Reološka karakterizacija sumouređujućih gel strukturu

Golubičić, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:886260

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Tomislav Golubičić

Reološka karakterizacija samouređujućih gel struktura

Diplomski rad

Osijek, 2018.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Tomislav Golubičić

Reološka karakterizacija samouređujućih gel struktura

Diplomski rad

Mentor: doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Osijek, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA Diplomski rad

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije; istraživački smjer

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Reološka karakterizacija samouređujućih gel struktura

Tomislav Golubičić

Rad je izrađen na: Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Farmaceutski fakultet u Pečuhu

Mentor: doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Sažetak: Pripremljeni su samouređujući gelovi miješanjem 2 mL i 1 mL modificiranih silikatnih nanočestica koncentracije 0,01825 g/mL te 4% otopinom alginata. Silikatne nanočestice su pripremljene Stöberovom metodom iz tetraetil ortosilikata dodatkom amonijaka. Kako bi odredio optimalan pH za nastajanje gela pogodnih karakteristika, izmjeren je zeta potencijal u ovisnosti o pH vrijednosti. Dobiveni gelovi su reološki karakterizirani kako bi se dokazala tiksotropija. Iz dobivenih mjerenja se pokazalo kako je optimalan pH za dobivanje gela pogodnih reoloških svojstava 7, a volumen dodanih modificiranih silikatnih nanočestica 1 mL. Gel pripremljen s 2 mL modificiranih silikatnih nanočestica je imao veću početnu viskoznost zbog većeg broja veza koje nastaju prilikom umrežavanja.

Diplomski rad obuhvaća: 42 stranica, 25 slika, 3 tablica, 31 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: reologija, silikatne nanočestice, alginat, samouređujući gel

Rad prihvaćen: 10.7.2018.

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. doc. dr. sc. Tomislav Balić, predsjednik
2. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji, mentor i član
3. doc. dr. sc. Olivera Galović, članica
4. izv. prof. dr. sc. Berislav Marković, zamjena člana

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD Diploma Thesis

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Chemistry

Graduate Study Chemistry; Research Study

Scientific Area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Rheological characterization of self-assembled gel structures

Tomislav Golubičić

Thesis completed at: Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Faculty of Pharmacy Pecs

Supervisor: doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Abstract: Self-assembled gel structures were prepared by mixing 1 mL and 2 mL of modified silica nanoparticles concentration 0.01825 g/mL with 4 % solution of alginate. Silica nanoparticles were prepared with Stöber synthesis from tetraethyl orthosilicate adding ammonia solution. For determination of optimal pH value, zeta potential on different pH values was measured. Obtained gels were rheological characterized to demonstrate thixotropy. Obtained measurements showed that optimal pH value is 7, and volume of added modified silica nanoparticles is 1 mL. Gel prepared by adding 2 mL of modified silica nanoparticles have higher initial viscosity. The main reason for that is higher number of bonds formed when gel framework is made.

Thesis includes: 42 pages, 25 pictures, 3 table, 31 references

Original in: Croatian

Keywords: rheology, silica nanoparticles, alginate, self-assembled gel

Thesis accepted: 10.7.2018.

Reviewers:

1. Tomislav Balić, Ph. D., assistant prof., president
2. Aleksandar Sečenji, Ph. D., assistant prof., mentor and member
3. Olivera Galović, Ph. D., assistant prof., member
4. Berislav Marković, Assoc. Prof., alternate member

Thesis deposited in: Department of Chemistry library, Kuhačeva 20, Osijek

Sadržaj

1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
2.1. Općenito o reologiji 2
2.2. Viskoznost 3
2.3. Ne-Newtonovi fluidi 5
2.1 Tiksotropija 8
2.2 Koloidi 10
2.2.1 Gelovi 12
2.2.2 Samouređujući gelovi 14
2.3 Zeta potencijal 14
2.3.1 Utjecaj pH na zeta potencijal 15
2.4 Nanotehnologija 16
2.5 Nanočestice 17
2.5.1 Silikatne nanočestice 17
2.5.2 Stöberova sinteza silikatnih nanočestica 17
2.5.3 Površinska modifikacija 18
2.5.4 Nanočestice kao nositelji lijekova 19
2.6 Metode karakterizacije 19
2.6.1 Elektroforetsko raspršenje svjetlosti - ELS 19
2.6.2 Rotacijski reometar 21
2.6.3 TEM (Transmisijska elektronska mikroskopija) 23
3. EKSPERIMENTALNI DIO 25
3.1 Stöberova sinteza silikatnih nanočestica i površinska modifikacija 25
3.2 Priprema otopine alginata 25
3.3 Mjerenje zeta potencijala 26
3.4 Sinteza samouređujućeg gela 26
4. REZULTATI I DISKUSIJA 27
4.1 Mjerenje zeta potencijala 27
4.2 Mjerenje reoloških svojstava 28
4.3 Određivanje veličine čestica TEM-om 31
5. ZAKLJUČAK 33
6. LITERATURA 34

1. UVOD

Reologija koju možemo definirati kao znanost o deformacijama i protoku se danas prepoznaje kao važno područje u znanstvenom istraživanju. Iako je relativno mlada znanstvena disciplina, reologijom se bave mnogi matematičari, fizičari, kemičari, biolozi, medicinari, geolozi i inženjeri. Saznanja koja reologija pruža su od esencijalne važnosti za znanstvenike u mnogim područjima kao što su industrije koje se bave plastikom, bojama, tintama za ispisivanje, deterdžentima, uljima, itd. Prva reološka istraživanja su provedena na različitim materijalima među kojima su asfalt, lubrikanti, boje, plastike i gume. Rezultati tih, početnih, istraživanja su dali predodžbu o tome s čime bi se reologija kao disciplina trebala baviti i koje druge znanstvene discipline bi se trebale uključiti. Potom slijedi značajan napredak u bioreologiji, reologiji polimera i reologiji suspenzija, ali u novije vrijeme uočen je poseban napredak i u reologiji u kemijskim procesima. Reologija gelova, koji su koherentne koloidne strukture, je dio reologije polimera i danas predstavlja obećavajuće područje budući da se gelovi široko korišteni u medicini. Kombiniranje polimera i nanočestica za dobivanje gelova je novi, revolucionarni način pripravljanja gelova koji bi u ovisnosti o vrsti polimera i nanočestica od kojih je građen davao široki spektar svojstava jednog takvog gela. Cilj ovog rada je pripremiti gel koristeći alginat kao polimer i modificirane silikatne nanočestice koji bi imao tiksotropna svojstva. Dobiveni gel je reološki karakteriziran kako bi se odredila promjena viskoznosti u ovisnosti o smičnoj sili. U literaturnom dijelu je dan pregled osnovnih reoloških pojmova i njihovih objašnjenja, te metode sinteze i karakterizacije dobivenog gela. U eksperimentalnom dijelu je opisan postupak pripreme gela te njegove reološke karakterizacije. Rezultati su prikazani u posebnom poglavlju - Rezultati i diskusija.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Općenito o reologiji

Nitko od nas nije apsolutni početnik kada je u pitanju reologija budući da su svojstva tečenja fluida vrlo važan dio našeg svakodnevnog života bilo slučajno ili namjerno. Ova važnost varira od viskoznosti krvi koja teče kroz naše vene, preko gustoće tekućine koje pijemo do kvalitete ulja koja ulijevamo u naše automobile. [1]

Reologija je znanost koja se bavi tokom fluida i deformacijama krutih materijala. Naziv je osmislio Eugene Bingham 1920. godine inspiriran Heraklitovom izrekom *panta rei* (sve teče). Samo ime potječe od grčkih riječi *rheos* (tok, strujanje, tečenje) i *logos* (znanost). Reologija opisuje deformacije tijela pod utjecajem smične sile. Tijela mogu biti krutine, tekućine i plinovi. Idealne krutine deformiraju se elastično, reverzibilno, vraćaju se u prvotni oblik, a energija utrošena za deformaciju je vraćena. Idealne tekućine i plinovi deformiraju se nepovratno, ireverzibilno, tj. teku, a energija je raspršena unutar tekućine u obliku topline te ne može biti vraćena samim uklanjanjem stresa. Realne krutine se ne ponašaju niti kao idealne krutine niti kao idealne tekućine. One također mogu teći i deformirati se nepovratno djelovanjem smične sile određenog intenziteta. Reologija se bavi materijalima čija se mehanička svojstva ne mogu opisati klasičnim teorijama elastičnosti i Newtonovom mehanikom fluida, a bavi se strujanjem viskoznih tekućina te deformacijama koloida koji odstupaju od klasičnih zakona hidrodinamike i elastodinamike. Takvi materijali mogu biti polimeri, nanostrukturni materijali, čvrste suspenzije, gelovi. Reologija nam pomaže u predviđanju mehaničkog ponašanja materijala na temelju čega možemo donositi zaključke o strukturi materijala. [2]

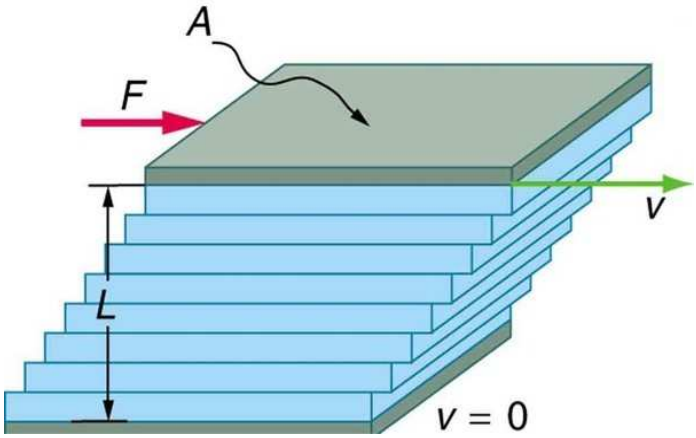
2.2. Viskoznost

U svojoj knjizi ¨Principia¨ objavljenoj 1687. Isaac Newton proučavao je tekućine, tj. slojeve tekućine koji kližu jedan preko drugog kao što je prikazano na Slici 1. te je naveo hipotezu koja kaže da je otpor koji se javlja zbog nedostatka klizanja dijelova fluida, ako su ostali parametri konstantni, proporcionalan brzini kojom se dijelovi tekućine odvajaju jedan od drugog. [3] Taj otpor danas nazivamo viskoznost.

Viskoznost se definira kao otpor protoku ili otpor smicanju slojeva unutar tvari. U reologiji viskoznost možemo definirati kao omjer smične sile i smične brzine,

$$\eta = \tau / G \qquad (1)$$

gdje je τ smična sila, G smična brzina, a η koeficijent proporcionalnosti odnosno viskoznost. Standardna mjerna jedinica za viskoznost je Pascal sekunda [Pas], a mjerna jedinica koja se još uvijek često koristi je Poise [P] koja je deset puta manja od Pascal sekunde.



