5USN	9.81	17.67
PVP-10USN	1.61	7.44
PLA-5USN5EFSN	3.12	10.23
PVP-5USN5EFSN	8.77	26.07
PVP-10EFSN	1.23	6.46

Inkorporacijom smeše USN i EFSN u PLA, vrednosti maksimalnog napona i izduženja pri kidanju su smanjene za oko 25% u poređenju sa odgovarajućim vrednostima veličina merenih na uzorcima od čistog PLA. Ovaj efekat pogoršanja mehaničkih svojstava može biti usled inkorporacije EFSN koji je u obliku čestica, a koje mogu biti tačke prekida vlakana prilikom istezanja.

Što se tiče serije uzoraka funkcionalnih materijala na osnovu PVP, dodatak aktivnih komponenti u koncentraciji od 5 mas.% uticao je na povećanje vrednosti maksimalnog napona i izduženja pri kidanju, dok je dodatak 10 mas.% pomenutih komponenti imao negativan uticaj na mehanička svojstva funkcionalnih materijala. U slučaju dodatka mešavine USN i EFSN, vrednost maksimalnog napona i izduženja pri kidanju je povećana, dok su mehanička svojstva nanovlakana na osnovu PVP sa dodatkom 10 mas.% EFSN jako loša, verovatno usled prisustva čvrstih čestica EFSN i na površini i unutar vlakana.

5.3.5. Toplotna svojstva funkcionalnih materijala

Toplotna svojstva pripremljenih materijala na osnovu PLA i PVP određena su DSC metodom, pri čemu su uzorci na osnovu PLA zagrevani od 20 do 200 °C, uzorci na osnovu PVP u temperaturnom rangu od 20 do 180 °C, istom brzinom zagrevanja od 10 °C/min. Svi uzorci su zagrevani samo u jednom ciklusu, jer se samo u tom slučaju određuju toplotna svojstva vlaknasto strukturiranih materijala, dok se nakon topljenja ta struktura narušava.

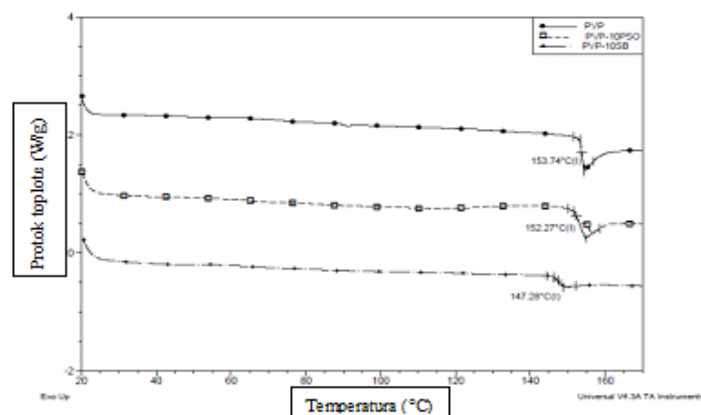
U Tabeli x su prikazane vrednosti temperatura prelaska u staklasto stanje, kristalizacije i topljenja za pojedinačne uzorke. U poređenju sa nanovlaknima dobijenih elektrospiningom čistog PLA, kod biokompozitnih vlakana koja sadrže ulje pasjeg trna, ulje semenki nara ili mešavinu USN i EFSN beleži se rast temperature prelaska u staklasto stanje za 4 do 6 °C, dok se temperatura kristalizacije smanjuje za 2 do 3 °C. Dodatak pomenutih ulja nema uticaja na temperaturu topljenja. Ovakva toplotna svojstva su u skladu sa morfološkim

karakteristikama pripremljenih materijala i pojavom nekompatibilnosti i razdvajanja faza kod uzoraka na osnovu PLA. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da je dodatak aktivnih komponenti uticao na razdvajanje kristalne i amorfne faze PLA, pri čemu je veći uticaj imao na amorfnu fazu, što se potvrđuje povećanjem vrednosti Tg-a.

Tabela 13. Toplotna svojstva biokompozitnih materijala

Uzorak	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)
PLA	49.25	86.52	160.62
PVP	153.74	-	-
PLA-5UPT	53.24	92.08	160.26
PLA-10UPT	55.52	83.90	161.20
PVP-5UPT	150.62	-	-
PVP-10UPT	147.28	-	-
PLA-5USN	54.71	82.39	159.46
PLA-10USN	54.16	79.92	158.85
PVP-5USN	151.27	-	-
PVP-10USN	152.27	-	-
PLA-5USN5EFSN	57.08	80.36	159.18
PVP-5USN5EFSN	154.56	-	-
PVP-10EFSN	156.28	-	-

Kada se posmatraju toplotna svojstva serije uzoraka na osnovu PVP-a, prisutan je trend snižavanja temperature prelaska u staklasto stanje za 2 do 5 °C, što ukazuje na efekat plastifikacije koje dodatak ulja izaziva u polimeru. U slučaju dodatka EFSN u formulaciju, vrednosti Tg-a rastu usled prisustva čvrstih čestica u nanovlaknima. Na termogramima materijala na osnovu PVP-a (Slika x) detektovan je endo-pik slabog intenziteta na temperaturi od 80 °C, koji ukazuje na isparavanje vode iz ispitivanih uzoraka, a prisustvo vode je očekivano usled hidrofilne prirode PVP-a.



Slika 21. Termogrami materijala na osnovu PVP-a

5.3.6. Antioksidativna aktivnost funkcionalnih materijala

Antioksidativna svojstva pripremljenih uzoraka ispitivana su korišćenjem tri metode, zbog kompleksnosti aktivnih komponenti koje su inkorporirane. *In vitro* testiranja antioksidativne aktivnosti daju informaciju o očuvanju antioksidativnih svojstava aktivnih komponenti inkorporacijom u polimerni nosač, dok bi rezultati *in vivo* ispitivanja ukazali na stvarnu biološku aktivnost aktivnih komponenti.

U Tabeli 14. prikazani su rezultati ispitivanja antioksidativne aktivnosti za pojedinačne biokompozitne materijale, kao i za čiste aktivne komponente i materijale dobijene elektrospiningom rastvora čistih polimera. Zbog specifične unutrašnje 3D strukture materijala dobijenih elektrospining metodom, materijali dobijeni od čistih polimera inhibiraju do 10% DPPH i do 5% ABTS radikala, a redukuju i do 5% Fe³⁺ jona. Usled velike dodirne površine koja je posledica velikog odnosa između zapremine i prečnika nanovlakana i mikroporozne strukture materijala, materijal na osnovu čistog polimera ima antioksidativnu aktivnost.

Tabela 14. Rezultati ispitivanja antioksidativne aktivnosti funkcionalnih materijala

Uzorak	DPPH test		FRAP test		ABTS test	
	Inhibicija (%)	std	Inhibicija (%)	std	Inhibicija (%)	std
USN (1 mg)	3.71	1.04	4.95	1.46	9.65	2.64
EFSN (1 mg)	90.89	0.17	89.95	3.94	97.94	3.94
UPT (1 mg)	8.17	2.04	9.95	2.60	13.59	2.60
PLA	9.70	0.55	1.50	1.15	3.53	3.02
PVP	9.85	2.00	4.47	0.62	5.71	3.68
PLA-5UPT	29.19	2.22	38.28	10.88	10.18	2.74
PLA-10UPT	20.30	0.80	22.87	10.89	5.50	1.59
PVP-5UPT	10.81	1.29	78.97	4.73	27.00	5.69
PVP-10UPT	13.38	0.17	82.26	0.78	15.99	4.67
PLA-5USN	43.53	2.23	14.80	1.42	65.76	0.41
PLA-10USN	40.94	1.47	16.61	1.02	69.89	3.27
PVP-5USN	21.16	1.67	7.67	0.18	56.13	6.03
PVP-10USN	17.83	1.18	7.25	0.13	42.73	2.81
PLA-5USN5EFSN	98.12	0.77	89.67	0.97	95.30	0.93
PVP-5USN5EFSN	85.96	3.47	86.21	2.11	96.31	1.19
PVP-10EFSN	86.92	0.70	76.15	3.87	87.38	2.59

Materijali na osnovu poli(laktida) koji sadrže UPT i USN imaju veću antioksidativnu aktivnost u odnosu na čiste komponente, s tim da se sa povećanjem koncentracije aktivne komponente smanjuje antioksidativna aktivnost. Ovakvi rezultati su u skladu sa rezultatima ispitivanja morfologije i toplotnih svojstava, gde je primećen određeni stepen nemešljivosti PLA i ulja, pa se pretpostavlja da se deo aktivne komponente orijentiše ka površini nanovlakana gde oksidiše usled prisustva kiseonika. U odnosu na biokompozitne materijale na osnovu PLA koji sadrže UPT, biokompozitni materijali sa USN imaju bolju antioksidativnu aktivnost prema DPPH i ABTS radikalima, dok u reakciji sa Fe³⁺ jonima

pokazuju slabiju aktivnost. Ovakvo ponašanje uslovljeno je različitim komponentama prisutnim u uljima koje sa određenim agensima reaguju na različit način. Materijali na osnovu PVP-a u koje su inkorporirana ulja imaju lošija antioksidativna svojstva u poređenju sa funkcionalnim materijalima na osnovu PLA, ali i dalje bolja u odnosu na čiste aktivne komponente. PVP nedovoljno štiti aktivnu komponentu upravo zbog apsorpcije vode koja dalje olakšava oksidaciju inkorporiranih ulja. Kao i u slučaju materijala na osnovu PLA, antioksidativna aktivnost materijala na osnovu PVP-a i USN je bolja prema DPPH i ABTS radikalima u odnosu na materijale na osnovu PVP-a i UPT, dok je kod redukcije Fe³⁺ jona situacija obrnuta. Ekstrakt fermentisanog soka nara u odnosu na ulja ima daleko bolju antioksidativnu aktivnost koja je nepromenjena nakon inkorporacije u PVP. Materijal na osnovu PLA koji sadrži mešavinu USN i EFSN u odnosu 1:1, a u koncentraciji od 10 mas.% računato na masu polimera, imao je veći stepen inhibicije DPPH radikala u odnosu na materijal na osnovu PVP-a sa istom mešavinom. Na osnovu rezultata može se zaključiti da je za očuvanje antioksidativne aktivnosti odabranih komponenti poli(laktid) bolji izbor u odnosu na PVP.

Ukoliko se uporede rezultati antioksidativne aktivnosti čistih komponenti i odgovarajućih funkcionalnih materijala, može se zaključiti da čiste komponente imaju i do nekoliko puta manju antioksidativnu aktivnost u odnosu na funkcionalne materijale. Razlog leži u fenomenu nanotehnologije da komponente sa nanodimenzijama imaju superiornija svojstva u odnosu na iste komponente sa mikrodimenzijama, a elektrospining kao metoda koja je izgrađena na fenomenima i principima nanotehnologije omogućava bolje raspršivanje ulja u nanovlaknima i pravi finiju disperziju, što za posledicu ima stvaranje više aktivnih mesta duž vlakana. Uz to, 3D struktura materijala dobijenih elektrospiningom deluje sinergistički sa aktivnom komponentom i doprinosi boljoj antioksidativnoj aktivnosti funkcionalnih materijala.

5.3.7. Zaključak

Na osnovu svih dobijenih rezultata može se zaključiti da se i poli(laktid) i poli(vinil-pirolidon) uspešno mogu koristiti za enkapsulaciju ulja nara, pasjeg trna i ekstrakta fermentisanog soka nara. U pogledu morfologije, kod materijala na osnovu PLA javljaju se promene u obliku proširenja duž vlakana, dok se kod materijala na osnovu PVP dodatkom aktivne komponente povećava volumen vlakana, ali ove promene nemaju uticaj na primenska svojstva materijala. PLA ima bolja svojstva u odnosu na poli(vinil-pirolidon) u pogledu očuvanja antioksidativne aktivnosti odabranih komponenti, što je posledica hidrofobnosti PLA koji ne reaguje sa vodom iz vazduha i na tako čuva komponente od oksidacije.

5.4. Funkcionalni materijali za održavanje higijene usne duplje

Dostupni komercijalni proizvodi za održavanje higijene usne duplje jesu listići za osvežavanje daha i vodice za ispiranje usta. Listići za osvežavanje daha se uglavnom dobijaju dodatkom ekstrakata ili etarskih ulja biljaka u osnovu koja sadrži maltodekstrin i sl., umešavanjem i kompresijom u odgovarajuće oblike. Često se dešava da, iako sadrže malu količinu ugljenih hidrata, budu nepogodni za korišćenje od strane osoba sa dijabetesom. Sa druge strane, vodice za ispiranje usta sadrže određenu količinu alkohola, pa treba biti pažljiv prilikom korišćenja.

U cilju prevazilaženja nedostataka navedenih proizvoda, razvijeni su materijali na osnovu elektrospिनovanih nanovlakana sa dodatkom etarskog ulja žalfije dobijenog superkritičnom ekstrakcijom² i etarskog ulja rtanjskog čaja, i njihove kombinacije i kod dobijenih materijala ispitana su antioksidativna svojstva. Osnovu nanovlakana činio je poli(vinil-pirolidon), koji spada u jestive polimere i bezbedan je za korišćenje u ove svrhe.

5.4.1. Priprema uzoraka elektrospiningom

Osnovni rastvor poli(vinil-pirolidona) pripremljen je u etanolu u koncentraciji 9 mas.%. Nakon homogenizacije rastvora čistih polimera u trajanju od 24 h na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi, aktivne komponente su dodate u rastvor polimera 30 min pre elektrospining procesa (Tabela x). Uzorci su pripremljeni korišćenjem rotacionog kolektora koji se rotirao brzinom od 500 rpm.

Tabela 15. Parametri rastvora i procesni parametri za dobijanje materijala za održavanje higijene usne duplje

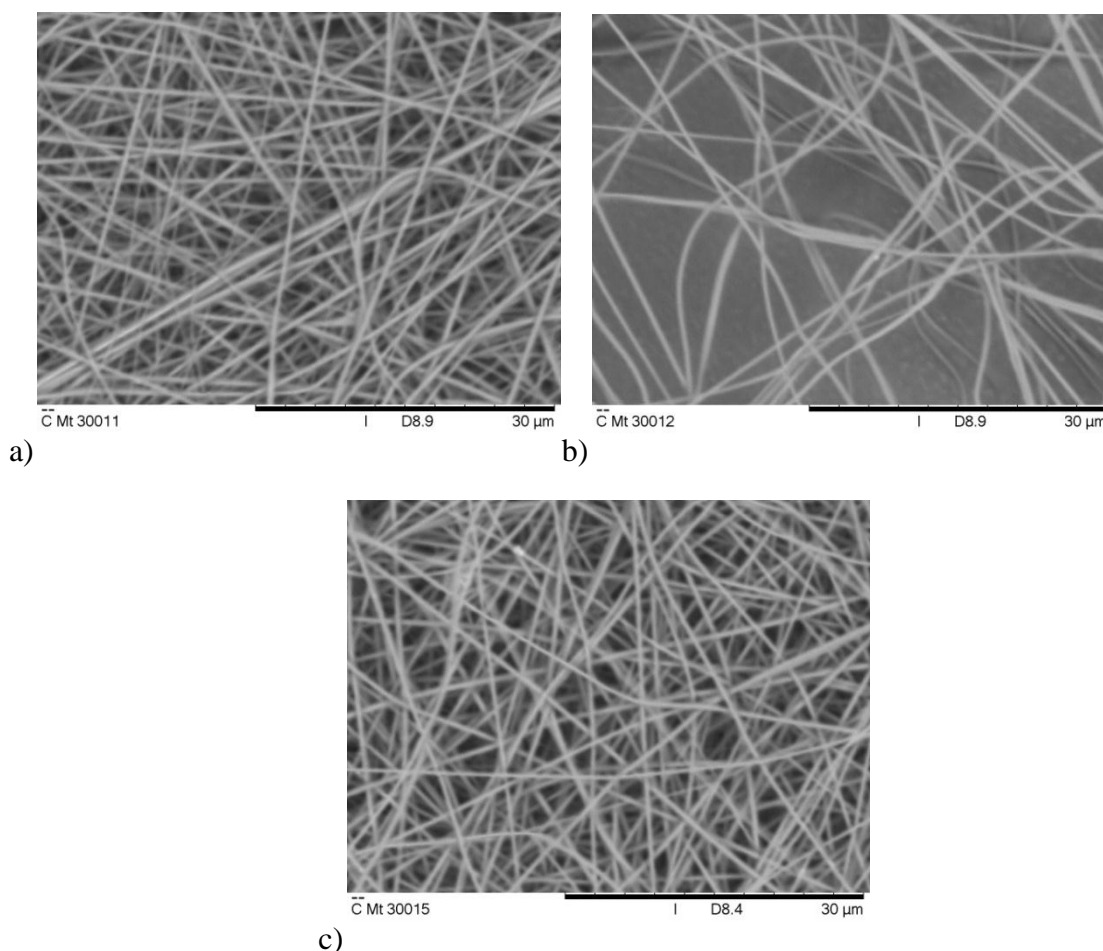
Uzorak	Masa polimera (g)	Masa aktivne komponente (g)	Brzina protoka rastvora (μl/h)	Rastojanje igle od kolektora (cm)	Napon (kV)
PVP	0,78	-	2000	10	13
PVP-5Sage	0,78	0,039	1500	15	18
PVP-10Sage	0,78	0,078	1500	15	20
PVP-5Satureja	0,78	0,039	1500	15	19
PVP-10Satureja	0,78	0,078	1500	17	23
PVP-mix70:30*	0,78	0,078	1400	15	17
PVP-mix50:50	0,78	0,078	1500	17	24
PVP-mix30:70	0,78	0,078	1400	15	23

* odnosi se na uzorak koji sadrži 10 mas.% smeše etarskih ulja žalfije i rtanjskog čaja u odnosu 70:30

² Pavlič, B., et. al., Extraction kinetics and ANN simulation of supercritical fluid extraction of sageherbal dust. The Journal of Supercritical Fluids, 2017, 130, 327-336

5.4.2. Morforloške karakteristike funkcionalnih materijala

Analiza morfologije pripremljenih uzoraka urađena je korišćenjem SEM mikroskopa pri uvećanju od 3000 puta (Slika x). Detaljnom analizom uzoraka utvrđena je pravilna morfologija nanovlakana u strukturi materijala bez nedostataka. Svi pripremljeni materijali imaju odlična morfološka svojstva, nanovlakna su izuzetno pravilna, ravna, okrugla, glatka i uniformna; datim parametrima se etarska ulja sa uspehom inkorporiraju i disperguju u nanovlaknima na osnovu PVP-a. Važnost dobre morfologije u slučaju materijala sa potencijalnom primenom u održavanju higijene usne duplje ogleda se u potvrdi da su osetljive aktivne komponente uspešno enkapsulirane u nanovlakna, a samim tim je mogućnost da se u materijalu očuva željena aktivnost veća.

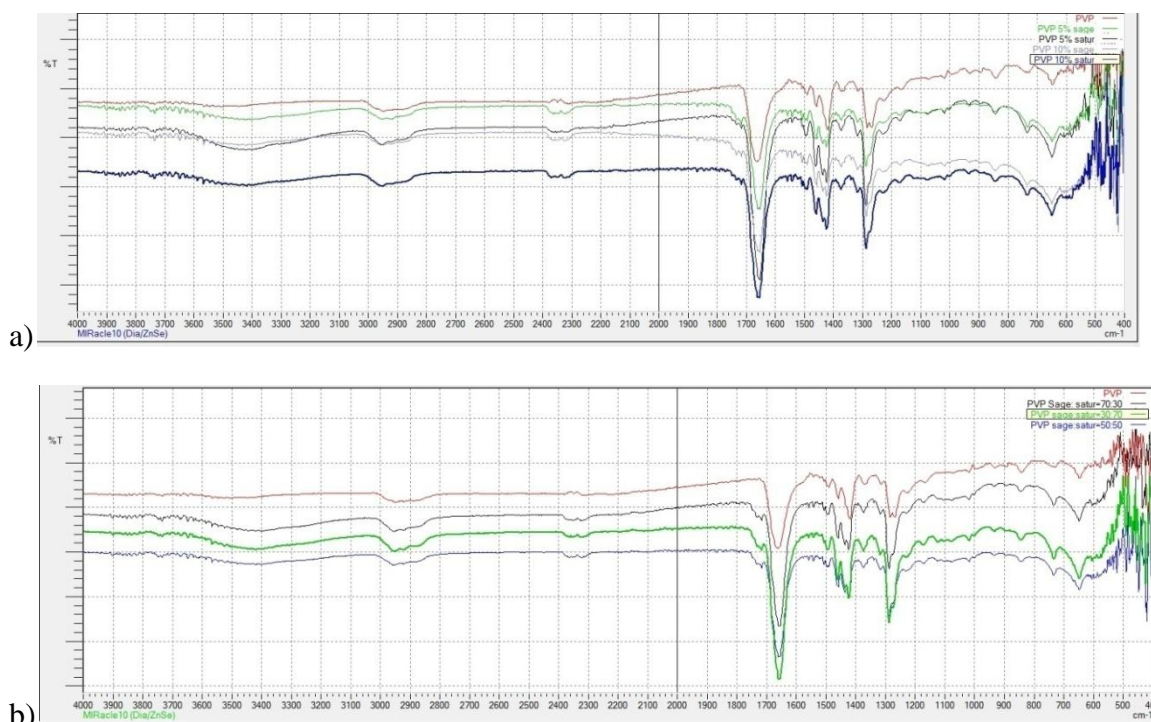


Slika 22. SEM mikrografije uzoraka na osnovu PLA sa dodatkom a) smeše etarskih ulja žalfije i rtanjskog čaja u odnosu 70:30, b) 10 mas.% etarskog ulja žalfije i c) 5 mas.% etarskog ulja rtanjskog čaja

5.4.3. Analiza hemijske strukture funkcionalnih materijala

FTIR analiza urađena je u cilju detekcije potencijalnih promena u hemijskoj strukturi poli(vini-prolidona) koje bi mogle da nastanu kao posledica dodatka aktivnih komponenti. Međutim, kako se može videti sa Slika 23a i 23b, spektri pomenutih kompozitnih uzoraka dobijenih elektrospiningom kompozitnih rastvora na osnovu PVP-a i odgovarajućih etarskih ulja ne razlikuju se od infracrvenog spektra materijala dobijenog elektrospiningom rastvora čistog PVP-a. Ovaj rezultat dovodi do zaključka da između polimerne matrice i

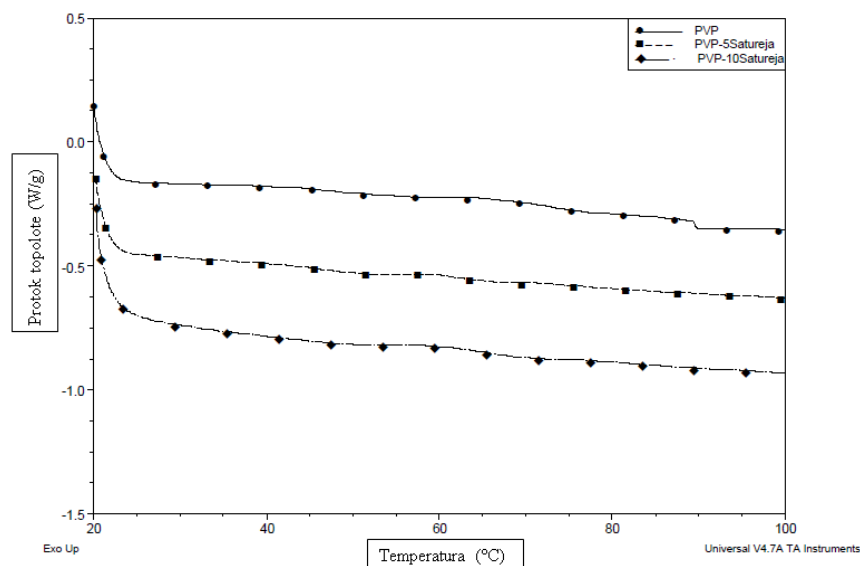
aktivne komponente ne dolazi do hemijskih interakcija, već čine fizičku smešu. Takođe, može ukazivati i na to da je celokupna količina aktivnih komponenti inkorporirana unutar polimernih nanovlakana.



Slika 23. Poređenje IC spektara čistog PVP-a sa a) kompozitnim materijalima sa dodatkom čistih etarskih ulja žalfije i rtanjskog čaja i b) kompozitnim materijalima sa dodatkom smeše etarskih ulja žalfije i rtanjskog čaja u različitim odnosima

5.4.4. Toplotna svojstva materijala

Toplotna svojstva materijala na osnovu poli(vinil-pirolidona) određena su diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom zagrevanjem male količine uzoraka u opsegu temperatura od 20 do 120 °C. Glavni cilj bio je određivanje promene toplotnih svojstava u opsegu temperature oko telesne (oko 37 °C), u skladu sa predviđenom primenom materijala za higijenu usne duplje. Do faznih prelaza kod uzoraka na osnovu poli(vinil-pirolidona) i kompozita sa dodatkom etarskog ulja rtanjskog čaja dolazi na temperaturama koje su daleko iznad telesne temperature. Temperatura prelaska u staklasto stanje kod materijala na osnovu čistog PVP-a detektovana je na oko 73 °C, dok se kod kompozitnih materijala T_g javlja na nižim temperaturama, na 63 °C i 65,5 °C kod materijala sa 5 mas.% i 10 mas.%, respektivno. Snižavanje temperature prelaska u staklasto stanje ukazuje da etarsko ulje rtanjskog čaja ima efekat plastifikatora na PVP.



Slika 24. Poređenje DSC termograma materijala na osnovu PVP-a sa dodatkom 5 i 10 mas.% etarskog ulja rtanjskog čaja

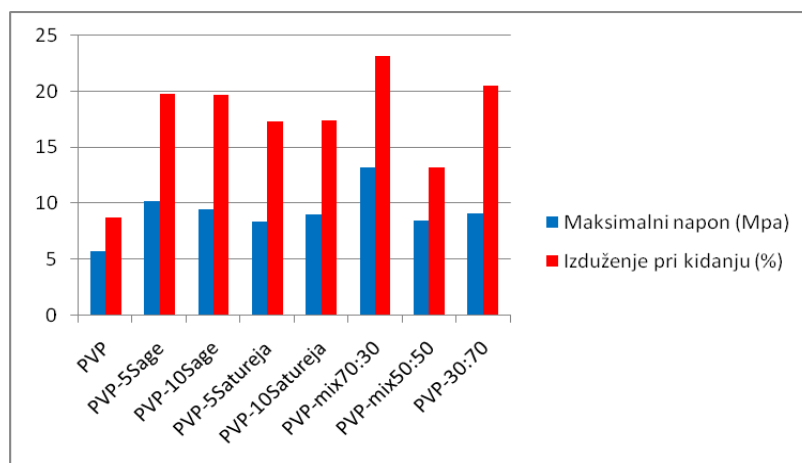
Slični rezultati dobijeni su ispitivanjem toplotnih svojstava materijala na osnovu poli(vinilpirolidona) sa dodatkom etarskog ulja žalfije i mešavine etarskih ulja žalfije i rtanjskog čaja, s tim da je intenzivnije smanjenje Tg-a zabeleženo kod uzoraka sa dodatkom etarkog ulja žalfije (Tabela 16).

Tabela 16. Temperature prelaska u staklasto stanje materijala na osnovu PVP

Uzorak	Tg (°C)
PVP	72,97
PVP-5Sage	50,13
PVP-10Sage	47,54
PVP-5Satureja	62,71
PVP-10Satureja	65,46
PVP-mix70:30	64,85
PVP-mix50:50	63,71
PVP-mix30:70	59,17

5.4.5. Mehanička svojstva funkcionalnih materijala

Iako mehanička svojstva nisu presudna kada je reč o primeni ovih materijala, bitna su za manipulaciju materijalom tokom proizvodnje i pakovanja u predviđenu ambalažu. U slučaju ovih materijala, mehanička svojstva određena su istežanjem na instrumentu EZ-Test koji je dostupan u Laboratoriji za polimere, pri brzini istežanja od 1 mm/min. Na Slici 25. ilustrovani su rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava. Kao što se može videti, i maksimalni napon i izduženje pri kidanju se poboljšavaju dodatkom etarskih ulja, što ide u prilog rezultatima ispitivanja toplotnih svojstava, jer potvrđuju činjenicu da deluju kao plastifikatori dodati u polimernu matricu. Najveće vrednosti maksimalnog napona i izduženja pri kidanju zabeležene su kod uzorka dobijenog elektrospiningom rastvora na osnovu PVP sa dodatkom mešavine etarskih ulja žalfije i rtanjskog čaja u odnosu 70:30.



