



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τίτλος:

«Εφαρμογή νανοτεχνολογίας για τη
δημιουργία νανοϊνών με τη μέθοδο της
ηλεκτροστατικής ινοποίησης»

Επιβλέπων: Μπιλάλης Νικόλαος

Απόστολος Χ. Ταυσανίδης

Χανιά 2009

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Μπιλάλη και κ. Αντωνιάδη για την βοήθεια που μου προσέφεραν καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή του ΤΕΙ Κρήτης κ. Μαραβελάκη για τη συνεχή βοήθεια που μου προσέφερε σε όλες τις πτυχές της εργασίας και τη κα. Χριστοφόρου από το Πανεπιστήμιο Κύπρου για την βοήθειά της και για την επεξεργασία των εικόνων από τα πειράματα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM). Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υποστήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών και ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μητέρα μου Διονυσία στην οποία και αφιερώνω την συγκεκριμένη εργασία.

Περιεχόμενα

Λίστα εικόνων	6
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	8
Κεφάλαιο 1:Εισαγωγή	10
1.1 Εισαγωγή στη νανοτεχνολογία και στις νανοϊνες.....	10
1.2 Ιστορική ανασκόπηση στη διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. 13	
1.3 Προώρες προσπάθειες στην ηλεκτροστατική ινοποίηση	14
1.4 Εφαρμογές νανοϊνών	17
1.4.1 Νανοϊνες για τις νάνο-σύνθετες εφαρμογές.....	17
1.4.2 Νανοϊνες για τον προστατευτικό ιματισμό	18
1.4.3 Νανοϊνες για τις εφαρμογές διήθησης	19
1.4.4 Νανοϊνες για τις οπτικές, ηλεκτρικές και εφαρμογές υψηλής επίδοσης	21
1.4.5 Νανοϊνες για υποστηρίξεις σε ένζυμα και καταλύτες.....	24
1.4.6 Νανοϊνες για τις βιοϊατρικές εφαρμογές.....	25
Κεφάλαιο 2:Διαδικασία της μεθόδου της ηλεκτροστατικής ινοποίησης	32
2.1 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου	32
2.2 Στάδια της διαδικασίας και η πορεία του jet.....	35
2.2.1 Έναρξη και επέκταση εγχύματος.....	35
2.2.2 Καμπτική αστάθεια και περαιτέρω επιμήκυνση.....	36
2.2.3 Στερεοποίηση του φορτισμένου εγχύματος στις ίνες	40
2.3 Διαμόρφωση της διαδικασίας.....	40
2.4 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς	42
Κεφάλαιο 3:Πειραματική διάταξη	45
3.1 Περιγραφή των συσκευών	45
3.2 Κατασκευή διάταξης.....	46

3.2.1 Απαιτήσεις κατασκευής.....	46
3.2.2 Υλικά κατασκευής.....	46
3.3 Σχέδια κατασκευής.....	46
Κεφάλαιο 4:Πειραματική διαδικασία.....	52
4.1 Ερευνητικοί στόχοι	54
4.2 Ερευνητική μεθοδολογία.....	54
4.2.1 Επεξεργασία των βιοδιασπάσιμων ινωδών μεμβρανών οξικού άλατος κυτταρίνης.....	54
4.2.2 Χαρακτηρισμός των νανοϊνωδών μεμβρανών οξικού άλατος κυτταρίνης	55
4.2.3 Έρευνα για τη σχέση μεταξύ των κύριων παραμέτρων της ηλ.ν. των διαλυμάτων CA και των ιδιοτήτων και της μορφολογίας των ινών.....	55
4.3 Πειράματα	56
Κεφάλαιο 5:Εξαγόμενα πειραμάτων.....	79
5.1 Ιδιότητες νανοϊνών.....	79
5.1.1 Γεωμετρικές ιδιότητες.....	79
5.1.2 Μηχανικές ιδιότητες.....	81
5.1.3 Χημικές και θερμικές ιδιότητες.....	82
5.1.4 Φυσικές ιδιότητες.....	84
5.2 Περιγραφή των παραγόντων που επηρεάζουν τη διαδικασία.....	85
5.2.1 Επίδραση του δυναμικού	86
5.2.2 Επίδραση της απόστασης μεταξύ βελόνας και χώρου συλλογής	88
5.2.3 Επίδραση της ροής του διαλύματος	89
5.2.4 Επίδραση της θερμοκρασίας	90
5.2.5 Επίδραση του διαλύτη.....	90
5.2.6 Επίδραση της συγκέντρωσης.....	91
5.2.7 Επίδραση προσθήκης ανόργανων ουσιών	93
5.2.8 Επίδραση του χώρου συλλογής.....	95

5.2.9 Επίδραση του περιβάλλοντος χώρου.....	95
5.3 Σχηματισμός ατελειών στις νανοϊνες	97
5.3.1 Σχηματισμός πολυμερικών χαντρών (beads) στην επιφάνεια των ινών	97
5.3.2 Σχηματισμός πόρων στην επιφάνεια των ινών.....	99
5.3.3 Επίπεδος και διακλαδισμένος σχηματισμός.....	101
ΤΕΛΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	103
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	106

Λίστα εικόνων

Εικόνα 1: Μέγεθος νανοϊνών σε σχέση με τα ανθρώπινα μαλλιά.....	11
Εικόνα 2: Ίνες <i>Electrospun</i> που ψεκάζουν άμεσα επάνω στις προηγμένες τρισδιάστατες μορφές που παράγονται από την τρισδιάστατη ανίχνευση.....	19
Εικόνα 3: Τριών επιπέδων προσέγγιση για να παραγάγει τις υψηλές <i>ultrafiltration</i> ροής μεμβράνες για τη διήθηση νερού.....	20
Εικόνα 4: Μικρογράφημα των διαθέσιμων στο εμπόριο μέσων φίλτρων αέρα <i>electrospun</i> - <i>Ultra-Web</i>	21
Εικόνα 5: (α) μικρογράφημα SEM μιας βαλμένης σε στρώσεις ρύθμισης των σωλήνων PPX, (β) μικρογράφημα SEM που παρουσιάζει εσωτερική επιφάνεια των σωλήνων PPX που λαμβάνεται με την επένδυση των τραχιών ινών προτύπων PLA, (γ) διατομική άποψη TEM ενός σύνθετου σωλήνα PPX/aluminum και (δ) μικρογράφημα SEM των σωλήνων αργιλίου.....	24
Εικόνα 6: <i>EVOH electrospun</i> άμεσα επάνω σε ένα ανθρώπινο χέρι.....	27
Εικόνα 7: <i>PEVA electrospun</i> καλύπτει με σεντόνι που περιέχει <i>tetracycline</i> το φάρμακο υδροχλωριδίου.....	29
Εικόνα 8: Διατομική άποψη του (α) δείγματος UBM και (β) του πολυστρωματικού ικριώματος <i>electrospun</i>	31
Εικόνα 9: Ένα βασικό σύστημα ηλεκτροστατικής ισοποίησης	32
Εικόνα 10: Μια χαρακτηριστική εμφάνιση του ηλεκτρικά φορτισμένου πολυμερούς φορτισμένου εγχύματος	39
Εικόνα 11: Οι δυνάμεις <i>Coulomb</i>	40
Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση μιας τυπικής διάταξης ηλεκτροστατικής ισοποίησης α) οριζόντια b) κάθετη	45
Εικόνα 13: Διάταξη ηλεκτροστατικής ισοποίησης (<i>nano-box</i>).....	46
Εικόνα 14: Συναρμολογημένη διάταξη <i>nano-box</i>	47
Εικόνα 15: Πλάγιο τεμάχιο και ορθοστάτης πόρτας πρόσοψης	48
Εικόνα 16: Πόρτα πρόσοψης και απιστερό πλαϊνό.....	49
Εικόνα 17: Τεμάχιο δεξιάς όψης και τεμάχιο μορφής τραπέζιου.....	50
Εικόνα 18: Ορθοστάτης πλαϊνής πόρτας και τεμάχιο πίσω πλευράς	51
Εικόνα 19: Σταθμός <i>Electrospinning</i> που χρησιμοποιείται σε αυτήν την μελέτη	52

Εικόνα 20: Χημική δομή του γραμμικού πολυμερούς σώματος κυτταρίνης (α) <i>D-glucose</i> που συνδέεται από 1,4- <i>beta</i> -glucosidic δεσμό και (β) τρισδιάστατη δομή με τέσσερις μονάδες γλυκόζης	53
Εικόνα 21: Εικόνες από SEM με (α) 5.5kV (β) 7.0kV (γ) 9.0kV [Deitzel 2001b]	87
Εικόνα 22: Εικόνες από SEM με (α) σε 2.0 cm και (b) σε 0.5 cm.....	89
Εικόνα 23: Εικόνες από SEM με (α) 20 ml/min και (β) 75ml/min. (Τάση: 20kV, συγκέντρωση: 25wt% with 1wt% KH ₂ PO ₄).....	90
Εικόνα 24: Εικόνες από SEM με διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης	93
Εικόνα 25: Εικόνες από SEM με (α) διάλυμα 12.8 wt% σε θερμοκρασία δωματίου (β) solutions 21.2 wt% at 70oC	96
Εικόνα26: Σχηματισμός κόμβων.....	97
Εικόνα27:Σχηματισμός πόρων.....	97
Εικόνα 28: Δημιουργία ινών σε μορφή περιδεραίου.....	97
Εικόνα 29: Δημιουργία ινών με επίπεδη διατομή όμοιων με κορδέλα.....	97
Εικόνα 30: Εικόνες από SEM για διάφορες τιμές συγκέντρωσης διαλύματος.....	99
Εικόνα 31 :Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων	99
Εικόνα 32: Εικόνες από SEM με (α) καθαρό PLLA, (β) PLLA σε dichloromethane, (γ) PC σε dichloromethane και (δ)polyvinylcarbazole σε dichloromethane	100
Εικόνα 33: Εικόνες από SEM με (α) 5 wt % διάλυμα σε 200 μ L/mL ροή, (β) 10 wt % διάλυμα σε 150 μ L/mL ροή, (γ) 15 wt % διάλυμα σε 200 μ L/mL ροή και (δ) 20 wt % διάλυμα σε 50 μ L/mL ροή.....	101
Εικόνα 34: Οι κορδέλες παρατηρήθηκαν ότι λύνιζαν συχνά με έναν κανονικό τρόπο	102
Εικόνα35: Ηλεκτρικά καμπτική αστάθειας.....	102
Εικόνα36: Δακτύλιος που δημιουργήθηκε από 12% HEMA σε μείγμα 50:50 ethanol/formic acid)	102
Εικόνα37: Κόμβοι από 8% PS σε μείγμα 50:50 toluene/DMF)	102
Εικόνα38: Διακλαδισμένη ίνα των 30% PS σε DMF	103
Εικόνα 39: Διαχωρισμένες ίνα από το χωρισμό του αρχικού εγχύματος σε δύο μικρότερα με 20% HEMA σε αιθανόλη.....	103
Εικόνα 40: Περίπλοκη δομή ίνας από 10% PEI σε hexafluoro-2-propanol.....	103

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σε αυτή την ερευνητική διπλωματική εργασία ασχοληθήκαμε με μια εφαρμογή από τον τομέα της νανοτεχνολογίας. Πιο συγκεκριμένα κατασκευάσαμε νανοϊνώδεις δομές σε μορφή ινών με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (ηλ.ιν.). Το διάλυμα που χρησιμοποιήσαμε είναι το οξικό άλας κυτταρίνης (CA). Χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο της ηλ.ιν λόγω του απλού τρόπου της διαδικασίας και του σχετικά χαμηλού κόστους της.

Στο πρώτο κεφάλαιο της εργασίας, παραθέτουμε μια σειρά από ιστορικά στοιχεία για την ιστορία και την εξέλιξη στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Αυτή η ανάπτυξη βοήθησε πολλούς διαφορετικούς τομείς της επιστήμης και της εφαρμοσμένης μηχανικής, όπως η ηλεκτρονική, η βιοϊατρική, η επιστήμη των υλικών και η εφαρμοσμένη μηχανική των πολυμερών. Γίνεται έτσι αντιληπτό η σημαντικότητα που έχει ο συγκεκριμένος κλάδος στις σύγχρονες τεχνολογίες. Στη συνέχεια γίνεται μια ιστορική αναδρομή στην πορεία της διαδικασίας της ηλεκτροστατικής ινοποίησης από το 1600, όταν και έγινε η πρώτη παρατήρηση από τον Gilbert σχετικά με την συμπεριφορά ενός ηλεκτρικά αγώγιμου ρευστού κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού τομέα, μέχρι σήμερα. Στο τέλος του κεφαλαίου, κάνουμε μια αναλυτική περιγραφή των εφαρμογών που έχουν οι ίνες που παρήχθησαν από την ηλ.ιν., όπως ο προστατευτικός ιματισμός, οι νανο-σύνθετες διατάξεις, διάφορες εφαρμογές διήθησης, οπτικές, ηλεκτρικές, ηλεκτρονικές και ενεργειακές συσκευές (αισθητήρες, μπαταρίες, φωτοβολταϊκά κύτταρα), η χρήση τους για τη δημιουργία προτύπων και η υποστήριξη που μπορούν να προσφέρουν στα ένζυμα και τους καταλύτες. Η πιο σημαντική όμως χρησιμοποίησή τους είναι στις βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως οι ιατρικές προσθέσεις, τα επιθέματα πληγών, η ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων, ως υποστρώματα ανάπτυξης ιστών (ικριώματα) και σε καλλυντικά προϊόντα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο κάνουμε μια εκτενή αναφορά στην αρχή λειτουργίας της μεθόδου και στα διάφορα στάδια στα οποία χωρίζεται η διαδικασία, καθώς επίσης και στην κατανόηση του μηχανισμού της. Ακόμα παρουσιάζουμε και τα διάφορα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στα διάφορα πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί όλα αυτά τα χρόνια.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφουμε τις συσκευές που απαρτίζουν τη διάταξη ενός συστήματος ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Καθορίζουμε επίσης τις απαιτήσεις και τα υλικά της κατασκευής και παρουσιάζουμε τα σχέδιά της.

Το τέταρτο κεφάλαιο είναι και το πιο σημαντικό της συγκεκριμένης εργασίας καθώς εκεί παρουσιάζουμε τα πειράματα και αναλύουμε τους ερευνητικούς στόχους, την ερευνητική μεθοδολογία και τις παραμέτρους που επηρέασαν τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Επίσης παραθέτουμε εικονικά όλα τα δείγματα με τη βοήθεια μικροσκοπίου SEM.

Στο πέμπτο κεφάλαιο καταγράφουμε τις ιδιότητες των ινών (γεωμετρικές, μηχανικές, χημικές, θερμικές και φυσικές). Στη συνέχεια περιγράφουμε τους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της ηλ.ιν. και οι οποίοι είναι το δυναμικό, η απόσταση μεταξύ βελόνας και του χώρου συλλογής, ο ρυθμός τροφοδοσίας, η εξωτερική θερμοκρασία, το είδος του διαλύτη, η συγκέντρωση του διαλύματος, η προσθήκη ανόργανων ουσιών, ο χώρος συλλογής και ο περιβάλλον χώρος. Στο τέλος του κεφαλαίου περιγράφουμε τις σχηματιζόμενες ατέλειες στις νανοϊνες, όπως οι πολυμερικές χάντρες, οι πόροι στην επιφάνειά τους και ο επίπεδος και διακλαδιζόμενος σχηματισμός τους. Στο τελευταίο κεφάλαιο καταγράφουμε τις τελικές παρατηρήσεις και τα συμπεράσματα.

Κεφάλαιο 1:

Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή στη νανοτεχνολογία και στις νανοϊνες

Τα τελευταία χρόνια, έχει υπάρξει μια ώθηση προς τη νανοτεχνολογία σε πολλές ειδικότητες εφαρμοσμένης μηχανικής. Ο όρος νανοτεχνολογία περιλαμβάνει την τεχνολογική μελέτη και την ανάπτυξη των υλικών, τις δομές και τις συσκευές σε νάνο επίπεδα. Είναι ένας από τους λίγους, πολύ γρήγορα αναπτυσσόμενους επιστημονικούς κλάδους αυτής της δεκαετίας. Τα ινώδη υλικά στην κλίμακα νανομέτρων είναι οι θεμελιώδεις δομικές μονάδες των ζωντανών συστημάτων. Οι νανοϊνες αυτές διαμορφώνουν τις extra-cellular μήτρες της πολυσύνθετης δομής της σπονδυλικής στήλης για τους ιστούς και τα όργανα. Αντίστοιχα με το σχέδιο της φύσης, οι νανοϊνες των ηλεκτρονικών πολυμερών σωμάτων και των σύνθετων τους, αποτελούν τις θεμελιώδεις δομικές μονάδες για την κατασκευή συσκευών και δομών που συγκεντρώνουν τις μοναδικές νέες λειτουργίες, εξυπηρετώντας έτσι τις ανάγκες της ανθρωπότητας. Η ανάπτυξη αυτή οφείλεται στην τεράστια δυνατότητά του κλάδου για δημιουργία νέων δομών, που έχουν προωθήσει τις εφαρμογές σε πολλούς διαφορετικούς τομείς της επιστήμης και της εφαρμοσμένης μηχανικής, όπως η ηλεκτρονική, η βιοϊατρική, η επιστήμη των υλικών και η εφαρμοσμένη μηχανική των πολυμερών. Παρακάτω θα αναφέρουμε μερικές χαρακτηριστικές εφαρμογές τους.

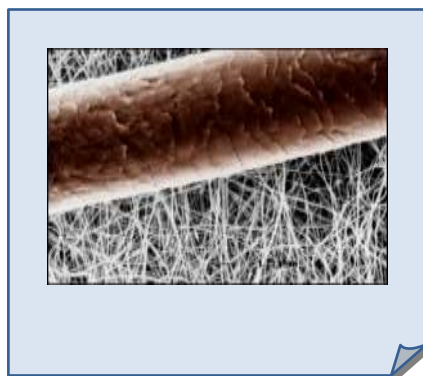
Αρχικά σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα που παράγονται από αυτές τις ίνες και προστατεύουν τα προϊόντα ένδυσης. Επιπλέον, οι ίνες που παράγονται από τη διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (ηλ.ιν), είναι κατάλληλες ως τμήματα ενίσχυσης για σύνθετα συστήματα, πρότυπα για την προετοιμασία των λειτουργικών νανοσωλήνων, τους νάνο-αισθητήρες (οπτικούς, χημικούς, θερμικούς, βιοχημικούς), τα καλώδια, τους πυκνωτές, τις κρυσταλλολυχνίες, τις διόδους για την τεχνολογία πληροφοριών, τις υποστηρίξεις για τα ένζυμα ή τους καταλύτες και τα υλικά ηλεκτροδίων. Άλλες πιθανές εφαρμογές περιλαμβάνουν τις ηλεκτρονικές και τις οπτικοηλεκτρονικές συσκευές, συστήματα για την ενεργειακή μεταφορά, τη μετατροπή και την αποθήκευση, όπως οι μπαταρίες οι φωτοβολταϊκές συσκευές (νάνο-ηλιακά κύτταρα). Επιπλέον, οι προτεινόμενες εφαρμογές στο βιοϊατρικό τομέα, περιλαμβάνουν τα συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων, τα επιθέματα επούλωσης πληγών, τα δομικά στοιχεία στα τεχνητά όργανα, τα τεχνητά αιμοφόρα αγγεία και τα ικρίωματα για την αναγέννηση ιστού.

Μέχρι σήμερα χρησιμοποιήθηκαν με αυτή τη τεχνική επιτυχώς, περισσότερα από εκατό διαφορετικά υλικά, συμπεριλαμβανομένων των συνθετικών και φυσικών πολυμερών σωμάτων, των σύνθετων και των

κεραμικών, σε διαλύματα ή σε μορφή τήγματος. Έτσι δημιουργήθηκαν πολύ λεπτές ίνες με διαμέτρους που κυμαίνονται από μερικά νανόμετρα ως μερικά μικρόμετρα. Ο κατάλογος πολυμερών σωμάτων περιλαμβάνει το οξείδιο πολυαιθυλενίου (PEO), νάιλον, πολυαμίδιο (PA), πολυπροπυλένιο (PP), πολυαιθυλένιο (PE), polyvinylchloride (PVC), πολυστυρόλιο (CP), polyaramid, polyaniline (PAN), πολυουρεθάνιο, πολυ (βινυλίου οινόπνευμα) PVA, πολυ (δ-γαλακτικό) όξινο PDLA, πολυ (λ-γαλακτικό) όξινο PLLA, πολυ (γ-γαλακτικό) όξινο PLGA, οξικό άλας κυτταρίνης, κολλαγόνο, και πολλά άλλα.

Η κατασκευή νανοϊνών είναι μια από τις βασικές προόδους στη νανοτεχνολογία σήμερα. Σύμφωνα με το Εθνικό Ίδρυμα Επιστημών (NSF), οι νανοΐνες είναι ίνες που έχουν διάμετρο ίση με ή λιγότερο από 100nm [Rocco 1999]. Είναι στερεά γραμμικά αντικείμενα ή δομές, που χαρακτηρίζονται από ευελιξία και έχουν λόγο διάστασης μεγαλύτερο από 1000:1. Ο συνδυασμός του εξαιρετικά μικρού μεγέθους τους, του πορώδους και της ευελιξίας που έχουν να κατευθύνονται, της υψηλής συγκέντρωσης τους σε σχέση με την αναλογία του όγκου τους που είναι χίλιες φορές υψηλότερο από αυτό των ανθρώπινων μαλλιών (εικόνα 1), το υψηλό μήκος σε σχέση με τη διάμετρο τους και τις πολλές διαφορετικές μορφές και παραλλαγές κατά το μήκος τους, κάνουν τις νανοΐνες την προτιμώμενη υλική μορφή για διάφορες υψηλής αξίας εφαρμογές.

Παρά τα προαναφερθέντα πλεονεκτήματα, οι εμπορικές εφαρμογές είναι ακόμα σχετικά σπάνιες. Ορισμένοι λόγοι είναι η χαμηλή ρυθμοαπόδοση της διαδικασίας και οι υπάρχουσες συσκευές, το εύρος των παραγόμενων διαμέτρων των ινών, ο φτωχός ανομοιόμορφος και δύσκολος τρόπος αναπαραγωγής των μηχανικών ιδιοτήτων και οι πάρα πολλοί παράμετροι που πρέπει να ελεγχθούν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Επίσης ένας άλλος σημαντικός λόγος είναι η εμφάνιση απροσδόκητων φαινομένων όπως, ο σχηματισμός των χαντρών στις πολυμερείς νανοΐνες, οι πόροι, οι επίπεδες σαν περιδέριο-ίνες και ίνες όμοιες με κορδέλα και διακλαδισμένες.



Εικόνα 1: Μέγεθος νανοϊνών σε σχέση με τα ανθρώπινα μαλλιά

Εξετάζοντας τις πιθανές ευκαιρίες που παρέχουν οι νανοϊνες, παρατηρούμε ότι υπάρχει ένα τεράστιο και αυξανόμενο ενδιαφέρον για την τεχνολογία τους. Οι παραδοσιακές μέθοδοι για την κατασκευή των πολυμερών νανοϊνών, περιλαμβάνουν τη σχεδίαση, τη σύνθεση προτύπων, (vapor grown), το χωρισμό φάσης και την αυτοσυναρμολόγηση. Αν και υπάρχουν πολλές μέθοδοι για την παραγωγή των νανοϊνών, η πιο πετυχημένη μέχρι σήμερα είναι μέσω μιας τεχνικής, γνωστής ως ηλεκτροστατική ινοποίηση. Η ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι μια αρκετά απλή και χαμηλού κόστους μέθοδος για την επεξεργασία των συνεχών ινών στη κλίμακα νανομέτρων από διάφορα υλικά, εφαρμόζοντας ένα ηλεκτρικό πεδίο υψηλής τάσης.

Η θεμελιώδης αρχή που κρύβεται πίσω από τη διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, είναι η χρήση ενός ηλεκτροστατικού πεδίου υψηλής τάσης για να φορτίσει ένα πολυμερές διάλυμα ή ένα τήγμα. Η ηλεκτροστατική ινοποίηση εμφανίζεται, όταν οι ηλεκτρικές δυνάμεις στην επιφάνεια ενός πολυμερούς διαλύματος ή ενός τήγματος, υπερνικήσουν την επιφανειακή τάση της παραμορφωμένης σταγόνας και αναγκάσουν ένα ηλεκτρικά φορτισμένο έγχυμα (jet) να εκτιναχθεί. Όταν η διαδικασία εφαρμόζεται σε ένα πολυμερές διάλυμα ικανοποιητικού ιξώδους (poise ~1-200), το αρχικό έγχυμα δεν χωρίζεται σε μεμονωμένες σταγόνες. Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς του φορτισμένου εγχύματος στον αέρα, ο διαλύτης εξατμίζεται βαθμιαία, αφήνοντας πίσω μια ηλεκτρικά φορτισμένη ίνα, η οποία τοποθετείται τυχαία σε ένα μεταλλικό συλλέκτη. Το έγχυμα ακολουθεί συχνά μια κάμπουσα και περιστρεφόμενη τροχιά καθώς ταξιδεύει στο στόχο-συλλέκτη. Το προκύπτον προϊόν είναι ένα μη-υφανθέν(non woven) ύφασμα που αποτελείται από ίνες με ομοιόμορφη διάμετρο, που κυμαίνεται μεταξύ 50nm και 1μm. Επίσης έχουν αναφερθεί ίνες, που έχουν ακόμα μικρότερες διαμέτρους (<10nm).

Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια επισκόπηση της έρευνας και της ανάπτυξης στον τομέα της τεχνικής της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Αρχικά θα γίνει μια αναφορά στις πρόωρες προσπάθειες και τη διαδικασία του σχηματισμού ινών, καθώς επίσης και στις εφαρμογές της ηλ.ιν.. Επίσης θα γίνει μια συνοπτική περιγραφή της ηλεκτροστατικής ινοποίησης και των μηχανισμών της, τα αποτελέσματα των παραμέτρων του διαλύματος και της διαδικασίας της δομής και της μορφολογίας του τελικού προϊόντος. Τα στάδια της ηλεκτροστατικής ινοποίησης θα παρουσιαστούν εν συντομία. Επιπλέον θα αναλυθούν οι ατέλειες και οι δυσκολίες που παρουσιάζονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας.

1.2 Ιστορική ανασκόπηση στη διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης

Η συμπεριφορά των ηλεκτρικά καθοδηγούμενων φορτισμένων εγχυμάτων και η σταθερότητα των ηλεκτρικά φορτισμένων υγρών σταγόνων, ήταν στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος για πολλά έτη. Η τεχνολογία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης έχει για αρχή της, την καθιερωμένη τεχνολογία του ηλεκτροστατικού ψεκασμού. Το Electrospraying, που ήταν σε λειτουργία για περισσότερο από 100 έτη, είναι η διαδικασία στην οποία οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις χρησιμοποιούνται για να ελέγξουν το σχηματισμό των σταγόνων. Το 1600, ο Gilbert έκανε την πρώτη παρατήρηση σχετικά με τη συμπεριφορά ενός ηλεκτρικά αγωγίμου ρευστού κάτω από έναν ηλεκτρικό τομέα. Το 1745 ο Bose δημιούργησε έναν ψεκασμό αερολύματος εφαρμόζοντας υψηλή τάση σε ένα υγρό στο τέλος ενός γυάλινου τριχοειδούς σωλήνα. Το 1882, ο Λόρδος Raleigh μελέτησε θεωρητικά τις αστάθειες που εμφανίζονται στα ηλεκτρικά φορτισμένα υγρά σταγονίδια. Έκανε τους υπολογισμούς για το μέγιστο ποσό φόρτισης που μια σταγόνα του υγρού μπορεί να διατηρήσει προτού να υπερνικήσουν οι ηλεκτρικές δυνάμεις την επιφανειακή τάση της σταγόνας στη δημιουργία ενός εγχύματος. Το 1910, ο Zeleny μελέτησε το ρόλο της αστάθειας επιφάνειας στις ηλεκτρικές απαλλαγές και ερεύνησε τα φαινόμενα της αλληλεπίδρασης ενός ηλεκτρικού πεδίου με μια ρευστή σταγόνα.

Το 1952, ο Vonnegut και ο Neubauer, ερεύνησαν την ηλεκτρική διασπορά των υγρών. Παρήγαγαν με τη βοήθεια ομοιόμορφων ρευμάτων ηλεκτρισμένα σταγονίδια με διάμετρο περίπου 0.1mm, εφαρμόζοντας 5-10kV εναλλασσόμενου ή συνεχούς ρεύματος σε υγρά μέσα σε μικρά τριχοειδή αγγεία. Εκτέλεσαν τα πειράματά τους χρησιμοποιώντας μια απλή συσκευή, η οποία αποτελείτο από έναν σωλήνα γυαλιού, που γέμισαν με νερό ή κάποιο άλλο υγρό. Το υγρό συνδέθηκε με μια πηγή υψηλής τάσης με ένα καλώδιο που τοποθετήθηκε στο σωλήνα. Τα πειράματά τους απέδειξαν ότι μπορούσαν να παραχθούν τα monodisperse αερολύματα με μια ακτίνα μορίων ενός μικρού ή λιγότερο. Ένας σωλήνας γυαλιού που τελειώνει σε ένα λεπτό τριχοειδές αγγείο χρησιμοποιήθηκε για αυτά τα πειράματα. Ανακάλυψε ότι το υγρό βγήκε από το τριχοειδές αγγείο υπό μορφή νημάτων, υπό ορισμένους όρους, ως ιδιαίτερα διασκορπισμένο αερόλυμα που αποτελείται από σταγονίδια με ένα σχετικά ομοιόμορφο μέγεθος. Η εργασία Vonnegut, Neubauer [1952] και Drozin [1955] παρουσιάζει το φαινόμενο του ηλεκτροστατικού σχηματισμού σταγονιδίων. Όταν μια ηλεκτρική τάση εφαρμόζεται σε μια σταγόνα από έναν σωλήνα, η σταγόνα επιμηκύνεται, διαμορφώνει μια άκρη με λεπτά σταγονίδια ή πολύ λεπτές ίνες που είναι διασκορπισμένες στην άκρη.

Στη δεκαετία του '60, οι θεμελιώδεις μελέτες για τις νανοίνες άρχισαν από το Taylor. Ο Taylor μελέτησε το πολυμερές σταγονίδιο στο τέλος της

βελόνας μέσω της μεθόδου της ηλεκτροστατικής ινοποίησης και ανέλυσε τους όρους παραμόρφωσης της ημισφαιρικής επιφάνειας της ρευστής σταγόνας σε μια κωνική μορφή λόγω του εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου. Απέδειξε ότι για έναν δεδομένο τύπο υγρού, υπάρχει μια κρίσιμη τιμή της εφαρμοσμένης τάσης στην οποία η ημισφαιρική σταγόνα που ρέει έξω από τον τριχοειδή σωλήνα μετασχηματίζεται σε έναν κώνο υπό την επήρεια του ηλεκτρικού πεδίου. Ηλεκτρικές φορτίσεις διασκορπίζουν το υγρό και προκαλούν την ισχυρή παραμόρφωση της υγρής επιφάνειας και ελαχιστοποιούν τη συνολική ενέργεια του συστήματος. Οι κώνοι του Taylor θεωρούνται σημαντικοί δεδομένου ότι καθορίζουν την ταχύτητα στη διαδικασία σχηματισμού ινών. Με την εξέταση μιας σειράς ρευστών χαμηλού - μοριακού βάρους, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η κωνική διεπαφή μεταξύ του αέρα και του ρευστού είναι σταθερή στην ημι-κάθετη κωνική γωνία 49.3, η οποία και απαιτείται για να ισορροπήσει την επιφανειακή τάση του πολυμερούς με τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Η μελέτη του Taylor οδήγησε σε μια καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας ροής των πολυμερικών διαλυμάτων από την άκρη της βελόνας.

1.3 Προώρες προσπάθειες στην ηλεκτροστατική ινοποίηση

Η προέλευση της ηλεκτροστατικής ινοποίησης ως μιας βιώσιμης τεχνικής παραγωγής ινών χρονολογείται από την δεκαετία του '30. Το 1934, ο Formhals εφηύρε τις ηλεκτροστατικές συσκευές. Δημοσίευσε μια σειρά εργασιών, περιγράφοντας μια πειραματική οργάνωση για την παραγωγή των συνθετικών ινών χρησιμοποιώντας την ηλεκτροστατική. Το ηλεκτρικό πεδίο παρήχθη από δύο ηλεκτρόδια. Το πρώτο ηλεκτρόδιο τοποθετήθηκε στο διάλυμα και το δεύτερο στη συσκευή συλλογής. Το διάλυμα εκτινάχθηκε από spinneret μετάλλων μέσα από μια μικρή τρύπα και κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, εξατμίστηκε και έγινε ίνες, οι οποίες συλλέχθηκαν στο συλλέκτη. Η διαδικασία νηματοποίησης (spinning) βρέθηκε να επηρεάζεται από τις ιδιότητες του διαλύματος, όπως το μοριακό βάρος του πολυμερούς, το ιξώδες, και την απόσταση του spinneret από το συλλέκτη. Στη πρώτη κατοχυρωμένη εφεύρεση του, παρουσίασε τη νηματοποίηση του οξικού άλατος κυτταρίνης χρησιμοποιώντας ως διαλύτη την ακετόνη.

Το 1966, ο Simons κατοχύρωσε μια συσκευή για την κατασκευή των μη υφανθέντων πολύ λεπτών, πολύ ελαφριών υφασμάτων με διάφορες πατέντες, χρησιμοποιώντας την ηλεκτρική νηματοποίηση. Οι ίνες που ηλ.ιν. ήταν από ένα διάλυμα του πολυουρεθάνιου στη μεθυλική-αιθυλική κετόνη που έχει ιξώδες από 100 έως 3000 centipoises.

Το 1971, ο Isakoff ανέπτυξε μια διαδικασία για την προετοιμασία των ινωδών φύλλων των οργανικών συνθετικών πολυμερών σωμάτων. Ο ινώδης ιστός φορτίστηκε ηλεκτρικά πριν συλλεχθεί σε μια γειωμένη κινητή επιφάνεια. Στην ίδια περίοδο, ο Baumgarten επινόησε την ηλεκτροστατική ινοποίηση των

ακρυλικών ινών με τις διαμέτρους να κυμαίνονται από 500 έως 1100 νανόμετρα. Η σταγόνα εξήλθε από έναν ανοξειδωτο τριχοειδή σωλήνα και διατήρησε το σταθερό μέγεθος της με τη ρύθμιση της τροφοδοσίας μιας αντλίας έγχυσης. Η σχέση μεταξύ της διαμέτρου των ινών, του μήκους του jet, του ιξώδους του διαλύματος, του ποσοστού ροής, της τάσης και της γεωμετρίας καθορίστηκε και επιβεβαιώθηκε πειραματικά. Αποδείχθηκε ότι η διάμετρος του jet έφθασε σε μια ελάχιστη τιμή μετά από μια αρχική αύξηση του πεδίου εφαρμογής και στη συνέχεια έγινε μεγαλύτερη αυξάνοντας τα ηλεκτρικά πεδία.

Το 1977, ο Martin και οι υπόλοιποι επιστήμονες επέκτειναν την έννοια της ηλεκτροστατικής ινοποίησης για να υφάνουν ένα χαλί οργανικών ινών από ένα υγρό που περιέχει ένα (πλήθος) συστατικών από ένα ακροφύσιο-σύριγγα. Ήταν επίσης ικανοί να νηματοποιήσουν τα πολυμερή διαλύματα που έχουν διαφορετικές συνθέσεις, ταυτόχρονα από τα πολλαπλά ακροφύσια-σύριγγες. Οι συλλέκτες ήταν, είτε μια στατική μεταλλική οθόνη, είτε μια κινητή ζώνη. Το κατασκευασμένο χαλί αποτελείται από τις ίνες ενός θερμοπλαστικού πολυμερούς σώματος με ψηλό μοριακό βάρος που βασίζεται, είτε σε έναν φθοριωμένο υδρογονάνθρακα μιας σιλικόνης, είτε μιας ουρίας/φορμαλδεΐδης. Τα προκύπτοντα χαλιά, που είναι εύκαμπτα, μη-απορροφητικά, πορώδη και υδροφοβικά, προτάθηκαν για τη χρήση ως επιθέματα πληγών και ως επένδυση για μια προσθετική συσκευή.

Χρησιμοποιώντας μια ελαφρώς διαφορετική προσέγγιση, ο Simm και συνεργάτες εφεύραν μια διαδικασία για την παραγωγή ινωδών φίλτρων στην οποία ένα διάλυμα του πολυστυρολίου στο χλωρίδιο μεθυλενίου ήταν ηλ.ιv. από ένα δακτυλιοειδές ηλεκτρόδιο πάνω σε δύο ισαπέχοντα ηλεκτρόδια συλλεκτών υπό μορφή κινητών ζωνών. Τα ηλεκτρόδια συλλεκτών ήταν ήδη καλυμμένα με ένα στρώμα από ίνες κυτταρίνης που παρήχθησαν με τις συμβατικές μεθόδους νηματοποίησης. Κατά συνέπεια, κατασκευάστηκε ένα σύνθετο φίλτρο που είχε ηλ.ιv. τις ίνες πολυστυρολίου πάνω σε ένα στρώμα φύλλου κυτταρίνης.

Το 1980, ο Fine και συνεργάτες ηλ.ιv. ένα διάλυμα του elastomeric πολυουρεθάνιου σε έναν πηκτικό διαλύτη. Το φορτισμένο πολυμερές διάλυμα τοποθετήθηκε σε μια συσκευή που έμοιαζε με κούπα, η οποία περιστράφηκε γύρω από τον κάθετο άξονά της. Το διάλυμα ωθήθηκε στην άκρη της κούπας και στον περιβάλλοντα αέρα από τις φυγοκεντρικές δυνάμεις. Το ηλεκτρικό πεδίο προκάλεσε το σχηματισμό ενός jet που προσελκύστηκε από μια γειωμένη κινητή οθόνη αργιλίου και οδηγήθηκε αργά γύρω από τους κυλίνδρους υπό μορφή ζώνης. Η συνδυασμένη δράση των ηλεκτροστατικών και φυγοκεντρικών δυνάμεων οδήγησε στο σχηματισμό των υψηλής αντοχής ινωδών φύλλων. Κατά τη διάρκεια της ίδιας περιόδου, ο Guignard χρησιμοποίησε μια άλλη κινητή ζώνη για να μεταφέρει το φορτισμένο λειωμένο πολυμερές σώμα. Καθώς η ζώνη πλησίασε τη γειωμένη ζώνη, πραγματοποιήθηκε ο σχηματισμός διάφορων φορτισμένων εγχυμάτων από την επιφάνεια του εκτεθειμένου τήγματος. Αυτά τα jet ταξίδεψαν προς το γειωμένο συλλέκτη-ζώνη και συλλέχθηκαν υπό μορφή κοντών λεπτών ινών.

Το 1981, ο Larrondo και ο Manley ανήγγειλαν τη παραγωγή των συνεχιζόμενων ινών από γρήγορα κρυσταλλωμένα πολυμερή σώματα, όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο. Αυτές οι ίνες βρέθηκαν να είναι σχετικά μεγαλύτερες στη διάμετρο από τις ίνες του διαλύτη. Έδειξαν ότι η διάμετρος ινών μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας των λειωμένων μετάλλων.

Το 1982, ο Bornat πειραματίστηκε στην ηλεκτροστατική ινοποίηση χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα πολλαπλά ακροφυσία-σύριγγες για τη δημιουργία των ινών. Γέμισε τις σύριγγες με το πολυμερές διάλυμα και τις τοποθέτησε σε μια συγκεκριμένη απόσταση από το συλλέκτη. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις προκάλεσαν το σχηματισμό των φορτισμένων εγχυμάτων που προσελκύστηκαν προς το μεταλλικό κύλινδρο. Οι στερεοποιημένες πολυμερείς ίνες του poly-(tetrafluoroethylene) και πολυ(οξείδιο αιθυλενίου) τυλίχτηκαν στον περιστρεφόμενο συλλέκτη για να διαμορφώσουν ένα σωληνοειδές προϊόν. Οι προτεινόμενες εφαρμογές για αυτά τα σωληνοειδή προϊόντα είναι για τα συνθετικά αιμοφόρα αγγεία και για τους ουρικούς αγωγούς.

Αν και η ηλεκτροστατική ινοποίηση έχει μελετηθεί για δεκαετίες, καμία από αυτές τις ξεχωριστές πρώιμες μελέτες δεν συνεχίστηκε στη πορεία. Μια σημαντική άνοδος στην έρευνα για αυτήν την τεχνική πραγματοποιήθηκε τα τελευταία έτη, λόγω της αυξανόμενης σημασίας που δόθηκε στις νανοϊνες και τις πιθανές χρήσεις τους. Η ιδέα αυτής της μεθόδου έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον για την παραγωγή συνεχών νανοϊνών μέσω της ηλεκτροστατικής ινοποίησης γεγονός που οφείλεται στην εργασία του Reneker και των συναδέλφων του. Το 1995, ο Doshi και ο Reneker μελέτησαν και χαρακτήρισαν την διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Επίσης, ερευνήσαν τα αποτελέσματα των διαφορετικών παραμέτρων της διαδικασίας, όπως την πολυμερή συγκέντρωση, την εφαρμοσμένη τάση, την απόσταση των βελόνων από το συλλέκτη, στο σχηματισμό νανοϊνών. Ένα έτος αργότερα, ο Reneker και ο Chun ανακοίνωσαν την ηλεκτροστατική ινοποίηση των νανοϊνών του πολυαιθυλενίου, του πολυπροπυλενίου και του πολυεστέρα από τήγμα, υπό συνθήκες κενού αέρος. Ο Reneker και συνεργάτες παρουσίασαν την ηλεκτροστατική ινοποίηση για μια ευρεία ποικιλία υλικών και διαλυμάτων και έχουν παράξει ένα σημαντικό αριθμό με διαφορετικές και ενδιαφέρουσες δομές και μορφολογίες των ινών, οι οποίες είναι κάτω από τη submicron κλίμακα.

Από τότε, η ηλεκτροστατική ινοποίηση έχει προσελκύσει την προσοχή, λόγω της μεταβλητότητάς της στη νηματοποίηση των ινών των διάφορων πολυμερών σωμάτων στη κλίμακα νανομέτρων. Από το 1934, όταν καταχωρήθηκε η πρώτη πατέντα της ηλεκτροστατικής ινοποίησης στον Formhals, έχουν εκδοθεί πάνω από 50 διπλώματα ευρεσιτεχνίας. Ειδικά κατά τη διάρκεια των τελευταίων πέντε ετών, το ενδιαφέρον για τη διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης έχει αυξηθεί και ο αριθμός των εργασιών που δημοσιεύονται πάνω στα συγκεκριμένα ζητήματα της τεχνικής έχει αυξηθεί αισθητά.

1.4 Εφαρμογές νανοϊνών

Η απλότητα του σχεδίου επεξεργασίας της single-step διαδικασίας, των πολλών κατάλληλων υλικών που μπορούν να ηλ.ιν., καθώς επίσης και των μοναδικών χαρακτηριστικών γνωρισμάτων που συνδέονται με τις νανοϊνες ηλ.ιν., όλα αυτά κάνουν τις ακόλουθες δομές τους ελκυστικούς υποψηφίους για διάφορες προηγμένες εφαρμογές. Τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα που παράγονται από τις ίνες ηλ.ιν. θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στον προστατευτικό ιματισμό για την ασφάλεια των στρατιωτών. Επιπλέον, οι ίνες ηλ.ιν. είναι κατάλληλες ως ενισχυτικά συστατικά στα σύνθετα συστήματα, τα πρότυπα για την προετοιμασία των λειτουργικών νανοσωλήνων, τους οπτικούς, χημικούς, θερμικούς και βιοχημικούς αισθητήρες, τις υποστηρίξεις για τα ένζυμα ή τους καταλύτες και τα υλικά ηλεκτροδίων. Άλλες πιθανές εφαρμογές αυτών των ινωδών χαλιών σε νάνο-επίπεδα περιλαμβάνουν τις ηλεκτρονικές συσκευές, τις φωτοβολταϊκές συσκευές, τις μπαταρίες λιθίου και άλλες εφαρμογές υψηλής επίδοσης. Επιπλέον, οι ηλ.ιν. νανοϊνες μπορούν να βρουν εφαρμογή στο βιοϊατρικό τομέα, όπως τα συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων, τα επιθέματα επούλωσης πληγών, οι μάσκες φροντίδας ομορφιάς του δέρματος, τα δομικά στοιχεία στα τεχνητά όργανα, τα τεχνητά αιμοφόρα αγγεία και τα ικριώματα για την αναγέννηση ιστού. Πρέπει να παραδεχτεί κανείς ότι οι περισσότερες από αυτές τις εφαρμογές δεν έχουν φθάσει σε βιομηχανικό επίπεδο, αλλά είναι ακόμα σε στάδιο εργαστηριακής έρευνας και ανάπτυξης. Στις ακόλουθες υποενότητες, οι πιθανοί τομείς εφαρμογής βασισμένοι στις νανοϊνες ηλ.ιν. θα συζητηθούν εν συντομία.

1.4.1 Νανοϊνες για τις νάνο-σύνθετες εφαρμογές

Η ίνα ενίσχυσε τα σύνθετα υλικά και έχει χρησιμοποιηθεί στα αεροδιαστημικά, αυτοκινούμενα, αθλητικά αντικείμενα και στα ηλεκτρικά προϊόντα. Η χρήση των ινών ως ενίσχυση στα σύνθετα υλικά, βελτιώνει τις δομικές ιδιότητές τους όπως ο υψηλός συντελεστής και η δύναμη. Λόγω της υψηλής επιφάνειας στην αναλογία όγκου, η χρήση των νανοϊνών ως ενισχυμένα συστατικά μπορεί να αυξήσει σημαντικά την αλληλεπίδραση μεταξύ των ινών και του υλικού μητρών και οδηγούν στην καλύτερη ενίσχυση από τις συμβατικές ίνες. Μόνο λίγοι ερευνητές έχουν προσπαθήσει να κάνουν ενισχυμένα νανο-σύνθετα με νανοϊνες από ηλ.ιν..

Τα αποτελέσματα των ενισχυμένων νανοϊνών ηλ.ιν. από polybenzimidazole (PBI) σε μια εποξική μήτρα και σε μια λαστιχένια μήτρα ερευνήθηκαν από τον Kim το 1999. Βγήκε το συμπέρασμα ότι, αυξάνοντας το περιεχόμενο των ινών στην εποξική μήτρα, ο συντελεστής κάμψης Young και η δυσθραυστότητα του σύνθετου αυξήθηκαν οριακά, ενώ η ενέργεια σπασίματος αυξήθηκε σημαντικά. Οι PBI ίνες ενισχύουν και ένα λαστιχένιο σύνθετο. Ο

συντελεστής εφελκυσμού ήταν δέκα φορές υψηλότερος και η δύναμη ήταν δύο φορές μεγαλύτερη από,τι για το ασυμπλήρωτο λαστικένιο υλικό. Η ανθεκτικότητα σπασίματος και η ενέργεια του σύνθετου, εξαρτώνται από την κατεύθυνση των νανοϊνών στο ύφασμα.

Τα πολυμερή σύνθετα που ενισχύονται από τις νανοϊνες ηλ.ιν. έχουν αναπτυχθεί κυρίως για την παροχή των φυσικών (π.χ. οπτικός και ηλεκτρικός) και χημικών ιδιοτήτων τους διατηρώντας τη μηχανική απόδοσή τους. Ο Bergshoef και Vancso [1999] προετοίμασαν μέσω της ηλ.ιν. ομαλές νάυλον-4.6 ίνες και αποδείχτηκε ότι ενίσχυσαν την εποξική σύνθετη ταινία που είχε πολύ καλή διαφάνεια, λόγω του μεγέθους των ινών που ήταν μικρότερο από το μήκος κύματος του ορατού φωτός. Η προσθήκη μικρής ποσότητας ινών νάυλον-4.6 από ηλ.ιν. στην εποξική ρητίνη, βελτίωσε σημαντικά την ακαμψία εφελκυσμού και τη δύναμη του σύνθετου. Επιπλέον, η επιμήκυνση στο σπάσιμο ήταν σημαντικά υψηλότερη για το εποξικό φύλλο αναφοράς.

1.4.2 *Νανοϊνες για τον προστατευτικό ιματισμό*

Ο προστατευτικός ιματισμός πρέπει να μεγιστοποιήσει την ικανότητα και την αποτελεσματικότητα επιβίωσης ενάντια στις ακραίες καιρικές συνθήκες, τη βαλλιστική και το NBC (πυρηνικός, βιολογικός και χημικός) πόλεμος. Πρέπει επίσης να παρέχει καλή αντίσταση στη διείσδυση των μορίων αερολύματος, που είναι σημαντική για την προστασία από τους χημικούς και βιολογικούς βλαπτικούς παράγοντες, και της διαπερατότητας υδρατμών και αέρα, τα οποία είναι σημαντικά για την άνεση.

Η ηλεκτροστατική ινοποίηση οδήγησε στα νανοϊνώδη χαλιά που έχουν υψηλό πορώδες αλλά πολύ μικρό μέγεθος πόρων. Αυτή η δομή σαν μεμβράνη βοηθά στην άριστη μεταφορά ατμού και υγρασίας, έχει εξαιρετικά - χαμηλή διαπερατότητα αέρα και καλή αντίσταση στη διείσδυση των χημικών και βιολογικών παραγόντων που είναι σε μορφή αερολύματος. Τα ελαστομερή ινώδη στρώματα που είναι βασισμένα στην τεχνολογία ινών ηλ.ιν. θα ήταν λεπτά, ελαφριά και πολύ «αναπνεύσιμα». Οι μετρήσεις απόδοσης έδειξαν ότι τα ηλ.ιν. matsens είχαν υψηλότερη αντίσταση στη μεταφορά αέρα έναντι των κανονικών υλικών ιματισμού, ενώ η αντίσταση στη μεταφορά του υδρατμού ήταν πολύ χαμηλότερη από τα εμπορικά φύλλα μεμβρανών. Έναντι των συμβατικών κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων που χρησιμοποιήθηκαν στα συστήματα προστατευτικού ιματισμού, τα στρώματα ηλ.ιν. παρουσίασαν ελάχιστη αντίσταση στη διάχυση ατμού και υγρασίας και είχαν εξαιρετική απόδοση, παγιδεύοντας τα αερομεταφερόμενα μόρια.