Slika 1. Slojevi fluida koji se gibaju jedan preko drugog [4]

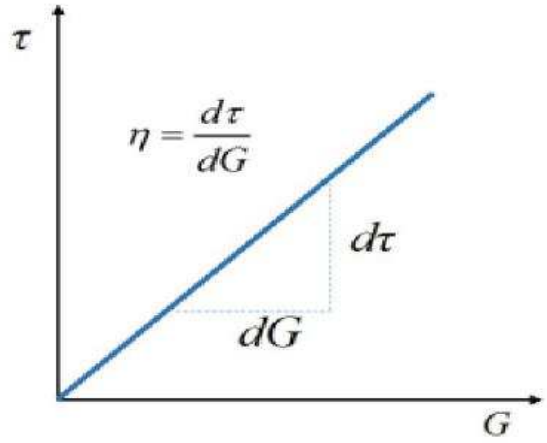
Sloj fluida koji je u kontaktu s gornjom pločom giba se istom brzinom kao ploča. Slojevi između ploča podliježu smičnim silama kao rezultat trenja i stoga se pomiču brzinom koja je proporcionalna visini L na kojoj se nalazi sloj. Unutrašnje trenje ovisi o površini slojeva i njihovoj brzini smicanja.

Viskoznost realnih materijala se može značajno mijenjati promjenom parametara kao što su brzina smicanja (eng. *shear rate*), temperatura, tlak i vrijeme smicanja. Iz reološkog aspekta gledano najvažnija promjena viskoznosti koju pratimo je promjena u ovisnosti o brzini smicanja. Viskoznost Newtonovih tekućina se smanjuje s povećanjem temperature što opisuje Arrheniusova jednadžba:

$$\eta = Ae^{B/T} \qquad (2)$$

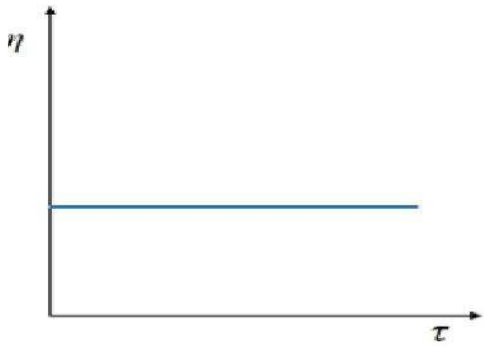
gdje je *T* apsolutna temperatura u kelvinima [K], a A i B konstante tekućine karakteristične za svaku tekućinu. Za Newtonove tekućine vrijedi da što je veća viskoznost, to je veća i temperaturna ovisnost stoga je potrebno paziti na temperaturu tijekom mjerenja viskoznosti. Viskoznost tekućina se povećava eksponencijalno s izotropnim tlakom, a jedina iznimka od toga je voda na temperaturi manjoj od 30 °C kod koje se viskoznost prvo smanjuje pa onda raste eksponencijalno s tlakom. Promjene viskoznosti su male pri tlakovima koji se od atmosferskog tlaka razlikuju za 1 bar i zbog toga se većinom zanemaruje prilikom mjerenja viskoznosti.

Većina tekućina pokazuje svojstvo idealne viskoznosti. Odnos smične sile i smične brzine jest pravac koji prolazi kroz ishodište, tj. viskoznost se ne mijenja promjenom smične brzine što je prikazano na Slici 2.



Slika 2. Krivulja protoka Newtonovog fluida [5]

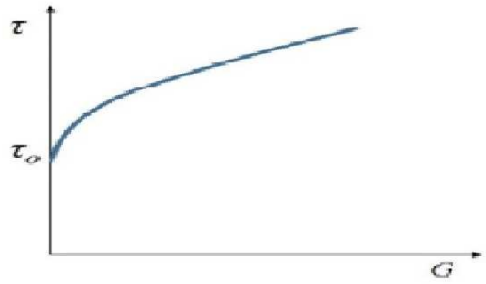
Takve fluide nazivamo Newtonovi fluidi, najbolji primjer Newtonovog fluida je voda. Koliko god ju miješali i primjenjivali na nju smičnu silu, viskoznost joj je uvijek ista kao što je prikazano na grafu na Slici 3. Za ove fluide koristi se termin prividna viskoznost. Tekućina koja pokazuje bilo koje odstupanje od navedenih uvjeta naziva se ne-Newtonova tekućina.



Slika 3. Krivulja viskoznosti Newtonovog fluida [5]

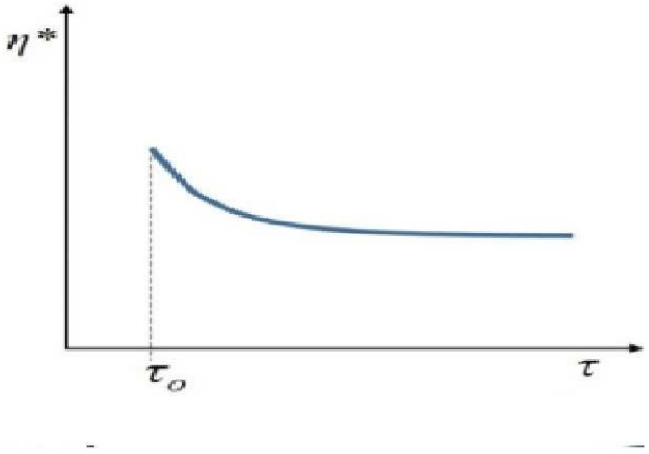
2.3. Ne-Newtonovi fluidi

Čim su viskozimetri postali dostupni proučavan je utjecaj brzine smicanja na viskoznost i primijećena su mnoga odstupanja od Newtonovog ponašanja mnogih materijala kao što su disperzije, emulzije te otopine polimera. Viskoznost ne-Newtonovih fluida ovisi o djelovanju smične sile. Kod većine materijala je pokazano da se viskoznost smanjuje kako se povećava brzina smicanja. Takvo ponašanje nazivamo posmično stanjivanje (eng. *shear thinning*) iako se može reći i privremeni gubitak viskoznosti, a takve fluide nazivamo pseudoplastičnim fluidima. Iz krivulje protoka, koja je prikazana na Slici 4., vidimo da je potrebna minimalna smična sila da bi fluid mogao teći, ishodište nije u nuli jer ne-Newtonovi fluidi imaju početnu granicu naprezanja τ_0, zbog sila između molekula fluida ili čestica dispergiranih u fluidu. Postoji i mali broj slučaja u kojih se viskoznost povećava povećanjem smične brzine što se naziva posmično zadebljanje (eng. *shear thickening*), a takve fluide nazivamo dilatantni fluidi. I pseudoplastični i dilatantni fluidi spadaju u skupinu vremenski neovisnih fluida, što znači da njihova viskoznost ne ovisi o vremenu djelovanja smične sile.



Slika 4. Krivulja protoka ne-Newtonovog fluida [5]

Iznad određene granice fluid se ponaša kao Newtonov fluid. Iz krivulje viskoznosti prikazanoj na Slici 5. vidi se kako viskoznost opada djelovanjem smične sile.

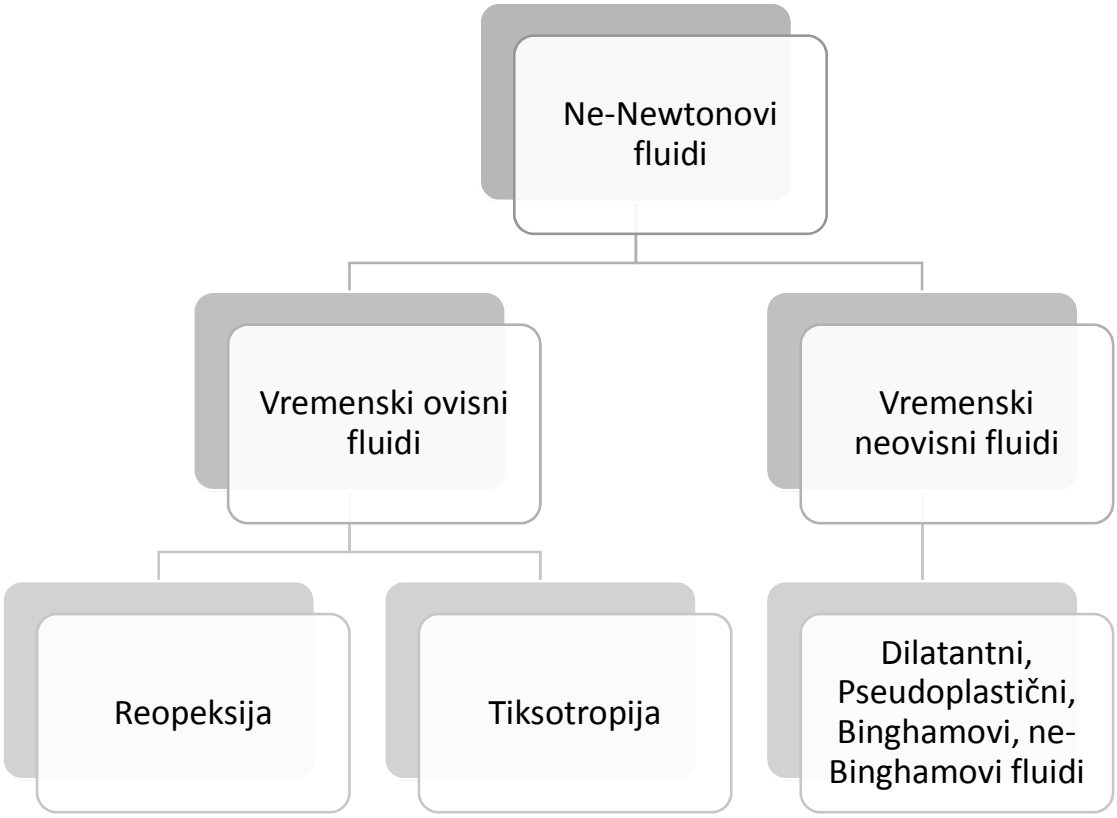


Slika 5. Krivulja viskoznosti ne-Newtonovog fluida [5]

Ne-Newtonovo ponašanje fluida postaje izraženije povećanjem koncentracije polimera u otopini jer ono ovisi o molarnoj masi polimera te samoj raspodjeli molekulske mase u otopini.

Svi dosad objašnjeni fenomeni pretpostavljaju da primijenjena smična brzina odgovara smičnoj sili, tj. da se smična sila ne mijenja dokle god je smična brzina konstantna. Ovo ne mora uvijek biti slučaj. Mjerena smična sila, a tim i viskoznost može se s vremenom smicanja povećavati ili smanjivati. Takve promjene mogu biti reverzibilne ili ireverzibilne. S obzirom na to ne-

Newtonove fluide dijelimo na vremenski ovisne i vremenski neovisne fluide što je prikazano na Slici 6.



Slika 6. Podjela ne-Newtonovih fluida.