Slika 25. Mehanička svojstva materijala na osnovu poli(vinil-pirolidona) za primenu u higijeni usne duplje

5.4.6. Antioksidativna aktivnost funkcionalnih materijala

U Tabeli x. prikazani su rezultati antioksidativnih svojstava materijala dobijenih elektrospiningom rastvora poli(vinil-pirolidona) sa dodatkom aktivnih komponenti. Kao što je već primećeno, zbog specifične 3D morfologije, materijal dobijen od rastvora čistog poli(vinil-pirolidona) ima određena antioksidativna svojstva. Dodatkom etarskog ulja žalfije u obe koncentracije, 5 i 10 mas.%, antioksidativna aktivnost se smanjuje u odnosu na čist PVP, što može biti posledica određenih fizičkih interakcija između polimerne matrice i aktivne komponente, s obzirom da etarska ulja sadrže veliki broj sastojaka koji mogu različito da se ponašaju u kontaktu sa drugim materijalima. Za razliku od njih, aktivni materijali koji sadrže etarsko ulje rtanjskog čaja imaju odlična antioksidativna svojstva, a antioksidativna aktivnost raste sa porastom udela etarskog ulja u materijalu. Kod uzoraka koji sadrže smešu etarskih ulja u različitim koncentracijama zabeležen je sinergistički efekat, jer rezultujući materijal ima bolja antioksidativna svojstva kada bi se poredio sa antioksidativnim svojstvima materijala koji sadrže pojedinačne komponente. Evidentno je da je u svim slučajevima etarsko ulje rtanjskog čaja nosilac antioksidativne aktivnosti materijala.

Tabela 17. Antioksidativna svojstva funkcionalnih materijala

Uzorak	DPPH test		FRAP test		ABTS test	
	Inhibicija (%)	std	Inhibicija (%)	std	Inhibicija (%)	std
PVP	9,85	2,00	4,47	0,62	5,71	3,68
PVP-5Sage	4,24	0,40	8,82	0,01	9,12	0,25
PVP-10Sage	6,52	1,24	8,81	0,10	6,29	0,84
PVP-5Satureja	45,35	2,36	87,66	1,18	99,33	0,09
PVP-10Satureja	69,80	4,32	88,06	0,51	96,78	0,36
PVP-mix70:30	45,45	3,82	84,70	0,84	89,46	7,06
PVP-mix50:50	51,41	2,94	86,83	0,09	97,72	0,72
PVP-mix30:70	63,48	2,88	87,02	0,63	92,73	2,43

5.5. Materijali na osnovu nanovlakana za ojačanje dentalnog cementa

Kao što je već napomenuto, materijali na osnovu elektrospिनovanih nanovlakana se sa uspehom mogu koristiti za ojačanje dentalnog cementa i implanata u stomatologiji. Mala količina inkorporiranih nanovlakana izaziva značajna poboljšanja u pogledu elastičnosti materijala. U okviru ove doktorske disertacije korišćeni su materijali na osnovu elektrospिनovanih nanovlakana poli(amida) za ojačanje komercijalnog dentalnog cementa. Poli(amid) je odabran na osnovu svojih dobrih elastičnih svojstva, izdržljivosti i hidrofobnosti.

5.5.1. Priprema uzoraka elektrospining metodom

Rastvor poliamida koncentracije 20 mas.% u mravljoj kiselini pripremljen je 24 h pre elektrospining procesa, mešanjem na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi. Procesni parametri za pripremu PA nanovlakana bili su: brzina protoka rastvora 200 $\mu\text{l/h}$, rastojanje igle od kolektora 15 cm i napon 23 kV. Vremenom nanošenja kontrolisana je debljina materijala, tako da su napravljeni materijali debljine 8 i 16 μm , koji su kasnije oblikovani za dalju manipulaciju.

Za potrebe ispitivanja uticaja prisustva sloja PA nanovlakana u strukturi dentalnog cementa na svojstva istog, napravljeni su uzorci u kalupu dimenzija 2 mm x 2 mm x 2 mm. Uzorci su pravljani po principu „sendvič strukture“, kombinacijom slojeva dentalnog cementa i materijala na osnovu PA. Ideja je bila da se ispita uticaj debljine i broja slojeva PA nanovlakana u strukturi, pa su tako pripremljena dva kompozitna uzorka sa po jednim slojem PA nanovlakana različite debljine, i jedan uzorak sa dva sloja PA nanovlakana debljine 8 μm (Tabela x), dok je kontrolni uzorak napravljen od čistog dentalnog cementa. Svi pripremljeni kompozitni uzorci su umreženi korišćenjem UV lampe, po preporuci proizvođača dentalnog cementa. Pripremljene su po dve serije od svakog uzorka, pri čemu je jedna serija ispitivana 24 h nakon pripreme, a druga serija uzoraka držana 14 dana u fiziološkom rastvoru na 37 °C nakon čega su ispitivana svojstva materijala.

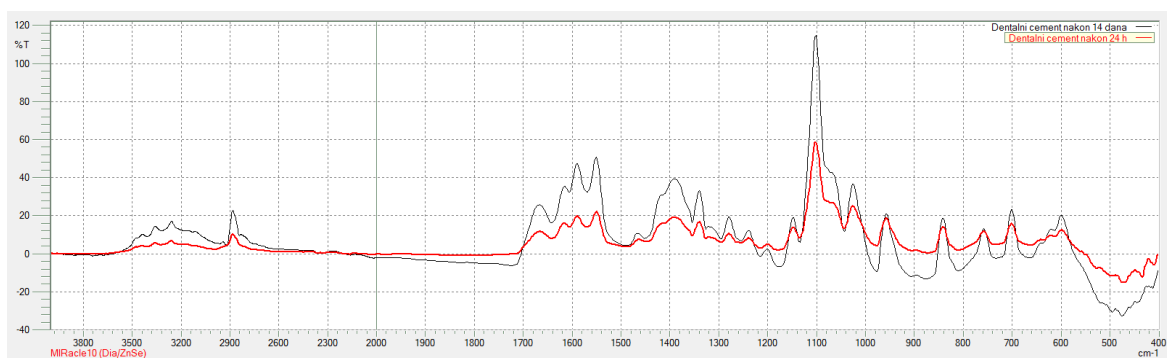
Tabela 18. Dizajn uzoraka na osnovu dentalnog cementa

Uzorak	Broj slojeva PA nanovlakana	Broj slojeva dentalnog cementa	Debljina sloja PA nanovlakana (μm)
DC	0	1	-
DC-PA8-DC	1	2	8
DC-PA16-DC	1	2	16
DC-PA8-DC-PA8-DC	2	3	8

5.5.2. Analiza hemijske strukture

Promene u hemijskoj strukturi određivane su korišćenjem infracrvene spektroskopije (Slika 26.) i poređeni su spektri serije uzoraka ispitivane nakon 24 h i nakon 14 dana. Kao što se može videti sa Slike 26., sem intenziteta pikova, spektri se ne razlikuju, pa se može zaključiti da se nakon stajanja u fiziološkom rastvoru hemijska struktura dentalnog

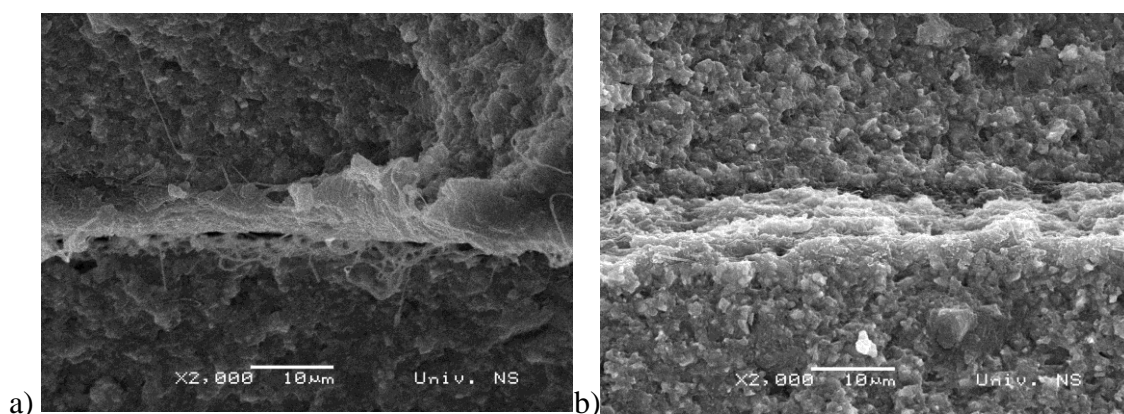
cementa ne menja. Ovaj trend je prisutan i kod kompozitnih uzoraka koji sadrže materijal na osnovu PA, što pokazuje da prisustvo PA nanovlakana nema uticaj na proces umrežavanja i da su uzorci stabilni i pogodni za korišćenje u fiziološkim uslovima.



Slika 26. IC spektri dentalnog cementa nakon 24 h (crvena linija) i nakon 14 dana kondicioniranja (crna linija)

5.5.3. Morfologija materijala funkcionalnih materijala

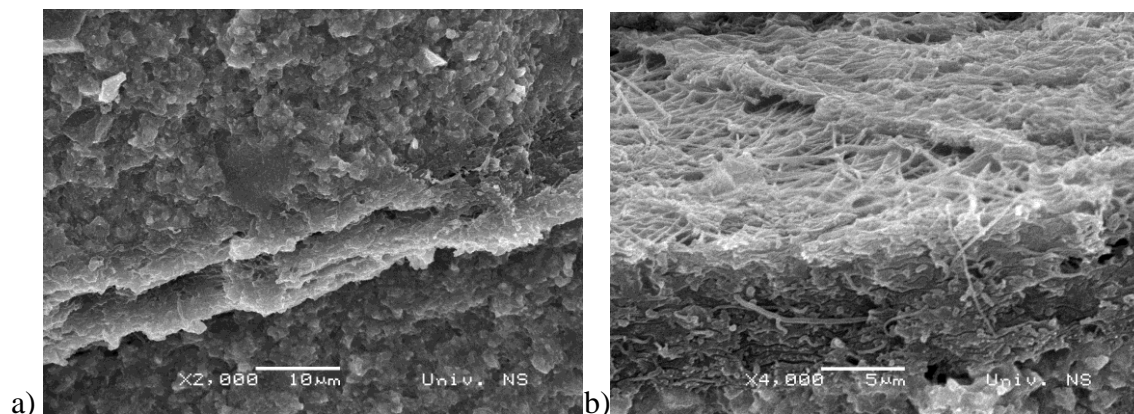
Površina poprečnog preseka uzoraka nakon mehaničkog testiranja ispitana je korišćenjem SEM-a. Na osnovu detaljne analize, mogu se uočiti određena oštećenja na nanovlaknima PA, koja su nastala primenom sile. Na Slici 27. prikazan je poprečni presek uzoraka DC-PA8-DC i DC-PA16-DC koji su ispitivani 24 h nakon pripreme. Na prikazanim slikama su jasno diferencirana 3 sloja različitih materijala, a kako dentalni cement sadrži oko 70% neorganskog punila, mikročestice koje su vidljive potiču upravo od punila, kao i pukotine u strukturi dentalnog cementa. Na određenim mestima duž granice faza dentalni cement-PA nanovlakna, može se primetiti slabija adhezija dva sloja, koja je verovatno uslovljena različitim prirodom i različitim površinskim karakteristikama dva materijala.



Slika 27. SEM mikrografije poprečnog preseka uzoraka ispitivanih 24 h nakon pripreme a) DC-PA8-DC i b) DC-PA16-DC 24 h

Mikropukotine prisutne na mikrografijama uzoraka prikazanih na prethodnoj slici nisu prisutne na Slikama a i b koje ilustruju uzorke ispitivane nakon 14 dana kondicioniranja u fiziološkom rastvoru na 37 °C. Povrh toga, difuzija dentalnog cementa kroz sloj materijala na osnovu PA nanovlakana, praćena umrežavanjem cementa, kao i povećana adhezija dva materijala može se primetiti na Slici 29. Proces naknadnog umrežavanja u fiziološkom rastvoru imao je pozitivan efekat na dobijanje kompaktnijih kompozitnih

zubnih ispuna. Fiziološki rastvor i temperatura nisu uticali na morfološka svojstva PA nanovlakana prisutnih u strukturi kompozitnog materijala.

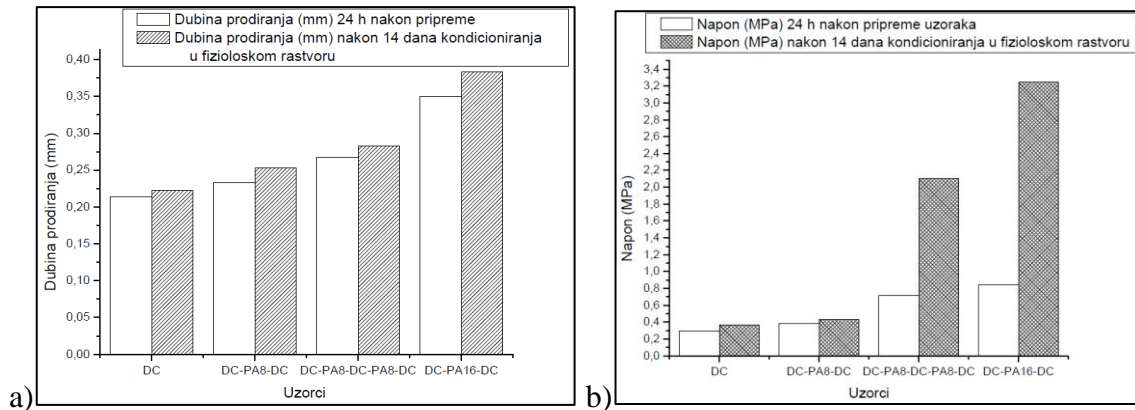


Slika 28. SEM mikrografije uzoraka ispitivanih nakon 14 dana kondicioniranja u fiziološkom rastvoru a) DC-PA8-DC i b) DC-PA16-DC

5.5.4. Mehanička svojstva funkcionalnih materijala

Mehanička svojstva pripremljenih uzoraka ispitana su u pogledu dubine penetracije alata u materijal pre pucanja i jačine uzoraka prikazana su na Slici x. Trend povećanja vrednosti dubine prodiranja i jačine uzoraka primećen je kod obe serije uzoraka, s tim da odgovarajući uzorci koji u strukturi imaju isti broj slojeva i materijal na osnovu PA iste debljine ispitivani nakon 14 dana kondicioniranja u fiziološkom rastvoru imaju bolja mehanička svojstva u odnosu na uzorke ispitivane 24 h nakon pripreme. Kondicioniranjem u fiziološkom rastvoru u trajanju od 14 dana dolazi do migracije rezidualnog monomera i do procesa naknadnog umrežavanja, čime uzorci postaju kompaktniji i smanjuje se prisustvo defekata u strukturi, što bitno poboljšava mehanička svojstva pripremljenih kompozitnih materijala.

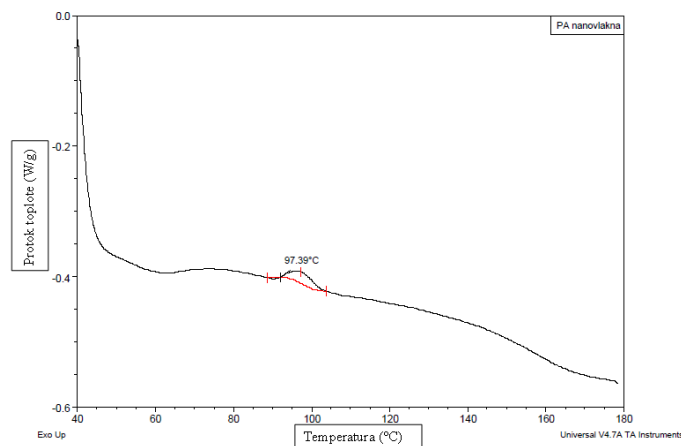
Najznačajnije poboljšanje mehaničkih svojstava dentalnog cementa postiže se inkorporacijom jednog sloja materijala na osnovu PA nanovlakana debljine 16 μm, pri čemu se dubina prodiranja povećava za 0,135 mm u poređenju sa dubinom prodiranja kod uzorka na osnovu čistog dentalnog cementa. Tanji sloj PA nanovlakana (debljine 8 μm) ne doprinosi značajno poboljšanju mehaničkih svojstava. Petoslojni uzorak koji sadrži dva sloja PA nanovlakana debljine 8 μm i tri sloja dentalnog cementa nije pokazao očekivano poboljšanje dubine prodiranja u odnosu na čist dentalni cement, verovatno zbog velike heterogenosti u sastavu materijala i slabije adhezije između slojeva dentalnog cementa i materijala na osnovu PA. Sa druge strane, prekidna jačina dentalnog cementa značajno je poboljšana inkorporacijom dva sloja materijala na osnovu PA debljine 8 μm, a posebno jednim slojem debljine 16 μm, pri čemu je prekidna jačina povećana 100 %.



Slika 29. Poređenje mehaničkih svojstava nakon 24 h i nakon 14 dana kondicioniranja u fiziološkom rastvoru a) dubina prodiranja i b) napon

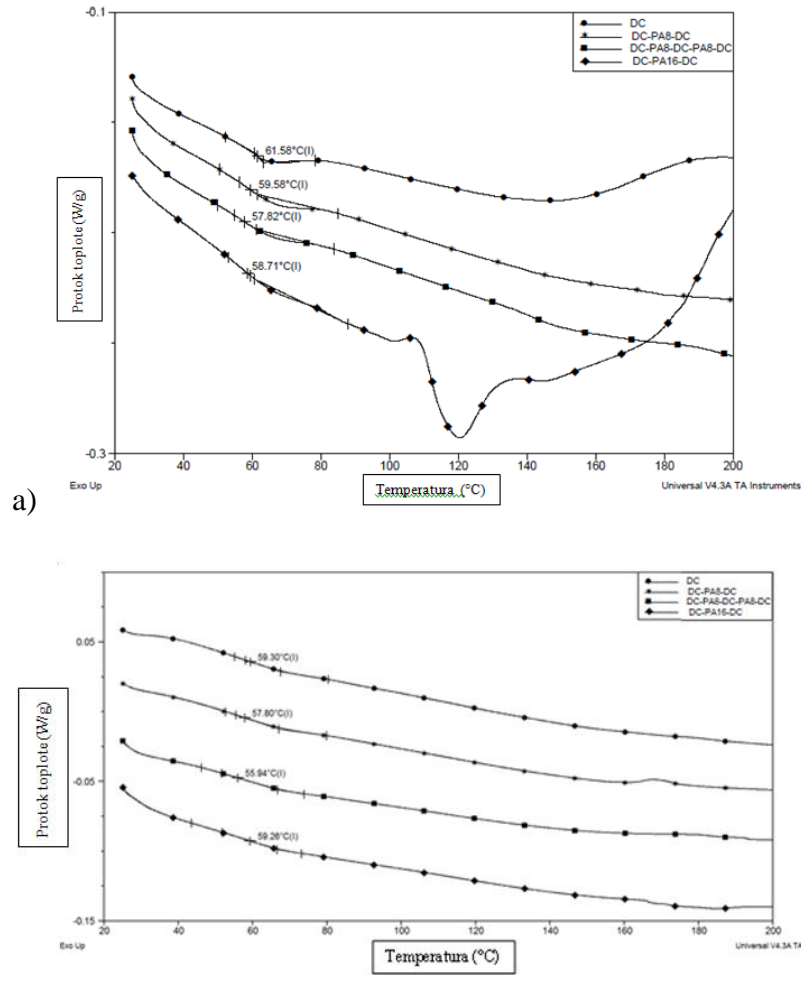
5.5.5. Toplotna svojstva funkcionalnih materijala

Toplotna svojstva uzoraka ispitana su korišćenjem diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, zagrevanjem uzoraka od 20-200 °C brzinom 10 °C/min. Prvo su ispitana toplotna svojstva materijala na osnovu PA nanovlakana (Slika 30.) i detektovane su vrednosti karakterističnih faznih prelaza: T_g na 53 °C i T_c na 93 °C, a s obzirom da je analiza rađena samo do 200 °C, temperatura topljenja nije detektovana, jer se javlja na oko 220 °C.



Slika 30. Toplotna svojstva materijala na osnovu PA nanovlakana

Na Slici 31. prikazani su termogrami serije uzoraka čija su toplotna svojstva određivana 24 h nakon pripreme (a) i nakon 14 dana kondicioniranja u fiziološkom rastvoru na 37 °C. Kod obe serije uzoraka primećeno je smanjenje vrednosti T_g-a u poređenju sa čistim dentalnim cementom, u proseku za 2 °C. Kada se uporede toplotna svojstva odgovarajućih uzoraka iz jedne i druge serije, primećeno je da je T_g uzorka ispitivanog 24 h nakon pripreme viši u odnosu na odgovarajući uzorak koji je ispitivan nakon 14 dana. Razlog tome je prisustvo određene količine rezidualnog monomera kod uzoraka koji su ispitivani nakon 24 h, dok je kod uzoraka kondicioniranih u fiziološkom rastvoru monomer difundovao u rastvor i došlo je do procesa naknadnog umrežavanja. Uticaj prisustva materijala na osnovu PA nanovlakana u strukturi kompozitnog materijala na toplotna svojstva nije detektovan usled njegovog veoma niskog udela u ukupnoj masi kompozitnog materijala.



Slika 31. DSC termogrami serije uzoraka ispitivanih a) 24 h nakon pripreme i b) nakon 14 dana kondicioniranja u fiziološkom rastvoru na 37 °C

5.5.6. Zaključak

Materijali na osnovu nanovlakana mogu se uspešno koristiti za ojačavanje drugih materijala, pri čemu se bitna svojstva osnovnog materijala ne menjaju. PA nanovlakna su upotrebljena za ojačanje dentalnog cementa i bitno su uticala na mehanička svojstva kompozitnog materijala, pri čemu su toplotna svojstva ostala skoro nepromenjena. Upotrebom jednog sloja PA nanovlakana debljine 16 μm postižu se najbolja mehanička svojstva uz povećanje napona od skoro 3 MPa u odnosu na jačinu čistog dentalnog cementa koja iznosi oko 0,3 MPa.

5.6. Funkcionalni materijali sa antimikrobnim svojstvima

Dodatak agenasa koji imaju antimikrobna svojstva prema određenim mikroorganizmima, često je korišćen pristup za dobijanje funkcionalnih materijala za različite primene. Ono što elektrospining izdvaja kao tehniku u ovom slučaju jeste mogućnost enkapsulacije aktivnih komponenti osetljivih na visoku temperaturu uz očuvanje aktivnosti. Aktivne supstance koje se najčešće koriste jesu biljnog porekla, etarska ulja ili biljni ekstrakti, koji sadrže isparljive komponente i nisu pogodni za preradu konvencionalnim tehnikama.

Cilj inkorporacije etarskog ulja čajnog drveta u PLA korišćenjem elektrospining metode jeste dobijanje materijala sa antimikrobnim svojstvima sa potencijalnom primenom u ambalaži.

5.6.1. Priprema uzoraka elektrospining metodom

Za pripremu osnovnog rastvora poli(laktida) korišćena je smeša rastvarača dihlormetana i dimetilformamida u odnosu 6:4, a krajnja koncentracija polimera u rastvoru bila je 12%. Nakon potpunog rastvaranja i homogenizacije rastvora poli(laktida), što je postignuto mešanjem na magnetnoj mešalici 24 h na sobnoj temperaturi, u osnovni rastvor je dodato 5 mas.% i 10 mas.% etarskog ulja čajevca, preračunato na masu polimera i rastvori su mešani još 30 min. Procesni parametri elektrospininga bili su: brzina protoka rastvora 2000 $\mu\text{l/h}$, rastojanje igle od kolektora 15 cm i napon u opsegu vrednosti od 12-15 kV, u zavisnosti od udela etarskog ulja.

5.6.2. Određivanje viskoznosti rastvora za elektrospining

Viskoznost rastvora pripremljenih za elektrospining određen je korišćenjem Brookfield-ovog rotacionog viskozimetra i rezultati su prikazani u Tabeli x. Dodatak etarskog ulja utiče na snižavanje viskoznosti rastvora, pa tako sa povećanjem udela etarskog ulja u rastvoru sa 5 na 10 mas.% viskoznost opadne za oko 16 mPa s. Ovo snižavanje viskoznosti ne utiče na morfološke karakteristike materijala, jer se optimizacijom procesnih parametara dobijaju vlakna zadovoljavajuće morfologije.

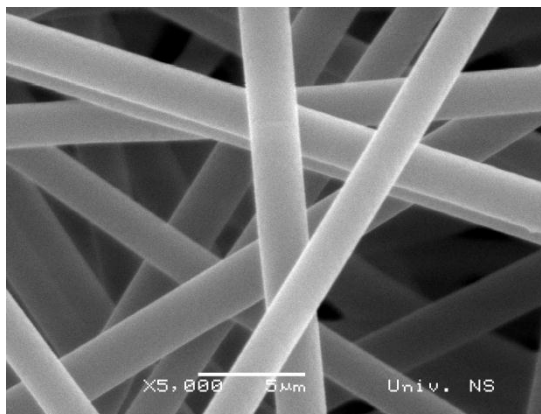
Tabela 19. Viskoznost pripremljenih rastvora

Uzorak	Viskoznost (mPa s)
PLA	421,15
PLA-5UČ	402,84
PLA-10UČ	385,17

5.6.3. Morfološke karakteristike materijala

SEM mikroskop korišćen je za analizu morfologije pripremljenih materijala na osnovu PLA. Slika x. ilustruje nanovlakna dobijena elektrospiningom rastvora PLA sa dodatkom 5 mas.% etarskog ulja. Vlakna su okrugla, ravna, pravilnog oblika i dobijena je zadovoljavajuća morfologija materijala. Nije došlo do razdvajanja faza i ne javljaju se

nepravilnosti u vidu kapljica i mehurića, tako da se može zaključiti da je rastvor homogen i da su polimer i aktivna komponenta kompatibilni.



Slika 32. SEM mikrografija nanovlakana dobijenih elektrospiningom rastvora PLA sa udelom etarskog ulja čajnog drveta od 5 mas.%

5.6.4. Mehanička svojstva funkcionalnih materijala

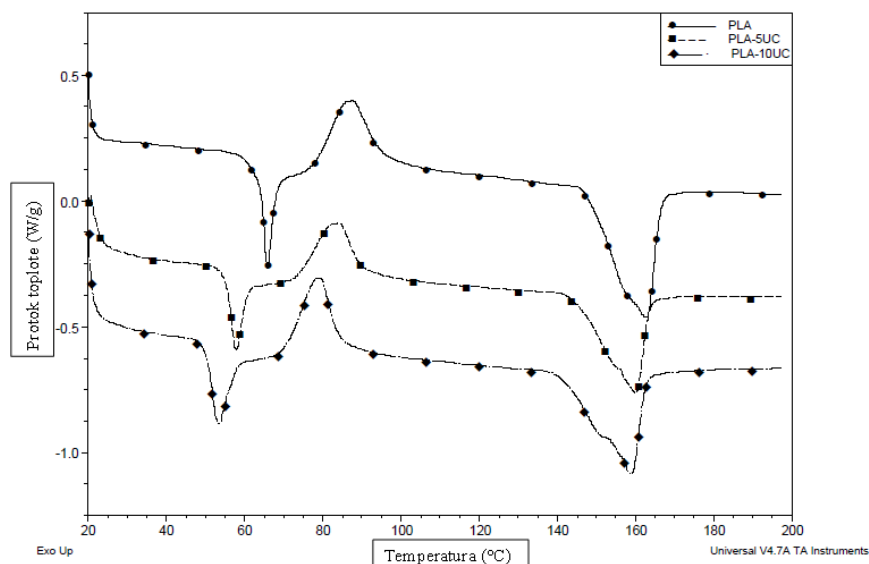
Dodatak etarskog ulja čajnog drveta u PLA ima efekat plastifikatora, pa se povećanjem koncentracije povećava i izduženje pri kidanju, dok se napon poveća dodatkom 5 mas.% aktivne komponente i dalje povećanje koncentracije nema uticaj na ovu veličinu (Tabela 20).

Tabela 20. Mehanička svojstva dobijenih materijala

Uzorci	Izduženje pri kidanju (%)	Napon pri kidanju(MPa)
PLA	5,73	16,04
PLA-5UČ	6,01	25,714
PLA-10UČ	7,865	24,77

5.6.5. Toplotna svojstva funkcionalnih materijala

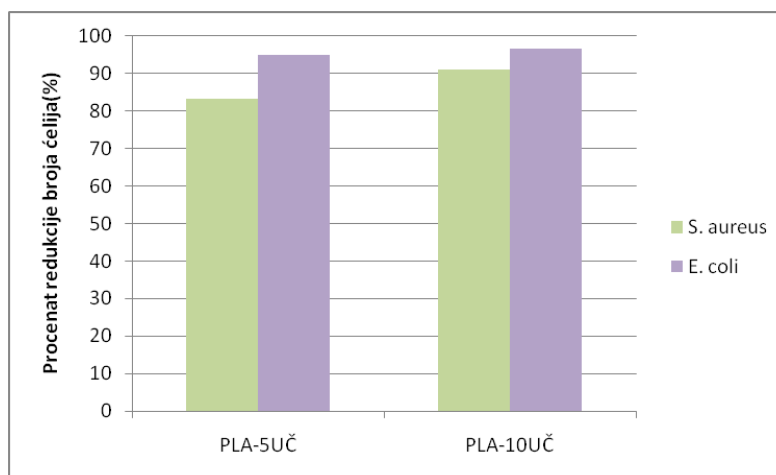
U skladu sa prethodnim rezultatima određivanja viskoznosti rastvora i mehaničkih svojstava, toplotna svojstva određena DSC metodom dovode do zaključka da dodatak etarskog ulja čajevca ima efekat plastifikatora na PLA. Na Slici 33. prikazani su termogrami pripremljenih materijala, sa kojih se jasno vidi ovaj efekat. Temperatura prelaska u staklasto stanje se snižava za 5 i 10 °C dodatkom 5 i 10 mas.% etarskog ulja čajevca, respektivno. Temperatura kristalizacije se takođe snižava sa povećanjem udela etarskog ulja čajnog drveta u kompozitnom materijalu na osnovu PLA. Dodatak etarskog ulja nije uticao na temperaturu topljenja PLA, pa ona za sve uzorke ima vrednost oko 163 °C.