Η ηλεκτροστατική ινοποίηση δίνει δια του ψεκασμού πάνω σε άλλα υλικά, ένα εξαιρετικά λεπτό επίστρωμα ινών. Επίστρώματα νάυλον 6.6 ήταν ηλ.ιν. άμεσα πάνω σε έναν ενεργό-άνθρακα από αφρό πολυουρεθάνιου, ο

οποίος χρησιμοποιείται ως χημικό προστατευτικό στρώμα στην αμερικανική στρατιωτική προστατευτική στολή. Η διείδυση μορίων μέσω του στρώματος αφρού, που είναι κανονικά πολύ υψηλό, αποβλήθηκε από τα εξαιρετικά λεπτά στρώματα των νάνων νανοϊνών ηλ.ιν. που ψεκάστηκαν πάνω στην επιφάνεια του αφρού. Τα επιστρώματα ινών ηλ.ιν. παρήγαγαν μια εξαιρετικά ελαφριά πολυσύνθετη μεμβράνη που είχε υψηλή αποδοτικότητα, ικανότητα αναπνοής, ελαστικότητα και διήθηση. Προτάθηκε ότι οι ηλ.ιν. ίνες θα μπορούσαν να ψεκάσουν άμεσα πάνω σε μια τρισδιάστατη μορφή που λήφθηκε από την τρισδιάστατη ανίχνευση σωμάτων, για να κατασκευάσει έναν κατάλληλο ιματισμό άνευ ραφής (εικόνα 2).



Εικόνα 2: *Ινες Electrospun που ψεκάζουν άμεσα επάνω στις προηγμένες τρισδιάστατες μορφές που παράγονται από την τρισδιάστατη ανίχνευση*

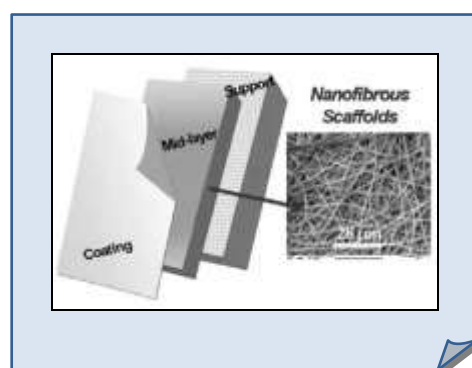
1.4.3 Νανοϊνες για τις εφαρμογές διήθησης

Σε πολλές βιομηχανικές και μηχανικές εφαρμογές, ο αέρας πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να αφαιρέσει τα στερεά ή υγρά μόρια. Τα αποδεκτά επίπεδα μολυσματικών παραγόντων ποικίλλουν ανάλογα με την εφαρμογή. Η διήθηση είναι μια από τις πιο πρόωρες εμπορικές επιχειρήσεις σχετικές με την ηλ.ιν.. Οι νανοϊνες ηλ.ιν. έχουν χρησιμοποιηθεί στον βιομηχανικό, καταναλωτικό και αμυντικό τομέα για περισσότερο από είκοσι έτη. Τα ανεπιθύμητα μόρια στην submicron κλίμακα ($<0,5\mu\text{m}$) θα μπορούσαν να παγιδευτούν εύκολα στα νανοϊνώδη δομημένα φίλτρα ηλ.ιν.. Αυτά τα φίλτρα καταδεικνύουν τη βελτιωμένη ζωή φίλτρων και την ικανότητα κατακράτησης περισσότερων μολυσματικών παραγόντων.

Έγιναν αρκετές πειραματικές μελέτες που ερεύνησαν την απόδοση διήθησης των νανοϊνών ηλ.ιν.. Εξερευνήθηκαν από τον Hajra το 2003, τα αποτελέσματα στην απόδοση φίλτρων με την προσθήκη νανοϊνών πολυαμιδίου στις ίνες υάλου. Τα δοκιμασμένα φίλτρα αιχμαλώτισαν σταγονίδια oil όταν

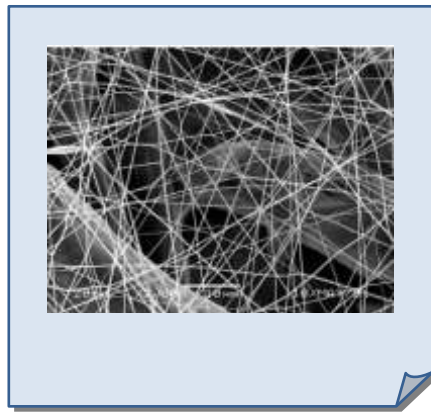
προστέθηκαν μικρές ποσότητες από νανοΐνες στο υπόστρωμα ίνας υάλου. Παρόμοια επίδραση φάνηκε επίσης στην εργασία του Shin και συνεργατών [2005]. Η προσθήκη των νανοϊνών πολυστυρολίου σε ινώδη φίλτρα γυαλιού, βελτίωσε την αποδοτικότητα διαχωρισμού των μέσων φίλτρων από 68 σε 88%. Σε μια πολύ πρόσφατη μελέτη, ο Ahn και συνεργάτες [2005] ανέπτυξαν νανο-φίλτρα από νάυλον 6 χρησιμοποιώντας νανοΐνες με διάμετρο 80-200nm και αξιολόγησαν την αποδοτικότητα συλλογής. Η αποδοτικότητα διήθησης των νάυλον 6 νανο-φίλτρων ήταν ανώτερη 99.993% από το εμπορευματοποιημένο φίλτρο HEPA (High Efficiency Particulate Air).

Αν και τα χαλιά ηλ.ιv. χρησιμοποιήθηκαν ως αποτελεσματικά φίλτρα για τη διήθηση αέρα, υπάρχει μια δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν επίσης και για την υγρή διήθηση. Πρόσφατα παρουσιάστηκε ένας νέος τύπος μεμβρανών υψηλής ultrafiltration ροής (UF) ή σύνθετες nanofiltration (NF), για τη διήθηση νερού. Περιείχαν ένα λεπτό στρώμα του υδρόφιλου αλλά αδιάβροχου επιστρώματος chitosan, μιας μέσης-στρώσης από polyacrylonitrile (PAN) και ενός μη υφανθέντος υποστρώματος PET (εικόνα 3). Η νανοϊνώδη μεμβράνη ηλ.ιv. βασισμένη στα 4wt % του διαλύματος PAN είχε μια ιδιαίτερα συνδεδεμένη δομή πόρων (~73%), η οποία ήταν σημαντικά υψηλότερη από τις τιμές που καθορίστηκαν για το εμπορικό UF (~11%) και NF (~3%) και περισσότερες από 2 φορές μεγαλύτερη από το πορώδες της μικροδιήθησης (~34%). Οι σύνθετες μεμβράνες chitosan/PAN/PET, αν και δεν έχουν ακόμα βελτιστοποιηθεί πλήρως, παρουσίασαν ένα ποσοστό ροής που είναι ένα μέγεθος υψηλότερο από τα εμπορικά NF φίλτρα σε 24 ώρες λειτουργίας. Επίσης, οι τριών επιπέδων μεμβράνες, παρουσίασαν καλή oily αποδοτικότητα διήθησης απόβλητου ύδατος με μια αναλογία απόρριψης μεγαλύτερου από 99.9%, το οποίο ήταν ελαφρώς καλύτερο από αυτό του NF φίλτρου (99.4%). Τέτοιες νανοϊνώδεις σύνθετες μεμβράνες, θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τις συμβατικές πορώδεις μεμβράνες.



Εικόνα 3: Τριών επιπέδων προσέγγιση για να παραγάγει τις υψηλές ultrafiltration ροής μεμβράνες για τη διήθηση νερού

Διάφορες επιχειρήσεις έχουν επιδιώξει να εμπορευματοποιήσουν τις μεμβράνες νανοϊνών ηλ.ιν., λόγω της υψηλής αποδοτικότητας διήθησής τους. Τα φίλτρα ηλ.ιν. αναπτύχθηκαν από την Donaldson Company των ΗΠΑ, για ποικίλες εφαρμογές διήθησης αέρα, όπως τα φίλτρα για τη συλλογή σκόνης, τα φίλτρα αέρα για το στρόβιλο αερίου, για μηχανές βαρέως τύπου, για την καμπίνα των οχημάτων μεταλλείων, κ.λπ. Η επιχείρηση Donaldson είναι ένας από τους σημαντικότερους κατασκευαστές φίλτρων από ηλ.ιν.. Εμπορευματοποίησαν τις νανοϊνες πάνω σε ένα υπόστρωμα κυτταρίνης που ονομάστηκε Ultra-Web (εικόνα 4). Η δοκιμή του ISO, που χρησιμοποιήθηκε για τη δοκιμή των μηχανών καθαρισμού του αέρα, ερεύνησε πόσα μόρια σκόνης με μέγεθος που κυμαίνεται από 0.7 - 70 μm αιχμαλωτίστηκαν από τα φίλτρα. Η δοκιμή έδειξε ότι το φίλτρο κυτταρίνης μεγέθους μικρού είχε 68% μείωση σκόνης ενώ τα φίλτρα του Ultra-Web έδειξαν 92%.



Εικόνα 4: Μικρογράφημα των διαθέσιμων στο εμπόριο μέσων φίλτρων αέρα *electrospun - Ultra-Web*

1.4.4 Νανοϊνες για τις οπτικές, ηλεκτρικές και εφαρμογές υψηλής επίδοσης

1.4.4.1 Νανοϊνες για τους αισθητήρες

Η ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι μια εύκολη και αποτελεσματική τεχνική για τη δημιουργία αισθητήρων υψηλής τεχνολογίας. Μέχρι τώρα, οι πολυμερείς νανοϊνες από ηλ.ιν. έχουν ερευνηθεί ως οπτικοί αισθητήρες, αισθητήρες αερίου, χημικοί αισθητήρες και βιοαισθητήρες.

Κατασκευάστηκαν μέσω της ηλεκτροστατικής ινοποίησης οπτικοί αισθητήρες, ιδιαίτερα υψηλής ευαισθησίας, βασισμένοι στο φθορισμό. Το διάλυμα φθορισμού αποτελείτο από poly(acrylic acid)-poly(pyrene methanol)

(PAA-PM) και θερμικό cross-linkable λατέξ πολυουρεθάνιου που διαλύεται σε DMF. Η ευαισθησία της μεμβράνης να ανιχνεύσει τα ιόντα σιδήρου και υδραργύρου και μια νιτρο ένωση (2,4-dinitro toluene, DNT) ήταν δύο έως τρία μεγέθη υψηλότερα από αυτό των αισθητήρων λεπτών ταινιών. Η υψηλή ευαισθησία φθορισμού των παραγμένων αισθητήρων προκλήθηκε από το μεγάλο ποσό διαθέσιμης επιφάνειας των νανοϊνών ηλ.ιν..

Οι αισθητήρες αερίου βασιστήκαν στα νανο-σύρματα polyaniline/poly(ethylene oxide) (PANI/PEO) για την ανίχνευση του αερίου αμμωνίας (NH_3). Πρόσφατα, κατασκευάστηκε ένας αισθητήρας για να ανιχνεύσει το αέριο του CO_2 που βασίστηκε στο χαλί ινών ηλ.ιν. από νανο-σύνθετα. Επίσης κατασκευάστηκε χαλί από ίνες ηλ.ιν. διαλύματος polyacrylonitrile (PAN) που περιείχε μεταλλικά οξειδιά nanoparticles, όπως το οξείδιο σιδήρου (Fe_2O_3), το οξείδιο κασσίτερου αντιμόνιου (Sb-SnO_2) και το οξείδιο ψευδάργυρου (ZnO). Αυτό το χαλί ινών παρουσίασε υψηλή ευαισθησία, δείχνοντας ότι η προσθήκη των μεταλλικών οξειδίων, ενίσχυσε την απορρόφηση του αερίου στο χαλί ινών. Καθορίστηκε ότι η προσρόφηση αερίου στα χαλιά ινών ήταν αντιστρέψιμη, επιτρέποντας την επαναλαμβανόμενη χρήση των ίδιων χαλιών. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι η διαδικασία απορρόφησης είναι αρκετά γρήγορη, καθιστώντας δυνατή τη γρήγορη ανίχνευση.

Τα χαλιά ηλ.ιν. έχουν προταθεί για να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες θερμοκρασίας, λόγω του φαινομένου αλλαγής χρώματος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Ο Pedicini και Farris [2004] παρήγαγαν άσπρα ινώδη χαλιά μέσω της ηλεκτροστατικής ινοποίησης των διαλυμάτων poly(methyl methacrylate) (PMMA), και polycarbonate poly(ethylene oxide) (PEO) που περιέχουν το μαύρο άνθρακα. Θερμαίνοντας τα σε μια χαρακτηριστική θερμοκρασία, τα χαλιά ηλ.ιν. αλλάζουν χρώμα από το λευκό στο αρχικό τους μαύρο. Ο υψηλός βαθμός της διασποράς μειώθηκε και τα χαλιά δεν εμφανίστηκαν πλέον άσπρα καθώς θερμάνθηκαν και αποβλήθηκε η πορώδης επιφάνεια.

Η Poly-Lactic Acid-co-Glycolic Acid (PLAGA) νανοΐνα χρησιμοποιήθηκε για έναν συμβατικό πιεζοηλεκτρικό αισθητήρα, αποκαλούμενο αισθητήρα Thickness Shear Mode (TSM). Το πολυμερές σώμα PLAGA έχει μέτριες υδροφοβικές ιδιότητες όσον αφορά το νερό και μέτριο υδρόφιλο χαρακτήρα όσον αφορά την προπανόλη. Αποδείχθηκε ότι ο αισθητήρας TSM που ντύθηκε με τις ίνες ηλ.ιν. PLAGA αποκρίθηκε με πολύ διαφορετικό τρόπο στα υδρόφιλα και υδροφοβικά υγρά. Επίσης καταδείχθηκε ότι ο αισθητήρας TSM θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση αερίου βενζολίου.

Επίσης προετοιμάστηκαν βιοσύνθετες νανοΐνες polyvinylpyrrolidone (PVP) και urease χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Το χαλί που δημιουργήθηκε, εξετάστηκε ως βιοχημικός αισθητήρας για την ανίχνευση της ουρίας καθώς επίσης και για τη λειτουργία των νεφρών και του συκωτιού.

1.4.4.2 Νανοϊνες για την ενέργεια, ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές

Οι πολυμερείς ίνες στη νανο-κλίμακα εφαρμόζονται στις ηλεκτρονικές και οπτικοηλεκτρονικές συσκευές όπως, οι πολυμερείς μπαταρίες, τα φωτοβολταϊκά κύτταρα και τα κύτταρα υπεραπόδοσης.

Η εξέταση του γεγονότος ότι το ποσοστό ηλεκτρομηχανικών αντιδράσεων είναι ανάλογο προς την περιοχή επιφάνειας ηλεκτροδίων, ο Norris και συνεργάτες [2000] παρήγαγαν ένα ηλεκτρικά αγώγιμο χαλί ινών από polyaniline που ενώθηκε με το camphorsulfonic οξύ (PAN.HCSA) και συνδυάστηκε με το οξείδιο πολυαιθυλενίου χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, που είναι κατάλληλη για πορώδη ηλεκτρόδια. Η αγωγιμότητα των χαλιών ήταν ελαφρώς χαμηλότερη από αυτή μιας ταινίας στην ίδια PAN συγκέντρωση, λόγω του υψηλού πορώδους του μη υφανθέντος χαλιού. Το UV-ορατό φάσμα του χαλιού ηλ.ιν. ήταν παρόμοιο με αυτό της κυτής ταινίας που προετοιμάστηκε από το ίδιο διάλυμα. Διαπιστώθηκε ότι το PAN επέζησε κατά τη διάρκεια της ηλεκτροστατικής ινοποίησης χωρίς αισθητή χημική ή φυσική αλλαγή και αυτό οδήγησε στις υψηλές ηλεκτρονικές ιδιότητες των PAN ινών ηλ.ιν. Σε μια διαφορετική έρευνα, η ομάδα ανέφερε την επεξεργασία των μονοδιάστατων πολυμερών field-effect κρυσταλλολυχνιών από αυτές τις ίνες.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα χρήση της ηλεκτροστατικής ινοποίησης είναι ο σχηματισμός οργανικών και ανόργανων υβριδικών ηλιακών κυττάρων, που χρησιμοποιούν τις νανοϊνώδεις σύνθετες μεμβράνες των nanocrystalline (TiO₂) και τις φωτοβολταϊκές χρωστικές ουσίες. Η υψηλή περιοχή επιφάνειάς τους θεωρήθηκε ότι μπορεί να επιτρέψει την αποδοτικότερη συγκομιδή στις φωτοβολταϊκές συσκευές. Η μεγάλη επιφάνειά τους στην αναλογία όγκου, η καλή θερμική σταθερότητα και οι περιορισμένης ζώνης οπτικές ιδιότητες εκπομπής, κάνει αυτές τις ίνες να είναι τα ιδανικά υλικά για τις θερμοφωτοβολταϊκές εφαρμογές.

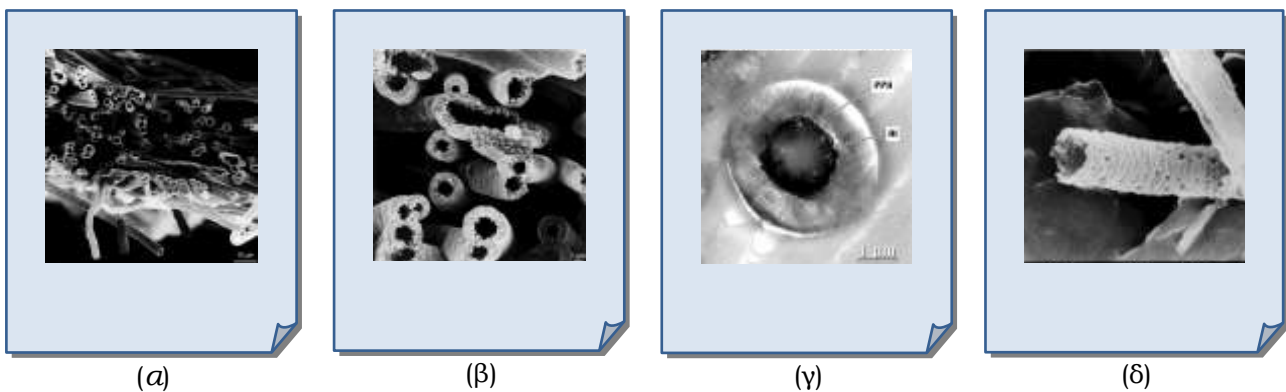
Η πιθανή χρήση των νανοϊνών από άνθρακα ως υλικό ηλεκτροδίων για την παραγωγή κυττάρων αυξημένης ικανότητας, μελετήθηκε από τον. Οι ενεργοποιημένες νανοϊνες άνθρακα (ACNF) παρήχθησαν από την ανθράκωση των polyacrylonitrile (PAN).

Οι ινώδεις μεμβράνες από polyvinilidene fluoride (PVdF) βρέθηκαν να είναι καλές μικροπορώδεις μήτρες για τους πολυμερείς ηλεκτρολύτες των μπαταριών λιθίου υψηλής απόδοσης. Οι παραγμένες μεμβράνες παρουσίασαν άριστη στεγανότητα, καθώς επίσης και καλή συγγένεια του PVdF στο διάλυμα ηλεκτρολυτών. Ο μικροπορώδης πολυμερής ηλεκτρολύτης, που προετοιμάστηκε με την ενυδάτωση της νανοϊνώδους μεμβράνης PVdF σε ένα

ηλεκτρολυτικό διάλυμα, παρουσίασε υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα.

1.4.4.3 Νανοϊνες για τα πρότυπα

Μια άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή των νανοϊνών ηλ.ιν. είναι η χρήση τους ως πρότυπα για την παραγωγή των λειτουργικών σωληνοειδών συσκευών (νανοσωλήνες). Τα διάφορα υλικά όπως τα μέταλλα, τα μεταλλικά οξείδια, το γυαλί, τα κεραμικά, ο άνθρακας, ακόμη και τα πολυμερή σώματα και τα βιομόρια τους χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά σωλήνων. Η γενική έννοια είναι να επενδυθεί η πρότυπη νανοϊνα με το επιθυμητό υλικό χρησιμοποιώντας τις διάφορες τεχνικές απόθεσης. Ο νανοσωλήνας διαμορφώνεται μόλις αφαιρεθεί το υλικό των προτύπων μέσω της θερμικής υποβάθμισης ή της διαλυτικής εξαγωγής.



Εικόνα 5: (α) μικρογράφημα SEM μιας βαλμένης σε στρώσεις ρύθμισης των σωλήνων PPX, (β) μικρογράφημα SEM που παρουσιάζει εσωτερική επιφάνεια των σωλήνων PPX που λαμβάνεται με την επένδυση των τραχιών ινών προτύπων PLA, (γ) διατομική άποψη TEM ενός σύνθετου σωλήνα PPX/aluminum και (δ) μικρογράφημα SEM των σωλήνων αργιλίου

1.4.5 Νανοϊνες για υποστηρίξεις σε ένζυμα και καταλύτες

Τα ινώδη χαλιά ηλ.ιν. μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως στερεές υποστηρίξεις για τα ένζυμα και τους συμβατικούς καταλύτες, λόγω της υψηλής περιοχής επιφάνειας και της πορώδους δομής τους. Καταδείχθηκε, η χρήση των ινών πολυστυρολίου ηλ.ιν. (PS) ως μεταφορείς ενζύμων από τον [Jia 2002].

Οι βιοενεργείς νανοΐνες που παρήχθησαν μέσω της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, ακολούθησαν τη χημική σύνδεση του ενζύμου α-hymotrypsin. Αυτές οι ίνες παρουσίασαν υψηλές δραστηριότητες και στα υδατικά και στα οργανικά μέσα.

1.4.6 Νανοΐνες για τις βιοϊατρικές εφαρμογές

Η τεχνολογία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, μπήκε στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος, για τις πιθανές εφαρμογές των νανοϊνών στις διάφορες βιοϊατρικές περιοχές, συμπεριλαμβανομένων των ιατρικών προσθέσεων, της μηχανικής υλικών για ικρίωματα ιστών, της ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων, τα επιθέματα επούλωσης πληγών, των δομικών στοιχείων στα τεχνητά όργανα και των τεχνητών αιμοφόρων αγγείων. Αυτό οφείλεται συνήθως στις μοναδικές ινώδεις δομές τους, οι οποίες θα μπορούσαν να μοιάζουν με τις νανοϊνώδεις μορφές και τις δομές πολλών ανθρώπινων ιστών και οργάνων.

Η χρήση των ινών ηλ.ιν. στις βιοϊατρικές εφαρμογές αναφέρθηκε το 1977, όταν ο Martin και συνεργάτες [1977] συνέθεσαν ίνες θερμοπλαστικού πολυμερούς σώματος, υψηλού μοριακού βάρους με ηλ.ιν., για τη χρησιμοποίηση του ως επίθεμα πληγών. Από τότε, μια σειρά πολλών φυσικών βιολογικών υλικών και συνθετικών βιοδιασπάσιμων υλικών, συμπεριλαμβανομένου του κολλαγόνου, του DNA, του οξικού άλατος κυτταρίνης (CA), poly(glycolic acid) (PGA), πολυ (γαλακτικό οξύ) (PLA), πολυ (αιθυλένιο-ομο-βινυλίου οξικό άλας) (PEVA), πολυ (δ-γαλακτικό) όξινο PDLA (ασβεστίου), πολυ (λ-γαλακτικό) όξινο PLLA και πολλά άλλα, έγιναν ηλ.ιν. σε νανοΐνες για τις βιοϊατρικές εφαρμογές.

1.4.6.1 Αντιμικροβιακές ιδιότητες των νανοϊνών

Η μόλυνση των πολυμερών επιφανειών από τους μικροοργανισμούς, προκαλεί μεγάλη ανησυχία σε διάφορες ιατρικές εφαρμογές και στη βιομηχανία τροφίμων. Η εφεύρεση βιολογικών υλικών ανθεκτικών στις μικροβιακές αποικίες, θα μπορούσε να είναι μια λύση σε αυτό το πρόβλημα. Τα αντιμικροβιακά πολυμερή συστήματα βασισμένα σε poly(vinyl phenol) (PVP) με διαφορετικό μοριακό βάρος, προετοιμάστηκαν μέσω της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχει καμία αντιμικροβιακή δραστηριότητα σε μορφή σκόνης του PVP, ανεξάρτητη από το μοριακό βάρος. Αποδείχθηκε ότι το χαλί ινών ηλ.ιν. PVP με το χαμηλότερο μοριακό βάρος ανέπτυξε αντιβακτηριακή δραστηριότητα ενάντια στο *B subtilis*, ενώ αυτό με υψηλότερο μοριακό βάρος δεν παρουσίασε καμία αντιμικροβιακή δραστηριότητα. Επίσης, δεν υπήρξε καμία ανάπτυξη μικροοργανισμών στα

χαλιά ινών ηλ.ιν. PVP, ακόμη και σε εκείνα που είχαν υψηλό μοριακό βάρος. Κατά συνέπεια, αυτά τα χαλιά αποκάλυψαν την ύπαρξη ενός αποστειρωμένου υλικού (SSM), κατάλληλου για τις βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως ο αντιμικροβιακός επίδεσμος, τα αγγειακά μοσχεύματα και άλλα.

1.4.6.2 Νανοϊνες για τις ιατρικές προσθέσεις

Οι νανοϊνες ηλ.ιν. έχουν προταθεί για εφαρμογές προσθέσεων μαλακού ιστού όπως, τα αιμοφόρα αγγεία, το στήθος κ.λπ. Η ηλεκτροστατική ινοποίηση χρησιμοποιήθηκε για να αποθέσει βιοσυμβατές λεπτές πορώδεις ταινίες πάνω στις προσθετικές συσκευές με σκοπό να εμφυτευθούν στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Αυτά τα πρωτεϊνικά πολυμερή επιστρώματα χρησιμοποιήθηκαν για να βελτιώσουν την απόδοση των εμφυτεύσιμων νευρικών προσθετικών συσκευών. Αυτή η λεπτή ταινία επιστρώματος, με τις λειτουργικές και δομικές κλίσεις, λειτουργεί ως ενδιάμεση φάση μεταξύ της προσθετικής συσκευής και των ιστών, διευκολύνοντας την ενσωμάτωση αυτών των συσκευών με το σώμα. Επιπλέον, μειώνει τη μηχανική αστοχία μεταξύ της συσκευής και του ιστού και αποτρέπει την αποτυχία των συσκευών μετά από την εμφύτευση.

1.4.6.3 Νανοϊνες για τα επιθέματα πληγών

Τα επιθέματα πληγών πρέπει να είναι μικροπορώδη και αναπνεύσιμα, αλλά πρέπει να αντιστέκονται στην υψηλή ροή του αέρα. Οι ινώδεις μεμβράνες ηλ.ιν., με τις εξαιρετικά μικρές διαμέτρους, τα πολύ μικρά interstices και την υψηλή περιοχή επιφάνειας, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως επιθέματα πληγών για την προστασία πληγών και την θεραπεία του ανθρώπινου δέρματος. Αυτή η ενδιαφέρουσα προσέγγιση για την κάλυψη και τη θεραπεία των πληγών προτάθηκε από την πρόωρη έρευνα του Kenawy και συνεργατών [2003]. Τα βιοδιασπάσιμα υλικά θα μπορούσαν να ηλ.ιν. και να τοποθετηθούν ανώδυνα και άμεσα πάνω στο τραυματισμένο μέρος του ανθρώπινου σώματος. Αυτό αποδείχθηκε με την κάλυψη ενός ανθρώπινου χεριού (εικόνα 6) με ένα παχύ χαλί poly(ethylene-co-cinyl alcohol) (EVOH) κατά τη διάρκεια 30 λεπτών. Αυτό βοηθά τις πληγές να θεραπευτούν με την ανάπτυξη υγιούς ιστού μηδενίζοντας τον σχηματισμό ουλώδους ιστού που θα εμφανιζόταν στις συνήθεις θεραπείες.



Εικόνα 6: *EVOH electrospun άμεσα επάνω σε ένα ανθρώπινο χέρι*

Ένα ιδανικό επίθεμα πληγών πρέπει να έχει δομή, η οποία δίνει το υψηλότερο πορώδες, καλές ιδιότητες *barrier* και διαπερατότητα οξυγόνου. Για να επιτύχουν αυτόν τον στόχο, ο Khil και συνεργάτες [2003] κατασκεύασαν ηλ.ιν. νανοϊνώδεις μεμβράνες πολυουρεθάνιου (PU) και έδειξαν ότι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως επιθέματα πληγών. Αυτές οι μεμβράνες έλεγξαν την εξάτμιση του νερού, είχαν άριστη διαπερατότητα οξυγόνου και ενίσχυσαν τη δυνατότητα αφύγρανσης. Δεν παρατηρήθηκε ούτε τοξικότητα ούτε διαπερατότητα στον εξωγενή μικροοργανισμό. Το ποσοστό επιθηλιοποίησης αυξήθηκε παρέχοντας μια καλή υποστήριξη για τη θεραπεία πληγών.

1.4.6.4 Νανοϊνες για καλλυντικές εφαρμογές

Οι ηλ.ιν. νανοϊνες εφαρμόστηκαν στη δημιουργία καλλυντικών και προϊόντων ομορφιάς. Ο Smith και συνεργάτες [2001] κατοχύρωσαν μια καλλυντική μάσκα φροντίδας δέρματος, που παρήχθη με ηλ.ιν. ενός πολυμερούς υλικού, με ή χωρίς διάφορες πρόσθετες ουσίες, που αποσκοπεί στη θεραπεία του δέρματος, στον καθαρισμό και σε άλλες θεραπευτικές εφαρμογές. Οι τωρινές μάσκες φροντίδας δέρματος, χρησιμοποιούνται ως τοπικές κρέμες, λοσιόν ή αλοιφές και αποτελούνται από σκόνες ή υγρά στοιχεία, τα οποία είναι πολύ πιθανό να μεταναστεύσουν στις ευαίσθητες περιοχές του σώματος, όπως η μύτη και τα μάτια.

Η νανοϊνώδης μάσκα ηλ.ιν. θα μπορούσε να ενσωματώσει πρόσθετες ουσίες ιατρικά χρήσιμες για τη φροντίδα και τη προστασία του δέρματος. Θα μπορούσε να διαμορφωθεί σε οποιαδήποτε επιθυμητό μέγεθος, μορφή και πάχος σχετικά γρήγορα. Θα μπορούσε να εφαρμοστεί ήπια, ανώδυνα καθώς επίσης και άμεσα πάνω στην τρισδιάστατη τοπογραφία του δέρματος, για να

διαμορφώσει μια μεμβράνη που μόλις εκτελέσει τη λειτουργία της, θα μπορούσε να ξεφλουδιστεί ή να αφαιρεθεί από το δέρμα. Οι πολύ λεπτές ίνες ηλ.ιν. παρέχουν μια μεγαλύτερη περιοχή επιφάνειας ανά μονάδα μάζας για την απόθεση των πρόσθετων ουσιών στο δέρμα από τις συμβατικές κρέμες, λοσιόν ή αλοιφές. Όσο μεγαλύτερη είναι η περιοχή επιφάνειας, τόσο μεγαλύτερη η χρησιμοποίηση και τόσο γρηγορότερο το ποσοστό πρόσθετης μεταφοράς στο δέρμα. Αυτή η μάσκα είναι ελαφριά, διαπερατή από το οξυγόνο και την υγρασία και ανθεκτική ενάντια στους αερομεταφερόμενους μολυσματικούς παράγοντες, όπως η σκόνη, τα μικρόβια και άλλα. Επιπλέον, αυτή η μάσκα που τοποθετείται σε άμεση επαφή με το δέρμα, επέτρεψε την αποδοτική απομάκρυνση της υπερβολικής υγρασίας, της λιπαρότητας, των νεκρών κυττάρων ή των βακτηριδίων από το δέρμα και βελτίωσε την απόθεση της στο δέρμα.

1.4.6.5 Νανοϊνες για ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων

Η ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό, απευθείας στην νοσούσα περιοχή είναι ο καλύτερος τρόπος για να επιτευχθεί η ίασή της. Γενικά όσο μικρότερες είναι οι διαστάσεις της φαρμακευτικής ουσίας αλλά και του εκδόχου, τόσο δραστικότερο είναι το φαρμακευτικό παρασκεύασμα, αφού η απορρόφησή του από τον οργανισμό γίνεται ευκολότερη. Η πρώτη δοκιμή του συστήματος απελευθέρωσης φαρμάκων που χρησιμοποιεί τις ηλ.ιν. νανοϊνες, εξερευνήθηκε από τον Kenawy και άλλους. Χρησιμοποίησε poly(lactic acid) (PLA), poly(ethylene-co-vinyl acetate) (PEVA) και μίγμα PLA/PEVA (50: 50). Σε αυτά ενσωματώθηκε το φάρμακο υδροχλωρικής τετρακυκλίνης, το οποίο είναι χρήσιμο για τη θεραπεία της περιοδοντικής ασθένειας. Το ποσοστό απελευθέρωσης του φαρμάκου ήταν 5% σε κάθε σύστημα νανοϊνών. Το έτοιμο φύλλο με το φάρμακο (εικόνα 7) κατείχε συνολική περιοχή επιφάνειας 200 cm². Τα χαλιά PEVA είχαν το υψηλότερο ποσοστό απελευθέρωσης από τα χαλιά που προήλθαν από το μίγμα PLA/PEVA ή το καθαρό PLA. Οι νανοϊνες PEVA απελευθέρωσαν 65% της περιεκτικότητας σε φάρμακο μέσα σε 120h, ενώ το PLA/PEVA απελευθέρωσε περίπου 50% κατά τη διάρκεια της ίδιας περιόδου. Επίσης, τα χαλιά PEVA και PLA/PEVA έδωσαν σχετικά ομαλή απελευθέρωση του φαρμάκου κατά τη διάρκεια περίπου 5 ημερών. Διαπιστώθηκε ότι το επί τοις εκατό ποσοστό του φαρμάκου που απελευθερώθηκε από τα χαλιά ηλ.ιν. ήταν μεγαλύτερο σε σχέση με το αντίστοιχο του εμπορίου. Παρατηρήθηκε ότι το αρχικό ποσοστό απελευθέρωσης όλων των σχηματισμών ήταν υψηλό κατά τη διάρκεια των πρώτων 10-12h. Προσπάθεια να αποφευχθεί η αρχική γρήγορη απελευθέρωση του φαρμάκου στις νανοϊνώδεις μεμβράνες έγινε από τον Zeng [2003], ο οποίος ηλ.ιν. νανοϊνες από poly(L-lactic acid) (PLLA) με το φάρμακο rifampin. Το rifampin ήταν τέλεια ενσωματωμένο μέσα στις ίνες, όπως παρατηρείται από την ηλεκτρονική μικροσκόπηση.



Εικόνα 7: *PEVA electrospun καλύπτει με σεντόνι που περιέχει tetracycline το φάρμακο υδροχλωριδίου*

Από μια άλλη αποψη, προτιμάται η αρχική γρήγορη απελευθέρωση φαρμάκων για την ιατρική περίθαλψη με αντιβιοτικά. Ο Zong και συνεργάτες [2002] κατασκεύασαν πορώδη poly(d,l-lactide) (PDLA) ηλ.ιν. ινώδη χαλιά, που περιέχουν το αντιβιοτικό Mefoxin. Παρατηρήθηκε μια αρχική γρήγορη απελευθέρωση φαρμάκων στις πρώτες 3h και μια σχεδόν πλήρη απελευθέρωση (περίπου 90%) μέσα σε 48h. Αυτό θα μπορούσε να είναι ιδανικό για διάφορες ιατρικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της πρόληψης των μεταχειρουργικών βακτηριακών μολύνσεων, θεωρώντας ότι οι περισσότερες από αυτές εμφανίζονται μέσα στις πρώτες ώρες μετά από τη χειρουργική επέμβαση.

Οι Zussman και συνεργάτες, μελέτησαν την χρήση βιοαποικοδομήσιμων νανοϊνών από πολύ-γαλακτικό οξύ για την ελεγχόμενη αποδέσμευση αντιβιοτικών φαρμάκων, κατά την αποκατάσταση χειρουργικών τραυμάτων. Στην περίπτωση αυτή η χρήση των νανοϊνών αποδείχθηκε αποτελεσματικότερη σε σχέση με τη χρήση πολυμερικών μεμβρανών. Οι Ignatious και συνεργάτες, περιέγραψαν την παραγωγή νανοϊνών με ηλεκτροστατική ινοποίηση, στις οποίες μπορεί να ελεγχθεί ο ρυθμός αποδέσμευσης του φαρμάκου αναλόγως της θεραπείας. Για την κατασκευή ινών που να μπορούν να αποδεσμεύουν την φαρμακευτική ουσία ακολουθείται η εξής διαδικασία: Το φάρμακο και το πολυμερές αναμιγνύονται και στη συνέχεια κατασκευάζονται ίνες με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Ωστόσο, όπως αναφέρουν οι Huang και συνεργάτες η δέσμευση της φαρμακευτικής ουσίας μπορεί να γίνει και με άλλους τρόπους. Στη συνέχεια αναφέρονται οι πιο διαδεδομένοι. Στην περίπτωση που τα σωματίδια της φαρμακευτικής ουσίας έχουν διαστάσεις στη νανοκλίμακα, είναι δυνατό με κατάλληλες τεχνικές να προσκολληθούν στο ινώδες υπόστρωμα. Επίσης έχει προταθεί η δημιουργία ενός σύνθετου υλικού το οποίο αποτελείται από τη φαρμακευτική ουσία και το υπόστρωμα. Το νέο αυτό υλικό υφίσταται ινοποίηση και οι παραγόμενες ίνες περιέχουν και τα δύο υλικά. Τέλος είναι δυνατό το υπόστρωμα να έχει κυλινδρική δομή και το φάρμακο να εσωκλείεται μέσα σε αυτό. Οι δύο τελευταίες περιπτώσεις παρουσιάζουν τα καλύτερα

αποτελέσματα και η επιστημονική κοινότητα επικεντρώνει τις προσπάθειές της προς την ανάπτυξη μεθόδων που θα επιφέρουν τα επιθυμητά αποτελέσματα.

1.4.6.6 Νανοϊνες για την εφαρμοσμένη μηχανική υλικών ικρίωματος ιστού

Η θεραπεία κατεστραμμένων ιστών και οργάνων είναι ένα ακόμα πεδίο έρευνας και εφαρμογής για την ισομηχανική. Έχει αναγνωριστεί ως ελπιδοφόρος εναλλακτική λύση των δωρητών ιστών, όπου υπάρχουν τα μικρότερα αποθέματα. Τα ανθρώπινα κύτταρα έχουν την ικανότητα να προσκολλώνται και να οργανώνονται γύρω από ίνες που έχουν μέση διάμετρο μικρότερη από τη δική τους. Συνεπώς, οι ινώδεις δομές που παράγονται με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης αποτελούν ένα ιδανικό υπόστρωμα για την αναπαραγωγή και ανάπτυξη των κυττάρων. Τα τελευταία χρόνια μεγάλο μέρος των ερευνών έχει στραφεί στην ανάπτυξη κυττάρων πάνω σε ικρίωματα από φυσικά και συνθετικά βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή.

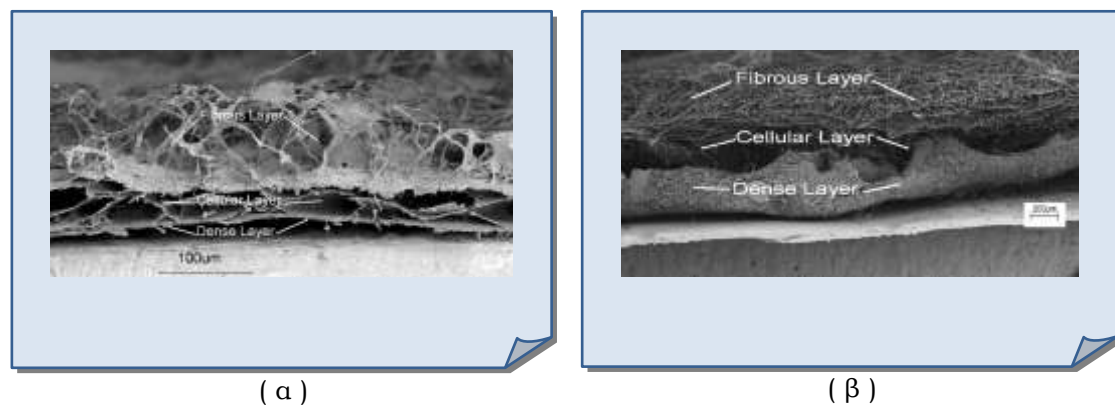
Το ιδανικό ικρίωμα πρέπει να έχει δομικές μονάδες που μιμούνται τη χημική σύνθεση, τη διαστατική και μηχανική δομή και τα βιολογικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα της φυσικής extracellular μήτρας (ECM). Πρέπει επίσης να είναι αναπαραγωγίμο, βιοσυμβατό και βιοδιασπάσιμο αλλά δεν πρέπει να προκαλεί δυσμενή αποτελέσματα στον περιβάλλοντα ιστό.

Οι διάφορες δομές για τα ικρίωματα ιστού έχουν αναπτυχθεί για την ανάπλαση ή την αντικατάσταση των κατεστραμμένων ανθρώπινων ιστών, αν και ο στόχος για τη δημιουργία κλινικά χρήσιμων ικριωμάτων ιστού είναι ακόμα μακριά από την πραγματοποίησή τους. Έχει διαπιστωθεί ότι οι άνθρωποι ιστοί όπως, τα αιμοφόρα αγγεία, οι χόνδροι, τα κόκκαλα, τα νεύρα και το δέρμα, αποτελούνται από νανοϊνώδεις μορφές. Οι νανο-κατασκευές που είναι βασισμένες σε ίνες από ηλ.ιν., μπορούν να αντιπροσωπεύσουν ένα κατάλληλο πρότυπο για τη σύνδεση, την αύξηση και τη μετανάστευση κυττάρων. Τα σπαρμένα κύτταρα που αναπτύσσονται στα ικρίωματα, εμβαπτίζονται σε θρεπτικές καλλιέργειες και έπειτα, τα ικρίωματα με τα κύτταρα εμφυτεύονται στις ατέλειες του ανθρώπινου ιστού. Οι περαιτέρω έρευνες που είναι σε εξέλιξη προσπαθούν να βελτιστοποιήσουν το ικρίωμα που είναι βασισμένο στην ίνα ηλ.ιν. καθώς επίσης και να καταλάβουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των κυττάρων και το συνθετικό ινώδες ECM στο μοριακό επίπεδο.

Τα ικρίωματα ιστού που φτιάχτηκαν από νανοϊνες του κολλαγόνου τύπου I, παρήχθησαν χρησιμοποιώντας τη single-step ηλεκτροστατική ινοποίηση. Βελτιστοποιώντας τις συνθήκες της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, κατασκευάστηκε μια μήτρα που αποτελείτο από ίνες 100nm και exhibited το ενζυμικό σύστημα banding pattern 67nm που είναι χαρακτηριστικό του φυσικού κολλαγόνου. Το κολλαγόνο από ηλ.ιν. προώθησε την αύξηση κυττάρων και τη διεύθυνσή τους στη μήτρα. Προώθησαν επίσης την εκτενή κυτταρική

διήθηση στο fibrillar δίκτυο. Τα κύτταρα μυών καλύφθηκαν από διαφορετικούς σχηματισμούς των παραγμένων χαλιών κολλαγόνου. Παρατηρήθηκαν πυκνοί οικισμοί στα ικρίωματα μέσα σε 7 ημέρες και ήταν βαθιά και πλήρως ενσωματωμένα μέσα στις ινώδεις κατασκευές της ηλ.ιν. μήτρας κολλαγόνου.

Το τρισδιάστατο πολυστρωματικό ικρίωμα οξικού άλατος κυτταρίνης Cellulose acetate (CA) (εικόνα 8β) του σχεδίου που μιμείται τη μορφολογία και την αρχιτεκτονική της στρωματοδομής του ικρίωματος μητρών ουρικών κύστεων urinary bladder matrix (UBM) (εικόνα 8α) διαμορφώθηκε χρησιμοποιώντας τη ηλεκτροστατική ινοποίηση. Η δομή του κατώτατου στρώματος χαλιών πρέπει να είναι πολύ πυκνή και επίπεδη. Για να μιμηθούν αυτό το στρώμα, υιοθετήθηκαν διαλύματα με χαμηλή συγκέντρωση (w/v 7.5%), με χαμηλό ποσοστό ροής (30μL/min) και με υψηλό ηλεκτρικό πεδίο (19kV). Το μεσαίο στρώμα πρέπει να είναι ενδιάμεσο μεταξύ μιας πυκνής και χαλαρής δομής. Πριν από την ηλ.ιν. του μεσαίου στρώματος, δημιουργήθηκε ένα μετακινούμενο σχέδιο καλωδίων για να εισαχθεί το πορώδες μεταξύ των πρώτων και δεύτερων στρωμάτων. Για να μιμηθεί το μεσαίο στρώμα, ένα διάλυμα με υψηλή συγκέντρωση (w/v 10.0%) έγινε ηλ.ιν. πάνω στο αρχικό στρώμα κρατώντας ίδιες όλες τις άλλες συνθήκες. Η δομή του πάνω στρώματος αποτελείται από τυχαία προσανατολισμένες ίνες με μεγάλο πορώδες. Για να μιμηθεί το πάνω στρώμα, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υψηλότερης συγκέντρωσης (w/v 17.5%), με πολύ υψηλότερο ποσοστό ροής (160μL/min) και με χαμηλότερη τάση (7kV).



Εικόνα 8: Διατομική άποψη του (α) δείγματος UBM και (β) του πολυστρωματικού ικρίωματος electrospun

Κεφάλαιο 2:

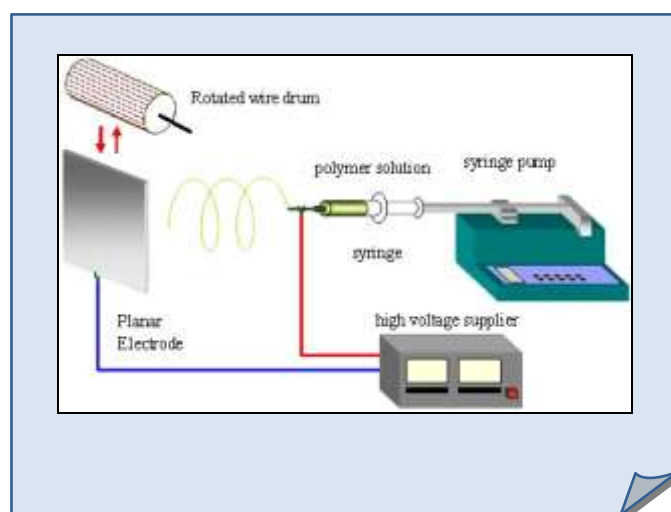
Διαδικασία της μεθόδου της ηλεκτροστατικής ινοποίησης

2.1 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου

Η ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα πολυμερές διάλυμα ή τήγμα, υφαίνεται σε μικρής διαμέτρου ίνες που κυμαίνονται από 3nm έως αρκετά νανόμετρα, με την επίδραση ισχυρού ηλεκτροστατικού πεδίου.

Η θεμελιώδης αρχή που κρύβεται κάτω από τη ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι η χρήση ενός ηλεκτροστατικού τομέα υψηλής τάσης για να φορτίσει ένα πολυμερές διάλυμα, ή τήγμα, και να προκαλέσει έτσι την εκτίναξη ενός υγρού φορτισμένου εγχύματος (jet) μέσω της άκρης της βελόνας προς έναν συλλέκτη. Η ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι μια μη-μηχανική στρατηγική επεξεργασίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επεξεργαστεί μια τεράστια σειρά υλικών, συμπεριλαμβανομένων των πολυμερών σωμάτων, των σύνθετων, των κεραμικών και των μετάλλων, για ιδιαίτερα υψηλές πορώδεις δομές που αποτελούνται από ίνες με διαμέτρους που κυμαίνονται από τη νάνο έως τη μικρο κλίμακα.

Ένα βασικό σύστημα ηλεκτροστατικής ινοποίησης αποτελείται από τρεις κύριες συσκευές: 1) ένας τριχοειδής σωλήνας γυαλιού (σύριγγα) με μια μεταλλική βελόνα μικρής διαμέτρου, που γεμίζει με το ρευστό διάλυμα ή το τήγμα, 2) μια παροχή ηλεκτρικού ρεύματος υψηλής τάσης και 3) μια αγωγίμη συσκευή συλλογής.



Εικόνα 9: Ένα βασικό σύστημα ηλεκτροστατικής ινοποίησης

Χρησιμοποιούνται συνήθως παροχές συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος αν και η χρήση εναλλασσόμενου ρεύματος είναι επίσης εφικτή. Οι παρατηρήσεις σε πραγματικό χρόνο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, που χρησιμοποιεί την υψηλή ταχύτητα και τις υψηλές τεχνικές απεικόνισης ενίσχυσης, έχουν αναφερθεί από Deitzel και άλλους. Η βιντεοκάμερα υψηλής ταχύτητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καταγράψει τη διαδικασία περιστροφής και δίνει άμεσα στοιχεία για τις πορείες του εγχύματος.

Οι ομάδες που εργάζονται στην ηλ.ιν. έχουν τοποθετήσει τη σύριγγα κάθετα αφήνοντας το διάλυμα να στάζει με τη βοήθεια της βαρύτητας στο συλλέκτη από κάτω. Σε άλλες περιστάσεις, ο τριχοειδής σωλήνας τοποθετείται οριζόντια και η αντλία χρησιμοποιείται για να αρχίσει να ρέει το διάλυμα. Μερικές φορές η σύριγγα μπορεί να γείρει σε μια καθορισμένη γωνία για να ελέγξει τη ροή. Τα πολυμερή συστήματα bicomponent θα μπορούσαν να είναι ηλ.ιν. αν χρησιμοποιηθούν δίπλα-δίπλα ταυτόχρονα. Επιπλέον, οι νανοϊνες που προκύπτουν από μίγμα πολλών συστατικών θα μπορούσαν να προετοιμαστούν με τη χρησιμοποίηση μιας συσκευής με πολλαπλές θέσεις για σύριγγες.