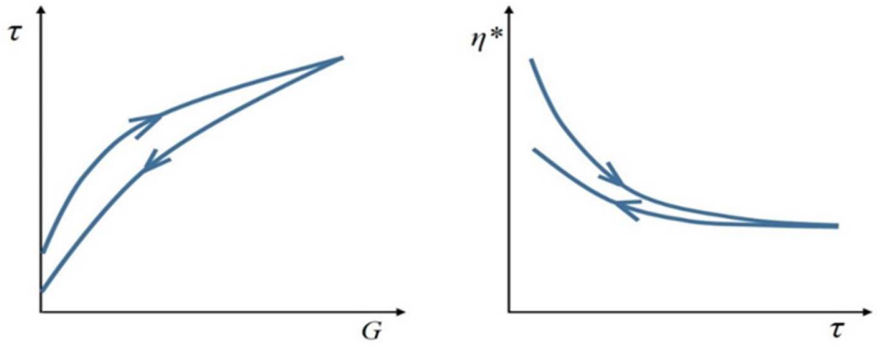
Postupno smanjivanje viskoznosti primjenom smične sile nakon čega slijedi postepena regeneracija strukture kad smična sila ne djeluje se naziva tiksotropija. U obratnom slučaju kada dolazi do postupnog povećanja viskoznosti primjenom smične sile nakon čega slijedi regeneracija strukture kada ne djeluje sila nazivamo reopeksija. Nama su tiksotropni fluidi zanimlljivi jer u stanju mirovanja posjeduju gel strukturu.[6, 7]

2.1 Tiksotropija

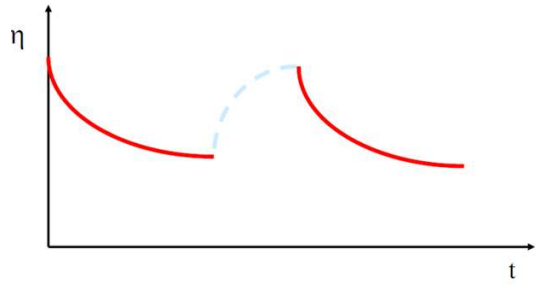
Već je dugo poznat fenomen neizotermalne, reverzibilne sol gel transformacije. Primjerice, ako želatinu otopimo u vodi pri višoj temperaturi u dovoljnoj koncentraciji pri hlađenju nastaje gel. Ponovnim zagrijavanjem gel će prijeći u sol. Izotermalna, reverzibilna transformacija pravog sola u pravi gel i obratno je posebno svojstvo koje se naziva tiksotropija. Naziv je prvi put upotrijebio Peterfi 1927. godine, a potječe od Grčkih riječi *thixis* što znači dodir, udar i riječi *trepo* što znači promjena. Tiksotropija je vremenski ovisna reverzibilna konzistencijska promjena koja se opaža kada se smična sila primjeni i zatim ukloni. Tiksotropni fluidi u stanju mirovanja imaju gel strukturu, ona se djelovanjem smičnih sila narušava, a konačna struktura ovisi o brzini smicanja. Prestankom djelovanja smičnih sila sustav se vraća u stanje mirovanja te se ponovno uspostavlja struktura gela. Tiksotropno ponašanje uvelike ovisi o privlačnim i odbojnim silama između čestica sola i gela. Objašnjenje tiksotropije je da se postiže minimum energije prilikom slabe asocijacije čestica koja se narušava primjenom sile, a ponovo uspostavlja prestankom primjene sile. Tiksotropni fluidi zadovoljavaju četiri uvjeta :

1. povećanjem intenziteta smične sile smanjuje se viskoznost
2. ako se trajanje stalne smične sile povećava, smanjuje se viskoznost
3. dugotrajnom i intenzivnom smičnom silom viskoznost konvergira prema konačnoj granici
4. prestankom djelovanja smične sile tiksotropni fluid se vraća u osnovno stanje kroz vrijeme relaksacije.

Krivulje protoka i viskoznosti tiksotropnog fluida su prikazane na Slici 7.

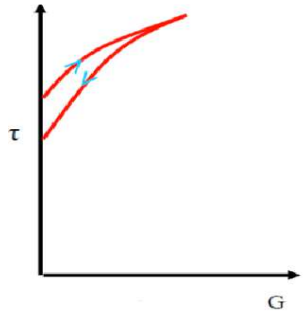


Slika 7. Krivulje protoka i viskoznosti tiksotropnog fluida [5]



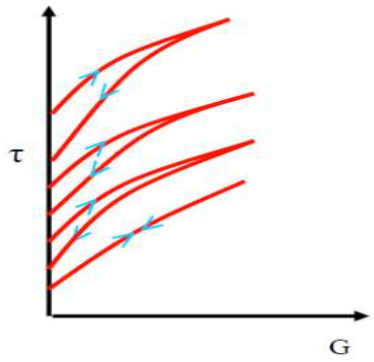
Slika 8. Prikaz vraćanja tiksotropnog fluida u osnovno stanje kroz vrijeme relaksacije [5]

Gelovi pokazuju tiksotropni fenomen, krivulja protoka ima oblik petlje histereze kao što je prikazano na Slici 9. Početkom djelovanja smične sile dolazi do kidanja umrežene strukture gela. Prestankom djelovanja smične sile regeneracija nije momentalna jer je potrebno određeno vrijeme da se ponovno uspostavi početna struktura gela.



Slika 9. Krivulja protoka gela tiksotropnih svojstava [5]

Za proces regeneracije gel strukture potrebno je određeno vrijeme/vremenski period. Narušavanjem strukture više puta zaredom djelovanjem smične sile, površina petlje histereze se smanjuje što vidimo na Slici 10. Površina petlje histereze se smanjuje do granice kada materijal poprima svojstva realne plastike ili pseudoplastičnog materijala. [8]



Slika 10. Krivulje protoka gela uzastopnim djelovanjem smične sile [5]

2.2 Koloidi

Kod razmatranja koloida sve je u veličini. Koloidni sustav sastoji se od dvije faze, disperzne faze i disperznog sredstva. Prema literaturnoj definiciji veličina disperzne faze mora biti ispod mikroskopske razine, a veća od atomske što iznosi 1-1000 nm. [7] Ne postoji oštra granica veličine, a za gornju granicu bilo bi primjerenije uzeti 10 µm jer se neka jedinstvena svojstva koloidnih čestica mogu primijetiti na česticama većim od 1 µm. Veličina disperzne faze odgovara dosegu sila koje se javljaju između čestica i vremenskoj skali gibanja difuzijom. Ova dva faktora najviše utječu na zanimljiva svojstva i teksturu koloidnih sustava. Možemo ih podijeliti na više načina, prema:

1. agregatnom stanju
2. veličini čestica disperzne faze
3. solvataciji
4. povratnosti koagulacije.

Disperzna faza može biti čvrsta, tekuća ili plinovita, a isto tako i disperzni sustav može biti čvrst, tekući ili plinovit. S obzirom na agregatno stanje disperzne faze i disperznog sustava razlikujemo različite vrste koloidnih sustava. [9] Podjelu možemo vidjeti u Tablici 1.

Tablica 1. Koloidni sustavi s obzirom na agregatno stanje disperzne faze i disperznog sredstva [10]

Disperzno sredstvo Disperzna faza	Naziv koloidnog sustava	Primjer	
Plin	Tekućina	Tekući aerosol	Magla
Plin	Čvrsta	Čvrsti aerosol	Smog
Tekućina	Plin	Pjena	Pjena od piva
Tekućina	Tekućina	Emulzija	Mlijeko
Tekićina	Čvrsta	Suspenzija	Krv, želatin u vodi
Čvrsto	Plin Čvrsta pjena	Šećerna pjena	
Čvrsto	Tekućina	Čvrsta emulzija	Džem
Čvrsto	Čvrsto	Čvrsta sol	Minerali, staklo

Koloidni sustavi pokazuju Tyndallov efekt. To je specifično rasipanje svjetlosti kod koloida. Kada snop zraka prođe kroz koloidnu otopinu okomito na njegov smjer može se uočiti osvjetljeni stožac čiji je vrh na mjestu ulaska zraka svjetlosti u medij te se širi više ili manje u smjeru prostiranja zraka. Tyndallovo raspršenje je puno intenzivnije od Rayleighovog jer su koloidne čestice veće od 40 nanometara. Kod Rayleighovog raspršenja čestice moraju biti puno manje od valne duljine vidljive svjetlosti koja se nalazi u području od 400 do 750 nanometara te trebaju biti pojedinačne molekule. Tyndallov efekt se pojavljuje na koloidnim česticama u rasponu veličina od 40 do 900 nanometara.

Kada se koloidna otopina gleda pod mikroskopom može se primijetiti kako se čestice gibaju nasumičnom putanjom. Ovo gibanje se naziva Brownovo gibanje po botaničaru Robertu Brownu koji ga je prvi uočio proučavajući otopinu čestica peludi pod mikroskopom. Uzrok ovog gibanja je kretanje molekula od kojih se sastoji disperzni sustav. Svi atomi i molekule se nasumično gibaju pod utjecajem toplinske energije rezultirajući mikropodručja u kojima se

koncentracija razlikuje u odnosu na globalnu koncentraciju. Termalno gibanje koloidnih čestica će biti usmjereno prema područjima manje molekulske gustoće. [11]

Glavni razlog svojstava koloidnih čestica je taj da atomi i molekule na površini imaju drugačija svojstva u odnosu na one koje se nalaze u unutrašnjosti čestica. Smanjivanjem veličine čestice sve je veći broj molekula i atoma koji se nalaze na površini, a s tim se i povećava utjecaj njihovih svojstava. Kada su čestice vrlo male ova svojstva postaju značajna ili čak dominantna. Zadržavanje ovih svojstava je glavni razlog težnje za postizanjem koloidne stabilnosti. Osnovna termodinamika govori kako će svaki sustav imati tendenciju spontane izmjene svojstava (fizikalnih ili kemijskih) kako bi postigao stanje minimalne energije. Za koloidne sustave vrijedi da energija dodirne faze diktira minimum energije, tj. minimum energije se postiže onda kada je dodirna faza između dva sustava najmanja. Budući da disperzna faza koloidnog sustava se sastoji od vrlo malih čestica, tj. velike površine koloidni sustavi bi termodinamički trebali biti nestabilni i spontano se vraćati u stanje potpunog razdvajanja faza. Da bi se postigla koloidna stabilnost moraju se nadvladati privlačne sile između čestica disperzne faze te sile odbijanja između disperzne faze i disperznog sredstva. Stabilnost se postiže koristeći dva osnovna mehanizma. Prvi je elektrostatičko odbijanje električnih dvosloja, a drugi steričkа stabilizacija. Prvi mehanizam uključuje modifikaciju čestica nabijenim dvoslojem, dok za steričku stabilizaciju naboj nije nužno potreban. [12, 13]

2.2.1 Gelovi

Gelovi su koherentne koloidne strukture, krutina i/ili polimernih makromolekula dispergiranih u fluidu. U osnovnom stanju ne teku, nego se ponašaju poput krutina zbog trodimenzionalne umrežene strukture, iako im većina mase odlazi na tekuću fazu. Pokazuju osobine ne-Newtonovih tekućina jer im pod utjecajem smične sile viskoznost opada što se naziva posmično stanjivanje (eng. *shear thinning*). [14, 15]

Gelove možemo podijeliti na nekoliko načina:

1. Prema stalnoj fazi:
    a. organogelovi
    b. hidrogelovi
    c. kserogelovi
    d. nanokompoziti.
2. Prema prirodi veze:
    a. dispergirane krutine
    b. hidrofilni polimeri.