Slika 33. Toplotna svojstva funkcionalnih materijala na osnovu PLA sa dodatkom etarskog ulja čajnog drveta

5.6.6. Antimikrobna svojstva funkcionalnih materijala

Antimikrobna svojstva materijala na osnovu PLA sa dodatkom UČ ispitana su na dva standardna soja mikroorganizama *S. aureus* i *E. coli*. Rezultati su izraženi kao stepen redukcije broja ćelija mikroorganizama koji se dobija korišćenjem kompozitnog materijala u odnosu na PLA (Slika 34.). Materijali na osnovu PLA imaju sličnu aktivnost prema Gram-(+) i Gram-(-) bakterijama, pri čemu nije izražen uticaj udela etarskog ulja u materijalu. Materijal na osnovu čistog poli(laktida) služio je kao kontrolni uzorak, i stepen redukcije određen je u odnosu na broj ćelija na kontrolnom uzorku. Stepem redukcije broja ćelija od 80 do skoro 100% posledica je velike dodirne površine koju ovi materijali imaju sa bakterijskom suspenzijom, samim tim je izloženost mikroorganizama aktivnoj komponenti veća i ovi funkcionalni materijali su efikasniji u odnosu na konvencionalne antimikrobne materijale.



Slika 34. Stepem redukcije broja ćelija korišćenjem funkcionalnih materijala

5.6.7. Zaključak

S obzirom na veoma malu količinu aktivne komponente koja se unosi sa materijalom u bakterijsku suspenziju, kompozitni materijali na osnovu PLA sa dodatkom etarskog ulja čajnog drveta izazvali su redukciju broja ćelija za oko 90% i pokazali značajnu antimikrobnu aktivnost. Ovakav rezultat ide u prilog činjenici da elektrospining metoda, pored drugih prednosti, omogućava bolju disperziju aktivne komponente i finije raspršivanje u polimernoj matrici. Tako fino dispergovana aktivna komponenta na nanonivou ima bolju aktivnost u odnosu na istu komponentu inkorporiranu drugom metodom.

5.7. Funkcionalni materijali za primenu u aktivnoj ambalaži

U ovom eksperimentu pripremljeni su aktivni materijali na osnovu poli(laktida) dodatkom četiri odabrana etarska ulja: komorač, kleka, majčina dušica i crni kim, koji su služili kao aktivna podloga za pakovanje suve kobasice Llonganissa-e proizvedene u Španiji. Materijali su pripremani na Tehnološkom fakultetu Novi Sad u Laboratoriji za polimerne materijale, dok je ispitivanje roka trajanja proizvoda rađeno na Institutu za istraživanje i tehnologiju hrane u Monells-u, Girona, Španija (eng. Institute for Agrifood Research and Technology – IRTA) i bilo finansirano od strane COST akcije FP1405 ActInPak. Glavni cilj istraživanja jeste dobijanje aktivnih materijala sa antioksidativnim svojstvima i ispitivanje uticaja njihovog prisustva u pakovanju kobasice na održivost upakovanog proizvoda.

5.7.1. Dizajn eksperimenta

Ispitivanje održivosti suve kobasice podeljeno je u dva dela; prvi deo je dobijanje i ispitivanje svojstava materijala na osnovu PLA, a drugi deo je ispitivanje uticaja prisustva pripremljenih aktivnih materijala u pakovanju na svojstva kobasice. Kobasica korišćena u ovom eksperimentu isečena je na parčiće debljine 1 mm u "beloj" sobi temperiranoj na 1 °C. Materijali na osnovu poli(laktida) sečeni su na uzorke dimenzija 5 cm x 8 cm, koji su korišćeni kao aktivne podloge u pakovanju kobasica. Po jedno parče kobasice pakovano je u višeslojnu ambalažu na osnovu polietilena i poliamida tehnologijom vakuum pakovanja (Slika 35.). Vreme trajanja eksperimenta definisano je na 28 dana, s tim da je ispitivanje proizvoda vršeno 5 puta u toku ekperimenta: na početku (dan 0), nakon 7, 14, 21 i 28 dana.



Slika 35. Upakovano parče kobasice sa aktivnom podlogom na osnovu pripremljenog funkcionalnog materijala

Upakovano je 6 serija uzoraka, po 12 uzoraka u svakoj seriji, i to: serija bez upotrebe aktivne podloge, sa podlogom na osnovu PLA i 4 serije sa aktivnim podlogama sa dodatkom etarskih ulja komorača, kleke, majčine dušice i crnog kima, respektivno. Svi uzorci poređani su u rashladnu vitrinu i držani na temperaturi od 8 °C, pri čemu su simulirani uslovi osvetljenja u supermarketu: upakovani uzorci su 12 h bili izloženi

svetlosti, a 12 h u mraku (Slika 36.). U danu kada je vršeno ispitivanje svojstava kobasice, uzimana su po 3 uzorka od svake serije i merene karakteristične vrednosti koje određuju kvalitet kobasice.



Slika 36. Upakovani uzorci u rashladnoj vitrini

5.7.2. Priprema uzoraka elektrospinningom

Aktivni materijali sa antioksidativnim svojstvima pripremljeni su elektrospinningom rastvora na osnovu PLA sa dodatkom četiri etarska ulja prikazanih u Tabeli 21, korišćenjem rotacionog kolektora. Količina etarskog ulja definisana je na osnovu preliminarnog testa antioksidativne aktivnosti materijala sa udelima etarskog ulja 5, 10 i 15 mas.%, pri čemu je utvrđeno da je optimalni udeo 10 mas.% (Prilog x, prikazane vrednosti predstavljaju srednju vrednost antioksidativnih svojstava svih dobijenih aktivnih materijala).

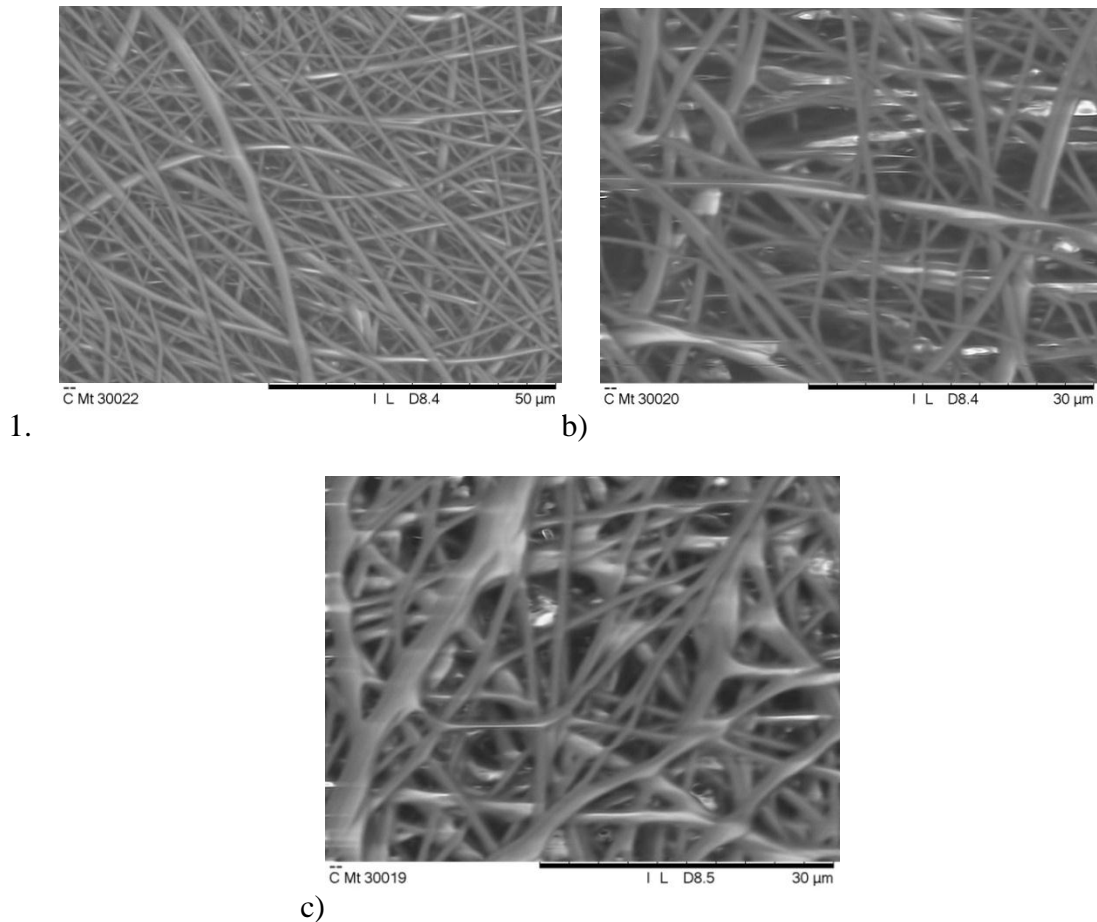
Tabela 21. Spisak uzoraka sa procesnim parametrima

Uzorci	Brzina protoka rastvora (ml/h)	Rastojanje igle od kolektora (cm)	Napon (kV)
PLA	3	10	20
PLA-komorač	2,5	10	22,5
PLA-kleka	3	10	23,5
PLA-majčina dušica	2,5	10	20
PLA-crni kim	2,5	10	22

5.7.3. Karakterizacija funkcionalnih materijala pre upotrebe

5.7.3.1. Analiza morfologije funkcionalnih materijala

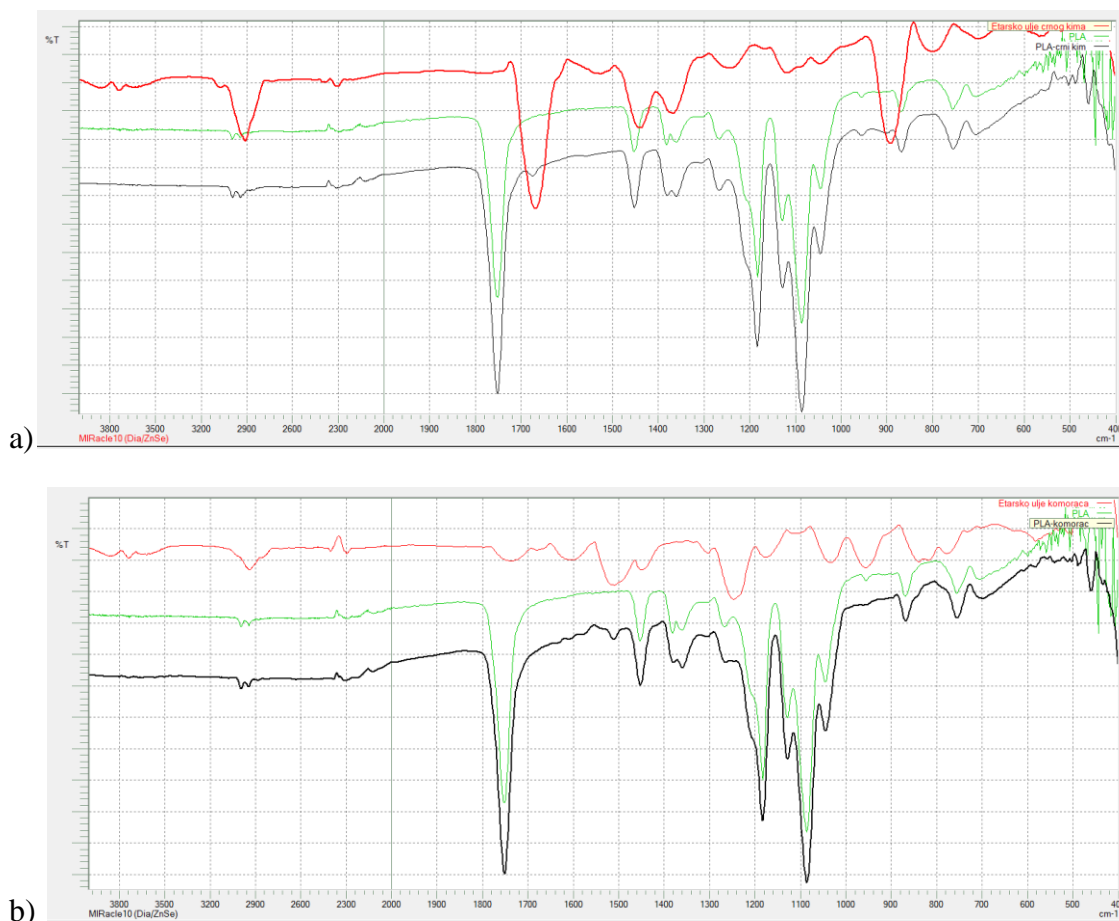
Morfologija pripremljenih materijala na osnovu poli(laktida) ispitana je pre i nakon upotrebe u sistemu aktivne ambalaže. Svi pripremljeni materijali bili su dobrih morfoloških svojstava, strukturirani od mreže kontinualnih vlakana bez prisustva nedostataka u vidu kapljica i mehurića. Na Slici 37. prikazane su mikrografije uzoraka na osnovu PLA sa dodatkom različitih etarskih ulja. Razlike u morfologiji materijala uslovljene su različitim interakcijama polimerne matrice i aktivne komponente usled kompleksnosti sastava etarskog ulja. Međutim, i pored toga su svi uzorci zadovoljavajućih morfoloških svojstava.



Slika 37. SEM mikrografije materijala nakon pripreme a) PLA + etarsko ulje kleke, b) PLA + etarsko ulje crnog kima i c) PLA + etarsko ulje majčine dušice

5.7.3.2. Analiza hemijske strukture materijala

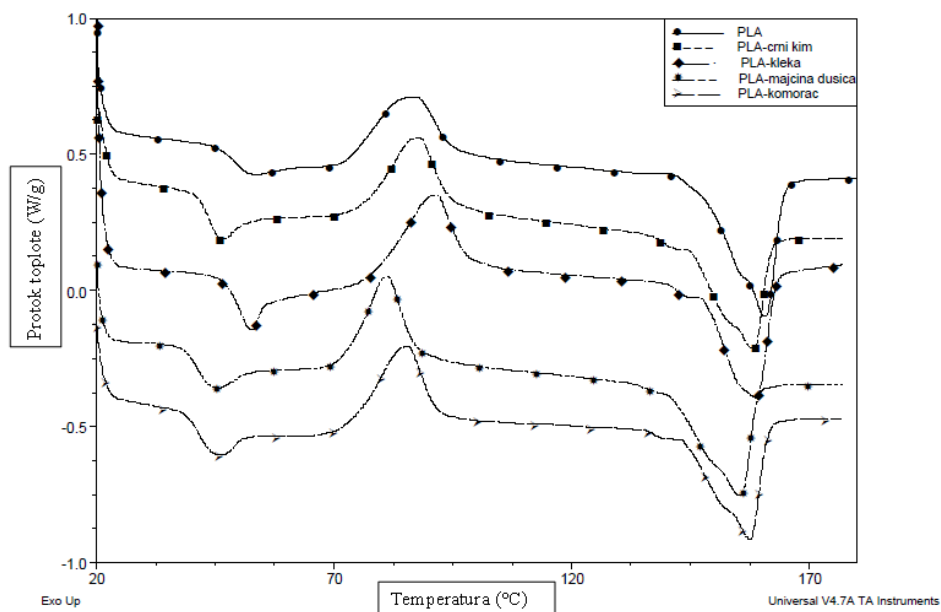
Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom korišćena je za određivanje hemijske strukture dobijenih materijala. IC spektri ispitivanih materijala prikazani na Slici x. ukazuju na to da enkapsulacija etarskih ulja nije uticala na hemijska svojstva PLA, jer su na spektrima prisutni samo pikovi karakteristični za poli(laktid). Takođe, može se zaključiti da je sva količina etarskog ulja enkapsulirana unutar vlakana i nije prisutno na površini, što je sa stanovišta primene odlično, jer u tom slučaju etarsko ulje može u potpunosti da ispolji svoju aktivnost.



Slika 38. FTIR spektri materijala na osnovu PLA dobijeni elektrospiningom rastvora sa dodatkom a) etarskog ulja crnog kima i b) etarskog ulja komorača

5.7.3.3. Toplotna svojstva materijala

Analizom toplotnih svojstava aktivnih materijala dobijenih elektrospiningom pokazano je da je dodatak etarskih ulja majčine dušice, komorača i crnog kima imao značajan uticaj na vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje, smanjujući ih od 5 do 8 °C u poređenju sa vrednostima T_g-a materijala od čistog PLA (Slika x). Dodatak etarskog ulja majčine dušice uticao je na smanjenje temperature kristalizacije za 5,5 °C, dok dodatak etarskih ulja komorača i crnog kima nije imao uticaj na T_c. Dodatak etarskog ulja kleke nije uticao na T_g i temperaturu topljenja, ali je uticao na porast temperature kristalizacije u poređenju sa temperaturom kristalizacije materijala od čistog PLA. Od svih dodatih ulja, samo je dodatak etarskog ulja majčine dušice uticao na temperaturu topljenja smanjujući je za 5 °C.



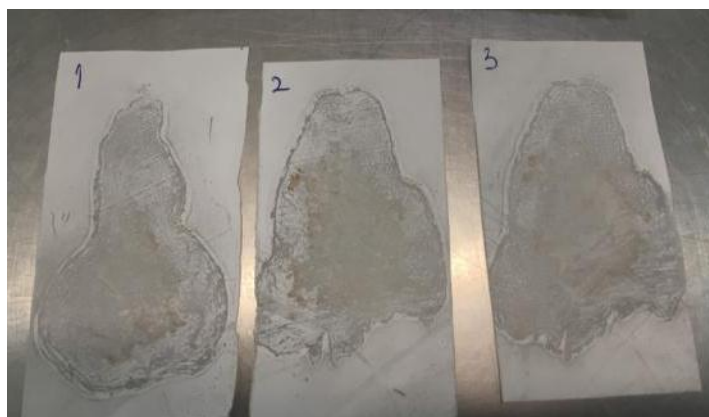
Slika 39. DSC termogrammi funkcionalnih materijala na osnovu PLA sa dodatkom etarskih ulja

Ovakvi rezultati toplotnih svojstava posledica su različitih fizičkih interakcija između polimera i sastojaka etarskih ulja. Promena temperatura faznih prelaza u opsegu ± 5 °C nije promena od velikog značaja, kada je u pitanju materijal koji će se primenjivati u sistemu aktivne ambalaže kobasice.

5.7.4. Karakterizacija materijala nakon upotrebe

5.7.4.1. Analiza morfoloških karakteristika funkcionalnih materijala

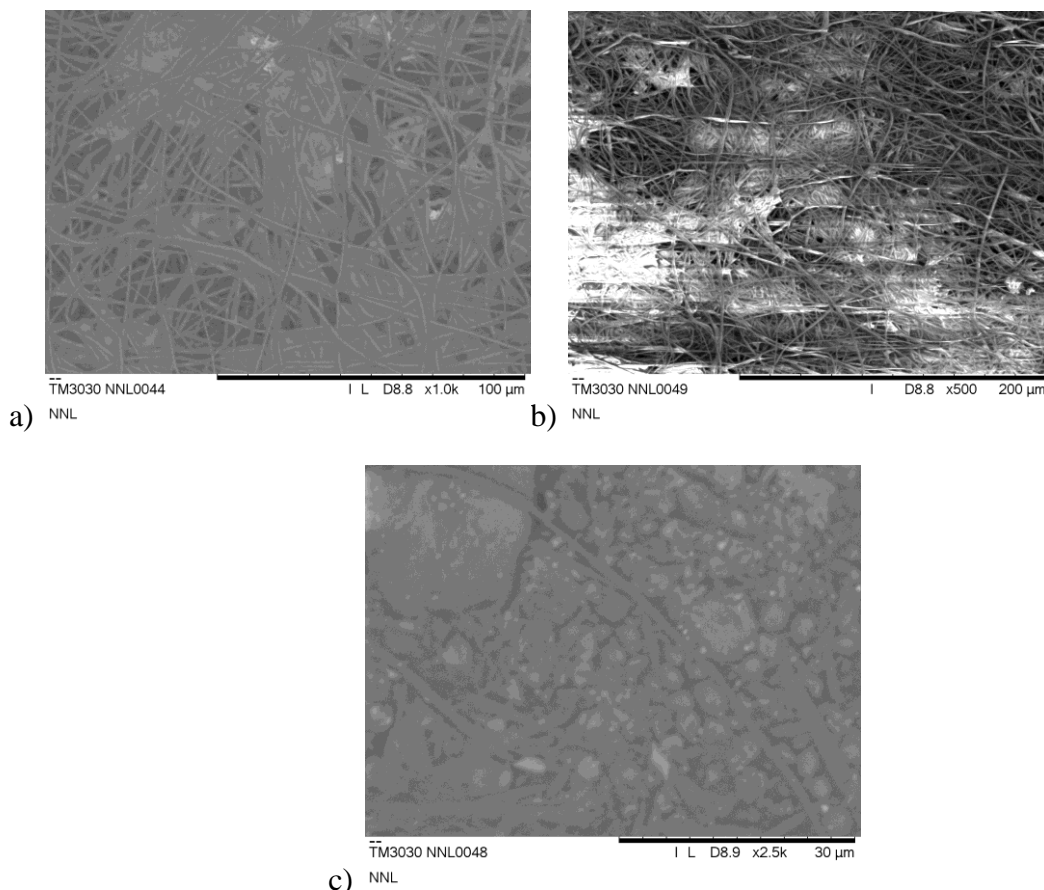
Vizuelnom inspekcijom aktivnih podloga utvrđeno je da površina materijala drugačije izgleda na mestima na kojima je materijal bio u kontaktu sa proizvodom i da su ti delovi svetlije boje u odnosu na ostatak uzorka (Slika 40).



Slika 40. Fotografije funkcionalnih materijala nakon upotrebe

Uzroci delova koji su bili u kontaktu sa kobasicom uzeti su za dalja ispitivanja korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Nakon korišćenja u svojstvu aktivne podloge za

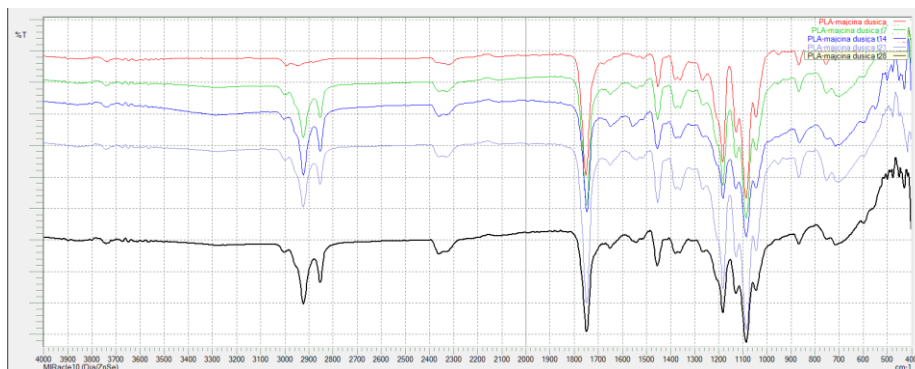
pakovanje kobasice, morfološke karakteristike uzoraka su se promenile. Kao što se može videti na Slici 41, na kojoj su prikazane mikrografije korišćenih materijala, pore materijala ispunjene su određenom materijom koja najverovatnije potiče odupakovanog proizvoda. Sama vlakna nisu promenila oblik i zadržala su kontinualnu strukturu, što znači da nije bilo hemijske reakcije između materijala i upakovanog proizvoda. Radi utvrđivanja hemijskog sastava apsorbirane supstance, urađena je detaljna analiza hemijske strukture odgovarajućeg dela aktivne podloge.



Slika 41. Mikrografije materijala nakon 28 dana korišćenja u sistemu aktivne ambalaže a) PLA + etarsko ulje kleke, b) PLA + etarsko ulje crnog kima i c) PLA + etarsko ulje majčine dušice

5.7.4.2. Analiza hemijske strukture funkcionalnih materijala

Delovi korišćenih aktivnih podloga koji su bili u kontaktu sa parčićima kobasice analizirani su korišćenjem IC spektroskopije. Kao što je nakon analize morfologije podloga i očekivano, IC spektri korišćenih podloga razlikuju se od IC spektara materijala pre upotrebe, jer se kod svih prvopomenutih javljaju dva karakteristična oštra pika na oko 2900 cm^{-1} , koji se jasno vide na Slici 42..



Slika 42. IC spektri funkcionalnih materijala na osnovu PLA sa dodatkom etarkog ulja majčine dušice tokom testa održivosti kobasice

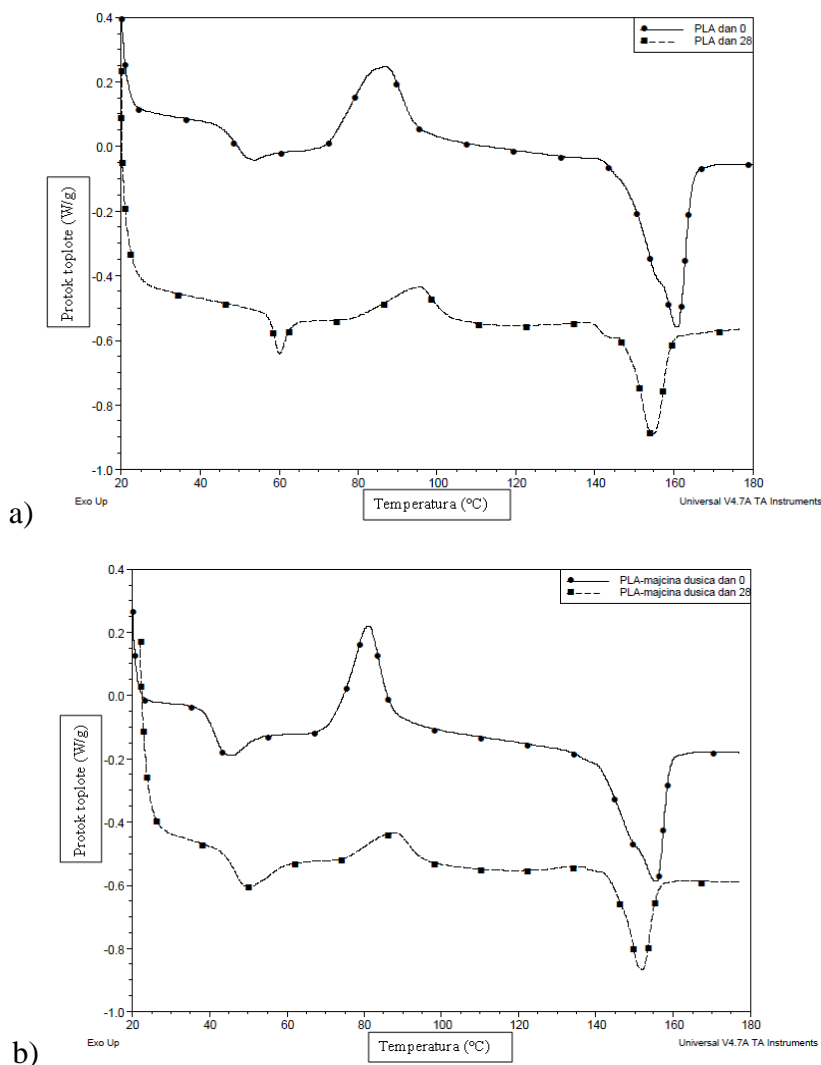
Da bi se utvrdilo poreklo pikova, urađena je ekstrakcija materijala etanolom, nakon čega je ekstrakt uparen do suvog i FTIR analiza ponovljena na materijalima i ekstrahovanoj supstanci. Poređenjem spektrara korišćenih materijala pre i posle ekstrakcije etanolom, dolazi se do zaključka da se nakon ispiranja gube pikovi na oko 2900 cm^{-1} , što ukazuje na to da je ekstrahovana supstanca samo fizički zarobljena u porama materijala. Analizom IC spektra ekstrahovane supstance utvrđeno je da se radi o svinjskoj masti, koja potiče iz proizvoda, i da karakteristični pikovi na 2860 i 2940 cm^{-1} potiču od vibracija CH_2 grupe.