Οι συσκευές συλλογής θα μπορούσαν να είναι στάσιμες ή κινούμενες. Θα μπορούσαν να συνδυαστούν με ρομποτικούς χειριστές και να συλλέξουν τις νανοϊνες με πολλές χρήσιμες μορφές. Θα μπορούσαν να περιστραφούν γύρω από τον άξονά τους για να παραγάγουν ένα χαλί που θα έχει μια προνομιακή ευθυγράμμιση των ινών κατά μήκος μιας συγκεκριμένης κατεύθυνσης. Θα μπορούσαν επίσης να κινηθούν από έναν συνδυασμό περιστροφής και μετακίνησης. Ο στόχος συλλογής θα μπορούσε να κατασκευαστεί από ένα διαφορετικό τύπο, γεωμετρία (μορφή και μέγεθος) και διαφορετική αγωγιμότητα. Για παράδειγμα, μια συσκευή συλλογής θα μπορούσε να είναι μια επίπεδη μεταλλική επιφάνεια, ένα περιστρεφόμενο τύμπανο, ένας περιστρεφόμενος δίσκος [Xu 2004], ένα πλέγμα χαλκού, ένα χαρτί, ένα (liquid bath), μια διαφάνεια γυαλιού, ένα υπόστρωμα PET, ένα υπόστρωμα πυριτίου κ.λπ.

Η αρχή λειτουργίας της διαδικασίας είναι αρκετά απλή. Σε μια χαρακτηριστική διάταξη, ένα πολυμερές σώμα διαλύεται σε έναν διαλύτη και τοποθετείται σε μια σύριγγα. Με τη χρήση μιας αντλίας συρίγγων, το διάλυμα εκτοξεύεται μέσω της άκρης της βελόνας με ένα σταθερό και ελέγξιμο ποσοστό. Το ένα ηλεκτρόδιο της πηγής τάσης τοποθετείται είτε στο ρευστό είτε επάνω στην μεταλλική άκρη της σύριγγας. Το δεύτερο ηλεκτρόδιο συνδέεται στο στηριγμένο συλλέκτη. Έτσι σχηματίζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ ενός σταγονιδίου διαλύματος που υπάρχει στο τέλος της άκρης της βελόνας και του μεταλλικού στόχου συλλογής. Πάνω στη σταγόνα δρουν οι εξής δυνάμεις: η επιφανειακή τάση του διαλύματος και η ηλεκτρική δύναμη. Οι δύο δυνάμεις έχουν αντίθετη φορά μεταξύ τους και με την αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνεται και η ασκούμενη στην επιφάνεια του πολυμερούς ηλεκτρική δύναμη. Όταν εφαρμόζεται υψηλή τάση, το διάλυμα που ρέει από την άκρη της

βελόνας φορτίζεται ηλεκτρικά και οι προκληθείσες ηλεκτρικές φορτίσεις κατανέμονται ομοιόμορφα στην υγρή επιφάνεια. Όσο η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνεται τόσο η ημισφαιρική επιφάνεια στην άκρη της βελόνας επιμηκύνεται και δημιουργείται ένας κώνος, γνωστός ως κώνος του Taylor [1969]. Όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή και η ηλεκτρική δύναμη του πεδίου γίνει μεγαλύτερη από την επιφανειακή τάση, από την κορυφή του κώνου εκτοξεύεται ένα φορτισμένο έγχυμα πολυμερούς διαλύματος. Η τροχιά του φορτισμένου εγχύματος ελέγχεται από το ηλεκτρικό πεδίο. Κατά την εκτόξευση του εγχύματος, ο διαλύτης εξατμίζεται δημιουργώντας μια φορτισμένη στερεή ίνα πολυμερούς, που οδηγείται στη συσκευή συλλογής. Στην περίπτωση του τήγματος το αποφορτισμένο έγχυμα στερεοποιείται όταν μεταφέρεται στον αέρα. Η ηλεκτροστατική ινοποίηση για το τήγμα πρέπει να εκτελεσθεί σε συνθήκες κενού αέρος. Αυτή η συνεχής διαδικασία οδηγεί στη δημιουργία ινών. Κάτω από ορισμένες συνθήκες λειτουργίας το έγχυμα γίνεται ασταθές πριν φτάσει στο ηλεκτρόδιο συλλογής. Σε ρευστά χαμηλού μοριακού βάρους η αστάθεια του εγχύματος έχει ως αποτέλεσμα να γίνεται ψεκασμός μικρών σταγόνων, διαδικασία που είναι γνωστή ως *electrospraying*. Για διαλύματα χαμηλού ιξώδους, το *jet* χωρίζεται σε σταγόνες ενώ για τα διαλύματα με υψηλό ιξώδες μεταφέρεται στο συλλέκτη σαν ίνα *jet*. Οι ίνες συλλέγονται σαν ιστός στην επιφάνεια ενός σταθερού συλλέκτη. Η ηλεκτροστατική ινοποίηση θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου εκτός αν απαιτείται θερμότητα για να κρατήσει το πολυμερές σώμα στην υγρή μορφή.

Η πιο κοινή μορφή συλλογής ινών είναι υπό μορφή 2-D ινωδών μη υφανθέντων χαλιών. Εναλλακτικά, μπορούν να παραχθούν απλές ίνες ή γραμμικές συναθροίσεις ινών (νήματα). Τα κατασκευασμένα χαλιά χαρακτηρίζονται από τη μεγάλη αναλογία επιφάνειας-όγκου, το χαμηλό βάρος υφάσματος, το υψηλό πορώδες και τα μικρά μεγέθη πόρων. Τα χαλιά αποτελούνται συνήθως από τυχαία προσανατολισμένες ίνες. Χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες πειραματικές συνθήκες, είναι δυνατό να παραχθούν τα ευθυγραμμισμένα χαλιά ινών. Παρατηρήθηκαν πολύ λεπτές ίνες σαν ιστός, κυκλικές ίνες, (*spring*) ίνες, ίνες με χάντρες, επίπεδες όμοιες με κορδέλα ίνες, διακλαδωμένες και διαχωρισμένες ίνες, καταδεικνύοντας την ποικιλία των μορφολογικών χαρακτηριστικών γνωρισμάτων που παρήχθησαν από τα διαφορετικά πολυμερή διαλύματα κατά τη διάρκεια της ηλ.ιν.. Οι τελικές συναθροίσεις και οι ιδιότητες των ινών εξαρτώνται από τον πολυμερή τύπο και τις συνθήκες λειτουργίας.

2.2 Στάδια της διαδικασίας και η πορεία του jet

Υπό την επήρεια ενός υψηλού ηλεκτρικού πεδίου, το ρευστό σχηματίζει ένα jet, το οποίο αρχίζει από το κατώτατο σημείο του κώνου Taylor. Σε κάποιο σημείο το έγχυμα εκτινάσσεται προς έναν γειωμένο συλλέκτη και μεταφέρεται ως ένα απλό έγχυμα με φθίνουσα διάμετρο. Τρία ευδιάκριτα τμήματα χαρακτηρίζουν την πορεία του jet. Το πρώτο είναι ένας κλασσικός ευθύς ή ελαφρώς κυρτός κύλινδρος με χαρακτηριστικό μήκος μερικών χιλιοστών. Το μήκος του ποικίλλει και μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με την ηλεκτρική τάση που εφαρμόζεται και εξαρτάται από τις ιδιότητες του υγρού. Το δεύτερο τμήμα αρχίζει από μια ξαφνική καμπτική αστάθεια του ευθύ κυλίνδρου, που οδηγεί στην ανάπτυξη μιας σπείρας κωνικής μορφής. Το ύψος και η διάμετρος της σπείρας μπορούν να φθάσουν αρκετά εκατοστά. Το ποσοστό αύξησης της διαμέτρου της σπείρας εξαρτάται από τις ηλεκτρικές και ρευστές ιδιότητες. Το τελευταίο jet χαρακτηρίζεται από τους μεγάλους και ανώμαλους βρόχους. Το έγχυμα και όλες οι αστάθειες σταματούν και οι ίνες συλλέγονται.

2.2.1 Έναρξη και επέκταση εγχύματος

Η περιοχή έναρξης του jet είναι η περιοχή κοντά στην άκρη της σύριγγας, όπου το jet προκύπτει από τη φορτισμένη επιφάνεια της σταγόνας του ρευστού. Σχετίζεται με τη δύναμη του εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου. Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται σε ένα διάλυμα, οι υπερβολικές φορτίσεις θα αθροιστούν στην επιφάνεια της suspended σταγόνας. Σε αδύναμα πεδία, το ρευστό συγκρατείται στο τέλος του τριχοειδούς σωλήνα από την επιφανειακή τάση. Όταν το ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται, η επιφάνεια του σταγονιδίου επιμηκύνει για να σχηματίσει μια κωνική διαμόρφωση, γνωστή ως κώνος του Taylor. Εάν το ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά ισχυρό, η επιφανειακή τάση δεν μπορεί πλέον να ισορροπήσει τις υδροστατικές και ηλεκτρικές δυνάμεις και ένα λεπτό έγχυμα εκτινάσσεται από τη κορυφή του κώνου. Το ποσό μάζας ανά μονάδα που περνά από οποιοδήποτε σημείο στον άξονα κρατιέται σταθερό. Λόγω αυτού, η διάμετρος του φορτισμένου εγχύματος μειώνεται και αυξάνεται το μήκος. Η διάμετρος του jet μετρήθηκε από Doshi και Reneker [1995] ως συνάρτησης της απόστασης από την κορυφή του κώνου με διάθλαση ακτίνας λέιζερ, σε μια σταθερή θέση οθόνης. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροστατικής ινοποίησης διαλύματος PEO/water παρατήρησαν μια μείωση της διαμέτρου του jet αυξάνοντας την απόσταση μεταξύ της άκρης της σύριγγας και του συλλέκτη. Ο Taylor [1969] απέδειξε ότι τα λεπτά jet των ελαφρώς αγωγικών ιζώδων ρευστών και τα παχύτερα jet ή οι σταγόνες των λιγότερο ιζώδων, μπορούν να προέλθουν από αγωγικούς σωλήνες λόγω των ηλεκτρικών δυνάμεων. Προσδιόρισε την κρίσιμη τιμή της εφαρμοσμένης τάσης

για τον ηλεκτροστατικό σχηματισμό ενός υγρού κώνου στο τέλος του τριχοειδούς σωλήνα. Οι ηλεκτρικές φορτίσεις προκαλούν ισχυρή παραμόρφωση της επιφάνειας του υγρού και ελαχιστοποιούν τη συνολική ενέργεια του συστήματος. Κατά συνέπεια, η σταγόνα έχασε τη σταθερότητά της. Εξετάζοντας μια σειρά υγρών χαμηλού μοριακού βάρους ο Taylor υπολόγισε ότι η επιφανειακή τάση ισορροπεί τέλεια με την ηλεκτρική κανονική πίεση για να δημιουργήσει έναν κώνο με γωνία κορυφής $98,6^\circ$. Οι κώνοι του Taylor θεωρούνται σημαντικοί για την ηλ.ιν. δεδομένου ότι καθορίζουν τη διαδικασία σχηματισμού ινών. Ο Yarin και συνεργάτες [2001b] επισήμαναν θεωρητικά και πειραματικά, ότι η διαμόρφωση της υγρής επιφάνειας πλησιάζει τη μορφή ενός κώνου με μισή γωνία 33.5° , παρά έναν κώνο του Taylor με γωνία 49.3° . Επίσης κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η κρίσιμη μισή γωνία του κωνικού μηνίσκου της φορτισμένης σταγόνας δεν εξαρτάται από τις ιδιότητες του ρευστού, για τα νευτώνεια ρευστά, δεδομένου ότι μια αύξηση στην επιφανειακή τάση συνοδεύθηκε πάντα από μια αύξηση του κρίσιμου ηλεκτρικού πεδίου. Εντούτοις, η οξύτητα του κρίσιμου hyperboloid εξαρτήθηκε από τις ελαστικές δυνάμεις και επιφανειακή τάση στα ελαστικά ρευστά ή μέσα σε unrelaxed viscoelastic ρευστά.

2.2.2 Καμπτική αστάθεια και περαιτέρω επιμήκυνση

Η περιοχή όπου το jet λεπταίνει είναι αυτή όπου εμφανίζονται η καμπτική αστάθεια και η περαιτέρω επιμήκυνση του φορτισμένου εγχύματος. Όταν το jet αρχίζει να ρέει μακριά από το κατώτατο σημείο του κώνου του Taylor σε μια σχεδόν ευθεία γραμμή, για ορισμένη απόσταση, κάμπτεται σε μια σύνθετη πορεία. Μόλις εμφανιστεί η κάμψη, παράγεται μια ακολουθία ελικοειδών βρόχων ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των δυνάμεων απέχθειας μεταξύ των φορτίσεων που παγιδεύονται στα jet σταθεροποιώντας τις δυνάμεις της επιφανειακής τάσης, που εφαρμόστηκαν στο ηλεκτρικό πεδίο. Αποδείχθηκε ότι η καμπτική αστάθεια των ηλεκτρισμένων φορτισμένων εγχυμάτων διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης.

Κατά τη συμβατική άποψη, το ενιαίο έγχυμα διαιρείται σε πολλά μικρότερα jet (εικόνα 10α). Καθώς το έγχυμα κινείται προς το συλλέκτη, οι ηλεκτρικές δυνάμεις επιταχύνουν και τεντώνουν το jet. Το τέντωμα και η εξάτμιση των διαλυτικών μορίων αναγκάζουν την διάμετρο του jet να γίνει μικρότερη σε σχέση με τις προηγούμενες πολύ μεγάλες αναλογίες. Δεδομένου ότι η αεριοθούμενη ακτίνα γίνεται μικρότερη, οι ακτινικές δυνάμεις υπερνικούν τις συνεκτικές δυνάμεις της ίνας. Η επιμήκυνση του φορτισμένου εγχύματος αφενός μειώνει τη φόρτιση ανά μονάδα επιφάνειας και αφετέρου αυξάνει την περιοχή επιφάνειας μιας συγκεκριμένης μάζας. Το αρχικό έγχυμα κατά μήκος της τροχιάς του αναγκάζεται να διαχωριστεί σε δύο μικρότερα jet, με τρόπο ώστε το φορτισμένο έγχυμα να μειώσει τη φόρτιση του ανά μονάδα

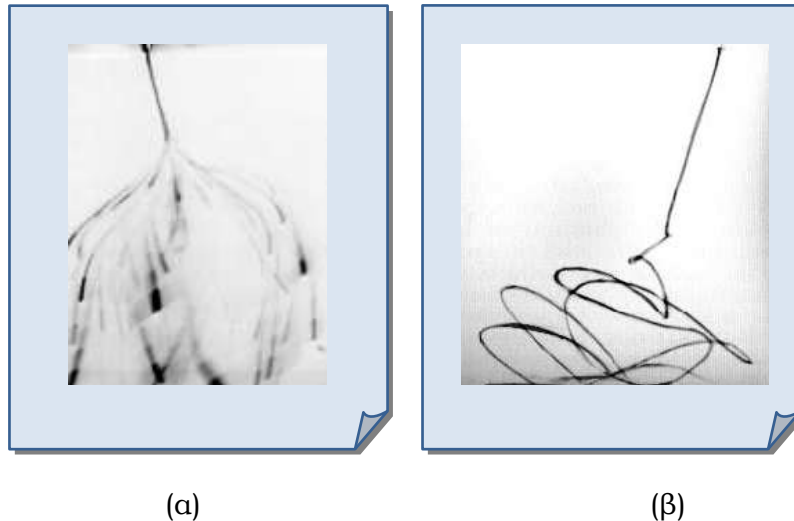
επιφάνειας. Κάθε minijet χωρίζεται περαιτέρω με επανειλημμένα γρήγορη διαδοχή, για να παράγει ένα λεπτότερο jet, έως ότου σχηματιστούν ίνες πολύ μικρών διαμέτρων. Αυτή η διαδικασία διεύρυνσης παράγει έναν μεγάλο αριθμό μικρών ηλεκτρικά φορτισμένων ινών που κινούνται προς το συλλέκτη. Τα παρόμοια εν πτήση spraying φαινόμενα των φορτισμένων εγχυμάτων ηλ.ιν. έχουν αναφερθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Ο Koombhongse και συνεργάτες [2001] παρατήρησαν ότι ο διαχωρισμός και η διακλάδωση εμφανίστηκαν από την επιφάνεια του αρχικού φορτισμένου εγχύματος ενώ ηλεκτροινοποιήθηκαν διάφορα πολυμερή διαλύματα όπως HEMA [πολυ (methacrylate 2-hydroxethyl)], PS (πολυστυρόλιο) και PVDF [πολυ (vinylidene φθορίδιο)], με συγκεντρώσεις περισσότερο από 10wt%.

Εντούτοις, η φωτογραφία υψηλής ταχύτητας έχει ανασκευάσει αυτήν την θεωρία και επιβεβαιώθηκε ότι ο «αντεστραμμένος κώνος» στον οποίο το αρχικό έγχυμα εμφανίζεται να διαχωρίζεται σε πολλαπλά jet, είναι στην πραγματικότητα ένα απλό γρήγορα κινούμενο jet, που προκαλείται από την καμπτική αστάθεια (εικόνα 10β). Ο Reneker και συνεργάτες [2000] παρατήρησαν τις τρισδιάστατες αεριοθούμενες πορείες. Κατά την έναρξη, το έγχυμα έρευσε μακριά από την άκρη της βελόνας σε μια σχεδόν ευθεία γραμμή και για συγκεκριμένη απόσταση, λόγω της διαμήκουσ πίεσης που προκλήθηκε από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Αναπτύχθηκε μια πλευρική διαταραχή σε απάντηση των απωθητικών δυνάμεων μεταξύ των παρακείμενων στοιχείων της φόρτισης που μεταφέρθηκαν με το jet. Η κίνηση των τμημάτων του φορτισμένου εγχύματος αυξήθηκε γρήγορα σε μια ηλεκτρικά καθοδηγούμενη καμπτική αστάθεια. Το έγχυμα ακολούθησε μια τρισδιάστατη καμπτική και σπειροειδή πορεία. Το έγχυμα σε κάθε βρόγχο αναπτύχθηκε σε μήκος και λέπτυνε καθώς αυξήθηκε η διάμετρος και η περιφέρεια του βρόγχου. Μετά από κάποιο χρόνο, τα τμήματα ενός βρόγχου ανέπτυξαν ξαφνικά μια νέα καμπτική αστάθεια, παρόμοια μεν, αλλά σε μικρότερη κλίμακα από τη πρώτη. Αυτή η νέα καμπτική αστάθεια αναπτύχθηκε σε ένα μικρότερο σύνολο σπειρών που περιτυλίχτηκε γύρω από την πορεία της πρώτης. Μετά από το δεύτερο κύκλο, ο διαμήκης άξονας ενός συγκεκριμένου τμήματος μπορεί να προσδιοριστεί σε οποιαδήποτε κατεύθυνση. Παρατηρήθηκε ότι ο καλυμμένος κώνος στο τέλος του ευθέος τμήματος καθόρισε την περιοχή μέσα στην οποία αναπτύχθηκε αυτή η σύνθετη πορεία του φορτισμένου εγχύματος. Μέσω της θεωρητικής και πειραματικής εργασίας, ερευνήθηκαν τα χαρακτηριστικά σταθερότητας του φορτισμένου εγχύματος ΡΕΟ. Αποδείχθηκε ότι η δύναμη του ηλεκτρικού πεδίου είναι ανάλογη προς το επίπεδο αστάθειας. Επίσης, αυξάνοντας την ισχύ του ηλεκτρικού πεδίου, αυξήθηκε το μήκος του σταθερού jet.

Προσδιορίστηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι ασταθειών του φορτισμένου εγχύματος δύο αξονοσυμμετρικοί και ένας μη-αξονοσυμμετρικός. Αυτές οι αστάθειες θα μπορούσαν να εμφανιστούν λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των φορτισμένων ιόντων και του ηλεκτρικού πεδίου. Κάθε μια από αυτές θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι ενεργεί ανεξάρτητα και ανταγωνιστικά για τη σταθερότητα. Ο πρώτος τύπος είναι η κλασσική αστάθεια του Rayleigh, η οποία

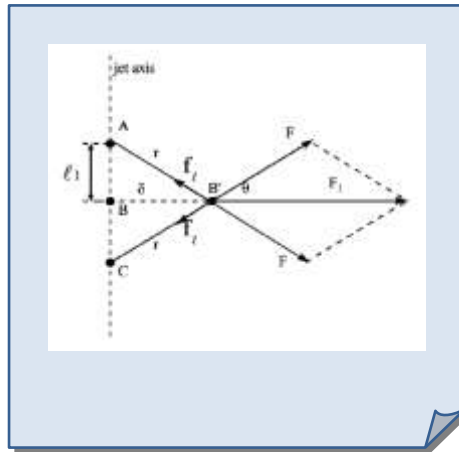
είναι αξονοσυμμετρική. Ο δεύτερος τύπος είναι πάλι αξονοσυμμετρική και είναι γνωστή ως η δεύτερη αξονοσυμμετρική αστάθεια. Ο τρίτος τύπος είναι μια μη-αξονοσυμμετρική αστάθεια και είναι γνωστή ως αστάθεια «κάμψης» ή «κτυπήματος». Ο πρώτος αξονοσυμμετρικός προσδιορίζεται από την επιφανειακή τάση και είναι άσχετη για την ηλ.ιν., θεωρώντας ότι η αστάθεια Rayleigh καταστάθηκε στα υψηλά ηλεκτρικά πεδία. Επιπλέον παρουσιάστηκαν, δύο ηλεκτρικά καθοδηγούμενοι τρόποι στην ηλ.ιν. Ο πρώτος τρόπος είναι αξονοσυμμετρικός και ο δεύτερος είναι μη-αξονοσυμμετρικός. Αυτοί οι τρόποι ήταν αρχικά ευαίσθητοι στη ρευστή αγωγιμότητα και ανεπηρέαστοι στην επιφανειακή τάση στο υψηλό ηλεκτρικό πεδίο, γι' αυτό το λόγο εκδηλώθηκε μεγάλο ενδιαφέρον για τον ανταγωνισμό μεταξύ τους. Ο κυρίαρχος τρόπος εξαρτήθηκε έντονα από την πυκνότητα της φορτισμένης επιφάνειας και από την ακτίνα του jet. Καθώς η πυκνότητα της φορτισμένης επιφάνειας και η ακτίνα του jet ήταν διαφορετικές μακριά από το ακροφύσιο, τα χαρακτηριστικά σταθερότητας του φορτισμένου εγχύματος θα άλλαζαν καθώς το jet έγινε λεπτότερο κατά τη διάρκεια του ταξιδιού του μακριά από το ακροφύσιο. Γενικά, ο τρόπος <<κτυπήματος>> κυριαρχεί στα υψηλά ηλεκτρικά πεδία, ενώ ο δεύτερος αξονοσυμμετρικός τρόπος κυριαρχεί στις περιοχές χαμηλής πυκνότητας.

Μια χαρακτηριστική εμφάνιση του ηλεκτρικά φορτισμένου πολυμερούς φορτισμένου εγχύματος παρουσιάζεται στην εικόνα 10. Η εικόνα 10a παρουσιάζει ένα ηλεκτρισμένο υγρό έγχυμα που καταγράφεται με μια τυποποιημένη βιντεοκάμερα με χρόνο έκθεσης 33ms. Το αρχικό έγχυμα μοιάζει να χωρίζεται σε μια δέσμη δευτερευόντων βημάτων του υγρού, μια διαδικασία που περιγράφεται σαν «splaying» από τον Reneker [1996]. Η εικόνα 10b παρουσιάζει ένα ηλεκτρισμένο υγρό έγχυμα που καταγράφεται με βιντεοκάμερα υψηλής ταχύτητας και έχει χρόνο έκθεσης 0.1ms. Η απεικόνιση υψηλής ταχύτητας αποκαλύπτει, εντούτοις, μια πολύ διαφορετική εικόνα. Φαίνεται στην εικόνα 10a να εμφανίζεται μια μόνη οπτική παραίσθηση, που δημιουργείται από το superposition των πολλαπλών αντανάκλασεων από τους διάφορους βρόχους. Το jet συντηρεί μια συνεχή μορφή και διαμορφώνει τελικά μια ακολουθία έντονα λυγισμένων βρόχων.



Εικόνα 10: Μια χαρακτηριστική εμφάνιση του ηλεκτρικά φορτισμένου πολυμερούς φορτισμένου εγχύματος

Μια ηλεκτρική καθοδηγούμενη καμπτική αστάθεια προκαλείται από τις διαταραχές της πλευρικής θέσης και της πλευρικής ταχύτητας του jet. Το έγχυμα κάμπτεται και αναπτύσσει μια σειρά πλευρικών εξορμήσεων που αυξάνονται σε σπειροειδείς βρόχους. Ο μηχανισμός καμπτικής αστάθειας μπορεί να εξηγηθεί βάσει του διαταραγμένου φορτισμένου εγχύματος. Στις φορτίσεις 3 σημείων, κάθε μια αξίας e , τοποθετούνται αρχικά σε μια ευθεία γραμμή στους κόμβους A, B και Γ όπως φαίνεται στην εικόνα 11. Οι δύο δυνάμεις Coulomb που εμφανίζονται ωθούν τη φόρτιση B σε αντίθετες κατευθύνσεις. Όταν ο κόμβος B μετατοπιστεί κατά μια απόσταση δ στον κόμβο B λόγω της διαταραχής, εμφανίζεται μια οριζόντια δύναμη F_1 η οποία ενεργεί στη φόρτιση B και έχει φορά κάθετη στη γραμμή B-B' αναγκάζοντας το B να κινηθεί προς την κατεύθυνση της διαταραχής μακριά από τη γραμμή μεταξύ των σταθερών φορτίσεων, A και Γ. Εάν οι φορτίσεις A, B και Γ είναι συνδεδεμένες με ένα υγρό jet, τότε η επιφανειακή τάση εξουδετερώνει την καμπτική αστάθεια που προκαλείται από τις δυνάμεις Coulomb, επειδή η κάμψη προκαλεί πάντα μια αύξηση στην επιφάνεια του jet. Υπό αυτήν τη μορφή, η αστάθεια αρχίζει όταν η δύναμη αστάθειας γίνεται μεγαλύτερη από την δύναμη επιφανειακής τάσης, ενώ η συνεχής παρουσία των τελευταίων αντιστέκεται στην ανάπτυξη μιας πάρα πολύ μεγάλης κυρτότητας από τη διαταραχή ABC.



Εικόνα 11: Οι δυνάμεις Coulomb

2.2.3 Στερεοποίηση του φορτισμένου εγχύματος στις ίνες

Η περιοχική στερεοποίηση του jet είναι εκεί που το jet σταματά. Η πολυμερής ίνα που παραμένει μετά από τη διαλυτική εξάτμιση συλλέγεται σε μια μεταλλική συσκευή. Δεδομένου ότι το έγχυμα φορτίζεται, μια ίνα που βρίσκεται στο συλλέκτη τείνει να αποκρούει τις ίνες που φθάνουν αργότερα. Τα πειραματικά στοιχεία όσον αφορά την εξάτμιση και τη στερεοποίηση των πολυμερών διαλυμάτων στην ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι πρακτικά μη διαθέσιμα. Αν και το ποσοστό στερεοποίησης ποικίλλει με την χρησιμοποιούμενη πολυμερή συγκέντρωση, άλλα ζητήματα, όπως το όφει του ηλεκτροστατικού πεδίου και η απόσταση από την άκρη έως το συλλέκτη, δεν έχουν μελετηθεί κατάλληλα.

2.3 Διαμόρφωση της διαδικασίας

Ο μηχανισμός της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, αν και ανακαλύφθηκε σχεδόν έναν αιώνα πριν, δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητός. Η ηλεκτροστατική ινοποίηση δεν είναι ακόμη μακριά μια καλά ελέγξιμη και αναπαραγωγική διαδικασία. Είναι ένα σύνθετο φαινόμενο να αναλυθεί λόγω της σύζευξης μεταξύ του ηλεκτρικού πεδίου και της παραμόρφωσης του ρευστού. Είναι δύσκολο να προβλεφθεί η δομή, η μορφολογία και το μέγεθος των παραχθεισών ινών, λόγω της εξάρτησης σε έναν τεράστιο αριθμό παραμέτρων, και κυρίως στο εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο και τα υλικά ρεολογικά χαρακτηριστικά. Καμία θεωρία ή μαθηματικό πρότυπο δεν υπάρχει για να περιγράψει με ποσοτική ακρίβεια, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραμέτρους.

Εντούτοις, ο Reneker [2000] έχει προτείνει μια εις βάθος θεωρία του φορτισμένου εγχύματος και της καμπτικής αστάθειας που ισχύει μέχρι σήμερα. Διάφορες ερευνητικές ομάδες διερεύνησαν το ηλεκτρικά φορτισμένο έγχυμα και τις αστάθειές του, θεωρητικά και πειραματικά. Έχουν προταθεί για να περιγράψουν τη διαδικασία ηλεκτροστατικής ινοποίησης διαφορετικά μαθηματικά πρότυπα με βάση τις πειραματικές παρατηρήσεις και τις ηλεκτροϋδροδυναμικές θεωρίες.

Εισήχθη ένα πρότυπο χαμηλού ιξώδους και δημοσιεύθηκε ένα απλό μοντέλο της κίνησης του jet, υποθέτοντας ότι το ηλεκτρικό πεδίο ήταν ομοιόμορφο και σταθερό και ανεπηρέαστο από τις φορτίσεις που μεταφέρθηκαν από το έγχυμα. Τα επιτευχθέντα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν ως βάση για την ανάλυση σταθερότητας των ιξωδών πολυμερών jet. Μια καλή ερμηνεία για τη δυναμική και το σχηματισμό της καμπτικής αστάθειας των ηλεκτρισμένων πολυμερών φορτισμένων εγχυμάτων προβλέφθηκε βάσει του διαταραγμένου jet. Η τρισδιάστατη τροχιά για το έγχυμα διαμορφώθηκε μαθηματικά, χρησιμοποιώντας μια γραμμική εξίσωση Maxwell, αμελώντας τα αποτελέσματα εξάτμισης και στερεοποίησης. Τα υπολογισμένα αποτελέσματα ήταν σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Σε μια διαφορετική μελέτη, αναπτύχθηκαν οι θεωρίες αστάθειας για τα μη νευτώνεια ρευστά, λογαριάζοντας τα αποτελέσματα της διαλυτικής εξάτμισης και της στερεοποίησης του πολυμερούς. Για να υπάρχει μια καλύτερη κατανόηση των φυσικών μηχανισμών και τρόπων της αστάθειας, αναπτύχθηκε ένα πρότυπο σταθερότητας των φορτισμένων εγχυμάτων όσον αφορά τις ρευστές ιδιότητες. Παρουσιάστηκε μια άλλη θεωρία για τα νευτώνεια ρευστά καθώς επίσης και μια πειραματική έρευνα για το ηλεκτρικά φορτισμένο ρευστό jet και τις αστάθειές του από τον Hohman και άλλους. Το προτεινόμενο ηλεκτροδυναμικό πρότυπο για τα νευτώνεια jet αντιμετώπισε ένα πρόβλημα σχετικά με το τέλος της άκρης της σύριγγας. Για τη λύση αυτού του προβλήματος δημιουργήθηκε ένα πρότυπο που μεταχειρίστηκε το φορτισμένο έγχυμα ως λεπτό ιξώδες αντικείμενο και υπέθεσε ότι το ρευστό ήταν νευτώνειο. Η προβλεφθείσα τελική διάμετρος του jet ήταν μια λειτουργία της επιφανειακής τάσης, του ποσοστού ροής, και του ηλεκτρικού ρεύματος στο jet. Προβλέφθηκε επίσης η κρίσιμη ακτίνα στο αρχικό στάδιο και το κρίσιμο μήκος του ευθέως φορτισμένου εγχύματος από το ακροφύσιο στο σημείο έναρξης της αστάθειας. Διάφορα μαθηματικά πρότυπα προτάθηκαν για να περιγράψουν τα φαινόμενα της ηλεκτροστατικής ινοποίησης και να εξηγήσουν τους βασικούς μηχανισμούς που ευθύνονται για την καμπτική αστάθεια ενός ρευστού jet. Ερευνήθηκαν το ηλεκτρικά φορτισμένο έγχυμα και οι αστάθειές του θεωρητικά και πειραματικά. Η πειραματική έρευνα εκτελέστηκε με στόχο την επιβεβαίωση των παρατηρήσεών τους και της επικύρωσης της μαθηματικής ακρίβειας των προτεινόμενων προτύπων. Οι θεωρητικές προβλέψεις συγκρίθηκαν με τα πειραματικά αποτελέσματα. Σε πολλές σταγόνες επιτεύχθηκε αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών στοιχείων και των προβλέψεων των θεωρητικών προτύπων. Εντούτοις, τα πειράματα που εκτελέστηκαν σε μερικές άλλες σταγόνες δεν μπορούσαν να επιβεβαιώσουν την ισχύ του προτύπου.

Διάφορα προτεινόμενα πρότυπα ήταν μακριά από τη ρεαλιστική διαμόρφωση, λόγω της απλότητάς τους και των υποθέσεων που έγιναν. Η επικύρωση των προβλέψεων παρακωλύθηκε από το γεγονός ότι καμία συστηματική μέτρηση των αποτελεσμάτων δεν έχει αναφερθεί κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ηλ.ιν. Αν και η οριστική σύγκριση με τα πειράματα δεν μπορούσε να γίνει, τα θεωρητικά πρότυπα έκαναν σωστές προβλέψεις.

Η ηλεκτροστατική ινοποίηση στερείται ακόμα ενός λεπτομερούς μαθηματικού προτύπου, απαραίτητου να εκτελέσει τη διαδικασία βελτιστοποίησης. Οι προσομοιώσεις καλύπτουν μερικά βασικά φυσικά φαινόμενα αλλά αποτυγχάνουν στη διαμόρφωση μερικών άλλων σημαντικών ζητημάτων όπως το ευθύ jet, οι οριακές συνθήκες κοντά στο ακροφύσιο, οι υλικές ιδιότητες του ρευστού, και τα φαινόμενα στερεοποίησης και εξάτμισης. Περισσότερες συστηματικές έρευνες απαιτούνται προκειμένου να γίνουν κατανοητά τα αποτελέσματα των παραμέτρων του συστήματος και της διαδικασίας των παραχθεισών ινών. Το θεωρητικό πλαίσιο πρέπει να επεκταθεί για να προβλέψει την τελική μορφολογία των ινών σε σχέση με τους πειραματικούς όρους. Οι βελτιώσεις πρέπει να γίνουν σε πολλές περιοχές, όπως η καλύτερη φυσική περιγραφή των υλικών χαρακτηριστικών του ρευστού, η καλύτερη μαθηματική περιγραφή της στερεοποίησης και των φαινομένων εξάτμισης, καλύτερη περιγραφή των οριακών συνθηκών κοντά στο ακροφύσιο, αποδοτικότερο σχέση για τον υπολογισμό των ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων των μορίων και ούτω καθεξής. Η αντιμετώπιση των πειραματικών στοιχείων με τα απλά φυσικά πρότυπα εμφανίζεται ως αποτελεσματική προσέγγιση για την ανάπτυξη των πρακτικών εργαλείων για τη βαθύτερη κατανόηση της ανάπτυξης, του έλεγχου και της βελτιστοποίησης της διαδικασίας της ηλεκτροστατικής ινοποίησης.

2.4 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς

Μέσω της ηλ.ιν. μπορούν να παραχθούν ίνες στη κλίμακα νανομέτρων από μια πλούσια ποικιλία υλικών. Παράγονται άμεσα νανοϊνες πολυμερών σωμάτων και πολυμερών σύνθετων. Άλλα υλικά όπως νανοϊνες κεραμικών και άνθρακα απαιτούν τη μετα-επεξεργασία των ινών από ηλ.ιν.. Υλικά με ελκυστικές χημικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, όπως η υψηλή αγωγιμότητα, υψηλή χημική αντίσταση και υψηλή εκτατή δύναμη, έχουν νηματοποιηθεί σε υπερ-λεπτές ίνες, βρίσκοντας πιθανή εφαρμογή σε περιοχές όπως τη διήθηση, τα προστατευτικά κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, τις ηλεκτρονικές και οπτικές συσκευές, τα ικρίωματα ιστού, την παράδοση φαρμάκων και σε συστήματα θεραπείας πληγών. Μέχρι τώρα, η ηλ.ιν. είναι σε θέση να παράγει ίνες από τις σημαντικότερες κατηγορίες υλικών, όπως τα συνθετικά και φυσικά πολυμερή σώματα, τα σύνθετα και τα κεραμικά.

Η ηλεκτροστατική ινοποίηση μπορεί να επεξεργαστεί υλικά και σε διαλύματα και σε μορφή τήγματος. Τα περισσότερα από τα υλικά διαλύθηκαν σε κατάλληλους διαλύτες πριν από την ηλ.ιν., δεδομένου ότι οι όροι επεξεργασίας που περιλαμβάνονται είναι απλοί. Το ίδιο υλικό θα μπορούσε να διαλυθεί σε πολλούς διαφορετικούς διαλύτες και να γίνει ηλ.ιν. επιτυχώς σε ίνες. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα διαλυτών, συμπεριλαμβανομένου του νερού και των οργανικών διαλυτών.

Η ηλεκτροστατική ινοποίηση έχει εξερευνηθεί εκτενώς ως μέθοδος για τη δημιουργία πολυμερών νανοϊνών. Μέχρι σήμερα, ένα ευρύ φάσμα πολυμερών σωμάτων, copolymers και πολυμερή μίγματα έγιναν ηλ.ιν. για να διαμορφωθούν οι ίνες, συμπεριλαμβανομένων των συνθετικών και φυσικών πολυμερών σωμάτων, καθώς επίσης και τα επί παραγγελία πολυμερή σώματα. Μερικά από τα πολύ συχνά χρησιμοποιημένα συνθετικά πολυμερή σώματα περιλαμβάνουν το πολυαιθυλένιο, τα πολυμερή σώματα βινυλίου χλωριδίου, το πολυστυρόλιο, και τους βιοσυμβατούς και βιοδιασπώμενους αλειφατικούς (aliphatic) πολυεστέρες (πολυ (glycolic) όξινο PGA, πολυ (λ-γαλακτικό) όξινο PLLA και τα παράγωγά τους) και το πολυουρεθάνιο. Το οξείδιο του πολυαιθυλενίου χρησιμοποιήθηκε για τη βαθειά μελέτη της διαδικασίας της ηλεκτροστατικής ινοποίησης και των παραμέτρων που την επηρεάζουν. Τα συνηθέστερα φυσικά πολυμερή σώματα που έγιναν ηλ.ιν. είναι πρωτεΐνες, όπως το κολλαγόνο, η ζελατίνη, η ελαστίνη και το μετάξι, και οι πολυσακχαρίτες, όπως το οξικό άλας κυτταρίνης. Εντούτοις, υπάρχουν πολλά λειτουργικά πολυμερή σώματα που δεν είναι κατάλληλα για χρήση με ηλ.ιν., λόγω του μοριακού βάρους ή/και της διαλυτότητάς τους. Μια από τις αποτελεσματικότερες στρατηγικές για να λυθεί αυτό το πρόβλημα είναι να συνδυαστούν με πολυμερή που είναι κατάλληλα για ηλ.ιν.. Για παράδειγμα, τα μίγματα των αγώγιμων πολυμερών, όπως το polyaniline, με τα μη-αγώγιμα συμβατικά πολυμερή, όπως το οξείδιο πολυαιθυλενίου (PEO), έγιναν με ηλ.ιν. για να σχηματίσουν συνθετικές αγώγιμες νανοΐνες.

Αν και στο πρώιμο έργο εξετάστηκαν κυρίως οργανικά πολυμερή σώματα, πιο πρόσφατες ερευνητικές προσπάθειες καθόρισαν ότι αυτή η μέθοδος είναι ένα νέο και αποδοτικό εργαλείο για την επεξεργασία σύνθετων, κεραμικών και ινών άνθρακα. Αντίθετα από το πολυμερές σώμα, που δεν υπάρχει συνήθως καμία ανάγκη για την μετα ηλ.ιν. διαδικασία, οι κεραμικές νανοΐνες μπορούν να γίνουν από την ηλ.ιν. των κεραμικών προδρόμων και να ακολουθηθούν από τη συμπύκνωση των ινών, για να παραχθούν οι τελικές κεραμικές ίνες. Μέχρι τώρα, μεγάλος αριθμός μεταλλικών οξειδίων που περιλαμβάνουν Al_2O_3 [Azad 2006], SiO_2 [Zhang 2005], TiO_2 [Madhugiri 2004], TiO_2-SiO_2 [Ding 2003], CuO [Guan 2003a], ZnO [Viswanathamurthi 2004], NiO [Guan 2003b], $NiO-ZnO$ [Shao 2004b] επρόκειτο να γίνουν ηλ.ιν. ώστε να διαμορφώσουν νανοϊνώδεις δομές. Οι σύνθετες νανοΐνες λήφθηκαν ως το άμεσο προϊόν της ηλ.ιν. διαλύματος προδρόμου μετάλλου που αναμίχθηκε με το οργανικό πολυμερές σώμα. Μετά από ηλ.ιν. παρήχθησαν κεραμικές νανοΐνες μεταλλικών οξειδίων με την αφαίρεση της πολυμερούς φάσης, μέσω

calcination, από τις επακόλουθες σύνθετες ίνες οξειδίων πολυμερών /μετάλλων. Υλικά όπως poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) [Li 2003], poly(vinyl alcohol) (PVA) [Shao 2003] και poly(vinyl acetate) (PVAc) [Ding 2003] έχουν χρησιμοποιηθεί ως πολυμερείς μήτρες για να φιλοξενήσουν τους inorganic precursors. Οι νανοϊνες άνθρακα έχουν παραχθεί από την ηλ.ιν. προδρόμων ινών. Η διαδικασία επεξεργασίας των ινών άνθρακα στη κλίμακα νανομέτρων περιέχει την ηλ.ιν. των προδρόμων οργανικών ινών, όπως polyacrylonitrile (PAN) και επεξεργασία με θερμότητα (ανθράκωση, πυρόλυση σε κενό αέρος) των εναποτεθειμένων νανοϊνών.

Επιπλέον, η ηλεκτροστατική ινοποίηση χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για να ενσωματώσει άμεσα μια πλούσια ποικιλία λειτουργικών συστατικών (π.χ. nanoparticles, nanoplatelets, nanotubes) στις ίνες, που βελτιώνει τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους. Η εισχώρηση μετάλλου, ημιαγωγού και άλλων nanoparticles, όπως το ασήμι, το παλλάδιο [Demir 2004], ο χρυσός [Bai 2007] και ούτω καθεξής, στις πολυμερείς νανοϊνες έχει ολοκληρωθεί με την προσθήκη κατάλληλων πρόδρομων στο διάλυμα για ηλ.ιν., που ακολουθείται από την επεξεργασία μετα-νηματοποίησης. Οι απλοί και πολύ-περιτοιχισμένοι νανοσωλήνες από άνθρακα [Sen 2004, Jeong 2007] και τα nanoplatelets διασκορπίστηκαν σε πολυμερή διαλύματα, για να σχηματίσουν spinning dope για την ηλεκτροστατική ινοποίηση. Το διάλυμα έγινε με ηλ.ιν. για να παραχθούν τα ενισχυμένα σύνθετα υπό μορφή νανοϊνωδών συναθροίσεων που έχουν βελτιωμένη μηχανική δύναμη, θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

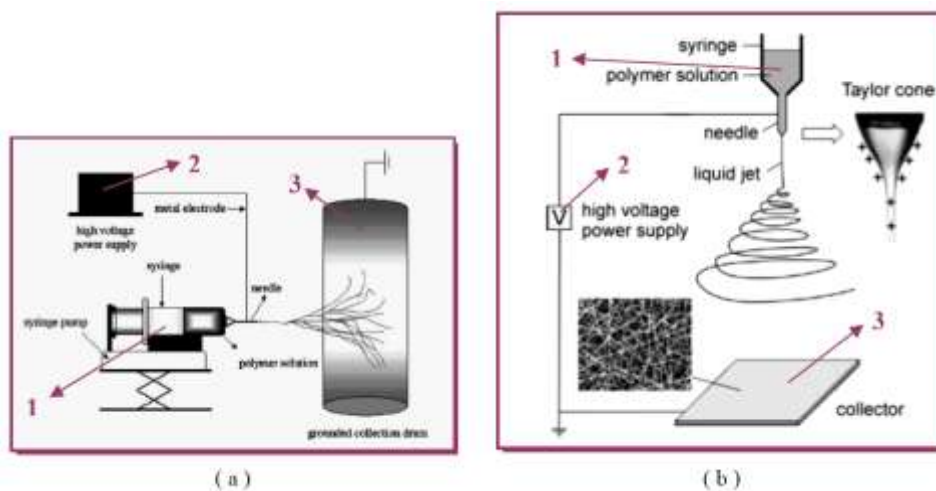
Κεφάλαιο 3:

Πειραματική διάταξη

3.1 Περιγραφή των συσκευών

Μια βασική διάταξη συστήματος ηλεκτροστατικής ινοποίησης (εικόνα 12a & β) αποτελείται από τρεις κύριες συσκευές: 1) μια γυάλινη σύριγγα με μια μεταλλική βελόνα μικρής διαμέτρου, 2) ένα τομέα υψηλής τάσης και 3) ένα γειωμένο συλλέκτη. Η σύριγγα γεμίζεται με το πολυμερές διάλυμα ή το τήγμα. Ο συλλέκτης τοποθετείται σε μια ορισμένη απόσταση από την άκρη της βελόνας. Η διάταξη μπορεί να είναι οριζόντια (εικόνα 12a) ή κατακόρυφη (εικόνα 12b).

Οι συσκευές συλλογής είναι διαφόρων τύπων, ανάλογα με τη γεωμετρία τους (μορφή και μέγεθος) και την αγωγιμότητα τους. Η οθόνη συλλογής, θα μπορούσε να είναι ακίνητη ή κινητή. Θα μπορούσε να περιστραφεί γύρω από τον άξονά της, για να παράγει ένα χαλί που παρουσιάζει ευθυγραμμισμένες ίνες κατά μήκος μιας συγκεκριμένης κατεύθυνσης. Ο στόχος θα μπορούσε επίσης να κινηθεί με έναν συνδυασμό περιστροφής και μετατόπισης. Για παράδειγμα, μια συσκευή συλλογής, θα μπορούσε να είναι μια επίπεδη μεταλλική οθόνη, ένας περιστρεφόμενος κύλινδρος τυλιγμένος με ένα φύλλο αλουμινίου, ένα πλέγμα χαλκού, ένα χαρτί, μια γυάλινη διαφάνεια, ένα υπόστρωμα PET, ένα υπόστρωμα πυριτίου κ.λπ. Η συσκευή συλλογής θα μπορούσε να συνδυαστεί με ρομποτικούς χειριστές, για να συλλέξει τις νανοϊνες σε πολλές μορφές.



Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση μιας τυπικής διάταξης ηλεκτροστατικής ινοποίησης α) οριζόντια β) κάθετη

Μια βιντεοκάμερα υψηλής ταχύτητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καταγράψει τη διαδικασία νηματοποίησης και να δώσει άμεσα στοιχεία για τις πορείες του jet και την αστάθεια κάμψης του.

3.2 Κατασκευή διάταξης

3.2.1 Απαιτήσεις κατασκευής

Διατάξεις που θέλουμε να τις προστατέψουμε από ηλεκτρικά πεδία, τις περιβάλλουμε από «κλωβό Faraday».

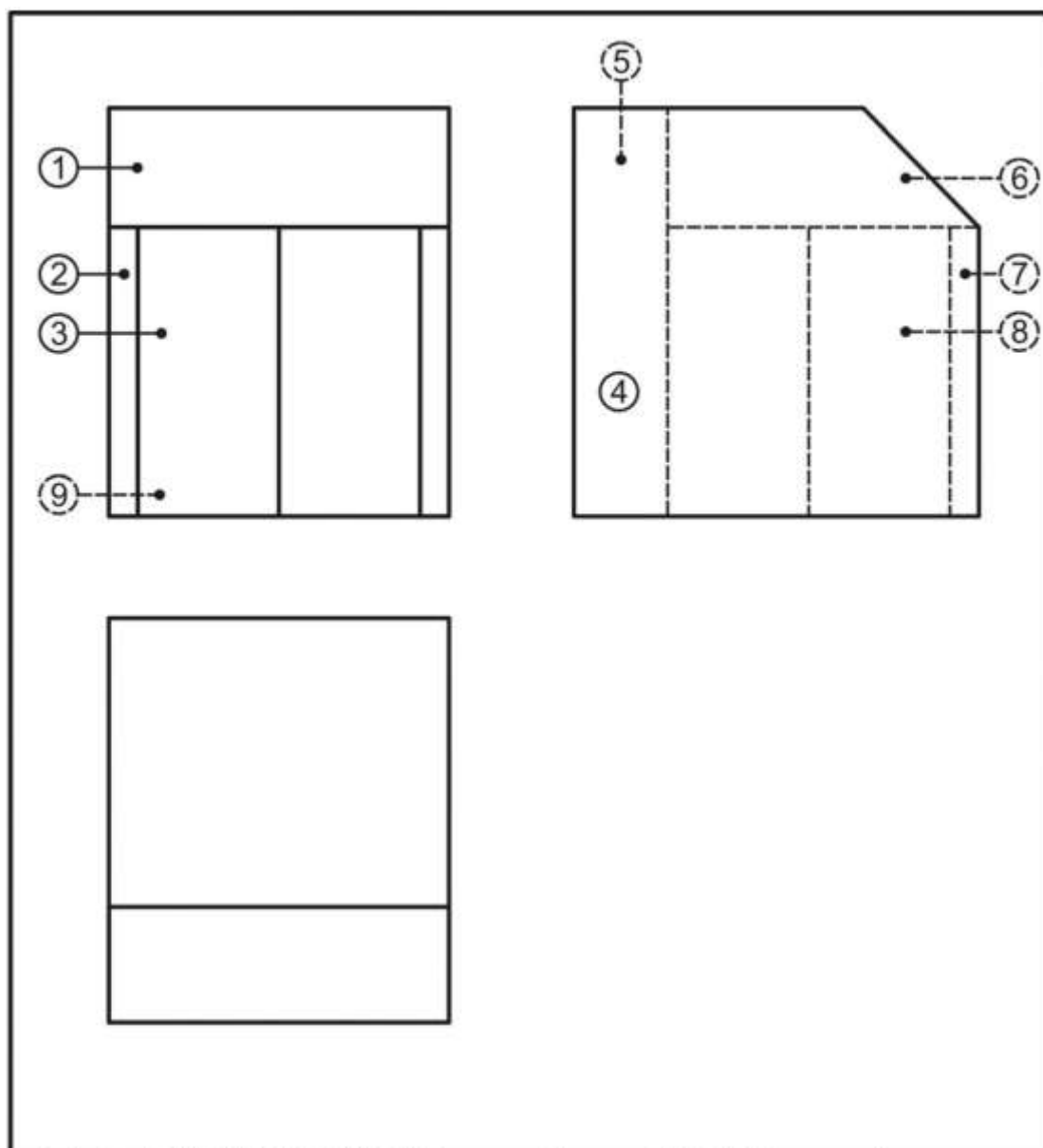
3.2.2 Υλικά κατασκευής

Για την κατασκευή της διάταξης επιλέχθηκε σαν υλικό το πλεξιγκλάς (Plexiglas) το οποίο είναι μονωτής και ταυτόχρονα διαφανές υλικό ώστε να είναι δυνατή η παρακολούθηση και ο έλεγχος των πειραμάτων. Το πλεξιγκλάς είναι γενικά ελαφρύ και διάφανο πλαστικό υλικό που μοιάζει με γυαλί, έχει μεγάλη αντοχή στις καιρικές μεταβολές και τις πιέσεις και χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές στην ιατρική, στην κατασκευαστική βιομηχανία (έως και στην κατασκευή της καλύπτρας αεροπλάνων, παρμπρίζ, επίπλων, πινακίδων κ.λπ.).