Postoji nekoliko vrsta struktura gelova:

1. porodinski
2. retikularni
3. spongoidni
4. korpuskularni
5. fibrilarni
6. lamelarni.

Gelovi su našli primjenu u prehrambenoj, farmaceutskoj, biotehnološkoj industriji, industriji boja i lakova, biomedicini, biologiji, kemiji. Glavni fokus na razvoj i primjenu gelova danas su:

1. Biomedicina
    a. inženjerstvo tkiva
    b. regenerativna medicina
2. Farmacija
    a. novi sustavi za prijenos lijekova i kontrolirano otpuštanje aktivne farmaceutske komponente
3. Biotehnologija
4. Senzorska tehnologija.

2.2.2 Samouređujući gelovi

U današnje vrijeme sve više pažnje zaokupljaju gel materijali koji imaju svojstvo samouređivanja. Za njima se javlja značajan interes zbog svoje potencijalne primjene u dostavi lijekova, vađenju nafte te liječenju raka. Kod uobičajenih gelova dolazi do kovalentnog vezanja monomera, dok kod samouređujućih gelova se javljaju nekovalentne interakcije kao što su vodikove veze, aromatske interakcije te elektrostatska privlačenja. [16] Samouređenje rezultira vlaknastim strukturama koje su fizikalno isprepletene, a njihovo uređenje dovodi do nastanka trodimenzionalne mreže. Budući da su nekovalentne veze slabije, vrlo lako može doći do njihovog pucanja i narušavanja strukture. Zbog toga takvi gelovi imaju tiksotropna svojstva. Povećanjem sile dolazi do pucanja veza te smanjenja viskoznosti. Prestankom djelovanja sile dolazi do regeneracije veza i ponovnog vraćanja viskoznosti u početno stanje. Početna viskoznost gela ovisi o vrsti građevnog materijala te broju i vrsti veza koje mogu nastati prilikom umrežavanja. [17]

2.3 Zeta potencijal

Zeta potencijal je elektrokinetički potencijal u koloidnim disperzijama. To je razlika potencijala između disperzije srednjeg i stacionarnog sloja fluida pričvršćenog za dispergirane čestice. Uzrokovan je neto električnim nabojem koji je sadržan u regiji omeđenoj klizajućom ravninom, a ovisi o njenoj lokaciji. Koloidi s visokim zeta potencijalom, bilo negativnim ili pozitivnim, su električno stabilizirani. Oni s niskim vrijednostima imaju tendenciju zgrušavanja ili flokulacije. Naboj koloida utječe na njegova električna svojstva jer utječe na susjedne ione u polarnom mediju. Ioni suprotnog naboja će biti privučeni na površinu čestice, a ioni istog naboja će biti odbijeni. Na taj način nastaje električni dvosloj. Ovaj električni dvosloj sastoji se od nabijene površine i međusobno neutraliziranog suviška suprotno nabijenih iona koji su difuzno raspršeni u polarnom mediju. Električni dvosloj je karakteriziran razmještajem iona i električnim potencijalom u blizini nabijene površine. Postojanje električnog dvosloja je usko povezano s elektrostatskim interakcijama između čestica u suspenziji, a samim time i stabilnosti suspenzije. Električni dvosloj se sastoji od dva dijela. Prvi je unutarnji dio koji uključuje adsorbirane ione i vanjskog difuznog dijela u kojem su ioni poslagani pod utjecajem električnih

sila i termalnog gibanja. Ako na elektriziranu dodirnu plohu između dvije faze djelujemo vanjskim električnim poljem dolazi do relativnog gibanja jedne faze u odnosu na drugu, a potencijal te klizajuće ravnine naziva se elektrokinetički ili zeta potencijal. Stabilnost koloidnog sustava ovisi o vrijednosti zeta potencijala što je prikazano u Tablici 2.

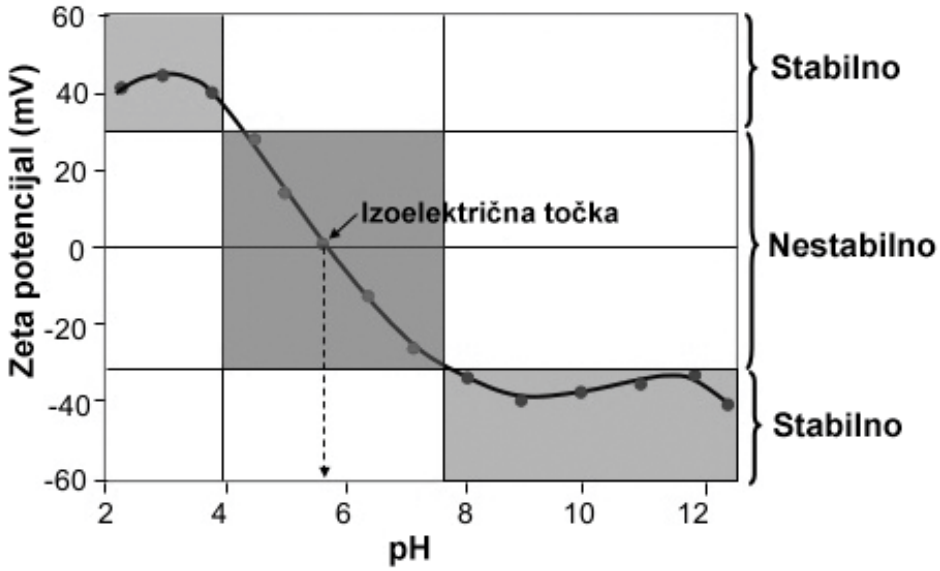
Tablica 2. Vrijednosti zeta potencijala i stabilnost koloida. [10]

Zeta potencijal [mV]	Stabilnost i ponašenje koloida
0 – ±5,	Brza koagulacija ili flokulacija
±10 – ±30	Početna nestabilnost
±30 – ±40	Srednja stabilnost
±40 – ±60	Dobra stabilnost
Više od ±61	Odlična stabilnost

O električnim svojstvima čestica koloida ovisi njegova stabilnost koja se definira kao sposobnost čestica koloida da ostanu u raspršenom disperznom stanju, tj. da ne sedimentiraju. Zeta potencijal je naboj koji se javlja na granici difuznog sloja čestice koloida i njime se može pratiti stabilnost ili destabilizacija koloida.

2.3.1 Utjecaj pH na zeta potencijal

U vodenom mediju pH je jedan od najvažnijih faktora koji utječu na zeta potencijal. Ako se na česticu s negativnim zeta potencijalom dodaje lužina ta čestica će nastojati postići još negativniji naboj i negativniji zeta potencijal. Ako se dodaje kiselina u otopinu dostići će se točka u kojoj će se naboj koloidne čestice neutralizirati, daljnjim dodavanjem kiseline porast će pozitivan naboj čestice koloida i viša vrijednost zeta potencijala. To znači da će krivulja ovisnosti zeta potencijala o pH biti u pozitivnom dijelu pri niskim pH vrijednostima, a u negativnom dijelu pri visokim pH vrijednostima kao što je prikazano na Slici 11.



Slika 11. Krivulja ovisnosti zeta potencijala o pH [10]

U određenom trenutku će krivulja proći kroz točku gdje je vrijednost zeta potencijala jednaka nuli. Tu točku nazivamo izoelektrična točka. Smatra se da je koloidni sustav tada najnestabilniji jer ima naboj nula, što znači da se koloidne čestice mogu precipitirati. [18]

2.4 Nanotehnologija

Nanotehnologija je znanost koja se bavi strukturama reda veličina do 100 nanometara, a zbog manjeg reda veličina takve strukture i materijali imaju posebna svojstva. Kod takvih dimenzija događaju se određene pojave koje klasična fizika ne može objasniti, nego se objašnjavaju kvantnom fizikom. Takve male strukture imaju veći broj atoma na površini i broj atoma u unutrašnjosti što dovodi do novih električnih svojstava materijala, utjecaja na strukturu, stabilnost i reaktivnost. Cilj nanotehnologije je stvaranje novih struktura i materijala s novim svojstvima ili unaprjeđenje postojećih materijala. Začetnikom nanotehnologije se smatra američki fizičar i nobelovac Richard Feynman. Općenito možemo reći da je nanotehnologija proučavanje i manipuliranje struktura čija je veličina od 1 - 100 nm. Tipični nanosustavi su koloidni kristali, molekule, strukture na bazi DNK, a osim toga i integrirani krugovi.

Nanotehnologija danas osim znanstvene posjeduje i estetsku vrijednost, a uključuje ne samo proizvodnju i primjenu nego i dizajn materijala, a sve s ciljem unaprjeđenja svojstva. [19]

2.5 Nanočestice

Nanočesticama možemo nazivati one čestice kojima je barem jedna dimenzija nanometarske veličine ili one čestice koje posjeduju fizikalno-kemijska svojstva ili biološke efekte za koje je odgovorna njihova dimenzija iako ne pripadaju nanoskali. Zbog svojih iznimnih svojstava koja je povezana s njihovom malom veličinom imaju veliku mogućnost različite primjene kao što su biomedicina, elektronika, optika, poljoprivreda te industrija. Zbog svih tih mogućnosti primjene, sve je veća zainteresiranost za istraživanjem svojstava, različitih metoda sinteze te potencijalne primjene svih vrsta nanočestica. Najuobičajenija podjela nanočestica je na jednodimenzijske, dvodimenzijske i trodimenzijske nanočestice. Gledajući samo ugljikove nanočestice u jednodimenzijske ubrajanom grafen, dvodimenzijske nanocijevčice, a u trodimenzijske fuleren. [20]

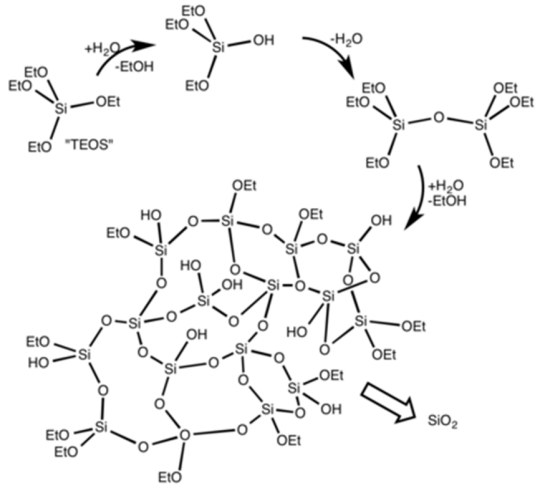
2.5.1 Silikatne nanočestice

Silikatne nanočestice se relativno jednostavno sintetiziraju. Njihova biokompatibilnost, mala toksičnost, termalna stabilnost te njihova dostupnost omogućuje im široku primjenu. Koriste se u medicini, biologiji, kemiji, farmaciji. Privlače veliku pažnju zbog njihovih svojstava i sastava koji se mogu fino podešavati kako bi se dobila optimalna struktura za pojedinu primjenu. Silikatna površina zbog svojih karakteristika pruže izvanrednu mogućnost za širok spektar modifikacija. Proizvode se kondenzacijom silana da bi se dobile nanočestice sastavljene od amorfne mreže silicija i kisika. [21]

2.5.2 Stöberova sinteza silikatnih nanočestica

Stöberova sinteza je sol-gel metoda koja uključuje skup reakcija koje omogućavaju kontroliran rast sferičnih monodisperznih silikatnih nanočestica. Reakcije obuhvaćaju hidrolizu

alkil silikata, kondenzaciju silikatne kiseline u alkoholu te amonijak kao katalizator. Kao prekursor u reakciji koristi se tetraetil ortosilikat (TEOS). Glavni koraci u Stöberovoj sintezi prikazani su na Slici 12.



