

# PLA elektroispredanje iz taline pomoću 2D modela različitih geometrija

---

**Brač, Petra**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:990545>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-04**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ZAVRŠNI RAD**

**PLA ELEKTROISPREDANJE IZ TALINE POMOĆU 2D MODELA**  
**RAZLIČITIH GEOMETRIJA**

**PETRA BRAĆ**

**Zagreb, rujan 2020.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**ZAVOD ZA TEMELJNE PRIRODNE I TEHNIČKE ZNANOSTI**

**ZAVRŠNI RAD**

**PLA ELEKTROISPREDANJE IZ TALINE POMOĆU 2D MODELA**  
**RAZLIČITIH GEOMETRIJA**

**Doc. dr. sc. Emilija Zdraveva**

**Petra Brać 0117228388**

**Zagreb, rujan 2020.**

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za temeljne prirodne i tehničke znanosti pod mentorstvom doc. dr. sc. Emilije Zdraveve.

Broj stranica: 41

Broj slika: 35

Broj tablica: 4

Broj literaturnih izvora: 32

Sastav povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zenun Skenderi, predsjednik povjerenstva

Prof. dr. sc. Budimir Mijović, član

Doc. dr. sc. Emilija Zdraveva, članica

Doc. dr. sc. Bosiljka Šaravanja, zamjenica člana

Datum predaje rada: 14.09.2020.

Datum obrane: 14.09.2020.

## **ZAHVALA**

*Zahvalu želim uputiti svojoj mentorici doc. dr. sc. Emiliji Zdravevi. Hvala na savjetima, izdvojenom vremenu i uloženom trudu tijekom izrade ovog rada.*

Tema rada dio je područja istraživanja koje se provodi u sklopu znanstveno-istraživačkog projekta "Ciljana izrada prototipa vlaknastog nosača za uzgoj tkivnih stanica kombiniranim elektroispredanjem - COMBOELECTROSPUN", IP-2016-06-6878, financiran od Hrvatske zaklade za znanost, voditelj: prof. dr. sc. Budimir Mijović.

## SAŽETAK

Za izradu mikrovlaknastih materijala elektroispredanjem iz taline korišten je polimer polilaktid (PLA). Elektroispredanju je prethodio dizajn 2D modela u Sel generatoru, pri čemu su izrađene tri skupine modela koji se međusobno razlikuju po geometriji (raspored filamenata: vertikalno, vertikalno/vodoravno ili vertikalno/vodoravno i pod kutom manjim od 90°) te gustoći filamenata (udaljenost između filamenata od 0,5, 1 i 2 mm). PLA elektroispredanje je optimizirano vizualizacijom stabilnosti polimernog mlaza te podešavanjem procesnih parametara (električni napon, tlak zraka, temperatura, udaljenost mlaznice od kolektora). U radu je utvrđen utjecaj geometrije strukture te gustoće filamenata na vlačnu čvrstoću PLA elektroispredanih materijala. Rezultati su pokazali da se povećanjem gustoće filamenata smanjuje vlačna čvrstoća materijala te da kompleksnije geometrije strukture (raspored filamenata vertikalno, vodoravno i dijagonalno) daju bolja mehanička svojstva materijala, zbog većeg broja naslojenih filamenata ili pozicioniranja istih u više smjerova.

**Ključne riječi:** elektroispredanje iz polimerne taline, PLA, mikrovlaknasti materijali, procesni parametri, 2D modeli, vlačni test.

## SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| SAŽETAK.....   | i  |
| <b>1. UVOD</b> .....   | 1  |
| <b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....  | 3  |
| <b>2.1. Elektrosipredanje iz polimerne taline</b> .....                    | 3  |
| 2.1.1. Princip i procesni parametri .....                                  | 4  |
| 2.1.2. Konfiguracije uređaja za elektrosipredanje iz polimerne taline..... | 7  |
| 2.1.3. Struktura elektrosipredanih materijala .....                        | 10 |
| 2.1.4. Polilaktid .....  | 13 |
| 2.1.5. Područja primjene polilaktida .....                                 | 14 |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....  | 18 |
| 3.1. Materijal i metode rada.....  | 18 |
| 3.1.1. Dizajn 2D modela u SEL generatoru .....                             | 20 |
| 3.1.2. Pokretanje uređaja uz pomoć MSEL kontrolnog sustava .....           | 21 |
| 3.2. Geometrija 2D modela.....   | 22 |
| 3.3. Optimizacija procesnih parametara .....                               | 24 |
| 3.4. Metode karakterizacije .....  | 24 |
| 3.4.1. Test vlačnog istezanja elektrosipredanih materijala .....           | 25 |
| <b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b> .....                                      | 26 |
| 4.1. Vlačni test.....  | 30 |
| <b>5. ZAKLJUČAK</b> .....  | 34 |
| <b>6. LITERATURA</b> .....   | 35 |
| <b>POPIS SLIKA</b> .....   | 38 |
| <b>POPIS TABLICA</b> .....   | 41 |

## 1. UVOD

Jedna od najpopularnijih tehnika proizvodnje nano/mikro vlakana u zadnjim desetljećima je tehnika elektroispredanja. Princip na kojemu se temelji ova tehnika poznat je još iz 1600. godine te proizlazi iz fenomena gibanja fluida pod utjecajem naelektriziranog materijala. Više od 200 godina kasnije mnogi znanstvenici obilježili su povijest tehnike elektroispredanja sa svojim istraživanjima, uključujući i niz patenata koji su i u moderno doba velika inspiracija inovativnih konfiguracija uređaja za elektroispredanje. Popularizacija ove tehnike započinje 90-ih godina, a to se poglavito odnosi na tehniku elektroispredanja iz polimerne otopine. Pod utjecajem elektrostatskih sila dolazi do istezanje viskoelastične polimerne otopine koja putuje ka suprotnoj elektrodi (kolektoru) pri čemu dolazi do isparavanja otapala te formiranja nano vlakana. Vlakna se pozicioniraju nasumično formirajući nanovlaknasti netkani materijal. Elektroispredanjem se mogu proizvesti nanovlaknasti materijali iz gotovo svih sintetskih i prirodnih polimera, a dobivena nanovlakna imaju jedinstvena svojstva poput velikog omjera površine i volumena, kontrolirane morfologije i varijacija u sastavu. Materijali pak imaju veliku poroznost i povezanost pora te mogućnosti funkcionalizacije prema primjeni. Zbog izuzetnih mogućnosti koje ova tehnika nudi postoji niz područja primjene nanovlaknastih materijala poput: biomedicine, kemije, zaštite okoliša, očuvanje energije, elektronike, zaštitnog tekstila i sl. Raznovrsnost primjene proizlazi iz raznovrsnosti kemijskog sastava odnosno funkcionalizacije kao i raznovrsnosti strukture ovih materijala. Ciljana struktura nanovlaknastih materijala postiže se optimizacijom procesnih čimbenika (električni napon, brzina toka polimerne otopine i udaljenost igle do kolektora), svojstvima polimerne otopine te vrstom uređaja koji može biti specifičan u odnosu na vrstu kolektora ili vrstu mlaznice. Općenito se uređaji mogu svrstati u dvije skupine i to igličnog i bezigličnog tipa. U prvu skupinu spadaju sve vrste modifikacija mlaznica i kolektora, pa tako postoje uređaji s koaksijalnom mlaznicom (bi-, tri-, multi-aksijalne), uređaji s većim brojem mlaznica i sl., dok su u odnosu na kolektor poznati rotirajući cilindri, diskovi, paralelni štapovi, koagulacijske kupelji, metalne mreže i sl. Druga skupina uređaja je razvijena s ciljem povećanja učinkovitosti proizvodnje igličnog tipa uređaja. Inovativnost u konfiguraciji uređaja za elektroispredanje je i dalje aktualna među istraživačima zbog konstantnog izazova u proizvodnji visoko učinkovitih nanovlaknastih materijala ciljane primjene.

Iako u manjoj mjeri popularna, tehnika elektroispredanja iz polimerne taline, također se ističe sa svojim prednostima, poglavito u području biomedicine, obzirom na ekološki prihvatljive



uvjete proizvodnje, mogućnosti proizvodnje materijala ciljanih geometrija te proizvodnju mikrovlakana. U ovom radu bit će govora upravo o tehnici elektroispredanja iz polimerne taline te o proizvodnji mikrovlaknastih materijala različitih geometrija iz polilaktida (PLA). U radu je opisan dizajn 2D modela za izradu tri skupine materijala različitih geometrija odnosno gustoće filamenata. Elektroispredanim PLA materijalima su također ispitana vlačna svojstva, kako bi se utvrdio utjecaj geometrije na vlačnu čvrstoću materijala. Dobiveni rezultati predstavljaju temelj kod izrade biokompatibilnih elektroispredanih materijala s primjenom u biomedicini.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Elektrosipredanje iz polimerne taline

Elektrosipredanje iz polimerne taline je relativno nova tehnologija ispredanja, a to potkrjepljuju i činjenice da se istraživanja, koja su rađena na tom području vežu uz blisku prošlost. Također, istraživanja o elektrosipredanju iz polimerne taline zauzimaju manji postotak od ukupne publicirane literature o elektrosipredanju [1]. Elektrosipredanje iz polimerne taline je ekološki prihvatljiva tehnika, jer eliminira citotoksične posljedice organskih otapala korištenih u elektrosipredanju iz polimerne otopine, a samim time smanjuje i troškove proizvodnje [2]. Ovom tehnikom obično se proizvode mikro vlakana u rasponu od 5-40  $\mu\text{m}$ , međutim postoje istraživanja koja su pokazala da se mogu proizvesti i kontinuirana vlakna s promjerom od 1  $\mu\text{m}$ , čime se mogu usporediti s svojstvima nano vlakana proizvedenih elektrosipredanjem iz polimerne otopine [3].

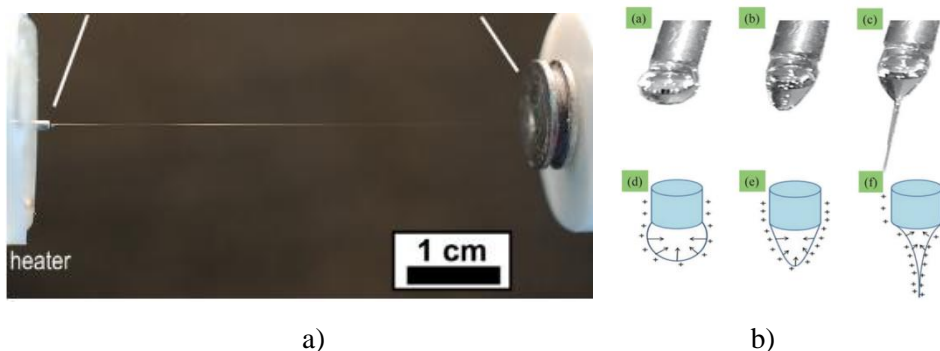
U moderno doba ova tehnika se opisuje pojmom elektrosipredanje iz polimerne taline s direktnim ispisivanjem. Pojam se prvi put uvodi u 2011. godini i ima više varijacija te proizlazi iz mogućnosti direktnog pozicioniranja mlaza na gibajućeg kolektora, bez elektrostatske nestabilnosti [4], što je inače prisutna kod elektrosipredanja iz polimerne otopine. U ovom smislu ova tehnika se može usporediti sa sada jako popularnom tehnikom 3D printanja, jer novije konfiguracije uređaja za elektrosipredanje iz polimerne taline omogućuju programsku kontrolu pozicioniranja rastaljenog polimera prema prethodno izrađenog 2D/3D modela.

Najnovija istraživanja pokazuju da se elektrosipredanjem iz polimerne taline s direktnim ispisivanjem mogu ispredati niz polimera, a dobiveni materijali obzirom na ciljani raspored vlakana pokazuju značajna mehanička svojstva [4]. Ovo poglavito ide u prilog području biomedicine odnosno tkivnog inženjerstva [5], gdje su prednosti poput proizvodnje mikro vlakana, struktura s ciljanom geometrijom/arhitekturom te zadovoljavajuća mehanička svojstva od izuzetne važnosti u smislu veće poroznosti za bolju infiltraciju stanica, simulacije prirodnog okruženja stanica nekog tkiva te sposobnost opiranja silama tijekom rasta ili regeneracije oštećenog tkiva.

### 2.1.1. Princip i procesni parametri

Elektroispredanje iz polimerne taline je tehnika proizvodnje mikro vlakana istežanjem viskoelastičnog polimera pod utjecajem električnog polja. Proces započinje zagrijavanjem polimera nešto iznad temperature taljenja (10-20 °C), pri čemu se djelovanjem elektrostatskih sila rastaljeni polimer isteže te u konačnici i hladi kako bi se formirala mikro vlakna u usporedbi s elektroispredanjem iz polimerne otopine gdje se istežanjem mlaza isparava otapalo te formiraju nano vlakna.

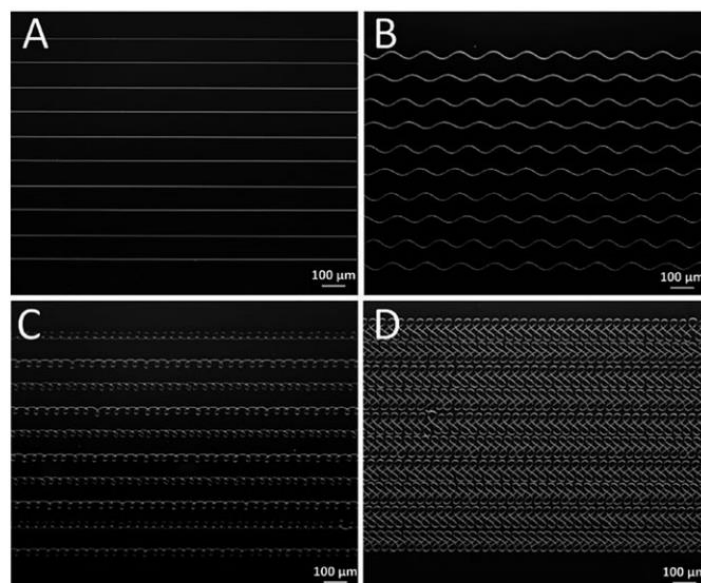
Na promjer i morfologiju vlakana utječu procesni parametri i to: temperatura taljenja, električni napon, brzina protoka polimera i udaljenost mlaznice do kolektora. Kod modernih uređaja svakako se mora uzeti u obzir i brzina gibanja kolektora. Osim procesnih parametara, na ispredanje utječu i karakteristike polimera poput: molekulska masa, viskoznost i polarnost [2]. Jako velika molekulska masa pa samim time i viskoznost smanjuje mogućnost jednoličnog ispredanja polimera, a jako mala masa rezultira ispredanjem kuglica, odnosno onemogućava ispredanje vlakana. Obzirom na početnu veću viskoznost polimerne taline u odnosu na polimernu otopinu, kod ove tehnike raspon električnog napona je poželjno da bude i puno veći, obično od 20 do 100 kV. Na Slici 1a prikazana je putanja istežanja polimerne taline od mlaznice (lijevo) do kolektora (desno), dok na Slici 1b dane su tri faze deformacije polimera te postupnog formiranja Taylorovog konusa povećanjem intenziteta električnog polja [1,3,6]. Isto kao i kod elektroispredanja iz polimerne otopine i ovdje polimerni mlaz prolazi kroz stabilne i nestabilne faze, međutim općenito nije prisutna rotacija ili savijanje mlaza, osim u slučaju jako male viskoznosti taline [6].