3.3 Σχέδια κατασκευής



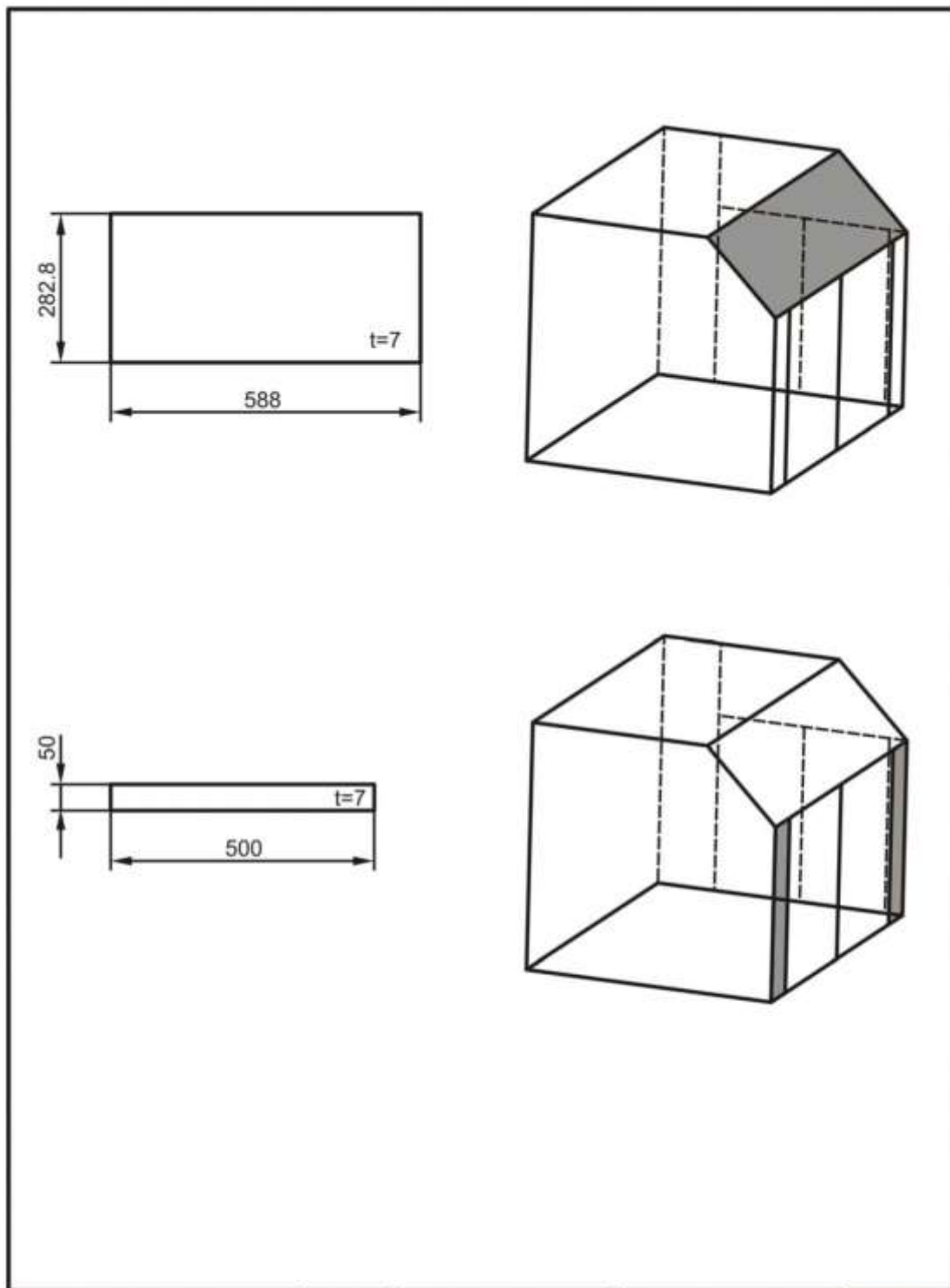
Εικόνα 13: Διάταξη ηλεκτροστατικής ισοποίησης (nano-box)



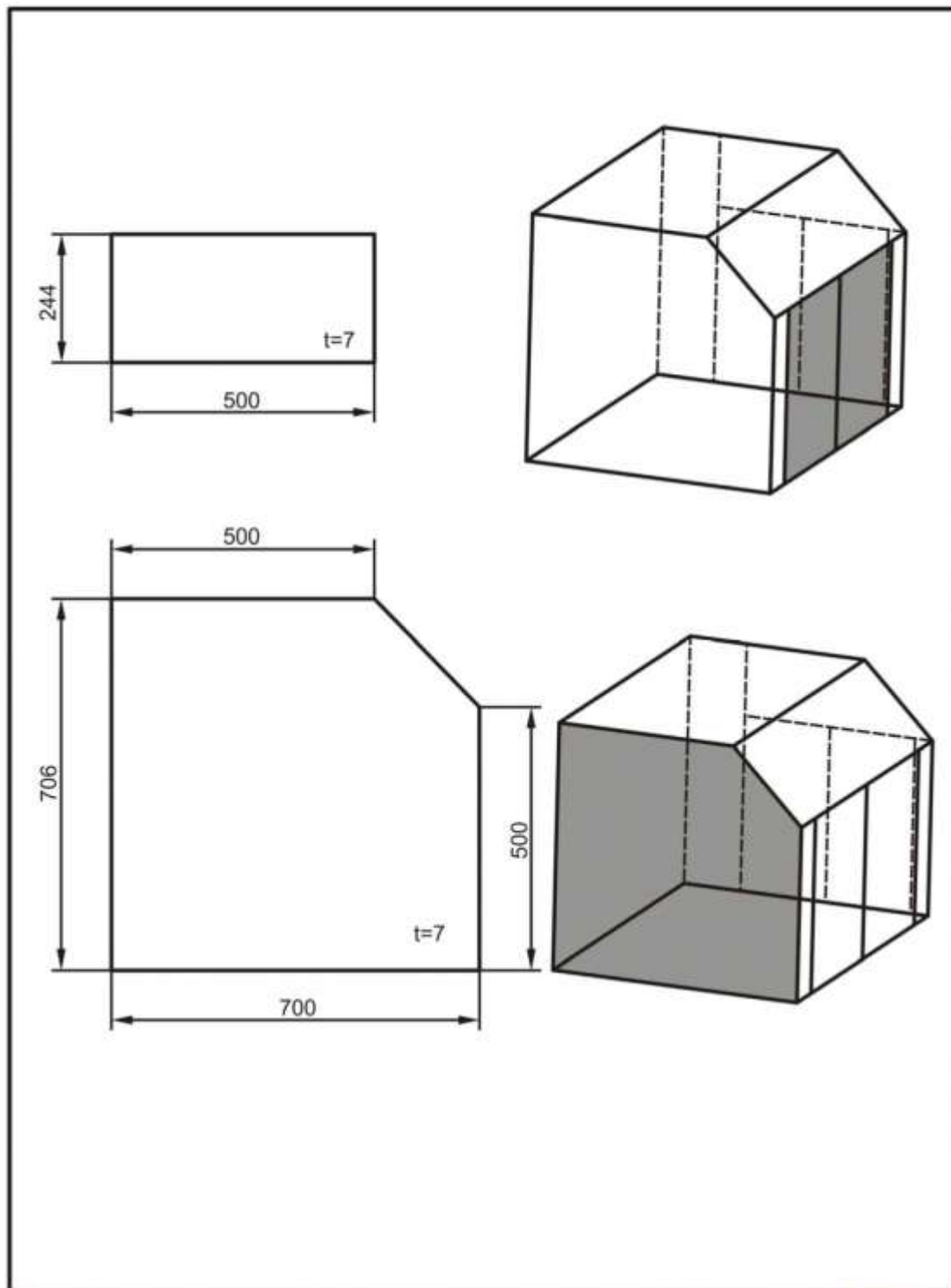
Εικόνα 14: *Συναρμολογημένη διάταξη nano-box*

α/α	ποσότητα	περιγραφή
1	1	Πλάγιο τεμάχιο πρόσοψης
2	2	Ορθοστάτης πόρτας πρόσοψης
3	2	Πόρτα πρόσοψης
4	1	Αριστερό πλαϊνό nano-box
5	1	Τεμάχιο δεξιάς όψης
6	1	Τεμάχιο μορφής τραπεζίου

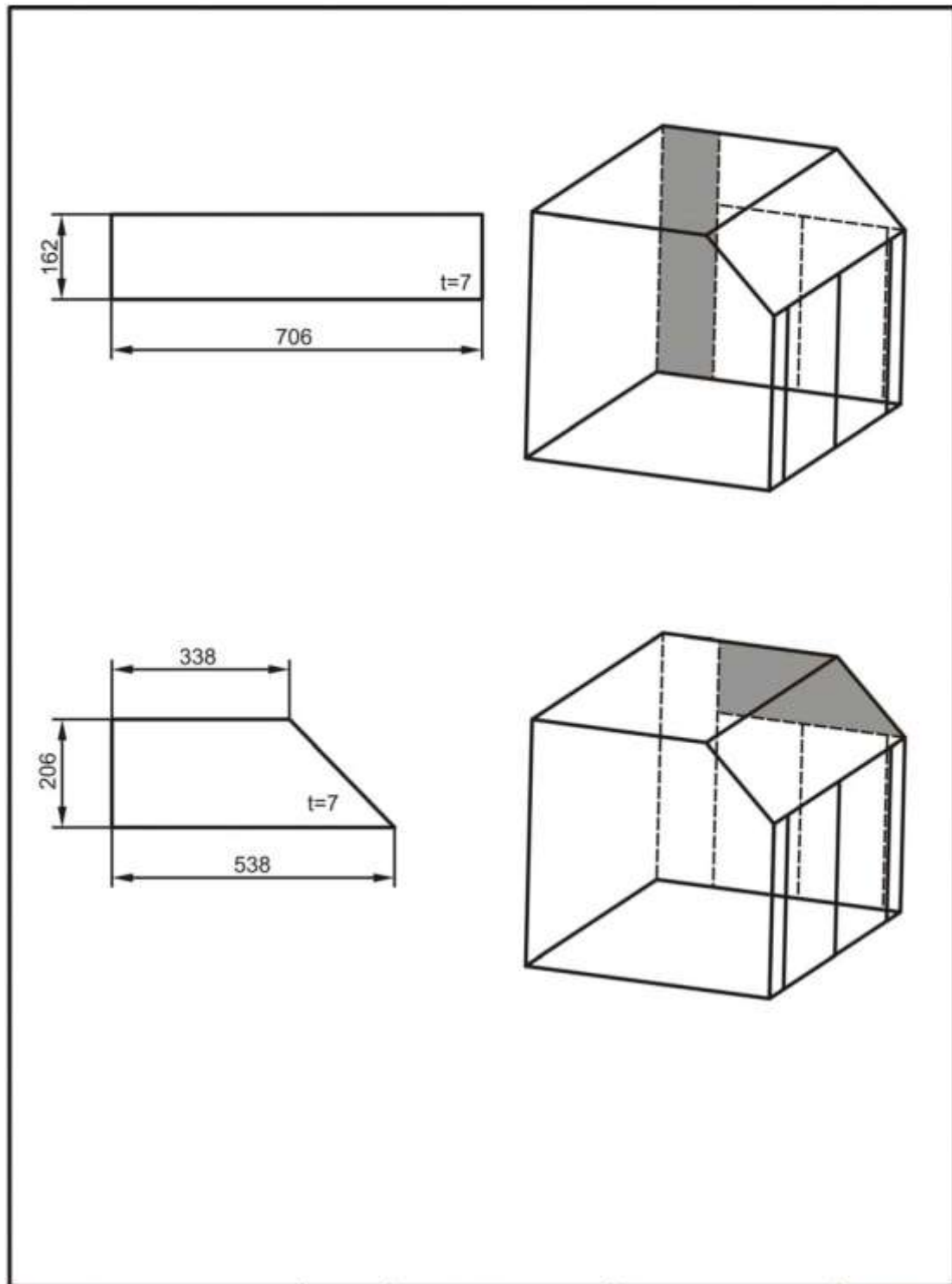
7	1	Ορθοστάτης πλαϊνής πόρτας
8	2	Πλαϊνή πόρτα
9	1	Πίσω πλευρά nano-box



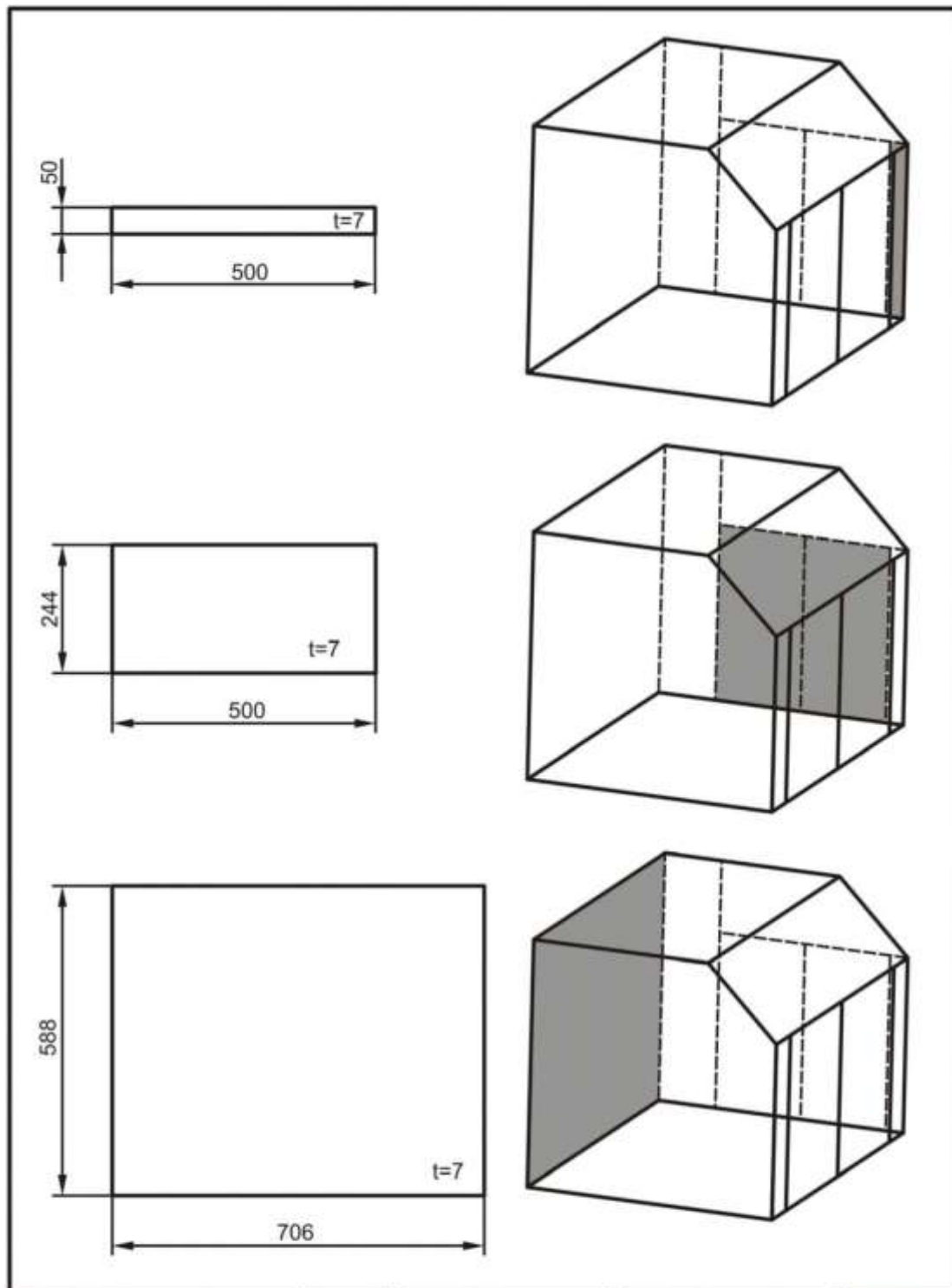
Εικόνα 15: Πλάγιο τεμάχιο και ορθοστάτης πόρτας πρόσοψης



Εικόνα 16: Πόρτα πρόσωσης και απιστερό πλαϊνό



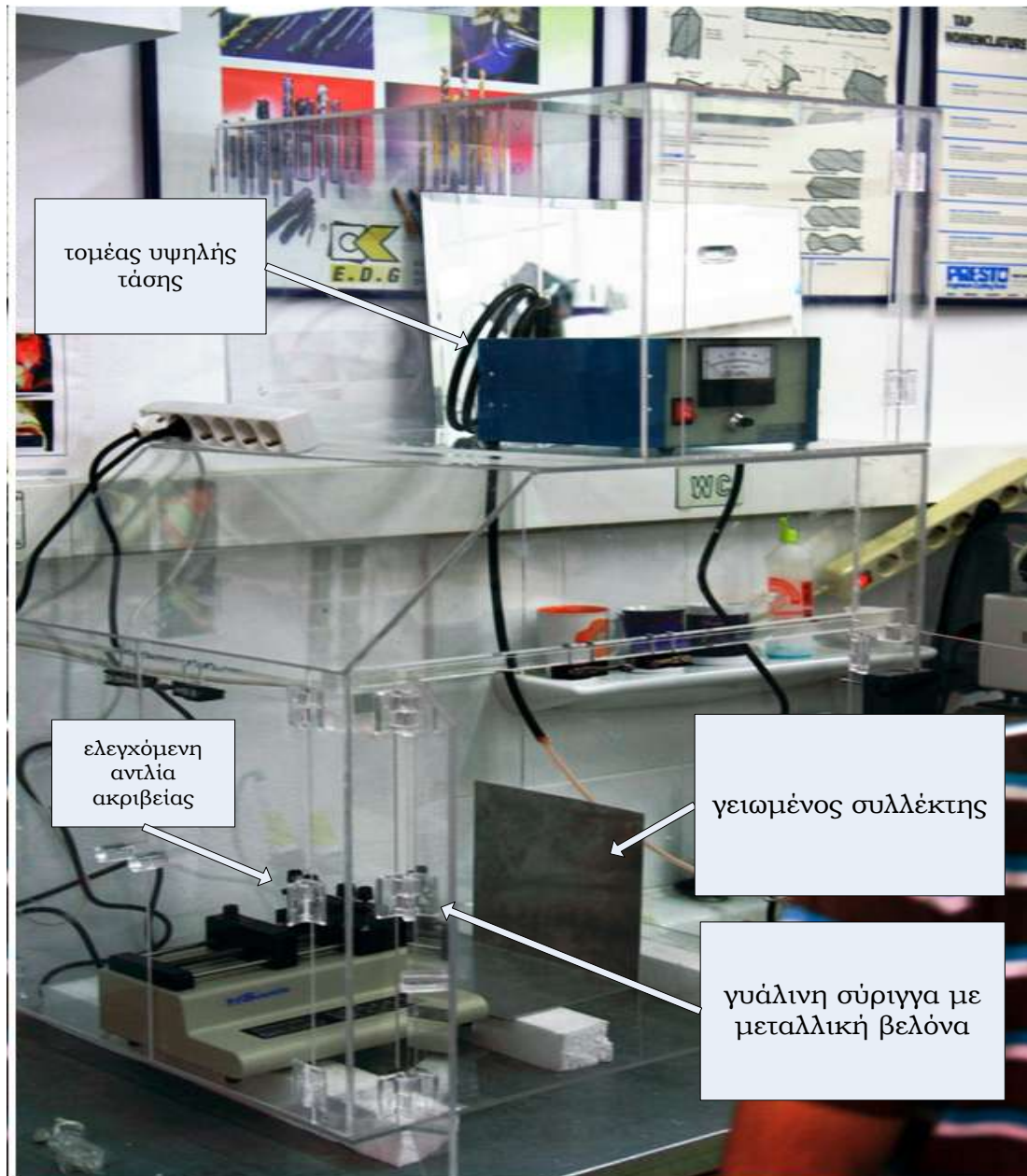
Εικόνα 17: Τεμάχιο δεξιάς όψης και τεμάχιο μορφής τραπεζίου



Εικόνα 18: Ορθοστάτης πλαϊνής πόρτας και τεμάχιο πίσω πλευράς

Κεφάλαιο 4:**Πειραματική διαδικασία**

Σε αυτήν την μελέτη, θα κατασκευάσουμε πολυμερή βιοδιασπάσιμα νανοϊνώδη χαλιά χρησιμοποιώντας τη διαδικασία ηλ.ιν.. Η επιλογή αυτής της μεθόδου έγινε λόγω του απλού τρόπου της διαδικασίας και του σχετικά χαμηλού κόστους της.

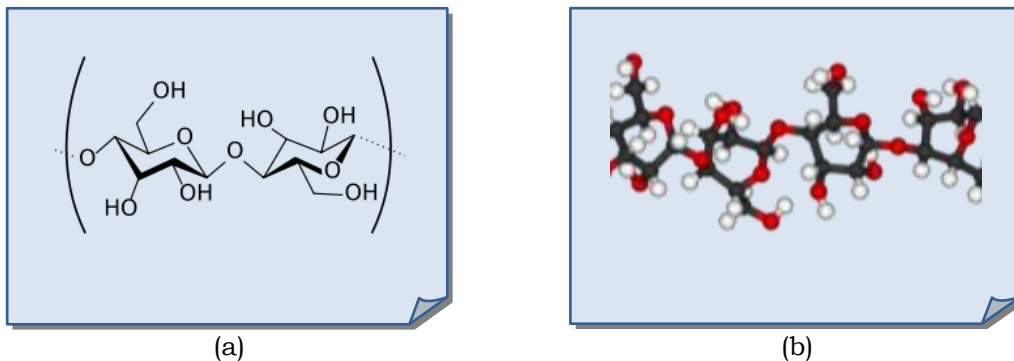


Εικόνα 19: Σταθμός *Electrospinning* που χρησιμοποιείται σε αυτήν την μελέτη

Τα βασικά στοιχεία της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποιήσαμε σε αυτή την έρευνα περιλαμβάνουν, μια γυάλινη σύριγγα 10ml με μια ανοξείδωτη βελόνα 16-gauge με κοφτή επίπεδη άκρη. Μια ελεγχόμενη αντλία ακριβείας που ελέγχει τη ροή του διαλύματος στη σύριγγα, μια παροχή ρεύματος υψηλής τάσης και μια γειωμένη μεταλλική οθόνη συλλογής που τοποθετείται κάθετα σε μια ορισμένη απόσταση από την άκρη της βελόνας. Όλη η διάταξη και κατά συνέπεια η διαδικασία, λαμβάνει χώρα μέσα σε ένα ασφαλισμένο κουτί από plexiglas που έχει πολύ περιορισμένη έκθεση στους εξωτερικούς παράγοντες. Όλες οι διαδικασίες θα πραγματοποιηθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Ο σταθμός παρουσιάζεται στην εικόνα 19.

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων θα χρησιμοποιήσουμε το οξικό άλας κυτταρίνης (CA) για την παραγωγή των πολύ λεπτών ινών μεμβρανών με τη διαδικασία της ηλ.ιν.. Το CA είναι ένα από τα παράγωγα της κυτταρίνης. Όταν η κυτταρίνη αντιδρά με το οξικό οξύ, δημιουργεί το οξικό άλας κυτταρίνης CA. Η κυτταρίνη είναι ένα άφθονο φυσικό πολυμερές που σχηματίζεται από επαναλαμβανόμενα μόρια γλυκόζης που συνδέονται με συνδέσμους 1,4-beta-glucosidic (εικόνα 20).

Η κυτταρίνη είναι η πιο κοινή οργανική ένωση που υπάρχει στη γη, καθώς είναι το βασικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών. Η κυτταρίνη χρησιμοποιείται ευρύτατα στην έρευνα, γεγονός που οφείλεται στην άφθονη διαθεσιμότητα και τη βιοδιασπασιμότητά της, που κάνουν τις ίνες κυτταρίνης χρήσιμες σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.



Εικόνα 20: Χημική δομή του γραμμικού πολυμερούς σώματος κυτταρίνης (α) D-glucose που συνδέεται από 1,4-beta-glucosidic δεσμό και (β) τρισδιάστατη δομή με τέσσερις μονάδες γλυκόζης

Το οξικό άλας κυτταρίνης είναι καλός ηλεκτρικός αγωγός γεγονός που είναι βασικό για την ηλ.ιν. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι έχει καλή βιοσυμβατότητα, μη τοξική και βιοδιασπάσιμη φύση. Μπορεί να διαλυθεί στους οργανικούς διαλύτες, όπως η ακετόνη και το οξικό οξύ, αλλά παρουσιάζει

πολύ χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Αυτά τα χαρακτηριστικά απαιτούνται για κάθε υλικό που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία ικτριωμάτων.

4.1 Ερευνητικοί στόχοι

1. Κατασκευή των βιοδιασπάσιμων μεμβρανών οξικού άλατος κυτταρίνης (CA),
2. Χαρακτηρισμός των μορφολογικών και δομικών χαρακτηριστικών γνωρισμάτων των μεμβρανών CA από ηλ.ιv.
3. Έρευνα για τη σχέση μεταξύ των παραμέτρων των διαλυμάτων CA και της μορφολογίας και των ιδιοτήτων των παραγόμενων ινών. Οι παράμετροι αυτοί περιλαμβάνουν: τη συγκέντρωση του διαλύματος, την ηλεκτρική τάση, την απόσταση μεταξύ της άκρης της βελόνας και του συλλέκτη και το ογκομετρικό ποσοστό τροφοδοσίας του διαλύματος.
4. Προσδιορισμός του βέλτιστου συνδυασμού των μεταβλητών για την παραγωγή ομαλών, ομοιόμορφων, χωρίς χάντρες νανοϊνών.

4.2 Ερευνητική μεθοδολογία

4.2.1 Επεξεργασία των βιοδιασπάσιμων ινών μεμβρανών οξικού άλατος κυτταρίνης

Χρησιμοποιώντας την τεχνική της ηλ.ιv. θα κατασκευάσουμε, βιοδιασπάσιμες ινώδεις μεμβράνες οξικού άλατος κυτταρίνης (CA). Το ρευστό σε αυτήν την μελέτη θα είναι ένα CA με μέσο μοριακό βάρος 29000 g/mol με ακετυλικό περιεχόμενο περίπου 40%. Τα διαλύματα θα προετοιμαστούν με τη διάλυση της σκόνης CA σε διαλύτη ακετόνης σε συγκέντρωση 12,5 (w/v %). Το διάλυμα θα ανακατευθεί σε θερμοκρασία δωματίου για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα έως ότου γίνει ομοιογενές.

Το ομοιογενές διάλυμα CA θα μπει στη σύριγγα και θα αφαιρεθεί ο αέρας που περισεύει. Η βελόνα θα τοποθετηθεί στη σύριγγα για να λειτουργήσει ως ακροφύσιο της ηλ.ιv. και ως το αρχικό σημείο φόρτισης του διαλύματος. Η σύριγγα με το διάλυμα θα τοποθετηθεί έπειτα στην αντλία συρίγγων. Η αντλία χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του ποσοστού ροής του διαλύματος που εκτινάσσεται κατά τη διάρκεια του πειράματος. Ένα ηλεκτρόδιο, που συνδέεται με μια συσκευή παραγωγής υψηλής τάσης, θα τοποθετηθεί πάνω στη βελόνα. Η παροχή ηλεκτρικού ρεύματος υψηλής τάσης θα φορτίσει το διάλυμα που υπάρχει στη σύριγγα. Μια σταθερή μεταλλική οθόνη που καλύπτεται με το φύλλο αλουμινίου, θα χρησιμοποιηθεί ως συσκευή συλλογής. Το φύλλο αλουμινίου επιλέγεται ως συλλέκτης για την χαμηλή τιμή του και τη γρήγορη και εύκολη αντικατάσταση του για τη συλλογή πολλαπλών δειγμάτων. Η μεταλλική οθόνη θα συνδεθεί με το δεύτερο ηλεκτρόδιο της συσκευής υψηλής τάσης για να δημιουργηθεί έτσι η απαιτούμενη διαφορά δυναμικού για τη φόρτιση του διαλύματος. Η οθόνη θα

τοποθετηθεί σε διάφορες αποστάσεις από την άκρη της βελόνας. Εφόσον είναι όλα έτοιμα, η αντλία συρίγγων και ο τομέας υψηλής τάσης θα λειτουργήσουν. Μόλις η τάση είναι αρκετά υψηλή, το ηλεκτρικό πεδίο αναγκάζει τη προκληθείσα φόρτιση να υπερνικήσει την επιφανειακή τάση του σταγονιδίου του διαλύματος που κρέμεται στην άκρη της βελόνας. Κατά συνέπεια, ένα ηλεκτρικά φορτισμένο έγχυμα (jet), θα εκτιναχθεί από την άκρη της βελόνας και θα επιταχυνθεί προς το γειωμένο συλλέκτη. Το jet θα ακολουθήσει μια περίπλοκη τροχιά τεντώματος και looping, ενώ ταξιδεύει προς τη συσκευή συλλογής. Κατά τη διάρκεια του ταξιδιού του jet, ο διαλύτης θα εξατμιστεί βαθμιαία αφήνοντας πίσω μια ινώδη μεμβράνη συνεχών στερεών νανοϊνών που συσσωρεύονται με τυχαίο προσανατολισμό στην επιφάνεια του συλλέκτη. Οι ινώδεις μεμβράνες CA που παρήχθησαν θα είναι απολύτως στερεές μετά από την ηλ.ιν..

4.2.2 Χαρακτηρισμός των νανοϊνωδών μεμβρανών οξικού άλατος κυτταρίνης

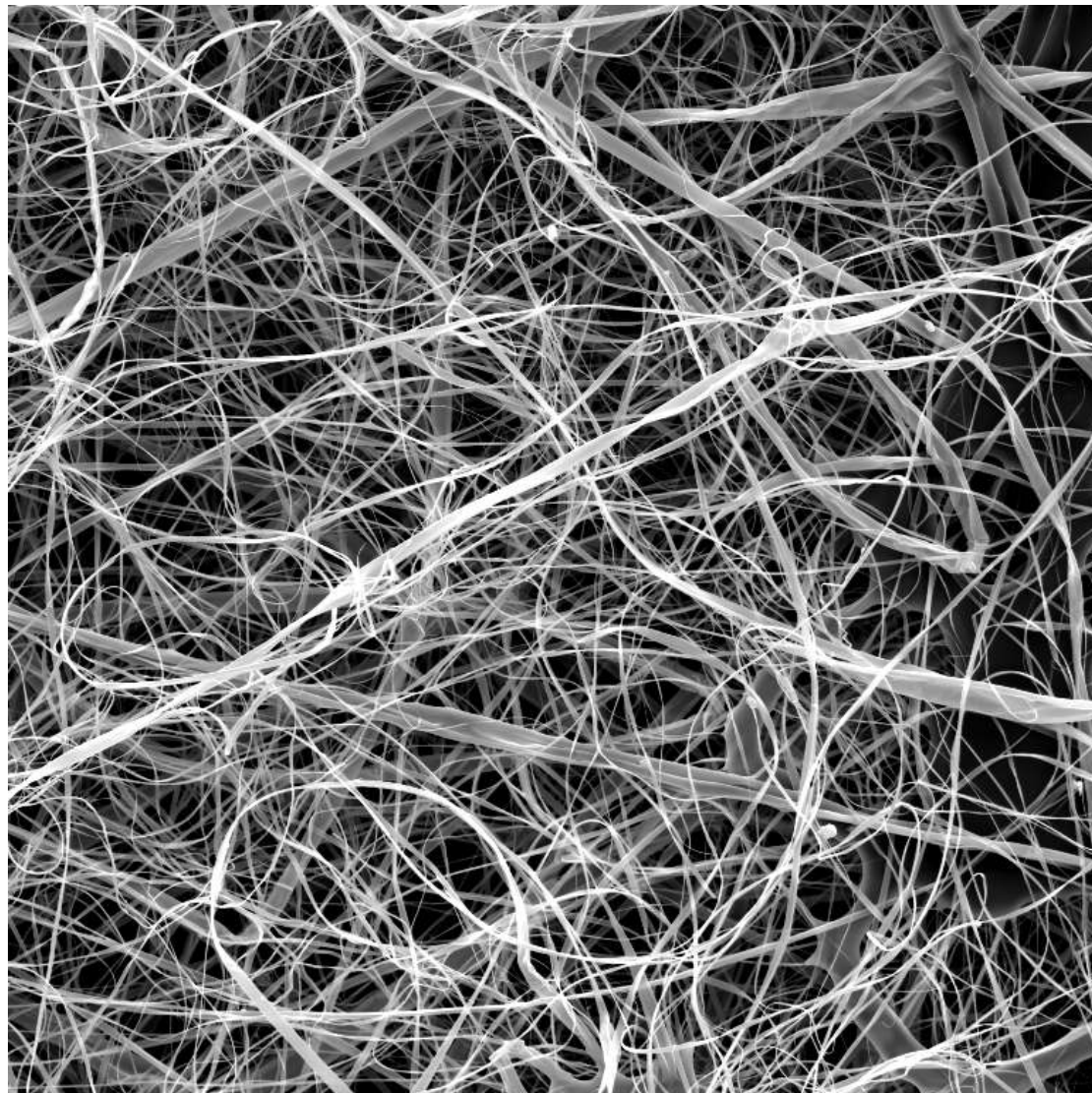
Τα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των κατασκευασμένων ινωδών χαλιών CA θα καθοριστούν χρησιμοποιώντας το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ανίχνευσης (SEM). Τα δείγματα των μη υφανθέντων χαλιών θα αφαιρεθούν από το φύλλο αλουμινίου και ένα μικρό τμήμα θα κοπεί και θα τοποθετηθεί πάνω σε ένα γυάλινο πλακάκι δειγμάτων SEM που καλύπτεται από ένα συγκολλητικό παράγοντα από άνθρακα. Πριν από τις παρατηρήσεις SEM, οι επιφάνειες των δειγμάτων θα ψεκαστούν και θα επενδυθούν με χρυσό προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η φόρτιση κάτω από τη δέσμη ηλεκτρονίων. Οι διάμετροι των μεμονωμένων ινών στα χαλιά ηλ.ιν. θα μετρηθούν άμεσα από τις εικόνες SEM χρησιμοποιώντας ένα λογισμικό ανάλυσης εικόνας. Οι μέσες τιμές των διαμέτρων και η διανομή τους θα καθοριστούν από τουλάχιστον 50 μετρήσεις σε τυχαία επιλεγμένες διαφορετικές θέσεις στην εικόνα SEM.

4.2.3 Έρευνα για τη σχέση μεταξύ των κύριων παραμέτρων της ηλ.ιν. των διαλυμάτων CA και των ιδιοτήτων και της μορφολογίας των ινών

Έχει δειχτεί ότι η μορφολογία, το μέγεθος των διαμέτρων και οι ατέλειες των ινών ηλ.ιν., συνδέονται με τις παραμέτρους της διαδικασίας. Σε αυτή την έρευνα, οι παράμετροι που θα ελέγξουμε είναι η εφαρμοσμένη ηλεκτρική τάση, η απόσταση βελόνας-συλλέκτη, το ποσοστό ροής του διαλύματος, κρατώντας σταθερή τη συγκέντρωση του διαλύματος. Η συγκέντρωση του διαλύματος είναι μια από τις πιο δραστικές μεταβλητές ελέγχου της μορφολογίας και της διαμέτρου των ινών καθώς επίσης και του σχηματισμού και της πυκνότητας των χαντρών. Η τάση νηματοποίησης συσχετίζεται έντονα με το σχηματισμό χαντρών στις ίνες. Επιπλέον, εμφανίστηκαν μορφολογικές αλλαγές, όταν αλλάξαμε και το διάστημα μεταξύ της φορτισμένης βελόνας της σύριγγας και του συλλέκτη αλλά και το ογκομετρικό ποσοστό ροής του διαλύματος. Με την ποικιλία αυτών των παραμέτρων νηματοποίησης, θα εξετάσουμε και θα αξιολογήσουμε την επίδρασή τους στη μορφολογική εμφάνιση και τις ιδιότητες των παραγμένων ινών CA.

4.3 Πειράματα

ΠΕΙΡΑΜΑ 1

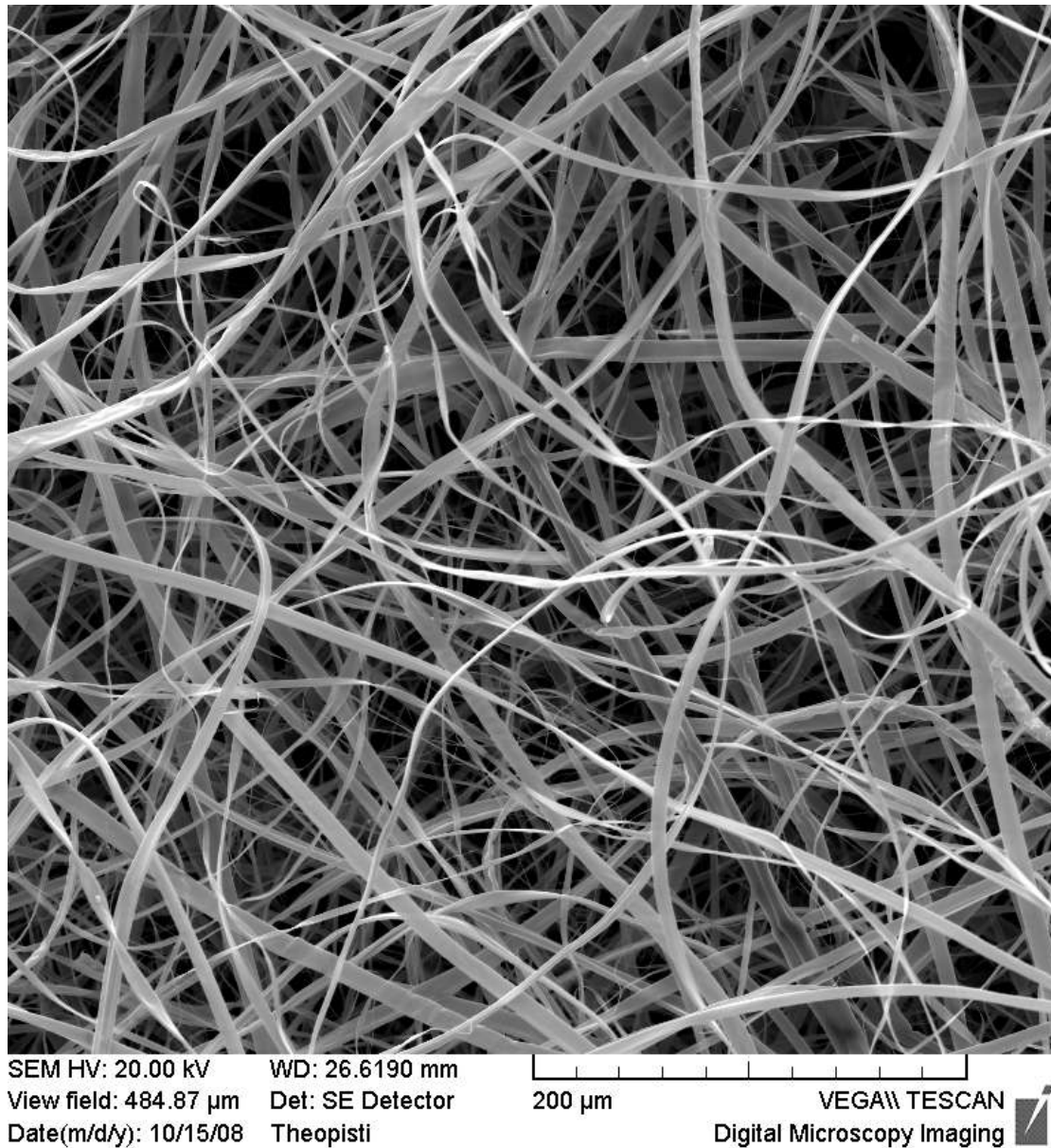


SEM HV: 20.00 kV WD: 26.9190 mm
 View field: 443.55 μm Det: SE Detector
 Date(m/d/y): 10/15/08 Theopisti

200 μm VEGA\\ TESCAN
 Digital Microscopy Imaging

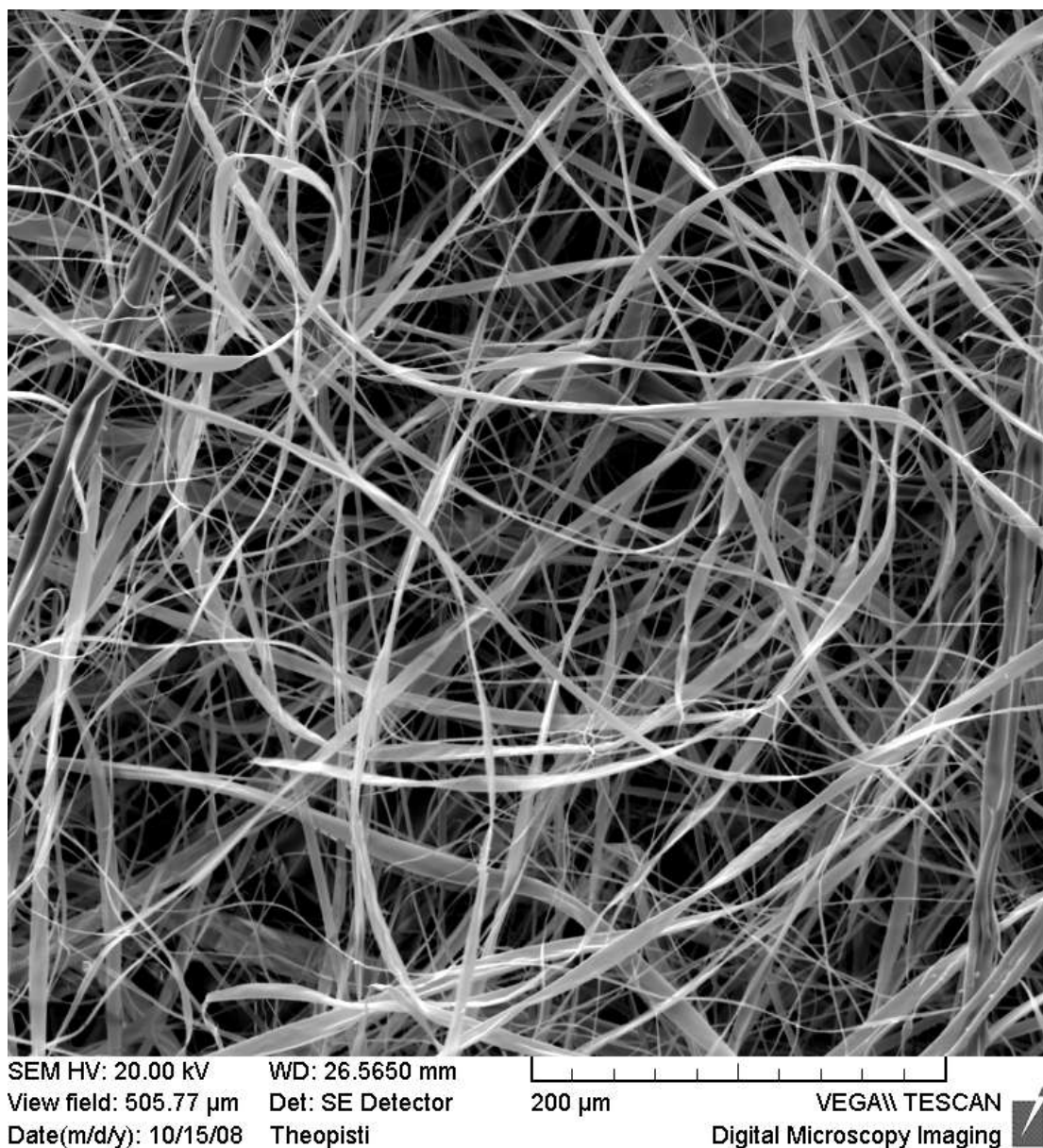
Αριθμός πειράμα- τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
1	12,5	10	20	150	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 2



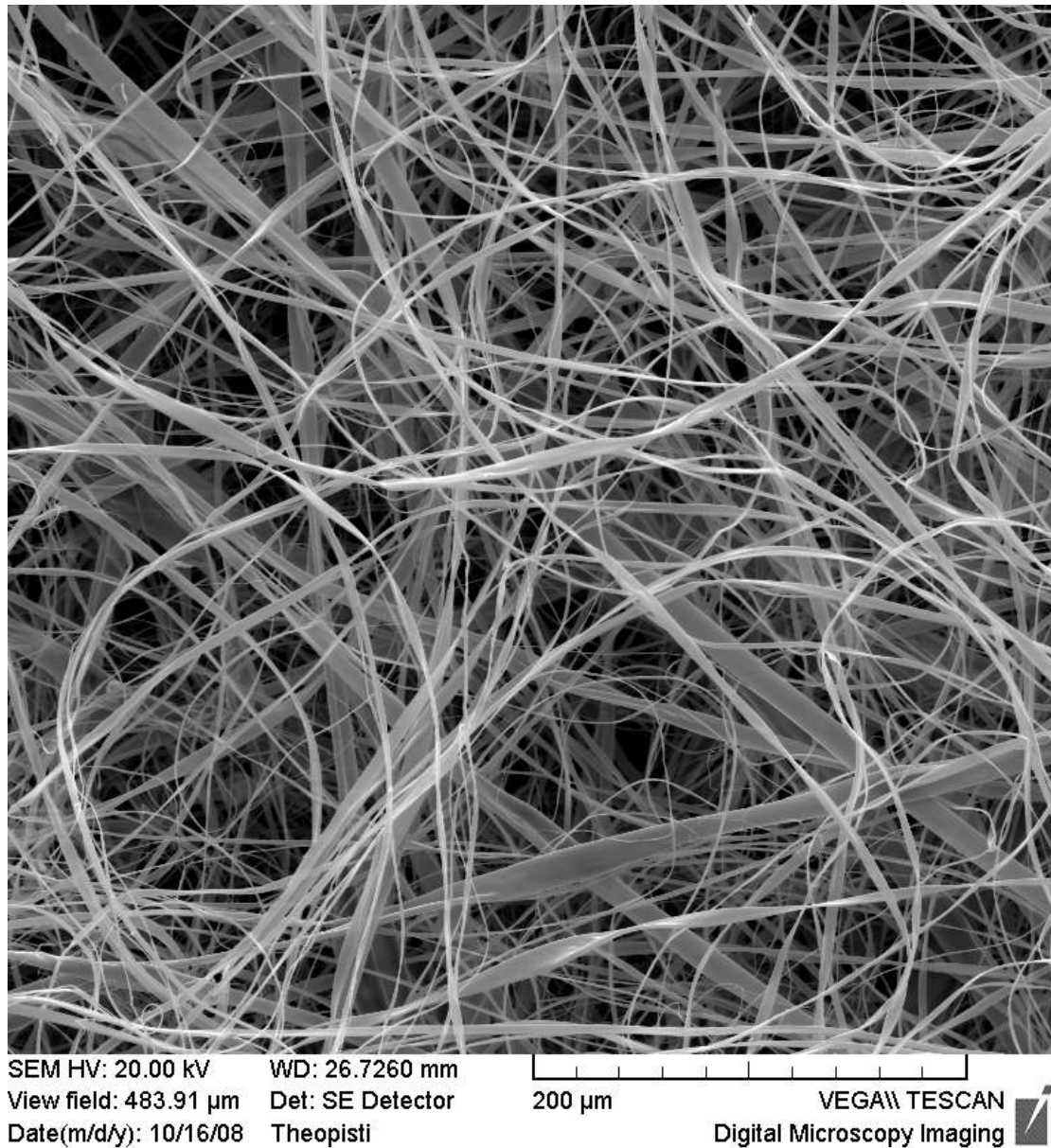
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
2	12,5	10	15	150	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 3



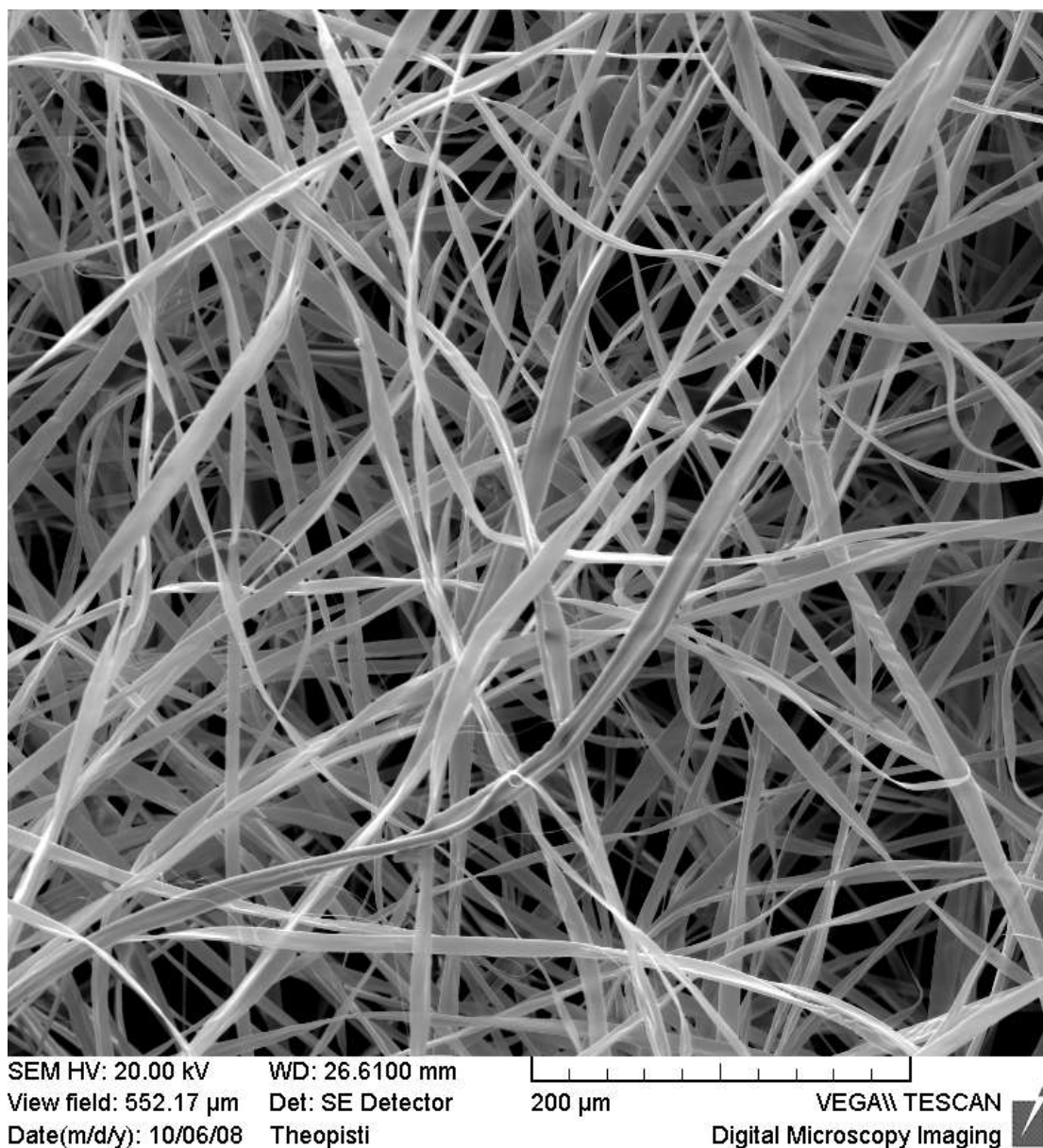
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
3	12,5	10	10	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 4