Slika 12. Pojednostavljen prikaz hidrolize i kondenzacije kod Ströberove sinteze [22]

Struktura silikatnih nanočestica je trodimenzionalna mreža. Površina nanočestica završava silanolnim skupinama koje tvore vodikove veze te dovode do formiranja agregata. [23]

2.5.3 Površinska modifikacija

Sam princip modifikacije nanočestica ovisi o njenoj površinskoj strukturi. Površinskom modifikacijom nanočestica dobiva novu funkciju te se mijenjaju prvobitna svojstva nanočestice, što se može očitovati u hidrofilnosti, hidrofobnosti, sposobnosti vezanja te zeta potencijalu. Površinska modifikacija se može koristiti za neutralizaciju i stabilizaciju reaktivne nanočestice, sprječavanju njene agregacije te omogućiti pojavu samouređenja nanočestica. Površinska modifikacija nanočestica se vrši iz dva osnovna razloga. Prvi je stabilizacija nanočestica, a drugi uvođenje pojedinih funkcionalnih skupina potrebnih za određenu aplikaciju. Stabilizacija se postiže modifikacijom pomoću dva osnovna mehanizma: elektrostatskom i steričkom. Kod

elektrostatske stabilizacije površina nanočestica se presvlači nabijanim česticama, a do stabilnosti dolazi zbog odbojnih interakcija, uvođenjem nabijenih funkcionalnih skupina na nanočesticu mijenja njen zeta potencijal. Sterička stabilizacija se postiže modifikacijom površine s izrazito velikim molekulama kao što su tenzidi ili peptidi koji svojom veličinom i geometrijom sprječavaju aglomeraciju. [20]

2.5.4 Nanočestice kao nositelji lijekova

Ugrađivanjem lijeka u nanočestice moguće je lijek dovesti do željenog dijela u organizmu uz bolju kontrolu njegova otpuštanja. Razvijanje nanomedicine te upotreba nanočestica u liječenju bolesti daje obećavajuće rezultate u liječenju tumora. [24] Uz pomoć nanočestica citotoksični agensi mogu se dovesti direktno do tumorskih stanica uz sprječavanje neželjenih nuspojava tih agenasa i smanjuje njihovog toksičnog djelovanja na zdrave stanice.

Nanočestice imaju brojne prednosti kao nosioci lijekova:

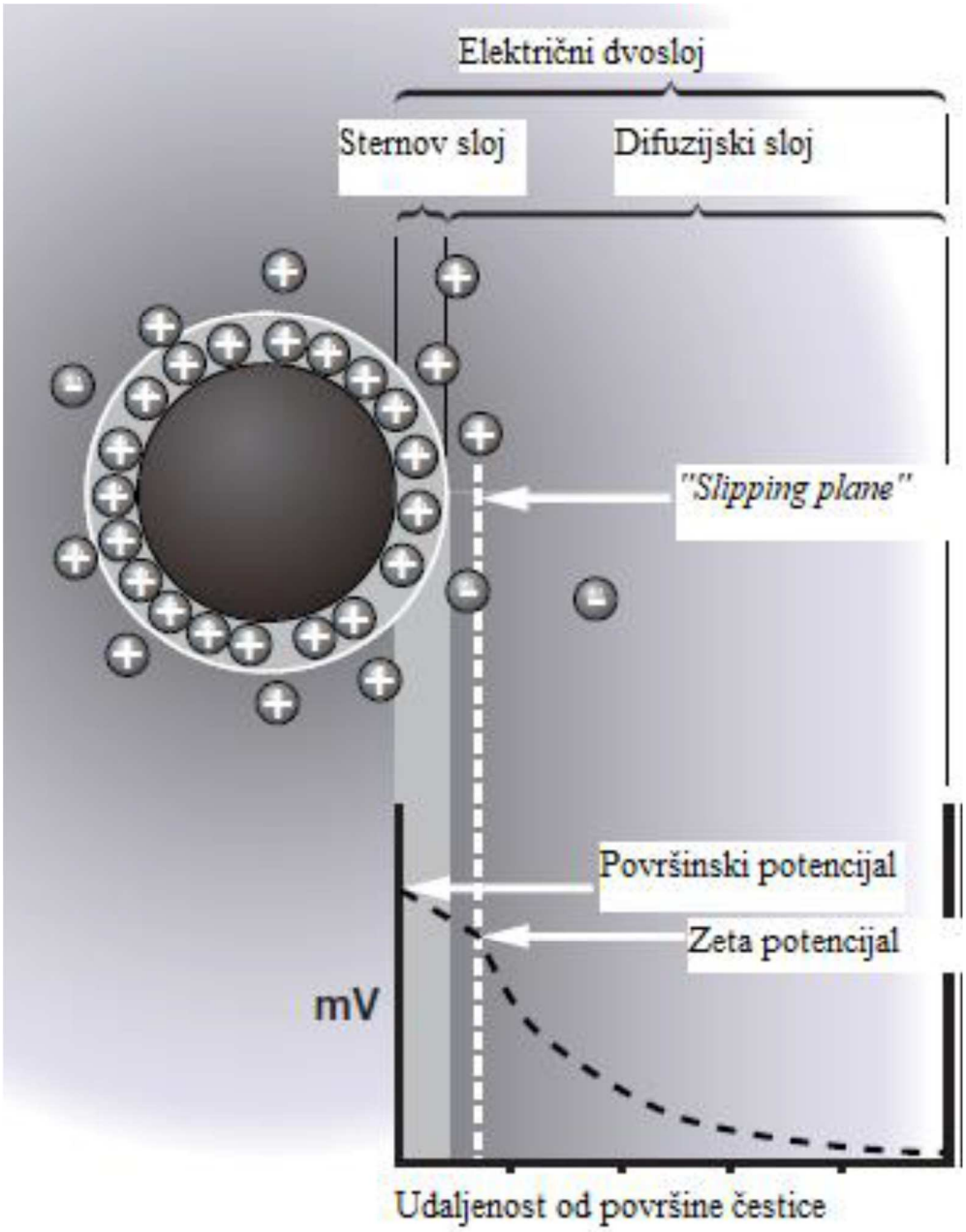
1. zaštita lijeka od enzimatske aktivnosti
2. velike koncentracije lijeka na ciljanom mjestu
3. kontrola kinetike otpuštanja lijeka
4. otpuštanje lijeka u ciljano tkivo
5. sprječavaju prerano otpuštanje lijeka.

2.6 Metode karakterizacije

2.6.1 Elektroforetsko raspršenje svjetlosti - ELS

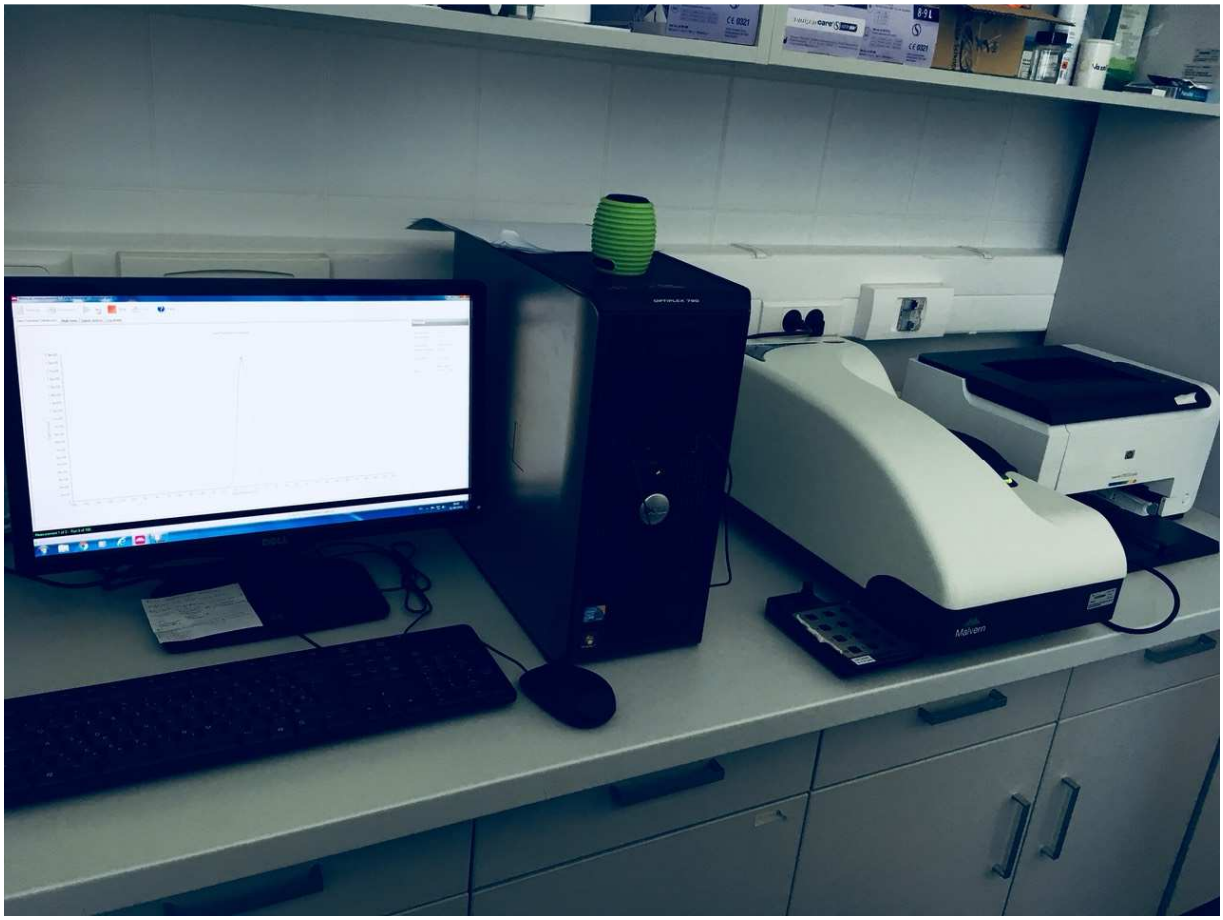
Elektroforetsko raspršenje svjetlosti je metoda mjerenja mobilnosti čestica u suspenziji ili molekula u otopini. Glavni princip ove metode je gibanje nabijene čestice u tekućini pod utjecajem električnog polja. Čestica se suprotstavlja viskoznosti dok se giba. Uspostavljanjem ravnoteže čestica se giba konstantnom brzinom, na nju utječe zeta potencijal, jakost primijenjenog polja i viskoznost. Zeta potencijal je potencijal koji se nalazi na zamišljenoj

granici (eng. *slipping plane*) između unutarnjeg Sternovog sloja i vanjskog difuzijskog sloja što je prikazano na Slici 13. [18, 25]



Slika 13. Raspodjela potencijala i iona električnog dvosloja [26]

Kada se čestica giba, gibaju se i ioni unutar zamišljene granice (eng. *slipping plane*). Za mjerenje zeta potencijala koristili smo uređaj Zetasizer Nano Z. Uređaj je prikazan na Slici 14.