**Slika 1.** a) Istezanje polimernog mlaza [3] i b) faze deformacije naelektriziranog polimera [6].

Električni napon utječe na istežanje mlaza te promjer vlakana. Različita istraživanja povezuju jačinu električnog napona sa promjerom vlakana, te deformacijama koje mogu nastati prilikom povećanja odnosno smanjenja istog. Optimalan električni napon rezultira maksimalnim stupnjem kristalizacije [7]. Neka su istraživanja pokazala da se vidljivi dio mlaza može protezati na 60-80 % udaljenosti od kolektora, te može biti dužine i do 10 cm, ako je udaljenost od kolektora npr. 15 cm. Početni vidljivi dio mlaza putuje većinsku udaljenost od kolektora, stoga se smanjenje promjera vlakna događa relativno blizu kolektora. Smanjenje promjera vlakna je također postignuto kod gotovo paralelnih udaljenih elektroda [3]. Kod elektroispredanja polilaktida (PLA) istražen je utjecaj više procesnih čimbenika simultano na promjer vlakana. Tako su autori pokazali da dominantan čimbenik koji određuje promjer vlakana je molekulska masa polimera, dok brzina protoka taline ima manji utjecaj. Prosječni promjer PLA vlakana se povećao povećanjem molekulske mase i brzine protoka taline, dok se smanjio povećanjem električnog napona i temperature okoline. U konačnici otpimizacijom svih čimbenika proizvedena su vlakna s promjerom ispod 100 nm [8].

Na finoću te oblik pozicioniranja elektroispredanih vlakana svakako utječe i brzina gibanja kolektora, a pri tome ključna je kritična vrijednost brzine translacije. Na Slici 2 dani su različiti oblici polimernih filamenata u ovisnosti o brzini pozicioniranja vlakana na gibajući kolektor. Translacijska brzina kolektora dana je u postotku u odnosu na prethodno utvrđenu kritičnu vrijednost. Pa tako su se vlakna, smanjenjem postotka od kritične vrijednosti brzine translacije, pozicionirala ravno, valovito ili na način da se oblikuju “očice“ ili “osmice“ [9].



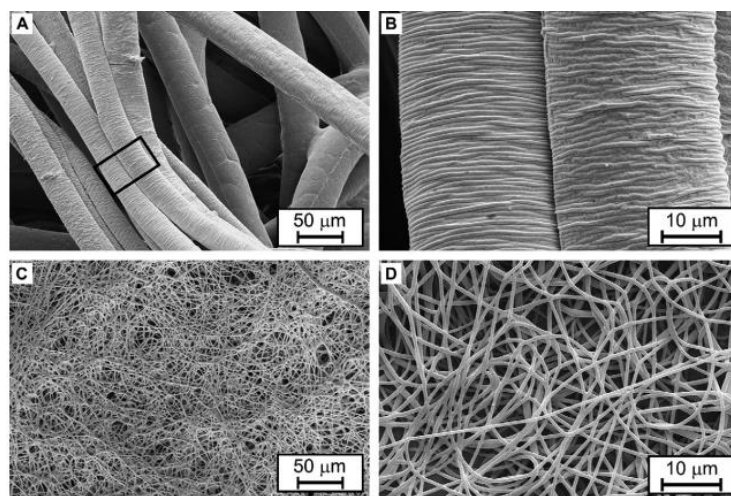
**Slika 2.** a) 100-110 %, b) 75-80%, c) 30-35 % i d) 10-15 % [9].

Mnoga istraživanja su također pokazala da promjenom okolne temperature u blizini mlaznice značajno se utječe na promjer vlakana [10]. Povećanjem temperature povećava se istežanje mlaza, regulira se viskoznost otopine te se utječe na smanjenje promjera ispredenog polimera.

Autori *Nazari T.* i *Garmabi H.* u svom su radu pokazali da se povećanjem temperature i električnog napona ispredaju tanja vlakna. Također kod male udaljenosti mlaznice do kolektora, veća je elektrostatska sila što rezultira smanjenjem promjera vlakana. Kod manjih udaljenosti nema dovoljno vremena da bi se savijanjem i dalje istežao polimer te se tako mlaz brzo te se položi na kolektor i ukruti [2].

*Lyons J. i sur.* su u svojim istraživanjima pak pokazali da je značajan utjecaj molekulske mase i taktičnosti polimera na promjer vlakana. Ataktični polimeri čiji molekulski lanci nemaju sposobnost kristalizacije imaju tendenciju stvaranja vlakana većeg promjera od izotaktičkih polimera koji mogu kristalizirati čak i pri manjim molekulskim masama. Također veći volumen polimera koji se isteže pod utjecajem električnog polja rezultirat će većim promjerom vlakana [11].

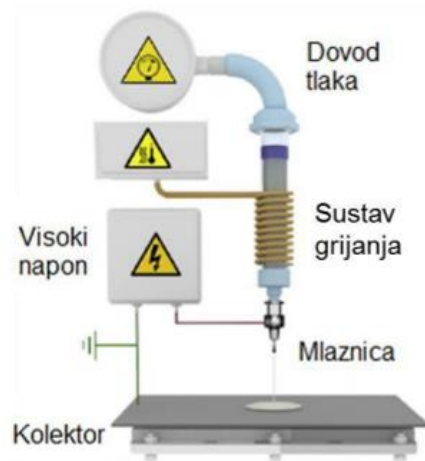
Na Slici 3 dane su slike elektroispredenog polipropilena (PP) s i bez dodane tvari za smanjenje viskoznosti, čime su autori pokazali utjecaj iste na površinu te promjer vlakana. Kod čistog PP-a (Slika 3a i b) uočeno je da vlakna imaju hrapavu površinu, dok smanjenjem viskoznosti (Slika 3c i d) pokazalo se da površina vlakana postaje glatka te dolazi do smanjenja promjera vlakana i to od  $35.6 \pm 1.7 \mu\text{m}$  na  $840 \pm 190 \text{ nm}$  [3].



**Slika 3.** PP vlakna bez (A i B) i s (C i D) dodanom tvari za smanjenje viskoznosti [3].

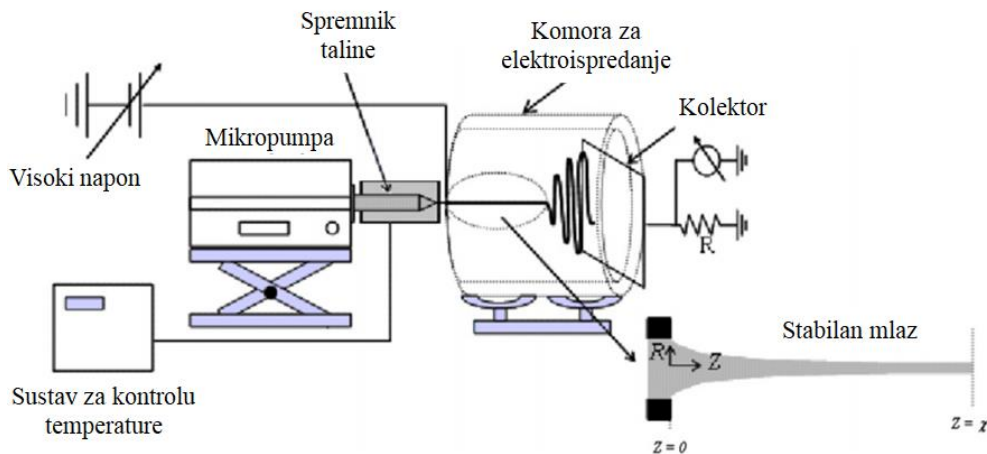
## 2.1.2. Konfiguracije uređaja za elektroispredanje iz polimerne taline

Osnovni uređaj za elektroispredanje iz polimerne taline sastoji se od: spremnika polimera s mlaznicom, sustava za grijanje, izvora visokog napona i kolektora. Na Slici 4 dan je primjer uređaja za elektroispredanje iz polimerne taline gdje se polimerna talina istiskuje pomoću zraka [12].



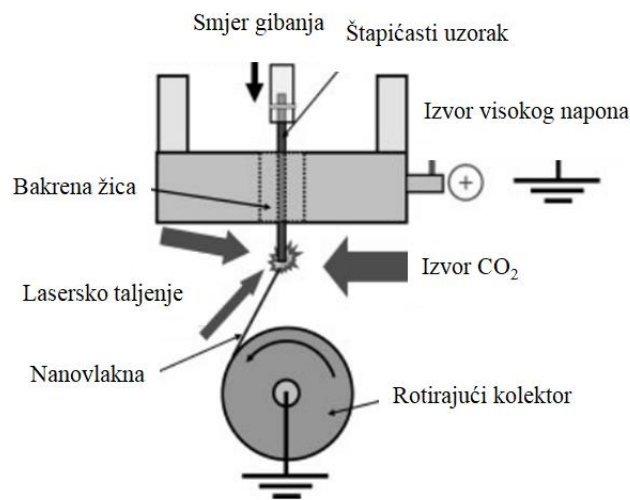
**Slika 4.** Osnovna konfiguracija uređaja za elektroispredanje iz polimerne taline [12].

U svrhu ispredanja vlakana manjih promjera konstruiran je uređaj za elektroispredanje iz taline uz pomoć plina, Slika 5. Utvrđeno je da se ovakvom metodom mogu proizvesti vlakna i za 10 % tanja od onih proizvedena osnovnim uređajem za elektroispredanje [10,13].



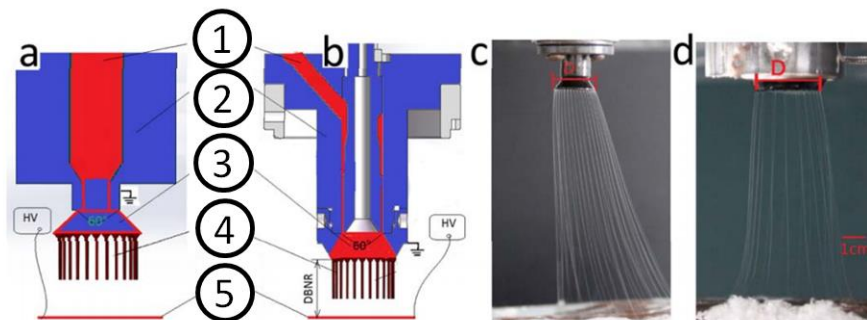
**Slika 5.** Plinsko elektroispredanje iz polimerne taline [10].

Kako se povećava brzina i temperatura plina, tako se i promjer vlakana smanjuje. Vlakna postaju tanja uslijed kontakata polimernog mlaza i ubrzavajućeg plina (zraka). Također, vrući protok zraka kontrolira temperaturu kroz put mlaza, odgađajući skrućivanje vlakana, što povećava udaljenost stanjivanja [10,13]. Ovisno o načinu taljenja polimera u elektroispredanju iz taline postoje različitih vrsta sustava grijanja i to: lasersko grijanje [14,15], električno grijanje [16], grijanje infracrvenim zračenjem [17], grijanje uz vodenu kupelj [18] i sl. Na Slici 6 dan je prikaz uređaja za elektroispredanje iz polimerne taline uz sustav laserskog grijanja koji omogućuje proizvodnju vlakana promjera od 1  $\mu\text{m}$  ili manje [13].



**Slika 6.** Elektroispredanje iz polimerne taline uz lasersko grijanje [14].

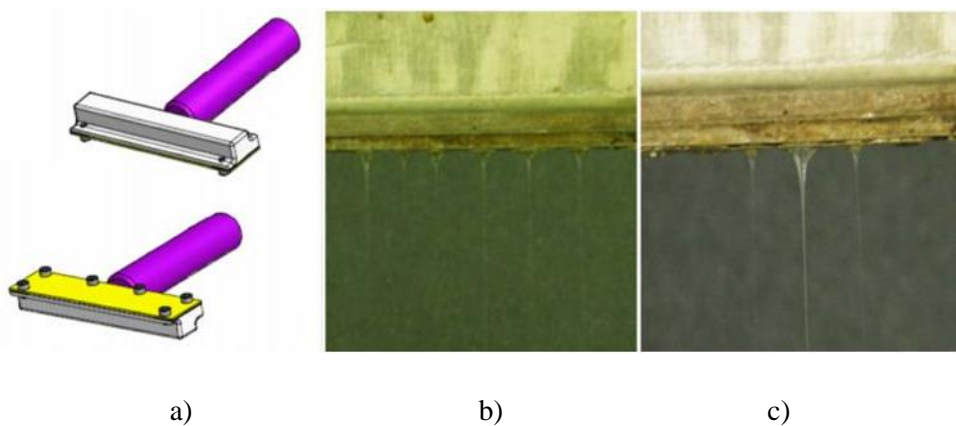
Kod osnovnog uređaja za elektroispredanje iz taline koriste se igle kao vrstu mlaznica, međutim postoje i inovativnije, poput mlaznica u obliku kišobrana [16] gdje se mogu formirati i više desetaka Taylorovih konusa, Slika 7.



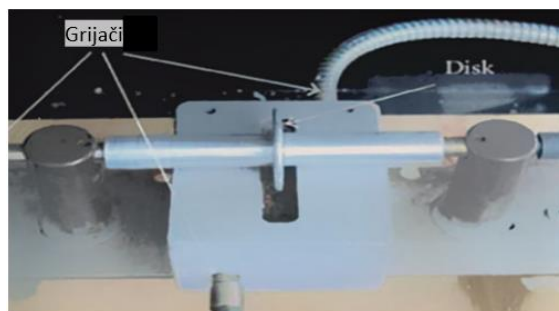
**Slika 7.** Diferencijalno elektroispredanje iz polimerne taline: a, c) vanjska i b, d) unutarnja distribucija polimerne taline, 1. talina, 2. distributor, 3. mlaznica, 4. mlazovi, 5. kolektor [16].

Ovaj uređaj nazvan je uređaj za diferencijalno elektroispredanje. Kod ove konfiguracije polimerna talina savladava površinsku napetost te „teče“ prema kolektoru, čime se dobiva ravnomjerna distribucija vlakana. Utvrđeno je da međusobna udaljenost više mlazova ovisi o jačini električnog polja, svojstvima materijala i viskoznosti taline [16].

U literaturi je također opisana i mlaznica u obliku nepravilnog kvadra s otvorom za izbacivanje mlazova polimerne taline. Polimeri niže viskoznosti (polipropilen PP) imali su jednoliku raspodjelu mlazova, dok je kod polimera veće viskoznosti (polikaprolakton PCL) jednolično ispredanje bilo otežano, Slika 8 [19].