Slika 43. Poređenje IC spektara materijala na osnovu PLA pre i nakon ispiranja i IC spektar ekstrahovane supstance

5.7.4.3. Toplotna svojstva funkcionalnih materijala

Promene toplotnih svojstava korišćenih materijala u poređenju sa toplotnim svojstvima materijala pre upotrebe određena su korišćenjem DSC metode, zagrevanjem uzoraka aktivnih podloga u intervalu od 20 do 180 °C brzinom od 10 °C/min . Dobijeni rezultati pokazuju da se toplotna svojstva materijala nakon upotrebe bitno menjaju, pre svega dolazi do rasta temperature prelaska u staklasto stanje i temperature kristalizacije i do snižavanja temperature topljenja (Slika 44.). Ovakvi rezultati posledica su prisustva svinjske masti unutar strukture materijala, pri čemu se javljaju dve faze koje se različito ponašaju prilikom zagrevanja, pa se može desiti da mast bitno snižava temperaturu topljenja, s obzirom da isama ima jako nisku T_m .

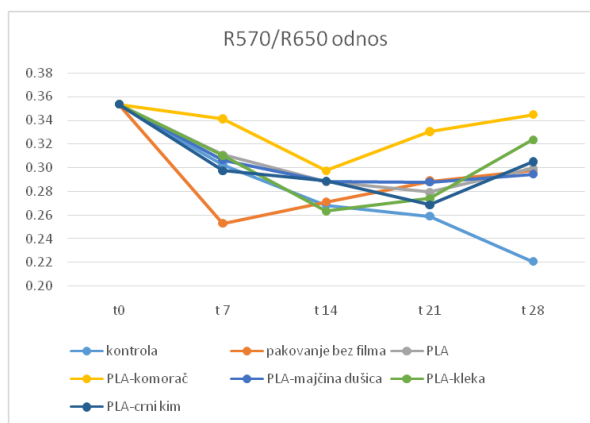


Slika 44. DSC termogrami materijala nakon pripreme i nakon upotrebe u sistemu aktivne ambalaže a) na osnovu čistog PLA, b) na osnovu PLA sa dodatkom etarskog ulja majčiine dušice

5.7.5. Testiranje održivosti upakovanog proizvoda

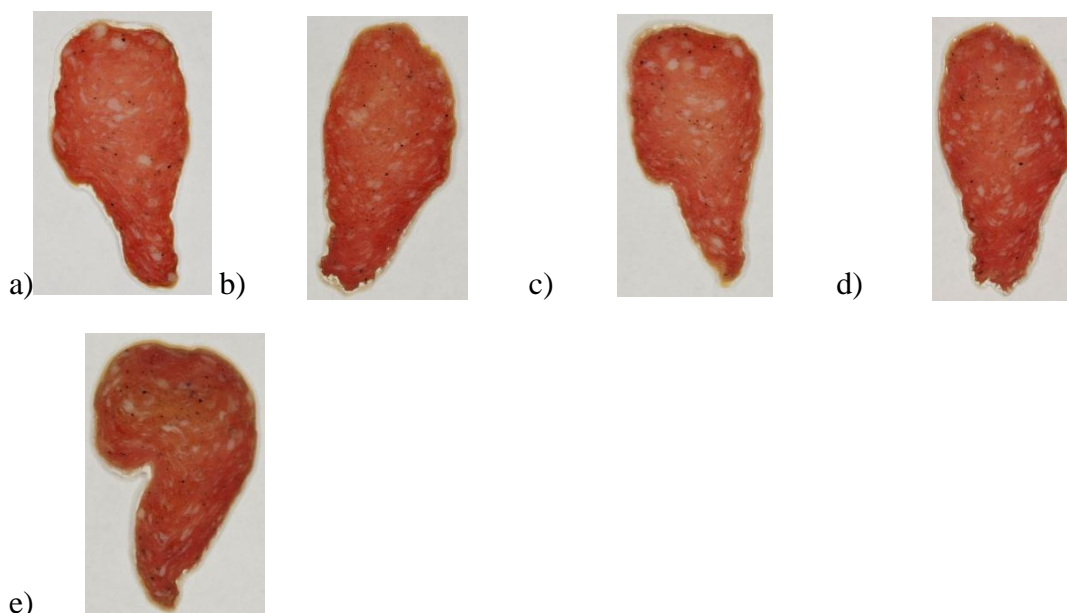
5.7.5.1. Određivanje boje

Na osnovu Američkog standarda za ispitivanje mesa (AMSA, 2012), promena boje kobasice određena je indeksom R570/R650 (Slika 45), koji ukazuje na gubitak boje kobasice, pri čemu niža vrednost ovog indeksa ukazuje na manji gubitak boje proizvoda. Vrednosti indeksa R570/R650 su za kobasicu pakovanu u aktivnu ambalažu i ambalažu koja je sadržala film na osnovu čistog PLA veoma bliske i kreću se od 0,3 do 0,32, sem u slučaju korišćenja materijala na osnovu PLA sa dodatkom komorača pri čemu je vrednost viša, negde oko 0,34. U poređenju sa indeksom izmerenim na kontrolnim uzorcima, koji je oko 0,22, dolazi se do zaključka da prisustvo aktivnih materijala izaziva značajan gubitak boje kobasice, što je u skladu sa ostalim rezultatima ispitivanja održivosti proizvoda.



Slika 45. Praćenje promene boje praćenjem odnosa R570/R650

Promena boje tokom vremena ispitivanja može se i vizuelno pratiti, korišćenjem fotografskog sistema koji koristi standardizovano osvetljenje, kao što je prikazano na Slici 46. Poređenjem boje parčića kobasice od nultog dana eksperimenta, do poslednjeg, 28-og dana, može se primetiti tamnjenje mesa i gubitak crvenkaste boje proizvoda. Tamnjenje parčića kobasice počinje na krajevima i širi se ka sredini proizvoda. Ovakav profil promene boje primećen je i kod ostalih uzoraka upakovanih u aktivnu ambalažu.

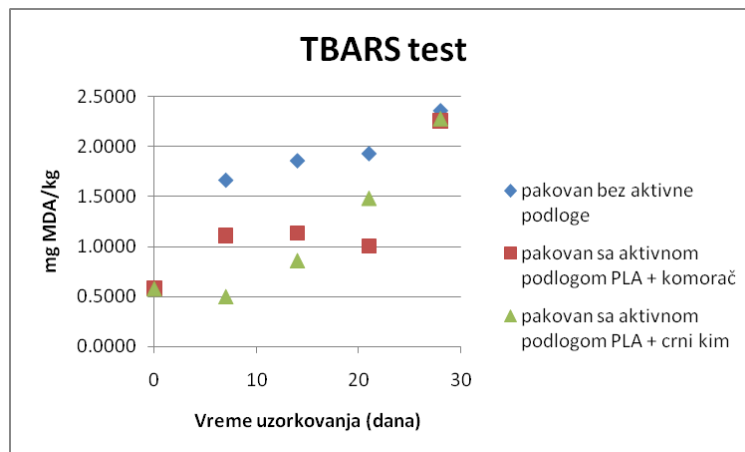


Slika 46. Praćenje promene boje kod kobasice pakovane u aktivnu ambalažu na osnovu PLA sa dodatkom etarskog ulja komorača a) dan 0, b) dan 7, c) dan 14, d) dan 21 i e) dan 28

5.7.5.2. Analiza lipidne peroksidacije upakovane kobasice

Aktivnost podloga na osnovu PLA sa dodatkom etarskih ulja, dobijene elektrospiningom, analizirana kroz uspešnost održanja koncentracije MDA u proizvodu tokom vremena skladištenja upakovanih proizvoda. Kao što se može videti sa Slike x., kobasica koja je upakovana samo u PE/PA kesu do 21-og dana ima najveći sadržaj MDA po kg proizvoda, dok prisustvo aktivnog materijala na osnovu PLA u tom periodu ima pozitivan uticaj na

oksidaciju proizvoda i količine MDA su niže u odnosu na kontrolni uzorak. Međutim, izmerene količine MDA su 28-og dana ispitivanja u svim uzorcima iste, što predstavlja određenu vrstu anomalije, jer je očekivano da ta vrednost bude manja od kontrolnog uzorka. Ono što bi moglo da se desi je da nakon određenog vremena etarsko ulje inkorporirano u PLA nanovlakna ima prooksidativnu aktivnost, odnosno doprinosi oksidaciji lipida u ispitivanom proizvodu.



Slika 47. Rezultati ispitivanja lipidne oksidacije kobasice

5.7.6. Zaključak

Aktivne podloge na osnovu elektrospinovanih nanovlakana PLA sa dodatkom različitih etarskih ulja u *in vitro* uslovima imaju odličnu antioksidativnu aktivnost. Međutim, u sistemu aktivne ambalaže, usled velike dodirne površine koju imaju sa proizvodom (u ovom slučaju parče kobasice) i poroznosti materijala, dolazi do efekta apsorpcije vode i masti iz proizvoda što utiče na održivost proizvoda tokom predviđenog vremena. Na osnovu rezultata lipidne peroksidacije proizvoda može se zaključiti da je ona dosta usporena kod kobasice pakovane u sistemu aktivne ambalaže u odnosu na kobasicu koja je pakovana u PE/PA kesicu, u periodu od prvih 21 dan testa, međutim, vrednosti pokazuju da 28-og dana dolazi do izjednačavanja količine MDA u svim ispitivanim uzorcima. Ovo može biti posledica prooksidativnog efekta etarskih ulja u interakciji sa proizvodom ili blokiranje aktivnosti aktivnih podloga usled apsorpcije komponenti iz proizvoda.

5.8. Funkcionalni materijali za primenu u filtraciji otpadnih voda

Celuloza i njeni derivati tradicionalno se primenjuju za dobijanje različitih membrana usled svojih odličnih mehaničkih svojstava. Za tretman i prečišćavanje otpadnih voda uglavnom se koriste sredstva koja adsorbuju željene komponente, kao i flokulanti koji ih talože. U ovu svrhu se najčešće koristi aktivni ugalj, koji ima odlična adsorpciona svojstva i flokulanti na osnovu poliakrilamida. U oba slučaja se na kraju tretmana mora uraditi odvajanje prečišćene vode od aktivnog uglja, odnosno flokulanata, što dodatno poskupljuje proces prečišćavanja.

Cilj ovog eksperimenta bio je dobijanje materijala na osnovu celuloze acetata sa dodatkom različitih nano- i mikro-formi ugljeničnih punila elektrospining metodom, sa potencijalnom primenom u tretmanu otpadnih voda iz tekstilne industrije, čija je aktivnost ispitana na model rastvoru vodorastvorne boje. Ovako nanostrukturirani materijali imaju prednost u pogledu dispergovanja ugljeničnih punila u strukturi materijala, kao i prednost prilikom korišćenja, jer se nakon završene adsorpcije boje jednostavno uklone iz vode i nema dodatnih tretmana odvajanja filtracionog materijala.

5.8.1. Priprema uzoraka elektrospining metodom

Za pripremu materijala za filtraciju otpadnih voda kao polimerni nosač korišćena je celuloza acetat, koja inače ima široku primenu u filtraciji, u koju su dodati različiti aktivni sastojci na osnovu ugljenika: modifikovane i nemodifikovane višeslojne ugljenične nanocevi (modMWCNTs i nmMWCNTs), grafen (Gr) i aktivni ugalj (AU) u koncentracijama 0,5, 1 i 2 mas.% računato na masu celuloze acetata. Prvi korak u pripremi uzoraka bilo je dispergovanje odgovarajućeg ugljeničnog punila u smeši rastvarača etilacetat i aceton u odnosu 8:2 korišćenjem ultrazvučne sonde Bandelin Sonoplus ultraprube (amplituda 90%, vreme 2 min). Nakon toga dodata je odgovarajuća količina celuloze acetata, tako da je koncentracija polimera u rastvoru bila 12 mas.%. Rastvori su mešani na magnetnoj mešalici 24 h na sobnoj temperaturi, pre elektrospining procesa. Kontrolni uzorak pripremljen je rastvaranjem celuloze acetata u pomenutoj smeši rastvarača u koncentraciji 12 mas.%. Sastav rastvora i detaljni procesni parametri za svaki pripremljen uzorak dati su u Tabeli 22. Parametri elektrospininga su optimizovani za svaki pojedinačan rastvor jer ugljenični materijali, kao jako dobri provodnici, bitno utiču na karakteristike rastvora.

Tabela 22. Sastav rastvora i procesni parametri elektrospininga

Uzorci	Masa polimera (g)	Masa karbonskog punila (g)	Brzina protoka rastvora (ml/h)	Rastojanje od igle do kolektora (cm)	Napon (kV)
CA	1.2	-	15	9	8
CA-0,5nmMWCNTs	1.2	0.006	18	9	8.5
CA-1nmMWCNTs	1.2	0.012	18	10	9
CA-2nmMWCNTs	1.2	0.024	20	10	9.5
CA-0,5modMWCNTs*	1.2	0.006	18	10	10
CA-1modMWCNTs	1.2	0.012	20	10	9
CA-2modMWCNTs	1.2	0.024	20	10	10
CA-0,5Gr	1.2	0.006	28	10	10.5
CA-1Gr	1.2	0.012	25	10	16.5
CA-2Gr	1.2	0.024	23	10	15
CA-0,5AU	1.2	0.006	25	10	10
CA-1AU	1.2	0.012	20	10	8.5
CA-2AU	1.2	0.024	22	8	9

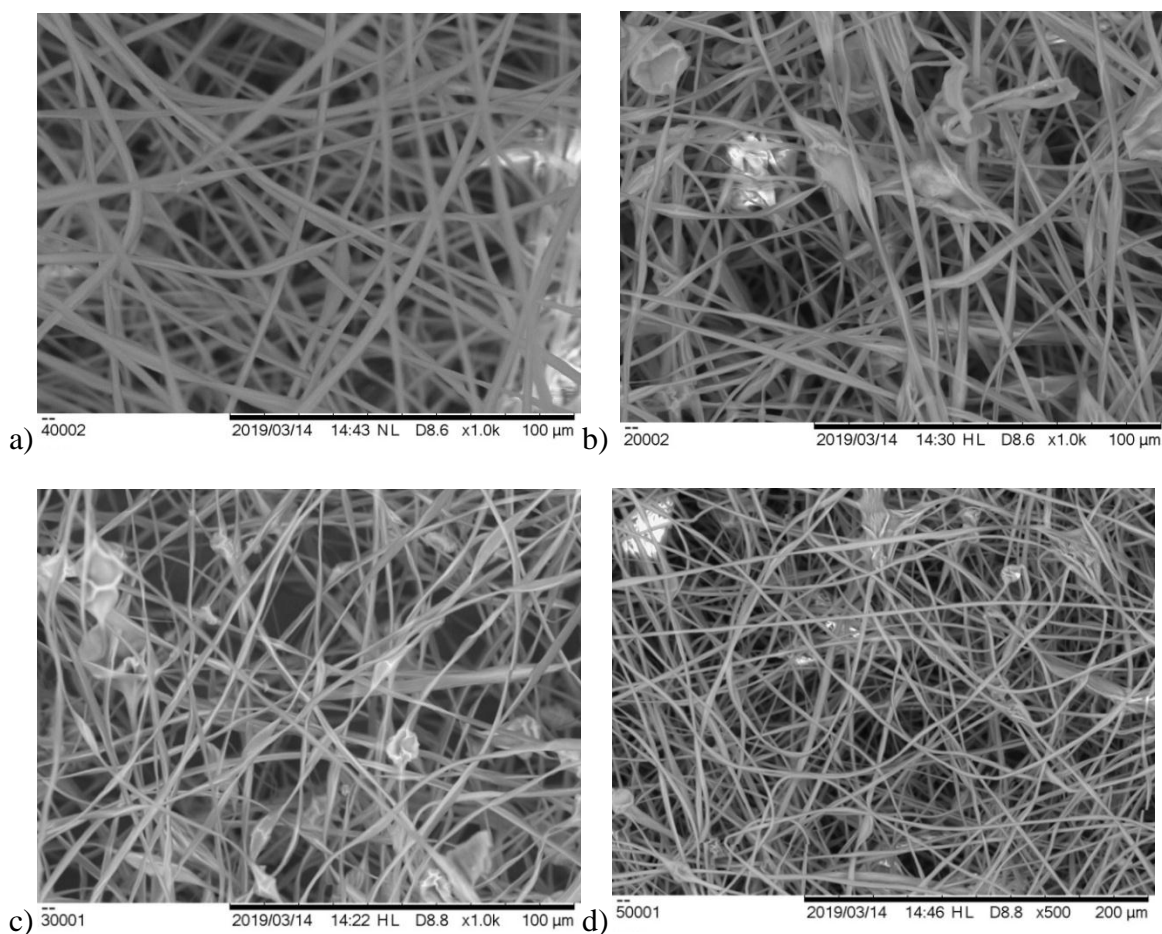
* CA-0,5modMWCNTs odgovara uzorku koji sadrži 0,5 mas.% modifikovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi inkorporiranih u celulozu acetat

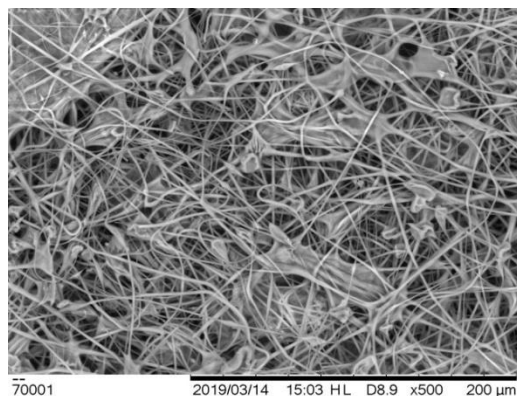
5.8.2. Morfološke karakteristike materijala na osnovu celuloze acetata

Uzorci sa dobrim makroskopskim karakteristikama bez vidljivih nedostataka, ispitani su korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa, a mikrografije pojedinih uzoraka prikazane su na Slici 48. Slika 48a predstavlja nanovlakna dobijena elektrospiningom rastvora čiste celuloze acetat, na kojoj se mogu uočiti vlakna veoma pravilne morfologije, sa okruglim pravim vlaknima bez nedostataka u vidu kapljica i mehurića. Međutim, dodatkom punila na osnovu ugljenika, morfologija vlakana na osnovu celuloze acetata se drastično menjaju, pre svega usled agregacije ugljeničnih punila pri povećanju koncentracije sa 0,5 na 2 mas.%. Agregacija je posledica naelektrisanja i velike specifične površine koju imaju ugljenične nanocevi i grafen, pa se zato ova nanopunila dodaju u malim količinama osnovnom materijalu, pri čemu bitno utiču na njegova svojstva. Tako se dodatkom modifikovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi duž vlakana fomiraju proširenja u vidu mehurića (Slika 48b i 48c), a poređenjem se može uočiti da je gustina mehurića veća u slučaju uzorka sa većim sadržajem ugljeničnog punila, a oblik mehurića se menja iz elipsoidnog, u slučaju uzorka sa manjim udelom punila, u sferni, u slučaju uzorka koji sadrži 2 mas.% modifikovanih nanocevi. Ista situacija uočava se i kod uzorka koji sadrži grafen (Slika 48e), s tim da su vlakna na mestima defekta spljoštena, usled specifične morfologije grafena koji je u obliku listova (ploča).

Za razliku od prethodno opisanih punila, čestice aktivnog uglja bile su mikrodimenzija, dobijene sprrašivanjem većih komada aktivnog uglja, tako da su interakcije među česticama bile slabe, pre svega usled manje specifične površine i slabijih privlačnih sila među česticama. Zbog toga, dodatak čestica aktivnog uglja nije bitno uticao na morfologiju nanovlakana. Na oblik vlakana je uticalo i povećanje provodljivosti kompozitnih rastvora koji sadrže ugljenična punila, što je u skladu sa prethodno opisanim provodnim materijalima na osnovu PLA.

Usled velikih razlika u morfologiji pojedinačnih vlakana i neujednačenog prečnika duž vlakana, srednji prečnik vlakana nije izračunat i nije deo ovog istraživanja. Iako morfologija nanovlakana nije u potpunosti pravilna, i duž vlakana se javljaju nedostaci u vidu mehurića, još uvek su čestice ugljeničnih nanopunila inkorporirana u polimernu matricu tako da je za dato vreme korišćenja mala verovatnoća da može doći do migracije punila iz nanovlakana na osnovu celuloze acetata u vodu, što može predstavljati ozbiljan nedostatak materijala za filtraciju i tretman opasnih voda.



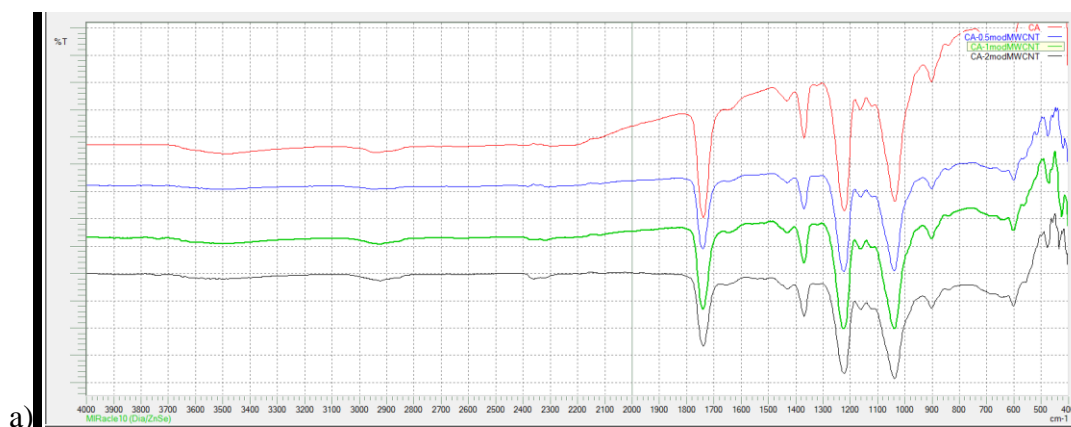


e) 500x

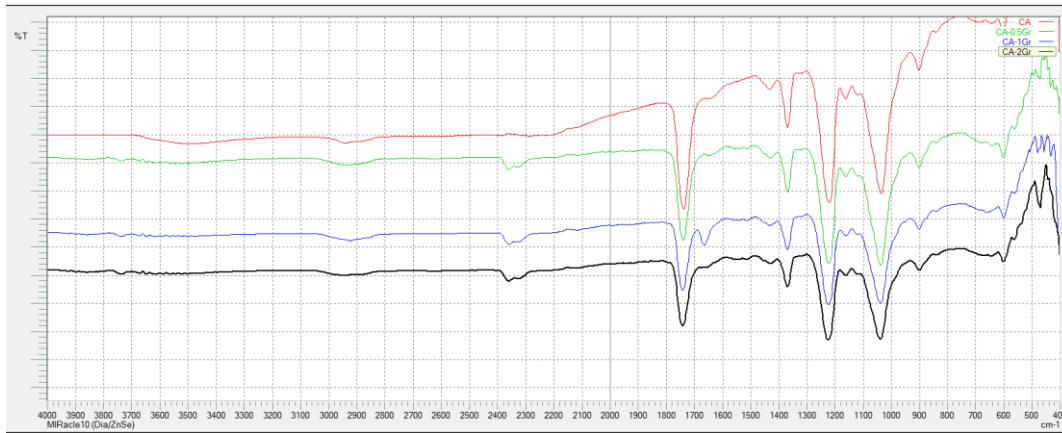
Slika 48. Mikrografije ispitivanih materijala dobijenih elektrospiningom rastvora a) celuloze acetat, b) celuloze acetat sa 0,5 mas.% modMWCNT, c) celuloze acetat sa 2 mas.% modMWCNT, d) celuloze acetat sa 2 mas.% AU i e) celuloze acetat sa 1 mas.% grafena

5.8.3. Analiza hemijske strukture

U cilju detekcije mogućih promena hemijske strukture i interakcije između ugljeničnog punila i celuloze acetat, infracrvena spektroskopija korišćena je za analizu dobijenih materijala. Poređenje IC spektara kompozitnih materijala na osnovu celuloze acetata sa različitim udelima modMWCNT i grafena sa materijalom dobijenim od čiste celuloze acetat prikazano je na Slici x. Kao što se vidi sa Slika 49a i 49b, na svim spektrima su prisutni samo pikovi karakteristični za celulozu acetat: na 1739 cm^{-1} detektovan je pik koji potiče od C=O grupa, vibracije CH_2 grupe detektovane su na 1431 cm^{-1} , dok pikovi na 1369 cm^{-1} i 1222 cm^{-1} potiču od C- CH_3 and C-O-C grupa, respektivno. Pik na 1037 cm^{-1} potiče od istezanja C-O veze. Smanjenje intenziteta pikova na 1739 cm^{-1} , 1222 cm^{-1} i 1037 cm^{-1} može biti usled fizičkih interakcija između ugljeničnog punila i polimerne matrice, ali nije došlo do hemijske reakcije.



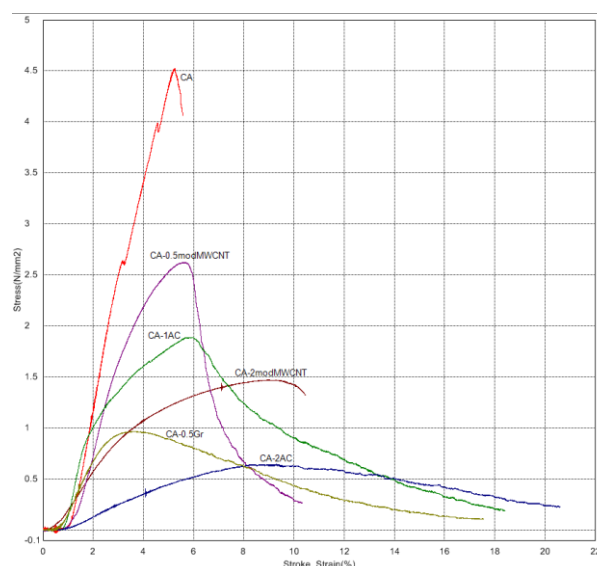
a)



b) Slika 49. Poređenje IC spektara funkcionalnih materijala na osnovu čiste celuloze acetata i a) materijala sa dodatkom modifikovanih MWCNT i b) materijala sa dodatkom grafena

5.8.4. Mehanička svojstva materijala na osnovu celuloze acetata

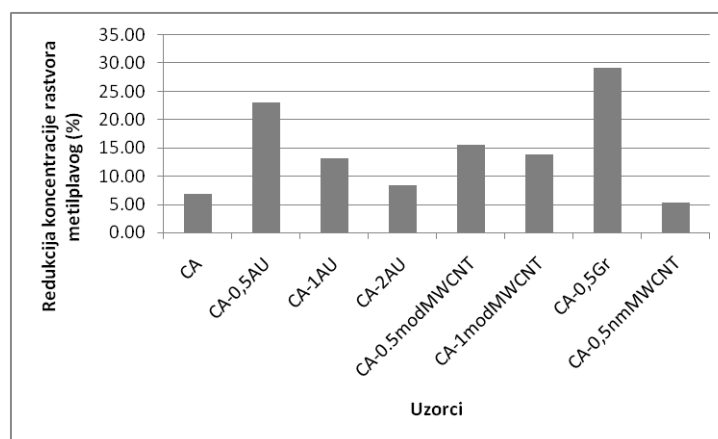
Rezultati mehaničkih ispitivanja u skladu su sa morfološkim karakteristikama uzoraka (Slika 50). Materijali dobijeni elektrospiningom rastvora čiste celuloze acetat imali su najveću vrednost maksimalnog napona, dok je istezanje pri kidanju najmanje u poređenju sa svim ostalim uzorcima. Kako je celuloza acetat materijal prirodnog porekla i materijali dobijeni elektrospiningom rastvora na osnovu CA na dodir podsećaju na pamučne materijale, slaba mehanička otpornost materijala je očekivana. Inkorporacijom ugljeničnih punila, vrednosti maksimalnog napona smanjuju se sa povećanjem udela punila. Za razliku od napona, izduženje pri kidanju materijala se povećava sa povećanjem udela ugljeničnog punila u nanokompozitnom materijalu, a analizom oblika krive može se zaključiti da je kidanje uzorka kumulativni rezultat kidanja pojedinačnih slojeva vlakana (Slika 50). Dok je prekid materijala na osnovu čiste celuloze acetat bio krt usled prisustva nanovlakana pravilnog oblika u strukturi materijala, prisustvo mehurića duž vlakana uzrokovalo je veću elastičnost uzoraka.



Slika 50. Mehanička svojstva materijala na osnovu celuloze acetata

5.8.5. Ispitivanje moći adsorpcije boje

Funkcionalnost pripremljenih materijala ispitivana je korišćenjem rastvora metilplavog, koji je korišćen kao model vodorastvorne boje, u cilju određivanja moći adsorpcije boje materijala na osnovu celuloze acetata. Na osnovu preliminarnog testa, tokom kojeg je praćena zavisnost vremena kontakta materijala i rastvora metilplavog, određeno je da je pik adsorpcije nakon 5 min kontakta i da sa povećanjem vremena kontakta ne dolazi do smanjenja absorbance rastvora metilplavog, odlučeno je da u istraživanju vreme kontakta bude 5 minuta. Na Slici 51. prikazana je redukcija koncentracije početnog rastvora metilplavog usled adsorpcije na različite materijale na osnovu CA. U skladu sa očekivanjima, materijal na osnovu celuloze acetata u malom procentu redukuje koncentraciju metilplavog, usled prisustva funkcionalnih grupa prisutnih na površini vlakana i specifične strukture materijala dobijenih elektrospiningom. U ovom slučaju do izražaja dolazi veliki odnos specifične površine i zapremine nanovlakana i mikroporoznost 3D strukture materijala, koji zajedno utiču na bolji kontakt sa drugim supstratima i tečnom ili čvrstom fazom, čineći ih efikasnijim u poređenju sa materijalima dobijenim konvencionalnim tehnikama.