Slika 14. Uređaj Zetasizer nano Z

2.6.2 Rotacijski reometar

Rotacijski reometar je uređaj za mjerenje viskoznosti i reoloških svojstava. Možemo birati između nekoliko principa rada te možemo kontrolirati smičnu silu ili kontrolirati brzinu smicanja pri mjerenju. Rotacijski reometri pogodniji su za materijale čija je brzina smicanja ovisna o vremenu, kao što su tiksotropni materijali. [1]



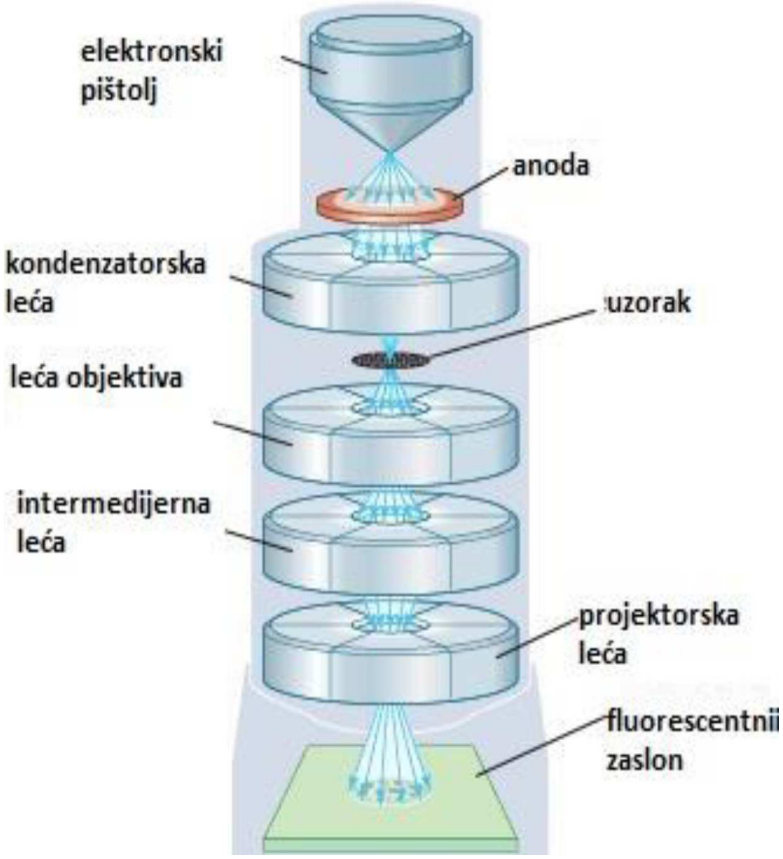
Slika 15. Rotacijski reometar Anton Paar RheolabQC

Rotacijski reometri zasnivaju se na mjerenju kutne brzine rotirajućeg tijela i zaokretnog momenta. Rotacijski reometar RheolabQC, prikazan na Slici 15, mjeri dinamičku viskoznost uzoraka niske viskoznosti do polukrutih uzoraka. Osim provjera u jednoj točki, mogu se izvršiti krivulje protoka i krivulje viskoznosti za ispitivanje reološkog ponašanja uzorka. Pomoću reometra možemo ocijeniti je li naš uzorak idealno viskozan, pseudoplastičan, tiksotropan ili

dilatantan. Određivanje granice popuštanja, tiksotropije i ispitivanje temperature pružaju nam važan uvid u ponašanje uzorka.

2.6.3 TEM (Transmisijska elektronska mikroskopija)

Transmisijska elektronska mikroskopija koristi elektrone umjesto svjetla, te elektromagnetsko fokusiranje. Možemo promatrati uzorke koji su propusni za elektrone. Transmisijska elektronska mikroskopija je idealna za istraživanje nanomaterijala zbog velike mogućnosti uvećanja od 10^3 do 10^6. Sastoji se od elektronskog topa s kondenzatorskim lećama koje fokusiraju elektrone na uzorak. Osnovni dijelovi TEM-a prikazani su na Slici 16, a uređaj je prikazan na Slici 17.



Slika 16. Komponente transmisijskog elektronskog mikroskopa [27]

Prolaskom elektrona kroz uzorak oni se raspršuju o atome, neraspršeni elektroni čine elektronsku sliku uzorka. Slika nastaje kombinacijom triju leća koje daju uvećanu sliku na fluorescentnom zaslonu. [28, 29]



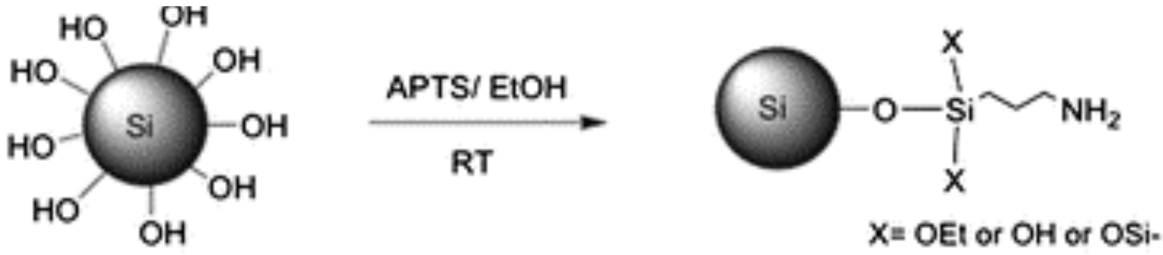
Slika 17. Transmisijski elektronski mikroskop [30]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Stöberova sinteza silikatnih nanočestica i površinska modifikacija

Silikatne nanočestice su pripremljene miješanjem 15 mol/L otopine etanola (EtOH), vode i 0,26 mol/L otopine tetraetil ortosilikata (TEOS) na ultrazvučnoj kupelji u vremenu od 15 min, otopina je zatim miješana na magnetskoj miješalici 15 min. Uz miješanje otopini je dodan 0,125 mol/L amonijev hidroksid (NH_4OH). Otopina je miješana na magnetskoj miješalici iduća 24 sata sa 600 rpm na sobnoj temperaturi. Za 500 mL reakcijske smjese koristili smo: 28,9 mL TEOS, 8,7 mL 25% NH_4OH, 423,6 mL EtOH, 38,741 mL H_2O.

U tako dobivenu otopinu silikatnih nanočestica dodan je 3-aminopropiltrietoksisilan da bi površinski modificirao silikatne nanočestice kao što je prikazano na Slici 18. Koncentracija modificiranih silikatnih nanočestica iznosila je 0,01825 g/mL.



Slika 18. Prikaz površinske modifikacije silikatnih nanočestica [31]

3.2 Priprema otopine alginata

Pripremljene su dvije otopine alginata. Prva 2 %-tna otopina dobivena je miješanjem 10 g alginata u 500 mL vode uz zagrijavanje i miješanje na magnetskoj miješalici, a druga 4 %-tna otopina miješanjem 20 g alginata u 500 mL vode uz zagrijavanje i miješanje na magnetskoj miješalici.

3.3 Mjerenje zeta potencijala

Pripremljenim otopinama su postavljene pH vrijednosti pomoću 1 mol/L otopine klorovodične kiseline. Zatim je mjeren zeta potencijal uređajem Zetasizer nano Z pri pH vrijednostima 4, 5, 6 i 7 u svrhu određivanja optimalne pH vrijednosti za nastanak samouređujućeg gela.

3.4 Sinteza samouređujućeg gela

Pripremljena su dva gela. Jednoj otopini alginata dodano je 1 mL modificiranih silikatnih nanočestica, a drugoj 2 mL. Korištena je 4 %-tna otopina alginata jer pri malim koncentracijama polimera, kao kod 2 %-tne otopine alginata, ne dolazi do regeneracije strukture gela najvjerojatnije zbog ireverzibilne adsorpcije polimera na površinu nanočestica.

Nakon sinteze dva gela određivana je veličina samih modificiranih nanočestica i njihovih aglomerata s alginatom pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa, a zatim su mjerena reološka svojstva oba gela. Bolje rezultate pokazao je gel gdje je pomiješano 1 mL modificiranih silikatnih nanočestica i 4 %-tna otopina alginata. Treba spomenuti da se sama otopina alginata ponaša plastično te ima manju viskoznost od gela.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Mjerenje zeta potencijala

Mjerenjem zeta potencijala uređajem Zetasizer nano dobili smo vrijednosti prikazane u Tablici 3.

Tablica 3. Vrijednosti zeta potencijala alginata i modificiranih silikatnih nanočestica pri različitim pH vrijednostima

pH	Alginat (ξ [mV])	Modificirane silikatne nanočestice (ξ [mV])
4	-4,59	3,77
5	-1,83	8,55
6	-0,9	5,9
7	-0,147	4,45

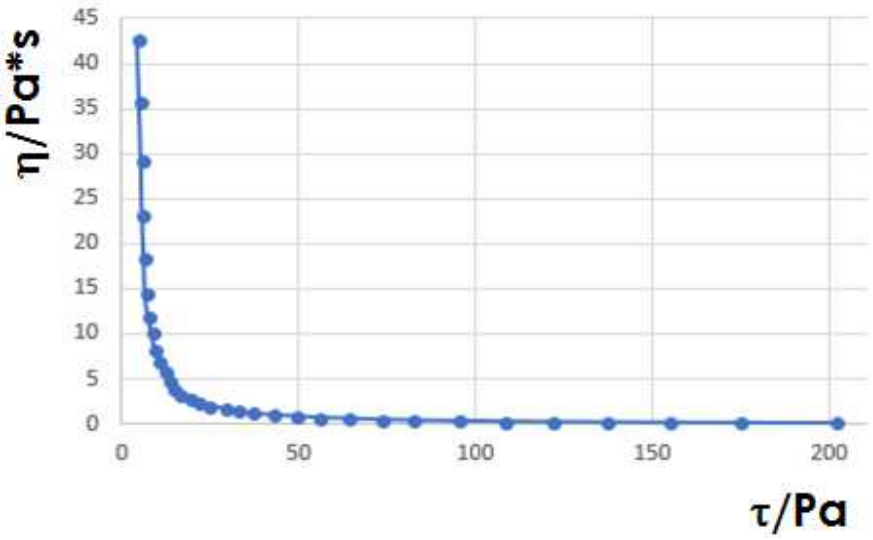
Najveća razlika zeta potencijala je pri pH = 4 kod alginata i pH = 5 kod modificiranih silikatnih nanočestica. Miješanjem te dvije otopine nastaje gel s najviše veza uzrokovanih elektrostatičkim privlačenjem disociranih karboksilnih skupina alginata i protoniranih amino skupina modificiranih silikatnih nanočestica. Vrlo mala razlika zeta potencijala pri različitim pH vrijednostima je najvjerojatnije zbog velike viskoznosti. Lošije rezultate zeta potencijala alginata možemo objasniti velikom viskoznošću te pojavom mjehurića kod otopine alginata.