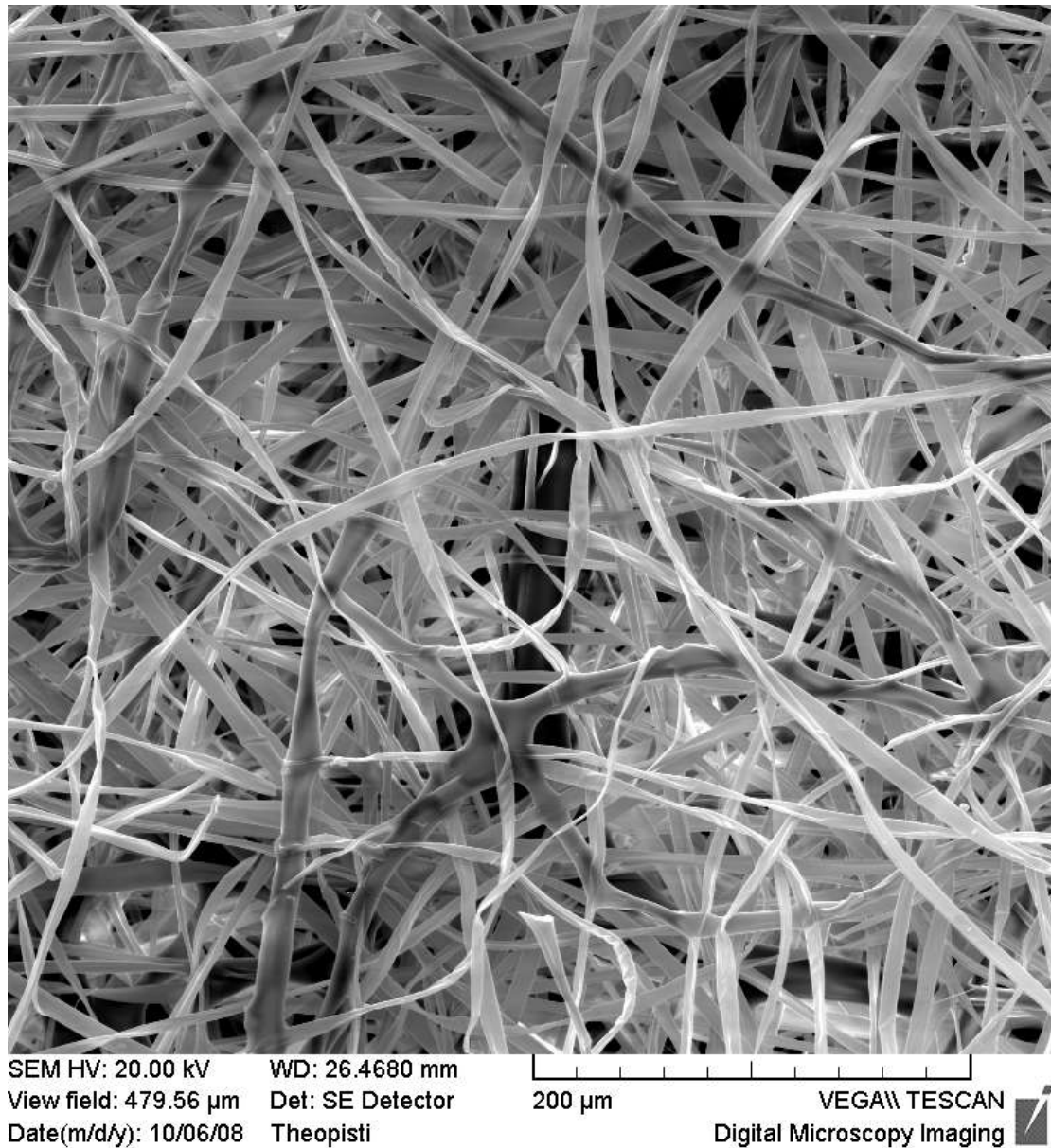
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
4	12,5	15	10	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 5



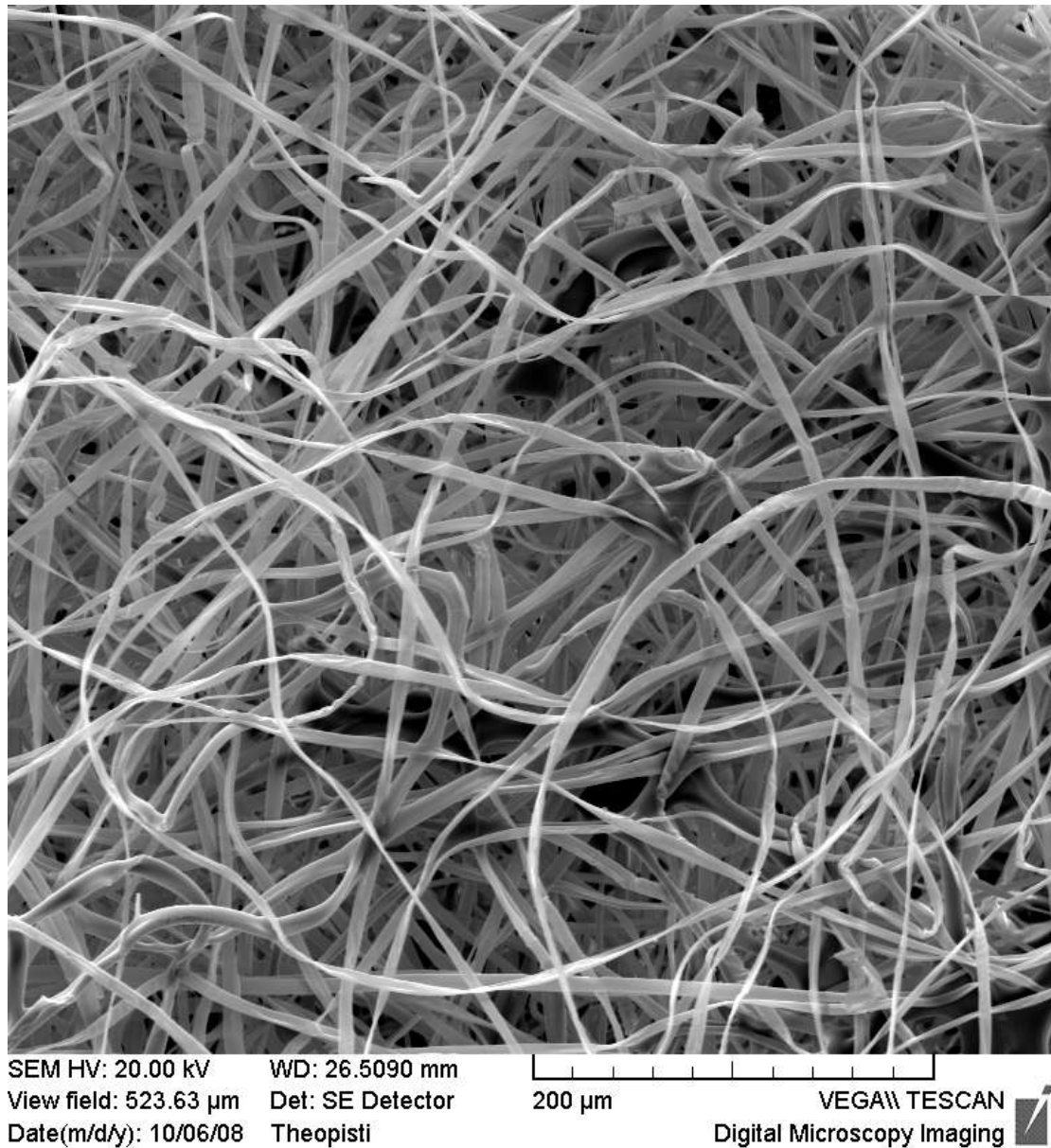
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
5	12,5	12.5	10	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 6



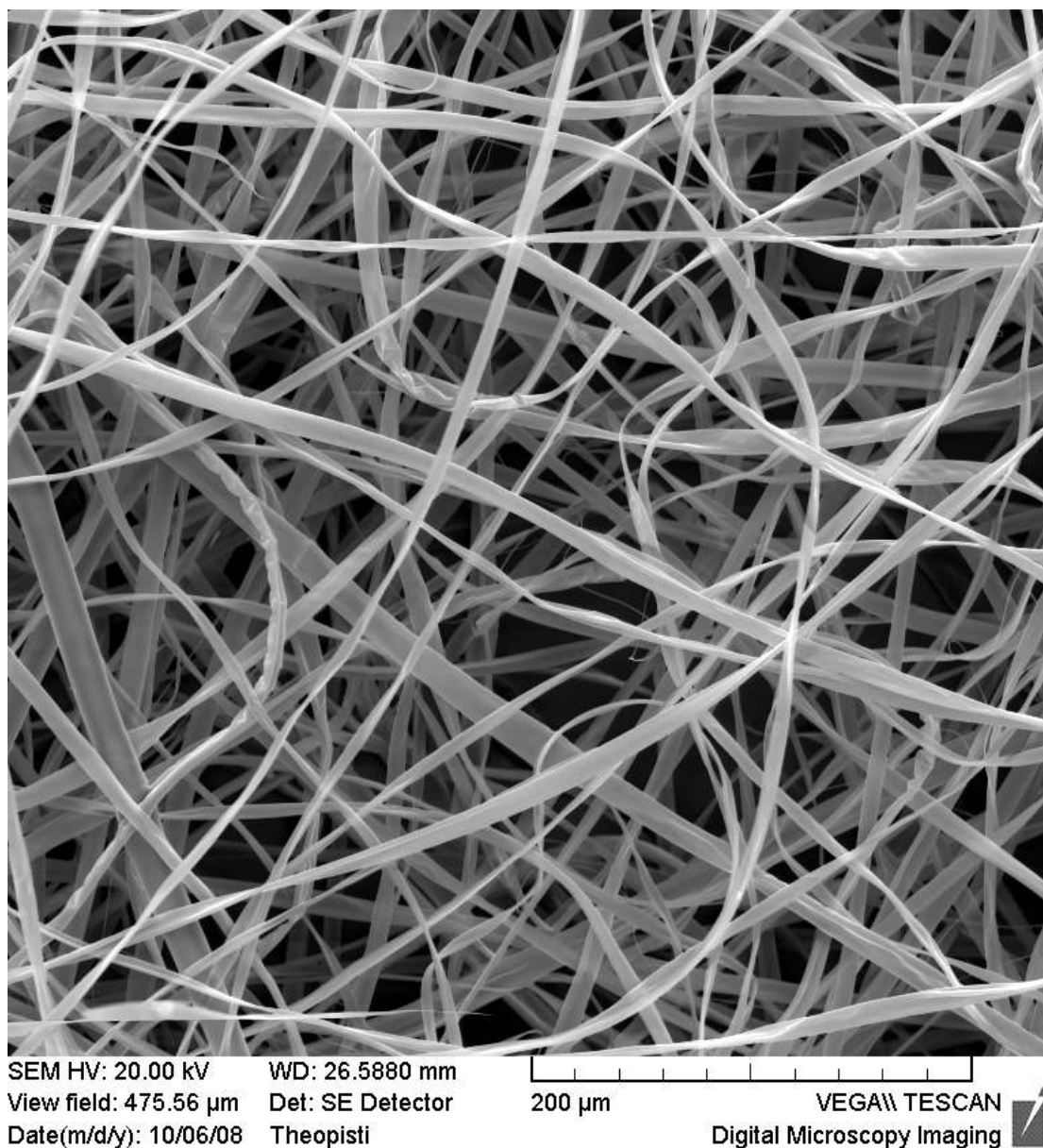
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
6	12,5	10	10	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 7



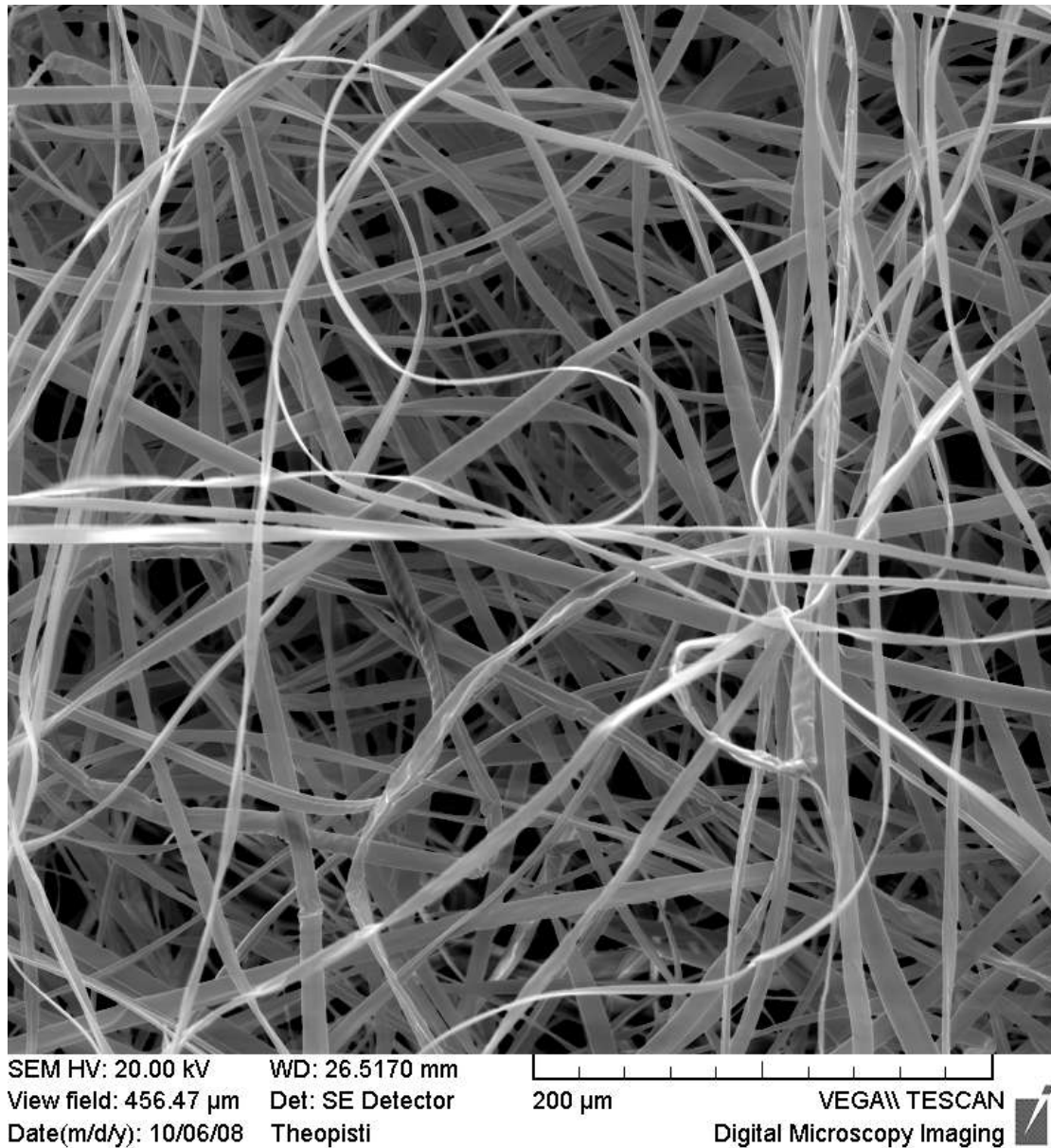
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
7	12,5	7.5	10	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 8



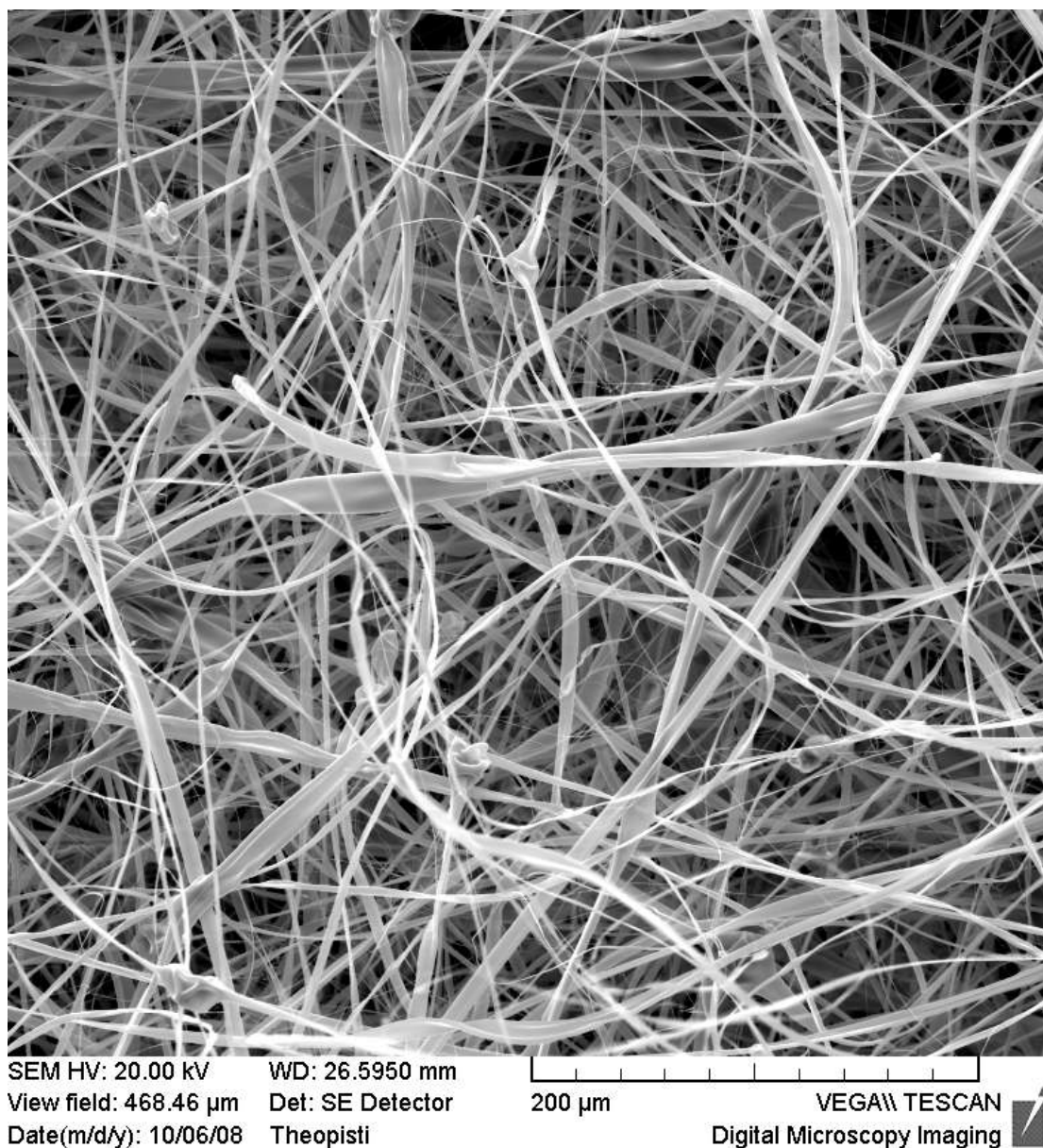
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
8	12,5	15	10	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 9



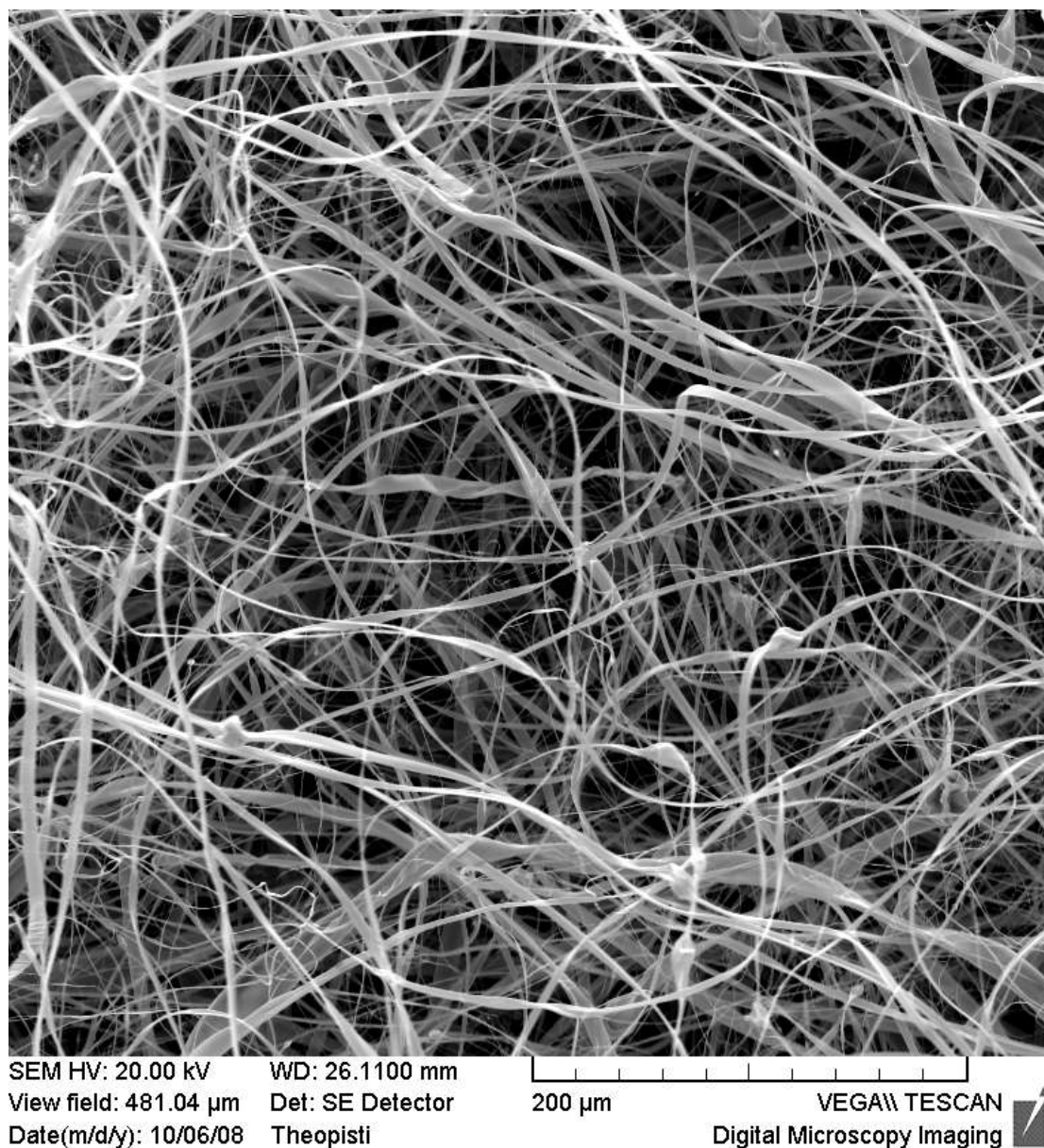
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
9	12,5	12.5	15	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 10



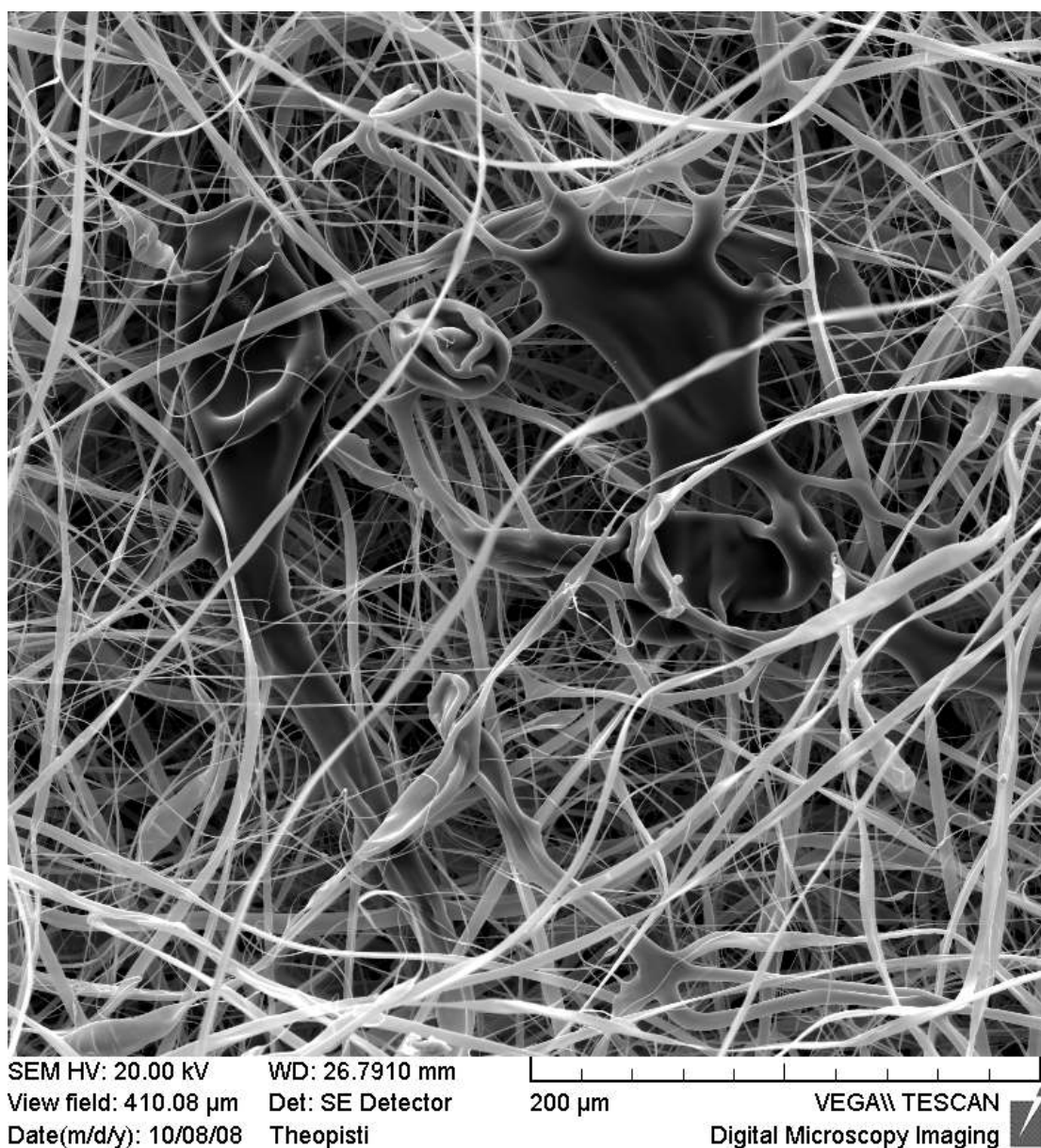
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
10	12,5	10	15	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 11



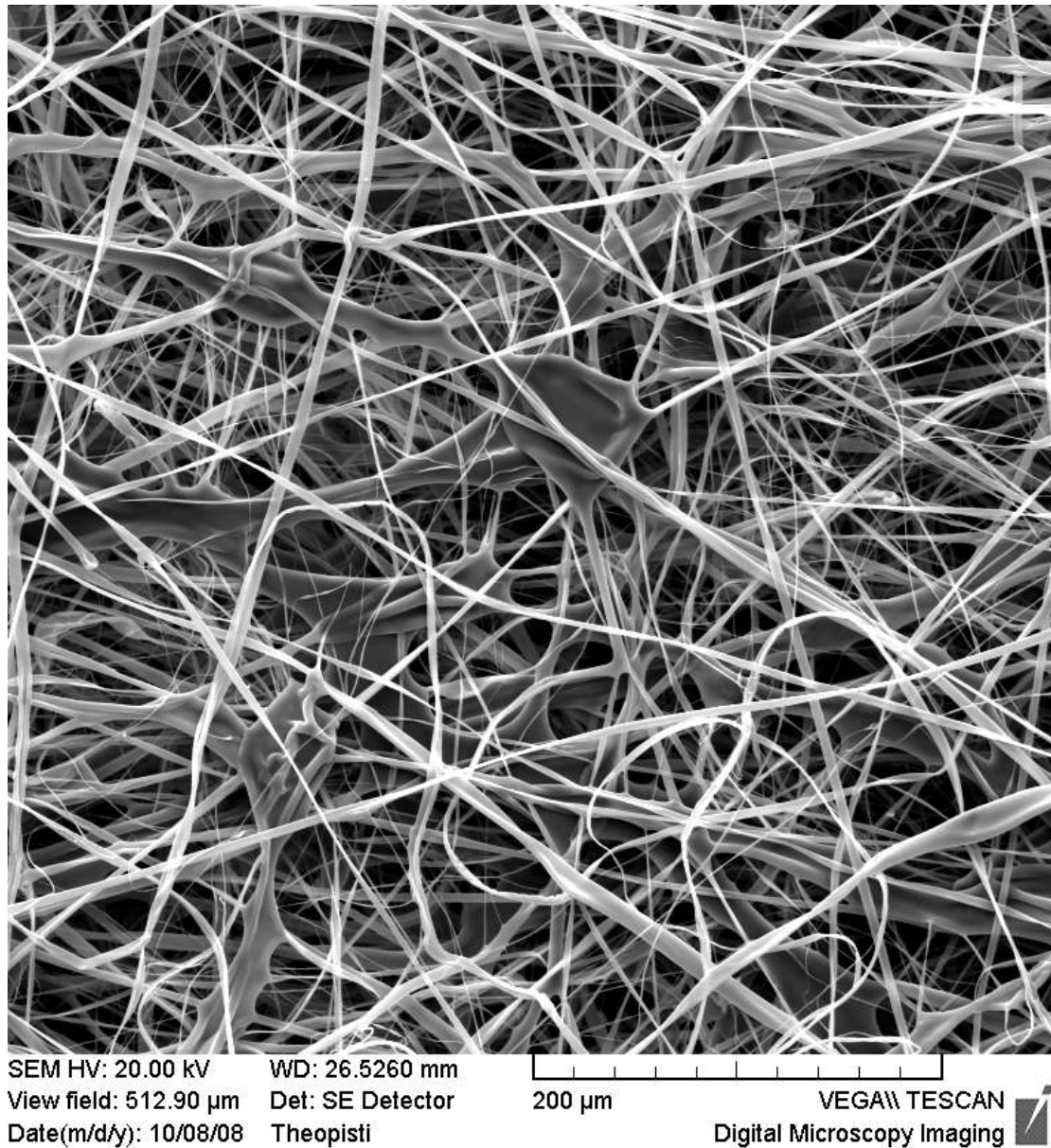
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (w/v%)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
11	12,5	12.5	20	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 12



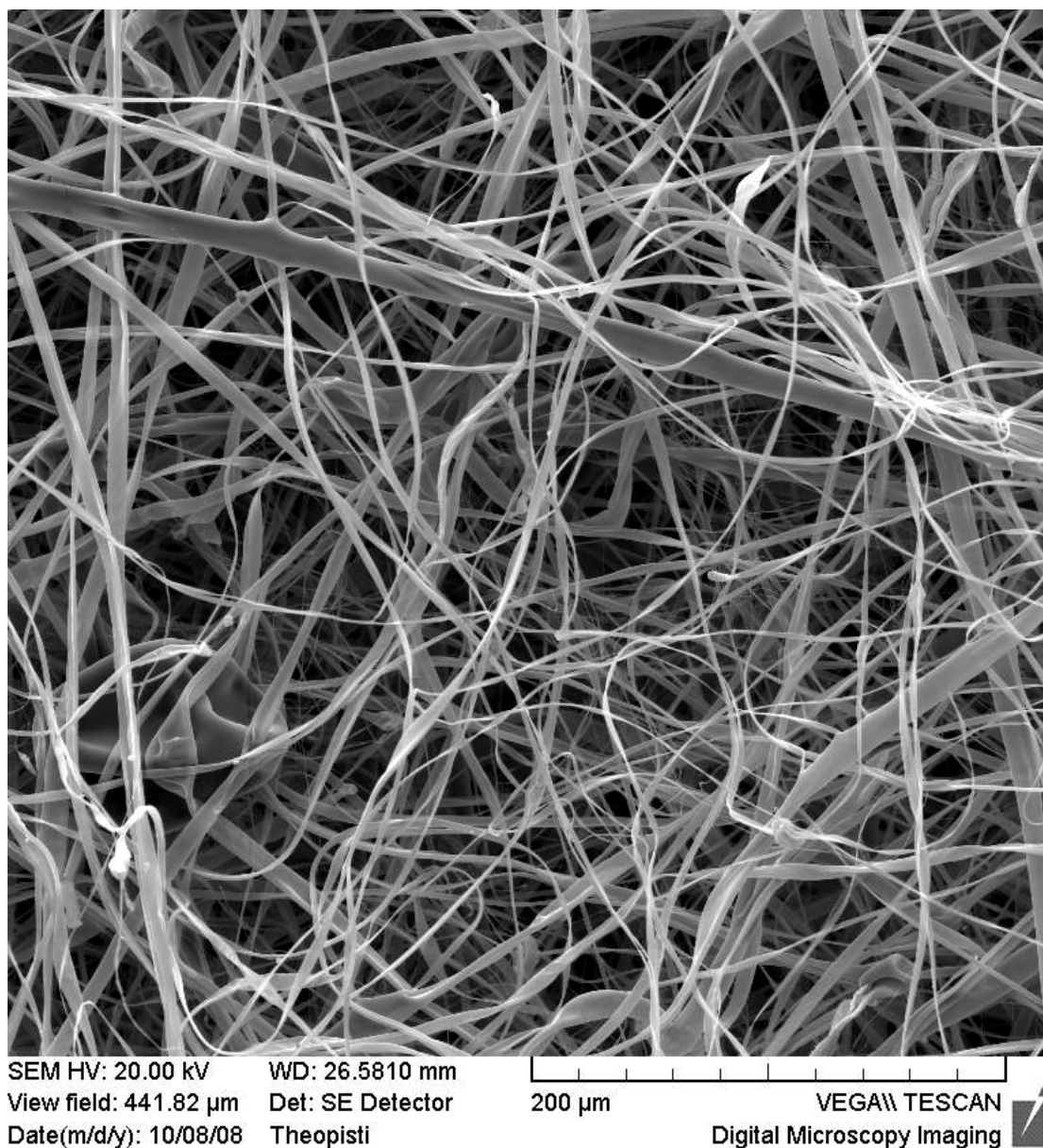
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
12	12,5	10	20	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 13



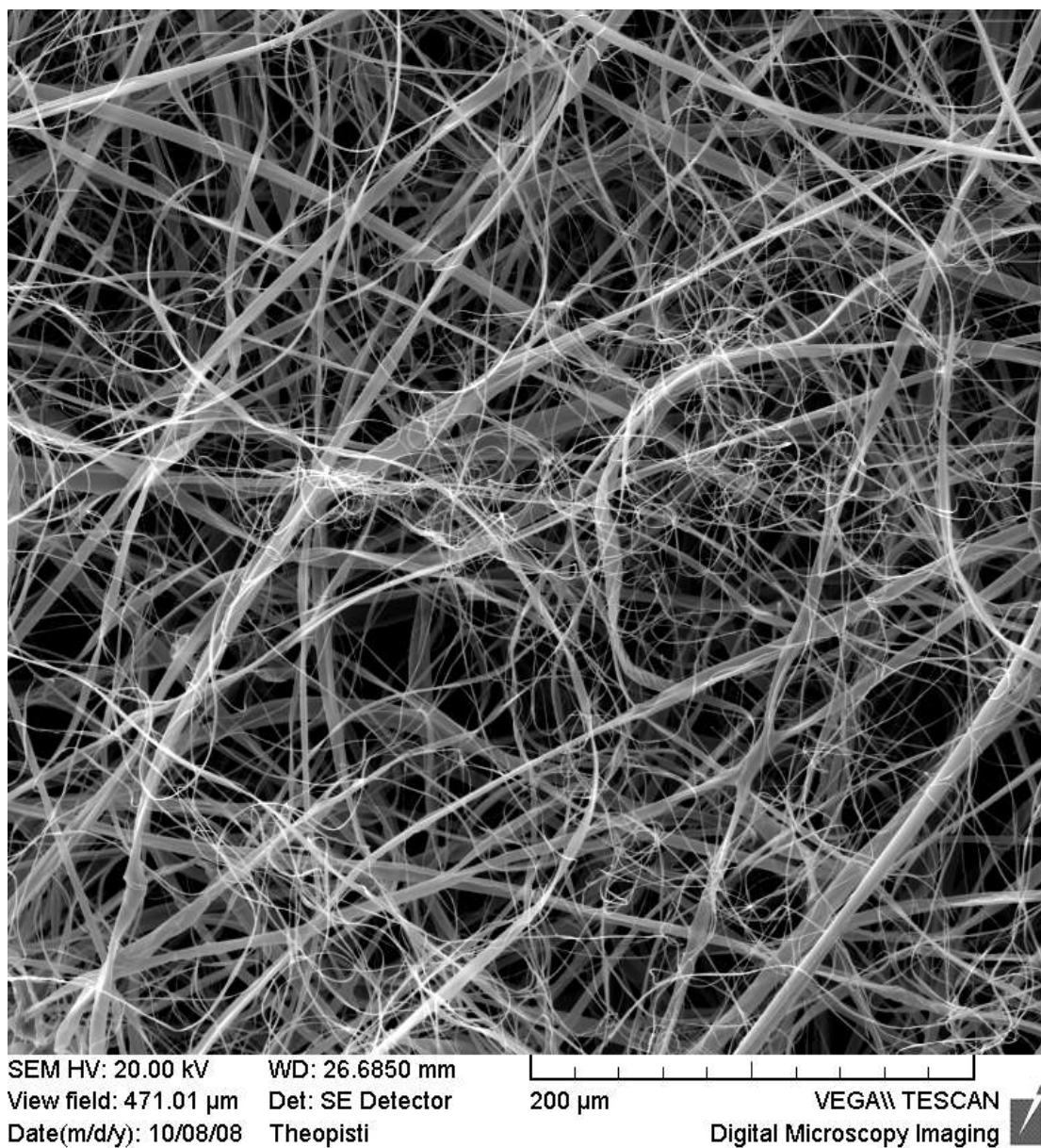
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
13	12,5	7.5	20	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 14



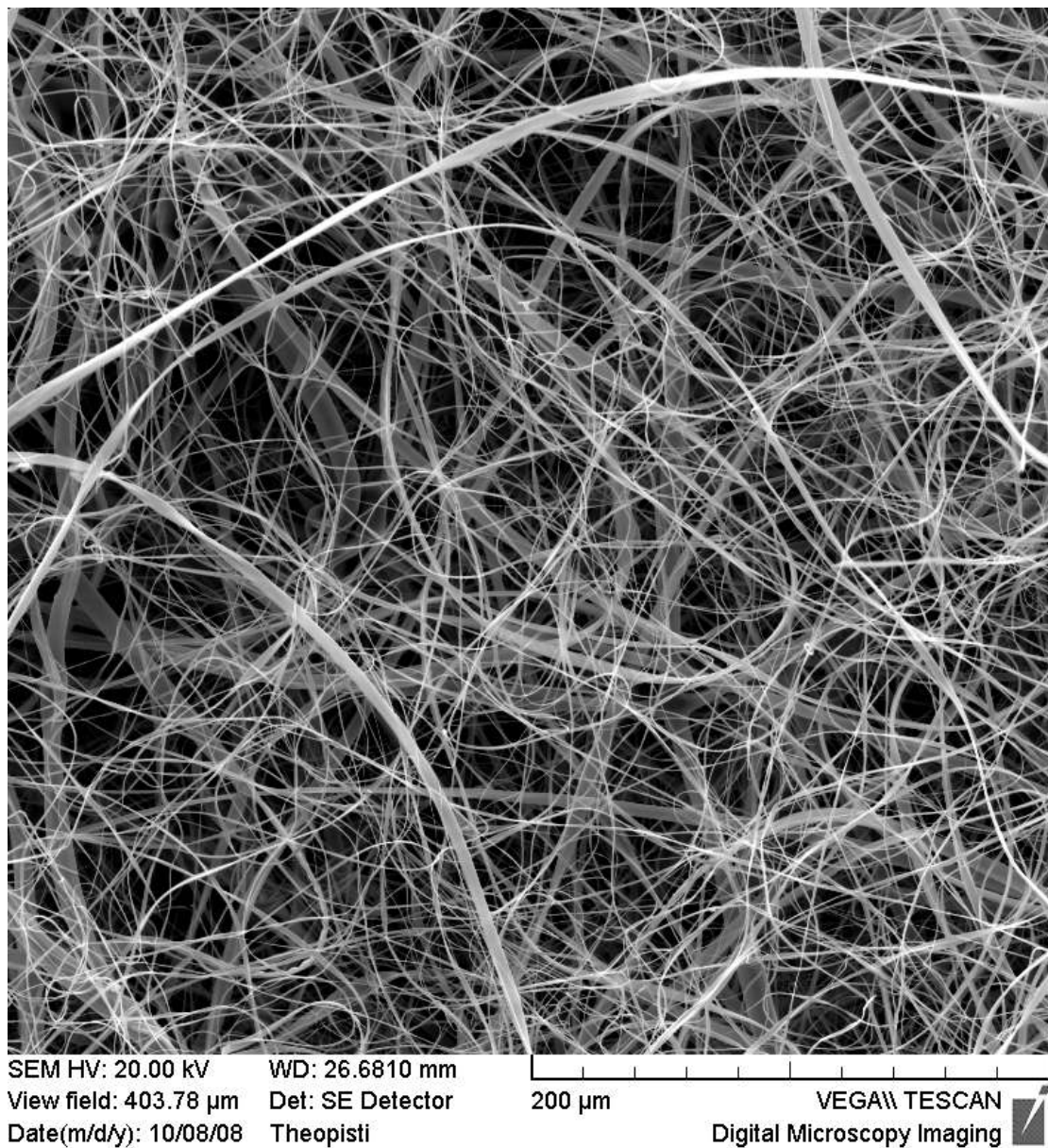
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
14	12,5	7.5	15	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 15



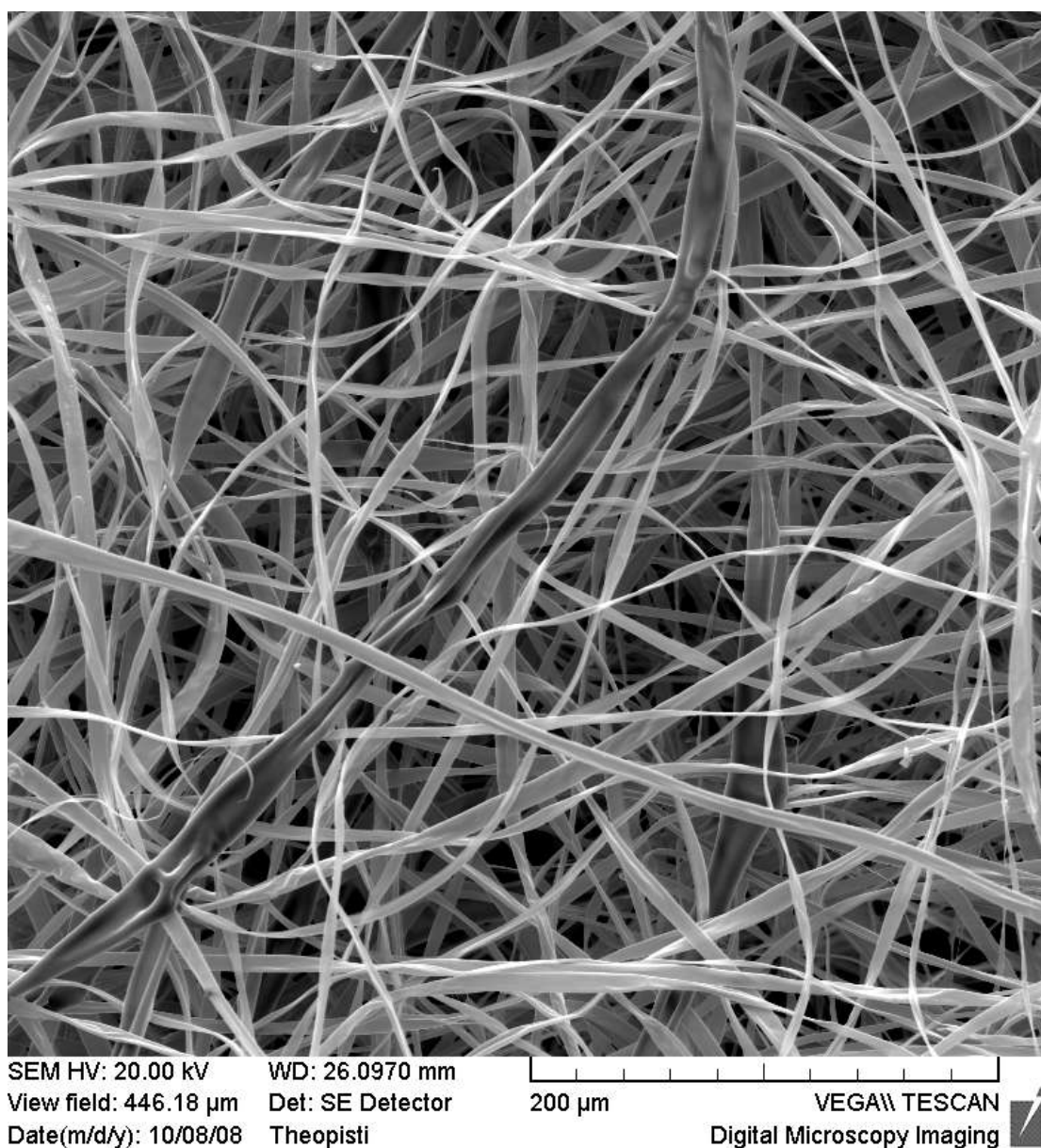
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
15	12,5	10	25	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 16



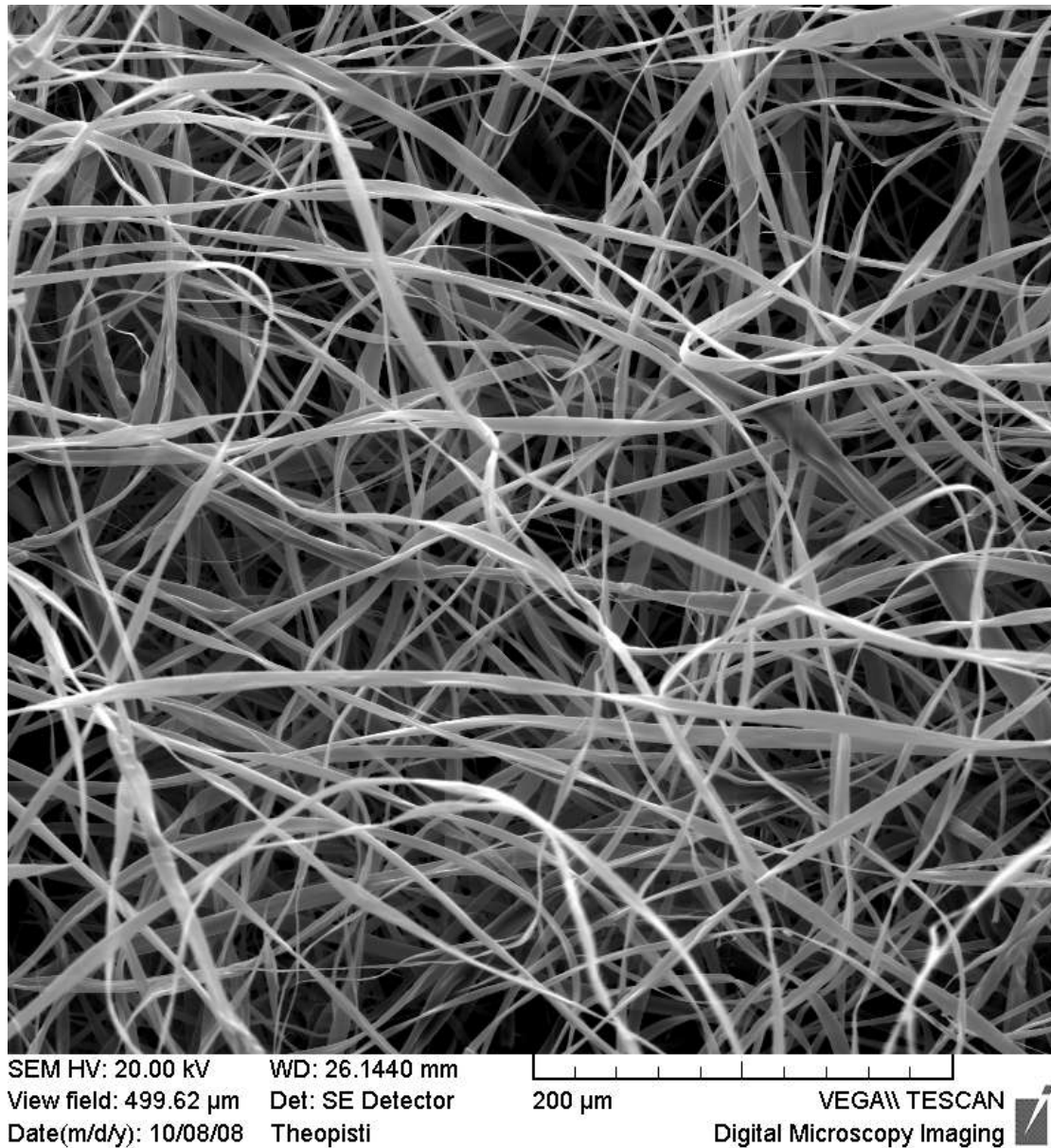
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
16	12,5	12.5	25	100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 17