Slika 51. Procenat smanjenja koncentracije rastvora metilplavog usled adsorpcije korišćenjem različitihi materijala na osnovu celuloze acetata

Dodatkom najmanje koncentracije od 0,5 mas.% aktivnog uglja, modMWCNT ili grafena u celulozu acetat uticalo je na povećanje moći adsorpcije boje od tri do šest puta u odnosu na materijal od čiste celuloze acetata, a najbolji efekat postignut je dodatkom 0,5 mas.% grafena. Ovaj rezultat je očekivan s obzirom na strukturu i morfologiju grafena, jer listovi grafena imaju mnogo više aktivnih mesta u poređenju sa punilima u obliku štapića ili sfera. Kada se uporedi moć adsorpcije boje materijala na osnovu celuloze acetata koji sadrže modifikovane i nemođifikovane višeslojne ugljenične nanocevi, dolazi se do zaključka da se inkorporacijom modMWCNT postiže bolji efekat, jer se usled modifikacije površine nanocevi povećava prisustvo aktivnih grupa na koje boja može da se veže.

Iako uzorak koji sadrži 0,5 mas.% aktivnog uglja ima bolju moć adsorpcije boje u odnosu na uzorak sa 0,5 mas.% modMWCNT, dalje povećanje udela aktivnog uglja bitno smanjuje moć adsorpcije materijala, pa uzorci sa 1 i 2 mas.% AU imaju manju moć adsorpcije u odnosu na uzorak sa 0,5 mas.% modMWCNT. Ovaj efekat je direktna

posledica veće specifične površine koju ima ugljično punilo nanodimenzija u odnosu na specifičnu površinu punila mikrodimenzija.

Generalno posmatrano, moć adsorpcije boje se smanjuje sa porastom udela ugljeničnih punila u materijalu na osnovu celuloze acetata (Tabela 23), što je u skladu sa morfološkim karakteristikama dobijenih materijala. Na ovakav trend utiče formiranje agregata sa povećanjem udela ugljeničnih punila unutar vlakana na osnovu celuloze acetata, što smanjuje broj dostupnih aktivnih mesta i direktno smanjuje kapacitet adsorpcije. Povećanje udela sa 0,5 mas.% na 1 mas.% ugljeničnog punila dovodi do izraženijeg smanjenja kapaciteta adsorpcije, dok dalje povećanje udela nema toliko izražen uticaj, verovatno zato što prilikom inkorporacije 1 mas.% punila dolazi do formiranja agregata, čija se veličina samo povećava daljim dodatkom punila.

Tabela 23. Smanjenje koncentracije početnog rastvora boje (%)

Uzorci	Smanjenje koncentracije početnog rastvora (%)
CA	6.82
CA-0,5nmMWCNTs	5.33
CA-1nmMWCNTs	4.85
CA-2nmMWCNTs	4.21
CA-0,5modMWCNTs	15.47
CA-1modMWCNTs	10.83
CA-2modMWCNTs	8.32
CA-0,5Gr	29.12
CA-1Gr	22.67
CA-2Gr	19.14
CA-0,5AU	23.01
CA-1AU	13.20
CA-2AU	8.31

5.8.6. Zaključak

Materijali na osnovu celuloze acetata sa dodatkom ugljeničnih nanopunila odlični su kandidati za prečišćavanje vode i adsorpcije štetnih materijala iz otpadnih voda. Usled velikog afiniteta korišćenog punila prema različitim agensima, moć adsorpcije ovih materijala je jako velika, čemu doprinosi i činjenica o velikoj specifičnoj površini ovih funkcionalnih materijala koja pospešuje kontakt agensa sa membranom. Niža koncentracija nanopunila osigurava bolju disperziju duž vlakana, samim tim i bolju aktivnost materijala, tako da je najveća redukcija koncentracije boje dobijena inkorporacijom 0,5% grafena.

5.9. Senzori za vlagu na osnovu funkcionalnih materijala dobijenih elektrospiningom

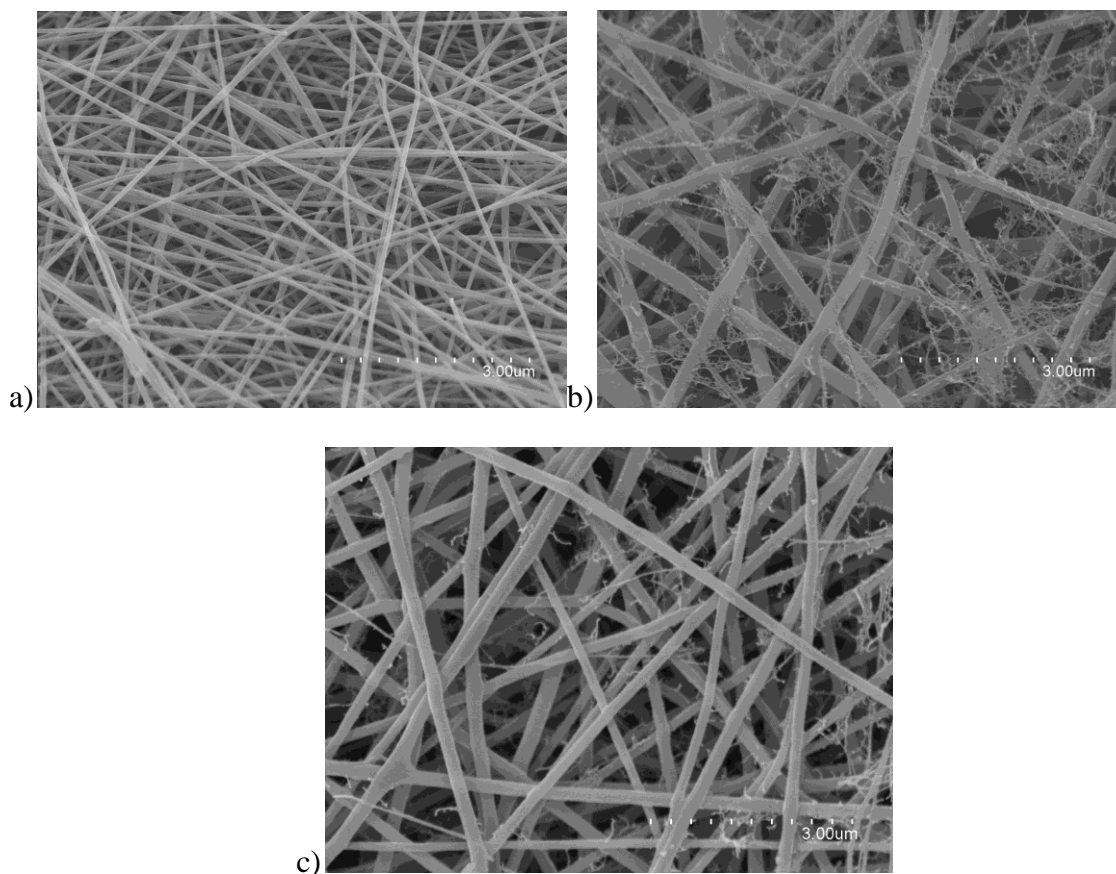
Senzori na osnovu materijala dobijenih elektrospiningom mogu da proizvode merljivi signal ili da detektuju određeni agens usled reakcije sa aktivnom komponentom prisutnom u samom materijalu. U okviru ove doktorske disertacije razvijeni su i okarakterisani senzori na osnovu poli(amida) i želatina sa dodatkom jonske tečnosti [bmim]-fluoresceinat, koja u reakciji sa molekulima vode daje obojenu reakciju i fluorescira. Glavna ideja korišćenja dve matrice, hidrofobne i hidrofilne, bila je ispitivanje uticaja prirode korišćenog polimera na reaktivnost senzora u prisustvu vlage.

5.9.1. Priprema uzoraka elektrospining metodom

Rastvor na osnovu poli(amida) pripremljen je kao 20 mas.% rastvor u mravljoj kiselini, dok je rastvor na osnovu želatina pripremljen u smeši glacijalne sirćetne i mravlje kiseline u odnosu 1:1 koncentracije 20 mas.%. Osnovni rastvori polimera su mešani 24 h na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi do potpunog rastvaranja. Jonska tečnost je dodata u koncentracijama 5 i 10 mas.% (računato na masu polimera) 30 minuta pre elektrospininga. Procesni parametri elektrospininga su za seriju uzoraka na osnovu PA bili sledeći: brzina protoka rastvora 200 $\mu\text{l/h}$, rastojanje igle od kolektora 12 cm i napon 20 kV, dok je za seriju uzoraka na osnovu želatina brzina protoka rastvora bila 400 $\mu\text{l/h}$, rastojanje igle od kolektora 15 cm i napon 15 kV. Svi materijali su dobijeni elektrospiningom na sobnoj temperaturi.

5.9.2. Morfološke karakteristike senzora

Morfološke karakteristike dobijenih materijala određene su korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa, detaljnom analizom uzoraka na više mesta i na različitim uvećanjima. Na Slici x. prikazana je serija uzoraka na osnovu PA, odakle se jasno vidi da su nanovlakna dobijena elektrospiningom rastvora čistog poli(amida) uniformna, pravilnog oblika, okrugla i glatka (Slika xa.). Dodatkom jonske tečnosti, nanovlakna ostaju pravilnog oblika, ali se u strukturi javljaju i veoma tanka vlakna koja podsećaju na paukovu mrežu (Slika xb), što može biti posledica povećane provodljivosti rastvora usled prisustva jonske tečnosti ili nedovoljne kompatibilnosti PA i jonske tečnosti. Pojava jako tankih vlakana izraženija je kod materijala koji sadrži 5 mas.% jonske tečnosti, dok kod materijala koji sadrži 10 mas.% jonske tečnosti dolazi do stabilizacije morfologije, pri čemu se dijаметar vlakana smanjuje (Tabela x).



Slika 52. Mikrografije pripremljenih uzoraka a) čist PA, b) PA sa 0,5 mas.% jonske tečnosti i c) PA sa 1 mas.% jonske tečnosti

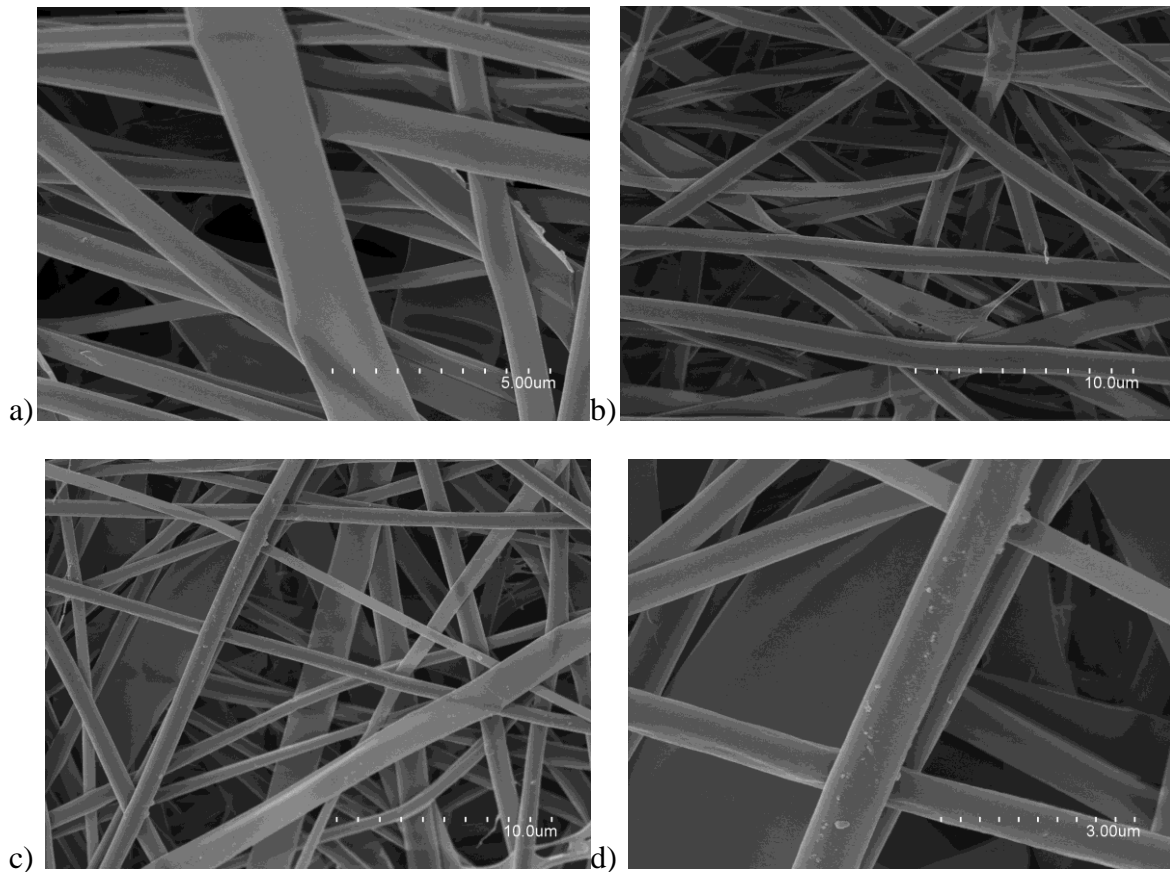
Tabela 24. Srednji prečnik nanovlakana sa standardnom devijacijom

Uzorci	Srednji prečnik (nm)	Standardna devijacija, SD (nm)
PA	102	23
PA-5JT	196*	34
PA-10JT	184	42
Gel	624	263
Gel-5JT**	784	324
Gel-10JT	850	425

*mereno samo na velikim vlaknima

**uzorak Gel-5JT predstavlja uzorak dobijen elektrospiningom rastvora želatina sa udelom od 5 mas.% jonske tečnosti

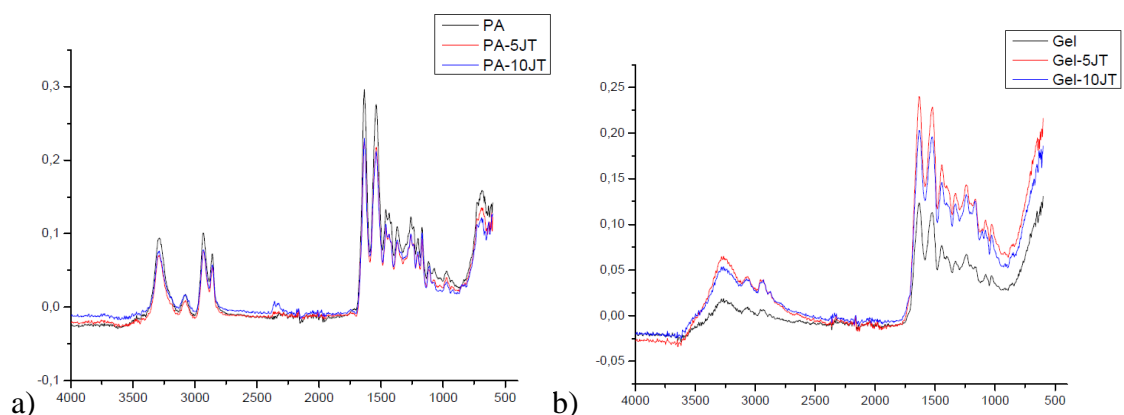
Mikrografije uzoraka dobijenih elektrospiningom rastvora na osnovu želatina prikazane su na Slici 53. U poređenju sa serijom uzoraka na osnovu poli(amida), serija uzoraka na osnovu želatina ima drugačiju morfologiju, vlakna nisu uniformna kao odgovarajuća na osnovu PA, i evidentno imaju veći srednji prečnik sa većom standardnom devijacijom (Tabela 24), ali nepravilnosti u morfologiji nanovlakana nisu primećene. Za razliku od nanovlakana na osnovu PA koja su okrugla, nanovlakna na osnovu želatina su pljosnata što je posledica svojstava rastvora polimera i procesnih parametara elektrospininga. Kod nanovlakana na osnovu želatina primećeni su svetliji domeni u obliku finih kapljica, koji verovatno potiču od enkapsulirane jonske tečnosti (Slika 53d).



Slika 53. SEM mikrografije nanovlakana na osnovu a) čistog želatina, b) želatina sa dodatkom 5 mas.% jonske tečnosti i c) i d) želatina sa dodatkom 10 mas.% jonske tečnosti

5.9.3. Analiza hemijske strukture funkcionalnih materijala

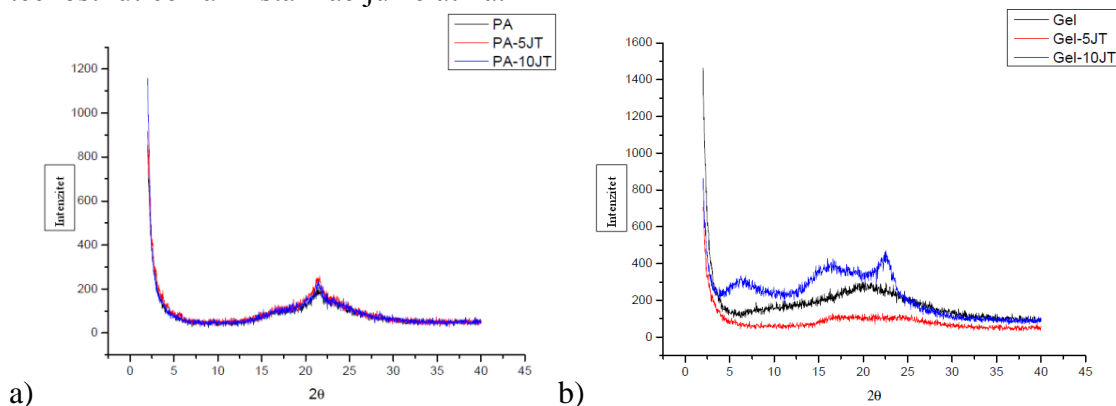
Poređenjem infracrvenih spektara materijala na osnovu čistih polimera i kompozitnih materijala koji sadrže jonsku tečnost u različitim udelima (Slika 54), može se zaključiti da dodatkom jonske tečnosti ne dolazi do promena u hemijskoj strukturi polimerne matrice. Prema tome, veza između jonske tečnosti i poli(amida) odnosno želatina je fizičke prirode.



Slika 54. Poređenje FTIR spektara a) serije uzoraka na osnovu poli(amida) i b) serije uzoraka na osnovu želatina sa dodatkom jonske tečnosti

5.9.4. Analiza kristalnih svojstava funkcionalnih materijala

Širokougaona rentgenska kristalografija je tehnika koja se voma često koristi u ispitivanju kristalnih svojstava polimera, i ovde je korišćena za određivanje uticaja prisustva jonske tečnosti u strukturi polimernih nanovlakana na osnovu poli(amida) i želatina. U slučaju čistih polimera, dobijeni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima. Kod serije uzoraka na osnovu poli(amida), dodatak jonske tečnosti nije uticao na kristalna svojstva poli(amida), tako da je 2θ detektovan oko 23° (Slika 55a). Nanovlakna na osnovu želatina sa udelom jonske tečnosti 0,5 mas.% imaju širi pik manjeg intenziteta u odnosu na nanovlakna od čistog želatina, u opsegu $15-25^\circ$, ukazujući na to da prisustvo jonske tečnosti utiče na kristalizaciju želatina.

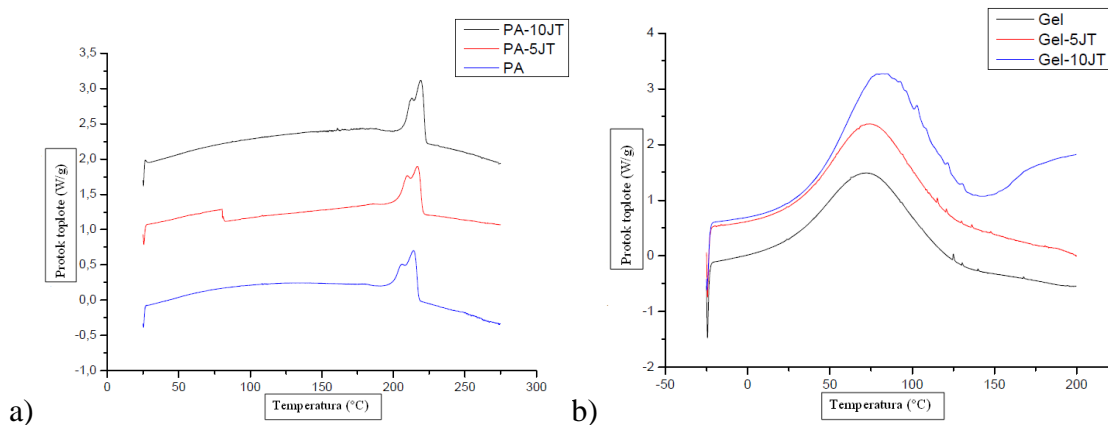


Slika 55. WAXS kristalogrami za dobijene materijale a) serija uzoraka na osnovu poli(amida) i b) serija uzoraka na osnovu želatina

5.9.5. Toplotna svojstva materijala

DSC termogrami serije uzoraka na osnovu poli(amida) i želatina prikazani su na Slici 56a 56b, respektivno, rezultati ispitivanja toplotnih svojstava sumirani su u Tabeli 25. Kada se uporede toplotna svojstva nanovlakana na osnovu čistog poli(amida) i nanovlakana koja sadrže jonsku tečnost, može se primetiti da se sa povećanjem koncentracije jonske tečnosti, temperatura prelaska u staklasto stanje se povećava za 10°C sa dodatkom 5 mas.% JT i za 2°C sa dodatkom 10 mas.% jonske tečnosti. Ovakva toplotna svojstva u skladu su sa morfologijom dobijenih materijala, jer je očigledno da kod uzorka sa 5 mas.% dolazi do razdvajanja faza i formiranja mreže jako tankih nanovlakana, što može biti uzrok povećanja Tg-a, dok je kod uzorka sa 10 mas.% jonske tečnosti homogenizacija rastvora bolja i samim tim jonska tečnost ima mali uticaj na toplotna svojstva materijala.

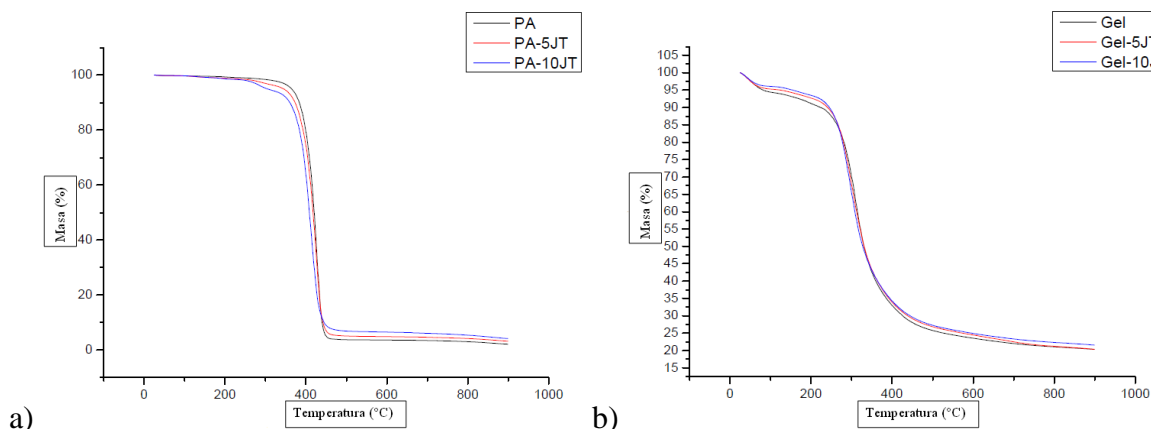
Temperature kristalizacije i topljenja se neznatno smanjuju dodatkom jonske tečnosti u polimernu matricu. S obzirom na to da je promena navedenih temperatura u rangu od $2-4^\circ\text{C}$, može se smatrati da prisustvo jonske tečnosti ima mali uticaj na toplotna svojstva materijala na osnovu poli(amida).



Slika 56. DSC termogrami serije materijala na osnovu a) poli(amida) i b) želatina

Želatin se, kao prirodni polimer ne topi, pa pik koji se javlja na termogramima materijala na osnovu želatina (Slika xb) odgovara temperaturi denaturacije želatina. Temperatura denaturacije materijala na osnovu čistog želatina javlja se na oko 72 °C, dok se dodatkom jonske tečnosti ova temperatura povećava. Dodatkom 5 mas.% jonske tečnosti, temperatura denaturacije se povećava za 2 °C, dok se dodatkom 10 mas.% jonske tečnosti temperatura denaturacije povećava za skoro 10 °C u odnosu na materijal na osnovu čistog želatina. Ovi rezultati ukazuju na poboljšanu toplotnu stabilnost kompozitnih nanovlakana na osnovu želatina sa dodatkom jonske tečnosti u odnosu na nanovlakna na osnovu čistog želatina. Različit uticaj prisustva jonske tečnosti u polimernim matricama na osnovu PA i želatina uslovljeno je različitom hemijskom strukturom i prirodom ova dva materijala.

Toplotna stabilnost uzoraka ispitana je korišćenjem standardne termogravimetrijske metode. Sa Slike 57a. može se videti da kod serije materijala na osnovu poli(amida) proces razgradnje kod kompozitnih materijala koji sadrže jonsku tečnost počinje na nižim temperaturama u odnosu na materijal na osnovu čistog PA, što je u skladu sa rezultatima ispitivanja korišćenjem DSC metode. Kada se posmatraju rezultati toplotne stabilnosti serije materijala na osnovu želatina, proces toplotne razgradnje kreće na nižim temperaturama u odnosu na materijale na osnovu PA, ali dodatkom jonske tečnosti dolazi do efekta povećanje toplotne stabilnosti želatina. Dodatkom 10 mas.% jonske tečnosti u želatin, dobija se materijal koji ima temperaturu razgradnje T 5% deg od 154 °C, što je stoprocentno povećanje u odnosu na materijal na osnovu čistog želatina. Toplotna svojstva materijala sumirana su u Tabeli 25.



Slika 57. TGA krive serija materijala na osnovu a) poli(amida) i b) želatina

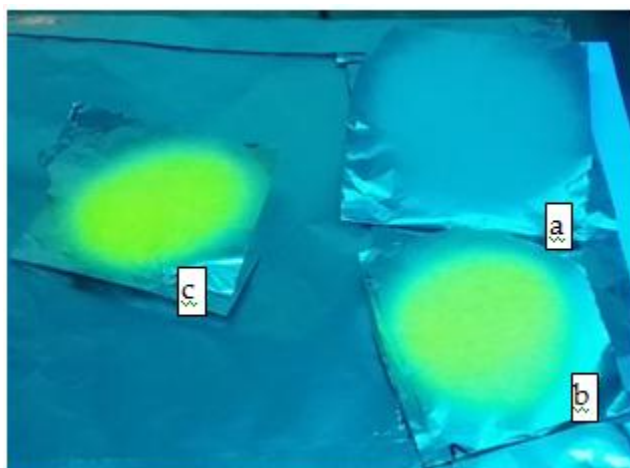
Tabela 25. Toplotna svojstva pripremljenih materijala

Sample	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Tden (°C)	T 5% deg (°C)	T 10% deg (°C)
PA	70.87	186.72	219.11	-	364.3	383.4
PA-5JT	80.51	184.74	216.90	-	343.8	372.8
PA-10JT	72.47	182.23	214.18	-	304.3	360.4
Gel	-	-	-	72.56	80.5	223.2
Gel-5 JT	-	-	-	74.75	125.5	240.6
Gel-10 JT	-	-	-	81.89	154.5	245.6

Niža toplotna stabilnost materijala na osnovu poli(amida) koja se javlja nakon dodatka jonske tečnosti može biti objašnjena slabljenjem vodoničnih veza između amino i karbonilne grupe iz amidnih grupa dva susedna polimerna lanca. Sa druge strane, prisustvo jonske tečnosti povećava toplotnu stabilnost želatina, jer BMIM⁺ katjona smanjuje repulzione interakcije između karboksilnih grupa iz lanaca želatina [191]. Divalentni anjon fluoresceina može da poveže dve pozitivne gvanidinijske grupe i da dodatno poboljša toplotnu stabilnost želatina [192].