**Slika 8.** Elektroispredanje iz polimerne taline s mlaznicom otvorenog tipa: a) skica mlaznice, b) ispredanje PP-a i c) ispredanje PCL-a [19].



**Slika 9.** Elektroispredanje iz polimerne taline pomoću diska [20].

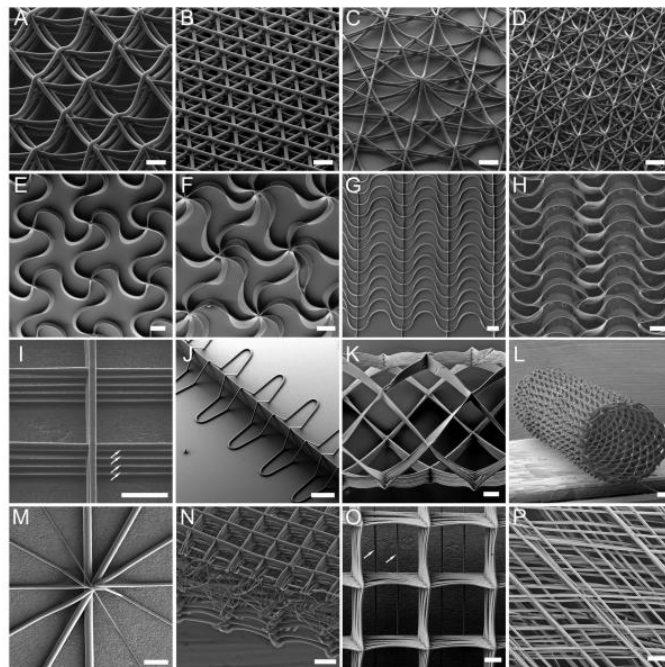
*Fang J. i sur.* su u svom radu opisali uređaj za elektroispredanje iz polimerne taline pomoću diska uronjenog u spremnik s polimernom talinom, Slika 9. Najfinija proizvedena vlakna imala su prosječni promjer 400-290 nm. Također uređaj je mogao raditi samo kada je



viskoznost taline bila izuzetno niska, pa je s toga mogućnost industrijalizacije takve konfiguracije vrlo mala [20].

### 2.1.3. Struktura elektroispredenih materijala

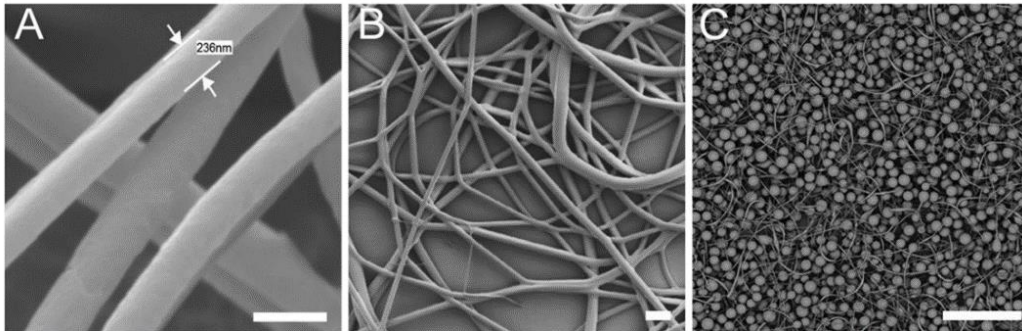
Elektroispredanjem iz polimerne taline s direktnim ispisivanjem do sada su proizvedeni niz različitih struktura tj. od jednostavnih do kompleksnih 3D materijala s primjenom na područjima od biomedicine pa do robotike, Slika 10 [4].



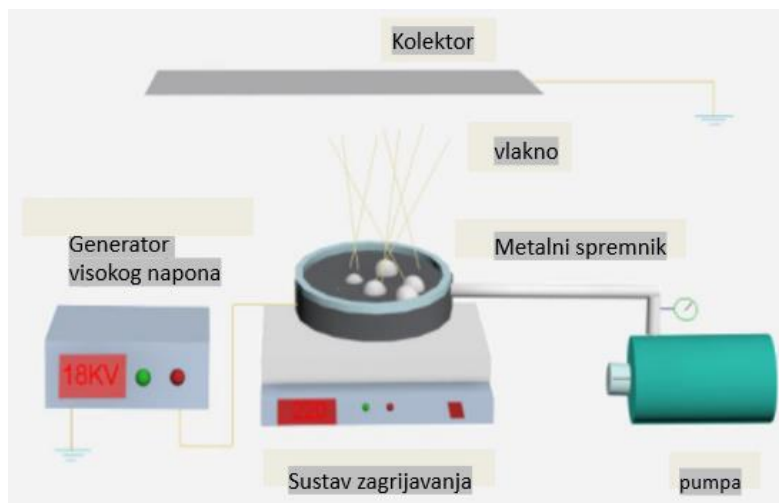
**Slika 10.** Elektroispredeni 2D i 3D materijali [4].

U svrhu smanjenja promjera vlakana kod elektroispredenog polilaktida (PLA) autori *Qin Y. i sur.* koristili su uređaj za elektroispredanje iz polimerne taline s upuhivanjem zraka, te su tako uspjeli proizvesti vlakna s promjerom od 236 nm, Slika 11a [21]. Upuhivanjem zraka, pumpom, u spremnik polimerne taline, Slika 12, formirani su mjehurići za beziglično elektroispredanje iz polimerne taline, a proizvedena poliuretanska (PU) i PLA vlakna imala su promjer u rasponu od 5 do 45  $\mu\text{m}$ , Slika 11b [22]. *Yu S.-X. i sur.* su pokazali da u trenutku kada temperatura PLA taline pređe 250 °C nastaju zrnasta vlakna ili mikrosfere, Slika 11c.

Ovakva morfologija vlakana rezultat je smanjenja stupnja ispreplitanja molekularnih lanaca u polimernoj talini koja se postupno raspada pri navedenoj temperaturi [23].

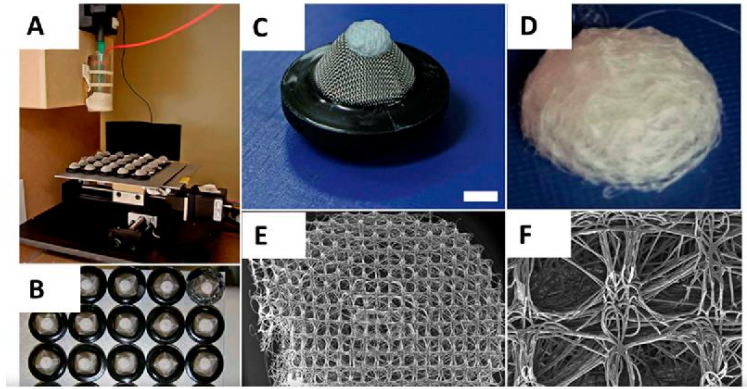


**Slika 11.** a) PLA nanovlakna elektroispredena upuhivanjem zraka, b) beziglično PLA elektroispredanje uz pomoć mjehurića zraka i c) PLA zrnasta vlakna i mikrosfere elektroispredene iznad 250 °C [4,23].



**Slika 12.** Beziglično elektroispredanje iz polimerne taline uz pomoć mjehurića zraka [22].

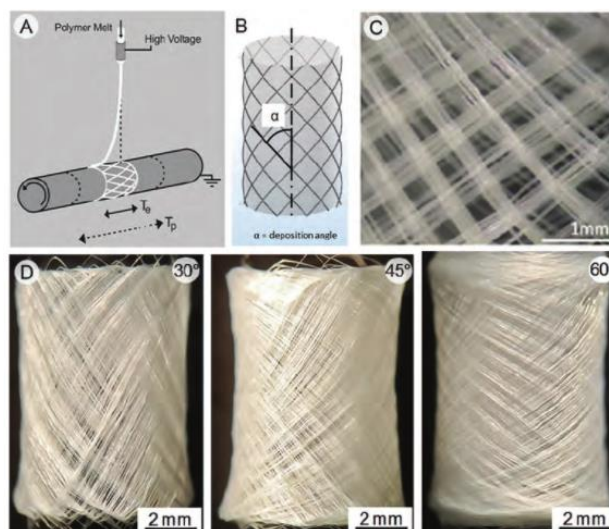
Glavni izazov u tkivnom inženjerstvu je proizvodnja trodimenzionalnih (3D) struktura koji su dovoljno složene da odgovaraju strukturi prirodnih ljudskih tkiva. U tom smislu moraju se proizvesti nosači cijlanih geometrija, sa precizno pozicioniranim vlaknima u prirodnim dimenzijama te koji će se prilagoditi prirodnom okruženju stanica nakon eventualne implantacije.



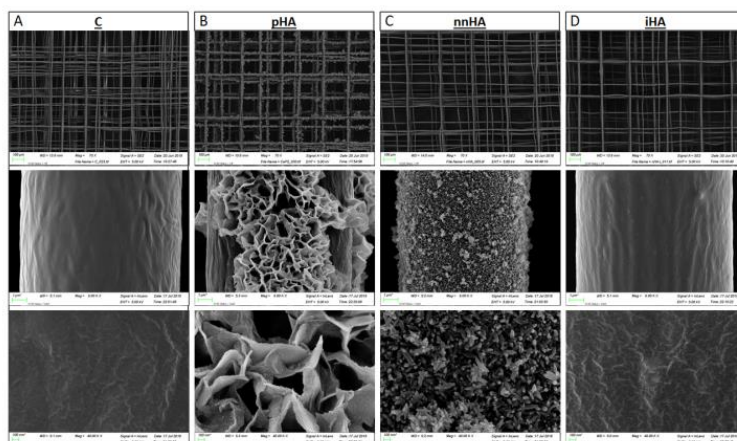
**Slika 13.** 3D elektroispredeni PCL uz pomoć mrežastog polusfernog kolektora [24].

3D elektroispredeni materijali iz taline polikaprolaktona (PCL) dobiveni su uz pomoć mrežastog kolektora polusfernog oblika, Slika 13. Elektroispredena PCL vlakna imala su promjer od  $15\ \mu\text{m}$ , dok je srednja vrijednost promjera nastalih pora bila u rasponu od  $250\text{-}300\ \mu\text{m}$ . Radi se o elektroispredanju na statičnom kolektoru, a cilj je bio proizvesti 3D strukturu visoke poroznosti [24].

Kao i kod elektroispredanja iz polimerne otopine i kod elektroispredanja iz polimerne taline za proizvodnju cijevastog 3D materijala korišten je rotirajući cilindrični kolektor. Pri tome su se proizvedeni 3D materijali sastojali od slojeva mikro vlakana pozicioniranih pod kotovima od  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  i  $60^\circ$  kolektora, Slika 14 [25].



**Slika 14.** 3D elektroispredeni materijal uz pomoć cilindričnog rotirajućeg kolektora [25].



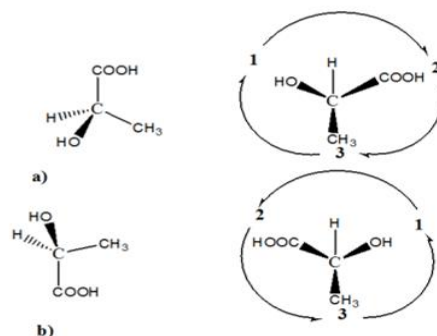
**Slika 15.** 3D površina elektroispredenog PCL-a dobivena naslojavanjem HA [26].

Neka istraživanja su pokazala 3D strukturu na površini elektroispredenog PCL-a. Isto je postignuto post-procesnom obradom PCL vlakana naslojavanjem s hidroksiapatitom (HA). Autori su proizveli tri vrste vlakana i to, PCL naslojen s mikro kristalima kalcijevog fosfata (pHA), PCL naslojen s nano kristalima kalcijevog fosfata (nnHA) te PCL dobiven direktnim ispredanjem s dodanim nnHA kristalima (iHA), Slika 15. U konačnici dobivena vlakna imaju 3D strukturu površine u usporedbi s glatkom površinom čistog PLA [26].

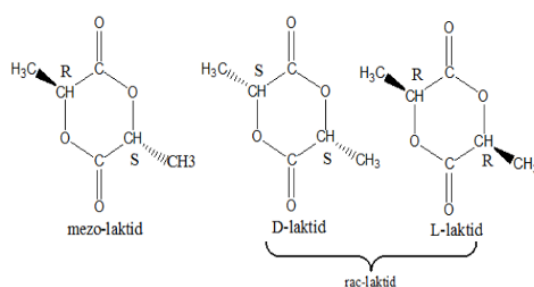
#### 2.1.4. Polilaktid

Polilaktid (PLA) je termoplastični biorazgradivi polimer koji se dobiva iz obnovljivih sirovina. Proizvodi se od monomera mliječne kiseline, dobivene fermentacijom šećera kukuruza i šećerne repe. Polilaktid je biorazgradivi polimer te zbog njegove biorazgradivosti degradira u vodu, ugljikov dioksid i bio masu. Zbog toga što se PLA dobiva iz obnovljivih izvora, moguće je njegovo recikliranje i moguće ga je hidrolizirati u mliječnu kiselinu koju možemo ponovno koristiti u polimerizaciji PLA. Obzirom na to da spaljivanje PLA ne prouzrokuje štetne tvari, moguće ga je spaljivati u spalionicama [27].

Postoje dva različita, optički aktivna stereoizomera mliječne kiseline (Slika 16). Laktid, ciklički diester mliječne kiseline koji služi za dobivanje PLA polimerizacijom otvaranjem prstena, može postojati kao: L(-)-laktid (S,S), D(+)-laktid (R,R) i optički neaktivan mezo-laktid (R,S), Slika 17 [27].



**Slika 16.** a) R-konfiguracija i b) S-konfiguracija mliječne kiseline [27].



**Slika 17.** Konfiguracija mezo-laktida; konfiguracija D laktida; konfiguracija L laktida [27].

Temperatura taljenja polilaktida je oko 175 °C, temperature obrade od 185 °C i više. Postupak toplinske degradacije događa se na temperaturama iznad 200 °C. Polilaktid visokih molekulskih masa bezbojan je, sjajan i tvrd termoplast te ima svojstva sličnih polistirenu. Amorfni PLA otapa se u organskim otapalima poput tetrahidrofurana (THF), u kloriranim otapalima (kloroformu), benzenu, acetonitrilu i dioksanu [28].