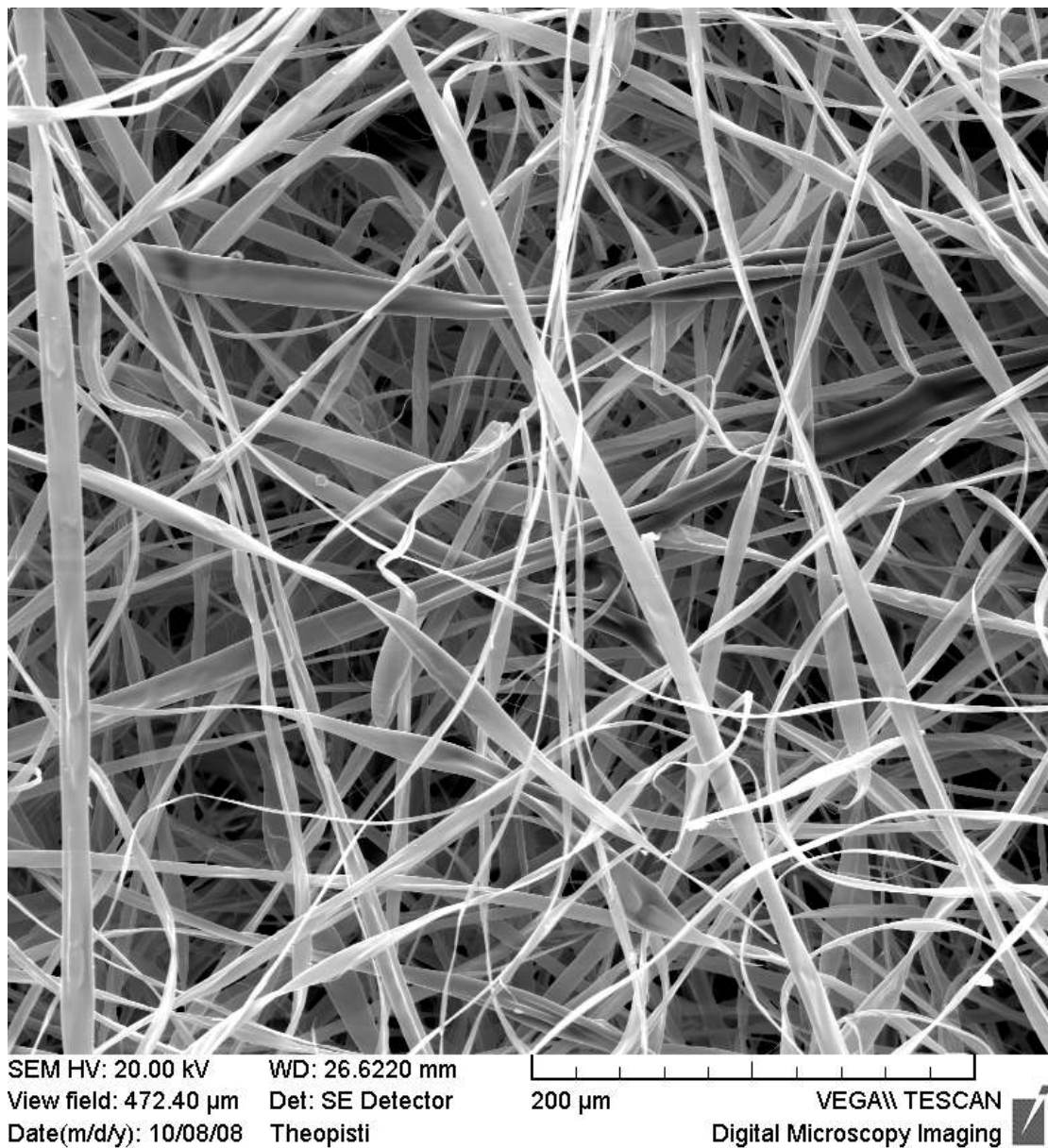
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
17	12,5	10	10	1000	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 18



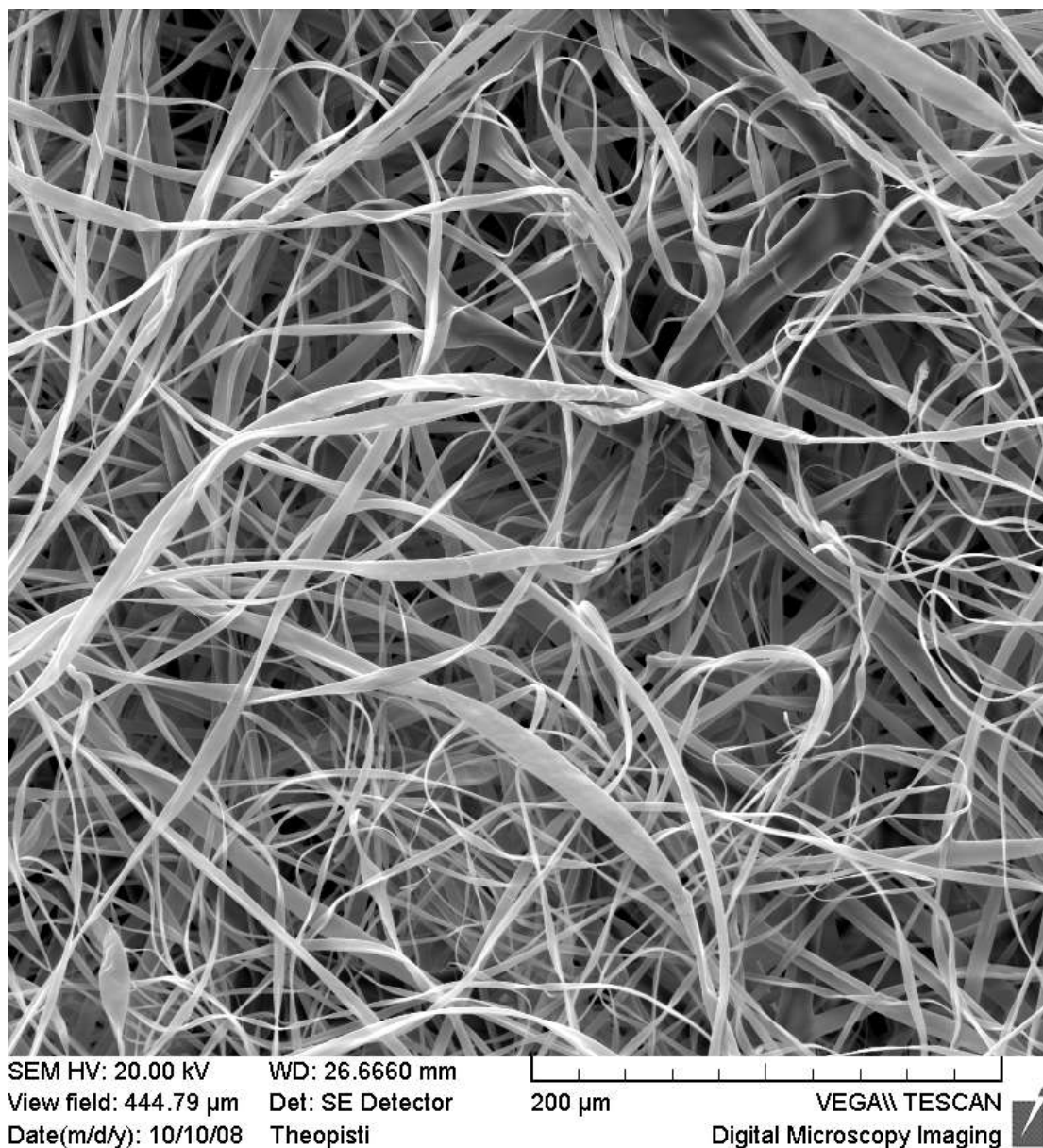
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
18	12,5	10	10	1100	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 19



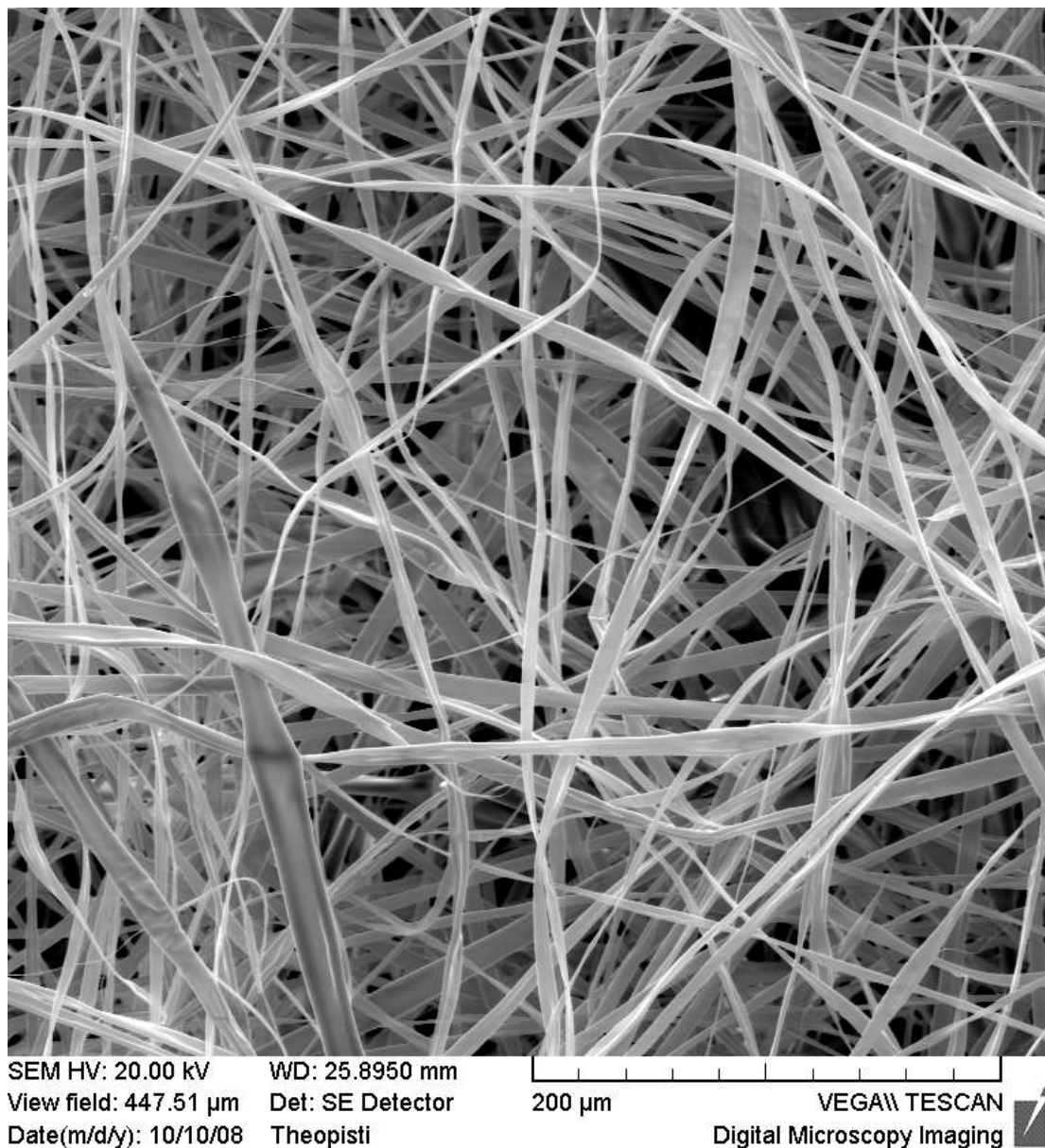
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
19	12,5	10	10	1200	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 20



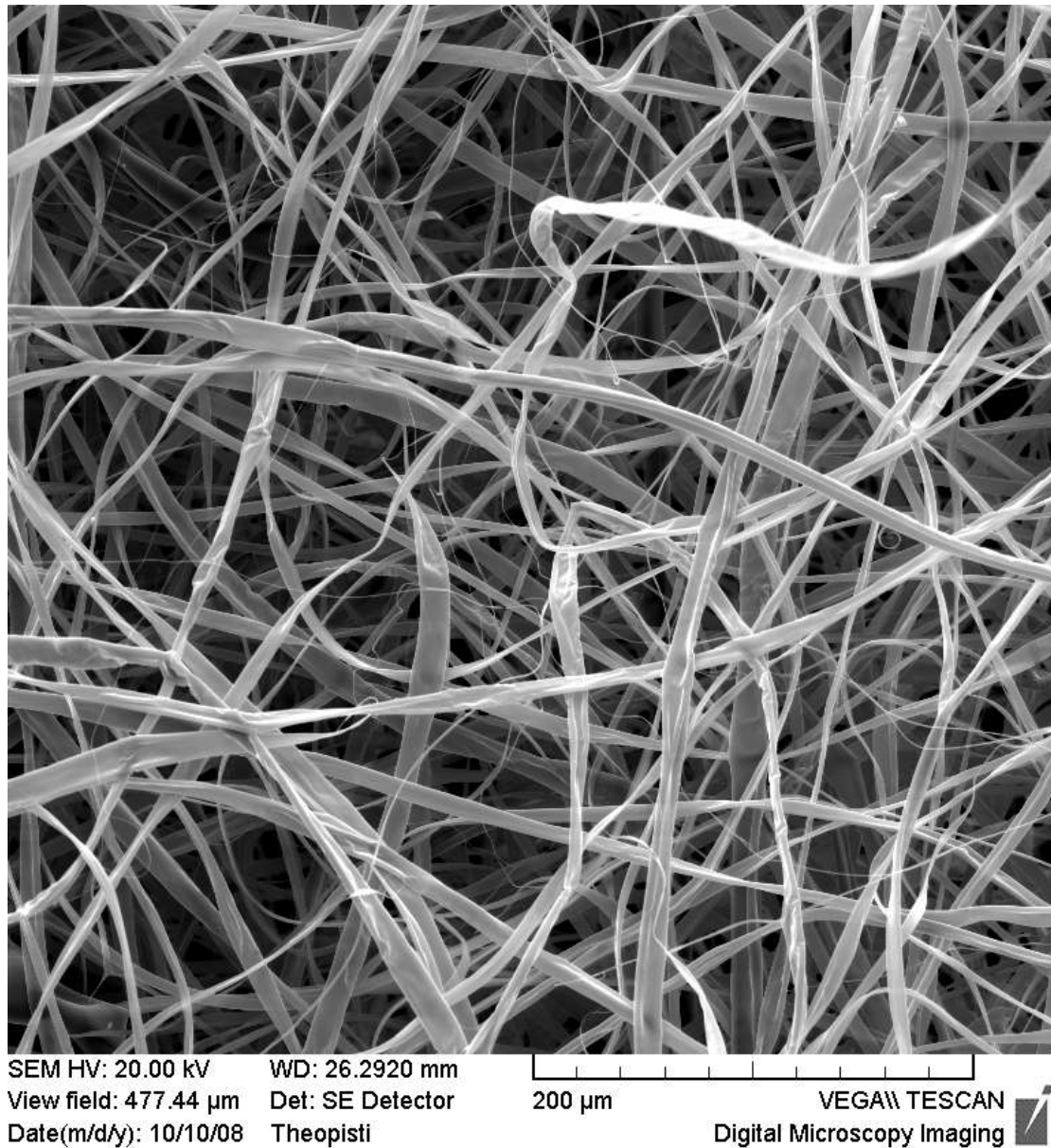
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
20	12,5	10	10	1300	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 21



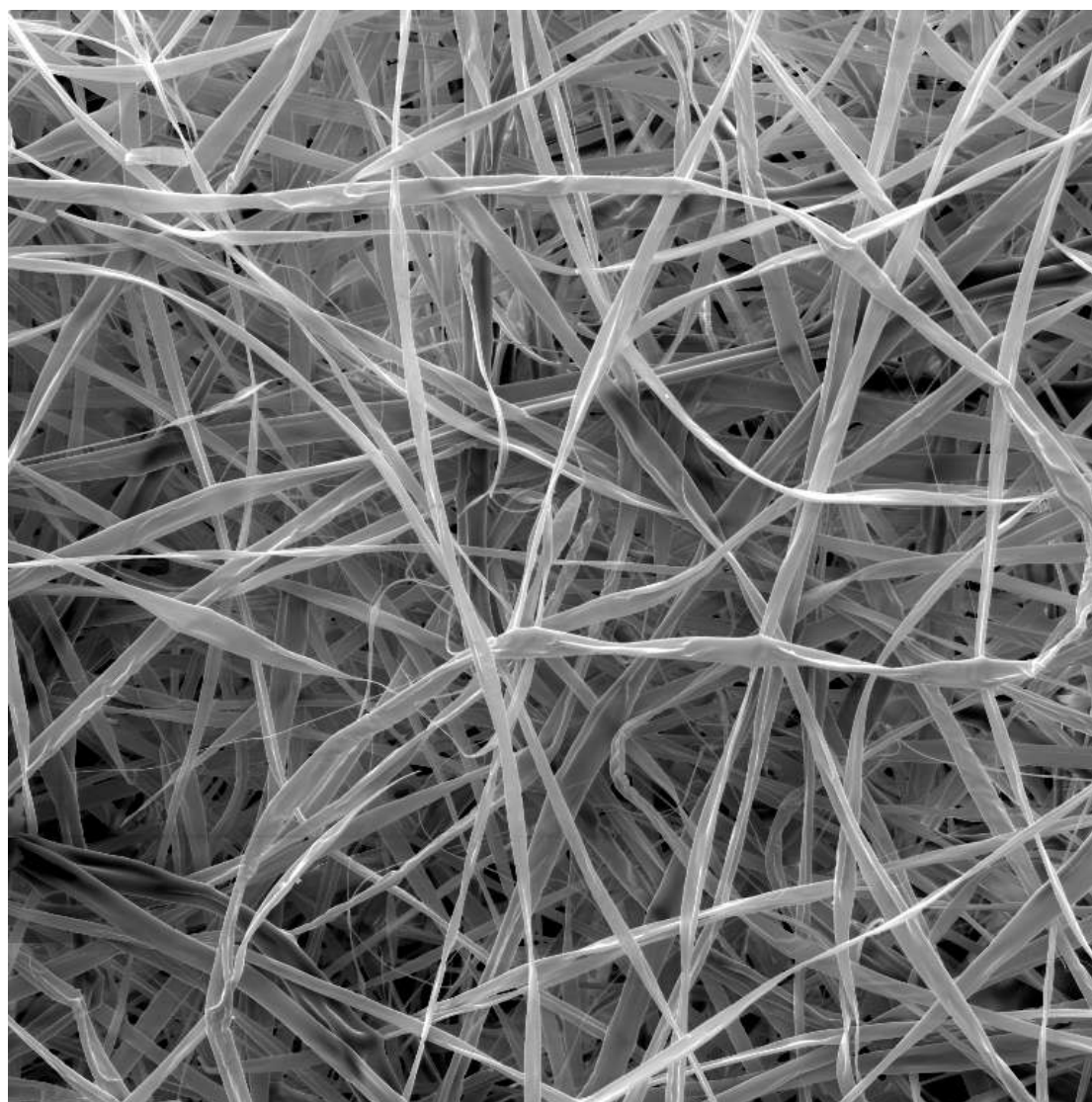
Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
21	12,5	10	10	1250	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 22



Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
22	12,5	10	10	1150	Αλουμινόχαρτο

ΠΕΙΡΑΜΑ 23



SEM HV: 20.00 kV WD: 26.2940 mm
View field: 474.98 μm Det: SE Detector
Date(m/d/y): 10/10/08 Theopisti

200 μm VEGA\\ TESCAN
Digital Microscopy Imaging

Αριθμός πειράμα τος	Παράμετροι πειράματος				Υλικό συλλογής
	Πυκνότητα διαλύματος (%w/v)	Απόσταση βελόνας- στόχου (cm)	Ισχύς ηλεκτρικο ύ πεδίου (kV)	Ρυθμός ροής διαλύματος (ml/m)	
23	12,5	10	10	1150	Χαρτόνι

Κεφάλαιο 5:

Εξαγόμενα πειραμάτων

5.1 Ιδιότητες νανοϊνών

Οι νανοΐνες που παρήχθησαν με τη μέθοδο της ηλ.ιν. είτε υπό μορφή μεμονωμένων ινών είτε μη υφανθεισών μεμβρανών έχουν χιλιάδες πιθανές εφαρμογές στον τομέα της βιομηχανικής και της βιοτεχνολογίας, της περιβαλλοντικής μηχανικής, της ενέργειας και της ηλεκτρονικής, της άμυνας και της ασφάλειας. Αυτό οφείλεται συνήθως στα ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά γνωρίσματά τους, όπως η εξαιρετικά μικρή διάμετρος, η υψηλή περιοχή επιφάνειας και η μορφολογία επιφάνειας νανοκατασκευής τους, καθώς επίσης και οι φυσικές, θερμικές, μηχανικές και χημικές ιδιότητες τους. Ο χαρακτηρισμός των ινών αυτών απαιτεί ένα πλήθος εργαλείων.

5.1.1 Γεωμετρικές ιδιότητες

Οι γεωμετρικές ιδιότητες των νανοϊνών όπως η διάμετρος ινών, η κατανομή των διαμέτρων, ο προσανατολισμός και η μορφολογία τους προσδιορίζονται χρησιμοποιώντας το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ανίχνευσης (SEM), το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκπομπής (FE-SEM), το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης (TEM) και το ατομικό μικροσκόπιο δύναμης (AFM). Δεδομένου ότι οι μεμβράνες των νανοϊνών έχουν πορώδη δομή, οι μορφολογικές ιδιότητες περιλαμβάνουν τη γεωμετρία και την πυκνότητα των πόρων.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ανίχνευσης (SEM) είναι ένα από τα πιο δημοφιλή που έχει χρησιμοποιηθεί για να εξετάσει τη μέση διάμετρο των ινών τη διατομή τους, καθώς επίσης και τη γενική μορφολογία τους. Τα SEM χρησιμοποιήθηκαν για να μελετήσουν τη μορφολογία και τη διάμετρο ινών για τα χαλιά P(LLA-CL). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ανίχνευσης (FE -SEM) χρησιμοποιείται επίσης για να καθορίσει τη διάμετρο και τη γεωμετρική μορφολογία των νανοϊνών. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα των FE -SEM είναι ότι οι εικόνες υψηλής ανάλυσης θα μπορούσαν να ληφθούν με χαμηλή τάση. Οι νανοΐνες πρέπει να είναι ξηρές, πριν από την παρατήρησή τους κάτω από τα SEM ή τα FE-SEM. Μια άλλη μεθοδολογία που έχει χρησιμοποιηθεί για να μετρήσει τη διάμετρο των ινών μικρότερων διαμέτρων είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης (TEM). Ο Fang και Reneker [1997] χρησιμοποίησαν την τεχνική TEM για να αναλύσουν τις ίνες DNA και ανέφεραν πολύ χαμηλές διαμέτρους 62nm. Οι μορφολογίες και οι διαμέτροι των νανο-σύνθετων ινών PVA-Au παρατηρήθηκαν με ένα TEM. Η χρήση του TEM δεν απαιτεί δείγμα σε ξηρή κατάσταση όπως αυτό των SEM. Ως εκ τούτου, οι ίνες θα μπορούσαν να εξεταστούν άμεσα χρησιμοποιώντας TEM. Επίσης, η μέτρηση της διαμέτρου

των πολύ λεπτών ινών που χρησιμοποιούν TEM είναι ακριβέστερη. Η διάμετρος των poly(L-Lactide) (PLA) νανοϊνών, χαρακτηρίστηκε και συγκρίθηκε χρησιμοποιώντας τα SEM και TEM. Η διάμετρος των επικαλυμμένων με χρυσό PLA νανοϊνών μετρήθηκε από τα SEM και ήταν πάνω από 10nm, ενώ αυτή των χωρίς επίστρωση ινών PLA που μετρήθηκε από τα TEM ήταν χαμηλή στα 5nm. Το ατομικό μικροσκόπιο δύναμης AFM έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για να απεικονίσει τη μορφολογία επιφάνειας των δομών που διαμορφώνονται με την ηλ.ιν. Το AFM χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθούν οι νανοϊνες PEO οι οποίες είχαν τοποθετηθεί σε μια επιφάνεια γυαλιού. Επιπλέον, το AFM χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό της τραχύτητας στην επιφάνεια των ινών.

Το μέγεθος των πόρων, η κατανομή τους και το πορώδες των ινωδών χαλιών διαδραματίζουν έναν κρίσιμο ρόλο στην απόδοσή τους ως φίλτρα, προστασία στην ένδυση, καταλύτες, απορροφητικά, κ.λπ. Το μέγεθος, ο συνολικός όγκος, η περιοχή και η μέτρηση του πορώδους των πόρων θα μπορούσαν να διευκολυνθούν με άμεσες ή έμμεσες μεθόδους, υιοθετώντας τεχνικές όπως η εξώθηση και η παρείσφρυση. Οι άμεσες μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χρήση τεχνικών όπως η ηλεκτρονική μικροσκόπηση (SEM, FE-SEM και TEM) ή η ατομική μικροσκόπηση δύναμης (AFM). Ο αριθμός των πόρων, το μέσο μέγεθος πόρων και οι πληροφορίες κατανομής θα μπορούσαν να καθοριστούν μέσω της απεικόνισης FE -SEM και AFM των PS νανοϊνών χαλιών. Επιπλέον, η απεικόνιση AFM θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να χαρακτηρίσει την τρισδιάστατη δομή και τα στοιχεία του βάθους των πόρων. Εντούτοις, το πορώδες δεν θα μπορούσε να μετρηθεί από τα SEM. Άλλο μειονέκτημα είναι ότι τα SEM και τα FE -SEM θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να αναλύσουν τους πόρους στην ανώτερη επιφάνεια των μεμβρανών ηλ.ιν., ενώ οι πόροι κάτω από την επιφάνεια δεν μπόρεσαν να καθοριστούν άμεσα. Μια πιθανή μέθοδος για το χαρακτηρισμό του πορώδους είναι η χρήση ενός πορομετρητή παρείσφρυσης. Εκτός από το μέγεθος πόρων και τη κατανομή τους, ο συνολικός όγκος πόρων, η συνολική περιοχή πόρων και το πορώδες της poly (D, L-lactide-co-Glycolide) (PGLA) μεμβράνης νανοϊνας μετρήθηκαν με έναν πορομετρητή υδραργύρου. Αποκαλύφθηκε ότι οι μεμβράνες PGLA έχουν υψηλή πορώδη δομή, με πορώδες 92%, συνολικό όγκο πόρων 9.7 mL/g και συνολική περιοχή πόρων 24m²/g. Εναλλακτικά, η μέτρηση του μεγέθους των πόρων θα μπορούσε να ελεγχθεί με την υιοθέτηση μιας εξώθησης όπως ένας τριχοειδής πορομετρητής ροής. Ο Gibson και συνεργάτες σύγκριναν τα μεγέθη πόρων Nylon 6.6 με μορφή μεμβρανών, polybenzimidazole (PBI) και δύο πολυουρεθάνιων Estane και Pellethane. Συμπέραναν ότι οι μεμβράνες από Nylon 6.6 και PBI είχαν εξαιρετικά μικρά μεγέθη πόρων (0,12μm και 0,20μm), το οποίο ήταν πολύ μικρότερο σε σχέση με τη μέση διάμετρο των ινών. Εντούτοις οι μεμβράνες Estane και Pellethane παρουσίασαν υψηλότερο μέγεθος πόρων με μέση διάμετρο πόρων 0,76 και 2,6μm.

Η μέτρηση της συγκεκριμένης περιοχής επιφάνειας των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων από ηλ.ιν. μπορούσε να ληφθεί μέσω της συσκευής ανάλυσης Brunauer-Emmett-Teller (BET). Τα χαλιά PEO βρέθηκαν να έχουν συγκεκριμένες περιοχές επιφάνειας από 10-20 m²/g. Εντούτοις, οι μετρήσεις BET δεν ήταν αρκετά ακριβείς για να αξιολογήσουν τις λεπτές αλλαγές στη συγκεκριμένη περιοχή επιφάνειας που προκλήθηκαν από τις αλλαγές στη συγκέντρωση του διαλύματος νηματοποίησης.

5.1.2 Μηχανικές ιδιότητες

Οι ίνες ηλ.ιν. έχουν τις μορφολογίες επιφάνειας νανοκατασκευής με μικροσκοπικούς πόρους που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες όπως την δύναμη εφελκυσμού, το συντελεστή Young, τη πίεση, την επιμήκυνση στα σπάσιμα κ.λπ. Οι μηχανικές μετρήσεις των μεμβρανών ηλ.ιν. θα μπορούσαν να εκτελεστούν εύκολα χρησιμοποιώντας τις συμβατικές εξεταστικές μεθόδους. Εντούτοις, η δοκιμή των μηχανικών ιδιοτήτων των ενιαίων νανοϊνών ηλ.ιν. δεν είναι ένας εύκολος στόχος, λόγω της πολύ μικρής διάστασής τους και της διαχειριζόμενης δυσκολίας που έχουν για να λάβουν μια ενιαία ίνα από τον ιστό των νανοϊνών. Ως εκ τούτου, η ενιαία δοκιμή ινών είναι περιορισμένη σε σύγκριση με τη δοκιμή χαλιών από νανοίνες.

Οι μηχανικές ιδιότητες των ενιαίων πολύ λεπτών ινών ηλ.ιν. έχουν μελετηθεί από περιορισμένο αριθμό ερευνητών. Η αντοχή των ενιαίων polyacrylonitrile (PAN) νανοϊνών μετρήθηκε από τον Warner και άλλους [1999] χρησιμοποιώντας μια cantilever τεχνική. Η μέση επιμήκυνση στο σπάσιμο αυτών των ινών βρέθηκε ότι είναι 190% έχοντας μια σταθερή απόκλιση 16%. Ένας εμπορικός νανο ελεγκτής εφελκυσμού χρησιμοποιήθηκε για να πραγματοποιήσει τη μηχανική δοκιμή των μονόκλωνων ινών ηλ.ιν. Οι ενιαίες μικροίνες ηλ.ιν. polycaprolactone (PCL) παρουσίασαν μια χαρακτηριστική χαμηλή δύναμη και ένα χαμηλό συντελεστή αλλά μια υψηλή φυσική εφελκυστικότητα PCL σε θερμοκρασία δωματίου. Οι μηχανικές ιδιότητές τους βρέθηκαν να εξαρτώνται από τη διάμετρο των ινών. Οι ίνες με μικρότερη διάμετρο είχαν υψηλότερη δύναμη και ακαμψία αλλά παρουσίαζαν χαμηλότερη ολκιμότητα, λόγω του υψηλότερου «draw ratio» που εφαρμόστηκε. Έγιναν επίσης δοκιμές εφελκυσμού των ενιαίων νανοϊνών PLLA σε διαφορετικές ταχύτητες λήψης. Αποδείχθηκε ότι οι νανοΐνες PLLA με τον υψηλότερο συντελεστή εφελκυσμού και δύναμη, αλλά με χαμηλότερη πίεση στο σπάσιμο, παρήχθησαν από την υψηλότερη ταχύτητα συλλογής.

Έχουν γίνει μηχανικές δοκιμές των ινωδών μη υφανθέντων μεμβρανών ηλ.ιν. χρησιμοποιώντας συμβατικές συσκευές εφελκυσμού. Τα τυχαία-προσανατολισμένα και ευθυγραμμισμένα χαλιά νανοϊνών μελετήθηκαν εκτενώς για τη μηχανική συμπεριφορά τους. Δεδομένου ότι οι νανοϊνώδεις δομές ηλ.ιν. αποτελούνται από τυχαία προσανατολισμένες ίνες, αναμένεται μηχανική

ανισοτροπία σε διαφορετική κατεύθυνση του X-Y επιπέδου. Εντούτοις, εκτελέσθηκαν μονοαξονικές δοκιμές εφελκυσμού και καμία ανισοτροπία στην συμπεριφορά εφελκυσμού δεν αναφέρθηκε. Καθορίστηκαν οι ιδιότητες εφελκυσμού της νανοϊνώδους δομής PLLA και βρέθηκαν ότι είναι συγκρίσιμες με εκείνες του ανθρώπινου χόνδρου και του δέρματος. Ο μηχανικός χαρακτηρισμός των νανοϊνών χαλίων gelatin/TEE έδειξε ότι και η διάμετρος των ινών και οι χάντρες στην επιφάνεια των ινών, επηρέασαν τη μηχανική απόδοσή τους. Αποδείχθηκε ότι το λεπτότερο χαλί ινών χωρίς χάντρες παρουσίασε γενικά τον υψηλότερο συντελεστή εφελκυσμού. Όσον αφορά τις προσανατολισμένες μεμβράνες, εκτελέσθηκαν μηχανικές μετρήσεις και στην περιστροφική κατεύθυνση της μηχανής και στην εγκάρσια [. Αποδείχθηκε ότι τα προσανατολισμένα χαλιά έχουν διαφορετικές ιδιότητες εφελκυσμού στις διαφορετικές κατευθύνσεις. Δεδομένου ότι οι ίνες είναι πιθανό να ευθυγραμμίσουν στην κατεύθυνση της μηχανής, οι ιδιότητες εφελκυσμού των μη υφανθέντων χαλίων PVC είχαν σε αυτήν την υποδεδειγμένη κατεύθυνση υψηλότερη αξία σε σύγκριση με τα δείγματα που πάρθηκαν στην εγκάρσια κατεύθυνση. Επιπλέον, για τις μη υφανθείσες μεμβράνες ηλ.ιν. PCL, η δύναμη εφελκυσμού και ο συντελεστής στην εγκάρσια κατεύθυνση ήταν υψηλότεροι από εκείνους που είχαν την κατεύθυνση της μηχανής. Εντούτοις, ακόμα και η μεγαλύτερη διαφορά στις μηχανικές ιδιότητες φαίνεται μετά βίας μεταξύ των δύο προσανατολισμών των ινών. Οι έρευνες αποκάλυψαν ότι οι μηχανικές ιδιότητες των μη υφανθέντων χαλίων εξαρτώνται από τη χημεία του υλικού, τη διάσταση και τη συγκέντρωση των ινών. Ο προσανατολισμός των ινών εξαρτάται από τη γραμμική ταχύτητα της επιφάνειας του συλλέκτη και πολλών άλλων παραμέτρων της ηλεκτροστατικής ινοποίησης.

Το ατομικό μικροσκόπιο δύναμης (AFM) είναι ένα άλλο ευνοϊκό εργαλείο για την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των μεμβρανών ηλ.ιν.. Το AFM χρησιμοποιήθηκε για να μετρήσει τον ελαστικό συντελεστή των ινών χαλίων ηλ.ιν. SWNT/PAN.

5.1.3 Χημικές και θερμικές ιδιότητες

Έχουν μελετηθεί οι θερμικές ιδιότητες ενός πλήθους πολυμερικών ινών που έχουν σχηματιστεί με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, για να κατανοηθεί η σχέση μεταξύ της νανοδομής και των θερμικών ιδιοτήτων τους. Οι Kim και συνεργάτες διαπίστωσαν ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και θερμοκρασία κρυστάλλωσης των ινών πολύ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET) και πολύ(2,6-ναφθαλενοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEN) μειώνεται σημαντικά, ενώ η θερμότητα κρυστάλλωσης αυξάνεται. Οι Deitzel και συνεργάτες διαπίστωσαν ότι οι νανοϊνες PEO παρουσιάζουν χαμηλότερο σημείο τήξης, χαμηλότερη θερμότητα τήξης και χαμηλή κρυσταλλικότητα σε σχέση με το αρχικό πολυμερές.

Οι κρυσταλλικές ιδιότητες των ινών ηλ.ιv. είναι σημαντικές ανάλογα με την εφαρμογή τους. Η κρυσταλλική δομή των νανοϊνών ηλ.ιv. και ο μοριακός προσανατολισμός τους, έχουν εξεταστεί από το οπτικό μικροσκόπιο, τις ακτίνες διάθλασης X (XRD), τον θερμιδομετρητή διαφορικής ανίχνευσης (DSC) [Zong 2002] και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης (TEM). Ο Fong [1999b] μελέτησε με ένα οπτικό μικροσκόπιο το copolymer στυρόλιο-βουταδιένιο-στυρόλιου (SBS) triblock και επιβεβαίωσε την ύπαρξη μοριακού προσανατολισμού κατά μήκος του άξονα των ινών. Η διαύγεια των ινωδών χαλιών polycaprolactone ηλ.ιv. (PCL) ερευνήθηκε χρησιμοποιώντας τις ακτίνες γωνίας διάθλασης X (WAXD) και συγκρίθηκε με αυτήν της ταινίας PCL. Διαπιστώθηκε ότι η διαύγεια των ινών ηλ.ιv. PCL ήταν χαμηλότερη από αυτή της ταινίας PCL. Η ευρεία και αδύνατη φύση της εξέτασης WAXD του χαλιού ηλ.ιv. έδειξε ότι η κρυσταλλική μικροδομή του χαλιού δεν αναπτύσσεται καλά. Αυτό απέδειξε ότι διατάχτηκαν ιδιαίτερα οι πολυμερείς αλυσίδες στις νανοϊνες ηλ.ιv. Οι Zong και συνεργάτες μελέτησαν τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), και διαπίστωσαν ότι, ίνες L- πολυγαλακτικού οξέος (PLLA) που υφάνθηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, παρουσιάζουν χαμηλότερη κρυσταλλικότητα, χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), και χαμηλότερο σημείο τήξης (T_m) σε σχέση με το αρχικό πολυμερές. Απέδωσαν τη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης στον υψηλό λόγο επιφάνειας - όγκου που παρουσιάζουν οι νανοϊνες. Η ταχεία εξάτμιση του διαλύτη συνοδευόμενη από τη γρήγορη στερεοποίηση στα τελευταία στάδια της ινοποίησης είναι ο λόγος της χαμηλής κρυσταλλικότητας που παρουσιάζουν οι ίνες. Η μοριακή δομή μιας νανοϊνας θα μπορούσε να προσδιοριστεί από τη τεχνική υπέρυθρου μετασχηματισμού κατά Φουριέ (FT-IR) και την τεχνική πυρηνικής μαγνητικής αντίληψης (NMR).

Η FT-IR ανάλυση θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τη χημική λειτουργική ανίχνευση ομάδας στις νανοϊνες ηλ.ιv.. Εκτός από το FT-IR, το NMR φάσμα παρέχει μέσα για τη δομή των συνδυασμένων υλικών καθώς επίσης και της διαμοριακής αλληλεπίδρασής τους. Η FT-IR και το NMR φάσμα θα μπορούσε να ελέγξει επίσης την αποτελεσματικότητα της τροποποίησης της επιφάνειας μετά από τη χημική επεξεργασία των νανοϊνών ηλ.ιv..

Οι χημικές ιδιότητες επιφάνειας θα μπορούσαν να αξιολογηθούν από τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνας X (XPS) και μέτρηση επαφή-γωνίας νερού.

5.1.4 Φυσικές ιδιότητες

Η θερμική ανάλυση έχει πραγματοποιηθεί σε διάφορα υλικά ηλ.ιν. για την κατανόηση της σχέσης μεταξύ της νανοκατασκευής και των θερμικών ιδιοτήτων. Η θερμική συμπεριφορά των ινών ηλ.ιν. καθορίστηκε χρησιμοποιώντας έναν θερμιδομετρητή διαφορικής ανίχνευσης (DSC). Οι μελέτες DSC έδειξαν ότι ηλ.ιν. οι ίνες PLLA είχαν τη χαμηλότερη διαύγεια, τη θερμοκρασία μετάβασης γυαλιού (T_g) και τη θερμοκρασία τήξης (T_m) από την ημικρυσταλλική ρητίνη PLLA. Η μείωση στο T_g αποδόθηκε στη μεγάλη επιφάνεια στην αναλογία όγκου των χαλιών νανοϊνών. Τα πειράματα DSC στα νανοϊνές PEO έδειξαν ότι είχαν μια χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης και μια θερμότητα της τήξης από τη σκόνη PEO, η οποία αποδίδεται στη φτωχή διαύγεια των ινών ηλ.ιν..

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοϊνών ηλ.ιν. χαρακτηρίστηκαν από τον [Pinto 2004]. Η αγωγιμότητα των ινωδών χαλιών electropun PAn.HCSA/PEO μετρήθηκε με τη χρησιμοποίηση της έμμεσης μεθόδου ελέγχου τεσσάρων-σημείων. Η μετρηθείσα αγωγιμότητα φάνηκε να είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτή της cast film στην ίδια συγκέντρωση polyaniline, λόγω του υψηλού πορώδους των μη-υφανθέντων χαλιών. Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της ίνας ζελατίνης και του μίγματος PAn/ζελατίνης παρουσίασε αύξηση της αγωγιμότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης του PAn στο μίγμα. Χρησιμοποιώντας μια άμεση μέθοδο, το ψηφιακό ηλεκτρόμετρο με δύο γειτονικές επαφές σε απόσταση 4mm, μετρήθηκε η αγωγιμότητα των νανοϊνών polyacrylonitrile (PAN) πριν και μετά από τη χρήση άνθρακα. Η ίνα PAN αντιστάθηκε σε βαθμό που ήταν πέρα από το ανώτερο όριο μέτρησης του ηλεκτρόμετρου, ενώ η χρήση γραφίτη στις νανοϊνές PAN οδήγησε σε απότομη αύξηση της αγωγιμότητας.

Οι ιδιότητες διάχυσης υδρατμών και μεταφοράς αερίου των μεμβρανών ινών ηλ.ιν. καθορίστηκαν με μια δυναμική συσκευή κυττάρων διείσδυσης υγρασίας (DMPC). Αυτή η συσκευή χρησιμοποιήθηκε για να μετρήσει τις ιδιότητες της μεταφοράς του αέρα και του ατμού στα μη-υφανθέντα χαλιά polyacrylonitrile και polybenzimidazole. Σε σύγκριση με τα ινώδη υλικά του εμπορίου αποδείχθηκε ότι οι ιδιότητες των χαλιών ηλ.ιν. είχαν άριστα αποτελέσματα και εξαιρετική αποδοτικότητα στη μεταφορά υδρατμών και στη παγίδευση μορίων αέρα.

5.2 Περιγραφή των παραγόντων που επηρεάζουν τη διαδικασία

Εφ' όσον μπορεί ένα πολυμερές σώμα να ηλ.ιν. σε νανοϊνες, οι ιδανικοί στόχοι θα ήταν να επιτευχθούν τα εξής:

- (1) συνεπής και ελέγξιμη διάμετρος ινών,
- (2) χωρίς ατέλειες ή ελέγξιμη επιφάνεια ινών
- (3) συλλογή από συνεχείς ενιαίες νανοϊνες.

Εντούτοις, οι ερευνητές έχουν δείξει μέχρι τώρα ότι αυτοί οι στόχοι δεν είναι εύκολα επιτεύξιμοι, δεδομένου ότι πολλοί παράμετροι πρέπει να ελεγχθούν κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

Η διάμετρος των ινών από ηλ.ιν. έχει πολλή σημασία κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Δεδομένου ότι οι νανοϊνες είναι το προϊόν της εξάτμισης ή της στερεοποίησης του πολυμερούς ρευστού jet, η διάμετρος των ινών επηρεάζεται έντονα από το ιξώδες του διαλύματος και συνεπώς την συγκέντρωση του πολυμερούς. Όταν ένα στερεό πολυμερές σώμα διαλύεται σε έναν διαλύτη, το ιξώδες του διαλύματος είναι ανάλογο με την πολυμερή συγκέντρωση. Όσο υψηλότερο είναι το ιξώδες του πολυμερούς τόσο μεγαλύτερη είναι η προκύπτουσα διάμετρος των ινών. Επίσης η διάμετρος των ινών αυξάνεται με το μοριακό βάρος. Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει τη διάμετρο ινών είναι το εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο. Με μια αύξηση στο εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο, η διάμετρος των ινών ηλ.ιν. μειώνεται βαθμιαία. Οι ατέλειες όπως οι χάντρες και οι πόροι μπορούν να εμφανιστούν στην επιφάνεια των νανοϊνών κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ηλ.ιν.. Είναι γνωστό ότι ο σχηματισμός των χαντρών στο τελικό προϊόν επηρεάζεται κυρίως από την πολυμερή συγκέντρωση. Επιπλέον, τα πειράματα έδειξαν ότι υπάρχει ένας ισχυρός συσχετισμός μεταξύ της τάσης νηματοποίησης και του σχηματισμού των ατελειών χαντρών στις ίνες.

Οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την ηλ.ιν. διαδικασία , είναι:

1. το δυναμικό
2. η απόσταση μεταξύ βελόνας και του χώρου συλλογής
3. ο ρυθμός τροφοδοσίας
4. η εξωτερική θερμοκρασία
5. το είδος του διαλύτη
6. η συγκέντρωση του διαλύματος
7. η προσθήκη ανόργανων ουσιών

8. ο χώρος συλλογής

9. ο περιβάλλον χώρος

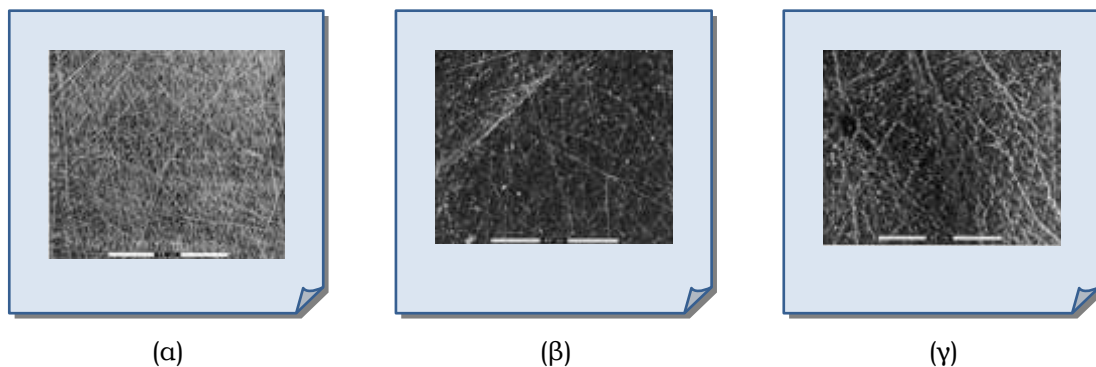
Όλες οι παραπάνω παράμετροι επηρεάζουν τη μορφολογία και το μέγεθος των ινών, είτε ως λειτουργικοί παράμετροι (δυναμικό, απόσταση, ρυθμός τροφοδοσίας), είτε ως παράμετροι που επηρεάζουν της ιδιότητες του διαλύματος (είδος διαλύτη, συγκέντρωση διαλύματος, προσθήκη ανόργανων ουσιών). Οι ίνες που προέρχονται από την ηλεκτροστατική ινοποίηση έχουν συνήθως διάμετρο από 5μm μέχρι 0,05μm. Η μικρή διάμετρος εξασφαλίζει υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο και μήκος προς διάμετρο. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι πολύ χρήσιμα σε μια πλειάδα εφαρμογών, όπως σε φίλτρα, σε τεχνητά δοχεία αίματος, ιατρικές εφαρμογές.

5.2.1 Επίδραση του δυναμικού

Κατά τη διεργασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης το φορτίο μεταφέρεται μέσω της ροής του πολυμερικού διαλύματος από τη βελόνα στο χώρο συλλογής των ινών. Με την αύξηση του δυναμικού το διάλυμα στην άκρη της βελόνας από σχήμα ημισφαιρίου που έχει αρχίζει να επιμηκύνεται, παίρνει σφαιρικό σχήμα και τέλος παίρνει το σχήμα κώνου. Ο κώνος αυτός ονομάζεται κώνος Taylor. Οι Doshi και Reneker, μελετώντας της παραγωγή ινών από υδατικό διάλυμα πολύ(αιθύλενο οξειδίου) (PEO) με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης διαπίστωσαν ότι υπάρχει μια κρίσιμη τιμή του δυναμικού στην οποία ξεκινά η διαδικασία της ινοποίησης, V_{start} . Σε αυτή την τάση ξεκινά η εκτόξευση του διαλύματος από την κορυφή του κώνου Taylor προς το χώρο συλλογής. Επιπροσθέτως προσδιόρισαν ανώτερη τιμή της τάσης, V_{stop} , για την οποία παύει να υπάρχει συνεχής ροή διαλύματος. Η τάση V_{start} θεωρήθηκε ως εκείνη η τιμή του δυναμικού για την οποία η ηλεκτρική δύναμη που εφαρμόζεται υπερβαίνει την τιμή της επιφανειακής τάσης του διαλύματος. Η τάση V_{stop} θεωρήθηκε ως εκείνη η τιμή του δυναμικού για την οποία η ηλεκτρική δύναμη είναι πολύ μεγαλύτερη από την επιφανειακή τάση του διαλύματος με αποτέλεσμα το σχηματιζόμενο έγχυμα να διακόπτεται, αφού ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό τροφοδοσίας. Στην περιοχή ανάμεσα στο V_{stop} και στο V_{start} υπάρχει σταθερή ροή του διαλύματος.