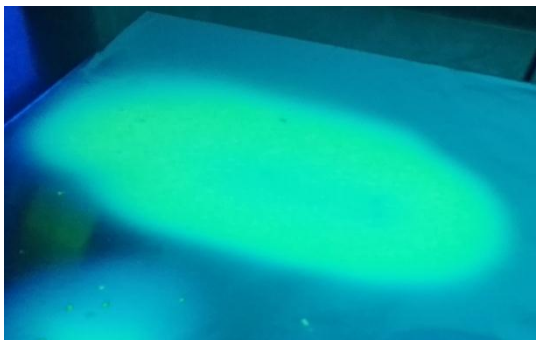
5.9.6. Ispitivanje aktivnosti nanovlakana

U cilju ispitivanja relativne vlažnosti vazduha na osetljivost dobijenih nanovlakana i pojavljivanja fluorescencije, pripremljeno je četiri eksikatora sa različitim relativnim vlažnostima koje se održavaju unutar njih: 0, 26, 56 i 100%, koje su obezbeđene prisustvom odgovarajućih soli. Kako želatin i u suvom stanju sadrži 8-13% vode [193], kompozitna vlakna dobijena elektrospiningom rastvora na osnovu želatina konstantno fluoresciraju, jer je jonska tečnost uvek okružena molekulima vode koji su potrebni za reakciju (Slika 58).



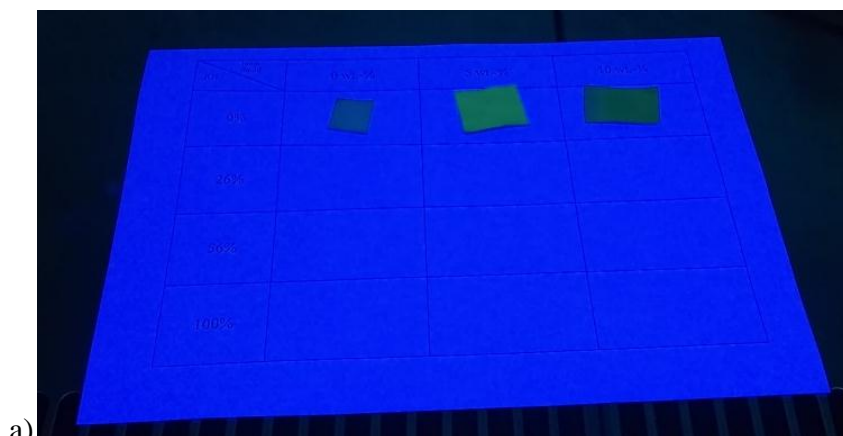
Slika 58. Uzorci na osnovu a) čistog želatina, b) želatina sa dodatkom 5 mas.% jonske tečnosti i c) želatina sa dodatkom 10 mas.% jonske tečnosti

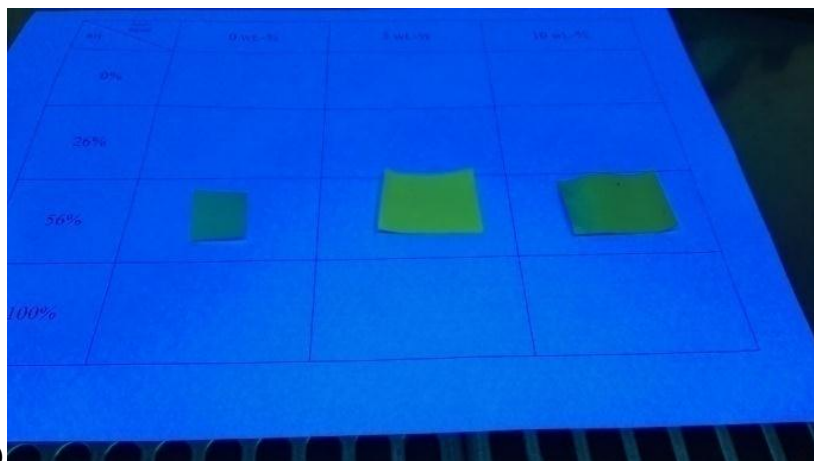
Ovo je u skladu sa rezultatima termogravimetrijske analize, gde je detektovan gubitak vode ispod 100 °C (Slika 57b), ukazujući na to da i suva vlakna sadrže određeni procenat vode vezan na molekulskom nivou. Usled ovakvog ponašanja kompozitnih materijala na osnovu želatina, aktivnost je ispitana samo na seriji materijala na osnovu PA.



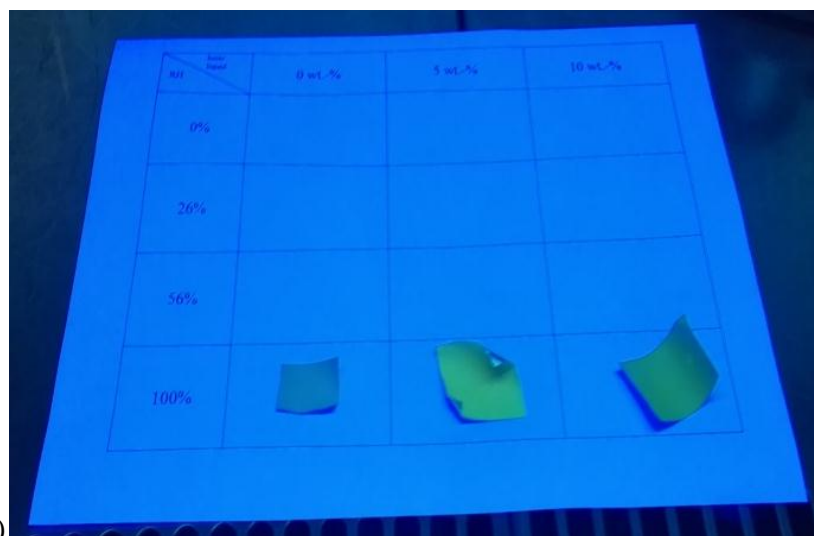
Slika 59. Uzorak na osnovu PA sa dodatkom 5 mas.% jonske tečnosti

Neposredno pre ispitivanja aktivnosti, materijali na osnovu poli(amida) sušeni su u vakuum sušnici u trajanju od 5 sati, a zatim su uzorci postavljeni u eksikatoru i merena je brzina reakcije i javljanja fluorescencije kod ispitivanih materijala. Primećeno je da su uzorci sa udelom 5 mas.% jonske tečnosti osetljiviji na vlagu u odnosu na one koji sadrže 10 mas.% jonske tečnosti, što je i očekivano, jer je veća količina molekula vode potrebna da bi došlo do potpunog zasićenja svih molekula jonske tečnosti prisutnih u materijalu. Najsporija reakcija bila je pri vlažnosti vazduha od 0%, dok sa povećanjem vlažnosti vazduha iznad 50% nije primećena razlika u reaktivnosti, ilustrirano na Slici 60.

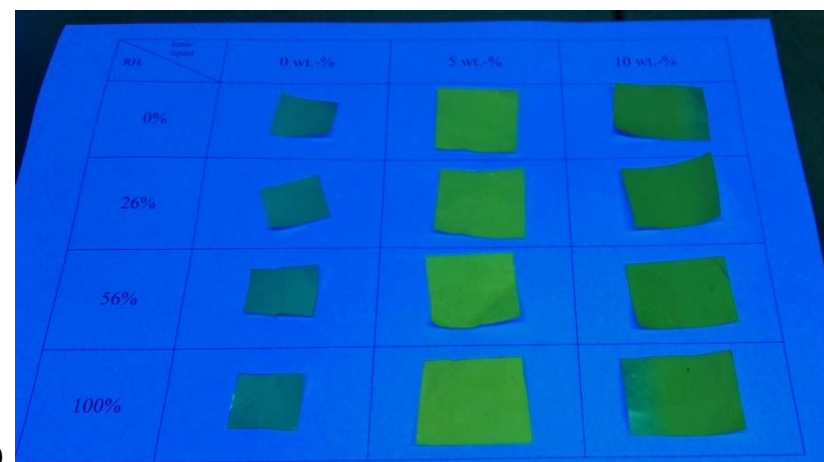




c)



d)



e)

Slika 60. Uzorci materijala na osnovu PA nakon 30 min na različitim vlažnostima vazduha a) 0%, b) 26%, c) 56%, d) 100% i e) uzorci na kraju ispitivanja (nakon 6 sati)

5.9.7. Zaključak

Funkcionalni materijali na osnovu nanovlakana sa dodatkom

5.10. Senzori za Fe³⁺ jone na osnovu funkcionalnih materijala dobijenih elektrospiningom

Senzori dobijeni elektrospiningom rastvora na osnovu poli(amida) i želatina sa dodatkom jonske tečnosti BMIM-salicilat, koja reaguje sa Fe³⁺ jonima, ispitani su u pogledu granice detekcije korišćenjem rastvora FeCl₃. Napravljeno je 8 materijala od kojih su dva na osnovu čistih polimera i služili su kao kontrolni uzorci, i po 3 uzorka na osnovu pojedinačnih polimera sa različitim udelima jonske tečnosti. Motiv korišćenja dve matrice na osnovu polimera različite hemijske prirode jeste uticaja hidrofилности/hidrofobnosti na limit detekcije Fe³⁺ jona.

5.10.1. Priprema materijala elektrospiningom

Osnovni rastvor poli(amida) pripremljen je u mravljoj kiselini u koncentraciji 20 mas.%, dok je osnovni rastvor želatina pripremljen u smeši glacijalne sirćetne kiseline i mravlje kiseline u odnosu 1:1 u koncentraciji 20 mas.%. Ovi rastvori korišćeni su za dobijanje materijala na osnovu čistih polimera, kao i za dobijanje kompozitnih rastvora, dodavanjem odgovarajuće količine jonske tečnosti. Udeli jonske tečnosti u kompozitnim rastvorima bili su 2, 5 i 10 mas.% računato na masu polimera. Parametri rastvora i procesni parametri sumirani su u Tabeli 26.

Tabela 26. Parametri rastvora i elektrospining procesa pripremljenih materijala

Uzorak	Masa polimera (g)	Masa jonske tečnosti (g)	Brzina protoka rastvora (μl/h)	Rastojanje igle od kolektora (cm)	Napon (kV)
PA	3,05	-	200	15	23
PA-2JT	3,05	0,061	170	15	21,5
PA-5JT	3,05	0,1525	150	15	20,5
PA-10JT	3,05	0,305	150	15	20
Gel	2,84	-	400	12	14
Gel-2JT	2,84	0,0568	300	12	14
Gel-5JT	2,84	0,142	250	12	12,5
Gel-10JT	2,84	0,248	250	12	12

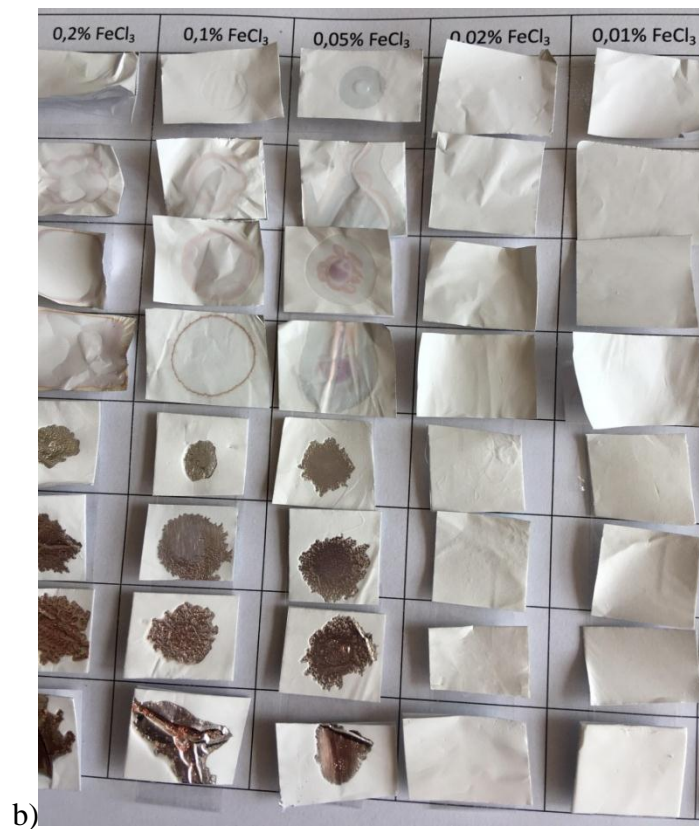
5.10.2. Ispitivanje aktivnosti materijala

Za određivanje aktivnosti materijala korišćena je serija rastvora FeCl₃·6H₂O. Početna koncentracija rastvora bila je 1% soli, odnosno 0,2% Fe³⁺ jona. Od početnog rastvora pravljena su razblaženja tako da je krajnja ispitivana koncentracija Fe³⁺ jona bila 0,0004%.

Na Slici 61. prikazani su rezultati ispitivanja granice detekcije Fe³⁺ jona korišćenjem pripremljenih senzora na osnovu poli(amida) i želatina, gde su ispitana prva četiri razblaženja. Na osnovu prikazane fotografije može se videti uticaj prirode materijala (hidrofилност/hidrofobnost) na osnovu izgleda kapi na površini. Na površini PA, kao

hidrofobnom polimeru, kap ostaje na površini materijala, dok se na senzoru od želatina razliva, pri tom rastvarajući polimer.

Jonska tečnost sa jonima Fe^{3+} daje obojenu reakciju pri čemu se stvara kompleks intenzivno ljubičaste boje. Kao što se može videti na Slici xb, koncentracija od 0,01% Fe^{3+} jona i dalje je dovoljna da reaguje sa jonskom tečnošću prisutnom u senzoru.





c)

Slika 61. Ispitivanje granice detekcije senzora na osnovu PA i želatina a) do koncentracije Fe^{3+} jona od 0,02%, b) koncentracija Fe^{3+} jona od 0,01% i c) sve ispitivane koncentracije

Nakon ove koncentracije, usled rastvaranja želatina i slabljenja intenziteta boje kompleksa jonske tečnosti i jona gvožđa veoma je teško vizuelnom metodom utvrditi da li senzor na osnovu želatina menja boju ili ne, pa je granica detekcije ovih senzora postavljena na 0,01% Fe^{3+} jona. Senzori na osnovu PA detektuju jone gvožđa iz rastvora manjih koncentracija pa se za ove senzore granica detekcije postavlja na 0,01% FeCl_3 , odnosno 0,002% jona Fe^{3+} . Ukoliko se obrati pažnja na količinu jonske tečnosti koja se nalazi u kompozitnim materijalima na osnovu poli(amida) i na osnovu želatina, postoji razlika od oko 10% u korist materijala na osnovu PA, što je jedan od uzroka veće osetljivosti tih materijala na prisustvo jona gvožđa u rastvoru.

5.10.3. Zaključak

Na osnovu rezultata ispitivanja detekcije Fe^{3+} jona od strane dobijenih funkcionalnih materijala na osnovu poli(amida) i želatina sa dodatkom jonske tečnosti, može se zaključiti da funkcionalni materijali na osnovu poli(amida) imaju bolja svojstva u odnosu na funkcionalne materijale na osnovu želatina, usled veće količine jonske tečnosti koja je inkorporirana u polimernu matricu i rastvaranja želatina u vodi. Funkcionalni materijali na osnovu poli(amida) sa dodatkom jonske tečnosti se, prema tome, mogu koristiti za brzu identifikaciju Fe^{3+} jona u tragovima u vodi.

5.11. Provodni materijali na osnovu elektrospिनovanih nanovlakana

Funkcionalni materijali na osnovu polimera često se razvijaju sa idejom da u primeni zamene tradicionalne materijale i time doprinesu smanjenju mase proizvoda i njegove cene. Materijali koji su od interesa u pogledu zamene metala u određenim primenama jesu provodni polimerni materijali, koji se dobijaju modifikacijom polimera prilikom sinteze i ugradnjom metalnih kompleksa u strukturu, iz čega proizilazi provodljivost, ili dodatkom provodnog punila u polimerni materijal. U praksi se češće sreće drugi slučaj, razvoj i proizvodnja kompozitnih materijala na osnovu polimera sa dodatkom provodnih punila, a najčešće korišćena punila su ugljenični materijali, pre svega jednoslojne i višeslojne ugljenične nanocevi i grafen, koji indukuju provodljivost materijala kada se dodaju u niskim koncentracijama do nekoliko procenata. Glavni izazov prilikom dobijanja provodnih materijala na osnovu polimera i ugljeničnih nanopunila jeste postizanje dobre disperzije punila u polimernoj matrici. Usled velike specifične površine koju ova punila imaju i magnetnih svojstava, agregacija čestica je neminovna posledica koja se dešava unutar polimerne matrice.

Elektrospining metoda pruža rešenje za postizanje dobre disperzije ugljeničnih nanopunila unutar polimernih nanovlakana, jer se u slučaju proizvodnje provodnih kompozitnih materijala dispergovanje vrši ne samo u rastvoru polimera, već i tokom elektrospining procesa usled dejstva električnog polja. Tokom elektrospining procesa, čestice ugljeničnih nanopunila se usmeravaju duž vlakana, tako da imaju uticaj ne samo na provodljivost polimera, već i na njegova mehanička i toplotna svojstva.

5.11.1. Priprema uzoraka elektrospining metodom

Za dobijanje provodnih materijala na osnovu polimera, poli(laktid) je korišćen kao matrica u koju su dodavane nemodifikovane višeslojne ugljenične nanocevi (prečnika 13 nm, dužine 1 μm i čistoće 95%). Napravljen je jedan uzorak od čistog PLA, koji je služio kao kontrola, i četiri nanokompozitna uzorka sa različitim udelom MWCNT-a: 0,2, 0,5, 1 i 3 mas.%.

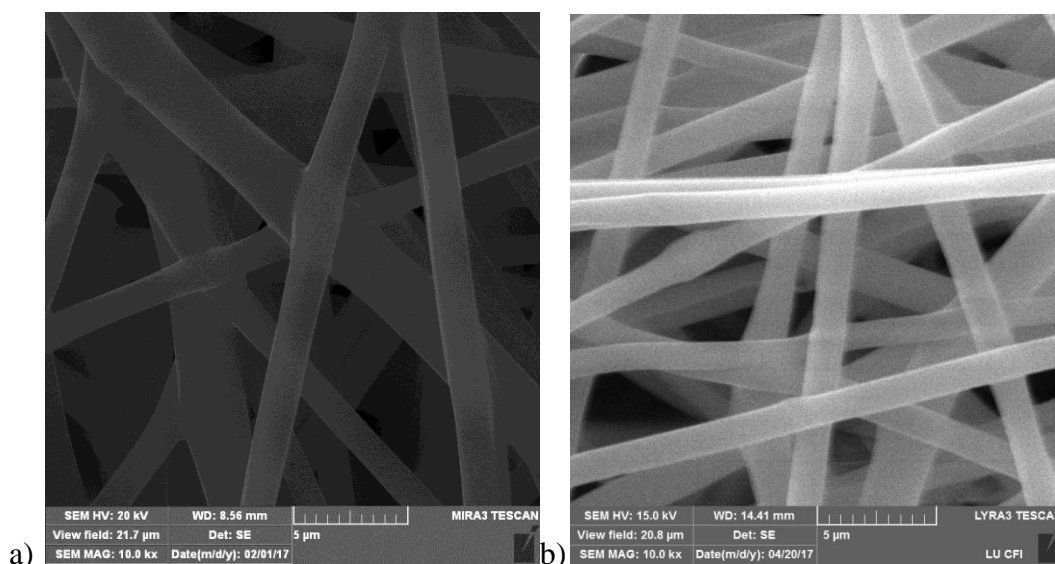
Rastvor poli(laktida) za elektrospining pripremljen je u smeši rastvarača dihlormetana i dimetilformamida u odnosu 6:5, dok su nanokompozitni rastvori pripremani dodatkom odgovarajuće količine nanocevi u osnovni rastvor PLA. Svi uzorci su mešani na magnetnoj mešalici 24 h na sobnoj temperaturi. Sastav rastvora i procesni parametri elektrospininga prikazani su u Tabeli 27.

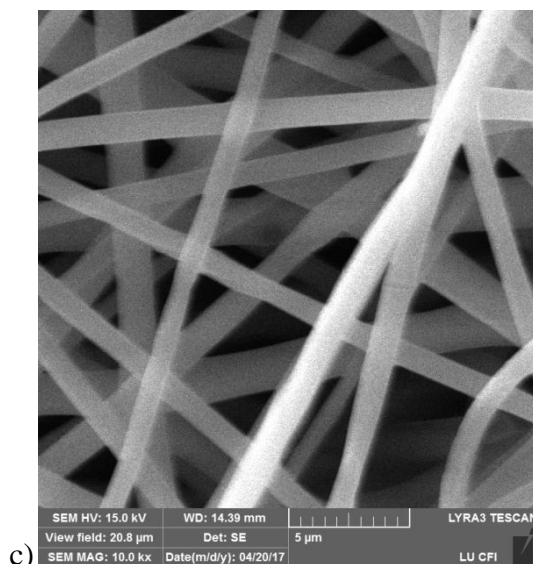
Tabela 27. Procesni parametri za pripremu nanokompozitnih provodnih materijala

Sample	Masa smeše rastvarača (g)	Masa PLA (g)	Masa MWCNT(g)	Brzina protoka rastvora ($\mu\text{l/h}$)	Rastojanje igle od kolektora (cm)	Napon (kV)
PLA	12.7	2.24	-	2000	10	8
PLA-0.2%MWCNT	12.7	2.242	0.00448	2500	10	8
PLA-0.5%MWCNT	12.7	2.243	0.01121	2000	12	9
PLA-1%MWCNT	12.7	2.245	0.02245	2500	15	9.5
PLA-3%MWCNT	12.7	2.253	0.06759	2000	15	10.5

5.11.2. Morfologija pripremljenih nanokompozitnih provodnih materijala

Na Slici 62. prikazane su SEM mikrografije uzoraka na osnovu čistog PLA i nanokompozitnih provodnih materijala. Slika xa. ilustruje morfologiju uzorka na osnovu čistog poli(laktida), gde se može videti da su glatka i uniformna vlakna, bez nesavršenosti u strukturi, dobijena postavljanjem odgovarajućih procesnih parametara. Dodatkom ugljeničnog nanopunila nije narušena morfologija nanovlakana, dobijena su glatka, pravilna vlakna elektrospiningom svih pripremljenih nanokompozitnih rastvora, što se može videti na Slici 62b i 62c.





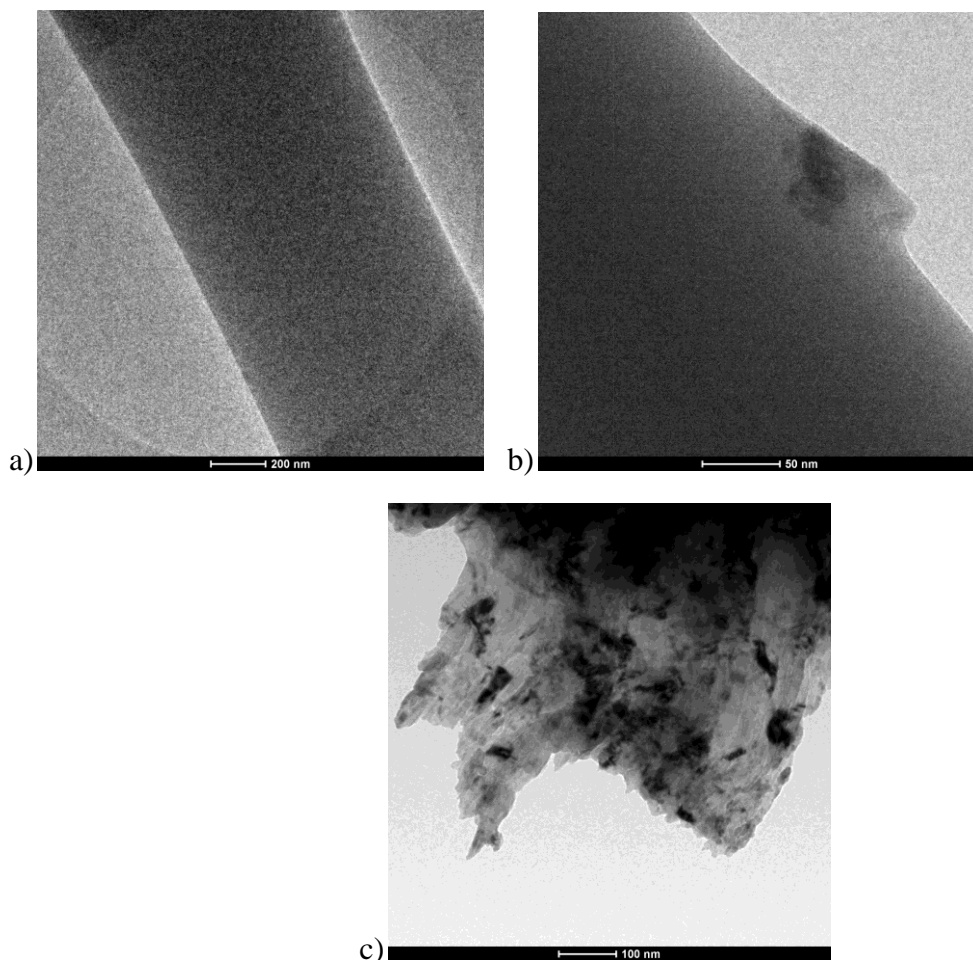
Slika 62. SEM mikrografije a) nanovlakana od čistog PLA b) nanokompozitnih nanovlakana na osnovu PLA sa 0,5 mas.% MWCNT i c) nanokompozitnih nanovlakana na osnovu PLA sa 3 mas.% MWCNT

Usled povećane provodljivosti nanokompozitnih rastvora uzrokovane prisustvom nanocevi unutar vlakana, istežanje viskoelastičnog rastvora u polju visokog napona se povećava, pa se tako sa povećanjem udela nanopunila dobijaju nanovlakna manjih prečnika (Tabela 28).

Tabela 28. Vrednosti za srednji prečnik vlakana dobijenih materijala

Uzorci	Srednji prečnik vlakana (μm)	Standardna devijacija (μm)
PLA	1.65	0.5
PLA-0.2%MWCNT	1.53	0.46
PLA-0.5%MWCNT	1.28	0.16
PLA-1%MWCNT	1.16	0.38
PLA-3%MWCNT	0.87	0.6

U električnom polju, višeslojne ugljenične nanocevi se orijentišu u smeru električnog polja, pa su one raspoređene duž vlakana. Usled dobre disperzije MWCNT u poli(laktidu), one su enkapsulirane u vlaknima i nije ih bilo moguće uočiti korišćenjem SEM mikroskopa, zbog čega su uzorci ispitani korišćenjem transmisionog elektronskog mikroskopa. Kao što se može videti na Slici 63., kod nanokompozita sa nižim udelom ugljeničnih nanocevi (0,2 i 0,5 mas.%), nanocevi su prisutne kao pojedinačne, nasumično raspoređene duž vlakana, jer usled niske koncentracije vladaju slabe sile između čestica i one ne formiraju agregate. Sa povećanjem koncentracije nanocevi u nanokompozitnim rastvorima, intenzitet privlačnih sila među česticama raste i mogu se detektovati agregati duž vlakana, ali prisustvo agregata nije uticalo provodljivost materijala.



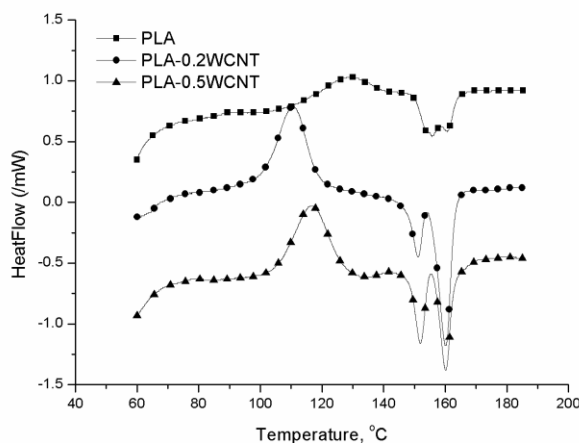
Slika 63. TEM mikrografije a) nanovlakana od čistog PLA b) nanokompozitnih nanovlakana na osnovu PLA sa 0,5 mas.% MWCNT i c) nanokompozitnih nanovlakana na osnovu PLA sa 3 mas.% MWCNT

Kod svih uzoraka pripremljenih od nanokompozitnih rastvora na osnovu poli(laktida), vrednost otpornosti je bila oko 170 ohm/sq, što dovodi do zaključka da kad se dodatkom odgovarajuće količine MWCNT u PLA postigne perkolaciona koncentracija dovoljna za provodljivost, daljim povećanjem udela MWCNT se provodljivost materijala ne menja. U slučaju nanokompozitnih materijala pripremljenih u ovom slučaju, pokazano je da je i najniža koncentracija od 0,2 mas.% ugljeničnih nanocevi dovoljna za dobijanje provodnih materijala.

Ukoliko se SEM mikrografije detaljno analiziraju, može se uočiti da ugljenične nanocevi nisu međusobno povezane duž vlakana, već su nasumično raspoređene, pa je ovde provodljivost materijala postignuta specifičnom 3D strukturom. Nanovlakna dobijena elektrospiningom formiraju neregularnu 3D mrežu koja poboljšava formiranje perkolacione mreže. Kako je dijametar vlakana mali i vlakna tanka, ugljenične nanocevi prisutne u dva vlakna koja su u kontaktu, međusobno reaguju i prenose provodljivost dalje kroz mrežu. Daljim povećanjem udela nanocevi u nanokompozitnim materijalima, provodljivost se ne menja, jer dolazi do formiranja istog broja aktivnih mesta koja učestvuju u transferu elektrona duž 3D mreže.