### 2.1.5. Područja primjene polilaktida

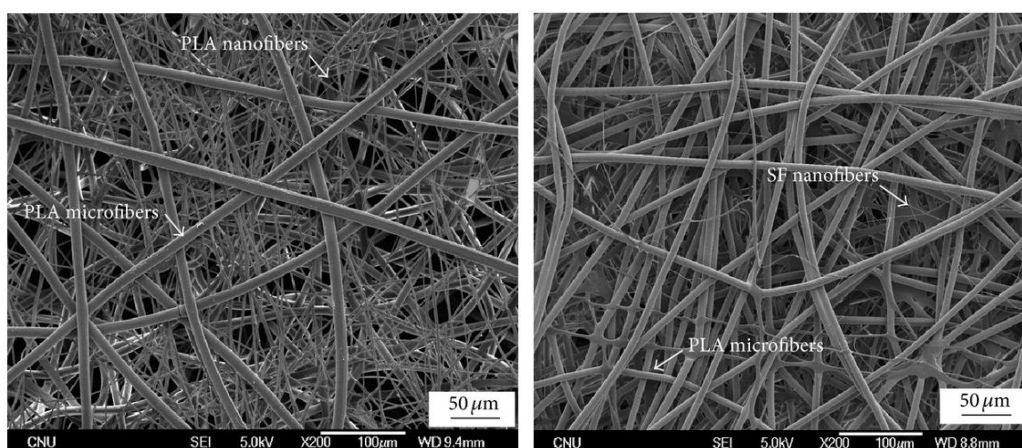
Zbog izrazite biorazgradivosti i biokompatibilnosti, polilaktid ima široku primjenu u medicini. Najčešće se koristi za različite vrste implanata, kao kirurški konac, fiksator fraktura, te kao sustav za ciljano i kontrolirano oslobađanje lijekova. Kontrolirano oslobađanje lijekova postiglo bi se kapsuliranjem lijeka u PLA mikročestice koja bi putovala na točno određeno mjesto. Površinskom obradom PLA mikročestica može se utjecati na brzinu razgradnje tj. na oslobađanju kapsuliranog lijeka. Koristi se u tkivnom inženjerstvu posebno kod zacijeljivanja

kostiju. Kod primjene biorazgradivih implatata postoji mogućnost postupne razgradnje koji će spriječiti formiranje trajne šupljine na mjestu implatata [28].

Osim u području medicine, PLA ima i tehničku primjenu. Ima visoku čvrstoću i modul elastičnosti pa se može koristiti u proizvodnji različitih proizvoda. Obzirom na to da gotovo nema nikakvu štetnost, koristi se u pakiranju hrane i pića, poljoprivrednih folija i sl. Od PLA se također proizvode boce za vodu, čaše, plastične vrećice, potrošne dijelove u elektronici i sl. [28]. Uporaba PLA može se pronaći u velikim kompanijama poput FUJITSU (komponente za memoriju), Sony (slušalice i neke komponente mobilnih telefona), Toyota Motor Corporation (dijelovi rezervne gume te tepisi za aute) [28].

Elektrospredeni PLA materijali imaju najveću primjenu na području biomedicine, odnosno kod izrade nosača za uzgoj stanica tj. regeneraciju tkiva. U tom smislu elektrospredanje iz polimerne taline ima prednosti u odnosu na proizvodnju nosača s mikrovlaknima, odnosno mikroporama te visokim stupnjem poroznosti što posebno pogoduju adheziji, migraciji i rastu tkivnih stanica.

U istraživanju o hibridnom elektrosipredanju autori su proizveli strukturu nosača kombinacijom mikro i nano vlakana elektrospredanjem iz polimerne taline i otopine. Kemijski sastav nosača uključivao je PLA/PLA, Slika 18a i fibroin svile (SF)/PLA, Silka 18b, gdje su se mikrovlakna kod oba nosača ispredala iz PLA taline, dok su se nanovlakna ispredala iz PLA i SF otopine [29].



a)

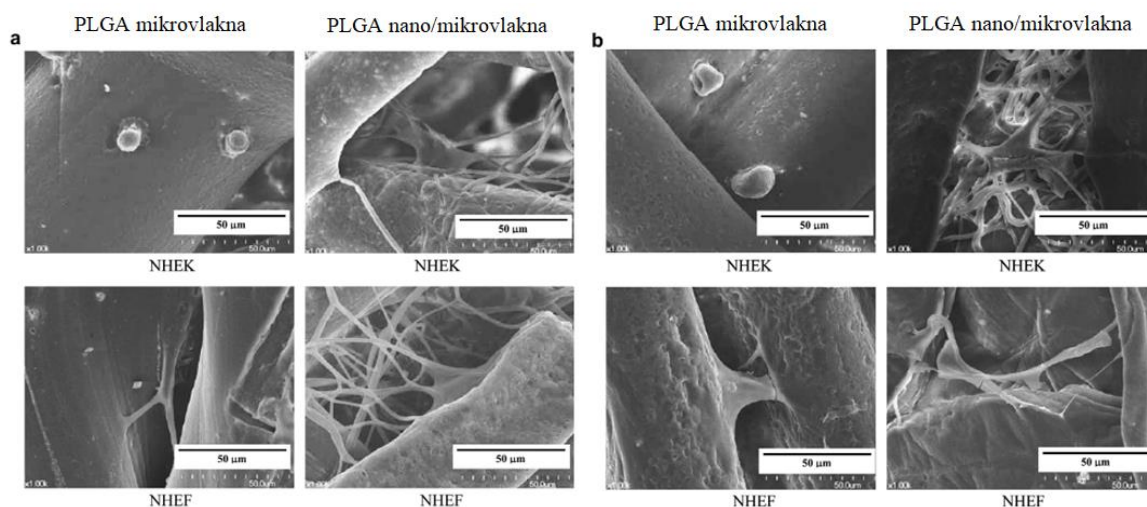
b)

**Slika 18.** Elektrospredeni hibridni materijali: a) PLA/PLA i b) SF/PLA [29].



Prosječni promjer PLA vlakana dobivenih iz taline bio je  $8.86 \pm 0.25 \mu\text{m}$ , dok Prosječni promjer PLA i SF vlakana dobivenih iz otopine bio je  $1260 \pm 230 \text{ nm}$ , odnosno  $820 \pm 240 \text{ nm}$ . Također, mehanička svojstva PLA mikrovlakana izuzetno su poboljšana uvođenjem određene količine nanovlakana. Površinska hidrofilnost i sadržaj polarnih skupina na površini PLA vlakana značajno su povećani nakon obrade plazmom u prisutnosti kisika ili plina amonijaka [29].

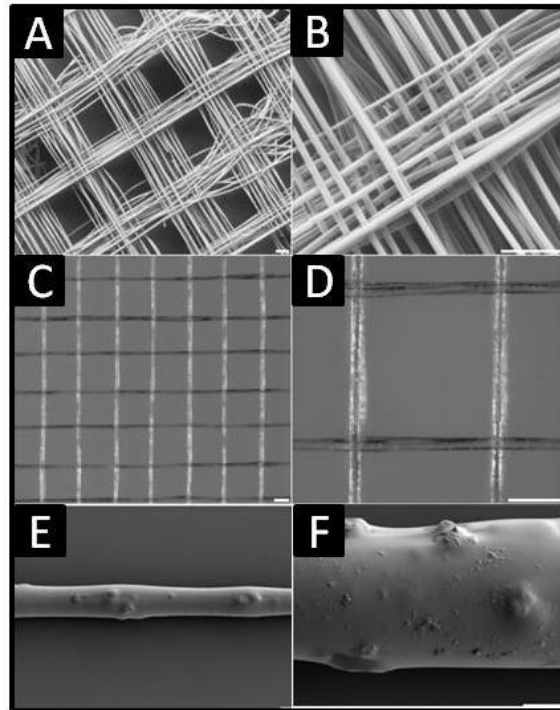
Hibridno elektroispredanje se također pokazala kao vrlo uspješnu metodu u proizvodnji 3D nano/mikro vlaknastih poli(laktid-koglikolid) (PLGA) nosača za uzgoj normalnih ljudskih epidermalnih keratinocita (*engl.* NHEK) i normalnih ljudskih epidermalnih fibroblasta (*engl.* NHEF), Slika 19. Prosječni promjer elektroispredanih mikro vlakana iz taline iznosio je  $28 \mu\text{m}$ , dok je kod elektroispredanih nano vlakana iz otopine iznosio  $530 \text{ nm}$ . Prema ovom istraživanju, ljudske su stanice pokazale nekoliko puta veću sposobnost adhezije i širenja na hibridnim nosačima u odnosu na mikrovlaknastih. Ovakva 3D organizacija strukture nosača pokazuje prednost u vođenju i rastu stanica tijekom obnove oštećenog tkiva [30].



**Slika 19.** Adhezija i rast NHEK i NHEF stanica na nano/mikro vlaknastim PLGA nosačima: (a) nakon 1 dana (b) nakon 3 dana od zasijavanja [30].

Za izradu nosača za regeneraciju koštanog tkiva provedeno je elektroispredanje mješavina i to iz triblok kopolimera na bazi PLA i polietilenglikola (PEG) tj. PLA-PEG-PLA i čistog PLA s dodatkom 45S5 biostakla (45 mas%  $\text{SiO}_2$ , 24.5 mas%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 24.5 mas%  $\text{CaO}$  i 6 mas%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), Slika 20. Morfologija vlakana elektroispredanih nosača dana je na Slici 20, gdje se može

vidjeti precizno polaganje filamenata, te čestice biostakla na površini mikrovlakana. Kompozitnim nosačima utvrđen je prosječan promjer mikrovlakana od  $31 \pm 2 \mu\text{m}$  [31].



**Slika 20.** Elektrospredeni materijali: A–B) PLA-PEG-PLA i C–F) PLA-PEG-PLA/PLA (10 mas%) s dodatkom 5 mas% 45S5 biostakla [31].



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio završnog rada obuhvaća: 1) izrada 2D modela u SEL generator, 2) optimiziranje procesnih parametara za odabrani polimer, 3) izrada elektroispredjenih materijala ciljanih geometrija i 4) ispitivanje vlačnih svojstava izrađenih materijala.

#### 3.1. Materijal i metode rada

Material korišten za izradu uzoraka ovog završnog rada jest polilaktid (PLA). Dobiven je iz prirodnih resursa te značajno smanjuje tragove ugljika u usporedbi sa drugom uljno baznom plastikom. Komercijalni naziv PLA je Luminy® L175, Slika 21, to je homopolimer visoke točke taljenja, visoke viskoznosti, pogodan za ekstruziju filmova, za termoformiranje ili ispredanje vlakana. U usporedbi sa standardnim PLA, ovaj homopolimer polilaktida ima veće talište i povećanu brzinu kristalizacije. Kao rezultat, spojevi koji sadrže homopolimere PLA pogodni su za proizvodnju polukristalnih dijelova koji pokazuju višu temperaturnu otpornost. Proizvođač Luminy® L175 je Total Corbion PLA. Gustoća polilaktida je  $1.24 \text{ g/cm}^3$  [32].



Slika 21. Polilaktid (PLA) [32].

Elektroispredanje iz polilaktida provedeno je na uređaju Spraybase® AS-1204-000-01; Avectas Ltd., Irska, Slika 13, u sklopu Zavoda za temeljne prirodne i tehničke znanosti na Sveučilištu u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet.

Uređaj za elektroispredanje iz polimerne taline, Slika 22, sastoji se od sljedećih komponenti: 1) izvor visokog napona (električni napon do 20 kV), 2) glava sa spremnikom za taljenje polimera i mogućnošću gibanja po osi Z, 3) sustav grijanja (temperatura do 250 °C), 4) zračni kompresor za istiskivanje polimera (tlak do 5 bara), 5) kolektor u obliku metalne ravne ploče s mogućnošću gibanja po osi X i Y i dodatnim grijanjem i 6) zaštitna komora.



**Slika 22.** Uređaj za elektroispredanje iz polimerne taline, Spraybase®.

Rad na uređaju za elektroispredanje iz polimerne taline sastoji se od nekoliko faza. U prvoj fazi rada provodi se izrada 2D modela u programu “SEL program generator”, nakon čega slijedi generiranje programa i tablica s koordinatama putanje kolektora u MSEL kontrolnom sustavu, koji ujedno i služi za upravljanje uređaja. Podešavanje procesnih parametara, Slika 23, temelji se na vizualnoj detekciji stabilnosti polimernog mlaza kao i putanji odnosno pozicioniranju filamenata na kolektor.

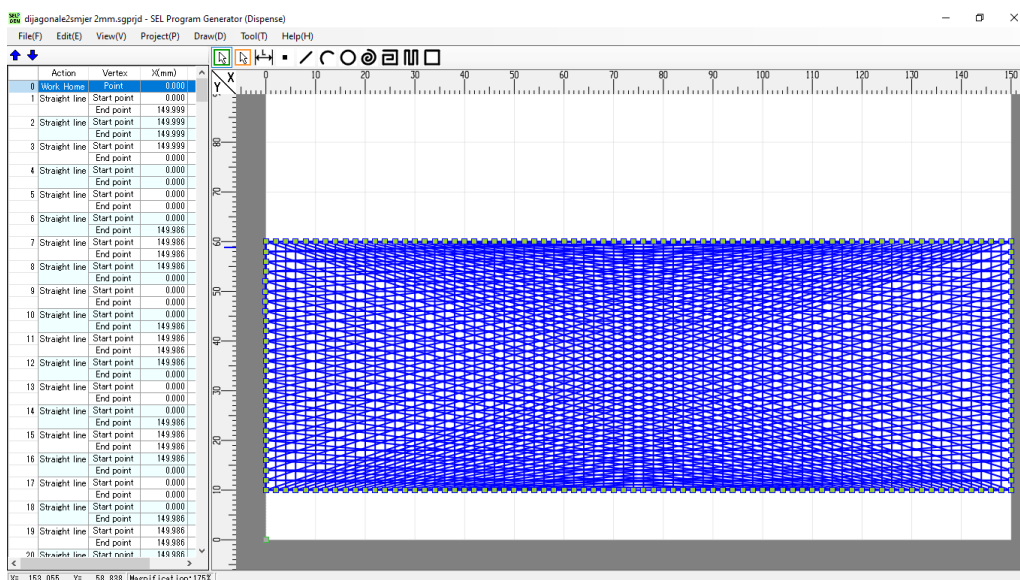


**Slika 23.** Ploča za podešavanje procesnih parametara.

Optimiziranje procesnih parametara odnosi se na električni napon, temperaturu taljenja, tlak zraka te udaljenosti glave s spremnikom polimera od kolektora. Optimizaciji prethode podešavanja brzine gibanja kolektora, visine glave od kolektora, broj ciklusa elektroispredanja (broj slojeva) i punjenje spremnika s granulama polimera. Maksimalna količina polimera u spremniku iznosi 5 g, a promjer korištene mlaznice iznosi 0.25 mm.

### 3.1.1. Dizajn 2D modela u SEL generatoru

Izrada 2D modela provodi se u programu „SEL generator“ koji je jednostavna verzija CAD sustava, a dolazi u sklopu programskog paketa samog uređaja za elektroispredanje iz taline. Rad u SEL generatoru provodi se na radnoj površini prikazanoj s osi X/Y, dok dizajn 2D modela omogućen je pomoću trake s alatima, koja se nalazi iznad radne površine i na kojoj se nalaze osnovni geometrijski oblici, Slika 15. S lijeve strane radne površine nalaze se tablice s prikazom redoslijeda radnji tj. koordinate putanja kolektora koje se u programu generiraju u obliku naredbi. Na Slici 24 također dan je primjer 2D modela u plavoj boji.