Σύμφωνα με τους Deitzel και συνεργάτες, οι οποίοι μελέτησαν το ίδιο σύστημα με τους Doshi και συνεργάτες, για τιμές του δυναμικού όπου η ροή του διαλύματος είναι σταθερή οι παραγόμενες ίνες έχουν σχήμα κυλινδρικό και δεν παρουσιάζουν πολυμερικές χάντρες (beads). Με μικρή αύξηση του δυναμικού ο κώνος Taylor μικραίνει, παράγονται κυλινδρικές ίνες αλλά αρχίζουν να εμφανίζονται πάνω σε αυτές σφαιρικές πολυμερικές δομές (beads). Για τιμές του δυναμικού πολύ μεγαλύτερες από την τιμή V_{stop} το παραγόμενο έγχυμα φαίνεται να βγαίνει απ' ευθείας από το εσωτερικό της βελόνας και ο

κόνος Taylor εξαφανίζεται. Στην περίπτωση αυτή το έγχυμα κινείται γύρω από την έξοδο της βελόνας, γεγονός που δείχνει ότι το έγχυμα παράγεται στο εσωτερικό της βελόνας. Οι ίνες που παράγονται υπό αυτές τις συνθήκες παρουσιάζουν μεγάλο αριθμό πολυμερικών χαντρών. Η μορφολογία των νανοϊνών από ηλ.ιν. αποδείχτηκε ότι αλλάζει από μια defect-free δομή ινών σε μια αρχική τάση 5.5 kV, σε μια άλλη δομή ινών με χάντρες στα 9 kV (εικόνα 21γ). Έχει αποδειχθεί ότι πάνω από μια κρίσιμη τάση υπάρχουν σημαντικές αλλαγές στη μορφή του αρχικού σημείου του jet και ως εκ τούτου στη δομή και τη μορφολογία των ινών. Αυτά τα αποτελέσματα συμπίπτουν με την ερμηνεία Zong και άλλων [2002], που ερευνήσαν την επίδραση της δύναμης του ηλεκτρικού πεδίου στη μορφολογία ινών, που έκαναν ηλ.ιν. σε διάλυμα PDLA 30 % σε βάρος και ποσοστού τροφοδοσίας 20 ml/min. Το jet έναρξης σχηματίστηκε όταν η τάση υπερέβη τα 16 kV, αλλά δεν ήταν σταθερό για τάσεις κάτω των 20kV. Μια μείωση στην εφαρμοσμένη τάση, οδήγησε στο σχηματισμό ομοιόμορφων ινών. Στα 20kV, παρατηρήθηκαν μόνο λίγες χάντρες στις ίνες. Στα 25 kV, οι ίνες με χάντρες δεν είχαν σταθερή μορφή. Οι διάμετροι των χαντρών ήταν μικρότερες και η μέση απόσταση μεταξύ των χαντρών στις ίνες έγινε πιο μικρή. Στα 30 kV, η μέση διάμετρος των ινών ήταν μεγαλύτερη και η μορφή των χαντρών παρατηρήθηκε να αλλάζει βαθμιαία από spindle-like μορφή σε σφαιρική.



Εικόνα 21: Εικόνες από SEM με (α) 5.5kV (β) 7.0kV (γ) 9.0kV [Deitzel 2001b]

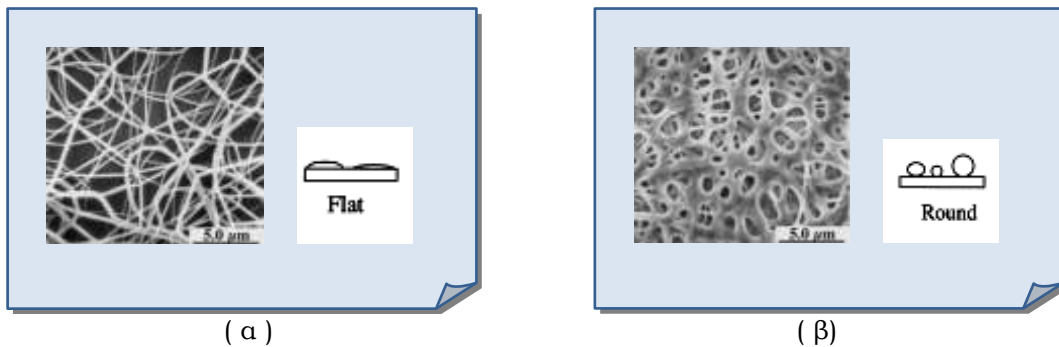
Η εξάρτηση του εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου στη διάμετρο των ινών μελετήθηκε από διάφορες άλλες ομάδες. Ο Buchko και συνεργάτες παρατήρησαν μια μείωση στη διάμετρο των ινών SLPF καθώς αυξάνονταν τα εφαρμοσμένα ηλεκτρικά πεδία. Τα αποτελέσματα ήταν σύμφωνα με τις παρατηρήσεις που έγιναν από τον Megelski και άλλους [2002], οι οποίοι ερευνήσαν την επίδραση της τάσης στη διάμετρο των ινών πολυστυρολίου. Παρουσίασαν πειραματικά ότι το μέγεθος των ινών μειώθηκε με την αυξανόμενη τάση νηματοποίησης, ενώ δεν υπήρξε καμία σημαντική αλλαγή στη διανομή μεγέθους των πόρων. Μια παρόμοια τάση παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων του Lee και άλλων [2002]. Οι παρατηρήσεις τους

έδειξαν ότι με μια αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου, η διάμετρος των ινών μειώθηκε βαθμιαία, αλλά δεν παρατηρήθηκε αξιοπρόσεκτη διαφορά στη μορφολογία.

Οι Rutledge και συνεργάτες, αναφέρουν ότι όσο το δυναμικό αυξάνει τόσο η ροή του διαλύματος προς το χώρο συλλογής διευκολύνεται. Το ηλεκτρικό φορτίο που διακινείται μέσω του εγχύματος είναι συνάρτηση της παροχής του ρευστού. Σε χαμηλή παροχή διαλύματος το ρεύμα που διακινείται μέσω του εγχύματος αυξάνει με την αύξηση της παροχής αλλά με μη γραμμικό τρόπο.

5.2.2 Επίδραση της απόστασης μεταξύ βελόνας και χώρου συλλογής

Η δομή και η μορφολογία των παραγόμενων ινών επηρεάζεται σημαντικά από την απόσταση μεταξύ της βελόνας και του χώρου συλλογής. Οι Buchko και συνεργάτες, εξέτασαν τις μορφολογικές αλλαγές που προκαλεί σε ίνες νάιλον, η μεταβολή της απόστασης μεταξύ βελόνας και χώρου συλλογής. Ισχυρίζονται ότι ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του διαλύματος η μείωση της απόστασης βελόνας – χώρου συλλογής, οδηγεί στην παραγωγή συνενωμένων ινών λόγω του ότι ο διαλύτης δεν προλαβαίνει να εξατμιστεί. Επίσης προχώρησαν στην ηλ.ιν. των ινών SLPF. Αυτή η εργασία έδειξε ότι σχηματίστηκαν υγρές ίνες και δομές χαντρών, μειώνοντας την απόσταση απόθεσης. Επιπλέον, η μορφολογία των ινών SLPF άλλαξε από στρογγυλή σε επίπεδη μορφή που ήταν αποτέλεσμα της μείωσης της απόστασης απόθεσης (εικόνα 22). Σε μια διαφορετική μελέτη, ο Megleski και συνεργάτες εξέτασαν τις μορφολογικές αλλαγές στις ίνες PS με παραλλαγές στην απόσταση μεταξύ του ακροφυσίου και της συσκευής συλλογής. Βρέθηκε ότι, αν και η διάμετρος και η μορφολογία κορδέλας των ινών δεν αλλάζει σημαντικά, μειώνοντας την απόσταση σχηματίστηκαν ανομοιογενείς χάντρες κατά μήκος των ινών. Στην περίπτωση των πολυ (βινυλίου χλωρίδιου) ινών (PVC), ο Lee και συνεργάτες αξιολόγησαν την επίδραση της απόστασης της άκρης έως το συλλέκτη στη μορφολογία των ινών ηλ.ιν. σε ένα διάλυμα THF/DMF. Σε κοντινές αποστάσεις μεταξύ του τέλους της σύριγγας και του στόχου, οι υγρές ίνες συλλέχθηκαν, κυρίως λόγω της παρουσίας σημαντικών ποσοτήτων του υπόλοιπου διαλύτη στις ίνες. Σε μακρινές αποστάσεις συλλέχθηκαν ξηρές στερεές ίνες. Αυξάνοντας την απόσταση μεταξύ του τέλους της σύριγγας και του συλλέκτη, αυξήθηκε ο χρόνος εξατμισμού του διαλύτη και το jet υποβλήθηκε σε ένα μεγαλύτερο ποσό ηλεκτρικά καθοδηγούμενης κάμψης ή αστάθειας. Συνεπώς, το ποσό τεντώματος ή επιμήκυνσης του jet αυξήθηκε, που είχε σαν συνέπεια τη ελαφριά μείωση της μέσης διαμέτρου των ινών.



Εικόνα 22: Εικόνες από SEM με (α) σε 2.0 cm και (β) σε 0.5 cm

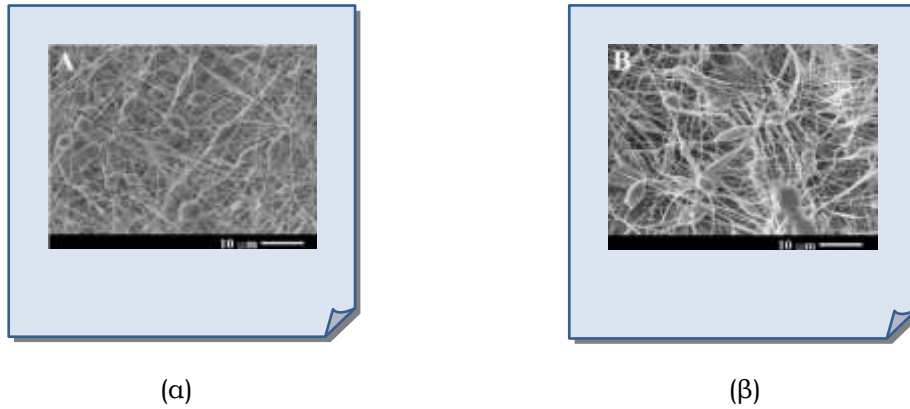
5.2.3 Επίδραση της ροής του διαλύματος

Οι Demir και συνεργάτες, μελέτησαν διαλύματα πολυουρεθάνης (PUU) σε διμεθυλ-φορμαμίδιο (DMF). Αφήνοντας τη διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης να διεξαχθεί για ορισμένο χρόνο και μετρώντας τη διαφορά βάρους υπολόγισαν τη ροή του διαλύματος για διάφορες τιμές δυναμικού και κατέληξαν στην ακόλουθη σχέση για την εξάρτηση της παροχής του διαλύματος από το εφαρμοζόμενο δυναμικό:

$$\text{Flow rate} \sim (\text{Voltage})^3$$

κάνοντας τις παραδοχές ότι η ροή του διαλύματος είναι ίση με το ρυθμό εναπόθεσης του πολυμερούς στο χώρο συλλογής.

Η ταχύτητα της αντλίας και ως εκ τούτου το ποσοστό ροής του διαλύματος από τη σύριγγα, είναι πολύ σημαντικοί παράμετροι της διαδικασίας, δεδομένου ότι επηρεάζει την ταχύτητα του jet και το ποσοστό μεταφοράς υλικού. Ο Zong και συνεργάτες [2002] αναγνώρισαν ότι δημιουργήθηκε διαφορετική μορφολογία με την αλλαγή του ποσοστού ροής. Οι παρατηρήσεις της ηλ.ιν των ινών από το διάλυμα PDLA 25wt% με 1 % σε βάρος KH_2PO_4 στα 20kV έδειξαν ότι η διάμετρος των ινών αυξήθηκε όταν έγινε αύξηση στο ποσοστό ροής του ρευστού (εικόνα 23). Διαπιστώθηκε ότι όσο χαμηλότερο είναι το ποσοστό ροής του διαλύματος (20 ml/min), τόσο σχηματίζονται ίνες με χάντρες. Επίσης, παρατηρήθηκαν σχετικά μεγάλες χάντρες στις ίνες που έγιναν από ηλ.ιν. διαλύματος που είχε υψηλό ποσοστό ροής (75 ml/min). Η επίδραση του ποσοστού ροής του διαλύματος PS στο μέγεθος και τη μορφολογία των ινών, καθορίστηκε επίσης από τον Magelski και τους συνεργάτες [2002]. Η διάμετρος των ινών και η διάμετρος των πόρων αυξήθηκαν, με την αύξηση του ποσοστού ροής του ρευστού. Στα ίδια συμπεράσματα κατέληξαν και για το σύστημα του πολυστυρένιο/τετραυδροφουράνιο (THF).



Εικόνα 23: Εικόνες από SEM με (α) 20 ml/min και (β) 75ml/min. (Τάση: 20kV, συγκέντρωση: 25wt% with 1wt% KH₂PO₄)

5.2.4 Επίδραση της θερμοκρασίας

Οι Zeng και συνεργάτες εξέτασαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην ηλεκτροστατική ινοποίηση. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η ηλεκτροστατική ινοποίηση έχει άμεση σχέση με το ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη. Όταν οι παραγόμενες ίνες φτάνουν στο χώρο συλλογής με αυξημένο ποσοστό διαλύτη, παρατηρείται το φαινόμενο της συνένωσης. Έτσι όταν η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή ώστε η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη να εξατμίζεται κατά τη διαδρομή του εγχύματος από τη βελόνα προς το χώρο συλλογής, η τάση για συνένωση των παραγόμενων ινών είναι μειωμένη.

5.2.5 Επίδραση του διαλύτη

Στη διεργασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, το είδος του διαλύτη επηρεάζει σημαντικά τη μορφολογία και τη διάμετρο των παραγόμενων ινών. Όπως αναφέρουν οι Zeng και συνεργάτες σε πολυμερή τα οποία φέρουν πολικές ομάδες, η χρήση διαλυτών τα μόρια των οποίων εμφανίζουν ελαττωμένη πολικότητα, οδηγεί σε ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και κατά συνέπεια το έγχυμα ψεκάζεται ευκολότερα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή εγχυμάτων με μικρότερο μήκος ινών και με περισσότερο ομοιόμορφη διάμετρο.

Επιπρόσθετα η διηλεκτρική σταθερά του διαλύματος, επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία της ινοποίησης και τη διάμετρο των παραγόμενων ινών. Με την προσθήκη διαλύτη με υψηλή διηλεκτρική σταθερά, η μέση διάμετρος των ινών μειώνεται δραματικά, αφού αυξάνεται η αγωγιμότητα του

διαλύματος. Επιπλέον για τον ίδιο λόγο μειώνεται και ο αριθμός των πολυμερικών χαντρών.

Τέλος η επιφανειακή τάση του διαλύτη είναι ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά τη μορφολογία των παραγόμενων ινών, διότι επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την επιφανειακή τάση του παραγόμενου διαλύματος. Γενικότερα μπορεί να αναφερθεί ότι, με αύξηση της επιφανειακής τάσης του διαλύματος, αυξάνεται ο αριθμός των σχηματιζόμενων πολυμερικών χαντρών κατά μήκος των ινών. Η επιφανειακή τάση ενός διαλύματος δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη μεταβολή της συγκέντρωσής του, αλλά από το είδος του διαλύτη, ή την αναλογία των συστατικών σε περίπτωση που χρησιμοποιείται μίγμα διαλυτών.

5.2.6 *Επίδραση της συγκέντρωσης*

Η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος και κατ' επέκταση του ιξώδους στο μέγεθος των παραγόμενων ινών και στη μορφολογία τους, είναι εξαιρετικά σημαντική. Στα διαλύματα με χαμηλή συγκέντρωση, σχηματίζονται σταγονίδια αντί των ομοιόμορφων ινών, λόγω της επιρροής της επιφανειακής τάσης, ενώ στα διαλύματα με υψηλότερη συγκέντρωση, δεν σχηματίζονται ίνες λόγω του υψηλού ιξώδους. Σε διαλύματα με χαμηλό ιξώδες (δηλ. διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης), η επιφανειακή τάση είναι αυτή που καθορίζει τη μορφολογία των ινών και από μια συγκέντρωση και κάτω οι πολυμερικές χάντρες υπερисχύουν σε αριθμό των ινών (η παραγωγή των ινών δεν θεωρείται επιτυχής). Δεδομένου ότι η συγκέντρωση αυξάνεται, υπάρχει βαθμιαία μετατόπιση από κυκλικές σε επίπεδες ίνες. Με την αύξηση της συγκέντρωσης διαλύματος πολυστυρολίου, η διάμετρος των ινών αυξήθηκε και το μέγεθος των πόρων μειώθηκε. Με την αύξηση του ιξώδους προς υψηλότερες τιμές (δηλ. με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος), το αρχικό έγχυμα δεν διασπάται σε σταγόνες και ο διαλύτης εξατμίζεται δημιουργώντας μια λεπτή πολυμερική ίνα. Το έγχυμα τις περισσότερες φορές δεν ακολουθεί ευθύγραμμη πορεία προς το χώρο συλλογής, με αποτέλεσμα να διασπάται και να διαχωρίζεται σε μικρότερης διαμέτρου εγχύματα. Σε διαλύματα με αρκετά υψηλό ιξώδες, η διαδικασία παρεμποδίζεται από την αδυναμία ελέγχου της ροής του διαλύματος, λόγω της συσσώρευσής του στην έξοδο της βελόνας. Οι Deitzel και συνεργάτες μελέτησαν τη συμπεριφορά του συστήματος πολύ(αιθυλενοξείδιο)/νερό για διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης. Διαπίστωσαν ότι οι ίνες που δημιουργήθηκαν είχαν ακανόνιστη δομή (beads on strings), δεν είχαν σταθερή διάμετρο σε όλο το μήκος τους και η κατανομή της μέσης διαμέτρου τους παρουσίαζε μεγάλη διασπορά. Επιπλέον αναφέρουν ότι παρουσιάστηκαν πολλές διασταυρώσεις μεταξύ των ινών, γεγονός που μαρτυρά ότι όταν αυτές έφταναν στο χώρο συλλογής δεν είχε εξατμιστεί ο διαλύτης. Με την αύξηση της συγκέντρωσης, οι ίνες αποκτούν κυλινδρικό σχήμα, η κατανομή της μέσης διαμέτρου τους παρουσιάζει μικρή διασπορά, ενώ δεν δημιουργούνται ιδιαίτερα

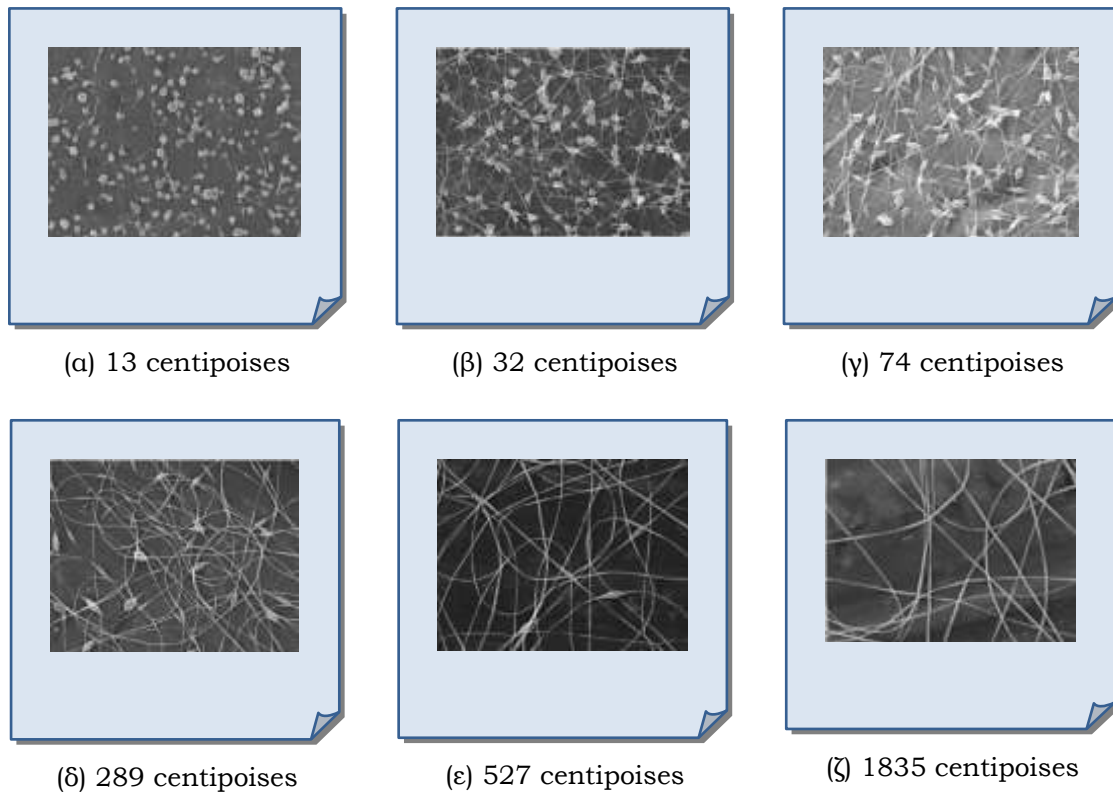
πολλές διασταυρώσεις μεταξύ των ινών. Η καλύτερη μορφολογία των ινών είναι δυνατό να οφείλεται και στη μείωση της επιφανειακής τάσης με την αύξηση της συγκέντρωσης καθώς ευνοεί το σχηματισμό των ομαλών ινών με τις μεγαλύτερες διαμέτρους και χωρίς χάντρες, αφού η ποσότητα του διαλύτη μειώνεται και όπως έχει ήδη αναφερθεί, η επιφανειακή τάση του διαλύματος επηρεάζεται άμεσα από την επιφανειακή τάση του διαλύτη. Επιπλέον σε μεγάλες συγκεντρώσεις (~8% πολύ(αιθυλεν-οξείδιο)/νερό) παρατηρήθηκε η δημιουργία δύο οικογενειών ινών. Η δεύτερη οικογένεια ινών που σχηματίστηκε είχε διάμετρο περίπου κατά ένα τρίτο μικρότερη από τη διάμετρο της κύριας οικογένειας. Η δημιουργία των δύο αυτών οικογενειών οφείλεται στη διάσπαση του αρχικού εγχύματος σε μικρότερης διαμέτρου εγχύματα.

Σύμφωνα με τους Demir και συνεργάτες, για το σύστημα πολυουρεθάνης (PUU) σε διμεθυλ-φορμαμίδιο (DMF), η μέση διάμετρος των ινών εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και δίνεται από τη σχέση:

$$MDI = (\text{Συγκέντρωση})^3$$

Τόσο οι Deitzel και συνεργάτες όσο και οι Buchko και συνεργάτες, διαπίστωσαν ότι από διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης παρήχθησαν διαφορετικές οικογένειες ινών, αναφορικά με τη διάμετρό τους. Οι Demir και συνεργάτες παρατήρησαν ότι από πυκνό διάλυμα πολυουρεθάνης ~13% παρήχθησαν τρεις οικογένειες ινών. Η κύρια οικογένεια είχε μέση διάμετρο 1μm, ενώ οι δύο δευτερεύουσες οικογένειες είχαν μέση διάμετρο 0,4μm και 1,4μm, αντίστοιχα. Οι ίνες που παρήχθησαν από διαλύματα πολύ υψηλής συγκέντρωσης ήταν συνεχείς, με κυματισμούς και σχετικά μεγάλη μέση διάμετρο. Αντίθετα, οι ίνες που δημιουργήθηκαν από διαλύματα με πολύ χαμηλή συγκέντρωση, παρουσίαζαν μεγάλο αριθμό πολυμερικών χαντρών και μικρότερη μέση διάμετρο. Και στις δύο ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο ήταν χαμηλός.

Παρόλο που κάθε σύστημα πολυμερούς διαλύτη εμφανίζει πολλές ιδιαιτερότητες, είναι δυνατό να λεχθεί ότι, όσο ελαττώνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς η μέση διάμετρος των παραγόμενων ινών μειώνεται και ο αριθμός των πολυμερικών χαντρών αυξάνεται. Η συστηματική αύξηση όμως της συγκέντρωσης του διαλύματος, οδηγεί στο σχηματισμό ομοιόμορφων νανοϊνών χωρίς τις χάντρες.



Εικόνα 24: Εικόνες από SEM με διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης

5.2.7 Επίδραση προσθήκης ανόργανων ουσιών

5.2.7.1 Επίδραση της συγκέντρωσης αλάτων

Η επίδραση των ιόντων με την προσθήκη αλάτων όσον αφορά τη μορφολογία και τη διάμετρο των ινών από ηλ.ιν., ερευνήθηκε και εξηγήθηκε από πολλές διαφορετικές ερευνητικές ομάδες.

Ο Fong και συνεργάτες έδειξαν ότι η προσθήκη NaCl σε διάλυμα PEO/water οδηγεί στο σχηματισμό λεπτότερων ινών χωρίς χάντρες. Οι Zong και συνεργάτες, μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης μικρής ποσότητας ιοντικών αλάτων σε διαλύματα L- και D- πολύ (γαλακτικού οξέος). Διαπίστωσαν ότι με την προσθήκη μικρής ποσότητας ανόργανων αλάτων όπως KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 και NaCl, στο πολυμερικό διάλυμα παράγονται ίνες χωρίς τη δημιουργία πολυμερικών χαντρών σε συγκεντρώσεις όπου το καθαρό διάλυμα πολυμερούς δίνει ινώδεις δομές με πολυμερικές χάντρες (beads on strings). Θεώρησαν ότι η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην αύξηση της φόρτισης του εγχύματος που επιφέρει η προσθήκη του άλατος, με αποτέλεσμα περισσότερο

ηλεκτρικό φορτίο να μεταφέρεται μέσω του εγχύματος. Όσο το φορτίο που μεταφέρεται μέσω του εγχύματος αυξάνει, τόσο αυξάνει και η επιμήκυνσή του, λόγω των απωστικών ηλεκτρικών δυνάμεων που ασκούνται σε αυτό. Είναι γνωστό ότι η συνολική δύναμη που ασκείται στην ίνα, εξαρτάται από την αυτοαπόθεση των ομωνύμων φορτίων που μεταφέρονται μέσω του εγχύματος. Έτσι όσο το φορτίο αυξάνεται, τόσο το μέγεθος των πολυμερικών χαντρών μειώνεται. Στο τελικό μέγεθος των παραγόμενων ινών ρόλο παίζει και το μέγεθος των ιόντων που θα προστεθούν μέσω του άλατος. Ιόντα με μικρή ατομική ακτίνα έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου άρα και μεγαλύτερη κινητικότητα μέσα στο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Εγχύματα που περιέχουν τέτοιου είδους ιόντα, υφίστανται ισχυρότερες δυνάμεις επιμήκυνσης, άρα και η μέση διάμετρος των ινών που παράγονται, είναι μικρότερη. Επίσης, ο Zong και οι συνάδελφοί του παρατήρησαν ότι τα διαφορετικά άλατα έχουν διαφορετικά αποτελέσματα στην τελική διάμετρο των ινών. Σε μια διαφορετική μελέτη, η προσθήκη μικρών ποσοτήτων αλάτων αμμωνίου στο poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) διάλυμα (PHBV), προκάλεσε μια σημαντική μείωση στη μέση διάμετρο των ινών. Στα ίδια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Fujihara και συνεργάτες, οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) σε διάλυμα πολύ (ε-καπρολακτόνης)/χλωροφορμίου/μεθανόλης.

Οι Zeng και συνεργάτες [Zeng et al., 2003] προσέθεσαν μικρή ποσότητα οργανικού άλατος (TEBAC: triethyl benzyl ammonium chloride) στο διάλυμα L-πολύ (γαλακτικού οξέος) σε διχλωρομεθάνιο και διαπίστωσαν σημαντική μείωση της διαμέτρου των παραγόμενων ινών και πιο ομοιόμορφη κατανομή. Απέδωσαν αυτή τη συμπεριφορά στο μικρότερο μήκος των δημιουργούμενων εγχυμάτων και στην ευκολότερη διάσπαση του αρχικού εγχύματος σε μικρότερα.

5.2.7.2 Επίδραση του ανόργανου ενισχυτικού

Ο υψηλός λόγος μήκους προς πάχος και η μεγάλη διαθέσιμη επιφάνεια των φυλλιδίων του ανόργανου ενισχυτικού (π.χ. Μοντοριλλονίτη: MMT) ενισχύει τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες του πολυμερούς στο οποίο προστίθεται. Είναι αναμενόμενο ότι χρησιμοποιώντας το νανοςύνθετο υλικό πολυμερούς /ανόργανου ενισχυτικού για την παραγωγή ινών με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, θα προκύψουν ίνες με βελτιωμένες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες. Οι Fong και συνεργάτες ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν ότι πέτυχαν την παραγωγή ινών με ηλεκτροστατική ινοποίηση στο νανοςύνθετο πολυμερές Nylon-6/MMT. Επιπλέον διαπίστωσαν ότι τα διασπαρμένα φυλλίδια MMT μαζί με το Nylon-6, ευθυγραμμίζονται με τον άξονα της παραγόμενης ίνας. Οι Wang και συνεργάτες, παρήγαγαν με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης ίνες από νανοςύνθετο συμπολυμερές μεθακρυλικού μεθυλεστέρα και μαλεϊνικού ανυδρίτη (poly(MMA-co-MAA)/MMT) με βελτιωμένες θερμικές

ιδιότητες. Όπως και στην περίπτωση των Fong και συνεργατών, τα διασπαρμένα φυλλίδια του μοντιμοριλλονίτη και το πολυμερές poly(MMA-co-MAA)/MMT, είχαν επίσης ευθυγραμμιστεί με τον άξονα των ινών. Οι Hong και συνεργάτες, παρήγαγαν ίνες με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης παρασκευάζοντας νανοσύνθετη πολυουρεθάνη (PU) με οργανικά τροποποιημένο μοντιμοριλλονίτη (O-MMT). Όπως διαπιστώθηκε, η μορφολογία και η μέση διάμετρος των παραγόμενων ινών επηρεάστηκε σημαντικά από την ποσότητα του ενισχυτικού. Με την προσθήκη ενισχυτικού, η μέση διάμετρος των ινών μειώθηκε και συνέχισε να μειώνεται όσο η ποσότητα του ενισχυτικού αυξανόταν. Το φαινόμενο αυτό εξήγησαν λαμβάνοντας υπόψη ότι, με την προσθήκη ανόργανου ενισχυτικού αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος άρα και του παραγόμενου εγχύματος. Κατά συνέπεια, ισχυρότερες δυνάμεις ασκούνται σε αυτό και το επιμηκύνουν περισσότερο. Αποτέλεσμα όλων αυτών ήταν ο σχηματισμός ευθύγραμμων ινών με μικρότερη διάμετρο και χωρίς την παρουσία πολυμερικών χαντρών, σε αντίθεση με ότι συνέβαινε για διαλύματα καθαρού πολυμερούς ίδιας συγκέντρωσης.

5.2.8 Επίδραση του χώρου συλλογής

Στην ηλεκτροστατική ινοποίηση, το πολυμερικό διάλυμα φορτίζεται καθώς εισέρχεται στο ηλεκτρικό πεδίο και οδηγείται προς το χώρο συλλογής («στόχος») των ινών. Όπως αναφέρουν οι Lui και συνεργάτες, καθώς το έγχυμα φτάνει στο χώρο συλλογής περιέχει ακόμα ποσότητα διαλύτη. Η φύση του χώρου συλλογής μπορεί να επηρεάσει τη διάχυση και την εξάτμιση του εναπομείναντος διαλύτη, άρα να επηρεάσει και τη δομή των ινών. Η στίβαξη των ινών επηρεάζεται εμφανώς από την αγωγιμότητα του χώρου συλλογής. Ένας ηλεκτρικά αγωγίμος χώρος συλλογής έλκει το φορτισμένο έγχυμα. Επειδή είναι γειωμένος συμβάλλει στη γρήγορη αποφόρτιση των ινών, με αποτέλεσμα τη μείωση της μεταξύ τους άπωσης. Για το λόγο αυτό δημιουργούνται πυκνά και μεγάλου πάχους πλέγματα. Σε μη αγωγίμους χώρους συλλογής, οι φορτισμένες ίνες απωθούνται μεταξύ τους, έτσι δημιουργούνται χαλαρά πλέγματα.

5.2.9 Επίδραση του περιβάλλοντος χώρου

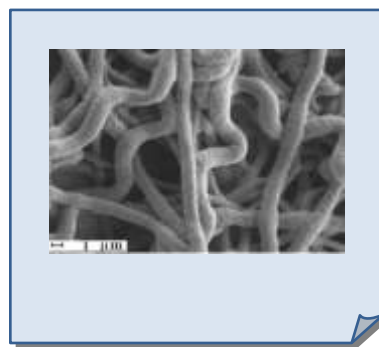
Οι περιβαλλοντικές συνθήκες γύρω από τον κλωβό όπως η υγρασία του αέρα, οι συνθήκες κενού αέρος, η θερμοκρασία του διαλύματος, κ.λπ., επηρεάζουν την ικανότητα περιστροφής και συνεπώς τη δομή και τη μορφολογία των ινών που έγιναν με ηλ.ιν.. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροστατικής ινοποίησης των νανοϊνών πολυουρεθάνιου, ο Demir και συνεργάτες ερεύνουν τα αποτελέσματα της θερμοκρασίας του διαλύματος στη μορφολογία και τις ιδιότητες των ινών. Παρατήρησαν ότι οι διαμέτροι των ινών

που λήφθηκαν από τα πολυμερή διαλύματα στην υψηλή θερμοκρασία (70 C), ήταν πιο ομοιόμορφες από εκείνες που προετοιμάστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, αν και η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν υψηλότερη (εικόνα 25). Η υψηλότερη πολυμερής συγκέντρωση που θα μπορούσε να ηλεκτροϊνοποιηθεί σε ίνες, ήταν 12.8 % σε βάρος σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ η συγκέντρωση που έγινε στην υψηλή θερμοκρασία ήταν 21.2 % σε βάρος. Διαπιστώθηκε ότι το ιζώδες του διαλύματος πολυουρεθάνιου με την ίδια συγκέντρωση σε κάποια υψηλότερη θερμοκρασία, ήταν σημαντικά χαμηλότερο από αυτήν στη θερμοκρασία δωματίου. Δυστυχώς, δεν αναφέρεται καμία σύγκριση για τις τιμές ιζώδους των δύο διαλυμάτων με ίδια συγκέντρωση που ηλεκτροϊνοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Επιπλέον, η θερμοκρασία του διαλύματος αποδείχθηκε ότι έχει επιπτώσεις στην ικανότητα περιστροφής. Παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό απόθεσης αυξήθηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι η υψηλή θερμοκρασία, επιταχύνει την ηλεκτροστατική ινοποίηση.

Ο ρόλος μιας άλλης παραμέτρου στο σχηματισμό των πορωδών ινών από ηλ.ιν., αξιολογήθηκε από τον Megelski και συνεργάτες [2002] και από τον Casper και συνεργάτες [2004]. Οι προκαταρκτικές έρευνες των χαρακτηριστικών των πόρων των ινών πολυστυρολίου σε διάφορες τιμές υγρασίας, έχουν δείξει ότι η υγρασία δεν διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία των πόρων των ινών. Εντούτοις, η έρευνα του Casper και συνεργατών [2004], έδειξε ότι αυξάνοντας το ποσό της υγρασίας, προκαλείται και μια αύξηση στον αριθμό των πόρων στην επιφάνεια, στη διάμετρο, στη μορφή και στη κατανομή του μεγέθους των πόρων των ινών πολυστυρολίου που ηλ.ιν. από THF. Επιπλέον, το AFM αποκαλύπτει ότι το βάθος των πόρων αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η υγρασία.



(α)



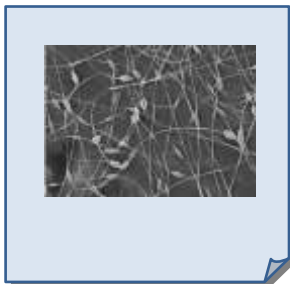
(β)

Εικόνα 25: Εικόνες από SEM με (α) διάλυμα 12.8 wt% σε θερμοκρασία δωματίου (β) solutions 21.2 wt% at 70°C

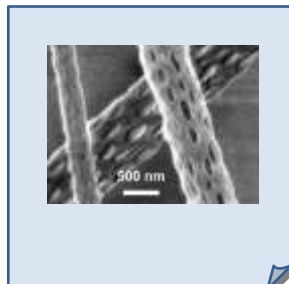
Με την μεταβολή και το βέλτιστο συνδυασμό αυτών των παραμέτρων, προκύπτουν οι βέλτιστες νανοϊνες που έγιναν επιτυχώς από ηλ.ιν. Το πολυμερές διάλυμα πρέπει να έχει μια αρκετά υψηλή συγκέντρωση, μια επιφανειακή τάση αρκετά χαμηλή, μια πυκνότητα φόρτισης αρκετά υψηλή και ένα ιξώδες αρκετά υψηλό ώστε να αποτρέψει το έγχυμα από την κατάρρευση σε σταγονίδια προτού εξατμιστεί ο διαλύτης. Οι μορφολογικές αλλαγές μπορούν να εμφανιστούν μειώνοντας την απόσταση μεταξύ της άκρης και του χώρου συλλογής. Η αύξηση της απόστασης ή η μείωση του ηλεκτρικού πεδίου μειώνει την πυκνότητα των χαντρών, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του πολυμερούς σώματος στο διάλυμα. Τα εφαρμοσμένα ηλεκτρικά πεδία μπορούν, επιπλέον, να επηρεάσουν τη μορφολογία με διάφορους τρόπους, δημιουργώντας ποικίλες νέες μορφές στην επιφάνεια.

5.3 Σχηματισμός ατελειών στις νανοϊνες

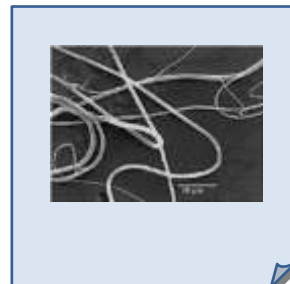
Ένα πρόβλημα που αντιμετωπίζει η διαδικασία της ηλ.ιν. είναι η εμφάνιση ατελειών, όπως ο σχηματισμός χαντρών (εικόνα 26), πόρων (εικόνα 27) και η δημιουργία ινών με επίπεδη διατομή όμοιων με κορδέλα (εικόνα 29) και διακλαδισμένων σε μορφή περιδεραίου, (εικόνα 28).



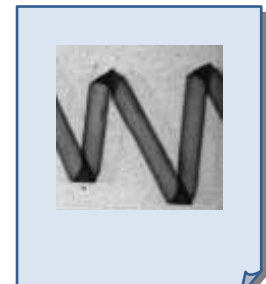
Εικόνα26:
Σχηματισμός
κόμβων



Εικόνα27:Σχηματισμός πόρων



Εικόνα 28:
Δημιουργία ινών σε
μορφή περιδεραίου



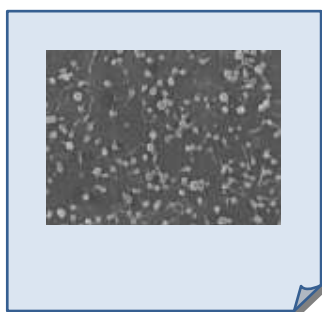
Εικόνα 29:
Δημιουργία ινών με
επίπεδη διατομή
όμοιων με κορδέλα

5.3.1 Σχηματισμός πολυμερικών χαντρών (beads) στην επιφάνεια των ινών

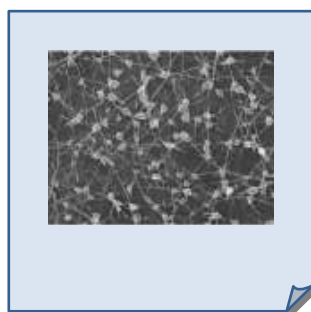
Η παρουσία χαντρών στην επιφάνεια (εικόνα 26) των ινών είναι ένα κοινό πρόβλημα. Οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν τη δημιουργία και τη μορφολογία των πολυμερικών χαντρών είναι το ιξώδες του διαλύματος, η πυκνότητα του καθαρού φορτίου (συνισταμένη του φορτίου) που έχει το

δημιουργούμενο έγχυμα και η επιφανειακή τάση του διαλύματος. Γενικότερα, μπορεί να αναφερθεί ότι διαλύματα υψηλού ιξώδους παράγουν ίνες χωρίς την παρουσία πολυμερικών χαντρών. Επιπροσθέτως, η ύπαρξη υψηλού καθαρού φορτίου όχι μόνο οδηγεί στην παραγωγή ινών με πολύ μικρή διάμετρο αλλά και δομών χωρίς πολυμερικές χάντρες. Τέλος, ίνες χωρίς πολυμερικές χάντρες δημιουργούνται από διαλύματα με χαμηλή επιφανειακή τάση. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η επιφανειακή τάση ενός διαλύματος δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη μεταβολή της συγκέντρωσής του, αλλά από το είδος του διαλύτη, ή την αναλογία των συστατικών σε περίπτωση που χρησιμοποιείται μίγμα διαλυτών.

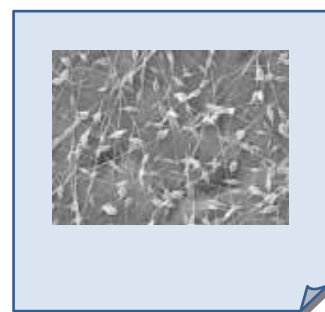
Ο Fong και συνεργάτες [1999a] ερεύνησαν την επιρροή των ιδιοτήτων του διαλύματος στην πυκνότητα των χαντρών που περιείχαν οι ίνες που παρήχθησαν από τα υδατικά διαλύματα PEO. Επισημάναν ότι οι χάντρες ήταν λιγότερο πιθανό να σχηματιστούν στα πιο ιξώδη διαλύματα (εικόνα 30). Διαπίστωσαν ότι, ένα ηλεκτρικά οδηγούμενο έγχυμα ενός υγρού χαμηλού M.B. θα οδηγήσει στη δημιουργία σταγόνων (electrospraying). Ο σχηματισμός των σταγόνων οφείλεται στη διάσπαση της τριχοειδούς δομής του εγχύματος λόγω της επιφανειακής τάσης. Με άλλα λόγια, η τάση του συστήματος να ελαχιστοποιήσει την επιφανειακή του ενέργεια οδηγεί στη δημιουργία σφαιρικών δομών. Ωστόσο, στα πολυμερικά διαλύματα, στη διάλυση της τριχοειδούς δομής του εγχύματος και στο σχηματισμό σταγονιδίων τίθενται περιορισμοί κινητικής φύσης. Τα μακρομόρια δεν δύναται να αναδιαταχθούν εύκολα και έτσι σχηματίζονται ανεξάρτητες σταγόνες και δημιουργούνται ενδιάμεσες δομές οι οποίες χαρακτηρίζονται από ίνες οι οποίες φέρουν πολυμερικές χάντρες (beads on strings). Δηλαδή διαπίστωσαν ότι όσο το ιξώδες του διαλύματος αυξάνει οι πολυμερικές χάντρες που σχηματίζονται είναι μικρότερες, η μεταξύ τους μέση απόσταση μεγαλώνει, το σχήμα τους γίνεται ελλειψοειδές και η διάμετρος των ινών αυξάνεται. Στα ίδια αποτελέσματα καταλήγουν και όταν αυξάνεται και η πυκνότητα του καθαρού φορτίου.



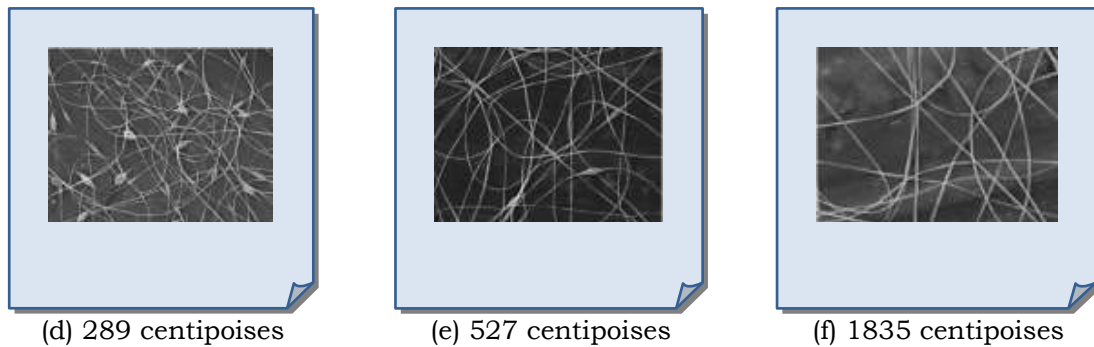
(a) 13 centipoises



(b) 32 centipoises



(c) 74 centipoises



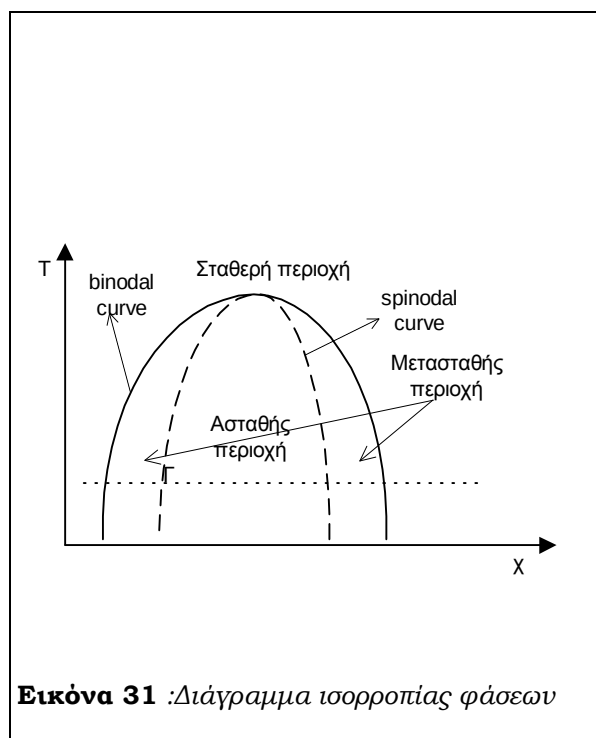
Εικόνα 30: Εικόνες από SEM για διάφορες τιμές συγκέντρωσης διαλύματος

5.3.2 Σχηματισμός πόρων στην επιφάνεια των ινών

Σε συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως φίλτρα, νανοσωλήνες και βιοϊατρικές εφαρμογές, είναι επιθυμητό να ελέγχεται όχι μόνο το μέγεθος αλλά και η μορφολογία των ινών που παράγονται με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης.

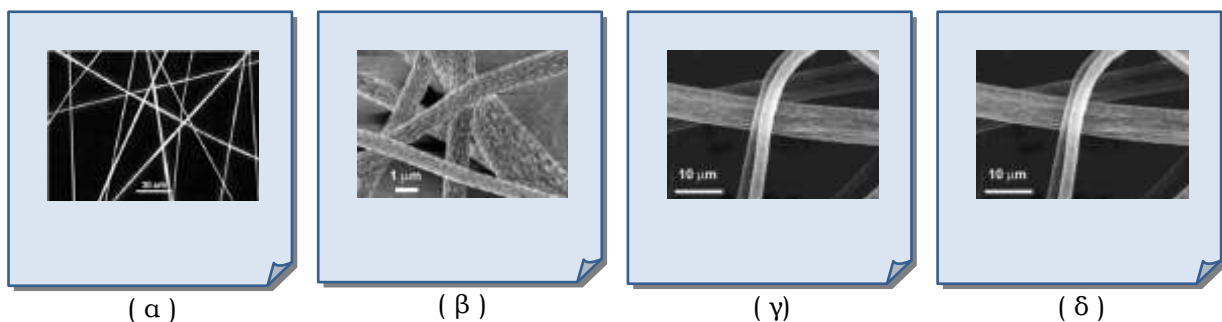
Με την ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι δυνατό να παραχθούν ίνες με πόρους, αρκεί οι λειτουργικές παράμετροι (δυναμικό, συγκέντρωση διαλύματος, θερμοκρασία κ.α) της μεθόδου και ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης να είναι οι κατάλληλοι. Η δημιουργία ή μη των πόρων οφείλεται στο είδος του διαχωρισμού που προκαλείται στο πολυμερικό διάλυμα από την εξάτμιση του διαλύτη (διαχωρισμός στη μετασταθή ή στην ασταθή περιοχή).

Στην ηλεκτροστατική ινοποίηση η παραγωγή ινών βασίζεται στην ταχεία εξάτμιση του διαλύτη. Το έγχυμα που δημιουργείται επιμηκύνεται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου. Το γεγονός αυτό οδηγεί στη δραματική αύξηση της επιφάνειάς του σε μικρό χρονικό διάστημα. Έτσι η εξάτμιση του διαλύτη διευκολύνεται και συνήθως συμβαίνει ταχύτατα με αποτέλεσμα το γρήγορο διαχωρισμό φάσεων. Ο διαχωρισμός σε φάσεις στην μετασταθή περιοχή εξελίσσεται αργά με εμπυρήνωση και ανάπτυξη σταγονιδίων



Εικόνα 31 : Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων

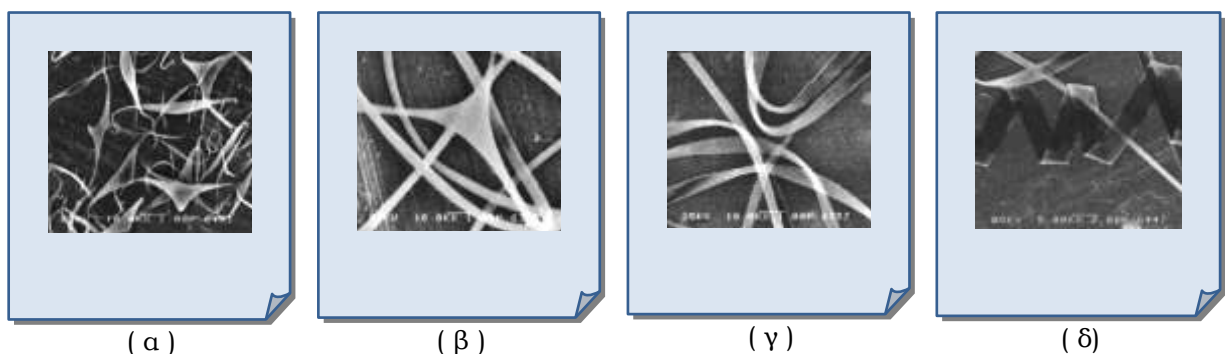
της μίας (ασυνεχούς) φάσης. Όμως, η γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη σε συνδυασμό με τους μεγάλους χρόνους που απαιτούνται για το διαχωρισμό στη μετασταθή περιοχή, τις περισσότερες φορές οδηγούν το σύστημα στην ασταθή περιοχή. Εκεί ο διαχωρισμός γίνεται ταχύτατα με συνέπεια τη δημιουργία δύο συνεχών φάσεων. Ωστόσο, η θερμοδυναμική ανάλυση του φαινομένου καθίσταται δύσκολη διότι η διεργασία εξελίσσεται σε μη θερμοδυναμική ισορροπία. Συνήθως δημιουργούνται ομοιόμορφες δομές με μακρόστενους πόρους κατά μήκος της ίνας. Η μορφολογία τους εξαρτάται από το είδος του διαχωρισμού που προκαλείται, ενώ η πορώδης δομή παγιώνεται λόγω κρυστάλλωσης ή υαλοποίησης του πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα ο Bogwitzki και συνεργάτες [2001a] πειραματίστηκαν στην ηλ.ιν των ινών του poly-L-lactide (PLLA) ελέγχοντας το πάχος και τις διαμέτρους σε εύρος από μερικά μικρόμετρα έως 100nm (εικόνα 32α). Εντούτοις, οι ίνες PLLA από διάλυμα δικλωρομεθανίου (διαλύτης υψηλής πίεσης ατμού), είχαν κανονική δομή πόρων (εικόνα 32β). Το μέσο μέγεθος πόρων ήταν της τάξεως των 100 nm στο πλάτος και των 250 nm στο μήκος με τον μακρύτερο άξονα να προσανατολίζεται κατά μήκος του άξονα των ινών. Θεωρήθηκε ότι αυτή η δομή διαμορφώνεται λόγω του γρήγορου διαχωρισμού φάσης κατά τη διάρκεια της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Η αντικατάσταση του δικλωρομεθανίου από διαλύτες με χαμηλότερη πίεση ατμού, όπως το χλωροφόρμιο, μείωσε την τάση για το σχηματισμό πόρων. Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται μέσω της ηλ.ιν. των άμορφων πολυμερών διαλυμάτων, όπως ο πολύ-άνθρακας (PC) και polyvinylcarbazole στο δικλωρομεθάνιο. Οι ίνες PC (εικόνα 32γ) είχαν πόρους κυκλικής μορφής και διαμέτρους της τάξης των 200 nm. Παρατηρήθηκαν κοιλότητες στην επιφάνεια των ινών αντί των πόρων που διεισδύουν στον πυρήνα της ίνας για τις ίνες polyvinylcarbazole (εικόνα 32δ). Οι κοιλότητες είχαν ελλειψοειδή μορφή, με τον μακρύτερο άξονά τους να προσανατολίζεται στην κατεύθυνση του άξονα των ινών.