5.11.3. Toplotna svojstva provodnih materijala

Rezultati DSC analize dobijenih nanovlakana prikazani su na Slici 64. i u Tabeli 29. Na osnovu prikazanih rezultata očigledno je da prisustvo nanocevi u PLA vlaknima ima značajan uticaj na kristalizaciju PLA nanovlakana, jer je detektovano značajno snižavanje temperature kristalizacije. U slučaju uzorka sa udelom MWCNT od 1 mas.%Tc je manja u odnosu na Tc materijala od poli(laktida) za skoro 20 °C, što je i najizraženije snižavanje temperature kristalizacije. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima u kojima su nanočestice generalno, među kojima ugljenične nanocevi okarakterisane kao agensi za nukleaciju, čije prisustvo u PLA matrici olakšava kristalizaciju PLA.



Slika 64. DSC termogrami materijala dobijenih elektrospiningom rastvora čistog PLA, i nanokompozitnih rastvora sa udelom MWCNT od 0,2 mas.% i 0,5 mas.%

Sa smanjenjem temperature kristalizacije, dolazi do razdvajanja kristalnih formi u poli(laktidu) i do pojave dve temperature topljenja na DSC termogramima. Prva temperatura topljenja smanjuje se u proseku za 3-4 °C, kao posledica olakšane kristalizacije, dok druga temperatura topljenja ostaje nepromenjena. Kod poli(laktida) javljaju se dve kristalne forme, α i α' , a usled nepravilnog oblika punila, formira se manje uređena α' forma kristala, što za posledicu ima snižavanje prve temperature topljenja koja potiče od α' kristala. Sa povećanjem udela nanocevi u PLA matrici detektuje se izraženije smanjenje T_{m1} , kao posledica većeg broja aktivnih mesta nukleacije, koja dalje olakšavaju kristalizaciju. U poređenju sa toplotnim svojstvima materijala na osnovu čistog PLA, relativan stepen kristalnosti se povećava sa povećanjem udela nanocevi u nanokompozitnim materijalima (Tabela 29).

Tabela 29. Toplotna svojstva nanokompozitnih provodnih materijala

Uzorci	T _c (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	X _{cc} (%)
PLA	128.83	155.8	160.8	24.69
PLA-0.2%MWCNT	110.8	151	160.1	32.17
PLA-0.5%MWCNT	116.4	151.8	159.7	27.14
PLA-1%MWCNT	109.24	150.5	160	17.84
PLA-3%MWCNT	114.54	152.1	160.6	31.20

Toplotna stabilnost dobijenih materijala ispitana je termogravimetrijskom analizom, zagrevanjem od 20 - °C i dobijene su TGA krive koje ukazuju na to da se stabilnost PLA nije značajno promenila dodatkom ugljeničnih nanocevi. U skladu sa morfologijom uzoraka i dokazom da su MWCNT prisutne unutar vlakana, dobijeni rezultati toplotne stabilnosti su očekivani, jer punilo koje se nalazi unutar vlakana ne utiče na protok toplote i process degradacije.

5.11.4. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva dobijenih materijala, istezanje pri kidanju i prekidna jačina, određeni su istezanjem uzoraka brzinom od 1 mm/min i merenjem sile i pomeraja. Dodatak višeslojnih ugljeničnih nanocevi uzrokovao je poboljšanje elastičnosti i jačine uzoraka u poređenju sa uzorkom od čistog poli(laktida) (Tabela 30.). Povećanjem udela nanocevi, prekidna jačina se značajnije povećava u odnosu na elastičnost materijala, pa je tako prekidna jačina nanokompozita koji sadrži 3 mas.% MWCNT skoro 5 puta veća u odnosu na prekidnu jačinu čistog PLA.

Tabela 30. Mehanička svojstva provodnih materijala

Uzorci	Izduženje pri kidanju (%)	Napon pri kidanju (MPa)
PLA	14	0.43
PLA-0.2%MWCNT	14.4	0.64
PLA-0.5%MWCNT	15	1
PLA-1%MWCNT	20	1.74
PLA-3%MWCNT	22	1.92

5.11.5. Zaključak

Inkorporacijom višeslojnih nanocevi u poli(laktid) elektrospining tehnikom dobijeni su materijali sa provodnim svojstvima. Elektrospining tehnika obezbeđuje pravilnu disperziju ugljeničnih nanocevi duž vlakana, utičući na to da se nanocevi strukturiraju u pravcu delovanja električnog polja tokom elektrospininga. Osim na svojstvo provodnosti, prisustvo nanocevi utiče i na mehanička i toplotna svojstva poli(laktida).

6. Zaključci

Glavni cilj ove doktorske disertacije bio je optimizacija procesnih parametara elektrospininga za dobijanje funkcionalnih materijala na osnovu nanovlakana za različite primene. Specifičnim ciljevima definisane su oblasti primene i potencijalni proizvodi koji će se razvijati i na osnovu toga izvršen je odabir polimera, aktivnih komponenti i rastvarača koji će se koristiti za dobijanje funkcionalnih materijala. Za svaki pojedinačan funkcionalni materijal optimizovani su procesni parametri elektrospininga i urađena karakterizacija adekvatnim metodama koje nedvosmisleno ukazuju na funkcionalnost materijala. Na osnovu analiziranih rezultata ispitivanja doneti su sledeći zaključci:

- Elektrospining tehnika predstavlja inovaciju u proizvodnji funkcionalnih materijala na osnovu polimera sa dodatkom različitih komponenti. S obzirom da se proces odvija na sobnoj temperaturi, pogodna je za dobijanje materijala koji u sastavu imaju komponente osetljive na povišenu temperaturu. Kao takva, sa velikim uspehom može da zameni konvencionalne tehnike (ekstruzija, brizganje) u proizvodnji funkcionalnih materijala. Elektrospiningom dobijeni su materijali za primenu u stomatologiji, aktivnoj ambalaži, filtraciji, sensorima i kozmetici.

- Polimeri i aktivne komponente odabrane su u skladu sa predviđenom primenom funkcionalnih materijala. Na osnovu toga, odabrani su sistemi rastvarača i optimizovani procesni parametri za svaki pojedinačni slučaj, što je potvrđeno analizom morfologije materijala na osnovu nanovlakana. Dobijeni materijali strukturirani su od kontinualnih nanovlakana pravilnog oblika.

- Dodatakom različitih količina nanočestica silicijum(IV)-oksida u rastvor poli(laktida) i elektrospiningom dobijenih nanokompozitnih rastvora, dobijeni su nanokompozitni materijali na osnovu PLA unapređenih mehaničkih svojstava. Sem toga, prisustvo nanočestica uticalo je na toplotna svojstva i površinske karakteristike PLA, što utiče na krajnju primenu nanokompozitnih materijala.

- Enkapsulacija ulja biljnog porekla (etarska i masna ulja) u poli(laktid) i poli(vinil-pirolidon) korišćenjem elektrospining tehnike, za primene u održavanju higijene usne duplje, kozmetici i u sistemu aktivne ambalaže, verifikovana je rezultatima ispitivanja antioksidativne aktivnosti, koji su pokazali da ovi materijali imaju odlična antioksidativna svojstva. Kako su navedene aktivne komponente prirodnog porekla i osetljive na oksidaciju, samim tim imaju kratak rok trajanja, enkapsulacijom u nanovlakna postignuta je zaštita aktivne komponente od spoljašnjih uticaja i očuvanje aktivnosti. Specifična trodimenzionalna struktura materijala na osnovu nanovlakana doprinosi aktivnosti funkcionalnih materijala.

- Dobijanje makrokompozita uz korišćenje materijala na osnovu nanovlakana jedan je od mogućih pristupa za poboljšanje svojstava dentalnog cementa. S obzirom na visok sadržaj neorganskih punila, odlikuje ga krtost i slaba mehanička svojstva. Pravljenjem slojevitih kompozita, gde slojeve čine dentalni cement i nanovlakna na osnovu

poli(amida), dobijeni su materijali koji imaju višestruko poboljšana mehanička svojstva u odnosu na čist dentalni cement.

- Upotreba funkcionalnih materijala u sistemu aktivne ambalaže ispitan je *in vivo* testiranjem održivosti proizvoda, pri čemu su funkcionalni materijali na osnovu poli(laktida) sa dodatkom 4 etarska ulja korišćeni kao aktivne podloge u vakuum pakovanju kobasice. Tokom 28 dana ispitivanja, uzorkovanjem na svakih 7 dana, praćen je kvalitet upakovane kobasice i došlo se do zaključka da do 21-og dana aktivne podloge ispoljavaju očekivana antioksidativna svojstva, ali da nakon toga dolazi do prooksidativnog efekta i pogoršanja parametara kvaliteta kobasice. Korišćeni materijali su okarakterisani pre i nakon korišćenja, pokazano je da usled svoje 3D morfologije i poroznosti apsorbuju vlagu i mast iz proizvoda, što objašnjava negativan efekat nakon prisustva aktivnih podloga u pakovanju nakon 21-og dana.

- Ugljenična punila (modifikovane i nemodifikovane nanocevi, grafen i aktivni ugalj), koja važe za punila visokog afiniteta ka različitim komponentama, korišćena su za dobijanje funkcionalnih materijala na osnovu celuloze acetata za primene u tretmanu otpadnih voda. Adsorpcija molekula metil plavog, čiji je rastvor korišćen kao model rastvor hidrofilne boje i smanjenje njegove koncentracije u odnosu na polazni rastvor, uspešno je postignuta korišćenjem ovih funkcionalnih materijala. Pokazano je da materijali na osnovu celuloze acetata sa najmanjim udelom aktivne komponente imaju najveću moć adsorpcije boje, usled postignute najbolje disperzije unutar nanovlakana, dok se pri višim koncentracijama formiraju agregati čestica punila, koji smanjuju aktivnost ovih funkcionalnih materijala. Funkcionalni materijal koji je u sastavu imao grafen, zbog specifične morfologije grafena, imao je najveću moć adsorpcije boje.

- Upotreba jonskih tečnosti kao aktivnih komponenti za dobijanje senzora za vlagu i jone gvožđa, predstavlja novi pristup u formulisanju funkcionalnih materijala. Poli(amid) i želatin, kao predstavnici hidrofobnih i hidrofilnih polimernih materijala, korišćeni su kao polimerna matrica za jonske tečnosti BMIM-fluoresceinat i BMIM-salicilat, koje u reakciji sa molekulima vode i jonima gvožđa, respektivno, daju bojenu reakciju. Poli(amid) se u oba slučaja pokazao kao bolje rešenje za dobijanje funkcionalnih materijala jer pruža bolju zaštitu aktivnoj komponenti.

- Elektrospiningom rastvora na osnovu PLA sa dodatkom ugljeničnih nanocevi dobijeni su provodni materijali koji se mogu koristiti u oblasti senzora. Korišćenjem elektrospining tehnike postignuta je odlična disperzija nanopunila u polimernoj matrici, što je jedan od izazova prilikom proizvodnje ovih materijala, kao i orijentacija nanocevi duž vlakana u smeru delovanja električnog polja tokom procesa. Osim toga, kompozitni materijali na osnovu PLA sa dodatkom nanocevi imaju unapređena mehanička svojstva.

Zadovoljavajući globalni trend aplikativne nauke, funkcionalni materijali dobijeni u okviru ove doktorske disertacije razvijeni su do nivoa prototipa (TRL nivo 4) i kao takvi se mogu preneti sa laboratorijskog na industrijski nivo proizvodnje i komercijalizovati.

7. Literatura

1. Gauthier, M.A., M.I. Gibson, and H.-A. Klok, *Synthesis of Functional Polymers by Post-Polymerization Modification*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(1): p. 48-58.
2. Kubo, T., et al., *Synthesis of Multifunctional Homopolymers through Using Thiazolidine Chemistry and Post-Polymerization Modification*. Macromolecular Rapid Communications, 2019. **40**(1): p. 1800590.
3. Woo, G.L.Y., M.W. Mittelman, and J.P. Santerre, *Synthesis and characterization of a novel biodegradable antimicrobial polymer*. Biomaterials, 2000. **21**(12): p. 1235-1246.
4. Muñoz-Bonilla, A., et al., *Bio-Based Polymers with Antimicrobial Properties towards Sustainable Development*. Materials, 2019. **12**(4): p. 641.
5. Korotcenkov, G., *Bulk and Structure Modification of Polymers*. 2014. p. 341-357.
6. Vasile, C., *Polymeric Nanocomposites and Nanocoatings for Food Packaging: A Review*. Materials, 2018. **11**(10): p. 1834.
7. Yu, L., K. Dean, and L. Li, *Polymer blends and composites from renewable resources*. Progress in Polymer Science, 2006. **31**(6): p. 576-602.
8. Seydim, A.C. and G. Sarikus, *Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils*. Food Research International, 2006. **39**(5): p. 639-644.
9. Wang, L., et al., *Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols*. Food Hydrocolloids, 2013. **32**(1): p. 35-41.
10. Iturriaga, L., I. Olabarrieta, and I.M. de Marañón, *Antimicrobial assays of natural extracts and their inhibitory effect against Listeria innocua and fish spoilage bacteria, after incorporation into biopolymer edible films*. International Journal of Food Microbiology, 2012. **158**(1): p. 58-64.
11. Gómez-Estaca, J., et al., *Biodegradable gelatin–chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation*. Food Microbiology, 2010. **27**(7): p. 889-896.
12. Agarwal, S., A. Greiner, and J.H. Wendorff, *Functional materials by electrospinning of polymers*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**(6): p. 963-991.
13. Wen, P., et al., *Electrospinning: A novel nano-encapsulation approach for bioactive compounds*. Trends in Food Science & Technology, 2017. **70**: p. 56-68.
14. Xue, J., et al., *Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications*. Chemical Reviews, 2019. **119**(8): p. 5298-5415.
15. Persano, L., et al., *Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review*. Macromolecular Materials and Engineering, 2013. **298**(5): p. 504-520.
16. Teo, W.-E., R. Inai, and S. Ramakrishna, *Technological advances in electrospinning of nanofibers*. Science and Technology of Advanced Materials, 2019. **12**(1): p. 013002.
17. Greiner, A. and J.H. Wendorff, *Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(30): p. 5670-5703.
18. Bhardwaj, N. and S.C. Kundu, *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*. Biotechnology Advances, 2010. **28**(3): p. 325-347.
19. Reneker, D.H., et al., *Electrospinning of Nanofibers from Polymer Solutions and Melts*. 2007. **41**: p. 43-346.
20. Hutmacher, D.W. and P.D. Dalton, *Melt Electrospinning*. Chemistry - An Asian Journal, 2011. **6**(1): p. 44-56.

21. Park, J.-S., *Electrospinning and its applications*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2011. **1**(4): p. 043002.
22. Ramakrishna, S., et al., *Electrospun nanofibers: solving global issues*. Materials Today, 2006. **9**(3): p. 40-50.
23. Haider, A., S. Haider, and I.-K. Kang, *A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology*. Arabian Journal of Chemistry, 2018. **11**(8): p. 1165-1188.
24. Pillay, V., et al., *A Review of the Effect of Processing Variables on the Fabrication of Electrospun Nanofibers for Drug Delivery Applications*. Journal of Nanomaterials, 2013. **2013**: p. 1-22.
25. Kolbuk, D., et al., *The Effect of Selected Electrospinning Parameters on Molecular Structure of Polycaprolactone Nanofibers*. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2014. **64**(7): p. 365-377.
26. Koski, A., K. Yim, and S. Shivkumar, *Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning*. Materials Letters, 2004. **58**(3-4): p. 493-497.
27. Lee, J.S., et al., *Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **93**(4): p. 1638-1646.
28. Mujica-Garcia, A., et al., *Influence of the Processing Parameters on the Electrospinning of Biopolymeric Fibers*. Journal of Renewable Materials, 2014. **2**(1): p. 23-34.
29. Nirmala, R., et al., *Effect of solvents on high aspect ratio polyamide-6 nanofibers via electrospinning*. Macromolecular Research, 2010. **18**(8): p. 759-765.
30. Okutan, N., P. Terzi, and F. Altay, *Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers*. Food Hydrocolloids, 2014. **39**: p. 19-26.
31. Pelipenko, J., et al., *The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers*. International Journal of Pharmaceutics, 2013. **456**(1): p. 125-134.
32. Yördem, O.S., M. Papila, and Y.Z. Menceloğlu, *Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology*. Materials & Design, 2008. **29**(1): p. 34-44.
33. Yang, Q., et al., *Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004. **42**(20): p. 3721-3726.
34. Touny, A.H., et al., *Effect of electrospinning parameters on the characterization of PLA/HNT nanocomposite fibers*. Journal of Materials Research, 2011. **25**(5): p. 857-865.
35. Theron, S.A., E. Zussman, and A.L. Yarin, *Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions*. Polymer, 2004. **45**(6): p. 2017-2030.
36. Beachley, V. and X. Wen, *Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length*. Materials Science and Engineering: C, 2009. **29**(3): p. 663-668.
37. Khatsee, S., et al., *Electrospinning polymer blend of PLA and PBAT: Electrospinnability-solubility map and effect of polymer solution parameters toward application as antibiotic-carrier mats*. Journal of Applied Polymer Science, 2018. **135**(28): p. 46486.

38. Y Abdel Tawwab, M., et al., *Effect of electrospinning parameters on the versatile production of polycaprolacton/gelatin nanofibre mats*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2019. **10**(2): p. 025009.
39. Zander, N., *Hierarchically Structured Electrospun Fibers*. Polymers, 2013. **5**(1): p. 19-44.
40. Sun, B., et al., *Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning*. Progress in Polymer Science, 2014. **39**(5): p. 862-890.
41. Thavasi, V., G. Singh, and S. Ramakrishna, *Electrospun nanofibers in energy and environmental applications*. Energy & Environmental Science, 2008. **1**(2): p. 205.
42. Zahedi, P., et al., *A review on wound dressings with an emphasis on electrospun nanofibrous polymeric bandages*. Polymers for Advanced Technologies, 2009: p. n/a-n/a.
43. Fang, J., et al., *Applications of electrospun nanofibers*. Science Bulletin, 2008. **53**(15): p. 2265-2286.
44. Amna, T., et al., *Electrospun Twin Fibers Encumbered with Intrinsic Antioxidant Activity as Prospective Bandage*. Macromolecular Research, 2019. **27**(7): p. 663-669.
45. Arbade, G.K., et al., *Emblica officinalis-loaded poly(ϵ -caprolactone) electrospun nanofiber scaffold as potential antibacterial and anticancer deployable patch*. New Journal of Chemistry, 2019. **43**(19): p. 7427-7440.
46. Ardekani, N.T., et al., *Evaluation of electrospun poly (vinyl alcohol)-based nanofiber mats incorporated with Zataria multiflora essential oil as potential wound dressing*. International Journal of Biological Macromolecules, 2019. **125**: p. 743-750.
47. Avcı, H. and H. Gergeroglu, *Synergistic effects of plant extracts and polymers on structural and antibacterial properties for wound healing*. Polymer Bulletin, 2018. **76**(7): p. 3709-3731.
48. Balasubramanian, K. and K.M. Kodam, *Encapsulation of therapeutic lavender oil in an electrolyte assisted polyacrylonitrile nanofibres for antibacterial applications*. RSC Adv., 2014. **4**(97): p. 54892-54901.
49. Chantarodsakun, T., et al., *[6]-Gingerol-loaded cellulose acetate electrospun fibers as a topical carrier for controlled release*. Polymer Bulletin, 2014. **71**(12): p. 3163-3176.
50. Dadras Chomachayi, M., et al., *Electrospun nanofibers comprising of silk fibroin/gelatin for drug delivery applications: Thyme essential oil and doxycycline monohydrate release study*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2018. **106**(4): p. 1092-1103.
51. Farzamfar, S., et al., *Taurine-loaded poly (ϵ -caprolactone)/gelatin electrospun mat as a potential wound dressing material: In vitro and in vivo evaluation*. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 2017. **33**(3): p. 282-294.
52. Fereydouni, N., et al., *Curcumin nanofibers for the purpose of wound healing*. Journal of Cellular Physiology, 2018.
53. Isik, B.S., F. Altay, and E. Capanoglu, *The uniaxial and coaxial encapsulations of sour cherry (Prunus cerasus L.) concentrate by electrospinning and their in vitro bioaccessibility*. Food Chemistry, 2018. **265**: p. 260-273.
54. Jain, S., S.R.K. Meka, and K. Chatterjee, *Engineering a Piperine Eluting Nanofibrous Patch for Cancer Treatment*. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2016. **2**(8): p. 1376-1385.

55. Kai, D., et al., *Engineering Poly(lactide)–Lignin Nanofibers with Antioxidant Activity for Biomedical Application*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016. **4**(10): p. 5268-5276.
56. Khoshnevisan, K., et al., *Cellulose acetate electrospun nanofibers for drug delivery systems: Applications and recent advances*. Carbohydrate Polymers, 2018. **198**: p. 131-141.
57. Liakos, I., et al., *Electrospun Fiber Pads of Cellulose Acetate and Essential Oils with Antimicrobial Activity*. Nanomaterials, 2017. **7**(4): p. 84.
58. Liu, Y., et al., *Fabrication of Electrospun Polylactic Acid/Cinnamaldehyde/ β -Cyclodextrin Fibers as an Antimicrobial Wound Dressing*. Polymers, 2017. **9**(12): p. 464.
59. Locilento, D.A., et al., *Biocompatible and Biodegradable Electrospun Nanofibrous Membranes Loaded with Grape Seed Extract for Wound Dressing Application*. Journal of Nanomaterials, 2019. **2019**: p. 1-11.
60. Miletić, A., et al., *Encapsulation of Fatty Oils into Electrospun Nanofibers for Cosmetic Products with Antioxidant Activity*. Applied Sciences, 2019. **9**(15): p. 2955.
61. Nada, A.A., et al., *Protection of conjugated linoleic acid into hydrophobic/hydrophilic electrospun fibers*. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2018. **44**: p. 482-490.
62. Pan, N., et al., *Long time release of water soluble drug from hydrophilic nanofibrous material*. Journal of Applied Polymer Science, 2019. **136**(36): p. 47922.
63. Pant, B., et al., *Electrospun salicylic acid/polyurethane composite nanofibers for biomedical applications*. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2017. **67**(12): p. 739-744.
64. Peršin, Z., et al., *Bio-nanofibrous mats as potential delivering systems of natural substances*. Textile Research Journal, 2016. **87**(4): p. 444-459.
65. Pilehvar-Soltanahmadi, Y., et al., *An Overview on Application of Natural Substances Incorporated with Electrospun Nanofibrous Scaffolds to Development of Innovative Wound Dressings*. Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 2018. **18**(5): p. 414-427.
66. Ranjith, R., et al., *Therapeutic agents loaded chitosan-based nanofibrous mats as potential wound dressings: A review*. Materials Today Chemistry, 2019. **12**: p. 386-395.
67. Rezaei, A. and A. Nasirpour, *Evaluation of Release Kinetics and Mechanisms of Curcumin and Curcumin- β -Cyclodextrin Inclusion Complex Incorporated in Electrospun Almond Gum/PVA Nanofibers in Simulated Saliva and Simulated Gastrointestinal Conditions*. BioNanoScience, 2019. **9**(2): p. 438-445.
68. Rostami, M., et al., *Development of resveratrol loaded chitosan-gellan nanofiber as a novel gastrointestinal delivery system*. International Journal of Biological Macromolecules, 2019. **135**: p. 698-705.
69. Rostami, M., et al., *Application of different biopolymers for nanoencapsulation of antioxidants via electrohydrodynamic processes*. Food Hydrocolloids, 2019. **97**: p. 105170.
70. Semnani, K., et al., *Antifungal Activity of Eugenol Loaded Electrospun PAN Nanofiber Mats Against Candida Albicans*. Current Drug Delivery, 2018. **15**(6): p. 860-866.

71. Sridhar, R., et al., *Electrosprayed nanoparticles and electrospun nanofibers based on natural materials: applications in tissue regeneration, drug delivery and pharmaceuticals*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(3): p. 790-814.
72. Sun, Y., et al., *Electrospun fibers and their application in drug controlled release, biological dressings, tissue repair, and enzyme immobilization*. RSC Advances, 2019. **9**(44): p. 25712-25729.
73. Sunthornvarabhas, J., et al., *Tara tannin as active ingredient in electrospun fibrous delivery system*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(27).
74. Tang, Y., et al., *Honey loaded alginate/PVA nanofibrous membrane as potential bioactive wound dressing*. Carbohydrate Polymers, 2019. **219**: p. 113-120.
75. Zahid, S., et al., *Bi-layered α -tocopherol acetate loaded membranes for potential wound healing and skin regeneration*. Materials Science and Engineering: C, 2019. **101**: p. 438-447.
76. Zhang, W., et al., *Electrospinning of polylactic acid fibres containing tea tree and manuka oil*. Reactive and Functional Polymers, 2017. **117**: p. 106-111.
77. Meireles, A.B., et al., *Trends in polymeric electrospun fibers and their use as oral biomaterials*. Experimental Biology and Medicine, 2018. **243**(8): p. 665-676.
78. Zafar, M., et al., *Potential of Electrospun Nanofibers for Biomedical and Dental Applications*. Materials, 2016. **9**(2): p. 73.
79. Dodiuk-Kenig, H., et al., *Performance Enhancement of Dental Composites Using Electrospun Nanofibers*. Journal of Nanomaterials, 2008. **2008**: p. 1-6.
80. Uyar, T., et al., *Electrospun nanofiber reinforcement of dental composites with electromagnetic alignment approach*. Materials Science and Engineering: C, 2016. **62**: p. 762-770.
81. Colley, H.E., et al., *Pre-clinical evaluation of novel mucoadhesive bilayer patches for local delivery of clobetasol-17-propionate to the oral mucosa*. Biomaterials, 2018. **178**: p. 134-146.
82. Albuquerque, M.T.P., et al., *Effects of Ciprofloxacin-containing Scaffolds on Enterococcus faecalis Biofilms*. Journal of Endodontics, 2015. **41**(5): p. 710-714.
83. Carnaval, T.G., et al., *In vitro analysis of a local polymeric device as an alternative for systemic antibiotics in Dentistry*. Brazilian Oral Research, 2017. **31**(0).
84. Cheng, L., et al., *NaF-loaded core-shell PAN-PMMA nanofibers as reinforcements for Bis-GMA/TEGDMA restorative resins*. Materials Science and Engineering: C, 2014. **34**: p. 262-269.
85. Dias, A.M., et al., *Polycaprolactone nanofibers loaded oxytetracycline hydrochloride and zinc oxide for treatment of periodontal disease*. Materials Science and Engineering: C, 2019. **103**: p. 109798.
86. Hosseinzadeh, S., et al., *Mucoadhesive nanofibrous membrane with anti-inflammatory activity*. Polymer Bulletin, 2018. **76**(9): p. 4827-4840.
87. Lee, S.J., et al., *One-Step Fabrication of AgNPs Embedded Hybrid Dual Nanofibrous Oral Wound Dressings*. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2016. **12**(11): p. 2041-2050.
88. Luo, D., et al., *Electrospun poly(lactic acid) fibers containing novel chlorhexidine particles with sustained antibacterial activity*. Biomaterials Science, 2017. **5**(1): p. 111-119.
89. Tort, S., et al., *Development and characterization of rapid dissolving ornidazole loaded PVP electrospun fibers*. Pharmaceutical Development and Technology, 2019. **24**(7): p. 864-873.