Da bi takav gel tekao potrebna je velika smična sila, te on nije podoban za injektiranje i ne bi imao koristi u farmaciji, biomedicini kao sustav nositelja lijekova. Povišenjem pH na 7 dobili smo optimalnu strukturu gela kojemu smo mjerili reološka svojstva što je i bio jedan od početnih ciljeva - pronaći optimalan pH.

4.2 Mjerenje reoloških svojstava

Mjerenjem reoloških svojstava gela dobivenog miješanjem 4 %-tne otopine alginata i 1 mL modificiranih silikatnih nanočestica uređajem Anton Paar RheolabQC dobili smo rezultate prikazane na sljedećim grafovima (Slika 19, Slika 20, Slika 21, Slika 22 i Slika 23).

Prvi uvjet kojeg zadovoljavaju tiksotropni fluidi jest da se povećanjem intenziteta smične sile smanjuje viskoznost kao što je prikazano na grafu na Slici 19.

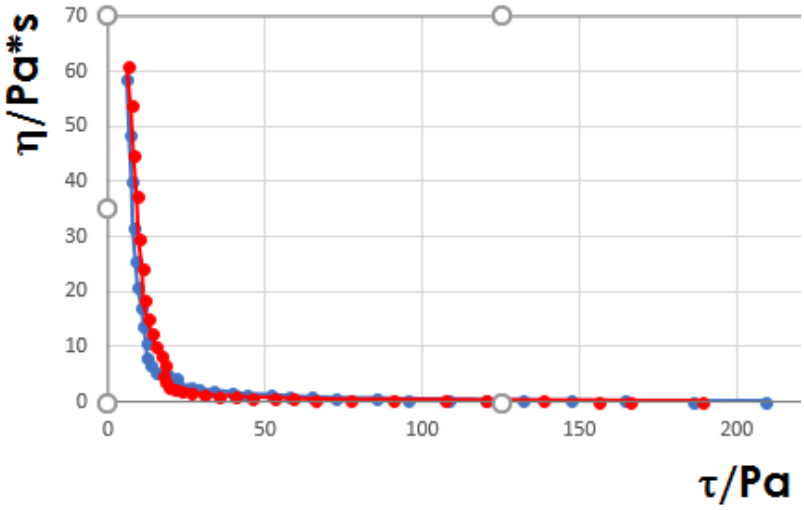


Slika 19. Graf ovisnosti viskoznosti o smičnoj sili

Iz Slike 21. također je vidljivo da ako se trajanje stalne smične sile povećava, smanjuje se viskoznost te da dugotrajnom i intenzivnom smičnom silom viskoznost konvergira prema konačnoj granici.

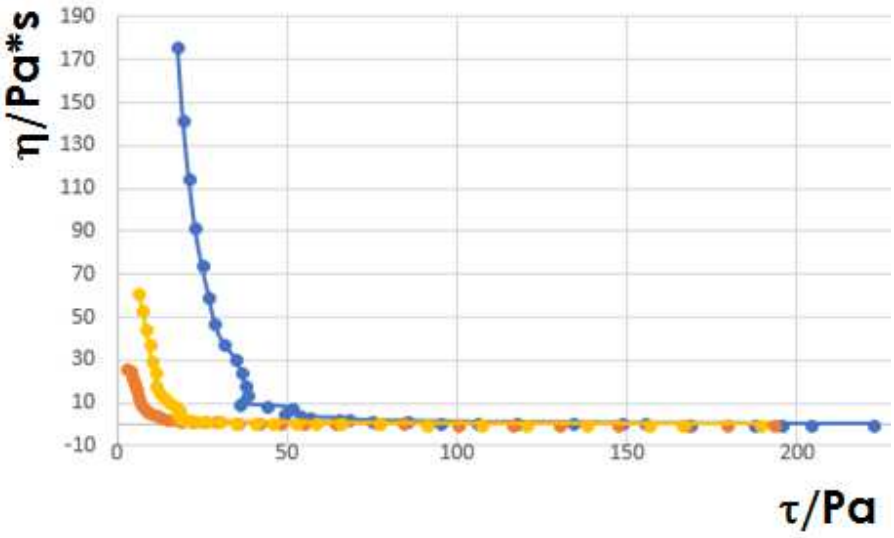
Posljednji uvjet kojeg zadovoljavaju tiksotropni fluidi jest da prestankom djelovanja smične sile tiksotropni fluid se vraća u stanje mirovanja kroz vrijeme relaksacije kao što je prikazano na Slici 20. Crvena i plava krivulja na grafu odgovaraju dvama mjerenjima izvršenim u razmaku

od 45 min u ovisnosti jedan na drugi te je vidljivo kako je početna viskoznost identična. Iz toga možemo zaključiti da je došlo do regeneracije strukture.



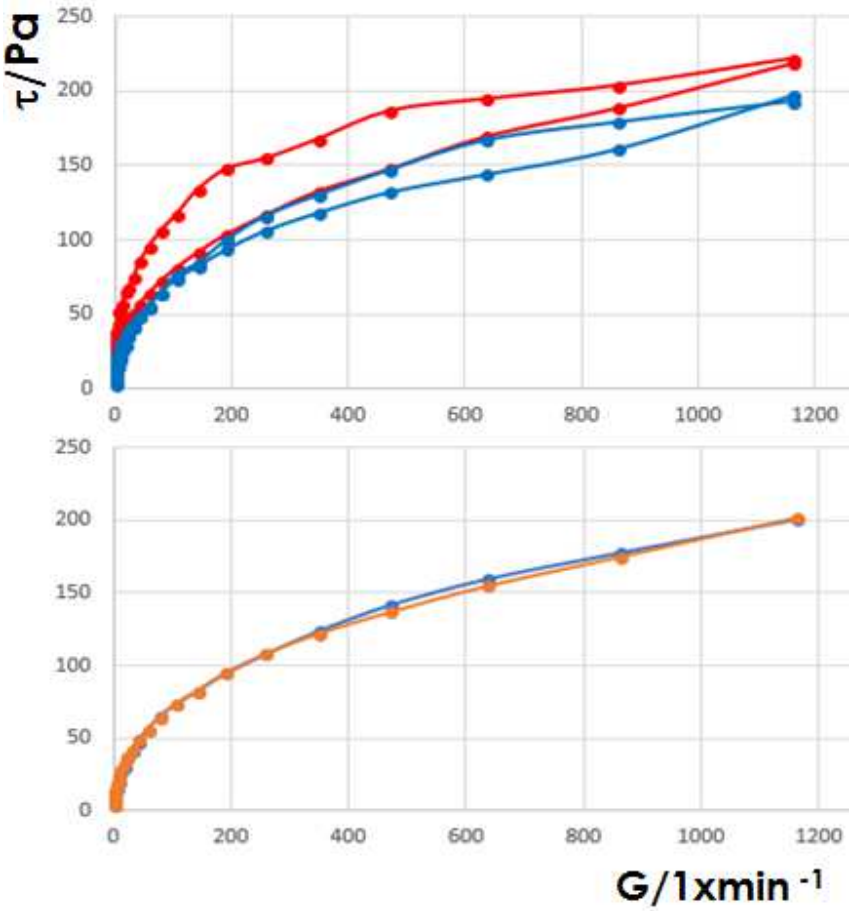
Slika 20. Grafički prikaz dva mjerenja u razmaku od 45 min.; plava početno mjerenje, crvena nakon 45 min.

Uzastopnim narušavanjem strukture gela mjerenjem rotacijskim reometrom možemo primijetiti opadanje viskoznosti kao što je prikazano na Slici 21.



Slika 21. Grafički prikaz opadanja viskoznosti nakon tri uzastopna mjerenja u razmaku od 15 min (žuta krivulja) i 20 min (crvena krivulja) od početnog mjerenja (plava krivulja)

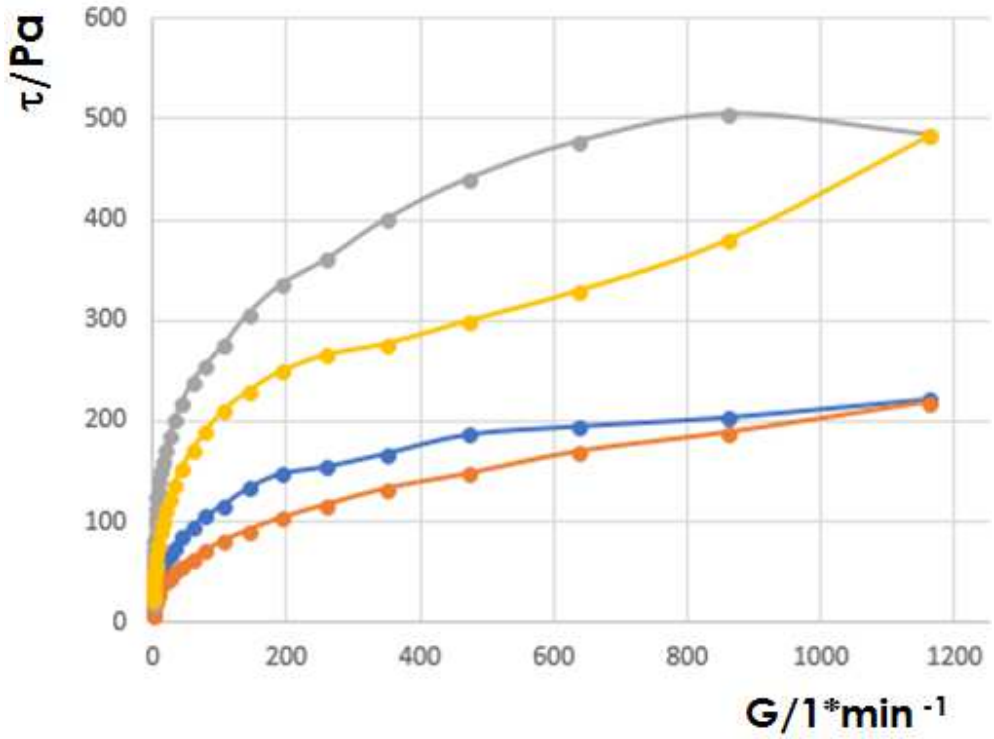
Iz krivulja protoka prikazanih na Slici 22. dobivenih uzastopnim mjerenjima rotacijskim reometrom vidimo da narušavanjem strukture gela djelovanjem smične sile više puta površina petlje histereze se smanjuje do granice kada materijal poprima svojstva realne plastike ili pseudoplastičnog materijala.