Εικόνα 32: Εικόνες από SEM με (α) καθαρό PLLA, (β) PLLA σε dichloromethane, (γ) PC σε dichloromethane και (δ) polyvinylcarbazole σε dichloromethane

5.3.3 Επίπεδος και διακλαδισμένος σχηματισμός

Οι ίνες της ηλ.ιν. έχουν συνήθως κυκλική διατομή. Εντούτοις αναφέρθηκαν και ίνες με διαφορετικές μορφές διατομής. Παρατηρήθηκαν διακλαδισμένες ίνες, επίπεδες κορδέλες και ίνες που διαχωρίστηκαν κατά μήκος των μεγαλύτερων ινών. Οι ίνες που είχαν δομή κορδέλας ινοποιήθηκαν από ένα συνθετικό elastin-mimetic πολυμερές πεπτιδίο. Οι ίνες που διαμορφώθηκαν από διάλυμα 5% σε βάρος, ανεξάρτητα από το ποσοστό ροής μάζας, ήταν κοντές, κομματιασμένες και χαρακτηρίζονταν από ένα τρίγωνο ή μιας σπειροειδούς μορφής διακοσμημένης με χάντρες μορφολογία (εικόνα 33α). Οι μακριές ομοιόμορφες ίνες, με τη σπάνια εξαίρεση του διαχωρισμού ινών στα τρίγωνο-διαμορφωμένα σημεία διακλάδωσης, παρήχθησαν στις συγκεντρώσεις επάνω από 10 % σε βάρος (εικόνα 33β). Στις συγκεντρώσεις βάρους 15 και 20% παρατηρήθηκαν ίνες πεπλατυσμένες ή σε μορφή κορδέλας που εμφανίστηκαν περιστασιακά και έστριψαν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας περιστροφής και απόθεσης (εικόνα 33γ-δ).



Εικόνα 33: Εικόνες από SEM με (α) 5 wt % διάλυμα σε 200 $\mu\text{L}/\text{mL}$ ροή, (β) 10 wt % διάλυμα σε 150 $\mu\text{L}/\text{mL}$ ροή, (γ) 15 wt % διάλυμα σε 200 $\mu\text{L}/\text{mL}$ ροή και (δ) 20 wt % διάλυμα σε 50 $\mu\text{L}/\text{mL}$ ροή

Επιπλέον, ο Koombhongse και συνεργάτες [2001a], παρατήρησαν τη δημιουργία των διακλαδισμένων και επίπεδων όμοιων με κορδέλα ινών ως προϊόν των διάφορων πολυμερών διαλυμάτων, όπως poly-(methacrylate 2-hydroxethyl) (HEMA), polystyrene (PS), poly (vinylidene fluoride) (PVDF) και poly (ether imide) (PEI). Οι κορδέλες παρατηρήθηκαν ότι λυγίζουν συχνά με έναν κανονικό τρόπο (εικόνα 34), ως αποτέλεσμα της ηλεκτρικά καμπτικής αστάθειας ή πιο χαστικά (εικόνα 35) λόγω των δυνάμεων που εμφανίστηκαν τη στιγμή που η κορδέλα κτύπησε το συλλέκτη. Ο σχηματισμός μιας κρούστας στην υγρή επιφάνεια του εγχύματος, έγινε λόγω της γρήγορης διαλυτικής εξάτμισης και είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση μορφολογίας όμοιας με κορδέλα. Μερικές φορές, αυτή η κρούστα καλύπτει και το έγχυμα και τις

χάντρες. Κατά συνέπεια, όταν ο διαλύτης διέρρευσε από το εσωτερικό και το έγχυμα κατέρρευσε, η κρούστα στη χάντρα κατέρρευσε επίσης, σχηματίζοντας ένα δακτύλιο με μια μεμβράνη που κάλυψε την τρύπα (εικόνα 36). Σε μερικές σταγόνες, η κρούστα του εγχύματος καταρρέει σε πιο περίπλοκους τρόπους, σχηματίζοντας μια ζαρωμένη επιφάνεια (εικόνα 37).



Εικόνα 34

Οι κορδέλες παρατηρήθηκαν ότι λύγιζαν συχνά με έναν κανονικό τρόπο



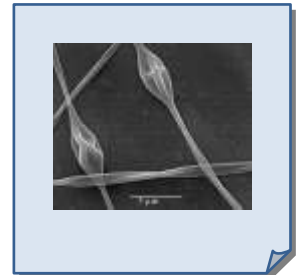
Εικόνα 35

Ηλεκτρικά καμπτική αστάθειας



Εικόνα 36

Δακτύλιος που δημιουργήθηκε από 12% HEMA σε μείγμα 50:50 ethanol/formic acid)



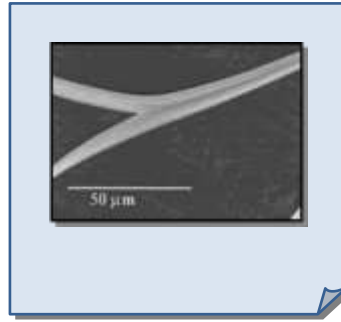
Εικόνα 37 Κόμβοι

από 8% PS σε μείγμα 50:50 toluene/DMF)

Τα φαινόμενα διακλάδωσης και χωρισμού του αρχικού εγχύματος, εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια της ηλ.ιν. διάφορων πολυμερών διαλυμάτων όπως HEMA, τα PS, PVDF και PEI, με συγκεντρώσεις βάρους περισσότερο από 10%. Η ισορροπία μεταξύ της επιφανειακής τάσης και των ηλεκτρικών δυνάμεων του εγχύματος θα μπορούσε να μετατοπιστεί έτσι ώστε η μορφή του εγχύματος να γίνει ασταθής. Έτσι το έγχυμα μπορεί να μειώσει την τοπική του φόρτιση ανά μονάδα επιφάνειας από την εκτίναξη των μικρότερων εγχυμάτων από την επιφάνεια του αρχικού εγχύματος, σχηματίζοντας τις διακλαδισμένες ίνες (εικόνα 38) ή από το χωρισμό του αρχικού εγχύματος σε δύο μικρότερα, σχηματίζοντας έτσι τις διαχωρισμένες ίνες (εικόνα 39). Η απλή δομή επίπεδων ινών που μοιάζουν με κορδέλα και είναι διαχωρισμένες και διακλαδισμένες, μπορούν να εμφανιστούν συγχρόνως και να διαμορφώσουν πιο περίπλοκες δομές (εικόνα 40). Μια τέτοια δομή θα μπορούσε να είναι μια διακλαδισμένη ίνα με μια ζαρωμένη επιφάνεια και στην αρχική και στην διακλαδισμένη ίνα. Το κάθετο τμήμα κατέρρευσε σε μια κορδέλα με δύο μικρούς σωλήνες οι οποίοι συνδέθηκαν με έναν ιστό, ενώ τα άλλα τμήματα κατέρρευσαν στις κορδέλες που ήταν επίπεδες στα ευθέα τμήματα και ζαρωμένες στις κάμψεις.



Εικόνα38: Διακλαδισμένη ίνα των 30% PS σε DMF



Εικόνα39: Διαχωρισμένες ίνα από το χωρισμό του αρχικού εγχύματος σε δύο μικρότερα με 20% HEMA σε αιθανόλη



Εικόνα40: Περίπλοκη δομή ίνας από 10% PEI σε hexafluoro-2-propanol

ΤΕΛΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Τα τελευταία χρόνια, οι εξελίξεις στον τομέα της ηλεκτροστατικής ινοποίησης έχουν αυξηθεί πολύ γρήγορα. Αυτό οφείλεται στις προσπάθειες πολλών ερευνητικών ομάδων καθώς η ηλ.ιν. έχει γίνει μια ελκυστική και μοναδική διαδικασία για τη δημιουργία συνεχών ινών. Οι ίνες έχουν πολλά πλεονεκτήματα όπως διαμέτρους που κυμαίνονται από μερικά νανόμετρα έως κάποια μικρά, μεγάλη ευελιξία, μεγάλο λόγος επιφάνειας προς όγκο, καλές μηχανικές ιδιότητες στην αξονική κατεύθυνση και είναι θεμελιώδης δομικές μονάδες ζωτικών συστημάτων. Επίσης έχουν και ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών (ιατρική, τεχνολογία πληροφοριών, συστήματα μεταφοράς και αποθήκευσης ενέργειας).

Αυτή η τεχνική έχει τραβήξει την προσοχή και έχει γίνει δημοφιλής τα τελευταία χρόνια, λόγω της σχετικής απλότητας με την οποία, μια μεγάλη ποικιλία από πολυμερή (φυσικά ή συνθετικά), κεραμικά και σύνθετα υλικά, μπορούν να ηλ.ιν. σε ένα ευρύ φάσμα ινωδών δομών. Τα υλικά αυτά είναι συνήθως σε μορφή διαλύματος (χρήση μεγάλης ποικιλίας διαλυτών) ή σε μορφή τήγματος και έχουν γίνει αναφορές για περισσότερα από 100 διαφορετικά υλικά, με το πιο μελετημένο πολυμερές να είναι το οξείδιο πολυαιθυλενίου (PEO). Η ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι μια απλή, γρήγορη και οικονομικώς αποδοτική μέθοδος. Επιπλέον απαιτείται ένας εντυπωσιακά απλός εξοπλισμός, για την επεξεργασία των νανοϊνών ηλ.ιν.. Οι παράμετροι του συστήματος που πρέπει να ελεγχθούν είναι οι ιδιότητες του διαλύματος ή του τήγματος, όπως ο δείκτης ιξώδους, η αγωγιμότητα, η επιφανειακή τάση, η διηλεκτρική σταθερά, η ελαστικότητα του διαλύτη, το μοριακό βάρος, η

κατανομή του μοριακού βάρους και η αρχιτεκτονική του πολυμερούς (διακλαδισμένο, γραμμικό κ.λπ.).

Η ηλεκτροστατική ινοποίηση χρησιμοποιεί την ηλεκτρικά παραγμένη κίνηση, για να νηματοποιήσει εξαιρετικά λεπτές ίνες. Η ηλεκτρικά καθοδηγούμενη καμπτική αστάθεια του jet, αυξάνει πάρα πολύ την επιμήκυνση του και οδηγεί αποτελεσματικά στην λέπτυνσή του, από τις πολύ μεγάλες αναλογίες, διευκολύνοντας την παραγωγή ινών μεγέθους νανομέτρων. Το προκύπτον προϊόν είναι ένας ιστός πολύ λεπτών ινών, που συλλέγονται στην επιφάνεια ενός γειωμένου στόχου. Οι ελεγχόμενοι παράμετροι της διαδικασίας είναι το εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο, η συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα, ο ρυθμός ροής υλικού, η απόσταση μεταξύ ακροφυσίου και συλλέκτη (απόσταση απόθεσης), ο χρόνος απόθεσης, η υδροστατική πίεση στη σύριγγα και το είδος του συλλέκτη. Τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων ινών η μικρή διάμετρος που κυμαίνεται μεταξύ 50 νανόμετρα έως 10 μικρά και η οποία αυξάνεται με την αύξηση του ιξώδους (συγκέντρωση διαλύματος) και του μοριακού βάρους, ενώ μειώνεται με την αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου, η μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο, το μικρό μέγεθος πόρων, η μεγάλη αναλογία μήκους προς διάμετρο, η ποικιλία στη μορφή της διατομής και στο μήκος και οι καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.

Συνοψίζοντας αναφέρουμε επιγραμματικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της τεχνικής της ηλ,ιν.. Τα πλεονεκτήματα είναι:

- Παραγωγή συνεχών ινών με διαμέτρους από αρκετά νανόμετρα σε μερικά μικρόμετρα, από μια πλούσια ποικιλία υλικών, με μοναδικά χαρακτηριστικά και ενδιαφέρουσες δομές
- Απλή, γρήγορη και οικονομικά αποδοτική μέθοδος παραγωγής ινών
- Εξοπλισμός απλός, χαμηλού κόστους και εύκολου χειρισμού

ενώ τα μειονεκτήματα είναι:

- Χαμηλός ρυθμός παραγωγής με τις υφιστάμενες συσκευές
- Ευρεία κατανομή της διαμέτρου
- Ανομοιομορφία μηχανικών ιδιοτήτων
- Δυσκολία στην αναπαραγωγή ινών με συγκεκριμένες ιδιότητες (π.χ. μηχανικές) και άλλα χαρακτηριστικά
- Δυσκολία πλήρους ελέγχου της διαδικασίας (μεγάλος αριθμός παραμέτρων)
- Εμφάνιση απροσδόκητων φαινομένων (π.χ. σχηματισμός σταγονιδίων ή πόρων στην επιφάνεια της ίνας, επίπεδων ή διακλαδισμένων ινών ...)

Παρόλο που η ηλεκτροστατική ινοποίηση ήταν γνωστή για περισσότερο από μισό αιώνα, η κατανόηση του μηχανισμού της διαδικασίας, οι παράμετροι που επηρεάζουν την ικανότητα νηματοποίησης ενός συγκεκριμένου υλικού και οι ιδιότητες των παραγμένων ινών, είναι ακόμα περιορισμένη. Η ηλεκτροστατική ινοποίηση στερείται ακόμα από τη λεπτομερή διαμόρφωση και την προσομοίωση, γεγονότα που είναι απαραίτητα για τη βαθύτερη κατανόηση της ανάπτυξης, τον έλεγχο και τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας. Απαιτείται μια πιο εκτενής έρευνα και ανάπτυξη στο μέλλον. Πολλές προκλήσεις υπάρχουν ακόμα στον τομέα της τεχνικής της ηλεκτροστατικής ινοποίησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ahn Y.C., Park S.K., Kim G.T., Hwang Y.J., Lee C.G., Shin H.S., Lee J.K., "Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers", *Current Applied Physics, In Press, Corrected Proof, Available online 11 August 2005*
- Bai J., Li Y., Yang S., Du J., Wang S., Zheng J., Wang Y., Yang Q., Chen X., Jing X., "A simple and effective route for the preparation of poly(vinylalcohol) (PVA) nanofibers containing gold nanoparticles by electrospinning method", *Solid State Communications*, Volume 141, Issue 5, 2007, Pages 292-295
- Bailey A.G., "Electrostatic Spraying of Liquids", John Wiley, New York, 1988
- Baumgarten P.K., "Electrostatic spinning of acrylic microfibers", *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 36, Issue 1, 1971, Pages 71-79
- Bergshoef M.M., Vancso G.J., "Transparent nanocomposites with ultrathin, electrospun nylon-4,6 fiber reinforcement", *Advanced Materials*, Volume 11, Issue 16, 1999, Pages 1362-1365
- Bhattacharai N., Cha D.I., Bhattacharai S.R., Khil M.S., Kim H.Y., "Biodegradable Electrospun Mat: Novel Block Copolymer of Poly (p-dioxanone-co-L-lactide)-block-poly(ethylene glycol) ", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Volume 41, Issue 16, 2003, Pages 1955-1964
- Bhattacharai S.R., Bhattacharai N., Yi H.K., Hwang P.H., Cha D.I., Kim H.Y., "Novel biodegradable electrospun membrane: scaffold for tissue engineering", *Biomaterials*, Volume 25, Issue 13, 2004, Pages 2595-2602
- Bognitzki M., Czado W., Frese T., Schaper A., Hellwig M., Steinhart M., Greiner A., Wendorff J.H., "Nanostructured Fibers via Electrospinning", *Advance Materials*, Volume 13, Issue 1, 2001a, Pages 70-72
- Bognitzki M., Hou H., Ishaque M., Frese T., Hellwig M., Schwarte C., Schaper A., Wendorff J.H., Greiner A., "Polymer, Metal, and Hybrid Nano- and Mesotubes by Coating Degradable Polymer Template Fibers (TUFT Process)", *Advance Materials*, Volume 12, Issue 9, 2000, Pages 637-640
- Boland E.D., Wnek G.E., Simpson D.G., Pawlowski K.J., Bowlin G.L., "Tailoring tissue engineering scaffolds using electrostatic processing

- techniques: A study of poly(glycolic acid) electrospinning", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, Volume 38, Issue 12, 2001, Pages 1231-1243
- Bornat A., "Electrostatic spinning of tubular products", US patent 4,323,525, 1982
- Bose G.M., "Recheres sur la cause et sur la veritable theorie del'electricite", Wittenberg, 1745
- Buchko C.J., Chen L.C., Shen Y., Martin D.C., "Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films", *Polymer*, Volume 40, Issue 26, 1999, Pages 7397-7407
- Buchko C.J., Kozloff K.M., Martin D.C., "Surface characterization of porous of porous biocompatible protein polymer thin films", *Biomaterials*, Volume 22, Issue 11, 2001, Pages 1289-1300
- Casper C.L., Stephens J.S., Tassi N.G., Chase D.B., Rabolt J.F., "Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process", *Macromolecules*, Volume 37, Issue 2, 2004, Pages 573-578
- Chakarvarti S.K., Vetter J., "Template synthesis - a membrane based technology for generation of nano-/micro materials: a review", *Radiation Measurements*, Volume 29, Issue 2, 1998, Pages 149-159
- Cheruvally G, Kim J.K., Choi J.W., Ahn J.H., Shin Y.J., Manuel J., Raghavan P., Kim K.W., Ahn H.J., Choi D.S., Song C.E., "Electrospun polymer membrane activated with room temperature ionic liquid: Novel polymer electrolytes for lithium batteries", *Journal of Power Sources*, Volume 172, Issue 2, 2007, Pages 863-869
- Choi J.S., Lee S.W., Jeong L., Bae S.H., Min B.M., Youk J.H., Park W.H., "Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly(3 - hydroxybutyrate - co - 3 - hydroxyvalerate)", *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 34, Issue 4, 2004a, Pages 249-256
- Choi S.S., Lee Y.S., Joo C.W., Lee S.G., Park J.K., Han K.S., "Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator", *Electrochimica Acta*, Volume 50, Issues 2-3, 2004b, Pages 339-343

- Choi S.W., Jo S.M., Lee W.S., Kim Y.R., "An electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications", *Advanced Materials*, Volume 15, Issue 23, 2003, Pages 2027-2032
- Czaplewski D.A., Kameoka J., Mathers R., Coates G.W., Craighead H.G., "Nanofluidic channels with elliptical cross sections formed using a nonlithographic process", *Applied Physics Letters*, Volume 83, Issue 23, 2003, Pages 4836-4838
- Deitzel J.M., Kleinmeyer J., Harris D., Beck Tan N.C., "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles", *Polymer*, Volume 42, Issue 1, 2001b, Pages 261-272
- Deitzel J.M., Kleinmeyer J.D., Hirvonen J.K., Beck Tan N.C., "Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers", *Polymer*, Volume 42, Issue 19, 2001a, Pages 8163-8170
- Deitzel J.M., Kosik W., McKnight S.H., Beck Tan N.C., DeSimone J.M., Crette S., "Electrospinning of polymer nanofibers with specific surface chemistry", *Polymer*, Volume 43, Issue 3, 2002, Pages 1025-1029
- Demir M.M., Gulgun M.A., Menciloglu Y.Z., "Palladium Nanoparticles by Electrospinning from Poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)-PdCl₂ Solutions. Relations between Preparation Conditions, Particle Size, and Catalytic Activity", *Macromolecules*, Volume 37, Issue 5, 2004 Pages 1787-1792
- Demir M.M., Yilgor I., Yilgor E., Erman B., "Electrospinning of polyurethane fibers", *Polymer*, Volume 43, Issue 11, 2002, Pages 3303-3309
- Dharmaraj N., Kim C.H., Kim H.Y., "Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ nanofibres by electrospinning", *Materials Letters*, Volume 59, Issue 24-25, 2005, Pages 3085-3089
- Dharmaraj N., Park H.C., Kim C.H., Viswanathamurthi P., Kim H.Y., "Nanometer sized tantalum pentoxide fibers prepared by electrospinning", *Materials Research Bulletin*, Volume 41, Issue 3, 2006, Pages 612-619
- Ding B., Kim H., Kim C., Khil M., Park S., "Morphology and crystalline phase study of electrospun TiO₂-SiO₂ nanofibres", *Nanotechnology*, Volume 14, Issue 5, 2003, Pages 532-537

- Ding B., Kim H.Y., Lee S.C., Shao C.L., Lee D.R., Park S.J., Kwag G.B., Choi K.J., "Preparation and characterization of a nanoscale poly(vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Volume 40, Issue 13, 2002, Pages 1261-1268
- Doshi J. and Reneker D.H., "Electrospinning process and applications of electrospun fibers", *Journal of Electrostatics*, Volume 35, Issues 2-3, 1995, Pages 151-160
- Drew C., Wang X., Senecal K., Schreuder-Gibson H., He J., Kumar J., Samuelson L.A., "Electrospun photovoltaic cells", *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry*, Volume 39A, Issue 10, 2002, Pages 1085-1094
- Drozin G.V., "The electrical dispersion of liquids as aerosols", *Journal of Colloid Science*, Volume 10, Issue 2, 1955, Pages 158-164
- Fan Y-Y., Cheng H-M., Wei Y-L., Su G., Shen Z-H., "The influence of preparation parameters on the mass production of vapor-grown carbon nanofibers", *Carbon*, Volume 38, Issue 6, 2000, Pages 789-795
- Fang X., Reneker D.H., "DNA fibers by electrospinning", *Journal of macromolecular science: Part B Physics*, Volume 36, Issue 2, 1997 Pages 169-173
- Feng J.J., "Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Volume 116, Issue 1, 2003, Pages 55-70
- Feng J.J., "The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning", *Physics of Fluids*, Volume 14, Issue 11, 2002, Pages 3912-3926
- Fine J., De Tora S.A., "Method of producing fibrous structure", US patent 4,223,101, 1980
- Fong H., Chun I., Reneker D.H., "Beaded nanofibers formed during electrospinning", *Polymer*, Volume 40, Issue 16, 1999a, Pages 4585-4592
- Fong H., Reneker D.H., "Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Volume 37, Issue 24, 1999b, Pages 3488-3493

- Formhals A., "Artificial thread and method of producing same", US patent 2,187,306, 1940
- Formhals A., "Method and apparatus for spinning", US patent 2,160,962, 1939
- Formhals A., "Process and apparatus for preparing artificial threads", US patent 1,975,504, 1934
- Formhals A., "Production of artificial fibers from fiber forming liquids", US patent 2,323,025, 1943
- Frenot A., Chronakis I.S., "Polymer nanofibers assembled by electrospinning", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Volume 8, Issue 1, 2003, Pages 64-75
- Fridrikh S.V., Yu J.H., Brenner M.P., Rutledge G.C., "Controlling the fiber diameter during electrospinning", *Physical Review Letters*, Volume 90, Issue 14, 2003, Pages 144502/1-4
- Gibson P., Schreuder-Gibson H., Rivin D., "Transport properties of porous membranes based electrospun nanofibers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 187-188, 2001, Pages 469-481
- Gibson P.W., Schreuder-Gibson H.I., Rivin D., "Electrospun Fiber Mats: Transport properties", *AIChE Journal*, Volume 45, Issue 1, 1999, Pages 190-195
- Gouma P.I., "Nanostructured polymorphic oxides for advanced chemosensors", *Reviews on Advanced Materials Science*, Volume 5, Issue 2, 2003, Pages 147-154
- Grafe T.H., Graham K.M., "Nanofiber Webs from Electrospinning", Donaldson Company Inc., Available from: <http://www.donaldson.com/en/filtermedia/support/datalibrary/003321.pdf>
- Guignard C., "Device for forming a non-woven product from a fluid dielectric substance and process", US patent 4,287,139, 1981
- Guignard C., "Process for the manufacture of a plurality of filaments", US patent 4,230,650, 1980
- Hajra M.G., Mehta k., Chase G.G., "Effects of humidity, temperature, and nanofibers on drop coalescence in glass fiber media", *Separation and Purification Technology*, Volume 30, Issue 1, 2003, Pages 79-88

- Han D., Gouma P.I., "Electrospun bioscaffolds that mimic the topology of extracellular matrix", *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, Volume 2, Issue 1, 2006, Pages 37-41
- Hartgerink J.D., Beniash E., Stupp S.I., "Self-Assembly and Mineralization of Peptide-Amphiphile Nanofibers", *Science*, Volume 294, Issue 5547, 2001, Pages 1684-1688
- He J.H., Liu H.M., "Variational approach to nonlinear problems and a review on mathematical model of electrospinning", *Nonlinear Analysis*, Volume 63, Issue 5-7, 2005a, Pages e919-e929
- He J.H., Wu Y., Zuo W.W., "Critical length of straight jet in electrospinning", *Polymer*, Volume 46, Issue 26, 2005b, Pages 12637-12640
- Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenner, M.P., "Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory", *Physics of Fluids*, Volume 13, Issue 8, 2001a, Pages 2201-2220
- Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenner, M.P., "Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications", *Physics of Fluids*, Volume 13, Issue 8, 2001b, Pages 2221-2236
- Hou H., Jun Z., Reuning A., Schaper A., Wendorff J.H., Greiner A., "Poly(*p*-xylylene) nanotubes by coating and removal of ultrathin polymer template fibers", *Macromolecules*, Volume 35, Issue 7, 2002, Pages 2429-2431
- Huang L., McMillan R.A., Apkarian R.P., Pourdeyhimi B., Conticello V.P., Chaikof E.L., "Generation of Synthetic Elastin-Mimetic Small Diameter Fibers and Fiber Networks", *Macromolecules*, Volume 33, Issue 8, 2000, Pages 2989-2997
- Huang L., Nagapudi K., Apkarian P.R., Chaikof E.L., "Engineered collagen - PEO nanofibers and fabrics", *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, Volume 12, Issue 9, 2001a, Pages 979-993
- Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S., "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", *Composites Science and Technology*, Volume 63, Issue 15, 2003, Pages 2223-2253
- Huang Z.-M., Zhang Y.Z., Ramakrishna S., Lim C.T., "Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers", *Polymer*, Volume 45, Issue 15, 2004 Pages 5361-5368

- Inai R., Kotaki M., Ramakrishna S., "Structure and properties of electrospun PLLA single nanofibres", *Nanotechnology*, Volume 16, Issue 2, 2005, Pages 208-213
- Isakoff L., "Apparatus and process", US patent 3,593,074, 1971
- Jaeger R., Bergshoeff M.M., Martin I Batlle C., Schonherr H., Vancso G.J., "Electrospinning of ultra-thin polymer fibers", *Macromolecular Symposia*, Volume 127, Issue , 1998, Pages 141-150
- Jaeger R., Schonherr H., Vancso G.J., "Chain packing in electro-spun poly(ethylene oxide) visualized by atomic force microscopy", *Macromolecules*, Volume 29, Issue 23, 1996, Pages 7634-7636
- Jia H., Zhy G., Vugrinovich B., Kataphinan W., Reneker D.H., Wang P., "Enzyme-carrying polymeric nanofibers prepared via electrospinning for use as unique biocatalysts", *Biotechnology Progress*, Volume 18, Issue 5, 2002, Pages 1027-1032
- Jin H.J., Chen J., Karageorgiou V., Altman G.H., Kaplan D.L., "Human bone marrow stromal cell responses on electrospun silk fibroin mats", *Biomaterials*, Volume 25, Issue 6, 2004, Pages 1039-1047
- Kataphinan W., Dabney S., Smith D., Reneker D., "Fabrication of electrospun and encapsulation into polymer nanofibers", *Book of Abstracts*, In: *New Frontiers in Fiber Science*, Spring Meeting 2001, Available (May 2007) from: http://www.tx.ncsu.edu/jtatm/volume1specialissue/posters/posters_part2.pdf.
- Kataphinan W., Teye-Mensah R., Evans E.A., Ramsier R.D., Reneker D.H., Smith D.J., "High-temperature fiber matrices: Electrospinning and rare-earth modification", *Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Volume 21, Issue 4, 2003, Pages 1574-1578
- Kenawy E.-R., Bowlin G.L., Mansfield K., Layman J., Simpson D.G., Sanders E.H., Wnek G.E., "Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic acid), and a blend", *Journal of Controlled Release*, Volume 81, Issue 1-2, 2002b, Pages 57-64

- Kenawy E.-R., Abdel-Fattah Y.R., "Antimicrobial Properties of Modified and Electrospun Poly(vinyl phenol)", *Macromolecular Bioscience*, Volume 2, Issue 6, 2002a, Pages 261-266
- Kenawy E.-R., Layman J.M., Watkins J.R., Bowlin G.L., Matthews J.A., Simpson D.G., Wnek G.E., "Electrospinning of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) fibers", *Biomaterials*, Volume 24, Issue 6, 2003 Pages 907 - 913
- Khil M.-S., Cha D.-I., Kim H.-Y., Kim I.-S., Bhattarai N., "Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing", *Journal of biomedical materials research Part B: Applied Biomaterials*, Volume 67B, Issue 2, 2003, Pages 675-679
- Khil M.S., Kim H.Y., Kim M.S., Park S.Y., Lee D.-R., "Nanofibrous mats of poly(trimethylene terephthalate) via electrospinning", *Polymer*, Volume 45, Issue 1, 2004, Pages 295-301
- Kim C., "Electrochemical characterization of electrospun activated carbon nanofibres as an electrode in supercapacitors", *Journal of Power Sources*, Volume 142, Issues 1-2, 2005, Pages 382-388
- Kim C., Choi Y.O., Lee W.J., Yang K.S., "Supercapacitor performances of activated carbon fiber webs prepared by electrospinning of PMDA-ODA poly(amic acid) solutions", *Electrochimica Acta*, Volume 50, Issues 2-3, 2004c, Pages 883-887
- Kim C., Park S.H., Lee W.J., Yang K.S., "Characteristics of supercapacitor electrodes of PBI-based carbon nanofiber web prepared by electrospinning", *Electrochimica Acta*, Volume 50, Issues 2-3, 2004b, Pages 877-881
- Kim C., Yang K.S., "Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning", *Applied Physics Letters*, Volume 83, Issue 6, 2003, Pages 1216-1218
- Kim J.R., Choi S.W., Jo S.M., Lee W.S., Kim B.C., "Electrospun PVdF-based fibrous polymer electrolytes for lithium ion polymer batteries", *Electrochimica Acta*, Volume 50, Issue 1, 2004d, Pages 69-75
- Kim J.-S., Reneker D.H., "Mechanical properties of composites using ultrafine electrospun fibers", *Polymer Composites*, Volume 20, Issue 1, 1999a, Pages 124-131
- Kim J.-S., Reneker D.H., "Polybenzimidazole nanofibers produced by electrospinning", *Polymer Engineering and Science*, Volume 39, Issue 5, 1999b, Pages 849-854

- Kim S.J., Shin K.M., Kim S.I., "The effect of electric current on the processing of nanofibers formed from poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)", *Scripta Materialia*, Volume 51, Issue 1, 2004, Pages 31-35
- Ko F.K., Ali A., Gogotsi Y., Yang G., Li C., Willis P., "Carbon nanotube based nanocomposite fibrils by electrospinning", Books of Abstracts, The Fiber Society Fall Technical Meeting, 2002, Available (February 2007) from:
http://www.thefibersociety.org/Past_Meetings/2002_Conferences/fall/presentation_abstracts_fiber_society_fall_2002.pdf
- Koombhongse S., Liu W., Reneker D.H., "Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Volume 39, Issue 21, 2001a, Pages 2598-2606
- Koombhongse S., Reneker D.H., "Branched and split fiber from electrospinning process", Book of Abstracts, In: New Frontiers in Fiber Science, Spring Meeting 2001, Available (May 2007) from:
http://www.tx.ncsu.edu/jtatm/volume1specialissue/posters/posters_part1.pdf
- Koski A., Yim K., Shivkumar S., "Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning", *Materials Letters*, Volume 58, Issues 3-4, 2004, Pages 493-497
- Kowalewski T.A., Blonski S., Barral S., "Experiments and modelling of electrospinning process", *Bulletin of the Polish Academy of Sciences-Technical Sciences*, Volume 53, Issue 4, 2005, Pages 385-394
- Kwoun S.J., Lec R.M., "A novel polymer nanofiber interface for chemical sensor applications", *IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition*, 2000, Pages 52-57
- Kwoun S.J., Lec R.M., Han B., Ko F.K., "Polymer nanofiber thin films for biosensor applications", *Proceedings of the IEEE 27th Annual Northeast Bioengineering Conference*, 2001, Pages 9-10
- Larrondo L., Manley R.S.J., "Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Volume 19, Issue 6, 1981a, Pages 909-920
- Larrondo L., Manley R.S.J., "Electrostatic fiber spinning from polymer melts. II. Examination of the flow field in an electrically driven jet", *Journal of*

Polymer Science: Polymer Physics Edition, Volume 19, Issue 6, 1981b, Pages 921–932

Larrondo L., Manley R.S.J., "Electrostatic fiber spinning from polymer melts. III. Electrostatic deformation of a pendant drop of polymer melt", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Volume 19, Issue 6, 1981c, Pages 933–940

Lee K.H., Kim H.Y., Khil M.S., Rab Y.M., Lee D.R., "Characterization of nano-structured poly(ϵ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning", *Polymer*, Volume 44, Issue 4, 2003a, Pages 1287-1294

Lee K.H., Kim H.Y., La Y.M., Lee D.R., Sung N.H., "Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Volume 40, Issue 19, 2002, Pages 2259-2268

Li D., Xia Y., "Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?", *Advance Materials*, Volume 16, Issue 14, 2004, Pages 1151-1170

Li M., Guo Y., Wei Y., MacDiarmid A.G., Lelkes P.I., "Electrospinning polyaniline-contained gelatin nanofibers for tissue engineering applications", *Biomaterials*, Volume 27, Issue 13, 2006, Pages 2705-2715

Li W.-J., Laurencin C.T., Caterson E.J., Tuan R.S., Ko F.K., "Electrospun nanofibrous structure: A novel scaffold for tissue engineering", *Journal of Biomedical Materials Research*, Volume 60, Issue 4, 2002, Pages 613-621

Liu H., Hsieh Y.-L., "Surface methacrylation and graft copolymerization of ultrafine cellulose fibers", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Volume 41, Issue 9, 2003, Pages 953-964

Liu H., Hsieh Y.-L., "Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Volume 40, Issue 18, 2002, Pages 2119-2129

Liu H., Kameoka J., Czaplewski D.A., Craighead H.G., "Polymeric nanowire chemical sensor", *Nano Letters*, Volume 4, Issue 4, 2004, Pages 671-675

- Luoh R., Hahn H.T, "Electrospun nanocomposite fiber mats as gas sensors", *Composites Science and Technology*, Volume 66, Issue 14, 2006, Pages 2436-2441
- Madhugiri S., Zhou W., Ferraris J.P., Balkus K.J.Jr., "Electrospun mesoporous molecular sieve fibers", *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 63, Issue 1-3, 2003, Pages 75-84
- Martin G.E., Cockshott I.D., "Fibrillar product of electrostatically spun organic material", US patent 4,043,331, 1977
- Martin G.E., Cockshott I.D., Fildes F.J.T., "Fibrillar lining for prosthetic device", US patent 4,044,404, 1977
- Matthews J.A, Wnek G.E., Simpson D.G., Bowlin G.L., "Electrospinning of Collagen Nanofibers", *Biomacromolecules*, Volume 3, Issue 2, 2002, Pages 232-238
- McKee M.G., Wilkes G.L., Colby R.H., Long T.E., "Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters", *Macromolecules*, Volume 37, Issue 5, 2004, Pages 1760-1767
- Megelski S., Stephens J.S., Chase D.B., Rabolt J.F., "Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers", *Macromolecules*, Volume 35, Issue 22, 2002, Pages 8456-8466
- Min B.-M., Lee G., Kim S.H., Nam Y.S., Lee T.S., Park W.H., "Electrospinning of silk fibroin nanofibers and its effect on the adhesion and spreading of normal human keratinocytes and fibroblasts in vitro", *Biomaterials*, Volume 25, Issue 7-8, 2004, Pages 1289-1297
- Mo X.M., Xu C.Y., Kotaki M., Ramakrishna S., " Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation", *Biomaterials*, Volume 25, Issue 10, 2004, Pages 1883-1890
- Norris I.D., Shaker M.M., Ko F.K., MacDiarmid A.G., "Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline-polyethylene oxide blends", *Synthetic Metals*, Volume 114, Issue 2, 2000 Pages 109-114
- Ohgo K., Zhao C., Kobayashi M., Asakura T., "Preparation of non-woven nanofibers of Bombyx mori silk, Samia cynthia ricini silk and

recombinant hybrid silk with electrospinning method",
Polymer, Volume 44, Issue 3, 2003, Pages 841-846

Ondarcuhu T., Joachim C., "Drawing a single nanofibre over hundreds of microns", *Europhysics Letters*, Volume 42, Issues 2, 1998, Pages 215-220

Pedicini A., Farris R.J., "Mechanical behavior of electrospun polyurethane",
Polymer, Volume 44, Issue 22, 2003, Pages 6857-6862

Pedicini A., Farris R.J., "Thermally induced color change in electrospun fiber mats", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Volume 42, Issue 5, 2004 Pages 752 – 757

Pinto N.J., Carrion P., Quinones J.X., "Electroless deposition of nickel on electrospun fibers of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid doped polyaniline", *Materials Science and Engineering A*, Volume 366, Issue 1, 2004, Pages 1-5

Pinto N.J., Johnson, Jr. A.T., MacDiarmid A.G., Mueller C.H., Theofylaktos N., Robinson D.C., Miranda F.A., "Electrospun polyaniline/polyethylene oxide nanofiber field-effect transistor", *Applied Physics Letters*, Volume 83, Issue 20, 2003, Pages 4244-4246

Rangkupan R., Reneker D.H., "Development of electrospinning from molten polymers in vacuum", Book of Abstracts, In: New frontiers in fiber science, Spring Meeting 2001. Available (May 2007) from:

http://www.tx.ncsu.edu/jtatm/volume1specialissue/posters/posters_part1.pdf

Rayleigh L., "On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity", *London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Volume 44, 1882, Pages 184–186

Reneker D.H. and Chun I., "Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning", *Nanotechnology*, Volume 7, Issue 3, 1996, Pages 216–223

Reneker D.H., Yarin A.L., Fong H., Koombhongse S., "Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in

electrospinning", *Journal of Applied Physics*, Volume 87, Issue 9, 2000, Pages 4531-4547

Rho K.S., Jeong L., Lee G., Seo B.-M., Park Y.J., Hong S.-D., Roh S., Cho J.J., Park W.H., Min B.-M., "Electrospinning of collagen nanofibers: Effects on the behavior of normal human keratinocytes and early-stage wound healing", *Biomaterials*, Volume 27, Issue 8, 2006, Pages 1452 -1461

Rocco M.C., William R.S., Alivisatos P., "Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report", *National Science and technology Council*, 1999

Sawicka K., Gouma P., Simon S., "Electrospun biocomposite nanofibers for urea biosensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 108, Issue 1-2, 2005, Pages 585-588

Schreuder-Gibson H., Gibson P., Senecal K., Sennett M., Walker J., Yeomans W., Ziegler D., Tsai P.P., "Protective textile materials based on electrospun nanofibers", *Journal of Advanced Materials*, Volume 34, Issue 3, 2002, Pages 44-55

Schreuder-Gibson H., Gibson P., Senecal K., Sennett M., Walker J., Yeomans W., Ziegler D., Tsai P.P., "Protective textile materials based on electrospun nanofibers", *Journal of Advanced Materials*, Volume 34, Issue 3, 2002, Pages 44-55

Sen R., Zhao B., Perea D., Itkis M.E., Hu H., Love J., Bekyarova E., Haddon R.C., "Preparation of single-walled carbon nanotube reinforced polystyrene and polyurethane nanofibers and membranes by electrospinning", *Nanoletters*, Volume 4, Issue 3, 2004, Pages 459-464

Senecal K.J., Ziegler D.P., He J., Mosurkal R., Schreuder-Gibson H., Samuelson L.A., " Photoelectric response from nanofibrous membranes", *Organic Optoelectronic Materials, Processing and devices. Symposium: Materials Research Society Symposium - Proceedings*, Volume 708, 2002, Pages 285-289

Shin C., Chase G.G., Reneker D.H., "Recycled expanded polystyrene nanofibers applied in filter media", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 262, Issues 1-3, 2005, Pages 211-215

Shin Y.M., Hohman M.M., Brenner M.P., Rutledge G.C., "Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers", *Applied Physics Letters*, Volume 78, Issue 8, 2001a, Pages 1149-1151

Shin Y.M., Hohman M.M., Brenner M.P., Rutledge G.C., "Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities", *Polymer*, Volume 42, Issue 25, 2001b, Pages 9955-9967

- Simm W., "Apparatus for the production of filters by electrostatic fiber spinning", US patent 3,994,258, 1976
- Simm W., Gosling C., Bonart R., Falkai V.B., "Filter made of electrostatically spun fibres", US patent 4,069,026, 1978
- Simons H.L., US patent 3,280,229, 1966
- Smith D., Reneker D., Kataphinan W., Dabney S., "Electrospun skin masks and used thereof", WO/2001/026610, 2001
- Smith D.J., "Electrospun fibers and an apparatus therefor", US patent 6,753,454, 2004
- Son W.K., Youk J.H., Lee T.S., Park W.H., "The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers", Polymer, Volume 45, Issue 9, 2004a, Pages 2959-2966
- Song M.Y., Ahn Y.R., Jo S.M., Kim D.Y., Ahn J-P., "TiO₂ single-crystalline nanorod electrode for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells", Applied Physics Letters, 2005b, Volume 87, Issue 11, 2005b, 113113/1-3
- Song M.Y., Kim D.K., Ihn K.J., Jo S.M., Kim D.Y., "Electrospun TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells", Nanotechnology, Volume 15, Issue 12, 2004, Pages 1861-1865
- Song M.Y., Kim D.K., Ihn K.J., Jo S.M., Kim D.Y., "Enhancement of the photocurrent generation in dye-sensitized solar cell based on electrospun TiO₂ electrode by surface treatment", Synthetic Metals, Volume 155, Issue 3, 2005c, Pages 635-638
- Song M.Y., Kim D.K., Ihn K.J., Jo S.M., Kim D.Y., "New application of electrospun TiO₂ electrode to solid-state dye-sensitized solar cells", Synthetic Metals, Volume 153, Issue 1-3, 2005a, Pages 77-80
- Spivak A.F., Dzenis Y.A., "Asymptotic decay of radius of a weakly conductive viscous jet in an external electric field", Applied Physics Letters, Volume 73, Issue 21, 1998, Pages 3067-3069
- Spivak A.F., Dzenis Y.A., Reneker D.H., "A model of steady state jet in the electrospinning process", Mechanics Research Communications, Volume 27, Issue 1, 2000, Pages 37-42
- Srinivasan G., Reneker D.H., "Structure and morphology of small diameter electrospun aramid fibers", Polymer International, Volume 36, Issue 2, 1995, Pages 195-201

- Subbiah T., Bhat G.S., Tock R.W., Parameswaran S., Ramkumar S.S., "Electrospinning of Nanofibers", *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 96, Issue 2, 2005, Pages 557-569
- Tan E.P.S., Ng S.Y., Lim C.T., "Tensile testing of a single ultrafine polymeric fiber", *Biomaterials*, Volume 26, Issue 13, 2005, Pages 1453-1456
- Taylor G., "Disintegration of water drops in an electric field", *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, Volume 280, Issue 1382, 1964, Pages 383-397
- Taylor G., "Electrically driven jets", *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, Volume 313, Issue 1515, 1969, Pages 453-475
- Taylor G., "Studies in Electrohydrodynamics. I. The Circulation Produced in a Drop by Electrical Field", *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, Volume 291, Issue 1425, 1966, Pages 159-166
- Teo W.E., Ramakrishna S., "A review on electrospinning design and nanofibre assemblies", *Nanotechnology*, Volume 17, Issue 14, 2006, Pages R89-R106
- Theopisti Christoforou «Modeling and Simulation of the Electrospinning Technique» Department of Mechanical & Manufacturing Engineering University of Cyprus Nicosia, May 2007
- Tomer V., Teye-Mensah R., Tokash J.C., Stojilovic N., Kataphinan W., Evans E.A., Chase G.G, Ramsier R.D., Smith D.J., Reneker D.H., "Selective emitters for thermophotovoltaics: erbia-modified electrospun titania nanofibers", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Volume 85, Issue 4, 2005, Pages 477-488
- Tsai P.P., Schreuder-Gibson H., Gibson P., "Different electrostatic methods for making electret filters", *Journal of Electrostatics*, Volume 54, Issue 3-4, 2002, Pages 333-341
- Van De Witte P., Dijkstra P.J., Van De Berg J.W.A., Feijen J., "Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation", *Journal of Membrane Science*, Volume 117, Issue 1-2, 1996, Pages 1-31
- Vonnegut B. and Neubauer R.L., "Production of monodisperse liquid particles by electrical atomization", *Journal of Colloid Science*, Volume 7, Issue 6, 1952, Pages 616-622
- Wang X., Drew C., Lee S.-H., Senecal K.J., Kumar J., Samuelson L.A., "Electrospun nanofibrous membranes for highly sensitive optical sensors", *Nano Letters*, Volume 2, Issue 11, 2002, Pages 1273-1275

- Wang X., Kim Y.G., Drew C., Ku B.C., Kumar J., Samuelson L.A., "Electrostatic assembly of conjugated polymer thin layers on electrospun nanofibrous membranes for biosensors", *Nano Letters*, Volume 4, Issue 2, 2004b, Pages 331-334
- Wang X., Lee S.-H., Drew C., Senecal K.J., Kumar J., Samuelson L.A., "Highly sensitive optical sensors using electrospun polymeric nanofibrous membranes", *Organic Optoelectronic Materials, Processing and Devices. Symposium (Materials Research Society Symposium Proceedings Vol.708)*, 2002b, Pages 397-402
- Wang Y., Santiago-Aviles J.J., "Synthesis of lead zirconate titanate nanofibres and the Fourier-transform infrared characterization of their metallo-organic decomposition process", *Nanotechnology*, Volume 15, Issue 1, 2004a, Pages 32-36
- Warner S.B., Buer A., Grimler M., Ugbole S.C., Rutledge G.C., Shin M.Y., "A fundamental investigation of the formation and properties of electrospun fibers", In: 1999 Annual Report (M98-D01), National Textile Center, 1999. Available from:
<http://www.ntcresearch.org/pdf-rpts/AnRp99/M98-D01.pdf>
- Xie J., Hsieh Y.-L., "Ultra-high surface fibrous membranes from electrospinning of natural proteins: casein and lipase enzyme", *Journal of Materials Science*, Volume 38, Issue 10, 2003, Pages 2125-2133
- Xu C.Y., Inai R., Kotaki M., Ramakrishna S., "Aligned biodegradable nanofibrous structure: a potential scaffold for blood vessel engineering", *Biomaterials*, Volume 25, Issue 5, 2004, Pages 877-886
- Yarin A.L., Koombhongse S., Reneker D.H., "Bending instability in electrospinning of nanofibers", *Journal of Applied Physics*, Volume 89, Issue 5, 2001, Pages 3018-3026
- Yarin A.L., Koombhongse S., Reneker D.H., "Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers", *Journal of Applied Physics*, Volume 90, Issue 9, 2001b, Pages 4836-4846
- Yoon K., Kim K., Wang X., Fang D., Hsiao B.S., Chu B., "High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating", *Polymer*, Volume 47, Issue 7, 2006, Pages 2434-2441
- Yoshimoto H., Shin Y.M., Terai H., Vacanti J.P., "A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering", *Biomaterials*, Volume 24, Issue 12, 2003, Pages 2077-2082

- Zeleny J., "Instability of electrified liquid surfaces", *The Physical Review*, Volume 10, Issue 1, 1917
- Zeleny J., "The electrical discharge from liquid points and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces", *The Physical Review*, Volume 3, Issue 2, 1914
- Zeng J., Xu X., Chen X., Liang Q., Bian X., Yang L., Jing X., "Biodegradable electrospun fibers for drug delivery", *Journal of Controlled Release*, Volume 92, Issue 3, 2003, Pages 227-231
- Zhang Y., Ouyang H., Lim C.T., Ramakrishna S., Huang Z.M., "Electrospinning of Gelatin Fibers and Gelatin PCL Composite Fibrous Scaffolds", *Journal of Biomedical Materials Research*, Volume 72B, Issue 1, 2004, Pages 156-165
- Zhou Y., Freitag M., Hone J., Staii C., Johnson, Jr. A.T., Pinto N.J., MacDiarmid A.G., "Fabrication and electrical characterization of polyaniline-based nanofibers with diameter below 30 nm", *Applied Physics Letters*, Volume 83, Issue 18, 2003, Pages 3800
- Ziegler D., Senecal K.J., Drerw C., Samuelson L., "Electrospun fibrous membranes of photovoltaic and conductive polymers", *Book of Abstracts*, In: *New frontiers in fiber science*, Spring Meeting 2001. Available from:
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=RedirectURL&_method=externalLink&_locator=url&_cdi=5571&_plusSign=%2B&_targetURL=http%252F%252Fwww.tx.ncsu.edu%252Fjtm%252Fvolume1specialissue%252Fposters%252Fposters_part1.pdf
- Zong X., Kim K., Fang D., Ran S., Hsiao B.S., Chu B., "Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes", *Polymer*, Volume 43, Issue 16, 2002, Pages 4403-4412
- Zussman E., Yarin A.L., Weihs D., "A micro-aerodynamic decelerator based on permeable surfaces of nanofiber mats", *Experiments in Fluids*, Volume 33, Issue 2, 2002, Pages 315-320