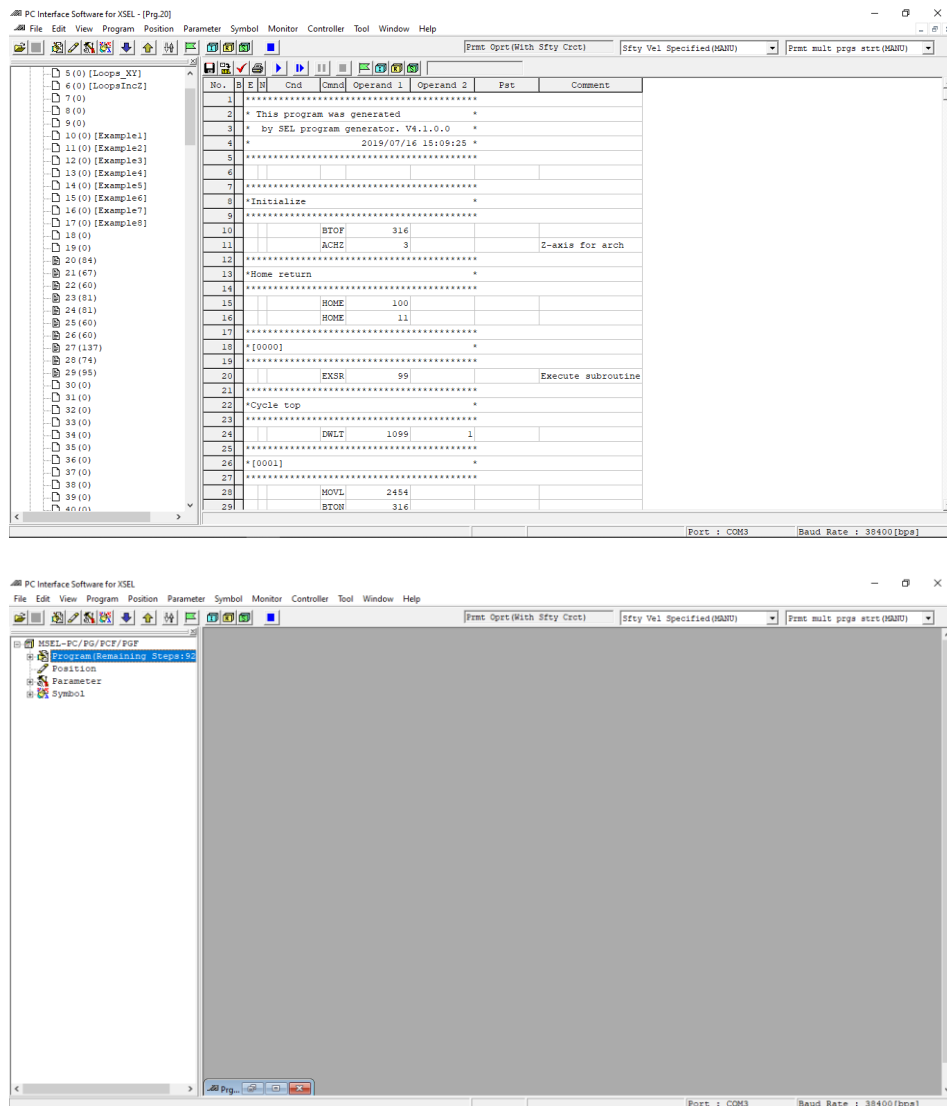
Slika 24. Prikaz sučelja SEL generatora te primjer 2D modela.

Pri samoj izradi 2D modela izuzetno je važno isplanirati putanju kolektora od početka do kraja, kako bi se izbjegao tzv. „prazan hod“ tj. putanju (isprekidana linija) koju će glava proći

između zadanih koordinata te će narušiti ciljni izgled materijala obzirom da uređaj nema mogućnost zaustavljanja protoka polimera tijekom prijelaza. Nakon izrade 2D modela vrši se pohranjivanje tj. generiranje istog u tri zasebne datoteke: “project”, “programme“ i “position“, dok se datoteke „programme“ i „position“ dalje uvode u MSEL kontrolni sustav.

### 3.1.2. Pokretanje uređaja uz pomoć MSEL kontrolnog sustava

MSEL kontrolni sustav omogućava direktnu komunikaciju između SEL generatora i uređaja za elektroispredanje iz polimerne taline.

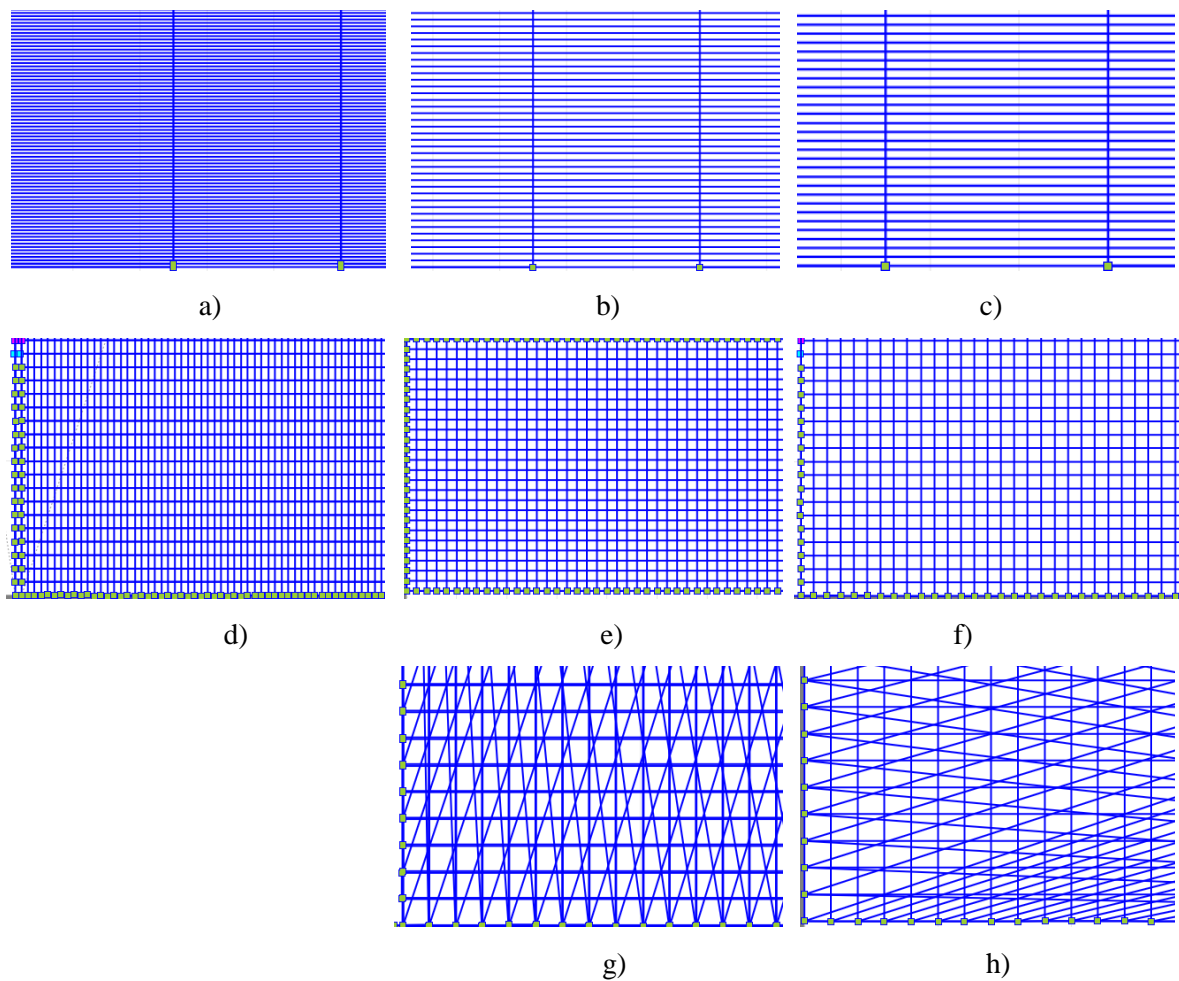


Slika 25. Sučelje MSEL kontrolnog sustava.

Rad u ovom sustavu obuhvaća uvođenje datoteka iz SEL generatora i to najprije datoteku „programme“, a onda i datoteku „position“, pri čemu se mora voditi računa o praznim mjestima unutar sustava tijekom ispisivanja naredbi odnosno koordinate putanje kolektora. Za podešavanje udaljenosti glave od kolektora također posebno se uvode datoteke „programme“ i „position“ kako bi se definirala i putanja glave po Z osi do ciljane visine. Na Slici 25 dano je sučelje MSEL kontrolnog sustava.

### 3.2. Geometrija 2D modela

Izrađeni elektroispredeni materijali na bazi PLA imaju dimenzije od 50 x 150 mm, a njihova struktura temelji se na geometriji 2D modela, Slika 26.



**Slika 26.** 2D modeli (model 1 - a, b, c, model 2 - d, e, f, model 3 - g, h) elektroispredeneh PLA materijala različite geometrije.

2D modeli podijeljeni su u tri skupine prema pozicioniranju/rasporedu filamenata koji unutar svake skupine imaju različitu međusobnu udaljenost od 0,5, 1 i 2 mm. Pozicioniranje filamenata u prvoj skupini je vertikalno, u drugoj skupini filamenti su raspoređeni vertikalno i poprečno (pod kutom od 90°), dok su u trećoj skupini filamenti raspoređeni vertikalno, poprečno i pod kutom manjim od 90°. U prvoj skupini uzorci su dodatno ojačani s pet poprečnih filamenata, kako bi se lakše provela evaluacija mehaničkih svojstava materijala. U Tablici 1 dani su raspored i gustoća filamenata ili njihova međusobna udaljenost unutar svakoj skupini 2D modela. Kod treće skupine uzoraka raspored filamenata pod kutom manjim od 90° ide u dva smjera ili dijagonalno odnosno sa lijeve i sa desne strane uzorka. Zbog kompleksnije geometrije ovog 2D modela u ovoj skupini izostavljena je gustoća filamenata od 0,50 mm, Tablica 1.

Obzirom da zrak koji služi za istiskivanje polimerne taline iz spremnika glave ima različiti utjecaj na stabilnost i pozicioniranje filamenata, u ovisnosti o tlaku zraka ali i o količini materijala/polimera unutar spremnika, kod ispitivanja mehaničkih svojstava materijala korišteni su uzorci koji se ispredaju nakon smanjenja polimera unutar spremnika glave (količina polimera ispod 5 g). Do ovog zapažanja se došlo obzirom da je utvrđen utjecaj na mehanička svojstva elektroispređenog materijala, odnosno zabilježeno je da na mehanička svojstva materijala utječe i vrijeme ispredanja materijala, tj. u trenutku kada je spremnik u potpunosti napunjen s 5 g PLA ili nakon određenog istiskivanja polimerne taline dobivaju se materijali koji različito podnose vlačno naprezanje.

**Tablica 1.** Raspored i gustoća filamenata unutar tri skupine 2D modela

|                     | Skupina I                         | Skupina II                       | Skupina III                                       |
|---------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---|
| Raspored filamenata | vertikalno uz poprečnim ojačanjem | vertikalno/poprečno (kut od 90°) | vertikalno/poprečno /pod kutom (kut manji od 90°) |
|                     | 0,5 mm                            | 0,5 mm                           | /   |
| Gustoća filamenata  | 1 mm                              | 1 mm                             | 1 mm  |
|                     | 2 mm                              | 2 mm                             | 2 mm  |

### 3.3. Optimizacija procesnih parametara

Prije početka izrade uzoraka, potrebno je podesiti procesne parametre elektroispredanja, tj. temperaturu taljenja, tlak zraka, električni napon te udaljenost glave od kolektora. Temperaturu glave potrebno je podesiti na veću temperaturu od temperature taljenja polimera. Kako je PLA biorazgradivi polimer koji se tali na temperaturi od 175 °C, optimalna temperatura obrade PLA podešava se na 200 °C, dok je temperatura mlaznice posljedično iznosila 203-204 °C. Tlak zraka za istiskivanje polimera podešava se u ovisnosti o vrsti polimera, a za PLA bio je u rasponu od 11,328-1,430 bara. Tlak zračnog kompresora podešen je na optimalnih 5 bara. Raspon električnog napona za PLA bio je 11,23-11,59 kV. Udaljenost glave od kolektora regulira se u MSEL kontrolnom sustavu. Glava se kreće po Z osi te je kod svih skupina uzoraka iznosila do 1,2 cm. U Tablici 2 dani su vrijednosti procesnih parametara prema skupini uzoraka.

**Tablica 2.** Procesni parametri kod elektroispredanja

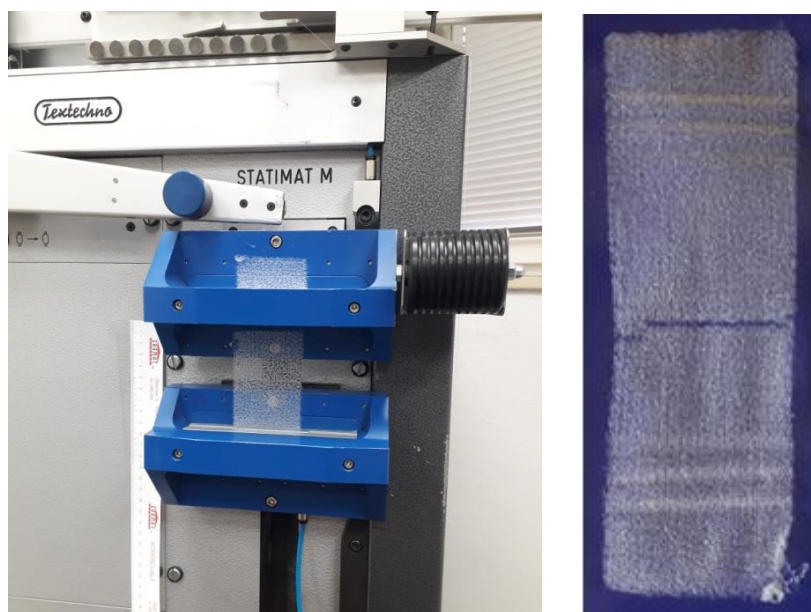
| Procesni parametri                 | Skupina I | Skupina II    | Skupina III |
|------------------------------------|-----------|---------------|-------------|
| Temperatura taljenja (°C)          | 200       | 200           | 200         |
| Tlak zraka (Bar)                   | 11,328    | 11,320-11,343 | 11,328      |
| Električni napon (kV)              | 11,49     | 11,39-11,59   | 11,23       |
| Udaljenost glave od kolektora (cm) | 1-1,2     | 1-1,2         | 1-1,2       |

### 3.4. Metode karakterizacije

U ovom radu glavni cilj bio je utvrditi utjecaj geometrije elektroispredanih materijala na njihova mehanička svojstva odnosno vlačnu čvrstoću. Prema tome materijalima je najprije određena debljina te su kasnije ispitivani na dinamometru tj. izloženi su vlačnom opterećenju. Materijali su najprije slikani mikroskopom Dino Caprute 2.0. s povećanjem od 60 x. Debljina uzoraka je mjerena digitalnim mikrometrom, Digi Micrometer Mitutoyo te je prikazana kao prosječna vrijednost nasumičnih mjerenja (ukupno 3-6).