Slika 22. Grafički prikaz krivulja protoka gela nakon tri uzastopna mjerenja u razmaku od 15 min (plava krivulja) i 20 min (donji graf) od početnog mjerenja (crvena krivulja)

Usporedba dviju krivulja protoka prikazana je na Slici 23. Gornja krivulja odgovara gelu kojemu je dodano 2 mL modificiranih silikatnih nanočestica, a donja gelu sa dodanih 1 mL modificiranih silikatnih nanočestica. Vidimo da je potrebna puno veća smična sila da bi gel sa dodanih 2 mL modificiranih silikatnih nanočestica mogao teći za razliku od gela s 1 mL dodanih

modificiranih silikatnih nanočestica. Ovu pojavu možemo objasniti nastankom većeg broja veza uzrokovanih međusobnim elektrostatičkim privlačenjem disociranih karboksilnih skupina alginata i protoniranih amino skupina modificiranih silikatnih nanočestica.

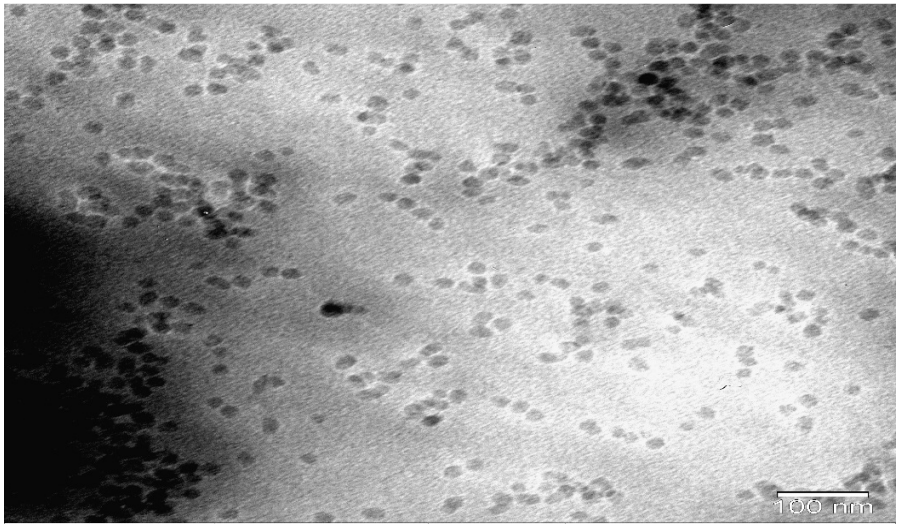


Slika 23. Grafički prikaz usporedbe dviju krivulja protoka za dva gela gornja petlja histereze odgovara gelu s dodanih 2 mL modificiranih silikatnih nanočestica, donja petlja histereze odgovara gelu s dodanih 1 mL modificiranih silikatnih nanočestica

4.3 Određivanje veličine čestica TEM-om

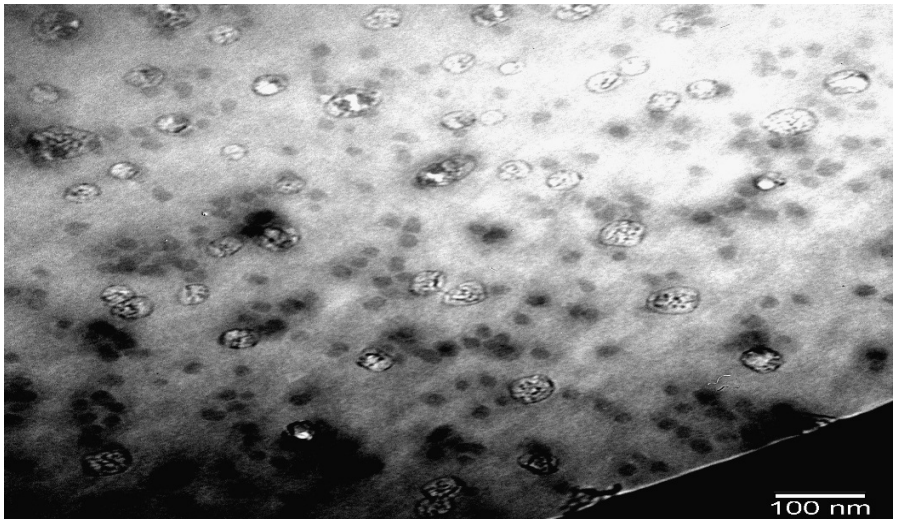
Veličinu modificiranih silikatnih nanočestica i aglomerata alginata i modificiranih silikatnih nanočestica određivali smo iz slika dobivenih transmisijskim elektronskim mikroskopom pomoću programa ImageJ.

Veličina modificiranih silikatnih nanočestica prikazanih na Slici 24. iznosi 19,58 nm.



Slika 24. Prikaz TEM-a modificiranih silikatnih nanočestica

Veličina aglomerata izračunata iz Slike 25. iznosi 43 nm. Možemo primijetiti povećanje veličine zbog oblaganja modificiranih silikatnih nanočestica alginatom.



Slika 25. Prikaz TEM-a aglomerata alginata i modificiranih silikatnih nanočestica

5. ZAKLJUČAK

Proučavali smo utjecaj nekoliko faktora na reološka svojstva samouređujućih gleova poput koncentracije alginata, koncentracije modificiranih silikatnih nanočestica, pH, zeta potencijala. Pokazali smo svojstvo tiksotropije i sposobnost samouređenja. Cilj je bio dobiti optimalni sastav gela sa željenim reološkim svojstvima za daljnji razvoj modernog sustava nositelja lijekova. S odabranim materijalima uspjeli smo pripraviti samouređujući gel čije je samouređenje bazirano na privlačnim elektrostatičkim silama između parcijalno disociranih karboksilnih skupina alginata i parcijalno protoniranih amino skupina na modificiranim silikatnim nanočesticama. Dodatnu jakost gel strukturi dale su vodikove veze nastale između funkcionalnih nedisociranih karboksilnih skupina alginata i neprotoniranih amino skupina na modificiranim silikatnim nanočesticama.

Regeneracija gelne strukture je spora zbog spore difuzije modificiranih nanočestica u polimernoj mreži. Pri manjim koncentracijama polimera ne dolazi do regeneracije strukture gela najvjerojatnije zbog ireverzibilne adsorpcije polimera na površinu nanočestica.

Za optimalizaciju reoloških svojstava ovog gela potrebno je izvršiti detaljno proučavanje ovisnosti reoloških svojstava o koncentracijama otopine alginata i nanočestica, pH vrijednosti te površinske modifikacije nanočestica.

6. LITERATURA

[1] H. A. Barnes, A Handbook of Elementary Rheology, University of Wales, 2000.

[2] H. A. Barnes, An Introduction to Rheology, Elsevier, Amsterdan, 1989.

[3] I. Newton, Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica, 1687.

[4] https://opentextbc.ca/physicstestbook2/chapter/viscosity-and-laminar-flow-poiseuilles-law/#import-auto-id1580837 (25.06.2018.)

[5] A. Sečenji, The principals of rheology In pharmaceutical technology, Institute of Pharmaceutical Technology and Biopharmacy, nastavni materijal, 2017.

[6] C. D. Han, Rheology and Processing of Polymeric Materials, Oxford University press, New York, 2007.

[7] D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth Heinemann, Amsterdam, 1968.

[8] H. Freundlich, Thixotropy, Rue de la Sorbonne, Paris, 1935.

[9] F. Caruso, Colloids and Colloid Assemblies, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

[10] R.J. Hunter: Zeta potential in Colloid Science, Academic Press, NY, 1981.

[11] F. Kremer, W. Richtering, Progress in Colloid and Polymer Science, Springer, Berlin, 2009.

[12] M. Tokita, K. Nishinari, Gels: Structures, Properties, and Functions, Springer, Springer, Berlin, 2009.

[13] J. Goodwin, Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers, Wiley and Sons, Chichester, 2004.

[14] N. P. Thien, Understandin Viscoelasticity: An Introduction to Rheology, Springer-Verlag, Berlin, 2012.

[15] N. Yui, Reflexive Polymers and Hydrogels, CRC press, London, 2004.

[16] D. DeRossi, Polymer Gels: Fundamentals and Biomedical Applications, Plenum Press, New York, 1991.

[17] R. G. Weiss, Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks, Springer, Dordrecht, 2006.

[18] B. Salopek, D. Krasić, S. Filipović, Measurment and application od zeta-potetial, Rudarsko-geološko-naftni zborik, 1992, 147-151

[19] G. Schmid, Nanotechnology, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.

[20] M. Hosokawa, Nanoparticle Technology Handbook, Elsevier, Amsterdam, 2007.

[21] C. Huan, S. S. Qing, Silicon nanoparticles: Preparation, properties, and applications, Chin. Phys. B, 2014, 088102

[22] https://en.wikipedia.org/wiki/St%C3%B6ber_process#/media/File:SolGelCartoon.png (25.06.2018)

[23] I. A. M. Ibrahim, Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica, Journal of American Science, 2010, 985-989

[24] J. Vivero-Escoto, Silica Nanoparticles: Preparation, Properties and Uses, Nova, New York, 2012.

[25] P. Cotner, Electrophoretic light scattering: instrumentation and application to the measurment of the electric charge of human blood cells, Technical report, 1982.

[26] www.atascientific.com.au (25.06.2018.)

[27] https://www.britannica.com/technology/transmission-electron-microscope (25.06.2018.)

[28] M. Khan, The Transmission Electron Microscope, InTech, Rijeka, 2012.

[29] R. F. Egerton, Physical Principles of Electron Microscopy, Springer, New York, 2005.

[30] https://www.hitachi-hightech.com/global/science/products/microscopes/electron-microscope/tem/ (26.06.2018.)

[31] B. Muriithi, D. A. Loy, Proton Conductivity of Nafion/Ex-Situ Sulfonic Acid-Modified Stöber Silica Nanocomposite Membranes As a Function of Temperature, Silica Particles Size and Surface Modification, Membranes 2016, 1-14

ŽIVOTOPIS

Tomislav Golubičić

02.09.1989. Vinkovci, Republika Hrvatska

Kneza Višeslava 26. 32252 Otok

099/802-53-79

golubicic.tomislav@gmail.com

Obrazovanje:

1996-2004 Osnovna škola Josipa Lovretića Otok

2004-2008 Prirodoslovno-matematička gimnazija M. A. Reljkovića Vinkovci

2011-2016 Preddiplomski sveučilišni studij kemije Osijek

2016-2018 Diplomski sveučilišni studij kemije, istraživački smjer

Osobne vještine:

Poznavanje engleskog jezika

Vozačka dozvola B kategorije

Poznavanje rada na računalu i Microsoft Office paket