90. Wei, L., et al., *Large-Scale and Rapid Preparation of Nanofibrous Meshes and Their Application for Drug-Loaded Multilayer Mucoadhesive Patch Fabrication for Mouth Ulcer Treatment*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019. **11**(32): p. 28740-28751.
91. Zhang, W., S. Ronca, and E. Mele, *Electrospun Nanofibres Containing Antimicrobial Plant Extracts*. Nanomaterials, 2017. **7**(2): p. 42.
92. Altan, A., Z. Aytac, and T. Uyar, *Carvacrol loaded electrospun fibrous films from zein and poly(lactic acid) for active food packaging*. Food Hydrocolloids, 2018. **81**: p. 48-59.
93. Anu Bhushani, J. and C. Anandharamakrishnan, *Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications*. Trends in Food Science & Technology, 2014. **38**(1): p. 21-33.
94. Aydogdu, A., G. Sumnu, and S. Sahin, *Fabrication of gallic acid loaded Hydroxypropyl methylcellulose nanofibers by electrospinning technique as active packaging material*. Carbohydrate Polymers, 2019. **208**: p. 241-250.
95. Çanga, E.M. and F.C. Dudak, *Characterization of cellulose acetate/gum Arabic fibers loaded with extract of Viburnum opulus L. fruit*. Lwt, 2019. **110**: p. 247-254.
96. Dias Antunes, M., et al., *Antimicrobial electrospun ultrafine fibers from zein containing eucalyptus essential oil/cyclodextrin inclusion complex*. International Journal of Biological Macromolecules, 2017. **104**: p. 874-882.
97. Figueroa-Lopez, K., et al., *Antibacterial and Barrier Properties of Gelatin Coated by Electrospun Polycaprolactone Ultrathin Fibers Containing Black Pepper Oleoresin of Interest in Active Food Biopackaging Applications*. Nanomaterials, 2018. **8**(4): p. 199.
98. Hasanpour Ardekani-Zadeh, A. and S.F. Hosseini, *Electrospun essential oil-doped chitosan/poly(ϵ -caprolactone) hybrid nanofibrous mats for antimicrobial food biopackaging exploits*. Carbohydrate Polymers, 2019. **223**: p. 115108.
99. Lee, J.Y., et al., *Structural Packaging Technique Using Biocompatible Nanofiber with Essential Oil to Prolong the Shelf-Life of Fruit*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019. **19**(4): p. 2228-2231.
100. Li, L., et al., *Butylated hydroxyanisole encapsulated in gelatin fiber mats: Volatile release kinetics, functional effectiveness and application to strawberry preservation*. Food Chemistry, 2018. **269**: p. 142-149.
101. Lin, L., et al., *Antibacterial properties of nanofibers containing chrysanthemum essential oil and their application as beef packaging*. International Journal of Food Microbiology, 2019. **292**: p. 21-30.
102. Liu, Y., et al., *Electrospun Antimicrobial Poly(lactic Acid)/Tea Polyphenol Nanofibers for Food-Packaging Applications*. Polymers, 2018. **10**(5): p. 561.
103. López-Rubio, A., et al., *Overview of Active Polymer-Based Packaging Technologies for Food Applications*. Food Reviews International, 2004. **20**(4): p. 357-387.
104. Mohammadi, M.A., et al., *ELECTROSPUN NANOFIBERS AS ADVANCED ANTIBACTERIAL PLATFORMS: A REVIEW OF RECENT STUDIES*. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2019. **10**(2): p. 11.
105. Silva, F.T.d., et al., *Action of ginger essential oil (Zingiber officinale) encapsulated in proteins ultrafine fibers on the antimicrobial control in situ*. International Journal of Biological Macromolecules, 2018. **118**: p. 107-115.
106. Tang, Y., et al., *Electrospun Gelatin Nanofibers Encapsulated with Peppermint and Chamomile Essential Oils as Potential Edible Packaging*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019. **67**(8): p. 2227-2234.

107. Zhang, Y., et al., *Encapsulation of Thymol in Biodegradable Nanofiber via Coaxial Electrospinning and Applications in Fruit Preservation*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019. **67**(6): p. 1736-1741.
108. Avossa, J., et al., *Electrospinning of Polystyrene/Polyhydroxybutyrate Nanofibers Doped with Porphyrin and Graphene for Chemiresistor Gas Sensors*. Nanomaterials, 2019. **9**(2): p. 280.
109. Beniwal, A. and Sunny, *Electrospun SnO₂/PPy nanocomposite for ultra-low ammonia concentration detection at room temperature*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019. **296**: p. 126660.
110. Bittencourt, J.C., et al., *Gas sensor for ammonia detection based on poly(vinyl alcohol) and polyaniline electrospun*. Journal of Applied Polymer Science, 2019. **136**(13): p. 47288.
111. Fan, W., X. Zhang, and C. Li, *Functional fibrous compositions: Applications and perspectives*. Composites Communications, 2019. **15**: p. 68-75.
112. Han, W., et al., *Fabrication of nanofibrous sensors by electrospinning*. Science China Technological Sciences, 2019. **62**(6): p. 886-894.
113. Hosseini-Shokouh, S.H., S. Fardindoost, and A.I. Zad, *A High-Performance and Low-Cost Ethanol Vapor Sensor Based on a TiS₂ /PVP Composite*. ChemistrySelect, 2019. **4**(21): p. 6662-6666.
114. Li, X., et al., *Highly electron-depleted ZnO/ZnFe₂O₄/Au hollow meshes as an advanced material for gas sensing application*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019. **297**: p. 126769.
115. Silva, C.K.d., et al., *Innovative pH sensors developed from ultrafine fibers containing açai (Euterpe oleracea) extract*. Food Chemistry, 2019. **294**: p. 397-404.
116. Terra, I.A.A., et al., *Polyvinylpyrrolidone electrospun nanofibers doped with Eu*
3+
: *Fabrication, characterization, and application in gas sensors*. Journal of Applied Polymer Science, 2019. **136**(29): p. 47775.
117. Tungsombatvisit, N., et al., *Rhodamine Derivative- Based Cellulose Acetate Electrospun Colorimetric Sensor for Cu²⁺ Sensing in Water: Effects of Alkaline Treatment*. Fibers and Polymers, 2019. **20**(3): p. 481-489.
118. Vu, D.L., et al., *Fabrication and humidity sensing property of UV/ozone treated PANI/PMMA electrospun fibers*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019. **99**: p. 250-257.
119. Wang, Z., et al., *Carbon Nanofiber-Based Functional Nanomaterials for Sensor Applications*. Nanomaterials, 2019. **9**(7): p. 1045.
120. Weng, Y.-C., Z.-N. Wang, and S.-Y. Wu, *Palladium modified carbonized electrospun polyacrylonitrile nanofiber for sulfur dioxide determination*. Ionics, 2018. **25**(6): p. 2865-2872.
121. Zhang, N., et al., *Electrospun Nanofibrous Cellulose Acetate/Curcumin Membranes for Fast Detection of Pb Ions*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019. **19**(2): p. 670-674.
122. Aboamera, N.M., et al., *An effective removal of organic dyes using surface functionalized cellulose acetate/graphene oxide composite nanofibers*. Cellulose, 2018. **25**(7): p. 4155-4166.

123. Ahmed, F.E., B.S. Lalia, and R. Hashaikeh, *A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications*. *Desalination*, 2015. **356**: p. 15-30.
124. Ahne, J., et al., *Electrospun cellulose acetate nanofibers for airborne nanoparticle filtration*. *Textile Research Journal*, 2018. **89**(15): p. 3137-3149.
125. Al Matroushi, E.A., et al., *Application of cellulose acetate fibrous membranes in the removal of micro- and submicron solid particulates in drinking water media*. *Desalination and Water Treatment*, 2015. **57**(33): p. 15676-15686.
126. Ardekani, R., S. Borhani, and B. Rezaei, *Simple preparation and characterization of molecularly imprinted nylon 6 nanofibers for the extraction of bisphenol A from wastewater*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018. **136**(9): p. 47112.
127. Bassyouni, M., et al., *A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019. **73**: p. 19-46.
128. Bortolassi, A.C.C., et al., *Efficient nanoparticles removal and bactericidal action of electrospun nanofibers membranes for air filtration*. *Materials Science and Engineering: C*, 2019. **102**: p. 718-729.
129. Buruga, K., et al., *A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water*. *Journal of Hazardous Materials*, 2019. **379**: p. 120584.
130. Chen, Y., et al., *Environmentally Friendly Gelatin/ β -Cyclodextrin Composite Fiber Adsorbents for the Efficient Removal of Dyes from Wastewater*. *Molecules*, 2018. **23**(10): p. 2473.
131. Deng, S., et al., *PEI modified multiwalled carbon nanotube as a novel additive in PAN nanofiber membrane for enhanced removal of heavy metal ions*. *Chemical Engineering Journal*, 2019. **375**: p. 122086.
132. Ding, B., et al., *Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors*. *Materials Today*, 2010. **13**(11): p. 16-27.
133. Esfahani, M.R., et al., *Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications*. *Separation and Purification Technology*, 2019. **213**: p. 465-499.
134. Feng, J.P., et al., *Characterization of filter media prepared from aligned nanofibers for fine dust screen*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019. **136**(44): p. 48166.
135. Gaminian, H. and M. Montazer, *Carbon black enhanced conductivity, carbon yield and dye adsorption of sustainable cellulose derived carbon nanofibers*. *Cellulose*, 2018. **25**(9): p. 5227-5240.
136. Goetz, L.A., et al., *Superhydrophilic anti-fouling electrospun cellulose acetate membranes coated with chitin nanocrystals for water filtration*. *Journal of Membrane Science*, 2016. **510**: p. 238-248.
137. Gopakumar, D.A., et al., *Meldrum's Acid Modified Cellulose Nanofiber-Based Polyvinylidene Fluoride Microfiltration Membrane for Dye Water Treatment and Nanoparticle Removal*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017. **5**(2): p. 2026-2033.
138. Hosseini, S.A. and H.V. Tafreshi, *3-D simulation of particle filtration in electrospun nanofibrous filters*. *Powder Technology*, 2010. **201**(2): p. 153-160.
139. Kakoria, A. and S. Sinha-Ray, *A Review on Biopolymer-Based Fibers via Electrospinning and Solution Blowing and Their Applications*. *Fibers*, 2018. **6**(3): p. 45.
140. Li, Y., et al., *Electrospun nanofibers for high-performance air filtration*. *Composites Communications*, 2019. **15**: p. 6-19.

141. Ma, W., et al., *Polyimide/cellulose acetate core/shell electrospun fibrous membranes for oil-water separation*. Separation and Purification Technology, 2017. **177**: p. 71-85.
142. Ma, Z., M. Kotaki, and S. Ramakrishna, *Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane*. Journal of Membrane Science, 2005. **265**(1-2): p. 115-123.
143. Matulevicius, J., et al., *The comparative study of aerosol filtration by electrospun polyamide, polyvinyl acetate, polyacrylonitrile and cellulose acetate nanofiber media*. Journal of Aerosol Science, 2016. **92**: p. 27-37.
144. Mei, Y., et al., *Preparation, characterization and kinetics study of chitosan/PVA electrospun nanofiber membranes for the adsorption of dye from water*. Journal of Polymer Engineering, 2019. **39**(5): p. 459-471.
145. Molaeipour, Y., A.A. Gharehaghaji, and H. Bahrami, *Filtration performance of cigarette filter tip containing electrospun nanofibrous filter*. Journal of Industrial Textiles, 2014. **45**(2): p. 187-198.
146. Nicosia, A., et al., *Cellulose acetate nanofiber electrospun on nylon substrate as novel composite matrix for efficient, heat-resistant, air filters*. Chemical Engineering Science, 2016. **153**: p. 284-294.
147. Olaru, N., et al., *Synthesis and testing of cellulose acetate nicotinate as adsorbent for rhodamine B dye*. Journal of Applied Polymer Science, 2019. **136**(29): p. 47772.
148. Patanaik, A., V. Jacobs, and R.D. Anandjiwala, *Performance evaluation of electrospun nanofibrous membrane*. Journal of Membrane Science, 2010. **352**(1-2): p. 136-142.
149. Patel, S.U. and G.G. Chase, *Separation of water droplets from water-in-diesel dispersion using superhydrophobic polypropylene fibrous membranes*. Separation and Purification Technology, 2014. **126**: p. 62-68.
150. Purwar, R., K. Sai Goutham, and C.M. Srivastava, *Electrospun Sericin/PVA/Clay nanofibrous mats for antimicrobial air filtration mask*. Fibers and Polymers, 2016. **17**(8): p. 1206-1216.
151. Qin, X.-H. and S.-Y. Wang, *Filtration properties of electrospinning nanofibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **102**(2): p. 1285-1290.
152. Rashid, M.H.-O. and S.F. Ralph, *Carbon Nanotube Membranes: Synthesis, Properties, and Future Filtration Applications*. Nanomaterials, 2017. **7**(5): p. 99.
153. Ren, J., et al., *Nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilization onto graphene oxide (GO)-incorporated electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membrane for groundwater remediation via gravity-driven membrane filtration*. Science of The Total Environment, 2019. **688**: p. 787-796.
154. Sadeghi, I., et al., *Superoleophilic, Mechanically Strong Electrospun Membranes for Fast and Efficient Gravity-Driven Oil/Water Separation*. ACS Applied Polymer Materials, 2019. **1**(4): p. 765-776.
155. Sokolova, A.I., et al., *Dye adsorption onto electrospun films made of polylactic acid and gelatin*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2019. **669**(1): p. 126-133.
156. Sundaran, S.P., et al., *Multifunctional graphene oxide loaded nanofibrous membrane for removal of dyes and coliform from water*. Journal of Environmental Management, 2019. **240**: p. 494-503.
157. Teow, Y.H. and A.W. Mohammad, *New generation nanomaterials for water desalination: A review*. Desalination, 2019. **451**: p. 2-17.
158. Wang, C., et al., *Quaternary ammonium chitosan/polyvinyl alcohol composites prepared by electrospinning with high antibacterial properties and filtration efficiency*. Journal of Materials Science, 2019. **54**(19): p. 12522-12532.

159. Wang, K., et al., *Electrospinning of silver nanoparticles loaded highly porous cellulose acetate nanofibrous membrane for treatment of dye wastewater*. Applied Physics A, 2016. **122**(1).
160. Wang, N., et al., *Multilevel structured polyacrylonitrile/silica nanofibrous membranes for high-performance air filtration*. Separation and Purification Technology, 2014. **126**: p. 44-51.
161. Wang, Z., et al., *A Novel Hierarchical Structured Poly(lactic acid)/Titania Fibrous Membrane with Excellent Antibacterial Activity and Air Filtration Performance*. Journal of Nanomaterials, 2016. **2016**: p. 1-17.
162. Zhang, S., et al., *Adsorptive filtration of lead by electrospun PVA/PAA nanofiber membranes in a fixed-bed column*. Chemical Engineering Journal, 2019. **370**: p. 1262-1273.
163. Zhao, X., et al., *Preparation and performance of three-layered structure composite membrane for heavy metal ions and hazardous dyes rejection*. Polymer Engineering & Science, 2019. **59**(S1): p. E322-E329.
164. Zhu, M., et al., *Electrospun Nanofibers Membranes for Effective Air Filtration*. Macromolecular Materials and Engineering, 2017. **302**(1): p. 1600353.
165. Liu, Y., et al., *Facile electrospun Polyacrylonitrile/poly(acrylic acid) nanofibrous membranes for high efficiency particulate air filtration*. Fibers and Polymers, 2015. **16**(3): p. 629-633.
166. Kusumaatmaja, A., et al., *Application of polyvinyl alcohol nanofiber membrane for smoke filtration*. 2016. **1758**: p. 150006.
167. C., A.M.D., R. Sivaraj1, and a.V. R., *Decolorization of Reactive Violet – 2RL Dye by Aspergillus Flavus and Aspergillus Fumigatus from Textile Sludge* International Research Journal of Environment Sciences, 2012. **1**(2): p. 5.
168. Hasanzadeh, M. and B.H. Moghadam, *Electrospun Nanofibrous Membranes as Potential Adsorbents for Textile Dye Removal - A review*. Journal of Chemical Health Risks, 2013. **3**(2): p. 12.
169. Aznar-Cervantes, S., et al., *Fabrication of conductive electrospun silk fibroin scaffolds by coating with polypyrrole for biomedical applications*. Bioelectrochemistry, 2012. **85**: p. 36-43.
170. Chen, M.-C., Y.-C. Sun, and Y.-H. Chen, *Electrically conductive nanofibers with highly oriented structures and their potential application in skeletal muscle tissue engineering*. Acta Biomaterialia, 2013. **9**(3): p. 5562-5572.
171. Chronakis, I.S., S. Grapenson, and A. Jakob, *Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties*. Polymer, 2006. **47**(5): p. 1597-1603.
172. Guan, X., et al., *Carbon Nanotubes-Adsorbed Electrospun PA66 Nanofiber Bundles with Improved Conductivity and Robust Flexibility*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**(22): p. 14150-14159.
173. Jeong, J.S., et al., *Fabrication of MWNTs/nylon conductive composite nanofibers by electrospinning*. Diamond and Related Materials, 2006. **15**(11-12): p. 1839-1843.
174. Long, Y.-Z., et al., *Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**(10): p. 1415-1442.
175. Nekouian, S., M. Sojoodi, and S. Nadri, *Fabrication of conductive fibrous scaffold for photoreceptor differentiation of mesenchymal stem cell*. Journal of Cellular Physiology, 2019. **234**(9): p. 15800-15808.

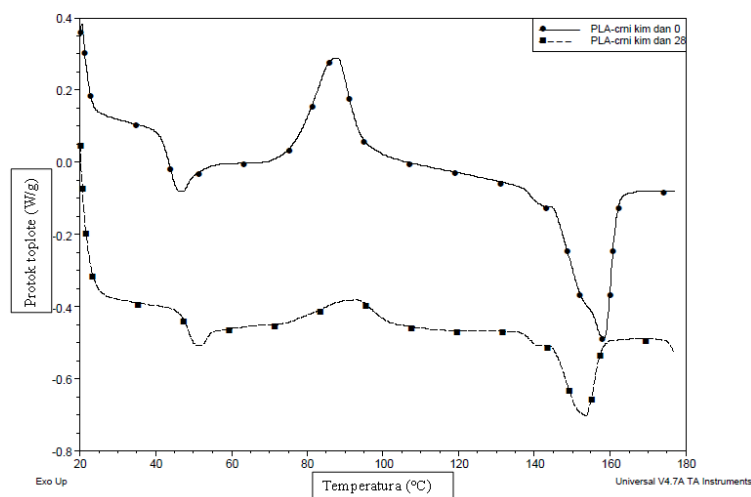
176. Prabhakaran, M.P., et al., *Electrospun conducting polymer nanofibers and electrical stimulation of nerve stem cells*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2011. **112**(5): p. 501-507.
177. Ra, E.J., et al., *Anisotropic electrical conductivity of MWCNT/PAN nanofiber paper*. Chemical Physics Letters, 2005. **413**(1-3): p. 188-193.
178. Shao, S., et al., *Osteoblast function on electrically conductive electrospun PLA/MWCNTs nanofibers*. Biomaterials, 2011. **32**(11): p. 2821-2833.
179. Sharma, Y., et al., *Fabrication of conducting electrospun nanofibers scaffold for three-dimensional cells culture*. International Journal of Biological Macromolecules, 2012. **51**(4): p. 627-631.
180. Wang, Y., S. Serrano, and J.J. Santiago-Aviles, *Conductivity measurement of electrospun PAN-based carbon nanofiber*. Journal of Materials Science Letters, 2002. **21**(13): p. 1055-1057.
181. Panic, S., et al., *Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of thiamethoxam adsorption by multi-walled carbon nanotubes*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2017. **14**(6): p. 1297-1306.
182. Elgndi, M.A., et al., *Antioxidative and cytotoxic activity of essential oils and extracts of *Satureja montana* L., *Coriandrum sativum* L. and *Ocimum basilicum* L. obtained by supercritical fluid extraction*. The Journal of Supercritical Fluids, 2017. **128**: p. 128-137.
183. Banić, N., et al., *Advanced oxidation processes for the removal of [bmim][Sal] third generation ionic liquids: effect of water matrices and intermediates identification*. RSC Advances, 2016. **6**(58): p. 52826-52837.
184. Brand-Williams, W., M.E. Cuvelier, and C. Berset, *Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity*. LWT - Food Science and Technology, 1995. **28**(1): p. 25-30.
185. Neo, Y.P., et al., *Encapsulation of food grade antioxidant in natural biopolymer by electrospinning technique: A physicochemical study based on zein-gallic acid system*. Food Chemistry, 2013. **136**(2): p. 1013-1021.
186. Benzie, I.F.F. and J.J. Strain, *The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": The FRAP Assay*. Analytical Biochemistry, 1996. **239**(1): p. 70-76.
187. Re, R., et al., *Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay*. Free Radical Biology and Medicine, 1999. **26**(9-10): p. 1231-1237.
188. Blythe, A.R., *Electrical resistivity measurements of polymer materials*. Polymer Testing, 1984. **4**(2-4): p. 195-209.
189. Fernandez, A., S. Torres-Giner, and J.M. Lagaron, *Novel route to stabilization of bioactive antioxidants by encapsulation in electrospun fibers of zein prolamine*. Food Hydrocolloids, 2009. **23**(5): p. 1427-1432.
190. Zhang, C.-L. and S.-H. Yu, *Nanoparticles meet electrospinning: recent advances and future prospects*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(13): p. 4423.
191. Moritaka, H., et al., *Effect of monovalent and divalent cations on the rheological properties of gellan gels*. Food Hydrocolloids, 1991. **4**(6): p. 495-507.
192. Xing, Q., et al., *Increasing Mechanical Strength of Gelatin Hydrogels by Divalent Metal Ion Removal*. Scientific Reports, 2014. **4**(1).
193. <http://www.gelatin.co.za/moisture.htm>. [cited 2019 16.09.2019.].

8. Prilog

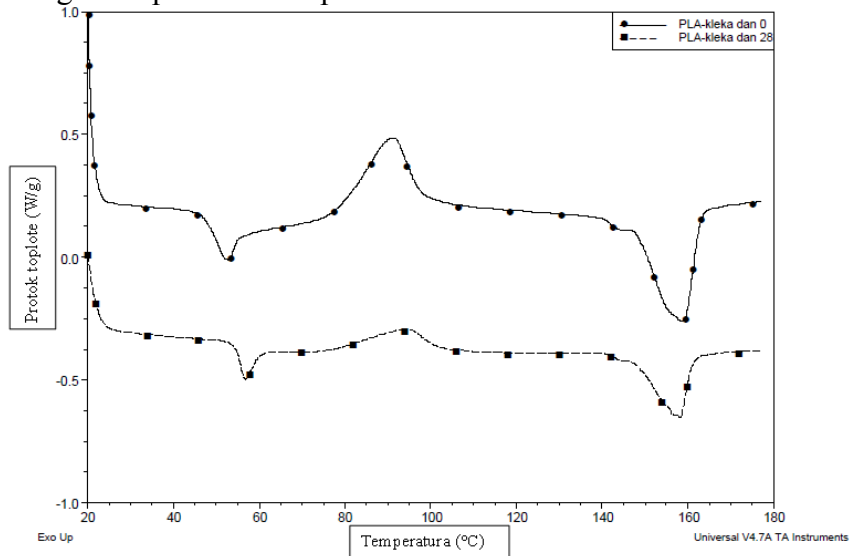
Prilog 1. Antioksidativna svojstva materijala na osnovu PLA za upotrebu u aktivnoj ambalaži

Uzorak	DPPH (mM Trolox/g)	Standardna devijacija
PLA-5% etarskog ulja	0,002055	0,000346
PLA-10% etarskog ulja	0,002228	0,000821
PLA-15% etarskog ulja	0,002193	0,000271

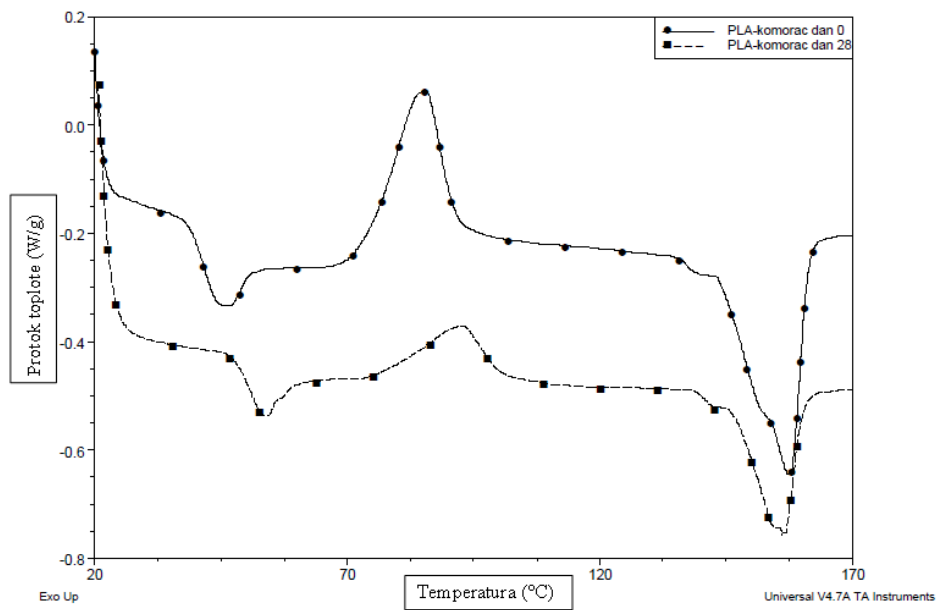
Prilog 2. DSC termogrami funkcionalnih materijala



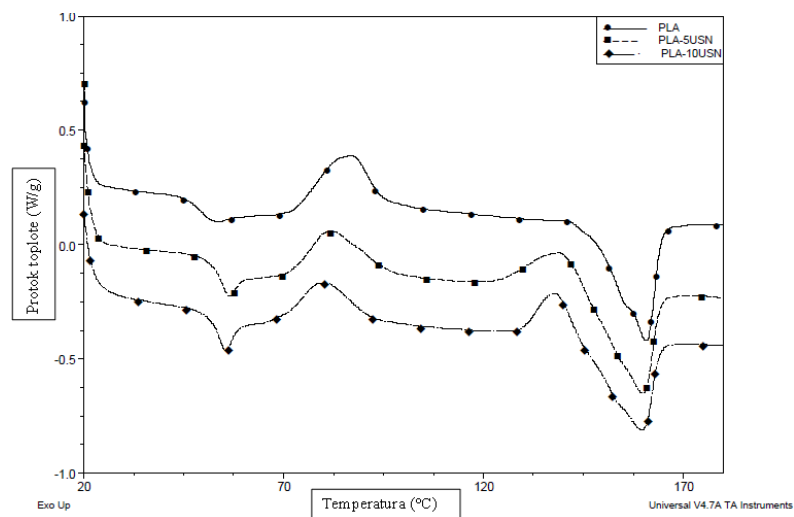
Slika 1. DSC termogrami funkcionalnih materijala na osnovu PLA sa dodatkom etarskog ulja crnog kima pre i nakon upotrebe u sistemu aktivne ambalaže kobasice



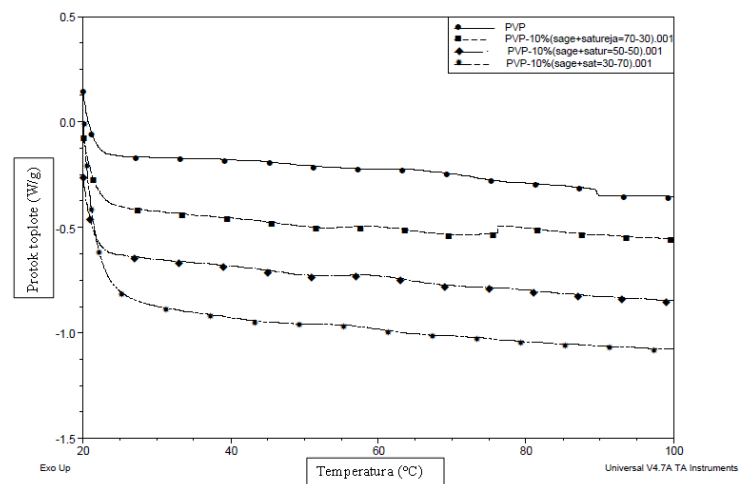
Slika 2. DSC termogrami funkcionalnih materijala na osnovu PLA sa dodatkom etarskog ulja kleke pre i nakon upotrebe u sistemu aktivne ambalaže kobasice



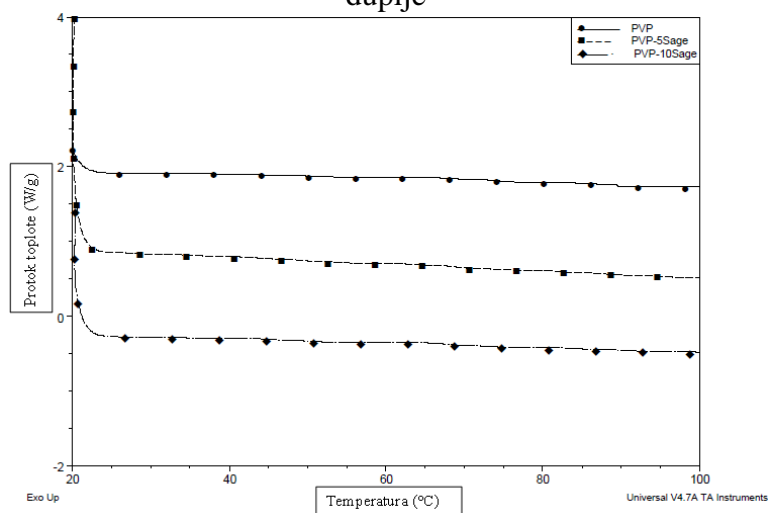
Slika 3. DSC termogrami funkcionalnih materijala na osnovu PLA sa dodatkom etarskog ulja komorača pre i nakon upotrebe u sistemu aktivne ambalaže kobasice



Slika 4. DSC termogrami funkcionalnih materijala na osnovu PLA sa dodatkom ulja semenki nara za primenu u kozmetici



Slika 4. DSC termogrami funkcionalnih materijala na osnovu PVP sa dodatkom mešavine etarskih ulja žalfije i rtanjskog čaja u različitim odnosima za primenu u dezinfekciji usne duplje



Slika 5. DSC termogrami funkcionalnih materijala na osnovu PVP sa dodatkom etarskog ulja žalfijeza primenu u dezinfekciji usne duplje