### 3.4.1. Test vlačnog istezanja elektroispređenih materijala

Za ispitivanje mehaničkog ponašanja elektroispređenih materijala pri vlačnom rastezanju materijali su ispitivani na dinamometru Statimat M tvrtke Textechno, Slika 27. Uvjeti pri vlačnom naprezanju su: brzina istezanja od 25 mm/min, udaljenost između stezaljki od 75 mm, te maksimalna sila od 100 N. Uzorci su testirani 3 puta s dimenzijama od 50 x 150 mm. Dinamometar radi po principu konstantne brzine istezanja s rasponom od 3 do 10000 mm/min. Ispitivanje se vrši pomoću dvije pneumatski aktivirane stezaljke od kojih je gornja statična, a donja pričvršćena na klizač za rastezanje.

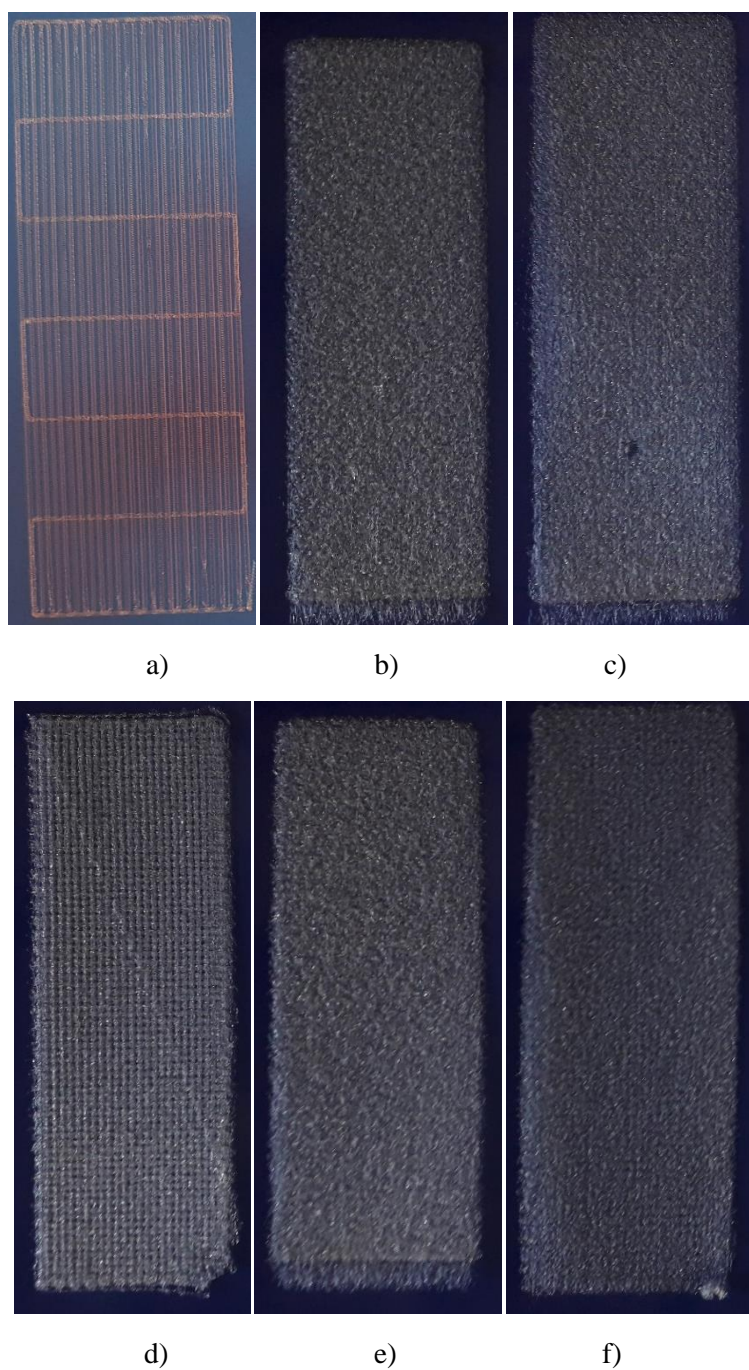


**Slika 27.** Vlačni test: a) Dinamometar Statimat M i b) elektroispređeni PLA nakon testiranja.



#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

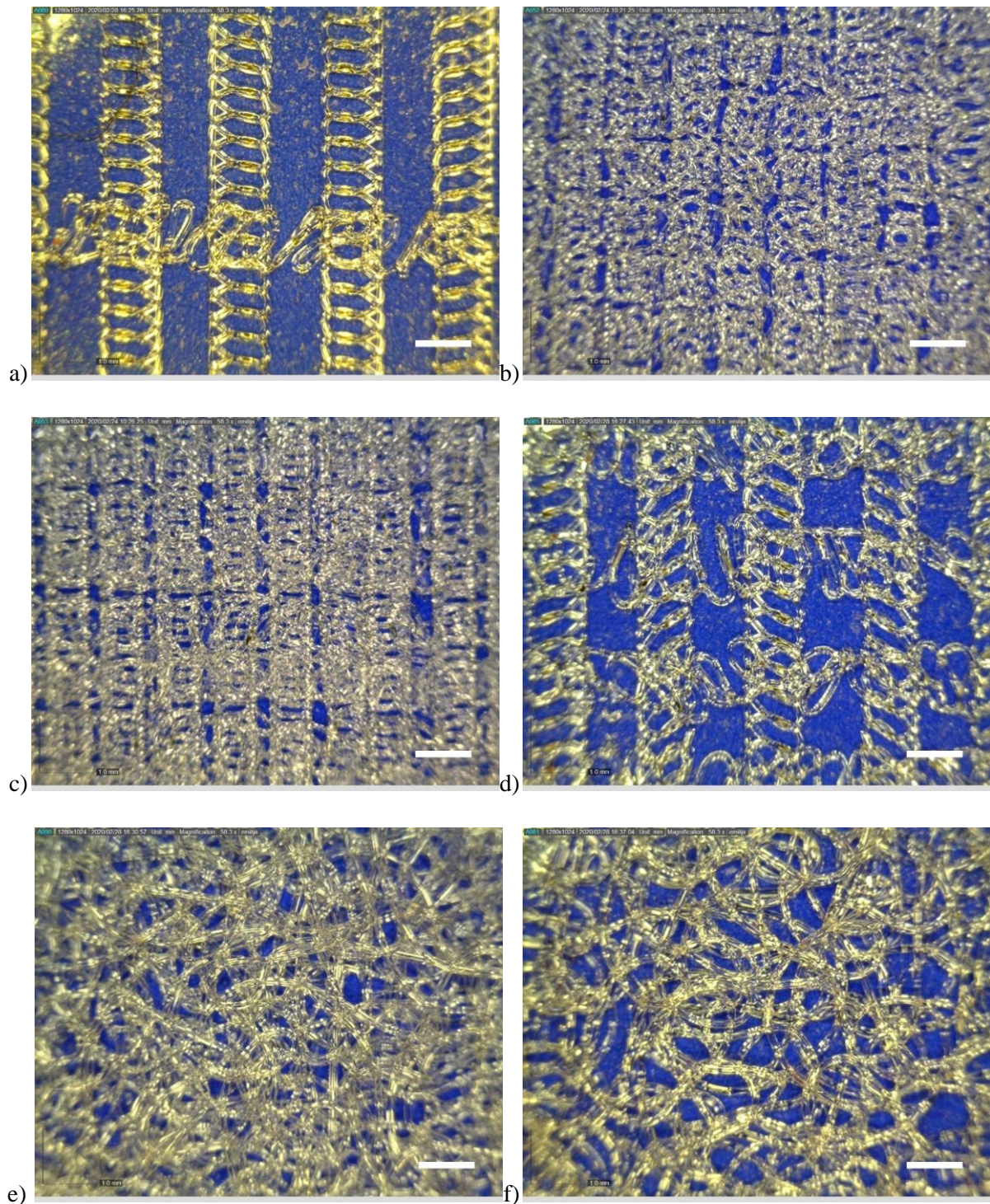
U nastavku su prikazani rezultati rada koji se odnose na izgled i debljinu elektroispredenih PLA materijala, morfologiju vlakana te mehaničkih svojstava materijala pri vlačnom istezanju. Na Slici 28. dane su fotografije elektroispredenih PLA materijala.



**Slika 28.** Fotografije elektroispredenih PLA materijala: a) skupina I – 2 mm, b) skupina II – 0,5 mm, c) skupina II – 1 mm, d) skupina II – 2 mm, e) skupina III – 1 mm, f) skupina III – 2 mm.

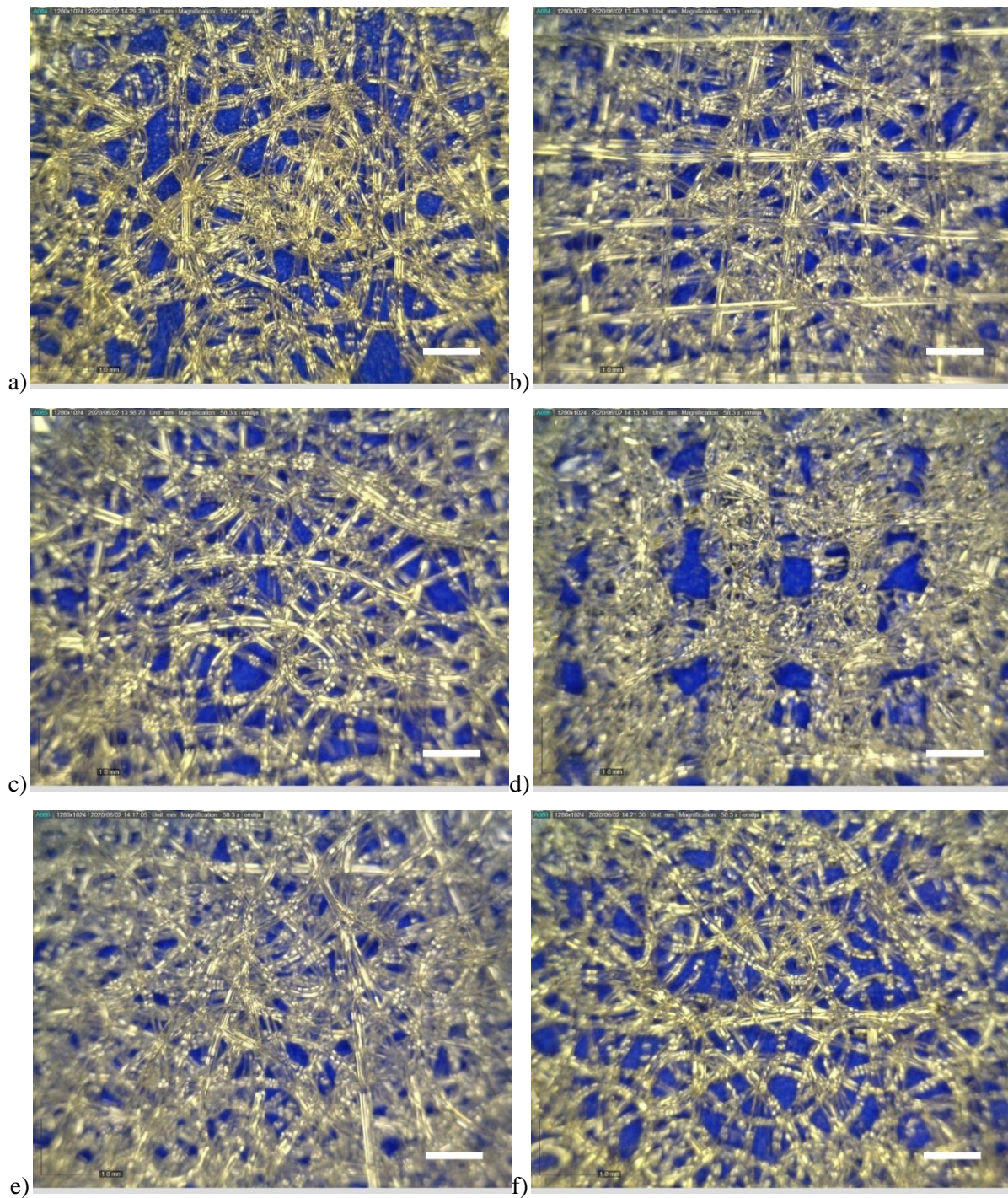


Na Slici 29. i Slici 30 dane su mikroskopske slike elektroispređenih PLA materijala. PLA materijali na Slici 29 ispređeni su u jednom sloju, dok su PLA materijali na Slici 30 ispređeni u šest slojeva.



**Slika 29.** Mikroskopske slike elektroispređenih PLA materijala (jedan sloj) : a) skupina I – 2 mm, b) skupina II – 0,5 mm, c) skupina II – 1 mm, d) skupina II – 2 mm, e) skupina III – 1 mm, f) skupina III – 2 mm, skala 1 mm.





**Slika 30.** Mikroskopske slike elektrospredenih PLA materijala (šest slojeva): a) skupina I – 2 mm, b) skupina II – 0,5 mm, c) skupina II – 1 mm, d) skupina II – 2 mm, e) skupina III – 1 mm, f) skupina III – 2 mm, skala 1 mm.

**Tablica 3:** Debljina (mm) elektroispređenih PLA materijala

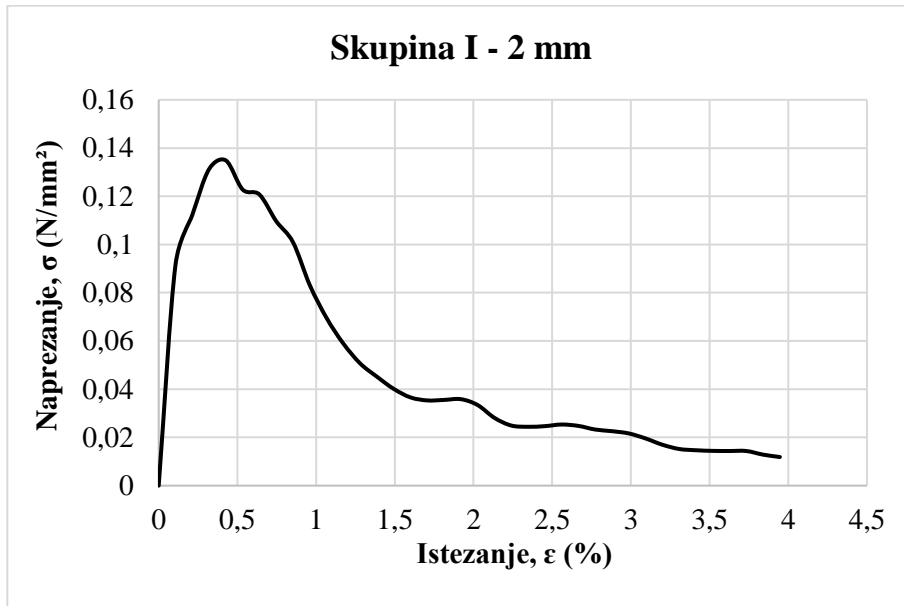
| Gustoća filamenata | 0,5 mm            | 1 mm              | 2 mm              |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Skupina I          | -                 | -                 | $0,782 \pm 0,018$ |
| Skupina II         | $1,257 \pm 0,304$ | $0,708 \pm 0,097$ | $1,035 \pm 0,079$ |
| Skupina III        | -                 | $1,222 \pm 0,181$ | $0,680 \pm 0,065$ |

U tablici 3 dane su prosječne izmjerene debljine elektroispređenih PLA materijala. PLA materijali su elektroispređeni u tri osnovne geometrije, dok se kod svake geometrije materijali međusobno razlikuju prema udaljenosti između filamenata. Na fotografijama, Slika 28, teže se uočava struktura materijala, dok se kod mikroskopskih slika, Slika 29 i Slika 30 jasnije može vidjeti oblik filamenata, pa i donekle njihov raspored. Geometrija se najbolje uočava kod materijala elektroispređenih u jednom ciklusu i to kod najveće udaljenosti filamenata od 2 mm, Slika 29 c i f. Kod skupine III struktura je teže uočljiva zbog preklapanja filamenata obzirom na pozicioniranje istih pod kutom od  $90^\circ$ , ali i dijagonalno. Općenito filament se ispredaju u obliku lančića, a razlog tome je jačina električnog polja tj. maksimalna dozvoljena vrijednost električnog napona na uređaju, koja trenutno iznosi 12 kV. Kod većeg električnog napona pretpostavlja se da bi došlo do većeg istezanja polimerne taline te samim time i do elektroispređanja ravnih filamenata.

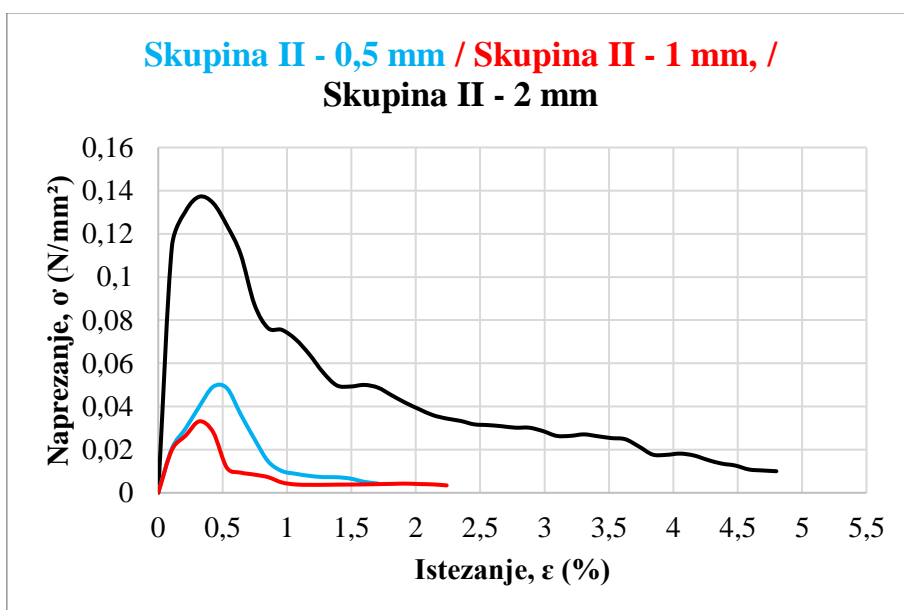
U rezultatima su prikazane prosječne vrijednosti debljina materijala elektroispređenih u dva ciklusa, jer samo kod ovih materijala je proveden vlačni test. Materijali ispređeni u jednom ciklusu nisu pokazali izdržljivost provedbe vlačnog testa. Iako elektroispređeni materijali nisu pokazali trend u vrijednostima debljina, može se uočiti da je najveća debljina ( $1,257 \pm 0,304$  mm) izmjerena kod uzoraka skupine II, i to kod najmanje udaljenosti filamenata od 0,50 mm. Nešto manja debljina od  $1,222 \pm 0,181$  mm je izmjerena i kod uzoraka skupine III, i to kod udaljenosti filamenata od 1 mm. Ovi rezultati proizlaze iz najmanje udaljenosti filamenata kod skupine II tj. preklapanja filamenata zbog njihovog oblika, odnosno u slučaju III skupine materijala zbog većeg naslojavanja filamenata i to vodoravno, vertikalno i dijagonalno.

#### 4.1. Vlačni test

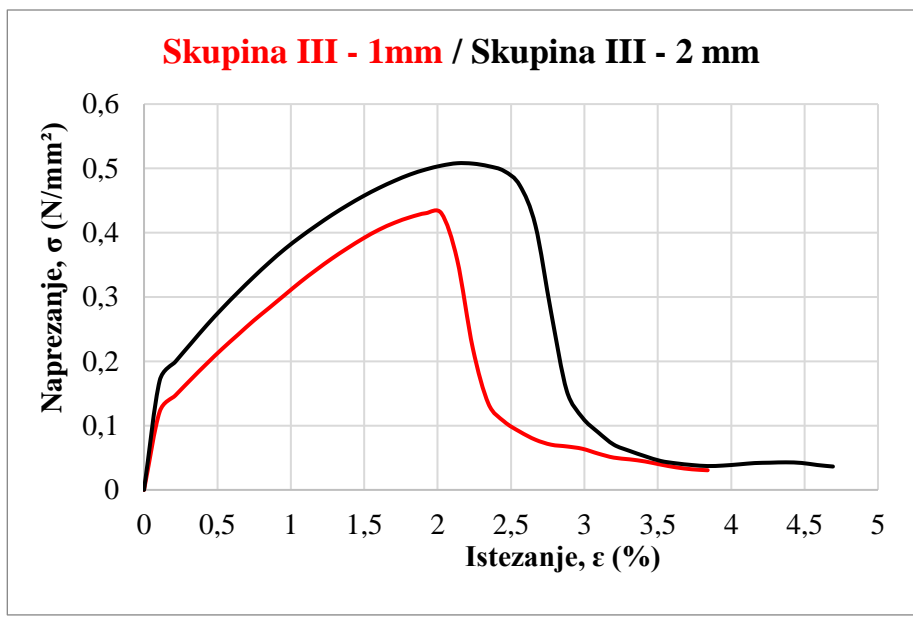
Na Slikama 31 do 33 prikazane su krivulje naprezanje-istezanje kod vlačnog testa elektroisprednih PLA materijala iz skupine I, II I III s naznačenom odgovarajućom udaljenošću između filamenata u strukturi materijala.



Slika 31. Krivulja naprezanje-istezanje kod vlačnog testa PLA materijala iz skupine I.

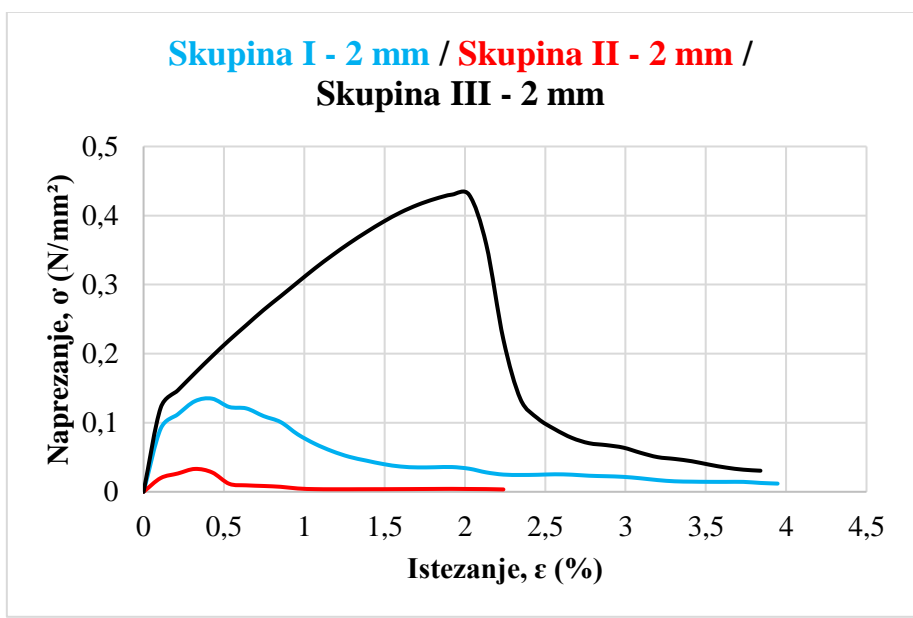


Slika 32. Krivulje naprezanje-istezanje kod vlačnog testa PLA materijala iz skupine II.

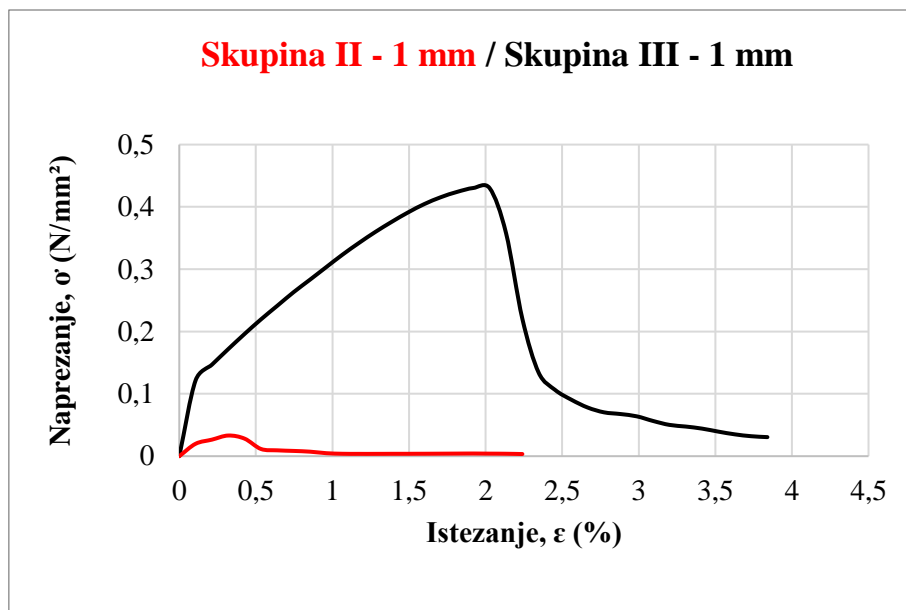


Slika 33. Krivulje naprezanje-istezanje kod vlačnog testa PLA materijala iz skupine III.

Također prikazana je usporedba krivulja naprezanje-istezanje između skupina i to za udaljenost filamenata od 1 i 2 mm, Slike 34 i 35.



Slika 34. Krivulje naprezanje-istezanje kod vlačnog testa PLA materijala iz skupine I, II i III – 2 mm.



**Slika 35.** Krivulje naprezanje-istezanje kod vlačnog testa PLA materijala iz skupine II i III – 1 mm.

U Tablici 4 su prikazani rezultati vlačnog testa uključujući, maksimalnu izmjerenu silu,  $F$  (N), istežanje pri maksimalnog sili,  $\epsilon$  (%) te vlačnu čvrstoću  $\sigma$  (N/mm<sup>2</sup>) elektroispredenih PLA materijala.

**Tablica 4:** Maksimalna sila, istežanje pri maksimalnoj sili i vlačna čvrstoća elektroispredenih PLA materijala.

| <b>Elektroispredeni PLA materijali</b> | <b>Udaljenost filamenata</b> | <b>F (N)</b>   | <b><math>\epsilon</math> (%)</b> | <b><math>\sigma</math> (N/mm<sup>2</sup>)</b> |
|--|------------------------------|----------------|----------------------------------|---|
| <b>Skupina I</b>                       | 2 mm                         | 5,380          | 0,370                            | 0,138   |
|  | 0,5 mm                       | 3,220          | 0,480                            | 0,051   |
| <b>Skupina II</b>                      | 1 mm                         | 4,74 ± 0,433   | 0,373 ± 0,920                    | 0,134 ± 0,012                                 |
|  | 2 mm                         | 1,583 ± 0,231  | 0,265 ± 0,170                    | 0,031 ± 0,004                                 |
| <b>Skupina III</b>                     | 1 mm                         | 18,953 ± 6,607 | 1,333 ± 0,631                    | 0,310 ± 0,108                                 |
|  | 2 mm                         | 9,066 ± 5,877  | 1,036 ± 0,700                    | 0,267 ± 0,173                                 |

Kada se promatra mehaničko ponašanje elektroispredenih PLA materijala unutar svake skupine tj. skupine II i III, općenito se može zaključiti da se povećanjem udaljenosti između filamenata smanjuju maksimalna sila, odgovarajuće istežanje pri toj sili te vlačna čvrstoća, uz

iznimak kod skupine II, gdje je najveća vlačna čvrstoća od  $0,134 \pm 0,012$  N/mm<sup>2</sup> uočena kod materijala s udaljenošću filamenata od 1 mm. Ovakav rezultat je za očekivati obzirom da veća udaljenost filamenata rezultira rahlijom strukturom pa samim time i manjom izdržljivošću materijala. U konačnici zaključuje se da veća gustoća filamenata daje veću vlačnu čvrstoću, ali i deformaciju. Kako bi se utvrdio utjecaj geometrije na mehanička svojstva elektroispredenih PLA materijala onda se uspoređuju rezultati između skupina ali s istom gustoćom filamenata. Tako je kod skupina I, II i III (gustoća filamenata 2 mm) utvrđeno da najveću vlačnu čvrstoću pokazuju materijali sa strukturom modela 3, obzirom na veći broj elektroispredenih slojeva, tj. pozicioniranjem filamenata vodoravno, vertikalno i dijagonalno. Isti trend je uočen i kod usporedbe vlačne čvrstoće između materijala skupine II i III s gustoćom filamenata od 1 mm. U konačnici se može zaključiti da kod kompleksnijih struktura elektroispredenih materijala, zbog većeg broja naslojenih filamenata te pozicioniranje istih u više smjerova materijali rezultiraju s poboljšanjem mehaničkih svojstava.

Valja napomenuti da je PLA polimer koji sam po sebi nema dobra mehanička svojstva te je primjerenije da se elektroispreda u mješavini sa drugim polimerima ili s određenim dodacima poput metalo-oksidnih čestica i sl. Upravo zbog toga su nekih od izrađenih materijala imali prekid u stezaljki ili vrlo blizu njih, tj. zbog previsoke krtosti PLA polimera. Saznanja ovog završnog rada će svakako pomoći u daljnjoj izradi čvršćih biokompatibilnih materijala ciljane geometrije s potencijalom primjenom u biomedicini.



## 5. ZAKLJUČAK

Tehnika elektroispredanja iz polimerne taline postaje popularna u novije vrijeme, a prednosti u odnosu na tehniku elektroispredanja iz polimerne otopine uključuju: ekološki prihvatljive uvjete proizvodnje, mogućnosti proizvodnje materijala ciljanih geometrija te proizvodnju mikrovlakana, što je poglavito poželjno na području biomedicine. U ovom su radu proizvedeni mikrovlaknasti materijali iz taline polilaktida (PLA) uz detaljan opis dizajna 2D modela za izradu tri skupine materijala različitih geometrija odnosno gustoće filamenata. U prvoj skupini filamenti su pozicionirani vertikalno uz ojačanje od nekoliko poprečnih filamenata. U drugoj skupini filamenti su raspoređeni vertikalno i poprečno (pod kutom od 90°), dok su u trećoj skupini filamenti raspoređeni vertikalno, poprečno i dijagonalno. Gustoća filamenata iznosila je 0,5, 1 i 2 mm. Glavni cilj rada vezan je uz utjecaj geometrije i gustoću filamenata na vlačnu čvrstoću materijala. Ispitivanjem vlačnog istezanja PLA materijala utvrđeno je: 1) da se povećanjem udaljenosti između filamenata smanjuju maksimalna sila, odgovarajuće istezanje pri toj sili te vlačna čvrstoća, odnosno da veća gustoća filamenata daje veću vlačnu čvrstoću, ali i deformaciju; 2) najveću vlačnu čvrstoću pokazuju materijali sa strukturom modela 3 (usporedbe skupina s gustoćom filamenata od 2 mm, ali i 1 mm), obzirom na veći broj elektroispredanih slojeva, tj. pozicioniranjem filamenata vodoravno, vertikalno i dijagonalno; 3) najveću vlačnu čvrstoću od  $0,310 \pm 0,108$  N/mm<sup>2</sup> su pokazali PLA materijali treće skupine s gustoćom filamenata od 1 mm; 4) elektroispredani materijali imaju bolja mehanička svojstva u slučaju kompleksnije strukture odnosno većeg broja naslojenih filamenata ili pozicioniranja istih u više smjerova.

## 6. LITERATURA

1. Tang, B.Z. *Electrospinning: principles, practice and possibilities*; Royal Society of Chemistry: 2015.
2. Nazari, T.; Garmabi, H.: The effects of processing parameters on the morphology of PLA/PEG melt electrospun fibers, *Polymer International*, **67** (2018) 178-188.
3. Dalton, P.D.; Grafahrend, D.; Klinkhammer, K.; Klee, D.; Möller, M.: Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations, *Polymer*, **48** (2007) 6823-6833.
4. Robinson, T.M.; Hutmacher, D.W.; Dalton, P.D.: The next frontier in melt electrospinning: taming the jet, *Advanced Functional Materials*, **29** (2019) 1904664.
5. Dalton, P.D.; Klinkhammer, K.; Salber, J.; Klee, D.; Möller, M.: Direct in vitro electrospinning with polymer melts, *Biomacromolecules*, **7** (2006) 686-690.
6. Bhushan, B. *Encyclopedia of nanotechnology*; Springer Dordrecht, Netherlands: 2012.
7. Zdraveva, E.; Magovac, E.; Mijović, B.: Elektroispredanje–značajna tehnika 21. stoljeća, *Tekstil: časopis za tekstilnu tehnologiju i konfekciju*, **65** (2016) 397-409.
8. Doustgani, A.; Ahmadi, E.: Melt electrospinning process optimization of polylactic acid nanofibers, *Journal of Industrial Textiles*, **45** (2016) 626-634.
9. Hochleitner, G.; Youssef, A.; Hrynevich, A.; Haigh, J.N.; Jungst, T.; Groll, J.; Dalton, P.D.: Fibre pulsing during melt electrospinning writing, *BioNanoMaterials*, **17** (2016) 159-171.
10. Zhmayev, E.; Cho, D.; Joo, Y.L.: Modeling of melt electrospinning for semi-crystalline polymers, *Polymer*, **51** (2010) 274-290.
11. Lyons, J.; Li, C.; Ko, F.: Melt-electrospinning part I: processing parameters and geometric properties, *Polymer*, **45** (2004) 7597-7603.
12. Brown, T.D.; Dalton, P.D.; Hutmacher, D.W.: Melt electrospinning today: An opportune time for an emerging polymer process, *Progress in Polymer Science*, **56** (2016) 116-166.
13. Bubakir, M.; Li, H.; Barhoum, A.; Yang, Y.: Advances in melt electrospinning technique, *Handbook of Nanofibers*; Barhoum, A., Bechelany, M., Makhlouf, AH, Eds, (2018) 1-30.
14. Ogata, N.; Shimada, N.; Yamaguchi, S.; Nakane, K.; Ogihara, T.: Melt-electrospinning of poly (ethylene terephthalate) and polyalirite, *Journal of Applied Polymer Science*, **105** (2007) 1127-1132.

15. Ogata, N.; Lu, G.; Iwata, T.; Yamaguchi, S.; Nakane, K.; Ogihara, T.: Effects of ethylene content of poly (ethylene-co-vinyl alcohol) on diameter of fibers produced by melt-electrospinning, *Journal of applied polymer science*, **104** (2007) 1368-1375.
16. Li, H.; Chen, H.; Zhong, X.; Wu, W.; Ding, Y.; Yang, W.: Interjet distance in needleless melt differential electrospinning with umbellate nozzles, *Journal of Applied Polymer Science*, **131** (2014) 8 pages.
17. Rangkupan, R.; Reneker, D.H.: Electrospinning Process of Molten Polypropylene in Vacuum, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, **12** (2003) 81-87.
18. Detta, N.; Brown, T.D.; Edin, F.K.; Albrecht, K.; Chiellini, F.; Chiellini, E.; Dalton, P.D.; Hutmacher, D.W.: Melt electrospinning of polycaprolactone and its blends with poly (ethylene glycol), *Polymer international*, **59** (2010) 1558-1562.
19. Komarek, M.; Martinova, L.: Design and evaluation of melt-electrospinning electrodes, In *Proceedings of the 2nd NANOCON International Conference*, 12.-14.10.2010.; 72-77.
20. Fang, J.; Zhang, L.; Sutton, D.; Wang, X.; Lin, T.: Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres, *Journal of nanomaterials*, **2012** (2012) 9 pages.
21. Qin, Y.; Cheng, L.; Zhang, Y.; Chen, X.; Wang, X.; He, X.; Yang, W.; An, Y.; Li, H.: Efficient preparation of poly (lactic acid) nanofibers by melt differential electrospinning with addition of acetyl tributyl citrate, *Journal of Applied Polymer Science*, **135** (2018) 46554.
22. Li, Y.-M.; Wang, X.-X.; Yu, S.-X.; Zhao, Y.-T.; Yan, X.; Zheng, J.; Yu, M.; Yan, S.-Y.; Long, Y.-Z.: Bubble Melt Electrospinning for Production of Polymer Microfibers, *Polymers*, **10** (2018) 1246.
23. Yu, S.-X.; Zheng, J.; Yan, X.; Wang, X.-X.; Nie, G.-D.; Tan, Y.-Q.; Zhang, J.; Sui, K.-Y.; Long, Y.-Z.: Morphology control of PLA microfibers and spheres via melt electrospinning, *Materials Research Express*, **5** (2018) 045019.
24. Zaiss, S.; Brown, T.D.; Reichert, J.C.; Berner, A.: Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) scaffolds fabricated by melt electrospinning for bone tissue engineering, *Materials*, **9** (2016) 232.
25. Dalton, P.D.; Vaquette, C.; Farrugia, B.L.; Dargaville, T.R.; Brown, T.D.; Hutmacher, D.W.: Electrospinning and additive manufacturing: converging technologies, *Biomaterials Science*, **1** (2013) 171-185.

26. Eichholz, K.; Hoey, D.A.: Melt electrowritten scaffolds with bone-inspired fibrous and mineral architectures to enhance BMP2 delivery and human MSC osteogenesis, bioRxiv, (2019) 734855.
27. Ristić, I.; Nikolić, L.; Cakić, S.M.; Radičević, R.Ž.; Pilić, B.M.; Budinski-Simendić, J.K.: Poli (laktid): Dostignuća i perspektive, *Savremene tehnologije*, **1** (2012) 67-77.
28. Garlotta, D.: A literature review of poly (lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, **9** (2001) 63-84.
29. Yoon, Y.I.; Park, K.E.; Lee, S.J.; Park, W.H.: Fabrication of microfibrinous and nano-/microfibrinous scaffolds: Melt and hybrid electrospinning and surface modification of poly (L-lactic acid) with plasticizer, *BioMed Research International*, **2013** (2013) 10 pages.
30. Kim, S.J.; Park, W.H.; Min, B.-M.: Fabrication and characterization of 3-dimensional PLGA nanofiber/microfiber composite scaffolds, *Polymer*, **51** (2010) 1320-1327.
31. Hochleitner, G.; Kessler, M.; Schmitz, M.; Boccaccini, A.R.; Teßmar, J.; Groll, J.: Melt electrospinning writing of defined scaffolds using polylactide-poly (ethylene glycol) blends with 45S5 bioactive glass particles, *Materials Letters*, **205** (2017) 257-260.
32. <https://www.total-corbion.com/> od 17.06.2020.

## POPIS SLIKA

**Slika 1.** a) Istezanje polimernog mlaza [3] i b) faze deformacije naelektriziranog polimera [6], str. 4.

**Slika 2.** a) 100-110 %, b) 75-80%, c) 30-35 % i d) 10-15 % [9], str. 5.

**Slika 3.** PP vlakna bez (A i B) i s (C i D) dodanom tvari za smanjenje viskoznosti [3], str. 6.

**Slika 4.** Osnovna konfiguracija uređaja za elektroispredanje iz polimerne taline [12], str. 7.

**Slika 5.** Plinsko elektroispredanje iz polimerne taline [10], str. 7.

**Slika 6.** Elektroispredanje iz polimerne taline uz lasersko grijanje [14], str. 8

**Slika 7.** Diferencijalno elektroispredanje iz polimerne taline [16], str. 8.

**Slika 8.** Elektroispredanje iz polimerne taline s mlaznicom otvorenog tipa: a) skica mlaznice, b) ispredanje PP-a i c) ispredanje PCL-a [19], str. 9.

**Slika 9.** Elektroispredanje iz polimerne taline pomoću diska [20], str. 9.

**Slika 10.** Elektroispredeni 2D i 3D materijali [4], str. 10.

**Slika 11.** a) PLA nanovlakna elektroispredena upuhivanjem zraka, b) beziglično PLA elektrosipredanje uz pomoć mjehurića zraka i c) PLA zrnasta vlakna i mikrosfere elektroispredene iznad 250 °C [4,23], str. 11.

**Slika 12.** Beziglično elektroispredanje iz polimerne taline uz pomoć mjehurića zraka [22], str. 11.

**Slika 13.** 3D elektroispredeni PCL uz pomoć mrežastog polusfernog kolektora [24], str. 12.

**Slika 14.** 3D elektroispredeni materijal uz pomoć cilindričnog rotirajućeg kolektora [25], str. 12.

**Slika 15.** 3D površina elektroispredenog PCL-a dobivena naslojavanjem HA [26], str. 13.

**Slika 16.** a) R-konfiguracija i b) S-konfiguracija mliječne kiseline [27], str. 14.

**Slika 17.** Konfiguracija mezzo-laktida; konfiguracija D laktida; konfiguracija L laktida [27], str. 14.

**Slika 18.** Elektroispredeni hibridni materijali: a) PLA/PLA i b) SF/PLA [29], str. 15.

**Slika 19.** Adhezija i rast NHEK i NHEF stanica na nano/mikro vlaknastim PLGA nosačima: (a) nakon 1 dana (b) nakon 3 dana od zasijavanja [30], str. 16.

**Slika 20.** Elektroispredeni materijali: A–B) PLA-PEG-PLA i C–F) PLA-PEG-PLA/PLA (10 mas%) s dodatkom 5 mas% 45S5 biostakla [31], str. 17.

**Slika 21.** Polilaktid (PLA) [32], str. 18.

**Slika 22.** Uređaj za elektroispredanje iz polimerne taline, Spraybase®, str. 19.

**Slika 23.** Ploča za podešavanje procesnih parametara, str. 19.

**Slika 24.** Prikaz sučelja SEL generatora te primjer 2D modela, str. 20.

**Slika 25.** Sučelje MSEL kontrolnog sustava, str. 21.

**Slika 26.** 2D modeli (model 1 - a, b, c, model 2 - d, e, f, model 3 - g, h) elektroispredenih PLA materijala različitih geometrija, str. 22.

**Slika 27.** Vlačni test: a) Dinamometar Statimat M i b) elektroispredeni PLA nakon testiranja., str.25

**Slika 28.** Fotografije elektroispredenih PLA materijala: a) skupina I – 2 mm, b) skupina II – 0,5 mm, c) skupina II – 1 mm, d) skupina II – 2 mm, e) skupina III – 1 mm, f) skupina III – 2 mm, str. 26

**Slika 29.** Mikroskopske slike elektroispredenih PLA materijala: a) skupina I – 2 mm, b) skupina II – 0,5 mm, c) skupina II – 1 mm, d) skupina II – 2 mm, e) skupina III – 1 mm, f) skupina III – 2 mm, str. 27.

**Slika 30.** Mikroskopske slike elektroispredenih PLA materijala: a) skupina I – 2 mm, b) skupina II – 0,5 mm, c) skupina II – 1 mm, d) skupina II – 2 mm, e) skupina III – 1 mm, f) skupina III – 2 mm, str. 28.

**Slika 31.** Krivulja naprežanje-istežanje kod vlačnog testa PLA materijala iz skupine I, str. 30.

**Slika 32.** Krivulje naprežanje-istežanje kod vlačnog testa PLA materijala iz skupine II, str. 30.

**Slika 33.** Krivulje naprežanje-istežanje kod vlačnog testa PLA materijala iz skupine III, str. 31.

**Slika 34.** Krivulje naprežanje-istežanje kod vlačnog testa PLA materijala iz skupine I, II i III, str. 31

**Slika 35.** Krivulje naprezanje-istezanje kod vlačnog testa PLA materijala iz skupine II i III – 1 mm, str. 32.

## **POPIS TABLICA**

**Tablica 1.** Raspored i gustoća filamenata unutar tri skupine 2D modela, str. 23.

**Tablica 2.** Procesni parametri kod elektroispredanja, str. 24.

**Tablica 3:** Debljina (mm) elektroispredenih PLA materijala, str. 29.

**Tablica 4:** Maksimalna sila, istežanje pri maksimalnoj sili i vlačna čvrstoća elektroispredenih PLA materijala, str. 32.